



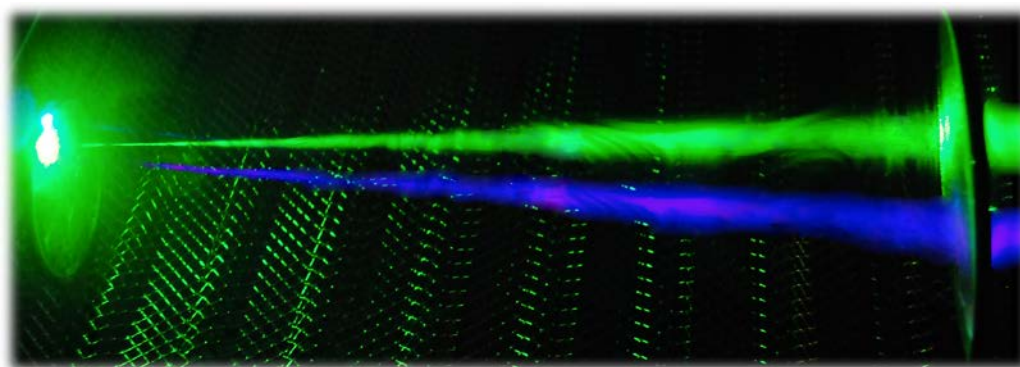
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Συντήρηση Διαβρωμένων Νομισμάτων μέσω Καθαρισμού με Ακτινοβολία Laser



Ευαγγελάτος Η. Χρήστος

Επιβλέπων

Σεραφετινίδης Α. Αλέξανδρος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.





ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Συντήρηση Διαβρωμένων Νομισμάτων μέσω Καθαρισμού με Ακτινοβολία Laser

Ευαγγελάτος Η. Χρήστος

Επιβλέπων: Σεραφετινίδης Α. Αλέξανδρος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την Δεκεμβρίου 2013.

.....
Σεραφετινίδης Α. Αλέξανδρος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Παπαγιάννης Αλέξανδρος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Μακροπούλου Μυρσίνη
Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Τομέας Φυσικής
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Αθήνα, Δεκέμβριος 2013

.....

ΕΥΑΓΓΕΛΑΤΟΣ Η. ΧΡΗΣΤΟΣ

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.

Copyright © Ευαγγελάτος Η. Χρήστος, 2013

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

...στους αιώνιους φοιτητές

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο «Ανάπτυξη Laser και Εφαρμογές τους» του Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με επιβλέποντα τον Καθηγητή Αλέξανδρο Α. Σεραφετινίδη και μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής τον Καθηγητή Αλέξανδρο Παπαγιάννη και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Μυρσίνη Μακροπούλου.

Καμία εργασία δεν είναι δυνατόν να ολοκληρωθεί χωρίς τη βοήθεια και υποστήριξη τρίτων, ειδικά στον κλάδο της πειραματικής έρευνας. Έτσι και αυτή η εργασία δεν θα ήταν δυνατόν να ολοκληρωθεί χωρίς τη συμβολή ενός συνόλου ατόμων. Ξεκινώντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, Καθηγητή Αλέξανδρο Α. Σεραφετινίδη, για την δυνατότητα που μου προσέφερε να πραγματοποιήσω την παρούσα εργασία και για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του κατά την εξέλιξη της εργασίας, ιδιαίτερα στις δυσκολίες οι οποίες αναπόφευκτα εμφανίστηκαν. Επίσης ευχαριστώ την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Μυρσίνη Μακροπούλου όχι μόνο για τις επικοινωνητικές συζητήσεις που είχα μαζί της όσον αφορά επιστημονικά θέματα, αλλά και για την συμπαράσταση και την εμπιστοσύνη της στο πρόσωπό μου. Οφείλω επίσης, να αναφέρω τη σημαντική συμβολή της Δρ. Φυσικής Ελένης Δρακάκη της οποίας η εμπειρία στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας laser με την ύλη και στον καθαρισμό μεταλλικών αντικειμένων ήταν σημαντική για την εξοικείωσή μου με την τεχνική και τις διαδικασίες που απαιτούνται. Επίσης, θέλω να την ευχαριστήσω και για την επιστημονική επιμέλεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Αλέξανδρο Παπαγιάννη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση σημαντικών εργαστηριακών μετρήσεων στο πλαίσιο ερευνητικού προγράμματος που είχε ανατεθεί στην ομάδα του από την ESA (*European Space Agency*). Επίσης ευχαριστώ θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή Ηλία Χατζηθεοδωρίδη και την υποψήφια διδάκτορα Νίκη Αντωνοπούλου-Αθήρα για την παραχώρηση των μετρήσεων *EDS* που έγιναν στα ακτινοβοληθέντα νομίσματα στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής της τελευταίας.

Πρέπει ξεχωριστά να αναφέρω την σημαντικότερη συμβολή του Σπήλιου Ζιδρόπουλου και να τον ευχαριστήσω για τις ατελείωτες ώρες υπομονής του (και εκτός

ωραρίου εργασίας του) στη διεξαγωγή των μετρήσεων στο *SEM* και το *XRD*, αλλά και για τις επικοινωνητικές και ευχάριστες συζητήσεις μας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ. Γλωσσολογίας Νίκο Κουτσούκο για την αμέριστη συμπαράστασή του, αλλά και για τη γλωσσική επιμέλεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Περίληψη

Στην εργασία που ακολουθεί, γίνεται μια προσπάθεια να μελετηθεί η αλληλεπίδραση υπεριώδους και υπερύθρου ακτινοβολίας *laser* με νομίσματα από τα διαθέσιμα για ερευνητικές εργασίες της ομάδας «Ανάπτυξη *Laser* και Εφαρμογές τους» αλλά και προσωπικής συλλογής. Ο σκοπός αυτής της προσπάθειας είναι η βελτίωση των μεθόδων καθαρισμού και συντήρησης νομισμάτων με χρήση ακτινοβολίας *laser*, συμβάλλοντας και στον ευρύτερο τομέα της συντήρησης μεταλλικών προϊόντων πολιτιστικής κληρονομιάς.

Η έρευνα αρχικά έγινε σε νεότερα νομίσματα, που αποτελούν μέρος της προσωπικής συλλογής του συγγραφέα, τα οποία έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά (κράμα, διάβρωση) με τα παλαιότερα νομίσματα που παραχωρήθηκαν από την ομάδα «Ανάπτυξη *Laser* και Εφαρμογές τους», που είχαν εκδοθεί τον 19^ο και 20^ο αιώνα. Οι διαδικασίες καθαρισμού πραγματοποιήθηκαν με ένα *Q-switched Nd:YAG laser* (1064nm, 213nm), με διάρκεια παλμού 6ns, σε υγρές και ξηρές συνθήκες, με ακτινοβολία χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό σύστημα κυκλικής μικρομετακίνησης 360^ο που κατασκευάστηκε ειδικά γι' αυτό το πείραμα.

Αρχικά, αναλύονται οι παραδοσιακοί τρόποι συντήρησης νομισμάτων και ο τρόπος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η ακτινοβολία *laser* γι' αυτόν το σκοπό και οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας *laser* με τα μέταλλα. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, με αναλυτική περιγραφή της κατασκευής του συστήματος περιστροφικής μικρομετακίνησης 360^ο, αλλά και ο τρόπος λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (*SEM*)-*EDS* και της περίθλασης ακτίνων Χ (*XRD*) που χρησιμοποιήθηκαν μαζί με το οπτικό μικροσκόπιο για την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Τέλος, αναφέρονται, αναλύονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της διαδικασίας καθαρισμού με φωτογραφική τεκμηρίωση και πίνακες με λεπτομερή πειραματικά δεδομένα.

Εν κατακλείδι, τα συμπεράσματα της έρευνας αυτής είναι ότι η αλληλεπίδραση της υπεριώδους και υπερύθρου ακτινοβολίας *laser* με παλαιά νομίσματα και οι τεχνικές που ακολουθήθηκαν παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στον καθαρισμό και στη συντήρηση νομισμάτων, οπότε μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό εργαλείο στα χέρια συντηρητών σε συνεργασία με Φυσικούς.

Λέξεις κλειδιά: <<*Nd:YAG*, 1064nm, 213nm, 5^η αρμονική, συντήρηση νομισμάτων, μηχανισμοί αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας *laser* με μέταλλα, σύστημα κυκλικής μικρομετακίνησης 360^ο, *SEM*, *EDS*, *XRD*, προφιλόμετρο, οπτικό μικροσκόπιο>>

Abstract

This study attempts to investigate the interaction between ultraviolet and infrared laser radiation and coins available from the “Laser Development and Applications” group of NTUA and from the personal collection of the author. The aim of this project is to improve the methods for coin maintenance and cleaning by using laser radiation, and thus to contribute to the ongoing research which concerns the conservation of metal products of the cultural heritage.

The research started from modern coins, which are part of the personal collection of the author and have characteristics (alloy, corrosion) similar to the older coins released among 19th and 20th century, available from the “Laser Development and Applications” group of NTUA. Cleaning procedures were performed with a Q-switched Nd:YAG (1064nm, 213nm), 6ns laser, in wet and dry conditions, using a electronic circular micro-movement 360° system designed specifically for this experiment.

First, I present the general process of coin maintenance with traditional and modern cleaning methods and the mechanisms of interaction between laser radiation and metals. Then I show the experimental setup that was used focusing on the detailed description of the construction of the electronic 3 circular micro-movement 360° system. It should be mentioned that (a) the method of scanning electron microscopy (SEM)-EDS, (b) X-ray diffraction (XRD) and (c) optical microscopy were also used to analyze the cleaning results. Finally, the experimental results of the cleaning process are analyzed and discussed illustrated by photographic documentation and detailed experimental data.

In conclusion the present research shows that the interaction between ultraviolet and infrared laser radiation and old coins along with the methods that were used, provide remarkable insights into the discussion of coin maintenance and cleaning. Thus, physicists can provide conservators with an important tool for cleaning coins.

Keywords: <<Nd:YAG, 1064nm, 213nm, 5th harmonic, coins maintenance, interaction mechanisms of laser radiation with metals, electronic 360° circular micro-movement system, SEM, EDS, XRD, profilometer, optical microscope>>

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	v
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ – ΠΙΝΑΚΩΝ - ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ.....	vii
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ – ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ.....	xii
Κεφάλαιο 1^ο – Συντήρηση Νομισμάτων.....	1
Εισαγωγή.....	2
1.1 Διάβρωση Μεταλλικών Αντικειμένων.....	2
1.2 Η Ηθική Βάση της Συντήρησης.....	4
1.3 Παραδοσιακές Μέθοδοι Καθαρισμού Νομισμάτων.....	5
1.4 Καθαρισμός με Χρήση Ακτινοβολίας <i>Laser</i>	8
1.4.1 Μηχανισμοί Αλληλεπίδρασης Ακτινοβολίας <i>Laser</i> με την Ύλη.....	10
1.4.1.1 Φωτοθερμική Αποδόμηση.....	10
1.4.1.2 Φωτοχημική Αποδόμηση.....	11
1.4.1.3 Φωτομηχανική Αποδόμηση.....	12
1.4.2 Υγρές και Ξηρές Συνθήκες Καθαρισμού.....	14
Κεφάλαιο 2^ο – Κατασκευή Εργαστηριακών Οργάνων.....	18
Εισαγωγή.....	19
2.1 Ηλεκτρονική Περιστρεφόμενη Βάση 360 ^ο	19
2.1.1 360 ^ο <i>Rotation Stage</i>	20
2.1.2 Ανιχνευτής Γωνίας Περιστροφής.....	22
2.1.3 Κινητήρας και Μετρητής Μοιρών.....	23
2.1.4 Πίνακας Ελέγχου (<i>control panel</i>).....	24
2.1.4.1 Ρυθμιστής Ταχύτητας (<i>V regulator</i>).....	26
2.1.4.2 Ελεγκτής Βηματικής Λειτουργίας.....	26
2.1.4.3 Τελική Εικόνα του Πίνακα Ελέγχου.....	28
2.2 Τροφοδοτικό 1,2-21V (<i>PSU</i>).....	28
2.3 Οπτικό Μικροσκόπιο.....	30
2.4 Δοχείο Ηλεκτρόλυσης.....	31
2.5 Διάφραγμα (<i>Aperture</i>).....	34
Κεφάλαιο 3^ο – Υλικά Πειραματικής Διαδικασίας.....	35
Εισαγωγή.....	36
3.1 Νομίσματα.....	36
3.2 Υλικά Μέτρησης Κηλίδας <i>Laser</i>	43
3.2.1 Θερμικό και Φωτογραφικό Χαρτί.....	44
3.2.2 Πλακίδια Πολυμερούς Υλικού (<i>PMMA</i>).....	45

Κεφάλαιο 4^ο - Πειραματική Διάταξη και Αναλυτικές Τεχνικές	48
Εισαγωγή.....	49
4.1 Πειραματική Διάταξη.....	49
4.2 Σύστημα <i>Nd:YAG Laser</i>	51
4.2.1 Αρχές Λειτουργίας.....	52
4.2.2 Κεφαλή <i>Laser</i>	53
4.2.3 Γέννηση της Πέμπτης Αρμονικής ($\lambda=213\text{nm}$).....	55
4.2.3.1 Σχηματικό Οπτικών.....	55
4.2.3.2 Εγκατάσταση και Λειτουργία.....	56
4.2.4 Μονάδα Τροφοδοσίας.....	61
4.2.5 Κέντρο Ελέγχου.....	62
4.2.6 Ελεγκτής Θερμοκρασίας.....	62
4.3 Εργαστηριακά Όργανα.....	62
4.3.1 Ηλεκτρονική Περιστρεφόμενη Βάση 360 ^ο	63
4.3.2 Ενεργόμετρο.....	64
4.4 Αναλυτικές Τεχνικές.....	65
4.4.1 Οπτικό Μικροσκόπιο.....	65
4.4.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (<i>SEM</i>) - <i>EDS</i>	66
4.4.3 Περίθλαση Ακτίνων Χ (<i>XRD</i>).....	69
4.4.4 Προφιλόμετρο.....	71
Κεφάλαιο 5^ο - Πειραματικά Αποτελέσματα	74
Εισαγωγή.....	75
5.1 Νεότερα Νομίσματα (προσωπικής συλλογής).....	76
5.1.1 Νόμισμα Λ_{20} {KM#79}.....	76
5.1.2 Νόμισμα $\text{CO}_{50\text{DR}}$ {KM#91}.....	80
5.1.3 Νόμισμα $\text{CAN}_{1\text{DR}}$ {KM#116}.....	84
5.1.4 Νόμισμα $\text{PE}_{20\text{DR}}$ {KM#133}.....	87
5.1.5 Νόμισμα $\text{OM}_{50\text{DR}}$ {KM#147}.....	91
5.1.6 Νόμισμα $\text{BE}_{50\text{CE}}$ {KM#186}.....	94
5.2 Νομίσματα (ερευνητικής ομάδας «Ανάπτυξη <i>Laser</i> και Εφαρμογές τους»).....	97
5.2.1 Νόμισμα Λ_{10} {KM#43}.....	98
5.2.2 Νόμισμα CN_1 {KM#793.2}.....	101
5.2.3 Νόμισμα Γ_{11} {KM#235}.....	105
5.2.4 Νόμισμα CN_3 {KM#41}.....	108
5.2.5 Νόμισμα CN_2 {KM#129.1}.....	113
5.2.6 Νόμισμα B_1 {KM#18.a}.....	116
Κεφάλαιο 6^ο - Συμπεράσματα - Προοπτικές	120
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	126
ΕΡΓΑΣΙΕΣ.....	129
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	131
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	135

Λίστα Εικόνων - Πινάκων - Γραφημάτων

Εικόνες

Εικ. 1.1	Σκαρίφημα τομής διαβρωμένου νομίσματος.....	3
Εικ. 1.2	Διάκριση κανονικού καθαρισμού	6
Εικ. 1.3	Εργαστήριο συντήρησης νομισμάτων.....	7
Εικ. 1.4	Αναπαράσταση υγρής μεθόδου καθαρισμού.....	16
Εικ. 2.1	Ηλεκτρονικό σύστημα περιστροφικής μικρομετακίνησης.....	20
Ένθετες	Επιμέρους κομμάτια κατασκευής της περιστρεφόμενης βάσης.....	20
Εικ. 2.2	Τελική μορφή περιστρεφόμενης βάσης.....	21
Εικ. 2.3	Πλακέτα ανιχνευτή γωνίας.....	22
Εικ. 2.4	Ηλεκτρονικό κύκλωμα ανιχνευτή γωνίας.....	23
Ένθετες	Επιμέρους στοιχεία κινητήρα περιστροφής.....	23
Εικ. 2.5	Κινητήρας και μετρητής μοιρών.....	24
Εικ.2.6	Σχηματικό διάγραμμα συστήματος μικρομετακίνησης.....	24
Ένθετη	Κουτί πίνακα ελέγχου.....	24
Εικ.2.7	Σχηματικό διάγραμμα πίνακα ελέγχου.....	25
Εικ.2.8	Φωτογραφία πίνακα ελέγχου.....	25
Ένθετη (α)	Πλακέτα ρυθμιστή τάσης.....	26
Εικ.2.9	Ηλεκτρονικό κύκλωμα ρυθμιστή τάσης.....	26
Ένθετη (β)	Λειτουργία πολυδονητή NE555.....	26
Ένθετη	Πλακέτα ελεγκτή βηματικής λειτουργίας.....	27
Εικ. 2.10	Κύκλωμα ελεγκτή βηματικής λειτουργίας.....	27
Εικ. 2.11	Εσωτερικό πίνακα ελέγχου.....	28
Ένθετη	Εσωτερικό τροφοδοτικού.....	29
Εικ. 2.12	Ηλεκτρονικό κύκλωμα τροφοδοτικού.....	29
Εικ. 2.13	Τελική εικόνα τροφοδοτικού.....	29
Ένθετη	Οπτικό μικροσκόπιο.....	30
Εικ. 2.14	Σκαρίφημα λειτουργίας λογισμικού <i>Combine ZP</i>	30
Εικ. 2.15	Ηλεκτρονικό κύκλωμα φωτισμού μικροσκοπίου.....	31
Ένθετη	Τοποθέτηση φωτισμού μικροσκοπίου.....	31
Εικ. 2.16	Μετρητής μήκους μικροσκοπίου.....	31
Εικ. 2.17	Δοχείο ηλεκτρόλυσης.....	32
Εικ. 2.18	Δοχείο ηλεκτρόλυσης σε λειτουργία.....	33
Εικ. 2.19	Κλασική διάταξη ηλεκτρόλυσης.....	33
Ένθετη (α)	Κατασκευασμένο διάφραγμα.....	34

Ένθετη (β)	Φωτογραφία ακτινοβολίας 213nm και 532nm.....	34
A5	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος A5.....	37
Γ20	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος Γ20.....	37
Λ10	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος Λ10.....	37
CN1	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος CN1.....	38
Γ11	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος Γ11.....	38
CN3	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος CN3.....	39
CN2	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος CN2.....	39
Γ12	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος Γ12.....	39
OTE	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος OTE.....	40
Λ20	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος Λ20.....	40
CO_5DR	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος CO_5DR.....	41
CAN_1DR	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος CAN_1DR.....	41
CA_2DR	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος CA_2DR.....	42
PE_20DR	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος PE_20DR.....	42
B1	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος B1.....	42
OM_50DR	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος OM_50DR....	43
BE_50CE	Φωτογραφίες διαβρωμένου & μουσειακού νομίσματος BE_50CE.....	43
Εικ. 3.1	Σκαρίφημα εστίασης <i>laser</i>	44
Εικ. 3.2	Κηλίδα δέσμης <i>laser</i> ($\lambda=1064\text{nm}$)	45
Εικ. 3.3	Κηλίδα δέσμης <i>laser</i> ($\lambda=213\text{nm}$)	46
Εικ. 3.4	Μέθοδος μέτρησης κηλίδας <i>laser</i>	46
Εικ. 4.1	Σκαρίφημα πειραματικής διάταξης.....	49
Εικ. 4.2	Φωτογραφία πειραματικής διάταξης.....	50
Εικ. 4.3	Διαδικασία καθαρισμού νομίσματος με υγρές συνθήκες.....	51
Εικ. 4.4	Κεφαλή <i>Nd:YAG laser</i> της <i>Litron</i>	53
Ένθετη (α)	Κουλότητα άντλησης <i>Nd:YAG</i>	53
Ένθετη (β)	Κυψελίδα <i>Pockels</i>	53
Ένθετη (α)	Βάσεις κατόπτρων-κάτοπτρα.....	54
Ένθετη (β)	Πλακίδιο $\lambda/4$ και πολωτής.....	54
Ένθετη (γ)	Διάφραγμα ασφαλείας.....	54
Εικ. 4.5	Σχηματικό οπτικών $5^{\text{ης}}$ αρμονικής.....	56
Εικ. 4.6	Κάτοψη χώρου οπτικών $5^{\text{ης}}$ αρμονικής.....	56
Εικ. 4.7	Κάτοψη χώρου οπτικών $2^{\text{ης}}$ αρμονικής.....	58
Εικ. 4.8	Κάτοψη χώρου οπτικών $3^{\text{ης}}$ αρμονικής.....	59
Εικ. 4.9	Κάτοψη χώρου οπτικών $5^{\text{ης}}$ αρμονικής.....	60
Ένθετη	Διαχωρισμός $2^{\text{ης}}$ και $5^{\text{ης}}$ αρμονικής με φράγμα περίθλασης.....	60
Ένθετη	Μονάδα τροφοδοσίας και ψύξης <i>laser</i>	61
Ένθετη (α)	Κέντρο ελέγχου <i>laser</i>	62

Ένθετη (β)	Ελεγκτής θερμοκρασίας <i>laser</i>	62
Ένθετη	Σκαρίφημα επικάλυψης κηλίδων <i>laser</i>	63
Ένθετη (α)	Πυροηλεκτρική κεφαλή ενεργομέτρου.....	64
Ένθετη (β)	Ενεργόμετρο.....	64
Ένθετη	Οπτικό μικροσκόπιο εργαστηρίου.....	66
Εικ. 4.10	Λειτουργία <i>SEM</i>	67
Εικ. 4.11	Φωτογραφία <i>SEM FEI NanoSEM 230</i>	69
Εικ. 4.12	Ανάκλαση ακτίνων-Χ από πλεγματικά επίπεδα κρυστάλλου.....	70
Εικ. 4.13	Φωτογραφία <i>XRD X'Pert PRO PANalytical</i>	71
Εικ. 4.14	Φωτογραφία προφιλόμετρου <i>Veeco Dektak 150</i>	72
Εικ. 4.15	Γράφημα από το λογισμικό του προφιλόμετρου.....	73
Εικ. 5.1	Γράφημα <i>XRD</i>	76
Εικ. 5.1.1.1	Φωτογραφία νομίσματος <i>Λ20</i> μετά την ακτινοβόληση.....	77
Εικ. 5.1.1.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος <i>Λ20</i>	77
Εικ. 5.1.1.3	Εικόνες <i>SEM</i> νομίσματος <i>Λ20</i>	78
Εικ. 5.1.1.4	Χημική ανάλυση με <i>EDS</i> νομίσματος <i>Λ20</i>	79
Εικ. 5.1.2.1	Φωτογραφία νομίσματος <i>CO_5DR</i> μετά την ακτινοβόληση.....	80
Εικ. 5.1.2.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος <i>CO_5DR</i>	81
Εικ. 5.1.2.3	Εικόνες <i>SEM</i> νομίσματος <i>CO_5DR</i>	82
Εικ. 5.1.2.4	Χημική ανάλυση με <i>EDS</i> νομίσματος <i>CO_5DR</i>	83
Εικ. 5.1.3.1	Φωτογραφία νομίσματος <i>CAN_1DR</i> μετά την ακτινοβόληση.....	84
Εικ. 5.1.3.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος <i>CAN_1DR</i>	85
Εικ. 5.1.3.3	Εικόνες <i>SEM</i> νομίσματος <i>CAN_1DR</i>	86
Εικ. 5.1.3.4	Χημική ανάλυση με <i>EDS</i> νομίσματος <i>CAN_1DR</i>	87
Εικ. 5.1.4.1	Φωτογραφία νομίσματος <i>PE_20DR</i> μετά την ακτινοβόληση.....	87
Εικ. 5.1.4.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος <i>PE_20DR</i>	89
Εικ. 5.1.4.3	Εικόνες <i>SEM</i> νομίσματος <i>PE_20DR</i>	89
Εικ. 5.1.4.4	Χημική ανάλυση με <i>EDS</i> νομίσματος <i>PE_20DR</i>	90
Εικ. 5.1.5.1	Φωτογραφία νομίσματος <i>OM_50DR</i> μετά την ακτινοβόληση.....	91
Εικ. 5.1.5.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος <i>OM_50DR</i>	92
Εικ. 5.1.5.3	Εικόνες <i>SEM</i> νομίσματος <i>OM_50DR</i>	92
Εικ. 5.1.5.4	Χημική ανάλυση με <i>EDS</i> νομίσματος <i>OM_50DR</i>	93
Εικ. 5.1.6.1	Φωτογραφία νομίσματος <i>BE_50CE</i> μετά την ακτινοβόληση.....	94
Εικ. 5.1.6.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος <i>BE_50CE</i>	95
Εικ. 5.1.6.3	Εικόνες <i>SEM</i> νομίσματος <i>BE_50CE</i>	96
Εικ. 5.1.6.4	Χημική ανάλυση με <i>EDS</i> νομίσματος <i>BE_50CE</i>	97
Εικ. 5.2.1.1	Φωτογραφία νομίσματος <i>Λ_10</i> μετά την ακτινοβόληση.....	98
Εικ. 5.2.1.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος <i>Λ_10</i>	99
Εικ. 5.2.1.3	Εικόνες <i>SEM</i> νομίσματος <i>Λ_10</i>	100

Εικ. 5.2.1.4	Χημική ανάλυση με EDS νομίσματος Λ_10.....	101
Εικ. 5.2.2.1	Φωτογραφία νομίσματος CN_1 μετά την ακτινοβόληση.....	101
Εικ. 5.2.2.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος CN_1.....	102
Εικ. 5.2.2.3	Εικόνες SEM νομίσματος CN_1.....	103
Εικ. 5.2.2.4	Χημική ανάλυση με EDS νομίσματος CN_1.....	104
Εικ. 5.2.3.1	Φωτογραφία νομίσματος Γ_11 μετά την ακτινοβόληση.....	105
Εικ. 5.2.3.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος Γ_11.....	107
Εικ. 5.2.3.3	Εικόνες SEM νομίσματος Γ_11.....	107
Εικ. 5.2.3.4	Χημική ανάλυση με EDS νομίσματος Γ_11.....	108
Εικ. 5.2.4.1	Φωτογραφία νομίσματος CN_3 μετά την ακτινοβόληση.....	109
Εικ. 5.2.4.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος CN_3.....	110
Εικ. 5.2.4.3	Εικόνες SEM νομίσματος CN_3.....	111
Εικ. 5.2.4.4	Χημική ανάλυση με EDS νομίσματος CN_3.....	112
Εικ. 5.2.5.1	Φωτογραφία νομίσματος CN_2 μετά την ακτινοβόληση.....	113
Εικ. 5.2.5.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος CN_2.....	114
Εικ. 5.2.5.3	Εικόνες SEM νομίσματος CN_2.....	115
Εικ. 5.2.5.4	Χημική ανάλυση με EDS νομίσματος CN_2.....	115
Εικ. 5.2.6.1	Φωτογραφία νομίσματος Β_1 μετά την ακτινοβόληση.....	116
Εικ. 5.2.6.2	Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου νομίσματος Β_1.....	117
Εικ. 5.2.6.3	Εικόνες SEM νομίσματος Β_1.....	118
Εικ. 5.2.6.4	Χημική ανάλυση με EDS νομίσματος Β_1.....	119
Ένθετη	Τρόπος υπολογισμού επικάλυψης κηλίδων.....	126

Πίνακες

Πίν. 2.1	Νομίσματα που οξειδώθηκαν.....	33
Πίν. 4.1	Ενέργεια παλμού για κάθε αρμονική από εταιρία κατασκευής.....	57
Πίν. 5.1.1	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος Λ10.....	77
Πίν. 5.1.2	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος CO_5DR.....	81
Πίν. 5.1.3	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος CAN_1DR..	84
Πίν. 5.1.4	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος PE_20DR...	88
Πίν. 5.1.5	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος OM_50DR.	92
Πίν. 5.1.6	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος BE_50CE...	94
Πίν. 5.2.1	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος Λ_10.....	99
Πίν. 5.2.2	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος CN_1.....	102
Πίν. 5.2.3	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος Γ_11.....	106
Πίν. 5.2.4	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος CN_3.....	110
Πίν. 5.2.5	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος CN_2.....	113
Πίν. 5.2.6	Πίνακας επιλεγμένων συνθηκών καθαρισμού νομίσματος Β_1.....	117

Γραφήματα

Γράφ. 1.1	Γράφημα απορρόφησης μετάλλων vs λ.....	10
Γράφ. 1.2	Γράφημα απορρόφησης νερού vs λ.....	16
Γράφ. 4.1	Ενέργεια εξόδου vs Τάση λειτουργίας ($\lambda=1064\text{nm}$)	57
Γράφ. 4.2	Ενέργεια εξόδου vs Τάση λειτουργίας ($\lambda=532\text{nm}$)	58
Γράφ. 4.3	Ενέργεια εξόδου vs Τάση λειτουργίας ($\lambda=355\text{nm}$)	59
Γράφ. 4.4	Ενέργεια εξόδου vs Τάση λειτουργίας ($\lambda=213\text{nm}$)	61

Συντομογραφίες – Απόδοση Όρων

ATX	A dvanced T echnology eX tended
BBO	β BaBO ₄ μη γραμμικός κρύσταλλος για την 5 ^η αρμονική
CCD	C harge C oupled D evice / Διάταξη Συζευγμένου Φορτίου
DC	D irect C urrent / Συνεχές ρεύμα
EDS	E nergy D ispersive X - R ay S pectroscopy / Φασματοσκοπία Ενέργειας - Διασποράς των ακτίνων-Χ
E.D.T.A.	E thylendi a minet e t r a a cetic acid / Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (HOOCCH ₂)NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂
I.C.O.M.	I nternational C ouncil of M useums / Διεθνές Συμβούλιο Μουσείων
KD*P	P otassium D ideuterium P hosphate / Ηλεκτρο-οπτικός διαμορφωτής
LED	L ight E mitting D iode / Δίοδος Εκπομπής Φωτός
LDR	L ight D ependent R esistor / Αντιστάτης Εξαρτώμενος από το Φως
LM317	Ολοκληρωμένο, σταθεροποίησης ρυθμιζόμενης τάσης
m207	Διχρωικά κάτοπτρα για την 5 ^η αρμονική
m55	Διχρωικά κάτοπτρα για την 3 ^η αρμονική
MP915	Τύπος αντιστάτη θέρμανσης των κρυστάλλων
Nd:YAG	N eodymium-doped y ttrium a luminum g arnet Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂
NE555	Ολοκληρωμένο, πολυ-δονητής
NIR	N ear I nfrared / Ακτινοβολία κοντινού υπέρυθρου (750nm – 1400nm)
PMMA	P oly(M ethyl M eth A crylate)
PSU	P ower S upply U nit / Τροφοδοτικό
Pt100	Τύπος θερμοζεύγους
RCA	R adio C orporation of A merica connector / Βύσμα μετάδοσης ήχου
Relay	Ηλεκτρονόμος
SEM	S canning E lectron M icroscope / Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης
Spot	Κηλίδα laser
UV-C	U ltraviolet C / Ακτινοβολία υπεριώδους τύπου C (40nm – 280nm)
XD71	Κύτταρο κρυστάλλου 2 ^{ης} αρμονικής
XQUIN1	Κύτταρο κρυστάλλου 5 ^{ης} αρμονικής
XRD	X - R ay D iffraction / Περίθλασης ακτίνων-Χ
XT17	Κύτταρο κρυστάλλου 3 ^{ης} αρμονικής

Κεφάλαιο **1**

Συντήρηση Νομισμάτων

Εισαγωγή

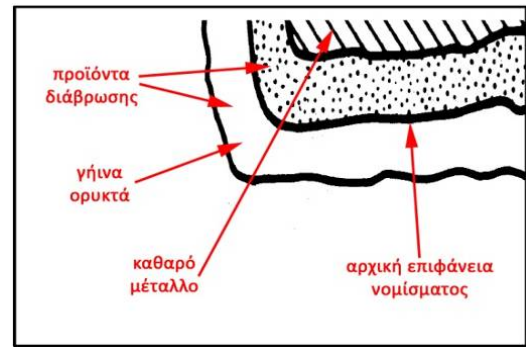
Ο κύριος στόχος κάθε διαδικασίας συντήρησης είναι να αυξηθεί η σταθερότητα του αντικειμένου που συντηρείται. Η διαδικασία αφαίρεσης επικολλημένων υλικών ή προϊόντων διάβρωσης από ένα αντικείμενο, που συχνά αναφέρεται ως «καθαρισμός», αποτελεί σημαντικό μέρος της διαδικασίας σταθεροποίησής του και είναι απαραίτητη για την συντήρηση αυτού. Η απομάκρυνση ρύπων από ένα αντικείμενο αφαιρεί επίσης μια δυνητική πηγή μελλοντικής φθοράς. Ο καθαρισμός είναι τέλος μια προπαρασκευαστική διαδικασία για περαιτέρω συντήρηση, όπως η επικάλυψη της επιφάνειας ή η ένωση σπασμένων κομματιών. Οι διαδικασίες καθαρισμού, οι οποίες περιλαμβάνουν απομάκρυνση υλικού από ένα αντικείμενο, είναι πολύ δύσκολο να ελεγχθούν και τα αποτελέσματα μπορεί να είναι ιδιαίτερα κρίσιμα για την μακροχρόνια διατήρηση του αντικειμένου.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες ρύπων που πρέπει να απομακρυνθούν από τα αντικείμενα: (α) τα ξένα σώματα που δεν αποτελούν μέρος του αρχικού αντικειμένου (π.χ. χώμα, οργανικές ουσίες) και (β) τα υλικά που προκύπτουν από την χημική αλλοίωση του αρχικού υλικού του αντικειμένου. Τέτοια προϊόντα φθοράς, όπως μεταλλικά προϊόντα διάβρωσης, προκύπτουν με χημική αντίδραση μεταξύ του αρχικού υλικού του αντικειμένου και του περιβάλλοντος όπου ήταν αυτό εκτεθειμένο όπως: ατμοσφαιρικοί ρύποι, θερμοκρασία και διαλύματα αλάτων στο έδαφος ή στη θάλασσα. Η φθορά και η διατήρηση οποιουδήποτε αντικειμένου εξαρτάται τόσο από το υλικό του, όσο και από το περιβάλλον που βρίσκεται. [1]

1.1 Διάβρωση Μεταλλικών Αντικειμένων

Η τάση των μετάλλων να διαβρώνονται οφείλεται στην τάση τους να επιστρέψουν στη οξειδωμένη τους μορφή και συνεπώς σε σταθερή ενεργειακή κατάσταση. Όσον αφορά στα αρχαία μεταλλικά αντικείμενα, η διάβρωση μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια της χρήσης τους, της ταφής τους ή και της παραμονής τους στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον [1].

Τα νομίσματα ανάλογα με το κράμα τους παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους διαφορετικούς τύπους και προϊόντα διάβρωσης, ανάλογα με το περιβάλλον ταφής τους. Το είδος φθοράς που συναντάμε σε μεταλλικά αντικείμενα είναι περισσότερο αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων παρά φυσική φθορά. Τα περισσότερα μέταλλα, με εξαίρεση τον χρυσό, δεν είναι σταθερά. Χημικές ουσίες, από διάφορες πηγές στο περιβάλλον, αντιδρούν με τα μέταλλα για να σχηματιστούν σταθερές ενώσεις που παρατηρούνται ως διάβρωση. Τα προϊόντα διάβρωσης αντικαθιστούν τα μέταλλα και επηρεάζουν έτσι τις φυσικές ιδιότητες των αντικειμένων και είναι συχνά ίδια χημικώς με τα μέταλλα του αντικειμένου ως δευτερεύον υλικό [1].



Εικόνα 1.1 Σκαρίφημα τομής διαβρωμένου νομίσματος. [1]

Τα νομίσματα από χαλκό όταν εκτεθούν στην ατμόσφαιρα αρχίζει η διαδικασία της διάβρωσης, αρχίζει δηλαδή να σχηματίζεται στην επιφάνειά τους ένα στρώμα κόκκινων οξειδίων του χαλκού, κυρίως κυπρίτη (Cu_2O). Το επόμενο στάδιο διάβρωσης χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό ενός δεύτερου στρώματος που περιέχει διάφορα άλατα του χαλκού, ανάλογα με την υγρασία και τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, την παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα ή αλάτων και πολλών άλλων παραγόντων που δρουν παράλληλα. Ο μηχανισμός δημιουργίας των στρωμάτων διάβρωσης είναι μία περίπλοκη και σύνθετη διεργασία και δεν έχει κατανοηθεί πλήρως [2]. Παρ' όλο που τα στρώματα διάβρωσης δεν έχουν απλή δομή, σύσταση και μικρομορφολογία είναι γνωστό ότι τα συνηθέστερα προϊόντα διάβρωσης στο δεύτερο στρώμα διάβρωσης πάνω από τον κυπρίτη είναι: ο βροχαντίτης ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), με το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα, ο ατακαμίτης ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) που κυριαρχεί σε παραθαλάσσια περιβάλλοντα, τα ανθρακικά άλατα του χαλκού, τα σωματίδια που επικάθονται από την ατμόσφαιρα (χαλαζία, ανθρακικό ασβέστιο κ.λπ.) καθώς και οργανικής προέλευσης συστατικά που δρουν ως συνδετικό υλικό των υπόλοιπων συστατικών [3].

Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στην επιφάνεια ενός μεταλλικού αντικειμένου μπορεί να είναι αδιάλυτα ή διαλυτά στο νερό. Τα διαλυτά προϊόντα διάβρωσης, όμως, απομακρύνονται εύκολα από την επιφάνεια του μετάλλου και με αυτόν

τον τρόπο χάνονται οι αρχικές λεπτομέρειες της επιφάνειας του αντικειμένου. Αν τα αδιάλυτα προϊόντα διάβρωσης σχηματίζουν ομοιόμορφο στρώμα, με καλή πρόσφυση στο μέταλλο, παρέχουν προστασία και «παθητικοποιούν» την επιφάνεια, δηλαδή εμποδίζουν την περαιτέρω διάβρωσή της, δημιουργώντας ένα φράγμα μεταξύ του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του μεταλλικού υποστρώματος. Αυτό το στρώμα συχνά ονομάζεται πατίνα. Πατίνα, δηλαδή, ονομάζεται το λεπτό στρώμα πράσινης-μαύρης ουσίας που καλύπτει τα μεταλλικά αντικείμενα (κυρίως κράματα χαλκού) ως αποτέλεσμα της χημικής τους διάβρωσης από την έκθεσή τους στον περιβάλλοντα χώρο ή ακόμα και η όψη της επιφάνειας που αποκτούν με την πάροδο του χρόνου τα αντικείμενα (νομίσματα, κοσμήματα, ασημικά κ.λπ.). Σε οποιαδήποτε διαδικασία καθαρισμού και συντήρησης στόχος είναι να μην απομακρυνθεί η πατίνα ώστε να συνεχίσει να προσφέρει προστασία στο μεταλλικό πυρήνα του αντικειμένου [3]. Νομίσματα μεγάλης συλλεκτικής αξίας χάνουν το 90% της αξίας τους αν έχει απομακρυνθεί η πατίνα τους, που στους κύκλους των συλλεκτών ονομάζεται φυσικός χρωματισμός [4].

1.2 Η Ηθική Βάση της Συντήρησης

Δεδομένου ότι η διαδικασία της συντήρησης, όπως η ιατρική, έχει τη δύναμη να βλάψει ή να καταστρέψει το αντικείμενο που συντηρείται, πρέπει να διέπεται από ένα πλαίσιο ηθικών προτύπων και αρχών. Οι αρχές και οι κώδικες συντήρησης είναι προσπάθειες για τον καθορισμό προτύπων για την προστασία της πολιτιστικής κληρονομιάς από φθορές. Επιπλέον, αυτό γίνεται για να προστατευθούν τα συμφέροντα του δημοσίου και των ιδιωτών ιδιοκτητών των αντικειμένων. Η δεοντολογία της συντήρησης προϊόντων πολιτιστικής κληρονομιάς ρυθμίζεται τόσο από την Ελληνική Εταιρία Δικαίου Αρχαιοτήτων όσο και από ευρωπαϊκούς (E.C.C.O.) και διεθνείς οργανισμούς (I.C.O.M.). Στην Ελλάδα ο «Κώδικας Δεοντολογίας Επαγγέλματος Συντηρητή Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης» αποτελεί παράδειγμα των κατευθυντήριων γραμμών για την διαδικασία της συντήρησης. Υπάρχουν κοινές αρχές, οι οποίες έχουν άμεσα ή έμμεσα κατοχυρωθεί σε διάφορους κώδικες:

1. Να διασφαλιστεί ότι οποιαδήποτε εργασία αναληφθεί δεν θα επηρεάσει την σπουδαιότητα του αντικειμένου, ούτε τη δομή του υλικού ή την άυλη σημασία του. Αποκλειστική ευθύνη φέρει μόνο ο συντηρητής.
2. Να γίνεται η ελάχιστη δυνατή επεμβατική εργασία σε ένα αντικείμενο, η οποία θα εξασφαλίζει ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα. Εάν είναι δυνατό, τα νέα υλικά που εισάγονται στο αντικείμενο θα πρέπει να αφαιρούνται εύκολα. Επίσης τα υλικά αυτά θα πρέπει να είναι φιλικά προς το περιβάλλον.
3. Οποιαδήποτε αποκατάσταση γίνεται θα πρέπει να είναι εύκολα ανιχνεύσιμη στο μέλλον, ακόμη και αν δεν είναι άμεσα εμφανής με επιφανειακή εξέταση. Οι συντηρητές προβλέπεται να εργάζονται μόνο με τη δική τους εμπειρία και όλες οι εργασίες τους πρέπει να είναι πλήρως και σαφώς τεκμηριωμένες [1].

1.3 Παραδοσιακές Μέθοδοι Καθαρισμού Νομισμάτων

Στο παρελθόν η αποκατάσταση και η συντήρηση σπουδαίων έργων τέχνης επικρατούσαν στα κύρια θέματα των κλασικών επιστημών και μελετών. Η διατήρηση όμως του πολύτιμου υλικού τους, καθώς και η πολύτιμη επιστημονική πληροφορία που έφεραν καθιστούσε απαραίτητη την προσεκτική χρήση και σχεδίαση κατάλληλων διαδικασιών και θεραπειών συντήρησης αυτών των αντικειμένων. Έτσι πρόσφατα και άλλοι επιστημονικοί κλάδοι άρχισαν να εμπλέκονται στη μάχη για την προστασία ενός μεγάλου μέρους της πολιτιστικής μας κληρονομιάς [5].

Υπάρχουν πολλές διαφορετικές μέθοδοι και τεχνικές που μπορούμε να επιλέξουμε για τον καθαρισμό ενός νομίσματος όπως ο μηχανικός και ο χημικός καθαρισμός. Η επιλογή, όμως, της διαδικασίας καθαρισμού για συχνά περιπλέκεται από ερωτήματα όπως «τι θα αφαιρεθεί;» ή «τι θα διατηρηθεί;». Αυτό συμβαίνει επειδή η διάκριση μεταξύ βέλτιστου καθαρισμού και καθαρισμού πάνω από το κανονικό είναι συχνά λεπτή (Εικόνα 1.2). Σε πολλές περιπτώσεις καθαρισμού απαιτείται από τον συντηρητή μια επαγγελματική



Εικόνα 1.2 Η διάκριση μεταξύ βέλτιστου καθαρισμού και καθαρισμού πάνω από το κανονικό είναι συχνά αρκετά λεπτή. Ο συντηρητής πρέπει να κάνει μία επιλογή για την τελική εμφάνιση του αντικειμένου μετά τη διαδικασία καθαρισμού [1].

κρίση για το ποια πρέπει να είναι η τελική εμφάνιση του αντικειμένου και την ποσότητα των επικαθίσεων που πρέπει να διατηρηθεί. Η μέθοδος που θα επιλέξει πρέπει να εξασφαλίζει ότι η διαδικασία καθαρισμού δεν θα βλάψει το αντικείμενο. Ωστόσο, τα αποτελέσματα συχνά εξαρτώνται από την επιδεξιότητα και την εμπειρία του συντηρητή, δεδομένου ότι όλες οι αποτελεσματικές διαδικασίες καθαρισμού είναι ικανές να προκαλέσουν ζημιά, αν δεν χρησιμοποιηθούν σωστά. Στην πράξη, σπάνια είναι δυνατόν να διαχωριστούν εντελώς οι ρύποι από το αντικείμενο και η απομάκρυνση ενός προϊόντος αλλοίωσης (επικαθίσεις, προϊόν διάβρωσης), το οποίο ήταν αρχικά μέρος του αντικειμένου, περιλαμβάνει την αφαίρεση μέρους του υλικού, δηλαδή πυρήνα του αρχικού αντικειμένου. Ακόμα και αν ο καθαρισμός διεξάγεται με προσοχή, τεχνικές όπως η μικροαμβολή πάντα θα οδηγούν σε απώλεια υλικού από την επιφάνεια, ιδιαίτερα όταν είναι σαθρή, επειδή τα αποξεστικά σωματίδια δεν μπορούν να διακρίνουν τις επικαθίσεις από το υπόστρωμα. Η απώλεια μέρους των λεπτομερειών της επιφάνειας μπορεί να μειώσει την αισθητική ενός αντικειμένου και σε ακραίες περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε υποβάθμισή του [1].

Μια από τις πιο ακριβείς και εύκολα προσαρμόσιμη μέθοδος καθαρισμού για αρχαία αντικείμενα είναι ο μηχανικός καθαρισμός, χρησιμοποιώντας μια ποικιλία από εργαλεία χειρός. Παρά το γεγονός ότι ο μηχανικός καθαρισμός είναι χρονοβόρα διαδικασία και είναι δύσκολη η αποφυγή κάποιων επιφανειακών ζημιών, αφού είναι αρκετά μειωμένος ο έλεγχος και η ακρίβεια της μεθόδου, εφόσον εφαρμοσθεί από εξειδικευμένο ή εκπαιδευμένο συντηρητή, τότε μπορεί να είναι μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος [5].

Από την άλλη η χρήση τοξικών ουσιών εγκυμονεί κινδύνους τόσο για την υγεία του ερευνητή ή συντηρητή όσο και για το περιβάλλον, ενώ παράλληλα αφήνει υπολείμματα στο υλικό, τα οποία μπορεί να διεισδύσουν μέσα στο πολύτιμο στρώμα και να προκαλέσουν μακροπρόθεσμα ή ακόμη και μόνιμα προβλήματα και αλλοιώσεις που

δύσκολα αναλύονται. Οι χημικές μέθοδοι καθαρισμού, λοιπόν δεν είναι εύκολα ελεγχόμενες και θα μπορούσαν να έχουν ως αποτέλεσμα απώλεια της αρχικής επιφάνειας. Γι' αυτό απαιτείται εκτενής πείρα και μεγάλο επίπεδο δεξιοτεχνίας από ειδικούς πάνω στο συγκεκριμένο πεδίο, ώστε να επιτευχθεί ένα επιθυμητό αποτέλεσμα [5].

Μέθοδοι καθαρισμού που χρησιμοποιούν τα λειαντικά μέσα αέρος (*air abrasive*) ή τις υπερηχητικές δονήσεις μπορεί να είναι χρήσιμες σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου έχουμε πολύ παχιές και σκληρές επικαθίσεις. Τα λειαντικά μέσα αέρος μπορούν να αποτελέσουν αποτελεσματικό μέσο καθαρισμού, με ελάχιστη πίεση, δονήσεις στο αντικείμενο, αλλά τα λειαντικά μέσα με τη χρήση σκόνης μπορεί να παραμένουν παγιδευμένα στα διάκενα του πορώδους υλικού ενός διαβρωμένου μεταλλικού αντικειμένου και θα μπορούσαν να προκαλέσουν προβλήματα στο μέλλον. Οι δε μονάδες με υπερηχητικές δονήσεις μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε αντικείμενα με οργανική σύνθεση [5].

Οι παραδοσιακές μέθοδοι καθαρισμού για τα νομίσματα από κράμα χαλκού είναι:

(α) επιλεκτική απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης με μηχανικά μέσα κάτω από το μικροσκόπιο, (β) επιλεκτική απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης με τη βοήθεια της συσκευής της αμμοβολής με σφαιρίδια υάλου, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις όπου δεν σώζεται μεταλλικός πυρήνας και τα προϊόντα διάβρωσης είναι πολύ σκληρά, (γ) επιλεκτική απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης με τη βοήθεια του ξέστρου υπερήχων με διαφορετικού τύπου ξέστρα, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις όπου σώζεται μεταλλικός πυρήνας και τα προϊόντα διάβρωσης είναι πολύ σκληρά και (δ) σε κάποιες περιπτώσεις η απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης με χημικά μέσα εφόσον σώζεται μεταλλικός πυρήνας και τα προϊόντα διάβρωσης είναι πολύ σκληρά [7].



Εικόνα 1.3 Εργαστήριο συντήρησης νομισμάτων Νομισματικού Μουσείου Αθηνών [6].

Οι παραδοσιακές μέθοδοι καθαρισμού για τα νομίσματα από κράμα αργύρου είναι:
(α) απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης με μηχανικά μέσα κάτω από το μικροσκόπιο ή

με αποξεστικά μέσα (ανθρακικό ασβέστιο), (β) απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης με χημικά μέσα, (γ) συνδυασμός των παραπάνω μεθόδων και (δ) αναγωγή των προϊόντων σε μέταλλο [8]. Στις περιπτώσεις που το νόμισμα δεν είναι καθαρός άργυρος, αλλά περιέχει κράμα χαλκού ή είναι υπόχαλκο (επαργυρωμένο), τότε τα προϊόντα διάβρωσης είναι κυρίως μαλαχίτης και κυπρίτης. Για τον καθαρισμό τέτοιων νομισμάτων χρησιμοποιείται διάλυμα 15% μυρμηκικό οξύ, πυκνό διάλυμα αμμωνίας και *E.D.T.A.* (Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ - $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$). Όταν η διάβρωση έχει προχωρήσει σε όλο το σώμα του νομίσματος (όλο το νόμισμα έχει μετατραπεί σε προϊόν διάβρωσης) τότε εφαρμόζονται δύο μέθοδοι: Η στερεωτική αναγωγή και η χημική αναγωγή. Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει την ηλεκτρόλυση του νομίσματος σε χαμηλό ρεύμα 25 μA , το οποίο επιτρέπει την εναπόθεση του μετάλλου στην θέση των προϊόντων διάβρωσης. Για ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούμε 3% καυστική σόδα και το σύρμα ανόδου πρέπει να είναι γραφίτης. Η μέθοδος αυτή διαρκεί μερικές εβδομάδες. Η άλλη μέθοδος είναι η χημική αναγωγή με διθειονικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) [9].

Οι παραπάνω διαδικασίες μπορούν να έχουν τα βέλτιστα αποτελέσματα μόνο εάν εφαρμοστούν από καταρτισμένους και επιδέξιους συντηρητές και χαρακτηρίζονται ως χρονοβόρες. Το περιβάλλον στο οποίο θα τοποθετήσουμε τα νομίσματα πρέπει επίσης να είναι κατάλληλο. Οι προθήκες πρέπει να διαθέτουν αφυγραντήρες και να χρησιμοποιείται ξηρή σιλικόνη. Η φθορά των νομισμάτων προκύπτει και από παράγοντες όπως τα υλικά κατασκευής των προθηκών, δηλαδή τα βερνίκια ή τα λειαντικά υλικά, καθώς και το θείο που περιέχεται στο πρωτεϊνούχο υλικό των υφασμάτων και τα χρώματα βαφής των υφασμάτων. Κατάλληλα υφάσματα είναι το μετάξι, τα βαμβακερά, τα λινά και τα πολυεστερικά [9].

1.4 Καθαρισμός με Χρήση Ακτινοβολίας *Laser*

Στην δεκαετία του 1970 μία ομάδα επιστημόνων, ερευνώντας τη χρήση των *laser* κατά την ολογραφική αναπαράσταση αγαλμάτων, ανακάλυψε ότι τα *laser* αφαιρούσαν λεπτά στρώματα ρύπων από την επιφάνεια του αγάλματος [5].

Από τότε αναπτύχθηκε ιδέα του καθαρισμού και τώρα ο καθαρισμός με *laser* είναι η κύρια μέθοδος καθαρισμού έργων τέχνης. Γι' αυτό τώρα βλέπουμε τα *laser* να χρησιμοποιούνται σε μια μεγάλη περιοχή εργασιών συντήρησης. Εξαιτίας της υψηλής επιλεκτικότητας και του μεγάλου ελέγχου που παρέχουν στη διαδικασία συντήρησης, τα *laser* χρησιμοποιούνται για να επιτύχουμε ένα πιο αποτελεσματικό και ασφαλέστερο καθάρισμα διάφορων αρχαιολογικών τεχνουργημάτων. Παρέχουν υψηλό έλεγχο κατά τη διάρκεια της αποδόμησης υλικών με πολύ καλή χωρική ακρίβεια, επιλεκτικά στον εκάστοτε στόχο, ενώ είναι και πιο ασφαλή εργαλεία για τον χρήστη. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορα μεταλλικά υλικά, όπως ο χαλκός, ο μπρούντζος, ο χάλυβας, ο μόλυβδος και ο ορείχαλκος, με αρκετά ελπιδοφόρα αποτελέσματα. Παρόλα αυτά, οι εφαρμογές του *laser* για καθαρισμό πάνω σε μεταλλικά έργα τέχνης είναι περιορισμένες για την ώρα. Περαιτέρω έρευνα γίνεται ακόμη πάνω σε αυτό το πεδίο, ώστε να βρεθούν οι πιο κατάλληλες μέθοδοι καθαρισμού, βάση των αποτελεσμάτων, ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε ζημιά που μπορεί να προκληθεί κατά τη διαδικασία καθαρισμού [5].

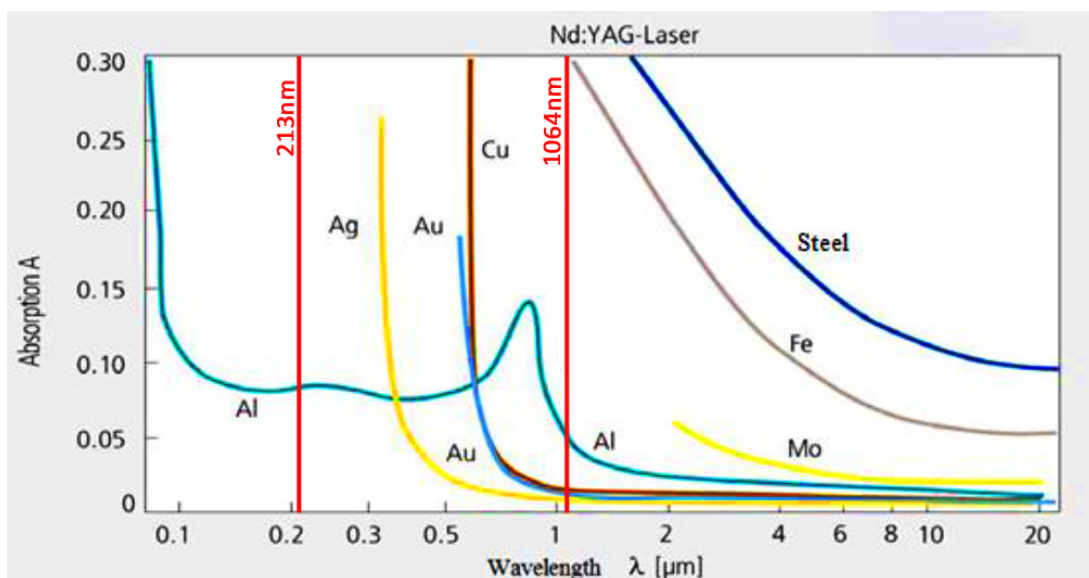
Ο βέλτιστος καθαρισμός με *laser* λειτουργεί κάτω από διάφορες φυσικές και χημικές παραμέτρους, ώστε να εξασφαλίζουμε μέγιστη απορρόφηση του φωτός του *laser* και ελάχιστη ζημιά στο έργο τέχνης. Το μήκος κύματος, η ισχύς, η διάρκεια παλμού, η επαναληπτικότητα και η πυκνότητα ενέργειας της δέσμης του *laser* ποικίλουν ανάλογα το υλικό, την ακρίβεια που χρειάζεται και το ποσό του υλικού που πρέπει να αποδομηθεί [10].

Ο καθαρισμός με τη χρήση *laser* συμβαίνει βάση ενός συνδυασμού μηχανισμών, των οποίων η σχετική επίδραση εξαρτάται από την πυκνότητα ενέργειας που χρησιμοποιείται και από τις ιδιότητες της ανόργανης κρούστας και των προϊόντων διάβρωσης των μετάλλων. Λόγω της υψηλής απορρόφησης των περισσότερων μετάλλων στο ορατό και των πιθανών οργανικών επιφανειακών υλικών στο βαθύ υπέρυθρο, το καθάρισμα, τουλάχιστον στην ορατή περιοχή του φάσματος, εκτελείται συνήθως σε σχετικά χαμηλές πυκνότητες ενέργειας, με σκοπό να ελαττωθεί οποιοσδήποτε κίνδυνος τραυματισμού και βλάβης του υποστρώματος. Υψηλή απορρόφηση της ενέργειας οδηγεί σε γρήγορη θέρμανση και επακόλουθη εκτόνωση των ρύπων ή των σωματιδίων διάβρωσης [5].

1.4.1 Μηχανισμοί Αλληλεπίδρασης Ακτινοβολίας Laser με την Ύλη

Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι διαδικασιών αποδόμησης με *laser*: η φωτοχημική, η φωτοθερμική και η φωτομηχανική. Η διαδικασία, η οποία θα συμβεί σε ένα υλικό εξαρτάται από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός και τη δομή του υλικού (Γράφημα 1.1).

Η φωτοχημική διαδικασία αποδόμησης συμβαίνει, όταν ένα οργανικό υλικό απορροφά υψηλής ενέργειας φωτόνια (υπεριώδες φως). Αν ένα οργανικό υλικό ακτινοβοληθεί με υπέρυθρο, ή ορατό φως, ή αν αντίστοιχα ένα ανόργανο υλικό ακτινοβοληθεί με φως οποιοδήποτε μήκους κύματος, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβεί φωτοθερμική αποδόμηση και όχι φωτοχημική. Η φωτομηχανική αποδόμηση μπορεί να συμβεί ως αποτέλεσμα είτε της φωτοθερμικής, είτε της φωτοχημικής αποδόμησης [5].



Γράφημα 1.1 Χαρακτηριστικά απορρόφησης για διάφορα μέταλλα ως συνάρτηση του μήκους κύματος [1].

1.4.1.1 Φωτοθερμική Αποδόμηση

Όταν η ακτινοβολία του *laser* προσπίπτει σε ένα υλικό, κάποιο μέρος από την ενέργειά του απορροφάται. Η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας μετατρέπεται σε θερμότητα μέσω των συγκρούσεων, όπου τα ηλεκτρόνια αποδίδουν ενέργεια κατά τη σύγκρουση τους με άλλα ελεύθερα ηλεκτρόνια, με το πλέγμα, ή με ακαθαρσίες ή ατέλειες στο υλικό. Αυτό προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας στο υλικό, η έκταση της οποίας

εξαρτάται από την απορροφητικότητα, την πυκνότητα, την ειδική θερμοχωρητικότητα και τη θερμική αγωγιμότητα του υλικού. Η αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία συμβαίνει πολύ γρήγορα, προκαλεί ταλαντώσεις πλέγματος μέσα στο ακτινοβολούμενο υλικό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη θερμική εκτόνωση της ακτινοβολούμενης ζώνης. Η εκτόνωση αυτή αυτόματα οδηγεί σε αποδόμηση του υλικού από την επιφάνεια [5].

Σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας η απορρόφηση της ακτινοβολίας *laser* και η επακόλουθη θερμική εκτόνωση της επιφάνειας οδηγεί σε μια γρήγορη εκτόνωση και συμπίεση των μορίων του αέρα που βρίσκονται ακριβώς πάνω από την επιφάνεια, χωρίς αποδόμηση του υλικού. Όταν όμως μια επιφάνεια απορροφά ισχυρά, ακτινοβολία *laser* χαμηλής πυκνότητας ενέργειας, επάγει μια γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή η αύξηση έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη θερμική εκτόνωση του υλικού, η οποία προκαλεί στο ακτινοβολούμενο υλικό, ανάπτυξη δυνάμεων στη γύρω περιοχή του. Οι προκύπτουσες δυνάμεις αυτής της εκτόνωσης έχουν φορά εκτός επιφάνειας και γι' αυτό προκαλούν εκτίναξη του υλικού [5].

Στις υψηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί, εξαιτίας των οποίων έχουμε α) αποδόμηση-χαλάρωση της επιφάνειας εξαιτίας της επίδρασης πλάσματος και β) διάσπαση της επιφάνειας ως αποτέλεσμα ύπαρξης ακουστικών αιφνίδιων κυμάτων. Αν και οι δύο μηχανισμοί είναι, εν τέλει, το αποτέλεσμα της φωτοθερμικής αποδόμησης, μπορούν εντούτοις να περιγραφούν και ως φωτομηχανικές διαδικασίες, αφού οδηγούν σε ρωγμές και άλλα μακροσκοπικά φαινόμενα, τα οποία δεν φαίνονται στις φωτοθερμικές διαδικασίες [5].

1.4.1.2 Φωτοχημική Αποδόμηση

Κατά τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών έχουμε απελευθέρωση ενέργειας. Αυτό συμβαίνει, όταν η ενέργεια, η οποία απαιτείται για τη δέσμευση των ηλεκτρονίων στο ενεργειακό τους επίπεδο, μοιράζεται σε πολλαπλά άτομα και κατά συνέπεια είναι μικρότερη για κάθε άτομο. Για να σπάσει ένας ομοιοπολικός δεσμός χρειάζεται τα κοινά ηλεκτρόνια να απορροφήσουν ενέργεια παραπάνω από την ενέργεια που απελευθερώνεται και την δημιουργία των δεσμών. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί, που γενικώς

βρίσκονται σε υλικά, όπως οι βαφές, βερνίκια και υλικά δεσίματος, έχουν ενέργειες δεσμών πολύ υψηλές ώστε να επηρεάζονται από την υπέρυθη, ή ορατή ακτινοβολία. Το υπεριώδες φως όμως μπορεί να διεγείρει ηλεκτρόνια, έτσι ώστε να σπάσουν τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι δεσμοί στο υλικό σπάνε, διαχωρίζοντας τα μόρια σε μικρότερα σωματίδια. Η αποδόμηση συμβαίνει λόγω αύξησης του όγκου στο υλικό. Τα μόρια έπειτα σπάνε σε μικρότερα σωματίδια, ελεύθερες ρίζες, ή ιόντα. Αυτός ο διαχωρισμός των μορίων οδηγεί στην αύξηση του όγκου μέσα στο υλικό. Η άμεση αντίδραση αυτής της αύξησης είναι η δημιουργία μια δύναμης στην περιβάλλουσα περιοχή, η οποία προκαλεί την εκτίναξη και εντέλει την αποδόμηση των σωματιδίων εκτός επιφάνειας. Η φωτοχημική αποδόμηση συμβαίνει όταν φωτόνια ικανής ενέργειας απορροφώνται από ομοιοπολικά (οργανικά) υλικά [5].

Ένα κρίσιμο ερώτημα, όσο αφορά την επίδραση της ακτινοβολίας *laser* στα διάφορα υλικά έχει να κάνει με τη φύση και την έκταση των χημικών τροποποιήσεων που ενδέχεται να επέλθουν στο υπόστρωμα. Ειδικά τα οργανικά υποστρώματα περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία από χρωμοφόρα, τα οποία μετά από φωτοδιέγερση μπορεί να αποσυντεθούν. Πρόσθετα είδη μπορεί να δημιουργηθούν από το θερμικό ή επαγόμενο μέσω πίεσης, σπάσιμο αδύναμων δεσμών. Τα είδη αυτά μπορούν να αποτελέσουν βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα υποπροϊόντα με αρνητικές επιπτώσεις για την ακεραιότητα του υποστρώματος (π.χ. οξείδωση των υποπροϊόντων) [5].

Η φύση των σχηματιζόμενων υποπροϊόντων, βέβαια, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χημικά χαρακτηριστικά του ακτινοβολημένου υλικού. Υπάρχουν πιθανές επιπτώσεις της επίδρασης της ακτινοβολίας *laser*, που προκαλούνται από την αύξηση της θερμοκρασίας, σε σχέση με την εξέλιξη των χημικών διαδικασιών. Δεδομένου ότι η δραστηριότητα των παραγόμενων ελεύθερων ριζών εξαρτάται από τη θερμοκρασία, μπορεί να επηρεαστεί πολύ και από την ακτινοβολία *laser* που προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας [5].

1.4.1.3 Φωτομηχανική Αποδόμηση

Η ακτινοβολία με *laser* μπορεί να επιφέρει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη κυμάτων πίεσης μέσα στο υλικό. Η φωτομηχανική αποδόμηση έχει να κάνει με αποδόμηση, η οποία

συμβαίνει με αφαίρεση κυρίως υλικού από μια επιφάνεια μέσω των έντονων εφελκυστικών πιέσεων και καταπονήσεων. Υπάρχουν τρεις κύριοι μηχανισμοί φωτομηχανικής αποδόμησης:

i) Χαλάρωση της επιφάνειας λόγω της επίδρασης πλάσματος

Η χαλάρωση της επιφάνειας είναι η πρωταρχική εξέλιξη της φωτομηχανικής αποδόμησης σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας. Η δημιουργία πλάσματος ακριβώς πάνω από την επιφάνεια του δείγματος γίνεται, όταν το υλικό εξαερωθεί και ιονιστεί στα πρώτα στάδια επίδρασης του παλμού του *laser*. Η γρήγορη εκτόνωση του πλάσματος επάγει συμπίεση της ακτινοβολούμενης περιοχής, η οποία και χαλαρώνει μετά το τέλος επίδρασης του παλμού. Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι το εκτονούμενο πλάσμα παράγει δυνάμεις, που δεν μπορούν να διακρίνουν μεταξύ ενός καθαρού και ενός διαβρωμένου δείγματος.

ii) Διάσπαση επιφάνειας ως αποτέλεσμα ακουστικών αιφνίδιων κυμάτων

Κατά τη διάδοση ενός ακουστικού αιφνίδιου κύματος κατά μήκος της επιφάνειας, πιθανόν, να έχουμε φωτοθερμικές διεργασίες. Αυτό επάγει τόσο δυνατές πιέσεις, που προκαλείται φυσική διάσπαση του υλικού στην περιοχή της ακτινοβολούμενης ζώνης. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η διάσπαση που προκαλεί σε ευαίσθητες και ασθενείς περιοχές του υλικού.

iii) Αποφύλλωση

Η φωτομηχανική αποδόμηση μπορεί επίσης να συνοδεύει τις φωτοθερμικές ή τις φωτοχημικές αποδομήσεις, όπου έχουμε εκτόνωση των παραγόμενων αέριων. Αν το πλάτος πίεσης των παραγόμενων κυμάτων είναι μεγαλύτερο από το πλάτος της μέγιστης συνεκτικής δύναμης, τότε έχουμε «εκτόξευση» του υλικού, μέσω διάφορων διασπάσεων. Μπορεί όμως να έχουμε «θραύση» και «τεμαχισμό» ενός υλικού, χωρίς την παρουσία φωτοθερμικής διαδικασίας (*cold ablation*). Η αποφύλλωση (*exfoliation*) είναι ένας μηχανισμός που μοιάζει με διάβρωση. Μέρος από το υλικό αφαιρείται από την επιφάνεια σε μεγάλες ποσότητες. Η αφαίρεση αυτή συμβαίνει λόγω των

ατελειών απορρόφησης (*absorbing defects*) της ακτινοβολούμενης ενέργειας [5].

Συμπερασματικά ο καθαρισμός με δέσμη *laser* προσφέρει πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους καθαρισμού είτε χημικές είτε μηχανικές. Αυτά είναι:

- i) Απουσία επαφής:** Η ενέργεια παρέχεται με τη μορφή φωτός.
- ii) Χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις:** Δεν γίνεται χρήση επικίνδυνων χημικών ουσιών ή διαλυτών και παράγονται μικρές ποσότητες ρυπαντών.
- iii) Επιλεκτικότητα:** Χρήση κατάλληλων παραμέτρων του *laser* ώστε να αλληλεπιδρά με συγκεκριμένες ουσίες.
- iv) Τοπική δράση:** Καθαρίζει μόνο την περιοχή πρόσπτωσης.
- v) Ευελιξία:** Σε ορισμένες περιπτώσεις, η διαθεσιμότητα ακτινοβολίας σε διαφορετικά μήκη κύματος μπορούν να αυξήσουν την ευελιξία.
- vi) Διατήρηση του ανάγλυφου της επιφάνειας:** Αρκετά ευαίσθητη για να διατηρηθούν οι λεπτομέρειες του νομίσματος.
- vii) Ελεγχόμενος καθαρισμός:** Μπορεί να αφαιρεθεί συγκεκριμένη ποσότητα ρύπου και το *laser* να σταματήσει αμέσως.

Ωστόσο, τα *laser* έχουν ένα μεγάλο αρχικό κόστος επένδυσης που είναι πιθανώς το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτής της τεχνικής [1].

1.4.2 Υγρές και Ξηρές Συνθήκες Καθαρισμού

Η θερμική διάχυση μπορεί να αποτελέσει μεγάλο πρόβλημα κατά τη διάρκεια, ειδικά της φωτοθερμικής αποδόμησης. Κατά τη διάρκεια της φωτοθερμικής αποδόμησης, θερμότητα μπορεί να μεταδοθεί σε περιοχές και γύρω από την ακτινοβολούμενη ζώνη. Αυτό το λέμε συνήθως «θερμική διάχυση» και αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα στον καθαρισμό με τη χρήση *laser*. Για να μειώσουμε το φαινόμενο της θερμικής διάχυσης κατά

τη διάρκεια της αφαίρεσης του απαιτούμενου μόνο όγκου, η επιφάνεια μπορεί να προετοιμαστεί με διαλύτες όπως απιονισμένο νερό [5].

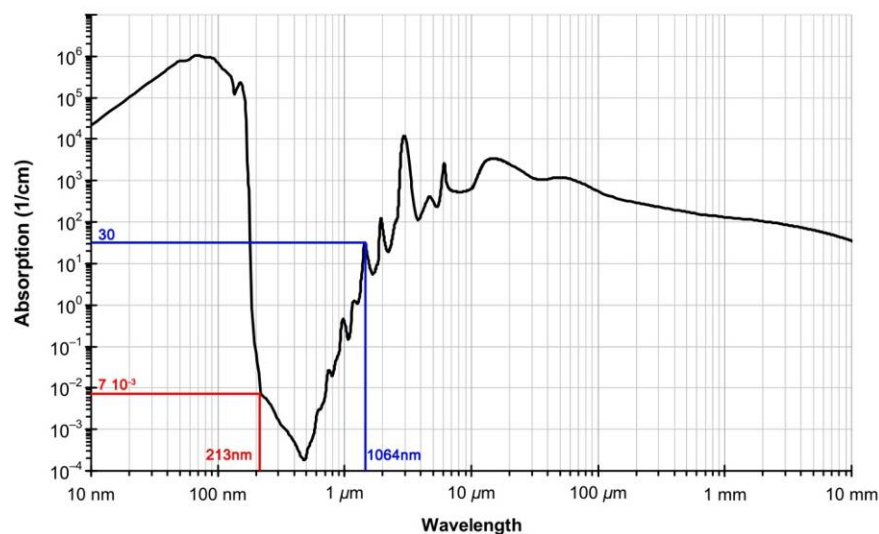
Ο καθαρισμός με επικάλυψη της υπό μελέτη επιφάνειας με ένα υγρό φιλμ, συνήθως νερού λέγεται *wet-steam cleaning* σε σχέση με το στεγνό καθαρισμό, δηλαδή το *dry cleaning*. Παλιότερες έρευνες έδειξαν γρήγορη αποδόμηση του υγρού φιλμ, με την παραγωγή μεγάλων προσωρινών δυνάμεων, που υπερνικούν την προσκόλληση των σωματιδίων που βρίσκονται πάνω σε ένα υπόστρωμα. Αυτές οι δυνάμεις προκαλούνται από τρία είδη θέρμανσης: θέρμανση του υποστρώματος, θέρμανση μόνο του υγρού φιλμ και θέρμανση και των δύο. Στην περίπτωση που έχουμε ένα τέτοιο υγρό φιλμ, έχουμε απορρόφηση της ενέργειας του *laser* κυρίως από τα σωματίδια που βρίσκονται πάνω ως ρύπος ή ως διάβρωση [1].

Κατά βάση η αποδόμηση με *laser* είναι επιθυμητή σε σωματίδια ή στρώματα διάβρωσης, ή ρύπους με υψηλή απορρόφηση για δύο κυρίως λόγους: α) τα σωματίδια αυτά πρέπει να αφαιρεθούν κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η αύξηση της θερμοκρασίας και η παραγόμενη πίεση πάνω στην επιφάνεια που θέλουμε να κρατήσουμε, καθώς και η πιθανότητα ζημιάς, να είναι όσο το δυνατόν ελάχιστες και β) η πυκνότητα των σωματιδίων είναι συνήθως τέτοια, ώστε ο παλμός του *laser* να μην μπορεί να φθάσει μέχρι το υπόστρωμα [11].

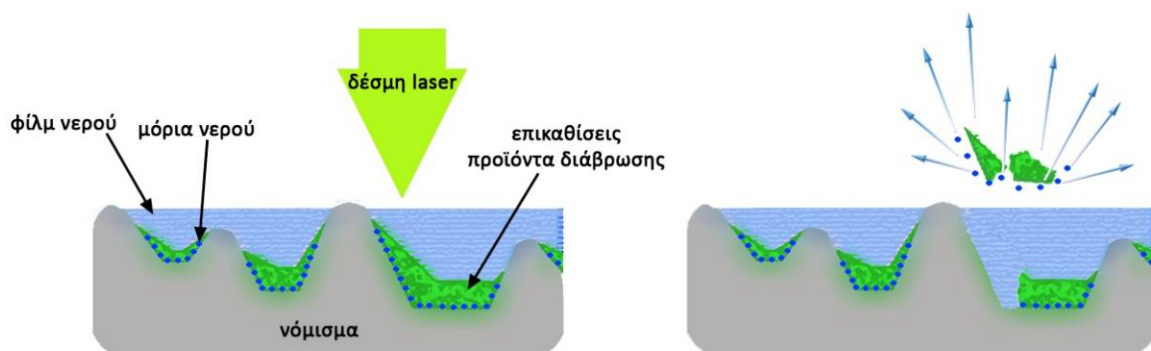
Τα μόρια νερού απορροφούν αρκετά καλά την ακτινοβολία *laser* και καλύτερα στα 1064nm από ότι στα 213nm (Γράφημα 1.2). Αυτός ήταν ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε της υγρές συνθήκες καθαρισμού μόνο με την πρώτη αρμονική του *Nd:YAG laser* (1064nm). Με την παρουσία του υγρού έχουμε καλύτερη οπτική σύζευξη των δεικτών διάθλασης, ομοιογένεια της χωρικής κατανομής της ενέργειας και κατά συνέπεια καλύτερη διείσδυση της ακτινοβολίας στο στρώμα που περιέχει υγρό με μειωμένη τη μέγιστη θερμοκρασία. Το νερό προσκολλάται πάνω στα σωματίδια υπό καθαρισμό (Εικόνα 1.4) και διαπερνά μέσα στους πόρους και στις ρωγμές του ρύπου ή του διαβρωμένου στρώματος.

Αυτό το στρώμα απορροφά ενέργεια από τον παλμό του *laser* και η γρήγορη θέρμανση του υγρού στο σύνορο μεταξύ στρώματος και κυρίως υλικού οδηγεί σε δημιουργία ενός κύματος πίεσεως μεγάλου πλάτους, εκρηκτική εξαέρωση των μορίων του υγρού και αρκετά μεγάλη επιτάχυνση διαφυγής των σωματιδίων ρύπων που θέλουμε να

αφαιρέσουμε. Επειδή οι δυνάμεις που ασκούνται είναι περίπου δέκα φορές υψηλότερες από εκείνες που αναπτύσσονται από τη θερμική διαστολή του υποστρώματος, ο υγρός καθαρισμός με *laser* αποδίδει πολύ καλύτερα, από εκείνον του στεγνού καθαρισμού. Αυτό επιτρέπει τη χρήση χαμηλότερων πυκνοτήτων ενεργειών του *laser*, κάτι ιδιαίτερα σημαντικό για τα θερμικά ευαίσθητα υποστρώματα ή για σωματίδια που μπορεί να λιώσουν. Επιπλέον, η αποτελεσματικότητα αυτού του καθαρισμού είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητη από το μέγεθος των σωματιδίων, με αποτέλεσμα να επιτρέπει τον πετυχημένο καθαρισμό ακόμα και για συλλογές σωματιδίων με ευρεία κατανομή μεγέθους [5].



Γράφημα 1.2 Απορρόφηση ακτινοβολίας από το νερό σε συνάρτηση με το μήκος κύματος [12].



Εικόνα 1.4 Καθαρισμός με *laser*, παρουσία στρώματος νερού.

Παρόμοιο φαινόμενο δεν συμβαίνει σε μια καθαρή επιφάνεια, αφού π.χ. το νερό δεν θερμαίνεται με την ίδια ένταση, λόγω της ασθενούς απορρόφησης της ενέργειας από την επιφάνεια. Γι' αυτό αν ένα πολύτιμο έργο τέχνης προ-επεξεργασθεί με έναν τέτοιο διαλύτη, το *laser* θα απορροφηθεί επιλεκτικά από το διαλύτη, βεβαιώνοντας έτσι ότι το

υλικό ρύπανσης, ή διάβρωσης, πάνω στο οποίο προσροφάται, αποδομείται. Λόγω της απορρόφησης ενός μεγάλου ποσού από την ενέργεια της ακτινοβολίας από το διαλύτη, έχουμε ελάχιστη θερμική διάχυση και καθόλου ζημιά στο υπόστρωμα. Φυσικά προσοχή χρειάζεται κατά την προσθήκη ενός διαλύτη, όταν η επιφάνεια που θέλουμε να κρατήσουμε τείνει να απορροφά π.χ. νερό, οδηγώντας σε ζημιές από έμμεσες πιέσεις που μπορεί να αναπτυχθούν ή σε άλλες επιβλαβείς παρενέργειες [1].

Ειδικά σε περίπτωση σχετικά χαμηλών λειτουργικών πυκνοτήτων ενέργειας, το πάχος του στρώματος του διαλύτη είναι πολύ σημαντικό. Ο διαλύτης πρέπει να απορροφηθεί απλώς από το υλικό των εναποθέσεων διάβρωσης που είναι να αφαιρεθεί, δεδομένου ότι παχύτερα στρώματα διαλύτη μειώνουν την ένταση του κύματος αραιώσης και αυξάνουν την ακουστική αντίσταση ενάντια στην τάση του υλικού διάβρωσης να απομακρυνθεί. Από την άλλη πλευρά, έχει εφαρμοστεί καθαρισμός με *laser* σε ορισμένες πρακτικές εφαρμογές με την τοποθέτηση των μεταλλικών διαβρωμένων δειγμάτων μέσα σε δοχεία νερού με καλά αποτελέσματα. Έχει ήδη γίνει καθαρισμός με *laser* με τον τρόπο του υγρού καθαρισμού σε αντικείμενα τέχνης. Παρόλα αυτά δεν είχε γίνει εκτενώς μέχρι τώρα, μια ποσοτική θεωρητική μελέτη και κατανόηση της βοήθειας που παρέχει το υγρό φιλμ στον καθαρισμό (παραγωγή θερμοκρασιών και πιέσεων στην επιφάνεια, ταχύτητες αφαίρεσης των σωματιδίων κ.λπ.) [5].

Κεφάλαιο **2**

Κατασκευή Εργαστηριακών Οργάνων

Εισαγωγή

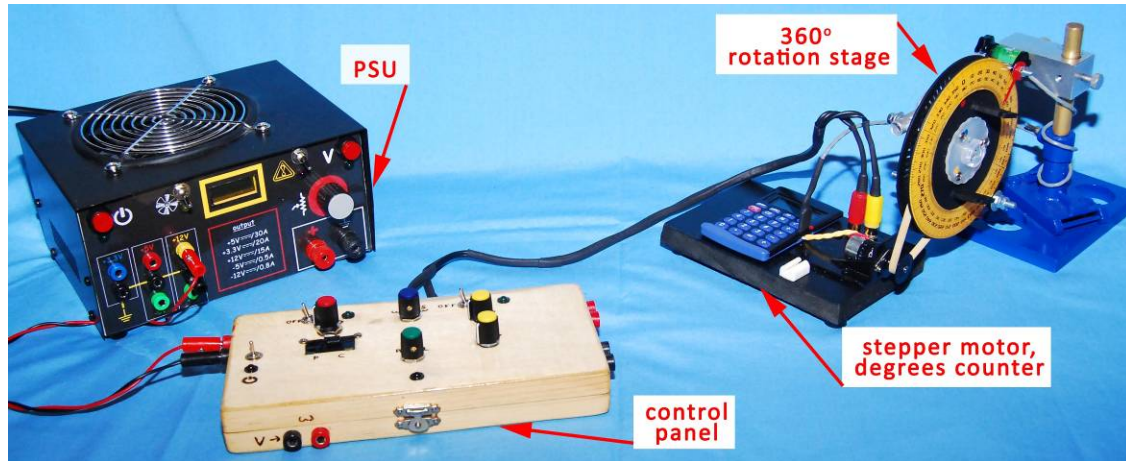
Κατά τη δημιουργία της πειραματικής διάταξης και της επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων προέκυψαν ανάγκες για όργανα που δεν ήταν διαθέσιμα στο εργαστήριο, αλλά και η ανάγκη για μετατροπή κάποιων άλλων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι χρειάστηκε να κατασκευαστούν από την αρχή ένα ηλεκτρονικό σύστημα περιστρεφόμενης βάσης για νομίσματα, ένα διάφραγμα για τη διαμόρφωση της δέσμης του *laser*, ένα σταθεροποιημένο τροφοδοτικό 1,2-21 V και ένα δοχείο ηλεκτρόλυσης για την τεχνητή διάβρωση νομισμάτων, ενώ απαραίτητη ήταν η μετατροπή ενός οπτικού μικροσκοπίου.

2.1 Ηλεκτρονική Περιστρεφόμενη Βάση 360°

Κατά τη διάρκεια συγκέντρωσης των απαραίτητων υλικών για το στήσιμο της πειραματικής διάταξης εμφανίστηκε η ανάγκη κατασκευής ενός *stepper motor* διαφορετικού από τα υπάρχοντα στο εργαστήριο. Τα περισσότερα νομίσματα που έχουν κοπεί είναι κυκλικού σχήματος, και αυτός ήταν ο λόγος δημιουργίας μιας περιστρεφόμενης βάσης, ώστε ο καθαρισμός να γινόταν με ομόκεντρους κύκλους που σαρώνουν το νόμισμα από το κέντρο προς την περιφέρεια και όχι με ευθείες γραμμές. Παράλληλα, η ιδέα ενισχύθηκε από την εκπόνηση, στο ίδιο εργαστήριο, της διπλωματικής εργασίας της Δ.Π. Λάγιου [13] σε πειράματα αποδήμησης ενδοφακών, με έμφαση στην εύρεση τρόπου κατασκευής πολυεστιακών ενδοφακών (*apodised intraocular lenses*). Οι εργοστασιακοί πολυεστιακοί ενδοφακοί κατασκευάζονται είτε με τη χρήση μήτρας είτε με τη χρήση μικροτόρνου. Η κατασκευή της περιστρεφόμενης βάσης ήταν παραπάνω από απαραίτητη για τη χάραξη ομόκεντρων κυκλικών δακτυλίων σε δείγματα ενδοφακών και τη μελέτη τους. Έτσι η κοινή ιδέα, αρχικά σχεδιάστηκε και στη συνέχεια κατασκευάστηκε από κοινού, ώστε να καλύπτονται οι ανάγκες και των δύο πειραμάτων. Μια γενική εικόνα όλων των μερών που αποτελούν την διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 2.1 [13].

Στη συνέχεια ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της κατασκευής όλων των επιμέρους κομματιών που συνθέτουν τη συγκεκριμένη διάταξη και των ιδεών-αναγκών που κληθήκαμε να επιλύσουμε.

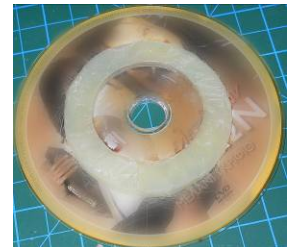
Το τροφοδοτικό (PSU) που κατασκευάσαμε, χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη λειτουργία του οπτικού μικροσκοπίου και του δοχείου ηλεκτρόλυσης. Όλα τα σχηματικά διαγράμματα των κυκλωμάτων έγιναν με τη βοήθεια του προγράμματος *EAGLE Cad 5.0.2 Professional*.



Εικόνα 2.1 360° rotation stage και τα απαραίτητα παρελκόμενα του.

2.1.1 360° Rotation Stage

Το πρώτο κομμάτι που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ήταν η περιστρεφόμενη βάση, για τα δείγματα που θα ακτινοβολούνταν με το *laser*. Επειδή το ηλεκτρικό (DC) μοτέρ που είχαμε στη διάθεσή μας ήταν πολύστροφο ακόμα και στην πιο αργή ταχύτητά του, έπρεπε να κατασκευαστεί μία περιστρεφόμενη βάση με τροχαλία ακτίνας αρκετά μεγαλύτερης αυτής του μοτέρ για μείωση των στροφών του

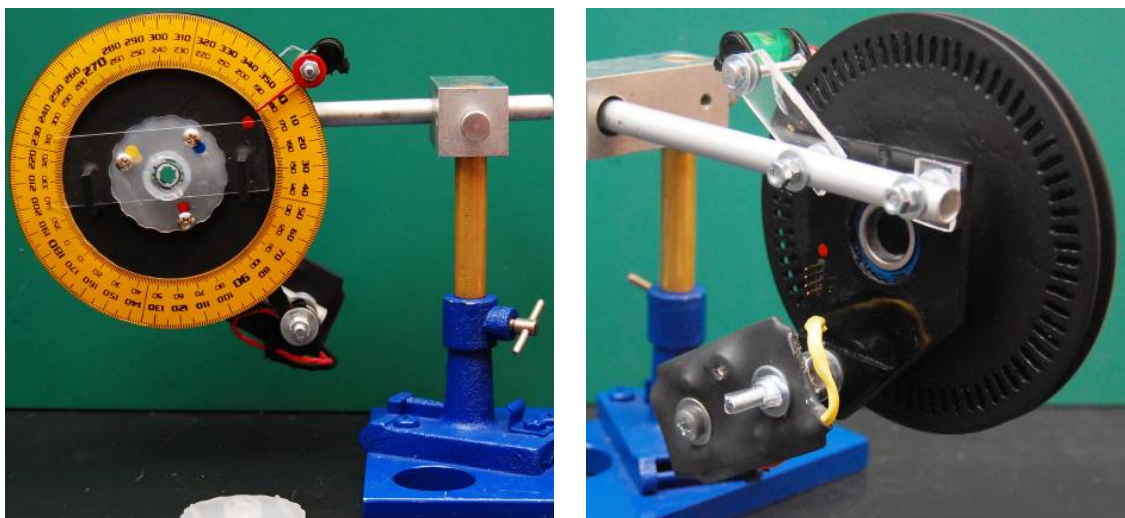


[14]. Κόπηκε ένα κυκλικό κομμάτι *Plexiglas*, κολλήθηκε ανάμεσα σε δύο *CDs* και στην εξωτερική του επιφάνεια επιστρώθηκε σιλικόνη για αύξηση της τριβής με τον ελαστικό ιμάντα ώστε να έχει συγχρονισμό στην περιστροφή με το μοτέρ. Στο οπίσθιο *CD* ανοίχτηκαν σπές ανά 5 μοίρες που βοηθούν στην καταγραφή της γωνίας που περιστρέφεται η βάση. Μεγαλώσαμε την κεντρική οπή της περιστρεφόμενης βάσης ώστε να χωράει ο ½ ίντσας κύλινδρος και στη συνέχεια κολλήθηκε, ενώ ένα μέρος του (1,5cm) εξείχε στο πίσω μέρος. Δύο κομμάτια *Plexiglas* με εγκοπές κολλήθηκαν σε απόσταση 3cm από το κέντρο, που χρησιμεύουν στην τοποθέτηση



γυάλινων πλακιδίων για το κεντράρισμα της δέσμης *laser* στο κάθε δείγμα ή σαν διαφράγματα αποκοπής της δέσμης. Στην συνέχεια η βάση βάφτηκε για να έχει ομοιόμορφο χρώμα και κολλήθηκε κυκλικό μοιρογνωμόνιο 360° στην εμπρόσθια περιφέρεια της αφού πρώτα είχε περαστεί με κίτρινο χρώμα η πίσω μεριά του για ευκολότερο διάβασμα των μοιρών.

Η περιστρεφόμενη βάση έπρεπε να στερεωθεί σε μία σταθερή βάση (στο εξής θα αναφέρεται σαν «πλάτη»). Η πλάτη κατασκευάστηκε από *Plexiglas* σχήματος τραπέζιου που πάνω της βιδώθηκε σωλήνας αλουμινίου μήκους 20cm και διαμέτρου ¼ ίντσας που χρησιμεύει για τη στερέωση της όλης κατασκευής στις βάσεις του εργαστηρίου. Στην συνέχεια ανοίχτηκε στο μέσο της πλάτης οπή διαμέτρου ½ ίντσας και κολλήθηκε ακριβώς μπροστά της η μία πλευρά του ρουλεμάν. Στο ρουλεμάν στη συνέχεια κολλήθηκε το άλλο άκρο του κυλίνδρου που εξείχε από το πίσω μέρος της περιστρεφόμενης βάσης. Αξίζει εδώ να αναφέρουμε ότι η στερέωση της περιστρεφόμενης βάσης στην πλάτη με ρουλεμάν και όχι με άξονα ήταν αρκετά δυσκολότερη και επίπονη, αλλά επιτασσόταν από τις ανάγκες για τοποθέτηση του ενεργομέτρου πίσω από δείγματα ενδοφακών για μετρήσεις διάτρησης. Αφού βάφτηκε ολόκληρη η κατασκευή, τοποθετήθηκαν σε αυτήν η κόκκινη ακίδα για την αναλογική ένδειξη της γωνίας περιστροφής, ένα αλφάδι για την κατακόρυφη τοποθέτηση της βάσης, μια τροποποιημένη θήκη ενδοφακού που χρησιμεύει στην στήριξη και των νομισμάτων και το κύκλωμα ανίχνευσης της γωνίας περιστροφής που στέλνει ψηφιακό σήμα στον μετρητή μοιρών [13].

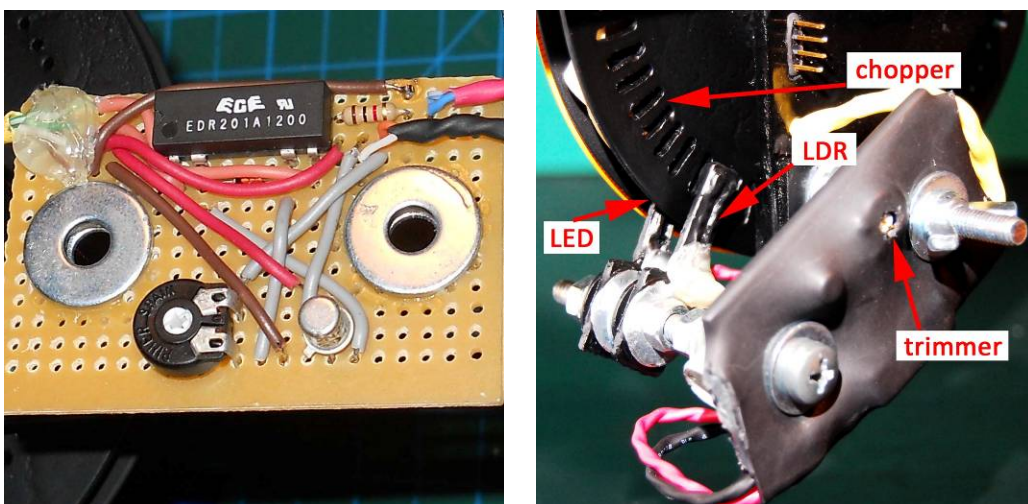


Εικόνα 2.2 Φωτογραφίες του εμπρόσθιου (α) και οπίσθιου (β) τμήματος της περιστρεφόμενης βάσης. Φαίνονται οι λεπτομέρειες όπως το αλφάδι και η ακίδα μέτρησης της γωνίας [13].

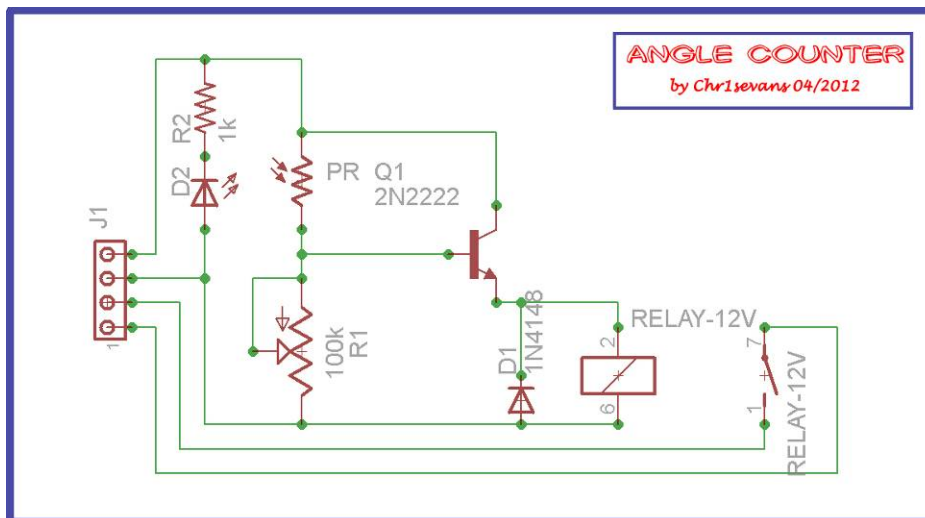
2.1.2 Ανιχνευτής Γωνίας Περιστροφής

Ο ανιχνευτής της γωνίας περιστροφής αποτελείται από έναν ρυθμιζόμενης ευαισθησίας φωτοδιακόπτη και από μία ισχυρή φωτεινή πηγή. Το σημαντικό εξάρτημα στο κύκλωμα του φωτοδιακόπτη είναι η φωτοαντίσταση *LDR* η οποία, όταν η ισχύς του φωτός που πέφτει στην επιφάνειά του ξεπερνά ένα κατώφλι (*threshold*) το κύκλωμα ανοίγει. Το κατώφλι ρυθμίζεται μέσω ενός ποτενσιόμετρου (*trimmer*) ώστε να λειτουργεί σε διαφορετικά περιβάλλοντα φωτισμού [15]. Όταν το κύκλωμα ανοίγει οι επαφές του *relay* βραχυκυκλώνουν και στέλνουν έναν παλμό στις επαφές του “=” του μετρητή μοιρών.

Οι φωτοδιακόπτες χρησιμοποιούνται για να ανοιγοκλείνουν συσκευές με βάση τον περιβάλλοντα φωτισμό. Εμείς τοποθετήσαμε την φωτοαντίσταση απέναντι από μία ισχυρή φωτεινή πηγή (*ultra-bright LED*) που ανάμεσά τους παρεμβάλλεται το διάτρητο οπίσθιο *CD* (*chopper*) της περιστρεφόμενης βάσης (Εικόνα 2.3β). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα κάθε φορά που μία οπή είναι ανάμεσα στο *LED* και στην φωτοαντίσταση, το κύκλωμα να ανοίγει και να στέλνεται έτσι ο επιθυμητός παλμός στον μετρητή γωνίας. Το σχηματικό διάγραμμα του κυκλώματος και οι τιμές των εξαρτημάτων του φαίνονται στην Εικόνα 2.4. Η διακριτική ικανότητα του μετρητή είναι 5° γιατί ήταν εξαιρετικά δύσκολο να ανοιχτούν οπές ανά μία μοίρα σε πλαστικό υλικό αλλά θα ήταν και περιττό για τις εφαρμογές που χρειαζόμασταν. Τέλος ο ανιχνευτής γωνίας μας βοηθάει στην μέτρηση των συνολικών κύκλων περιστροφής όπου αυτό χρειάζεται (αριθμός κύκλων= $N/360^\circ$).



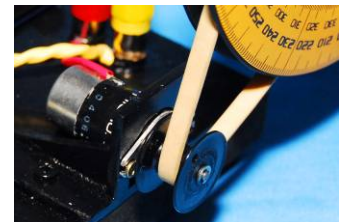
Εικόνα 2.3 Το κύκλωμα του ανιχνευτή γωνίας πριν (α) και μετά την τοποθέτηση στη βάση (β).



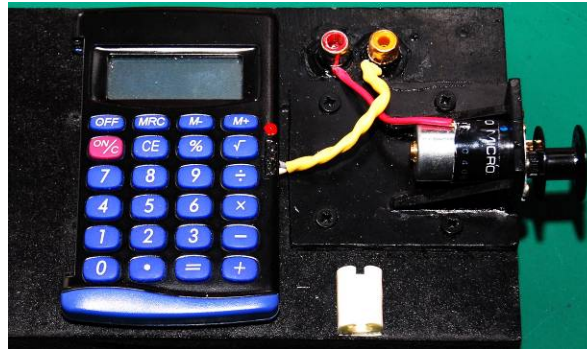
Εικόνα 2.4 Σχηματικό διάγραμμα του κυκλώματος του ανιχνευτή γωνίας περιστροφής.

2.1.3 Κινητήρας και Μετρητής Μοιρών

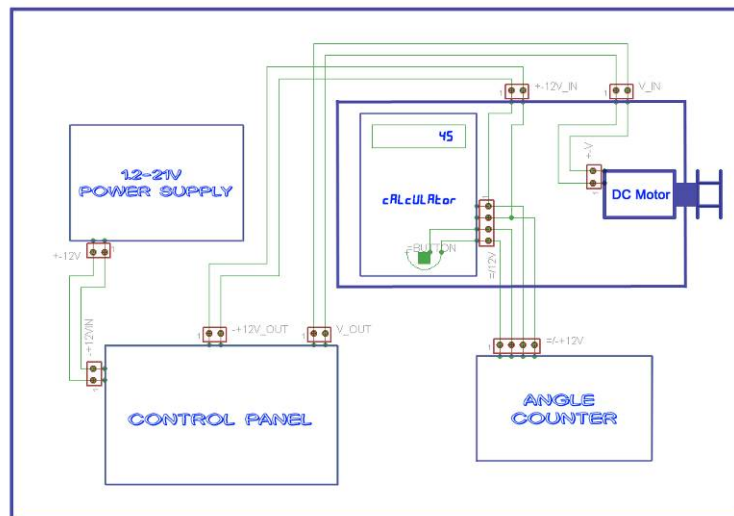
Για την κίνηση της περιστρεφόμενης βάσης χρησιμοποιήσαμε έναν DC κινητήρα από σύστημα εστίασης βίντεο κάμερας ώστε να έχει τις λιγότερες δυνατές στροφές στο εύρος της τάσης λειτουργίας του. Ο κινητήρας στερεώθηκε με πλαίσιο από *Plexiglas* σε ξύλινη βάση όπου είχε τοποθετηθεί και ο μετρητής μοιρών. Η τροχαλία του κινητήρα κατασκευάστηκε από μασούρι ραπτικής μηχανής και πάνω του στερεώθηκε τροποποιημένο γρανάζι για την μετάδοση κίνησης. Η τροχαλία συνδέεται με την περιστρεφόμενη βάση με ελαστικό ιμάντα που κρίθηκε απαραίτητη η χρήση του ώστε η βάση να μπορεί να μετακινείται ελεύθερα για κατασκευή κύκλων με διαφορετικές ακτίνες και σε διάφορα σημεία του δείγματος.



Ο μετρητής μοιρών αποτελείται από μία απλή αριθμομηχανή που οι επαφές του “=” έχουν συνδεθεί με το *relay* του ανιχνευτή γωνίας περιστροφής (Εικόνα 2.5). Κατά την έναρξη του πειράματος απαιτείται ο χρήστης να πατήσει με την σειρά τα κουμπιά “5” και δύο φορές το “+”. Κάθε φορά που στέλνεται παλμός από τον ανιχνευτή (πατιέται το “=”) στην οθόνη αυξάνεται η ένδειξη κατά 5° . Ο ανιχνευτής και ο μετρητής συνδέονται με τετράκλωνο επισημασμένο καλώδιο. Η βάση του μετρητή και του κινητήρα έχει εισόδους ρυθμιζόμενης τάσης για τον κινητήρα (κόκκινο *RCA*) και σταθερής *DC* τάσης 12V για την λειτουργία του ανιχνευτή (κίτρινο *RCA*), (Εικόνα 2.6).



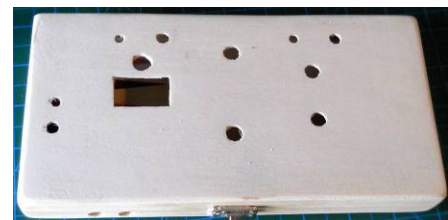
Εικόνα 2.5 Φωτογραφία του κινητήρα και του μετρητή μοιρών.



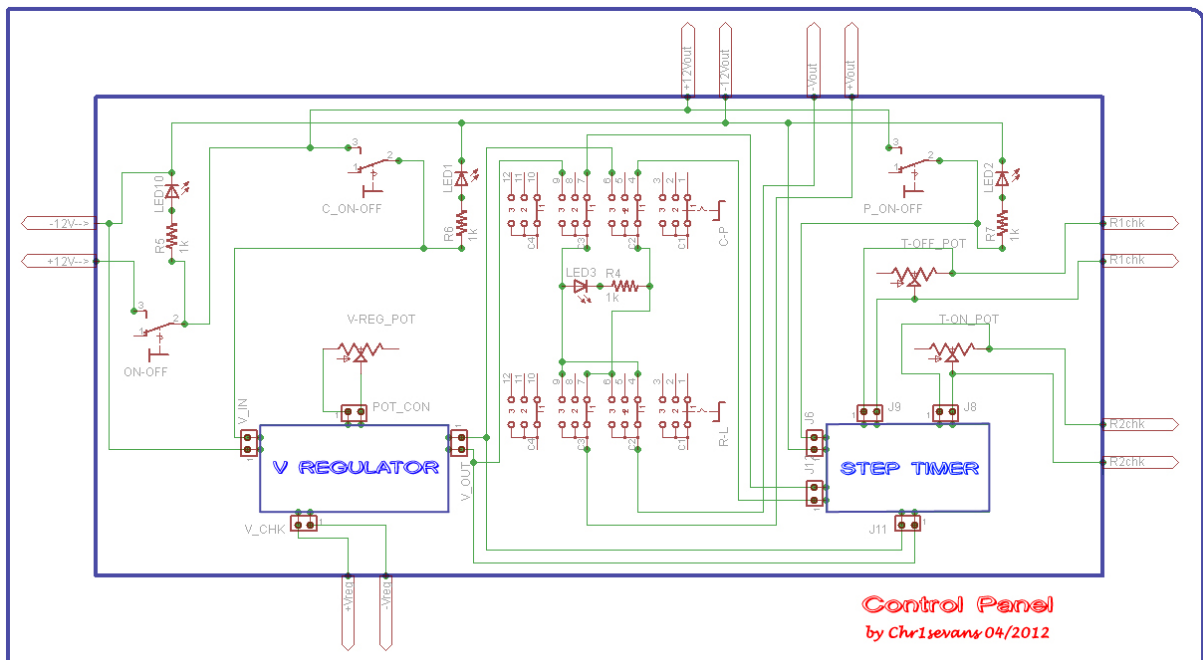
Εικόνα 2.6 Σχηματικό διάγραμμα σύνδεσης του κινητήρα και του μετρητή μοιρών με τον ανιχνευτή και τα υπόλοιπα μέρη της διάταξης.

2.1.4 Πίνακας Ελέγχου (*control panel*)

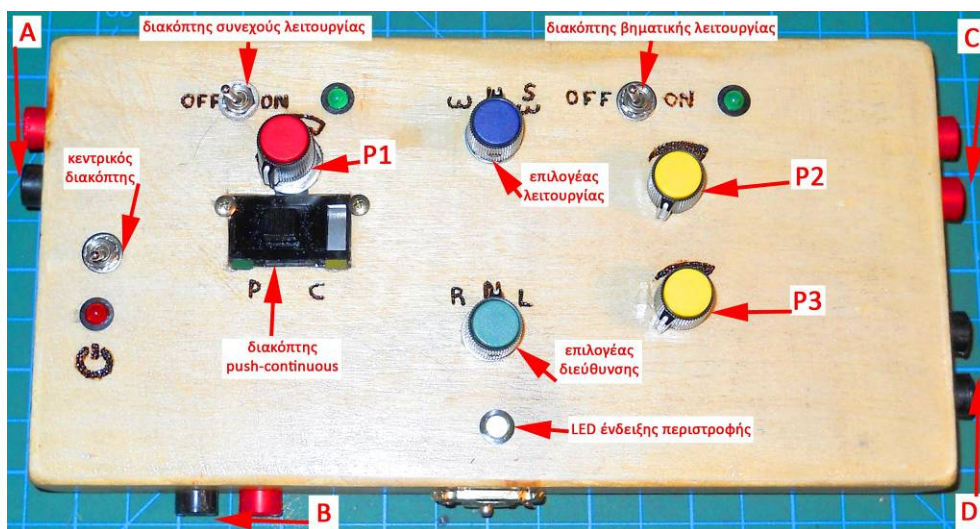
Η καρδιά της διάταξης είναι ο πίνακας ελέγχου που μέσω αυτού δίνονται οι εντολές για τις διάφορες λειτουργίες. Ο πίνακας ελέγχου αποτελείται από δύο κύρια κυκλώματα: τον ρυθμιστή ταχύτητας του κινητήρα και τον ελεγκτή βηματικής λειτουργίας και από τις συνδέσεις αυτών με τρόπο ώστε να πραγματοποιούνται οι απαιτούμενες λειτουργίες. Τα κυκλώματα καθώς και οι συνδέσεις τους σχεδιάστηκαν στο *Eagle Cad* (Εικόνα 2.7) και στη συνέχεια αφού κατασκευάστηκαν τοποθετήθηκαν σε ξύλινο κουτί (παλιό σκάκι τσέπης), (Εικόνα 2.8). Κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού του ρυθμιστή ταχύτητας του κινητήρα προέκυψε η ανάγκη της βηματικής λειτουργίας της περιστρεφόμενης βάσης. Αν η βάση είχε τη δυνατότητα μόνο



για συνεχόμενη περιστροφική κίνηση τότε σε κάθε σημείο του δείγματος που θα χτυπούσε το *laser (spot)* θα είχαμε ένα μόνο παλμό, ή λίγο περισσότερους αν δουλεύαμε το *laser* σε μεγαλύτερη συχνότητα. Με τα *laser* που υπήρχαν στη διάθεσή μας στο εργαστήριο θα είχαμε πρόβλημα στη συνεχή λειτουργία γιατί η πέμπτη αρμονική του Nd:YAG ($\lambda=213\text{nm}$) είχε πολύ χαμηλή ενέργεια δέσμης και συχνότητα λειτουργίας (μέχρι 10Hz) και το Er:YAG (χρήση σε άλλη έρευνα) παρόλο που είχε υψηλή ενέργεια δέσμης δούλευε μόνο σε συχνότητα 1Hz. Αυτό το πρόβλημα λύθηκε κατασκευάζοντας το κύκλωμα βηματικής λειτουργίας του κινητήρα.



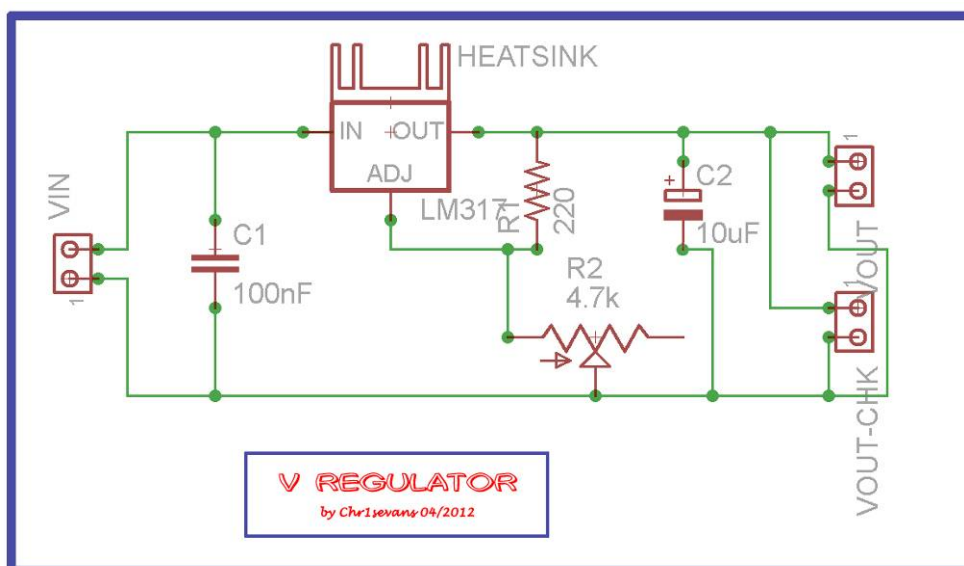
Εικόνα 2.7 Σχηματικό διάγραμμα σύνδεσης των κύριων κυκλωμάτων με τα υπόλοιπα στοιχεία.



Εικόνα 2.8 Φωτογραφία του πίνακα ελέγχου [13].

2.1.4.1 Ρυθμιστής Ταχύτητας (*V regulator*)

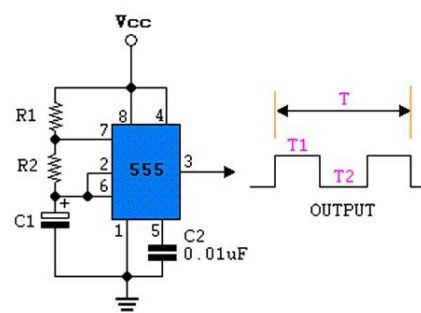
Ο ρυθμιστής ταχύτητας είναι ένα κύκλωμα μεταβλητής σταθεροποιημένης DC τάσης. Έχει τάση εισόδου και λειτουργίας 12V (A), έξοδο ρυθμιζόμενη από 1,2V μέχρι 11V και βασίζεται στο ολοκληρωμένο LM317 που απαιτεί ψήκτρα για να μην καταστραφεί από την αναπτυσσόμενη θερμοκρασία. Η τάση εξόδου ρυθμίζεται με τη βοήθεια ενός ποτενσιόμετρου (*R2-P1*) και έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή της γωνιακής ταχύτητας της περιστρεφόμενης βάσης με συνεχείς τιμές που η μέτρησή της γίνεται με τη βοήθεια χρονομέτρου ακριβείας [16]. Για την επανάληψη πειραμάτων με ίδια γωνιακή ταχύτητα τοποθετήσαμε ακροδέκτες (B) για τη μέτρηση της τάσης εξόδου με ψηφιακό πολύμετρο. Έτσι μπορέσαμε να αντιστοιχίσουμε τις διάφορες τάσεις εξόδου με τη γωνιακή ταχύτητα της περιστρεφόμενης βάσης.



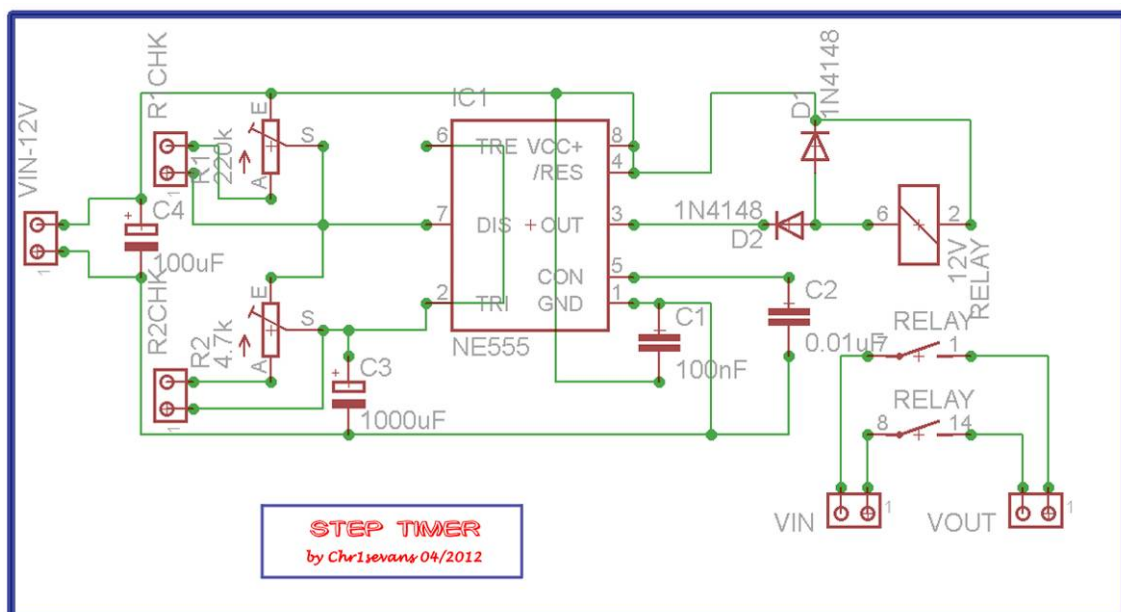
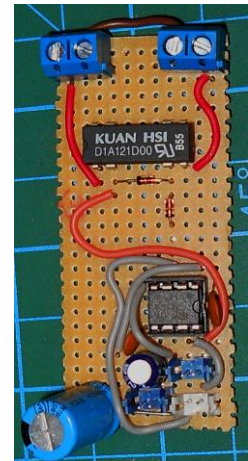
Εικόνα 2.9 Σχηματικό διάγραμμα του ρυθμιστή ταχύτητας.

2.1.4.2 Ελεγκτής Βηματικής Λειτουργίας

Ο ελεγκτής βηματικής λειτουργίας βασίζεται στο ολοκληρωμένο-χρονιστή NE555 σε σύνδεση ασταθή πολυδονητή [17]. Το ολοκληρωμένο στη συγκεκριμένη σύνδεση μπορεί να παράξει τετραγωνικούς παλμούς που η διάρκειά τους (T_1 , T_2) ρυθμίζεται με κατάλληλη επιλογή των αντιστάσεων R_1 , R_2 και του πυκνωτή C_1 .



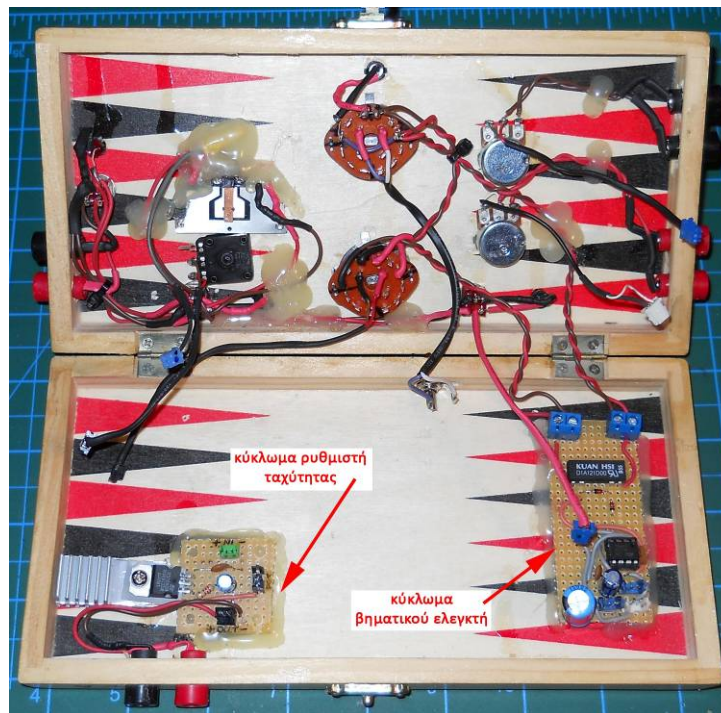
Ο χρόνος που το κύκλωμα παράγει τετραγωνικό παλμό δίνεται από τη σχέση $T_1(on-time) = \ln 2 \cdot (R_1 + R_2) \cdot C_1$ και ο χρόνος που παραμένει κλειστό από την σχέση $T_2(off-time) = \ln 2 \cdot R_2 \cdot C_1$ [18]. Ο T1 είναι ο χρόνος που η περιστρεφόμενη βάση γυρνάει ενώ ο T2 είναι ο χρόνος που η περιστρεφόμενη βάση παραμένει σταθερή και το laser μπορεί να χτυπήσει με αρκετούς παλμούς σε ένα σημείο. Όπως παρατηρούμε από τους τύπους ο T1 είναι πάντα μεγαλύτερος από τον T2 αφού δεν υπάρχει αντίσταση (R_1) με αρνητική τιμή. Εμείς όμως θέλαμε να πετύχουμε το αντίστροφο, μικρό χρόνο λειτουργίας για μικρά βήματα μεταξύ των *spots* και μεγαλύτερο χρόνο που παραμένει κλειστό το κύκλωμα για *spots* με περισσότερους παλμούς. Αυτό επιτεύχθηκε παίρνοντας για έξοδο του κυκλώματος την έξοδο του NE555 (*pin3*) με την τάση λειτουργίας και όχι με τη γείωση [19]. Αντί για σταθερές αντιστάσεις, η χρήση των οποίων θα είχε σαν αποτέλεσμα μόνο έναν συνδυασμό T1 και T2, τοποθετήσαμε ποτενσιόμετρα ($P2, P3$) ώστε να μπορούμε να έχουμε διάφορους συνδυασμούς που απαιτούνται για κάθε πείραμα. Για την επανάληψη πειράματος με τους ίδιους χρόνους τοποθετήσαμε ακροδέκτες (C, D) για να μετράμε τις τιμές των αντιστάσεων με ψηφιακό πολύμετρο. Οι τιμές των στοιχείων του κυκλώματος και η συνδεσμολογία τους φαίνεται στην Εικόνα 2.10. Το κύκλωμα αυτό οδηγεί στην συνέχεια ένα relay που στέλνει την ήδη ρυθμισμένη τάση για την επιλεγμένη ταχύτητα στον κινητήρα.



Εικόνα 2.10 Σχηματικό διάγραμμα του βηματικού ελεγκτή.

2.1.4.3 Τελική Εικόνα του Πίνακα Ελέγχου

Μετά την ολοκλήρωση κατασκευής του ρυθμιστή ταχύτητας και του ελεγκτή βηματικής λειτουργίας και την τοποθέτησή τους στο ξύλινο κουτί, πραγματοποιήθηκαν οι μεταξύ τους συνδέσεις και οι συνδέσεις με τα υπόλοιπα στοιχεία. Στο κουτί τοποθετήθηκαν δύο περιστροφικοί διακόπτες, ένας για την επιλογή λειτουργίας (συνεχής - βηματική) και ένας για την επιλογή διεύθυνσης περιστροφής της βάσης (αριστερόστροφα - δεξιόστροφα). Τέλος τοποθετήθηκε ένα λευκό *LED* υψηλής φωτεινότητας, που ανάβει μόνο όταν περιστρέφεται η βάση και βοηθάει τον χρήστη στις μετρήσεις με το χρονόμετρο και στο να γίνεται αντιληπτή η στιγμή περιστροφής της βάσης με τα μεγάλης οπτικής πυκνότητας προστατευτικά γυαλιά για το *laser*.

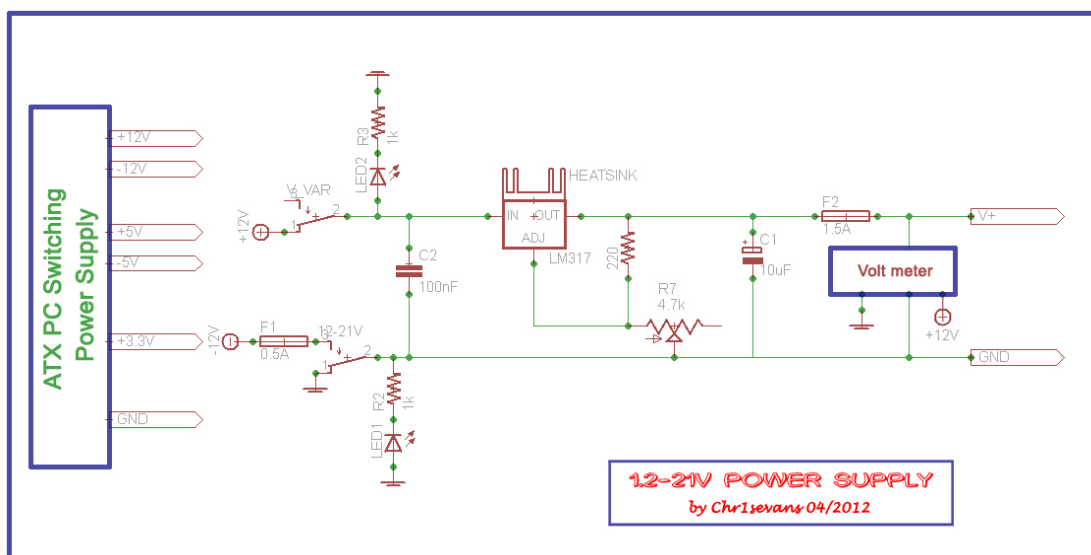
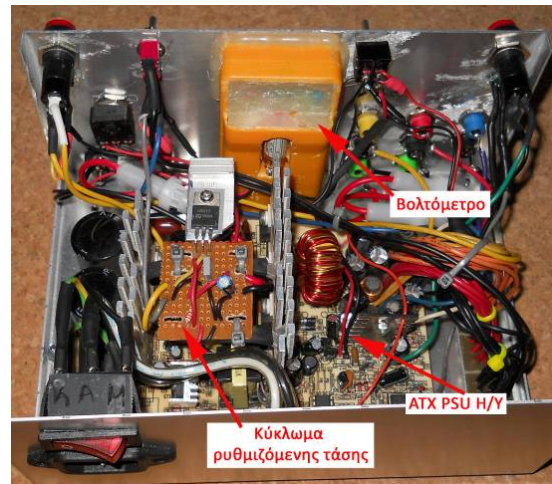


Εικόνα 2.11 Φωτογραφία από το εσωτερικό του πίνακα ελέγχου μετά την τοποθέτηση όλων των στοιχείων και πραγματοποίηση όλων των συνδέσεων [13].

2.2 Τροφοδοτικό 1,2-21V (PSU)

Για την κατασκευή του τροφοδοτικού χρησιμοποιήσαμε ένα παλιό τροφοδοτικό ηλεκτρονικού υπολογιστή (*ATX PSU*). Τα τροφοδοτικά αυτά έχουν εξόδους 0V, $\pm 12V$, $\pm 5V$ και 3,3V. Κατασκευάσαμε ένα κύκλωμα ρυθμιζόμενης σταθεροποιημένης τάσης (Εικόνα

2.12) με βάση το ολοκληρωμένο LM317T [16] ώστε να μπορούμε να έχουμε και ρυθμιζόμενη έξοδο 1,2-11V αν επιλέξουμε τάση αναφοράς την γείωση του τροφοδοτικού ή 1,2-21V αν επιλέξουμε για τάση αναφοράς το -12V του τροφοδοτικού. Σε κάθε έξοδο τοποθετήθηκαν τηκόμενες ασφάλειες για την εξάλειψη κινδύνου καταστροφής των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν με το τροφοδοτικό και ένα βολτόμετρο στην ρυθμιζόμενη έξοδο για να βλέπουμε την τάση εξόδου. Όλα μαζί τοποθετήθηκαν σε μεταλλικό κουτί (Εικόνα 2.13) και προστέθηκε ανεμιστήρας για την ψύξη των ολοκληρωμένων του τροφοδοτικού [20].



Εικόνα 2.12 Σχηματικό διάγραμμα του τροφοδοτικού.



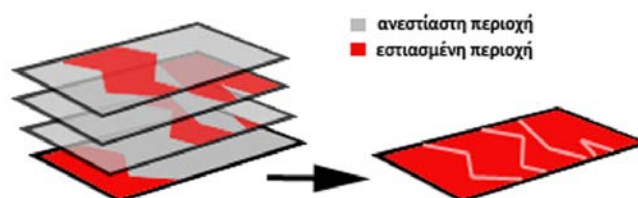
Εικόνα 2.13 Τελική εικόνα του τροφοδοτικού.

2.3 Οπτικό Μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου ήταν εφοδιασμένο με *camera CCD* για την προβολή των μεγεθυμένων αντικειμένων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, όμως με πολύ μικρή ανάλυση φωτογραφιών. Χρησιμοποιήσαμε κυρίως το οπτικό μικροσκόπιο (*Leitz SM-LUX*) που είχαμε στη διάθεσή μας τοποθετώντας στον έναν προσοφθάλμιο φακό ψηφιακή φωτογραφική μηχανή μεγάλης ανάλυσης (*Nikon D80*). Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίσαμε στη φωτογράφιση των αντικειμένων ήταν το βάθος πεδίου. Βάθος πεδίου είναι η απόσταση κατά μήκος του οπτικού άξονα πάνω από την οποία οι λεπτομέρειες της εικόνας παρατηρούνται με αρκετή καθαρότητα. Το βάθος πεδίου T_f μπορεί να εκτιμηθεί από την

σχέση: $T_f = \frac{\lambda \sqrt{n^2 - NA^2}}{NA^2}$ όπου n ο δείκτης διάθλασης του μέσου ανάμεσα στο δοκίμιο και

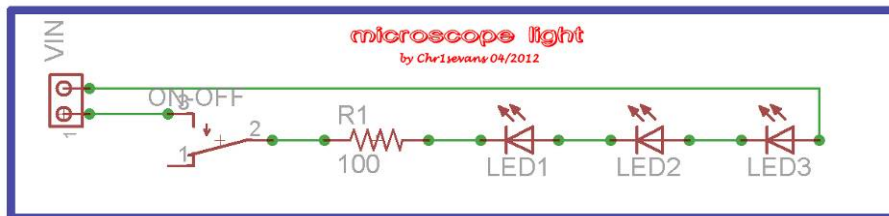
τον αντικειμενικό φακό, λ το μήκος κύματος του φωτός και NA το αριθμητικό άνοιγμα του φακού [21]. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος και την καθαρή και λεπτομερή απεικόνιση νομισμάτων σε όλο το εύρος της φωτογραφίας σκεφτήκαμε το εξής: για κάθε επιθυμητή απεικόνιση τραβήξαμε φωτογραφίες αλλάζοντας μόνο την εστιακή απόσταση μετακινούμενοι από το εγγύτερο στο απώτερο σημείο και έτσι, συνδυάζοντας τις ψηφιακές φωτογραφίες με κατάλληλο λογισμικό (*Photoshop CS, Combine ZP*) σε ηλεκτρονικό υπολογιστή να κατασκευάσουμε μία φωτογραφία με το επιθυμητό βάθος πεδίου (Εικόνα 2.14) [13].



Εικόνα 2.14 Σχεδιάγραμμα κατασκευής μίας καθαρής φωτογραφίας συνδυάζοντας τα εστιασμένα σημεία τεσσάρων φωτογραφιών.

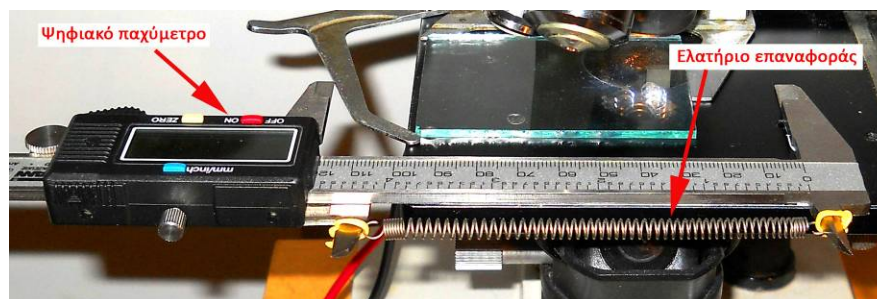
Ένα πρόβλημα που έπρεπε να επιλυθεί ήταν ότι το μικροσκόπιο που είχαμε στην διάθεσή μας είχε μόνο διερχόμενο φωτισμό και όχι ανακλώμενο. Η λύση ήταν τρία *ultra-bright LED* τοποθετημένα περιμετρικά από τον αντικειμενικό φακό με κατάλληλη

συνδεσμολογία που τροφοδοτούνται από ρυθμιζόμενο τροφοδοτικό (αναλυτική περιγραφή κατασκευής στην §2.2). Με αυτόν τον τρόπο είχαμε και τον επιθυμητό ανακλώμενο φωτισμό και την επιπλέον επιλογή της ρύθμισης της έντασής τους για καλύτερη παρατήρηση και φωτογράφιση.



Εικόνα 2.15 Σχηματικό διάγραμμα του κυκλώματος ανακλώμενου φωτισμού.

Τέλος στην τράπεζα εργασίας τοποθετήθηκε κατάλληλα ψηφιακό παχύμετρο (Εικόνα 2.16) για τη μέτρηση απαραίτητων αποστάσεων, όπως η διάμετρος των *spot* και η ακτίνα των κύκλων που κατασκευάστηκαν από τη δέσμη *laser*. Το παχύμετρο τοποθετήθηκε ώστε το κινούμενο μέρος του να βρίσκεται συνέχεια σε επαφή με το κινούμενο μέρος της μηχανικής τράπεζας με τη βοήθεια ελατηρίου. Παρατηρώντας το αντικείμενο μέσα από τη φωτογραφική μηχανή, με την βοήθεια του φωτιζόμενου σταυρονήματος που διαθέτει, μπορούμε με τον κοχλία μετακίνησης αριστερά-δεξιά να μετρήσουμε τις επιθυμητές αποστάσεις με ακρίβεια 10 μ m [13].



Εικόνα 2.16 Το ψηφιακό παχύμετρο τοποθετημένο στην τράπεζα εργασίας του μικροσκοπίου.

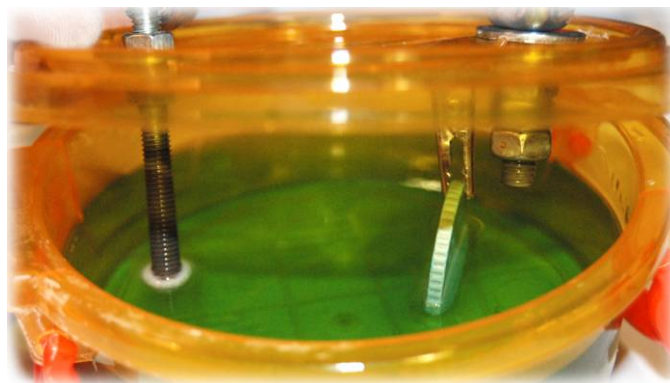
2.4 Δοχείο Ηλεκτρόλυσης

Ηλεκτρόλυση (λύση δια ηλεκτρισμού), ονομάζεται η διαδικασία της διάσπασης μιας ουσίας με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος. Η αρχή έγινε το 1800, όταν πρώτοι οι Νίκολσον και Κάρλαιλ παρατήρησαν πως όταν βύθιζαν δύο μεταλλικές ράβδους (ηλεκτρόδια) σε ορισμένα διαλύματα (ηλεκτρολύτες) και συνέδεαν έπειτα τις ράβδους με

μια μπαταρία, το ηλεκτρικό ρεύμα κυκλοφορούσε μέσω του ηλεκτρολύτη. Μάλιστα στο ένα ή και στα δύο ηλεκτρόδια είχαμε εναπόθεση κάποιας ουσίας. Η ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται κυρίως για την εξαγωγή καθαρών μετάλλων από τα μεταλλεύματα τους και για τον "γαλβανισμό" υλικών (δηλαδή την επίστρωση μετάλλων με ασήμι, χρυσό ή άλλες ουσίες) [22].

Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης είναι μία διαδεδομένη μέθοδος για τον καθαρισμό μετάλλων από τα προϊόντα οξείδωσης αλλά και άλλων επιστρώσεων που έχουν δημιουργηθεί με την πάροδο του χρόνου στην επιφάνειά τους. Χρησιμοποιείται ευρύτατα από συλλέκτες νομισμάτων και μεταλλικών αντικειμένων κυρίως για ασημένια και νικελ αντικείμενα.

Η διαδικασία αυτή, στην αντίστροφη λειτουργία της (ανοδική πόλωση), χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση τριών σύγχρονων νομισμάτων. Χρησιμοποιήθηκε ένα πλαστικό δοχείο που στο καπάκι του στερεώθηκαν μόνιμα ένα μεταλλικό μπουλόνι (ρόλος καθόδου) και ένα μεταλλικό μανταλάκι (κροκοδειλάκι, ρόλος ανόδου). Το δοχείο γεμίζεται με υδατικό διάλυμα διττανθρακικού άλατος νατρίου 10%w/w (μαγειρική σόδα, NaHCO_3) και στο μεταλλικό μανταλάκι τοποθετούμε το νόμισμα που θέλουμε να οξειδωθεί. Στην συνέχεια αφού κλείσουμε το καπάκι τοποθετούμε στο μεταλλικό μπουλόνι το καλώδιο της γείωσης (κάθοδος) και στο μεταλλικό μανταλάκι το καλώδιο της θετικής τροφοδοσίας 12 Volt από το τροφοδοτικό (περιγραφή της κατασκευής του στην §2.2). Μέσα σε λίγα λεπτά έχουν αναπτυχθεί πάνω στο νόμισμα προϊόντα οξείδωσης, ενώ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παρατηρούνται φυσαλίδες και απελευθέρωση δύοσσομων ατμών [4].

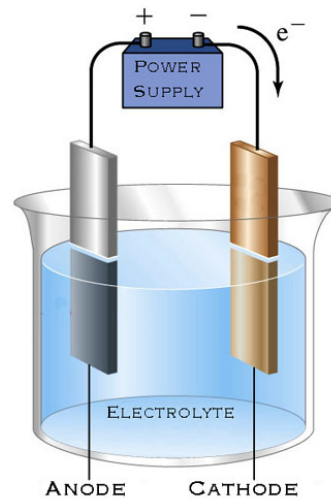


Εικόνα 2.17 Το δοχείο ηλεκτρόλυσης σε λειτουργία. Παρατηρούνται οι φυσαλίδες στην κάθοδο και στο νόμισμα. Το γαλαζοπράσινο χρώμα του διαλύματος είναι χαρακτηριστικό της οξείδωσης του χαλκού του νομίσματος.

Πριν χρησιμοποιήσουμε τη συγκεκριμένη μέθοδο θα πρέπει να είμαστε βέβαιοι ότι το νόμισμα μας έχει μηχανική αντοχή και πυρήνα από συμπαγές μέταλλο. Όσο πιο παλιό είναι ένα νόμισμα τόσο μειωμένη είναι η μηχανική αντοχή του και αυξημένος ο βαθμός ευθραυστότητάς του. Αυτή ήταν η αιτία που χρησιμοποιήσαμε σύγχρονα νομίσματα για την τεχνητή οξείδωσή τους με τη συγκεκριμένη μέθοδο [23].



Εικόνα 2.18 Το δοχείο ηλεκτρόλυσης σε λειτουργία με το τροφοδοτικό των 12Volt.



Εικόνα 2.19 Κλασική διάταξη ηλεκτρόλυσης.

Στην συνέχεια (Πίνακας 2.1) φαίνονται τα τρία νομίσματα που οξειδώθηκαν με αυτή τη μέθοδο, πριν και μετά την οξείδωση.

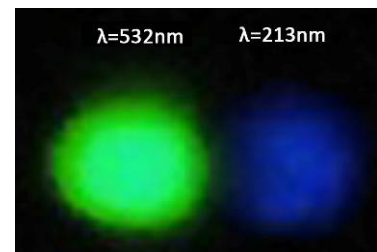
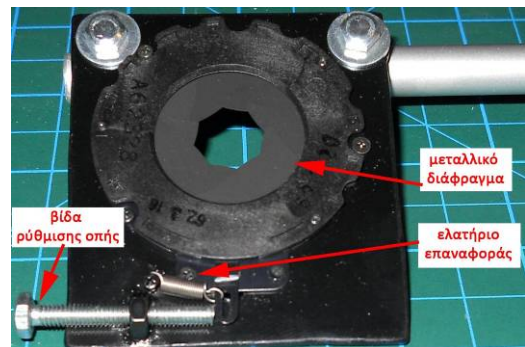
Πίνακας 2.1 Τα τρία νομίσματα που οξειδώθηκαν με την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης.

Νόμισμα	Πριν	Μετά	Σχόλια
BE_50CE			Χαρακτηριστικό πρασίνισμα των νομισμάτων, δείγμα οξείδωσης του χαλκού που περιέχουν.
CAN_1DR			



2.5 Διάφραγμα (*Aperture*)

Ένα ακόμα στοιχείο της πειραματικής διάταξης που κατασκευάσαμε είναι το μεταλλικό διάφραγμα ρυθμιζόμενης οπής. Ένα τέτοιο διάφραγμα ήταν απαραίτητο για την αποκοπή της δεύτερης αρμονικής ($\lambda=532\text{nm}$) που υπήρχε μαζί με την πέμπτη ($\lambda=213\text{nm}$) στην έξοδο του laser, μετατοπισμένη αριστερά και για την διαμόρφωση του σχήματος της δέσμης για ευκολότερη μέτρηση του εμβαδού του spot. Το διάφραγμα αποτελείται από οκτώ μεταλλικές λεπίδες (*blades*) και από την πλαστική βάση με τους οδηγούς για την ομαλή κίνησή τους και το πήραμε από video-camera. Το διάφραγμα βιδώθηκε σε ορθογώνιο *Plexiglas* που πρώτα είχε ανοιχτεί κατάλληλη οπή και είχε τοποθετηθεί σωλήνας $\frac{1}{4}$ της ίντσας για τη σταθεροποίησή του σε βάση του εργαστηρίου. Τέλος προστέθηκε μία βίδα για τη ρύθμιση της διαμέτρου της οπής και ένα ελατήριο για την επαναφορά και σταθεροποίηση των λεπίδων.



Κεφάλαιο 3

Υλικά Πειραματικής Διαδικασίας

Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας συντήρησης και καθαρισμού νομισμάτων χρησιμοποιήθηκαν δεκαεπτά νομίσματα διαφορετικών κραμάτων και περιόδων αλλά και με διαφορετική σύσταση και ποσότητα επικαθίσεων και προϊόντων διάβρωσης. Χρήσιμο υλικό ήταν το φωτογραφικό χαρτί που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του εμβαδού του *spot* της δέσμης του *laser*. Κομμάτια πολυμερούς υλικού (PMMA) χρησιμοποιήθηκαν για τον ίδιο σκοπό αλλά και για την εξοικείωση και βαθμονόμηση της ηλεκτρονικής περιστρεφόμενης βάσης.

3.1 Νομίσματα

Στα πειράματα καθαρισμού νομισμάτων χρησιμοποιήθηκαν νομίσματα τα οποία εκδόθηκαν μεταξύ του 19^{ου} έως και του 21^{ου} αιώνα ελληνικά αλλά και ξένων χωρών, αλλά και διαφόρων κραμάτων. Τα νομίσματα ταξινομήθηκαν χρονολογικά, φωτογραφήθηκε η αρχική τους κατάσταση και έγινε έρευνα για τη σύστασή τους, και μετρήθηκε η μάζα και η διάμετρος για την ακριβή ταυτοποίησή τους. Στην συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά, με χρονολογική σειρά τα νομίσματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα καθαρισμού με Nd:YAG laser ($\lambda=213\text{nm}$, 1064nm). Τα νομίσματα A5, Γ20, Λ10, CN1, Γ11, CN3, CN2, G12, B1 τα διέθετε η ερευνητική ομάδα «Ανάπτυξη Laser και Εφαρμογές τους» του Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π., με προμήθειά τους από το ελεύθερο εμπόριο και χρήση τους για ερευνητικές δοκιμές, ενώ τα νομίσματα ΟΤΕ, Λ20, CO_5DR, CAN_1DR, CA_2DR, PE_20DR, OM_50DR, BE_50CE αποτελούν μέρος της προσωπικής συλλογής του συγγραφέα. (Στις αγκύλες ο μοναδικός κωδικός κάθε νομίσματος στη διεθνή βιβλιογραφία).

- **A5** {KM#647}

Βρετανικό νόμισμα μισής πέννας (*halfpenny*) που στην μία όψη του παρουσιάζεται ο βασιλιάς Γεώργιος III και στην πίσω όψη η Βρετανία. Νόμισμα του 1799 που αποτελείται από 100% χαλκό, έχει μάζα 12,6g και διάμετρο 30,5mm [24]. Η επιφάνεια του νομίσματος καλύπτεται από πράσινα χλωριούχα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού με κόκκινους ιριδισμούς.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **Γ20** {KM#662}

Βρετανικό νόμισμα μίας πέννας που στην μία όψη του παρουσιάζεται ο βασιλιάς Γεώργιος ΙΙΙ και στην πίσω όψη η Βρετανία. Νόμισμα του 1807 που αποτελείται από 100% χαλκό, έχει μάζα 18,9g και διάμετρο 34,0mm [25]. Το ανάγλυφο του νομίσματος είναι αρκετά αλλοιωμένο ενώ η επιφάνειά του καλύπτεται από μαύρα και κίτρινα προϊόντα διάβρωσης και από κολλημένες επικαθίσεις από το περιβάλλον που φυλασσόταν.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **Λ10** {KM#43}

Ελληνικό νόμισμα, δέκα λεπτών, που στην μία όψη του παρουσιάζεται ο βασιλιάς Γεώργιος και στην πίσω όψη δάφνινο στεφάνι με την αξία του νομίσματος και το χαρακτηριστικό «Διώβολον». Νόμισμα του 1869 που αποτελείται από 95% χαλκό, 1% ψευδάργυρο και 4% κασίτερο, έχει μάζα 10,0g και διάμετρο 30,0mm [26]. Η επιφάνεια του νομίσματος καλύπτεται από λεπτό καφέ στρώμα οξειδίων του χαλκού, με εντονότερη τη συγκέντρωσή τους στις εσοχές του ανάγλυφου.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση ενός ακυκλοφόρητου.

- **CN1** {KM#793.2}

Βρετανικό νόμισμα, μισής πένας που στην μία όψη του παρουσιάζεται ο βασιλιάς Εδουάρδος VII και στην πίσω όψη η Βρετανία. Νόμισμα του 1903 που αποτελείται από 95% χαλκό, 1% ψευδάργυρο και 4% κασσίτερο, έχει μάζα 5,67g και διάμετρο 25,5mm [27]. Η επιφάνεια του νομίσματος καλύπτεται από παχύ καφέ στρώμα οξειδίων του χαλκού και από λευκά εύθρυπτα κοκκώδη προϊόντα.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **Γ11** {KM#235}

Τυνησιακό νόμισμα, πέντε cents που στην μία όψη του φέρει πρόταση στα αραβικά ανάμεσα σε κλαδιά και στην πίσω όψη την αξία του νομίσματος και το έτος κοπής. Νόμισμα του 1914, περιόδου του *Muhammad Al-Nasir*, που αποτελείται από 95% χαλκό και 5% κασσίτερο, έχει μάζα 5g και διάμετρο 26mm [27]. Ολόκληρο το νόμισμα καλύπτεται από μαυρα-καφέ προϊόντα διάβρωσης του χαλκού, αλλά εντοπίζονται και συσσωρεύσεις ξένων προϊόντων με κίτρινο, πράσινο και κόκκινο χρώμα που έχουν καταστήσει σαγρέ την επιφάνειά του. Στα ψηλότερα σημεία του ανάγλυφου η διάβρωση είναι αρκετά μειωμένη, με την επιφάνεια να είναι λεία.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **CN3** {KM#41}

Βουλγάρο νόμισμα, είκοσι λέβα, που στην μία όψη του φέρει τον Μπόρις III και στην πίσω όψη την αξία του νομίσματος μέσα σε στεφάνι. Νόμισμα του 1930, που αποτελείται από 100% άργυρο, έχει μάζα 4g και διάμετρο 20,95mm [27]. Το νόμισμα καλύπτεται από πράσινα και μαύρα προϊόντα οξείδωσης, ενώ η πίσω

πλευρά είναι έντονα αλλοιωμένη από κόκκινη οξείδωση, πιθανόν από άλλο μεταλλικό αντικείμενο που βρισκόταν σε επαφή με το νόμισμα.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **CN2** {KM#129.1}

Βέλγικο νόμισμα, πέντε φράγκων, που στην μία όψη του φέρει τον Λεοπόλδο III και στην πίσω όψη την αξία του νομίσματος κάτω από το βασιλικό στέμμα. Νόμισμα του 1941, που αποτελείται από 100% ψευδάργυρο, έχει μάζα 6g και διάμετρο 25mm [27]. Η επιφάνειά του καλύπτεται στο μεγαλύτερο μέρος από λευκά κοκκώδη προϊόντα διάβρωσης.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση ενός ακυκλοφόρητου.

- **Γ12** {KM#174}

Ολλανδικό νόμισμα, εικοσιπέντε cents, που στη μία όψη του φέρει «ιστιοπλοϊκό» σε συνεφιασμένο καιρό ανάμεσα σε κλαδιά και στην πίσω όψη την αξία του νομίσματος. Νόμισμα του 1942, που αποτελείται από 100% ψευδάργυρο, έχει μάζα 5g και διάμετρο 26mm [28]. Η επιφάνεια του και ιδιαίτερα στις εσοχές του ανάγλυφου καλύπτεται από λευκά κοκκώδη οξείδια του ψευδαργύρου.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση ενός ακυκλοφόρητου.

- **ΟΤΕ**

Ελληνικό τηλεφωνικό κέρμα. Στην μία όψη του φέρει τα αρχικά του οργανισμού τηλεπικοινωνιών της Ελλάδας και στην πίσω όψη την επιγραφή «ΤΗΛΕΦ. ΚΕΡΜΑ». Νόμισμα του 1963, που αποτελείται από 94% χαλκό και 6% αλουμίνιο, έχει μάζα 4,2g και διάμετρο 22mm [26]. Η επιφάνεια καλύπτεται από λεπτό καφέ στρώμα οξειδίων του χαλκού, στα γράμματα της πίσω όψης υπάρχει συγκέντρωση επικαθίσεων, ενώ γύρω από τα γράμματα «Τ» και «Ε» παρατηρούμε έντονη καφέ-κόκκινη διάβρωση.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **Λ20 {KM#79}**

Ελληνικό διάτρητο νόμισμα, είκοσι λεπτών της δραχμής («εικοσάρα»). Στη μία όψη του φέρει κλαδί ελιάς και την αξία του νομίσματος και στην πίσω όψη το στέμμα του βασιλείου της Ελλάδας και δάφνινο στεφάνι. Νόμισμα του 1966, που αποτελείται από 100% αλουμίνιο, έχει μάζα 1,2g και διάμετρο 24mm [27]. Και στις δύο όψεις του νομίσματος παρατηρείται θόλωση εξαιτίας του λεπτού στρώματος οξειδίων, ενώ στο ανάγλυφο υπάρχουν επικαθίσεις χρώματος.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση ενός ακυκλοφόρητου.

- **CO_5DR {KM#91}**

Ελληνικό νόμισμα, πέντε δραχμών. Στη μία όψη του ο βασιλιάς Κωνσταντίνος και στην πίσω όψη το εθνόσημο με ροπαλοφόρους Ηρακλειδείς. Νόμισμα του 1970, που αποτελείται από 75% χαλκό και 25% νικέλιο, έχει μάζα 8,9g και διάμετρο 27,5mm [27]. Το νόμισμα καλύπτεται από μαύρα προϊόντα διάβρωσης του νικελίου

και από πράσινα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού με τη μορφή βελονισμών σε ορισμένα σημεία.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **CAN_1DR** {KM#116}

Ελληνικό νόμισμα, μίας δραχμής. Στη μία όψη του ο Κωνσταντίνος Κανάρης και στην πίσω όψη ένα ιστιοπλοϊκό και η αξία του νομίσματος. Νόμισμα του 1978, ορειχάλκινο (*Nickel-Brass*) που αποτελείται από 79% χαλκό, 20% ψευδάργυρο και 1% νικέλιο με μάζα 4,1g και διάμετρο 21mm [27]. Το νόμισμα καλύπτεται από καφέ λεπτό στρώμα οξειδίων του χαλκού, ενώ μετά την ανοδική πόλωση του παρατηρούμε το χαρακτηριστικό χαλαζοπράσινο χρώμα των εύθρυπτων χλωριούχων προϊόντων διάβρωσης του χαλκού (CuCl). Η επιφάνεια του νομίσματος κάτω από τα προϊόντα διάβρωσης μετά την ανοδική πόλωση είναι σαγρέ.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση ενός ακυκλοφόρητου.

- **CA_2DR** {KM#117}

Ελληνικό νόμισμα, δύο δραχμών. Στη μία όψη του ο Γεώργιος Καραϊσκάκης και στην πίσω όψη σταυρωτά καριοφίλια και η αξία του νομίσματος. Νόμισμα του 1980, ορειχάλκινο (*Nickel-Brass*) που αποτελείται από 79% χαλκό, 20% ψευδάργυρο και 1% νικέλιο με μάζα 6,1g και διάμετρο 24mm [27]. Το νόμισμα καλύπτεται από λεπτό καφέ γυαλιστερό στρώμα οξειδίων του χαλκού με κόκκινους ιριδισμούς εντονότερης διάβρωσης.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση ενός ακυκλοφόρητου.

- **PE_20DR** {KM#133}

Ελληνικό νόμισμα, είκοσι δραχμών. Στη μία όψη του ο Περικλής και στην πίσω όψη αρχαιοελληνικός ναός και η αξία του νομίσματος. Νόμισμα του 1982 που αποτελείται από 75% χαλκό και 25% νικέλιο, με μάζα 11,15g και διάμετρο 28,8mm [27]. Σε αρκετά σημεία του ανάγλυφου παρατηρούνται καφέ-κόκκινα προϊόντα διάβρωσης, ενώ μετά την ανοδική πόλωσή του όλη η επιφάνεια έχει αποκτήσει μαύρη επίστρωση εξαιτίας της διάβρωσης του νικελίου.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **B1** {KM#18α}

Κενυάτικο νόμισμα, δέκα cents. Στη μία όψη του ο πρόεδρος *Daniel Toroitich Arap Moi* και στην πίσω όψη παραδοσιακή ασπίδα που την κρατούν λιοντάρια και η αξία του νομίσματος. Νόμισμα του 1984 που αποτελείται από 90% χαλκό, 6% ψευδάργυρο και 4% νικέλιο, με μάζα 9,3g και διάμετρο 30,8mm [27]. Το νόμισμα καλύπτεται από καφέ λεπτό στρώμα οξειδίων του χαλκού και αραιότερα από εύθρυπτα χλωριούχα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού (CuCl).



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **OM_5ODR** {KM#147}

Ελληνικό νόμισμα, πενήντα δραχμών. Στη μία όψη του ο Όμηρος και στην πίσω όψη αρχαιοελληνική τριήρης και η αξία του νομίσματος. Νόμισμα του 1992 που αποτελείται από 92% χαλκό, 6% αλουμίνιο και 2% νικέλιο, με μάζα 9g και διάμετρο 27,6mm [27]. Το νόμισμα καλύπτεται από καφέ λεπτό στρώμα λίπους με επικολλημένα σκόνη και χώμα, ιδιαίτερα στις πτυχώσεις του ανάγλυφου.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση αντίστοιχου μουσειακού.

- **BE_50CE** {KM#186}

Ελληνικό νόμισμα, πενήντα λεπτών του ευρώ. Στη μία όψη του ο Ελευθέριος Βενιζέλος και στην πίσω όψη η Ευρώπη και η αξία του νομίσματος. Νόμισμα του 2002, που αποτελείται από το κράμα *Nordic gold* (89% χαλκό, 5% αλουμίνιο, 5% ψευδάργυρο και 1% κασσίτερο), με μάζα 7,8g και διάμετρο 24,25mm [29]. Το νόμισμα καλύπτεται μετά την ανοδική πόλωση με εύθρυπτα γαλαζοπράσινα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού. Η επιφάνεια του νομίσματος κάτω από τα προϊόντα διάβρωσης μετά την ανοδική πόλωση είναι σαγρέ.



Το νόμισμα όπως ήταν αρχικά στη διάθεσή μας και η κατάσταση ενός ακυκλοφόρητου.

3.2 Υλικά Μέτρησης Κηλίδας *Laser*

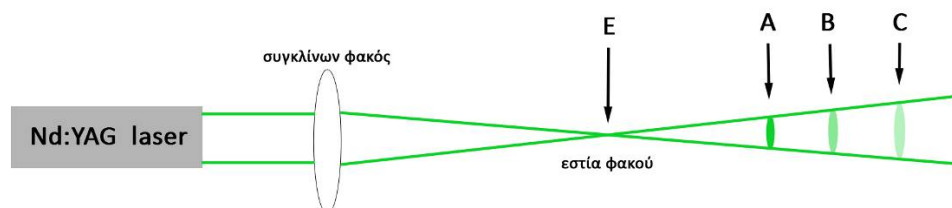
Κατά τη διάρκεια ευθυγράμμισης της πειραματικής διάταξης αλλά και τη διαδικασία γέννησης της πέμπτης αρμονικής, ιδιαίτερα χρήσιμα αποδείχτηκαν υλικά όπως το θερμικό χαρτί τηλεομοιοτύπου (*fax*), το φωτογραφικό χαρτί και κομμάτια πολυμερούς

υλικού. Αυτά τα υλικά βοήθησαν αρκετά και στη μέτρηση του εμβαδού της κηλίδας του *laser* για τον υπολογισμό της πυκνότητας ισχύος, αλλά και στην επιθυμητή τοποθέτηση των νομισμάτων στη βάση.

3.2.1 Θερμικό και Φωτογραφικό Χαρτί

Σε μία διάταξη *laser* περιέχονται πολλά και ευαίσθητα κομμάτια, εξαιρετικά μικρού μεγέθους, τα οποία πρέπει να ευθυγραμμιστούν κατάλληλα για να έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα στην έξοδο. Στην παράγραφο 4.2.3.1 φαίνεται το σχηματικό των οπτικών του *Nd:YAG laser* που έπρεπε να ευθυγραμμιστούν ώστε η δέσμη να περνάει ολόκληρη μέσα από όλα τα στοιχεία (κρύσταλλοι, πλακίδια, διχρωμικά κάτοπτρα) για να παραχθεί η πέμπτη αρμονική και να έχουμε μεγιστοποίηση της έντασης στην έξοδο. Το θερμικό χαρτί τηλεομοιότυπου έπαιξε το ρόλο του ανιχνευτή σε όλη τη διάρκεια της ευθυγράμμισης γιατί έχει την ιδιότητα να μαυρίζει στην περιοχή που πέφτει η δέσμη *laser*. Με αυτόν τον τρόπο η ευθυγράμμιση των οπτικών πραγματοποιήθηκε εύκολα με απόλυτη επιτυχία. Το θερμικό χαρτί επίσης χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό της εστίας του φακού, γιατί είναι διαφορετική για κάθε μήκος κύματος, αλλά και για την ευθυγράμμιση και σωστή τοποθέτηση των στοιχείων της υπόλοιπης πειραματικής διάταξης. Τέλος κατά την τοποθέτηση κάποιου νομίσματος στην ηλεκτρονική περιστρεφόμενη βάση, με το θερμικό χαρτί ελεγχόταν η σωστή τοποθέτησή του και το ακριβές σημείο που θα γινόταν η ακτινοβολήση.

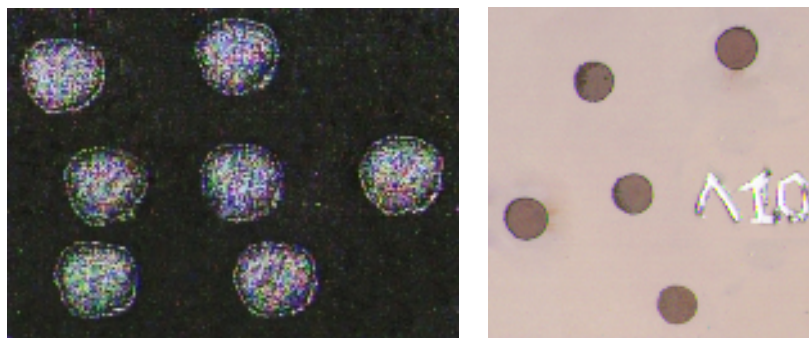
Σε κάθε πείραμα με δέσμη *laser* ένα από τα σημαντικότερα μεγέθη είναι η πυκνότητα ενέργειας (*energy fluence*). Για τον υπολογισμό της είναι απαραίτητο να μετρηθεί η ένταση της δέσμης του *laser* και το εμβαδό της κηλίδας της δέσμης στο σημείο που βρίσκεται το δείγμα. Το μέγεθος της κηλίδας είναι ανάλογο της απόστασης του δείγματος από την εστία του φακού (Εικόνα 3.1). Όσο απομακρυνόμαστε από την εστία το



Εικόνα 3.1 Η διάμετρος της κηλίδας αυξάνεται όσο απομακρυνόμαστε από την εστία του φακού με αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητας ενέργειας.

μέγεθος της κηλίδας αυξάνεται με αποτέλεσμα η πυκνότητα ενέργειας να μικραίνει. Η βάση των νομισμάτων ήταν σταθερή σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, όμως ήταν απαραίτητη η μέτρηση της κηλίδας για κάθε νόμισμα ξεχωριστά, για μεγαλύτερη ακρίβεια στις μετρήσεις, καθώς το πάχος κάθε νομίσματος ήταν διαφορετικό.

Η εταιρία δίνει για την έξοδο της δέσμης για την πρώτη αρμονική ($\lambda=1064\text{nm}$) σχεδόν κυκλικό σχήμα (Εικόνα 3.2α), που επιβεβαιώθηκε με τοποθέτηση φωτογραφικού χαρτιού (Εικόνα 3.2β) πάνω στο δείγμα και μέτρηση της κηλίδας στο τροποποιημένο οπτικό μικροσκόπιο. Για κάθε νόμισμα πήραμε μερικά «αποτυπώματα» της κηλίδας πάνω



Εικόνα 3.2 α) Η κηλίδα της δέσμης για την πρώτη αρμονική του Nd:YAG όπως δίνεται από την εταιρεία και β) όπως μετρήθηκε για το νόμισμα Λ10.

σε φωτογραφικό χαρτί (*Iford RC paper*) και μετρώντας τις διαμέτρους βγάλαμε τη μέση τιμή για τη διάμετρο. Έτσι η πυκνότητα ενέργειας για την πρώτη αρμονική του Nd:YAG *laser* δίνεται από τη σχέση:

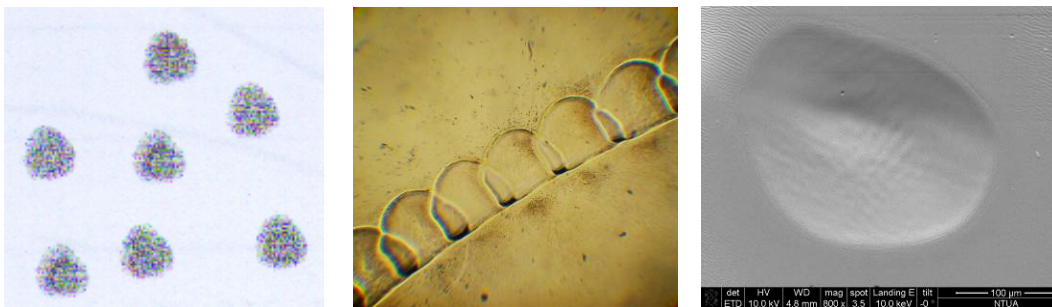
$$F\left(\frac{J}{\text{cm}^2}\right) = \frac{4 \cdot E_{(J)}}{\pi \cdot D_{(\text{cm})}^2}$$

3.2.2 Πλακίδια Πολυμερούς Υλικού (PMMA)

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας ενέργειας για την πέμπτη αρμονική του Nd:YAG *laser* ($\lambda=213\text{nm}$) αντιμετωπίσαμε δύο προβλήματα. Το πρώτο πρόβλημα ήταν ότι η ένταση της δέσμης ήταν αρκετά μικρή για να αφήσει αποτύπωμα η κηλίδα σε οποιοδήποτε φωτογραφικό χαρτί δοκιμάσαμε (*Iford RC, FB*). Για την επίλυση αυτού του προβλήματος χρησιμοποιήσαμε πλακίδια πολυμερούς υλικού (*PMMA*) που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση των *excimer laser* της διαθλαστικής χειρουργικής στους οφθαλμούς. Επειδή το μήκος κύματος της πέμπτης αρμονικής είναι αρκετά κοντά με αυτά των *excimer* το *PMMA* απορροφά πλήρως, έτσι ώστε να μπορούμε να αποτυπώσουμε την κηλίδα πάνω σε

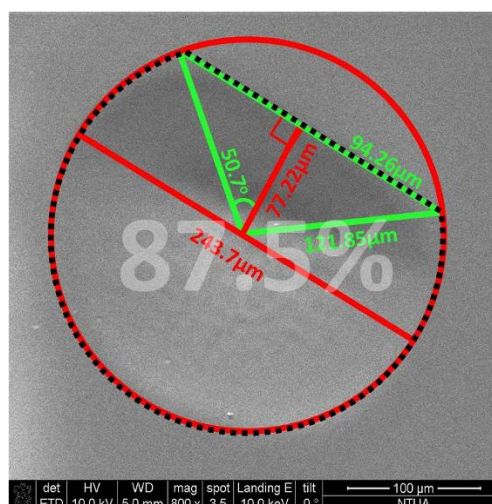
αυτό. Το *PMMA* δεν έχει το πλεονέκτημα του φωτογραφικού χαρτιού, του πολύ μικρού πάχους, με αποτέλεσμα το μέγεθος της κηλίδας του laser να μεταβάλλεται κατά την τοποθέτησή του μπροστά από το δείγμα. Για τη διόρθωση αυτού του σφάλματος απομακρύναμε τη βάση από την εστία του φακού, κατά τη διάρκεια αποτύπωσης της κηλίδας κατά 1mm, όσο δηλαδή το πάχος του *PMMA*.

Το δεύτερο πρόβλημα ήταν ότι το σχήμα της κηλίδας δεν ήταν κυκλικό όπως της πρώτης αρμονικής και η μικρή ένταση της δέσμης απαγόρευε τη χρήση διαφράγματος για τη μορφοποίησή του. Στις Εικόνες 3.3 α, β, γ βλέπουμε ότι το σχήμα της κηλίδας είναι ένα



Εικόνες 3.3 Το αποτύπωμα της κηλίδας του Nd:YAG laser **α)** όπως δίνεται από την εταιρία ($\lambda=266\text{nm}$), **β)** σε *PMMA* όπως φαίνεται στο οπτικό μικροσκόπιο ($\times 100$), ($\lambda=213\text{nm}$) και **γ)** σε ενδοφακό από SEM ($\times 800$), ($\lambda=213\text{nm}$) [13].

κυκλικό τμήμα που μοιάζει με το λατινικό κεφαλαίο γράμμα «D». Για τον υπολογισμό του εμβαδού της κηλίδας, μετρήσαμε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο κάποιες χρήσιμες αποστάσεις (κόκκινες γραμμές) ώστε να υπολογίσουμε άλλες ενδιάμεσες (πράσινες γραμμές) και τελικά το ποσοστό του εμβαδού του κυκλικού τμήματος σε σχέση με το εμβαδό ολόκληρου του κύκλου, το οποίο υπολογίστηκε 87,5% (Εικόνα 3.4) [13].



Εικόνα 3.4 Οι χρήσιμες αποστάσεις που μετρήσαμε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ($\times 800$) και το ποσοστό του εμβαδού του κυκλικού τμήματος σε σχέση με το εμβαδό του κύκλου [13].

Με τη βοήθεια του προφιλόμετρου μετρήσαμε τη διάμετρο (D) του αποτυπώματος της κηλίδας που πήραμε για κάθε νόμισμα, και έτσι η πυκνότητα ενέργειας (F) θα μπορούσε να υπολογιστεί από τη σχέση [13]:

$$F \left(\frac{J}{cm^2} \right) = \frac{4 \cdot E_{(J)}}{0,875 \cdot \pi \cdot D^2_{(cm)}} .$$

Κεφάλαιο **4**

Πειραματική Διάταξη και Αναλυτικές Τεχνικές

Εισαγωγή

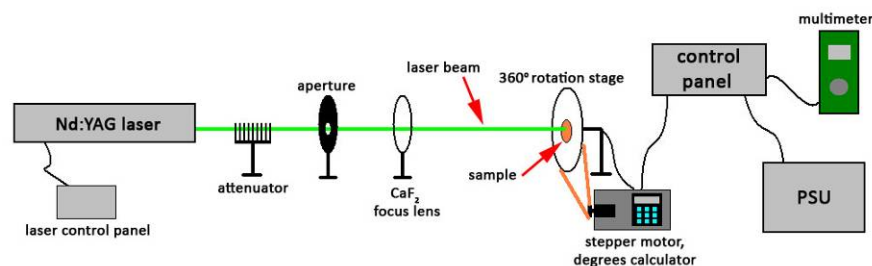
Σε όλα τα νομίσματα που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές καθαρισμού με τη χρήση *laser*, στο υπεριώδες (213nm) και το υπέρυθρο (1064nm) φάσμα ακτινοβολίας ενός *Nd:YAG*, σε υγρές και ξηρές συνθήκες σε ειδική περιστρεφόμενη βάση 360°. Η πειραματική διάταξη περιελάμβανε φακό εστίασης από CaF_2 , εξασθενητές και μεταλλικό διάφραγμα.

Με τη βοήθεια οργάνων, όπως το ενεργόμετρο και το χρονόμετρο ακριβείας μετρήθηκαν οι ενέργειες και οι χρόνοι περιστροφής κάθε πειράματος καθαρισμού των νομισμάτων. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, και συγκεκριμένα μετά από κάθε ακτινοβολήση, ελέγχονταν τα αποτελέσματα του καθαρισμού με οπτικό μικροσκόπιο που ήταν εφοδιασμένο με κάμερα *CCD* για την προβολή των εικόνων σε οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή, προκειμένου να ελεγχθεί η δομή και η υφή της επιφάνειας των νομισμάτων.

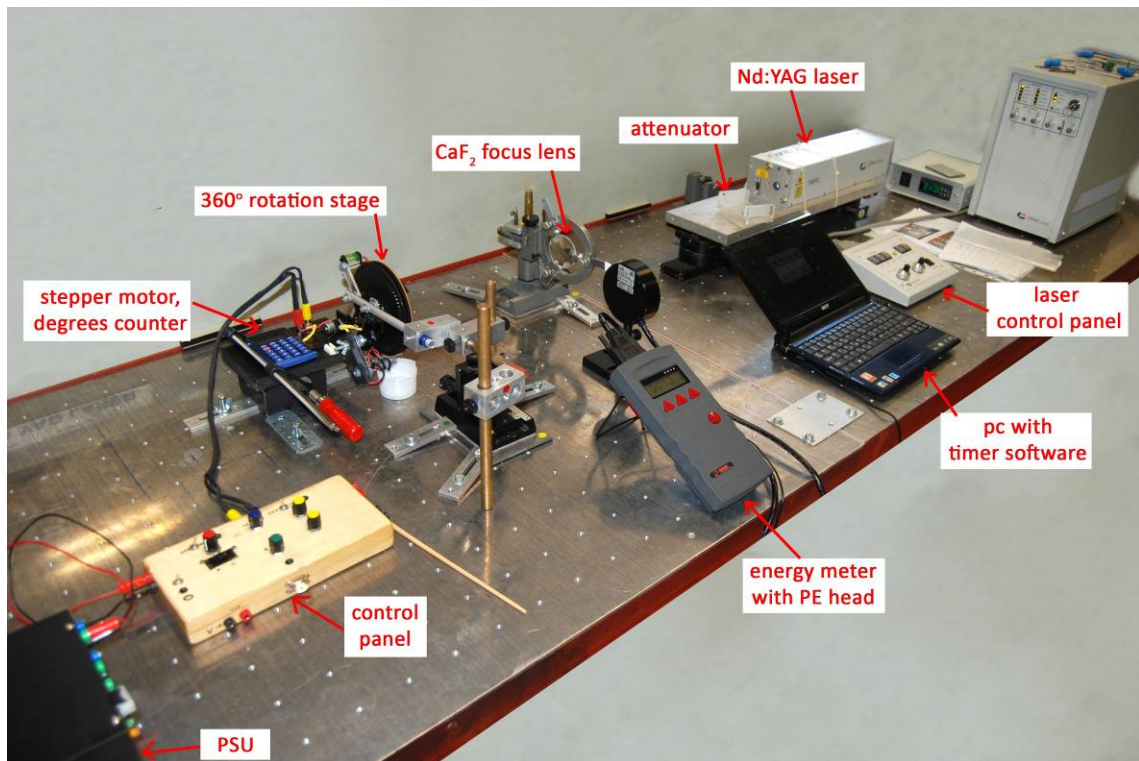
Τέλος, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις κυρίως με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (*SEM-EDS*) και περίθλαση ακτίνων *X* (*XRD*) στην επιφάνεια των νομισμάτων πριν και μετά τις πειραματικές διαδικασίες καθαρισμού για την αξιολόγησή τους.

4.1 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία καθαρισμού των νομισμάτων (Εικόνες 4.1,4.2) περιελάμβανε ένα σύστημα *laser* (*laser system*) του οποίου η δέσμη εστιαζόταν από φακό, διαμορφωνόταν από ένα μεταλλικό διάφραγμα (*aperture*) και πέρναγε, όταν κρινόταν απαραίτητο, από μια συστοιχία εξασθενητών (*attenuators*) για να καταλήξει στο νόμισμα που βρισκόταν σε ηλεκτρονικό σύστημα περιστροφικής μικρομετακίνησης 360°.



Εικόνα 4.1 Σχεδιάγραμμα της πειραματικής διάταξης καθαρισμού νομισμάτων.



Εικόνα 4.2 Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης καθαρισμού νομισμάτων.

Το *laser* της διάταξης είναι ένα κρυσταλλικό *laser Q-switched Nd:YAG*. Έχει χρονική διάρκεια παλμού 6ns και τα πειράματα έγιναν με μήκη κύματος 1064nm και 213nm. Επίσης, υπήρχε η δυνατότητα ρύθμισης της επαναληπτικότητας των παλμών του *laser* (*repetition rate*) από 1 έως 10Hz (παλμοί ανά δευτερόλεπτο).

Ένας φακός εστίασης (*focusing lens*) από CaF₂ χρησιμοποιήθηκε για την εστίαση της δέσμης του *laser* (*laser beam*). Ο φακός είχε εστιακή απόσταση στον αέρα $f=20\text{cm}$ και προκαλούσε εξασθένηση στην ενέργεια της δέσμης 17% για την ακτινοβολία 1064nm και 35% για την ακτινοβολία 213nm. Όταν ήταν απαραίτητη η μείωση της ενέργειας της δέσμης χρησιμοποιήθηκαν ως εξασθενητές (*attenuators*) αντικειμενοφόρες πλάκες μικροσκοπίου από γυαλί, όπου η κάθε μία προκαλούσε περίπου 11% εξασθένηση στη δέσμη της πρώτης αρμονικής ενώ δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην πέμπτη αρμονική αφού το γυαλί απορροφά πλήρως ακτινοβολία μήκους κύματος 213nm.

Οι σαρώσεις των νομισμάτων με το *laser* έγιναν με τη βοήθεια του συστήματος περιστροφικής μικρομετακίνησης 360° (*360° rotation stage*) σε ξηρές και υγρές συνθήκες. Σε ξηρές συνθήκες γινόταν απλή ακτινοβολία του νομίσματος με τη δέσμη *laser*, ενώ σε

υγρές συνθήκες γινόταν ταυτόχρονη κατάβρεξη του νομίσματος με απιονισμένο νερό με τη βοήθεια πινέλου (Εικόνα 4.3).



Εικόνα 4.3 Διαδικασία καθαρισμού νομίσματος σε υγρές συνθήκες.

4.2 Σύστημα *Nd:YAG Laser*

Το σύστημα laser που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία είναι ένα *Q-switched Nd:YAG laser* της *Litron* και μοντέλο το “*Nano-L-200-10*”. Το σύστημα αποτελείται από την κεφαλή *laser*, την ολοκληρωμένη μονάδα τροφοδοσίας και ψύξης και τη μονάδα χειρισμού. Αυτά συνδέονται μεταξύ τους με καλώδια για τη μεταφορά ηλεκτρικών σημάτων. Η μονάδα τροφοδοσίας-ψύξης συνδέεται με την κεφαλή *laser* με καλώδιο παροχής υψηλής τάσης και σωληνώσεις ψύξης.

Στη λυχνία άντλησης και στη ράβδο νεοδυμίου αναπτύσσονται θερμοκρασίες που θα μπορούσαν να είναι καταστροφικές για το σύστημα. Έτσι στη διάταξη του *laser* χρησιμοποιείται ένα σύστημα ψύξης με απιονισμένο νερό ώστε να ψύχονται οι λυχνίες φλας και η ράβδος με το ενεργό υλικό. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας των κρυστάλλων και η διατήρησή της σε σταθερή τιμή 100 °C γίνεται από τον ελεγκτή θερμοκρασίας. Η μονάδα

τροφοδοσίας παρέχει την απαιτούμενη φόρτιση στις λυχνίες ώστε να γίνει η οπτική άντληση, συγχρονίζει όλο το σύστημα *laser* και διαθέτει διατάξεις που απαγορεύουν την ασυγχρόνιστη λειτουργία [30].

Κάποιες ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως ο μετασχηματιστής «σκανδαλισμού» (*trigger*) της λυχνίας και ο *Q-switch* οδηγός βρίσκονται στην κεφαλή του *laser*. Η μονάδα τροφοδοσίας συνδέεται με τη μονάδα χειρισμού, που έχει όλα τα απαραίτητα κουμπιά χειρισμού που είναι απαραίτητα για τη λειτουργία του *laser*, εκτός του κεντρικού διακόπτη με κλειδί ανοίγματος του συστήματος που είναι τοποθετημένος στη μονάδα τροφοδοσίας [30].

4.2.1 Αρχές Λειτουργίας

Όταν λειτουργούν οι λυχνίες φλας, οι οποίες αποτελούνται από ευγενές αέριο (*Xenon*) και είναι τοποθετημένες πολύ κοντά στην ενεργό ράβδο *Nd:YAG*, κάποιο μέρος της ακτινοβολίας από αυτές απορροφάται από τη ράβδο και μετατρέπεται στιγμιαία σε αποθηκευμένη ενέργεια στη διεγερμένη κατάσταση του ιόντος (του νεοδυμίου). Αυτή η διεγερμένη (μετασταθής) κατάσταση έχει χρόνο ζωής περίπου 250μs. Τα φωτόνια, δηλαδή η ακτινοβολία *laser*, μπορεί να εξαχθεί από τη ράβδο που βρίσκεται μέσα στο οπτικό αντηχείο του *laser* μέσω του ελέγχου της αυθόρμητης και εξαναγκασμένης εκπομπής της ράβδου. Δημιουργείται η παροδική κατάσταση αναστροφής πληθυσμών όπου μέσω αυτής η ράβδος έχει επαρκές «κέρδος» (*gain*) ώστε να ξεπεράσει τις απώλειες μέσα στο αντηχείο. Ένας μεγάλος παλμός ενέργειας, που αρχικά δημιουργήθηκε από τον «οπτικό θόρυβο» της αυθόρμητης εκπομπής, μπορεί να παραχθεί από το έλεγχο εξαναγκασμένης εκπομπής [31]. Η έξοδος του *laser* αποτελείται από υπέρυθρα φωτόνια τα οποία είναι σε ίδια φάση και πλάτος. Το μήκος κύματος της δέσμης *laser* που παράγει το σύστημα είναι 1064nm με διάρκεια παλμού 6ns. Με συνδυασμό κατάλληλων μη γραμμικών κρυστάλλων και άλλων οπτικών παράγονται και οι επόμενες αρμονικές του *laser* με μήκη κύματος 532nm (2^η αρμονική), 355nm (3^η αρμονική), 266nm (4^η αρμονική) και 213nm (5^η αρμονική) [11]. Στην πειραματική διαδικασία καθαρισμού νομισμάτων χρησιμοποιήσαμε την πρώτη και πέμπτη αρμονική του *laser*.

4.2.2 Κεφαλή Laser

Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζεται η κεφαλή του *Nd:YAG laser* της πειραματικής διάταξης, χωρίς το εξωτερικό περίβλημα. Η κεφαλή *laser* είναι το οπτικό αντηχείο που περιέχει την ενεργό ράβδο και τις λυχνίες φλας που μαζί με τα διάφορα οπτικά παράγουν την ακτινοβολία *laser*. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα εξαρτήματα που αποτελούν την κεφαλή.



Εικόνα 4.4 Κεφαλή *Nd:YAG laser* (*laser head*) [32].

1. **Κουλόττητα άντλησης (*pumping chamber*).** Ο θάλαμος άντλησης είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα για μεγάλη μηχανική αντοχή και περιλαμβάνει τη βάση της ενεργού ράβδου (*rod holder*) και της λυχνίας φλας (*lamp holder*). Περιέχει δύο στενά συζευγμένους κεραμικούς ανακλαστήρες που παρέχουν ομοιόμορφη κατανομή άντλησης στην ενεργό ράβδο. Η λυχνία φλας και η ενεργή ράβδος διαχωρίζονται από ένα σκληρό γυάλινο φίλτρο που απορροφά απόλυτα όλη την υπεριώδη ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη λυχνία. Τέτοια ακτινοβολία δεν έχει καμία χρήση στην άντληση της ράβδου και θα μπορούσε να βλάψει τη ράβδο με την πάροδο του χρόνου [32].



2. **Κυψελίδα Pockels (*Pockels cell*).** Η κυψελίδα *Pockels* περιλαμβάνει έναν κυλινδρικό κρύσταλλο KD^*P , ο οποίος είναι εντελώς βυθισμένος σ' ένα υγρό με ίδιο δείκτη διάθλασης. Συγκρατείται σε μία σταθερή, με δυνατότητα ρύθμισης, βάση. Αυτή η διάταξη είναι καλά σχεδιασμένη ώστε να προστατεύει τον υγροσκοπικό κρύσταλλο KD^*P από οποιαδήποτε υγρασία που θα μπορούσε να τον καταστρέψει [32].



- 3. Θάλαμος αντηχείου (*Resonator housing*).** Ο θάλαμος του αντηχείου είναι κατασκευασμένος από αλουμίνιο. Παρέχει εξαιρετική μηχανική ακαμψία στην κατασκευή και θερμική σταθερότητα εξαιτίας του χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής [32].
- 4. Βάσεις κατόπτρων (*mirror mounts*).** Τα κάτοπτρα στηρίζονται σε βάσεις αλουμινίου που είναι συνδεδεμένες στο σασί της κεφαλής με υψηλής αντοχής χαλύβδινα ελατήρια. Η ρύθμιση γίνεται από δύο κατάλληλες βίδες που παρέχουν ανεξάρτητες οριζόντιες και κατακόρυφες κινήσεις, καθιστώντας πολύ εύκολη την ευθυγράμμιση. Τα κάτοπτρα μπορούν να «κλειδώσουν» στην επιθυμητή θέση, εξαλείφοντας κάθε κίνδυνο αλλαγής της ευθυγράμμισης [32].
- 5. Πλακίδιο $\lambda/4$ (*quarter-wave plate*) και πολωτής (*polarizer*).** Το πλακίδιο $\lambda/4$ στηρίζεται σε μία ρυθμιζόμενη περιστροφική βάση, και σε συνδυασμό με τον προσανατολισμένο πολωτή χρησιμοποιούνται για να συγκρατούν την ενέργεια μέσα στην κοιλότητα του *laser*. Το φως περνάει από τον πολωτή και πολώνεται οριζόντια και στη συνέχεια από την κυψελίδα *Rockels*, η οποία χωρίς εφαρμοζόμενη τάση δεν έχει καμία επίδραση στην πόλωση. Καθώς περνάει μέσα από το πλακίδιο $\lambda/4$ πολώνεται κυκλικά. Αφού ανακλαστεί το φως στο πίσω κάτοπτρο (*rear mirror*), ξαναπερνάει από το πλακίδιο $\lambda/4$ αποκτώντας κάθετη πόλωση. Στη συνέχεια περνάει από την κυψελίδα *Rockels* και ανακλάται από τον πολωτή έξω από την κοιλότητα, εμποδίζοντας τη δημιουργία παλμού. Όταν εφαρμόζεται τάση στην κυψελίδα, μία πρόσθετη αλλαγή φάσης 90° προστίθεται σε κάθε άξονα πόλωσης σε κάθε πέρασμα, οδηγώντας σε μία συνολική αλλαγή φάσης 360° ή 0° , έτσι το οριζόντια πολωμένο φως επιστρέφει και περνάει μέσα από τον πολωτή, επιτρέποντας τη δημιουργία παλμού *laser* [32].
- 6. Διάφραγμα ασφαλείας (*Safety Shutter*).** Το *laser* είναι εφοδιασμένο με ένα ηλεκτρομαγνητικό διάφραγμα για ασφαλή λειτουργία. Το διάφραγμα κλείνει αυτόματα όταν το *laser* τίθεται εκτός λειτουργίας ώστε κατά την επανέναρξή του να είναι κλειστό. Αυτό καθιστά το *laser* ασφαλέστερο για εργαστηριακή χρήση. Ως επιπλέον μέτρο ασφαλείας, είναι η αυτόματη απενεργοποίηση του *laser* όταν η πραγματική θέση του διαφράγματος δεν είναι σύμφωνη με την απαιτούμενη [32].



- 7. Σωλήνας καλωδίωσης (*Rugged Steel Clad Umbilical*).** Το *laser* είναι εφοδιασμένο με σωλήνα από ίνες χάλυβα επικαλυμμένο με *PVC* για την προστασία των καλωδιώσεων και των σωλήνων ψύξης [32].

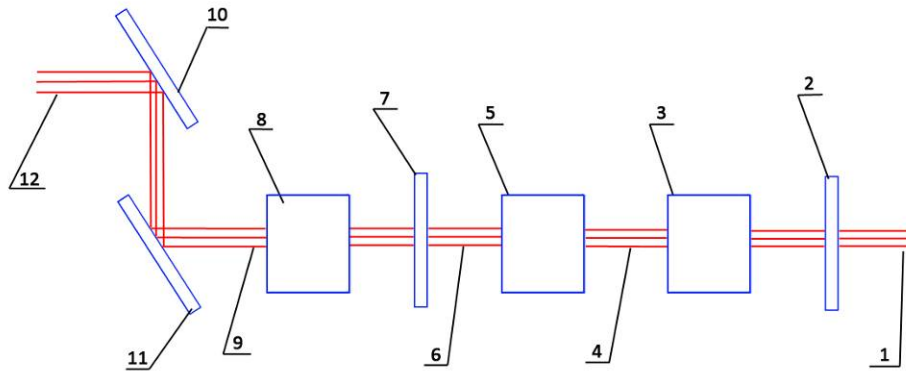
4.2.3 Γέννηση Πέμπτης Αρμονικής ($\lambda=213\text{nm}$)

Για την γέννηση της πέμπτης αρμονικής του *Nd:YAG laser* χρειάστηκε ο κρύσταλλος ΧQIIN1 και δύο κατάλληλα διχρωικά κάτοπτρα για την αποκοπή των άλλων αρμονικών. *Nd:YAG laser* που είναι εφοδιασμένο με ΧQIIN1 παράγει υπεριώδη ακτινοβολία με μήκος κύματος 213nm, που βρίσκεται πολύ κοντά στα *excimer laser*, πράγμα που το κάνει ιδιαίτερα ενδιαφέρον για εφαρμογές στο *UV-C* καθώς δεν χρησιμοποιεί τοξικά αέρια. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι το μικρό κόστος συντήρησης. Ο ΧQIIN1 περικλείει έναν κρύσταλλο ΒΒΟ υψηλής ποιότητας ως μη γραμμικό στοιχείο παρέχοντας μέχρι ονομαστική απόδοση μετατροπής μέχρι και 20%. Ο μη γραμμικός κρύσταλλος είναι τοποθετημένος σε ειδικό κύτταρο από αλουμίνιο εξασφαλίζοντάς του μεγάλη διάρκεια ζωής και προστασία από χαραγές και σπάσιμο. Το σύστημα των διχρωικών κατόπτρων που εγκαθίστανται στην έξοδο του *laser* παρέχει σχεδόν 100% φασματική καθαρότητα της εξόδου στο 213nm. Η πέμπτη αρμονική μπορεί να ληφθεί με ανάμιξη είτε της πρώτης και της τέταρτης αρμονικής είτε της δεύτερης και τρίτης αρμονικής που χρησιμοποιούμε και εμείς με τον κρύσταλλο ΧQIIN1 [33].

4.2.3.1 Σχηματικό Οπτικών

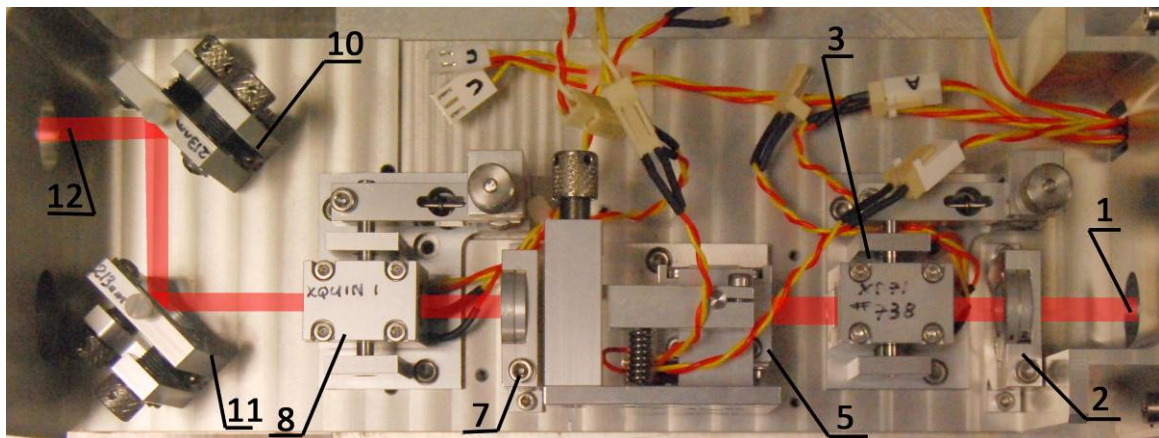
Στην Εικόνα 4.5, παρακάτω, φαίνεται η οπτική διάταξη του κρύσταλλου ΧQIIN1 και την άλλων απαραίτητων στοιχείων για την γέννηση της πέμπτης αρμονικής. Η κάτοψη, με το κάλυμμα να έχει αφαιρεθεί, παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.6. Τα ίδια στοιχεία φαίνονται στις ίδιες θέσεις και με τους ίδιους αριθμούς [33].

Η δεύτερη και τρίτη αρμονική κατευθύνονται μέσω του κρυστάλλου *BBO* που βρίσκεται στο ΧQIIN1 στα διχρωικά κάτοπτρα. Τα κάτοπτρα ανακλούν μόνο την πέμπτη αρμονική για να διαχωριστεί από τις υπολειπόμενες δεύτερη και τρίτη. Το πλακίδιο (7) αλλάζει την πόλωση των διαδιδόμενων μέσω αυτού αρμονικών για καλύτερο διαχωρισμό τους [33].



Εικόνα 4.5 Σχηματικό οπτικών για την 5^η αρμονική.

1. Εισερχόμενη δέσμη 1064nm
2. Πλακίδιο $\lambda/2$
3. Κρύσταλλος 2^{ης} αρμονικής (XD71 #738)
4. Δέσμη 2^{ης} αρμονικής $\lambda=532\text{nm}$
5. Κρύσταλλος 3^{ης} αρμονικής (XT17 #754)
6. Δέσμη 3^{ης} αρμονικής $\lambda=355\text{nm}$ και υπολείμματα 2^{ης} αρμονικής
7. Πλακίδιο multiwave
8. Κρύσταλλος 5^{ης} αρμονικής (XQUIN1)
9. Δέσμη 5^{ης} αρμονικής $\lambda=213\text{nm}$ και υπολείμματα 2^{ης} και 3^{ης} αρμονικής
10. Διχρωικό κάτοπτρο 5^{ης} αρμονικής
11. Διχρωικό κάτοπτρο 5^{ης} αρμονικής
12. Δέσμη 5^{ης} αρμονικής $\lambda=213\text{nm}$



Εικόνα 4.6 Κάτοψη του χώρου των οπτικών για την 5^η αρμονική [13].

4.2.3.2 Εγκατάσταση και Λειτουργία

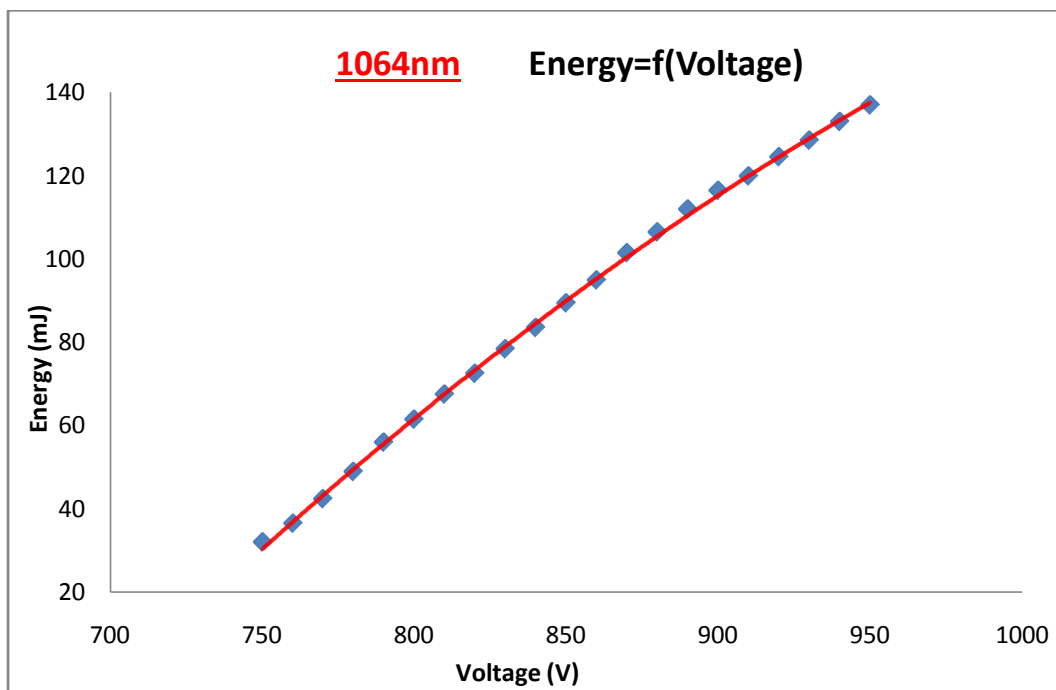
Για την γέννηση της πέμπτης αρμονικής πρέπει να μεγιστοποιήσουμε την έξοδο της δεύτερης και τρίτης αρμονικής πρώτα για να έχουμε την μεγαλύτερη δυνατή ενέργεια στην

έξοδο. Η εταιρία (*Litron*) για το συγκεκριμένο μοντέλο δίνει μέγιστες εντάσεις εξόδου για κάθε αρμονική που φαίνονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1 Ενέργεια εξόδου για κάθε αρμονική όπως δίνεται από την εταιρία [32].

Output Energy (mJ)	
1064nm	200
532nm	110
355nm	40
266nm	25
213nm	4

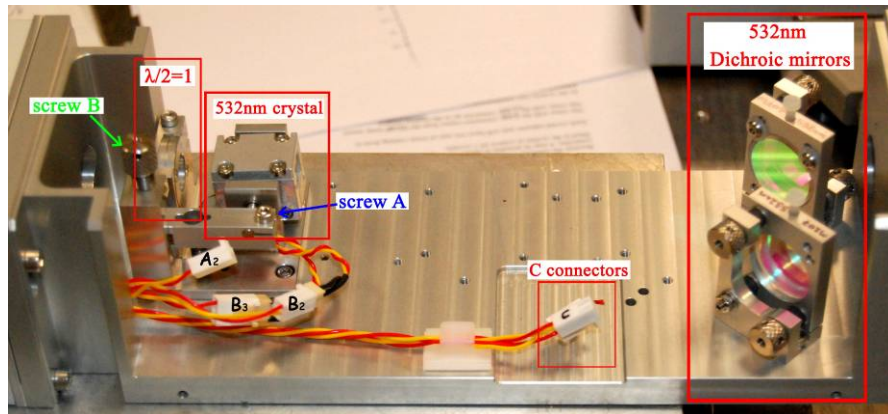
Πριν την τοποθέτηση του κουτιού για τη σύνδεση των οπτικών μετρήσαμε την ένταση της πρώτης αρμονικής σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση (Γράφημα 4.1). [Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για κάθε επόμενη αρμονική που προσθέταμε]. Η εφαρμοζόμενη τάση κυμαινόταν από 750V μέχρι 950V. Αποφύγαμε να φτάσουμε μέχρι την μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση του 1kV.



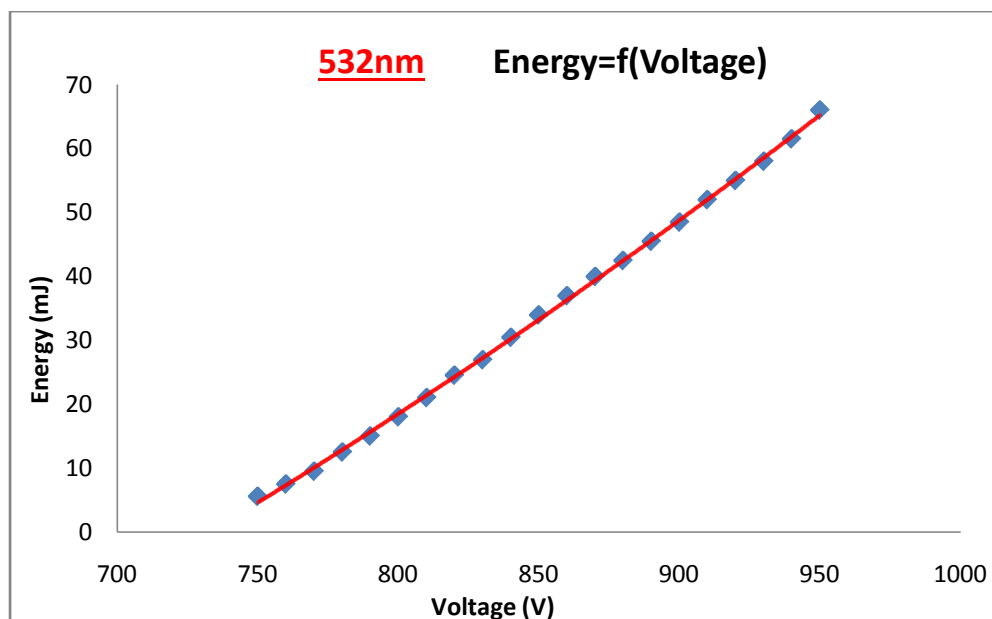
Γράφημα 4.1 Ενέργεια εξόδου της 1^{ης} αρμονικής σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση [13].

Το πρώτο βήμα είναι να τοποθετήσουμε το κουτί και τα κατάλληλα στοιχεία για την δεύτερη αρμονική ($\lambda=532\text{nm}$) όπως φαίνονται στην Εικόνα 4.7. Το πλακίδιο $\lambda/2$ (2) τοποθετήθηκε στην θέση 1 και στη συνέχεια βιδώθηκε στην κατάλληλη θέση ο κρύσταλλος XD71. Ο κρύσταλλος έχει δύο καλώδια, ένα για την τροφοδοσία του (*2 pin*) και ένα για τον

έλεγχο της θερμοκρασίας (3 pin). Το καλώδιο για την τροφοδοσία συνδέεται στο βύσμα B2 και αυτό για τον έλεγχο της θερμοκρασίας στο B3. Τέλος προσθέτουμε τα κατάλληλα διχρωικά κάτοπτρα (m207) για αποκοπή της υπολειπόμενης πρώτης αρμονικής. Βεβαιωνόμαστε ότι η βίδα A είναι σφιγμένη και με μικρές κινήσεις περιστρέφουμε τη βίδα B μέχρις ότου μεγιστοποιήσουμε την ένταση στην έξοδο. Η ένταση στην έξοδο σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση παρουσιάζεται στο Γράφημα 4.2 [13].



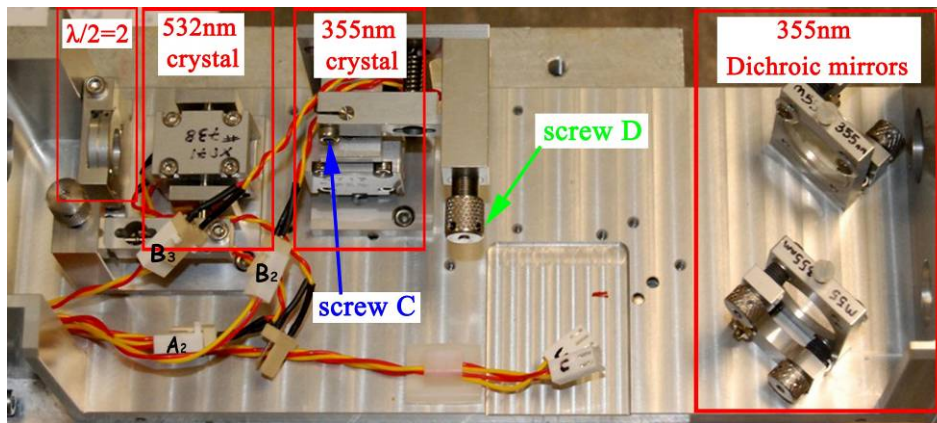
Εικόνα 4.7 Συνδεσμολογία οπτικών για τη 2^η αρμονική [13].



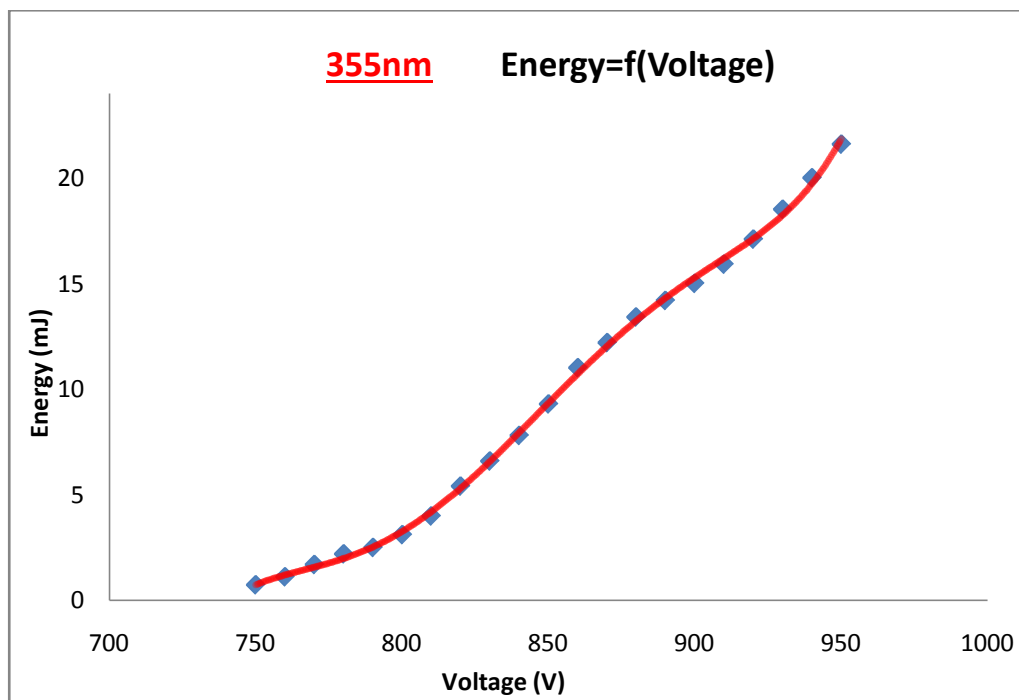
Γράφημα 4.2 Ενέργεια εξόδου της 2^{ης} αρμονικής σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση [13].

Στο δεύτερο βήμα αφαιρούμε τα διχρωικά κάτοπτρα της 2^{ης} αρμονικής και τοποθετούμε αυτά για την 3^η αρμονική (m55). Βιδώνουμε στην κατάλληλη θέση τον κρύσταλλο (XT17) για την 3^η αρμονική και βεβαιωνόμαστε ότι η βίδα C είναι σφιγμένη. Τοποθετούμε το πλακίδιο $\lambda/2$ στη θέση 2, την τροφοδοσία του κρυστάλλου XD71 στο

βύσμα A2, την τροφοδοσία του κρυστάλλου ΧΤ17 στο βύσμα B2 και το καλώδιο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του στο B3 (Εικόνα 4.8). Περιστρέφουμε την βίδα D μέχρις ότου να μεγιστοποιήσουμε την ένταση στην έξοδο. Η ένταση στην έξοδο σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση παρουσιάζεται στο Γράφημα 4.3 [13].



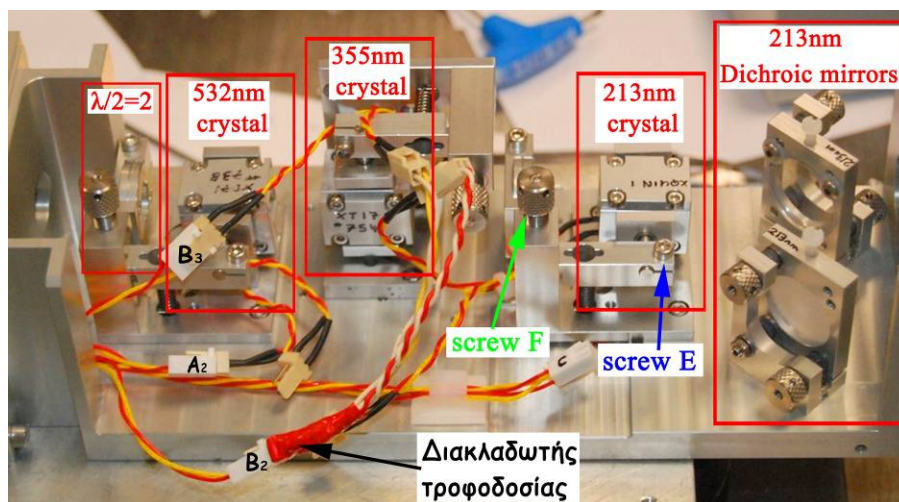
Εικόνα 4.8 Συνδεσμολογία οπτικών για την 3^η αρμονική [13].



Γράφημα 4.3 Ενέργεια εξόδου της 3^{ης} αρμονικής σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση [13].


Στο τελευταίο βήμα αφαιρούμε τα διχρωικά κάτοπτρα της 3^{ης} αρμονικής και τοποθετούμε αυτά της πέμπτης. Βιδώνουμε στις κατάλληλες θέσεις τον κρύσταλλο της 5^{ης} αρμονικής (ΧQUIN1), το πλακίδιο (7) και βεβαιωνόμαστε ότι η βίδα E είναι σφιγμένη. Το πρόβλημα που αντιμετωπίσαμε σε αυτό το σημείο ήταν η μη ύπαρξη δεύτερου εξωτερικού

ελεγκτή θερμοκρασίας ώστε όλοι οι κρύσταλλοι να βρίσκονται σε σταθερή θερμοκρασία 100°C. Κάθε κρύσταλλος έχει τοποθετημένα στο κέλυφος αλουμινίου που τον περιβάλλει μία αντίσταση MP915 50Ω [34] που θερμαίνει τον κρύσταλλο με την εφαρμοζόμενη τάση και ένα θερμοζεύγος Pt100 [35] για την μέτρηση της θερμοκρασίας. Με παρότρυνση της κατασκευάστριας εταιρίας παραλληλίσουμε την τάση του κρύσταλλου ΧΤ17, με κατασκευή κατάλληλου διακλαδωτή, ώστε να θερμαίνεται και ο ΧQUIN1. Τη θερμοκρασία του τελευταίου κρυστάλλου δεν μπορούμε να τη μετρήσουμε αλλά θεωρούμε ότι είναι αρκετά κοντά στην επιθυμητή (100 °C) καθώς η μέτρηση της γίνεται στο περίβλημα αλουμινίου του προηγούμενου και όχι απευθείας πάνω στον κρύσταλλο και όλα τα περιβλήματα είναι κατασκευασμένα από το ίδιο υλικό με τις ίδιες διαστάσεις. Έτσι στο βύσμα Β2 συνδέεται ο διακλαδωτής και πάνω του συνδέονται τα καλώδια τροφοδοσίας των κρυστάλλων ΧΤ17 και ΧQUIN1 (Εικόνα 4.9). Με μικρές περιστροφικές κινήσεις της βίδας F μεγιστοποιούμε την ένταση στην έξοδο, ενώ χρειάστηκε να περιστρέψουμε το πλακίδιο $\lambda/2$ (2) για τη μέγιστη ένταση. Η ένταση στην έξοδο σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση παρουσιάζεται στο Γράφημα 4.4.



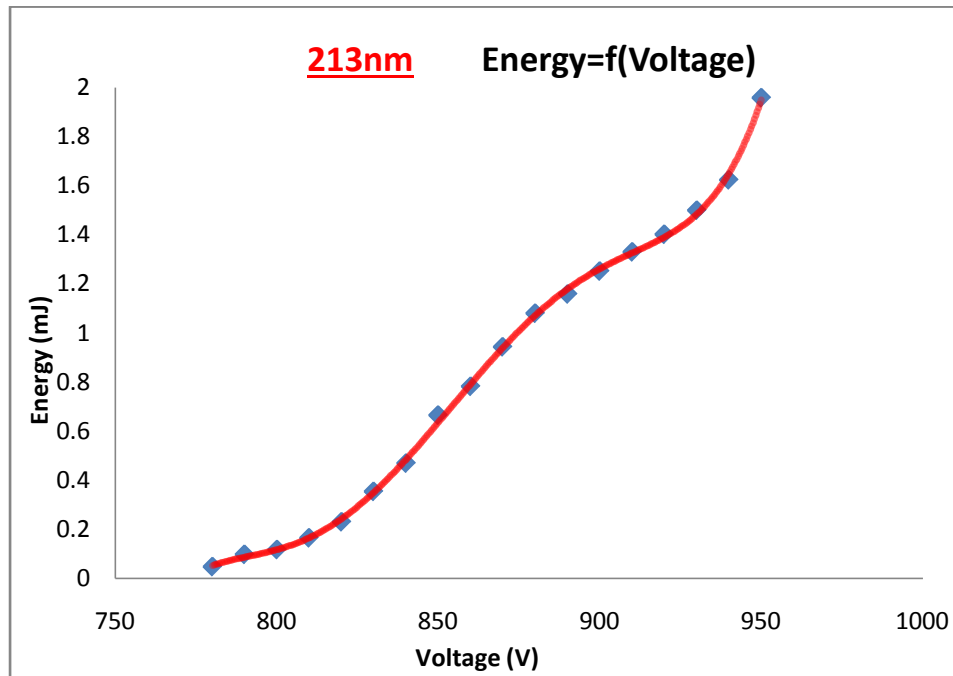
Εικόνα 4.9 Συνδεσμολογία οπτικών για την 5^η αρμονική [13].

Στην έξοδο έχουμε την 5^η αρμονική και υπολείμματα της 2^{ης}. Μετά από διαχωρισμό τους με φράγμα περίθλασης τοποθετήσαμε φασματόμετρο για την επιβεβαίωση των 2 μήκων κύματος που έχουμε στην έξοδο. Στην συνέχεια αφού



αποκόψαμε την 5^η αρμονική με αντικειμενοφόρο πλάκα μικροσκοπίου (το γυαλί απορροφά πλήρως την 5^η αρμονική) μετρήσαμε την ένταση της 2^{ης} που ήταν 50μW για ένταση δέσμης

1,8mJ. Η ένταση της 5^{ης} αρμονικής κατά τη διάρκεια λειτουργίας του *laser* έχει μικρές διακυμάνσεις που οφείλονται στη μη σταθερή θερμοκρασία του καθώς αυτή εξαρτάται από τις μετρήσεις του ΧΤ17 (λειτουργία *slave-master*).



Γράφημα 4.4 Ενέργεια εξόδου της 5^{ης} αρμονικής σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση [13].

4.2.4 Μονάδα Τροφοδοσίας

Την κεφαλή *laser*, το κέντρο ελέγχου και τον ελεγκτή θερμοκρασίας τροφοδοτεί η μονάδα τροφοδοσίας του συστήματος, η οποία λειτουργεί συνδεδεμένη σε δίκτυο ηλεκτροδότησης 110V-60Hz ή 230V-50Hz. Η μονάδα περιέχει έναν πυκνωτή φόρτισης και σταθεροποίησης της υψηλής τάσης, έναν οδηγό *Q-switch*, τους διακόπτες έναρξης λειτουργίας και τροφοδοσίας καθώς και τις λυχνίες λειτουργιών του συστήματος. Η τάση τροφοδοσίας του *laser* αναφέρεται στην τάση που εφαρμόζεται στις λυχνίες φλας (*flash lamps*). Στην πρόσοψη της μονάδας είναι τοποθετημένα βύσματα BNC για την μεταφορά εξωτερικών σημάτων «σκανδαλισμού». Τέλος στο εσωτερικό της, περιέχεται η αντλία ψύξης της λυχνίας και της ενεργού ράβδου και η δεξαμενή με το ψυκτικό υγρό [30].



4.2.5 Κέντρο Ελέγχου

Ο χειρισμός του συστήματος γίνεται από το κέντρο ελέγχου (*control panel*) το οποίο ελέγχει την αντλία ψύξης (*pump on*) και την ομαλή λειτουργία της, καθώς και το άνοιγμα του *laser* (*system on - system off*). Στο κέντρο ελέγχου επίσης είναι τοποθετημένοι οι διακόπτες ανοίγματος-κλεισίματος του διαφράγματος ασφαλείας του *laser* (*shutter open - closed*) και παύσης-έναρξης λειτουργίας της λυχνίας φλας. Τέλος είναι τοποθετημένες δύο άντυγες, α) για την ρύθμιση της τάσης λειτουργίας της λυχνίας φλας (*energy/volts*) από 400V μέχρι 1000V με βήμα 2V και β) για την ρύθμιση της συχνότητας λειτουργίας (*repetition rate*) από 1Hz μέχρι 10Hz με βήμα 0,05Hz [30].



4.2.6 Ελεγκτής Θερμοκρασίας

Ο ελεγκτής θερμοκρασίας τροφοδοτείται από τη μονάδα τροφοδοσίας και φροντίζει για τη σταθερή θερμοκρασία των κρυστάλλων. Μπορεί να μετρήσει την θερμοκρασία μέχρι και δύο κρυστάλλων δημιουργίας αρμονικών του *Nd:YAG* με τη βοήθεια των σημάτων από κατάλληλα τοποθετημένα θερμοζεύγη. Η επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας των κρυστάλλων μπορεί να ρυθμιστεί στην αρχή και να διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με αντιστάσεις τοποθετημένες στα περιβλήματα αλουμινίου των κρυστάλλων (*crystal ovens*) [30].



4.3 Εργαστηριακά Όργανα

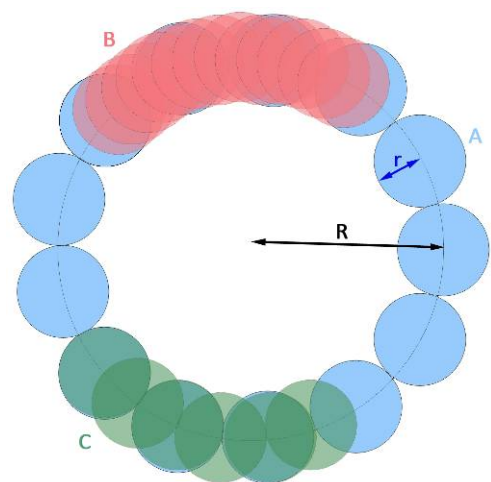
Τα εργαστηριακά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη καθαρισμού και συντήρησης των νομισμάτων παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους. Γίνεται αναφορά στα χαρακτηριστικά τους, στον τρόπο λειτουργίας τους και στον τρόπο που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία.

4.3.1 Ηλεκτρονική Περιστρεφόμενη Βάση 360°

Σε όλες τις διαδικασίες συντήρησης τα νομίσματα ήταν, κατά την ακτινοβόληση με laser, τοποθετημένα στην ηλεκτρονική περιστρεφόμενη βάση που η κατασκευή της περιγράφηκε στην §2.1. Έτσι είχαμε τη δυνατότητα να πραγματοποιούμε κύκλους με συνεχόμενα spot της δέσμης και τελικά να σαρώνουμε την επιθυμητή περιοχή.

Η βάση έχει τη δυνατότητα επιλογής ανάμεσα σε δύο λειτουργίες, τη συνεχή και τη βηματική. Στη συνεχή λειτουργία η βάση περιστρέφεται συνεχώς με γωνιακή ταχύτητα $\omega = \theta/t$, όπου η γωνία θ μετρήθηκε με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μετρητή γωνίας και του μοιρογνωμονίου που είναι τοποθετημένο στην πρόσοψη, και ο χρόνος με τη βοήθεια λογισμικού χρονομέτρου ακριβείας σε επιτραπέζιο ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η συνεχής λειτουργία προτιμάται όταν έχουμε υψηλή πυκνότητα ενέργειας της δέσμης για τον καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας καθαρισμού και την αποφυγή καταστροφής του υποστρώματος. Στη βηματική λειτουργία η βάση παραμένει σταθερή για κάποιο χρονικό διάστημα που έχει επιλέξει ο χρήστης και στη συνέχεια περιστρέφεται, κάνοντας ένα βήμα. Το βήμα αυτό μπορεί να ρυθμιστεί ανάλογα με την γωνιακή ταχύτητα αλλά και τον χρόνο περιστροφής της βάσης. Έτσι με τη συγκεκριμένη λειτουργία μπορεί ένα σημείο του νομίσματος να δεχτεί αρκετούς παλμούς, ανάλογα με τον χρόνο παραμονής (t_{off}) και τη συχνότητα λειτουργίας και τελικά να σαρώσουμε έναν κύκλο με τέτοια σημεία. Η βηματική λειτουργία προτιμάται για μικρές πυκνότητες ενέργειας της δέσμης αλλά και όταν υπάρχει μεγάλη συσσώρευση επικαθίσεων και έντονης διάβρωσης.

Ένα σημαντικό σημείο που χρειάζεται προσοχή είναι η επικάλυψη των spots κατά τη διαδικασία καθαρισμού. Ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής της βάσης, της συχνότητας λειτουργίας, της ακτίνας του κύκλου (R) και της ακτίνας του spot, μπορούμε να μεταβάλουμε το ποσοστό επικάλυψης των spots από 0% έως και 100%. Έτσι με τις προσεκτικές μετρήσεις των κατάλληλων ποσοτήτων μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό επικάλυψης και τελικά τον αριθμό των παλμών που δέχτηκε



κάθε σημείο. Στη διπλανή εικόνα παρατηρούμε τρία διαφορετικά ποσοστά επικάλυψης: Α) καθόλου επικάλυψη (γαλάζιοι κύκλοι), Β) 50% επικάλυψη (πράσινοι κύκλοι) και C) αρκετά μεγαλύτερη επικάλυψη.

4.3.2 Ενεργόμετρο

Το ενεργόμετρο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση ενέργειας που προέρχεται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αποτελείται από έναν πυροηλεκτρικό ανιχνευτή (*Ophir PE50-DIF-C*), που ανήκει στην κατηγορία των θερμικών ανιχνευτών και από τον φορητό υπολογιστή της ενέργειας (*Ophir Nova*). Η κεφαλή αποτελείται από έναν πυροηλεκτρικό κρύσταλλο που διαστέλλεται όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία του και οι σχετικές αποστάσεις των ιόντων μεταβάλλονται. Το κάθε ιόν μετατοπίζεται και μεταβάλλει την πόλωση του υλικού. Το φαινόμενο κατά το οποίο μια θερμοκρασιακή μεταβολή δT προκαλεί μία μεταβολή δP στην πόλωση του κρυστάλλου ονομάζεται πυροηλεκτρισμός. Έτσι ο πυροηλεκτρικός κρύσταλλος παρουσιάζει αυθόρμητη ηλεκτρική πόλωση όταν εκτίθεται στη θερμότητα που παράγεται από την απορροφημένη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που προσπίπτει σε αυτόν. Η πόλωση μετριέται ως διαφορά τάσης σε δύο ηλεκτρόδια, τα οποία είναι συνδεδεμένα με τον κρύσταλλο, η οποία είναι ανάλογη με το επίπεδο ενέργειας του *laser* που απορροφάται [11]. Η τάση μεταφέρεται μέσω καλωδίου στον υπολογιστή του ενεργομέτρου που είναι βαθμονομημένος για κάθε μήκος κύματος. Είναι απαραίτητο πριν από κάθε μέτρηση να έχουμε προεπιλέξει το μήκος κύματος της δέσμης που θέλουμε να μετρήσουμε ώστε να γίνεται η σωστή μετατροπή του σήματος από τον πυροηλεκτρικό κρύσταλλο σε ενέργεια, γιατί ο κρύσταλλος δεν απορροφά το ίδιο σε όλα τα μήκη κύματος. Το ενεργόμετρο που είχαμε στην διάθεση μας είχε επιπλέον δυνατότητες για τη μέτρηση της ισχύος της δέσμης και τη συχνότητα λειτουργίας του *laser* [36, 37].



4.4 Αναλυτικές Τεχνικές

Η φύση των βασικών μετάλλων των νομισμάτων, τα προϊόντα διάβρωσης και οι εναποθέσεις στην επιφάνειά τους έπρεπε να ταυτοποιηθούν. Αυτό επιτεύχθηκε με την βοήθεια της οπτικής μικροσκοπίας, της ανάλυσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και με ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).

Η χρήση αναλυτικών και διαγνωστικών μεθόδων πριν και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας συντήρησης ήταν επιβεβλημένη για τον έλεγχο της διαδικασίας. Η ανάλυση της χημικής σύστασης του κράματος των νομισμάτων και της μεταλλικής δομής τους, καθώς και των προϊόντων διάβρωσης μας έδωσαν πολύτιμες πληροφορίες για την αποτελεσματικότητα των εφαρμοζόμενων μεθόδων συντήρησης. Ο έλεγχος της μορφολογίας και της δομής των νομισμάτων πριν και μετά τον καθαρισμό πραγματοποιήθηκε με μεθόδους χαρακτηρισμού, όπως η Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίων (*Scanning Electron Microscopy - SEM*)-EDS και Περίθλαση Ακτίνων Χ (*X-Ray Diffraction - XRD*). Οι παραπάνω μέθοδοι χαρακτηρισμού και ανάλυσης μπορούν να θεωρηθούν μη καταστρεπτικές για τα νομίσματα. Με αυτές τις τεχνικές έγινε εφικτό να χαρακτηριστούν πριν και μετά τον καθαρισμό ή σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης, των επικαθίσεων και η αλλαγή της σύστασης και της δομής της επιφάνειας των νομισμάτων για κάθε χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος ξεχωριστά.

4.4.1 Οπτικό Μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω ανακλώμενου (διαφανή-αδιαφανή αντικείμενα) είτε μέσω διερχόμενου, από τα προς παρατήρηση αντικείμενα, φωτός (αδιαφανή αντικείμενα). Το αντικείμενο τοποθετείται πολύ κοντά σε ένα συγκλίνοντα φακό (τον αντικειμενικό φακό), πολύ μικρής εστιακής απόστασης, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλο του. Το είδωλο αυτό μεγεθύνεται από έναν άλλο συγκλίνοντα φακό (προσοφθάλμιο φακό), ο οποίος σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι που βρίσκεται ανάμεσα στην ελάχιστη και μέγιστη απόσταση ευκρινούς όρασης. Το μάτι παρατηρεί το είδωλο αυτό. Η εστίαση

γίνεται με μετακίνηση του όλου οπτικού συστήματος ως προς το παρατηρούμενο αντικείμενο, μέχρι να επιτευχθεί εστίαση για ευκρινή παρατήρηση [38].

Στο εργαστήριο είχαμε στη διάθεσή μας το οπτικό μικροσκόπιο της εικόνας (*Motic B1*) που ήταν εφοδιασμένο με *CCD camera*, στη θέση του προσοφθάλμιου φακού, για την “live” απεικόνιση του δείγματος σε οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή. Ο Η/Υ ήταν εφοδιασμένος με κατάλληλο λογισμικό για την καταγραφή εικόνων και βίντεο, χαμηλής ποιότητας, αλλά και την επεξεργασία αυτών. Το μικροσκόπιο αυτό έδωσε σε γενικές γραμμές πληροφορίες για τη δομή της επιφάνειας και τη διάβρωση των νομισμάτων, αλλά και τον επιτόπου έλεγχο της επίδρασης καθαρισμού στα νομίσματα μετά από κάθε ακτινοβολία με laser κάποιας περιοχής.



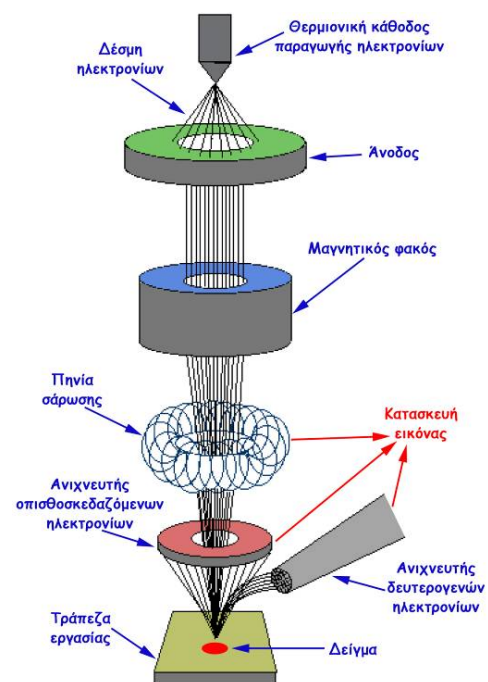
Οι φωτογραφίες για την τεκμηρίωση και παρουσίαση των αποτελεσμάτων καθαρισμού, αλλά και ο ακριβέστερος έλεγχος των αποτελεσμάτων ακτινοβολίας έγιναν με μικροσκόπιο (*Leitz SM-LUX*) στο σπίτι μετά από κατάλληλες προσθήκες σε αυτό (παρουσίαση κατασκευής στην §2.3).

4.4.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (*SEM*) - *EDS*

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2μm. Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να πετύχει πολύ μεγαλύτερη μεγέθυνση από το οπτικό μικροσκόπιο, αφού τα ηλεκτρόνια έχουν μήκος κύματος περίπου 10000 φορές μικρότερο από το ορατό φως και έτσι είναι εφικτή μεγέθυνση μέχρι και 1000000x [39].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια

λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια [40]. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης παράγονται θερμιοτικά από θερμαινόμενη κάθοδο και στη συνέχεια επιταχύνονται από τη διαφορά δυναμικού της καθόδου με την άνοδο. Έτσι η δέσμη αποκτά ενέργεια που κυμαίνεται από 0,2keV μέχρι 40keV, ενώ κατευθύνεται και εστιάζεται από ηλεκτρονικούς φακούς. Οι φακοί αποτελούνται από πηνία που παράγουν μαγνητικό πεδίο και κατευθύνουν τη δέσμη ηλεκτρονίων εξαιτίας της αναπτυσσόμενης δύναμης *Lorentz*. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (*secondary*) και οπισθοσκεδαζόμενα (*backscattered*) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδράσουν με το δείγμα, χάνουν ενέργεια από σκεδάσεις και απορροφήσεις καθώς εισχωρούν στο εσωτερικό του, σε βάθος 100nm με 5μm από την επιφάνειά του. Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από την ενέργεια της δέσμης και την πυκνότητα (ατομικό αριθμό) του υλικού. Τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα δευτερογενή και η ακτινοβολία μπορούν να μετρηθούν από κατάλληλους ανιχνευτές και μετά την επεξεργασία των σημάτων από κατάλληλο λογισμικό να παραχθούν εικόνες στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή [41].



Εικόνα 4.10 Σχεδιάγραμμα λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Το *SEM* μπορεί να παράγει εικόνες της επιφάνειας του δείγματος πολύ υψηλής ευκρίνειας, αποκαλύπτοντας λεπτομέρειες σε μέγεθος μικρότερο από 1nm. Λόγω της πολύ στενής δέσμης ηλεκτρονίων, τα μικρογραφήματα του *SEM* έχουν μεγάλο βάθος πεδίου που δημιουργεί μια χαρακτηριστική τρισδιάστατη απεικόνιση, χρήσιμη για την κατανόηση της δομής της επιφάνειας του δείγματος. Είναι δυνατόν ένα ευρύ φάσμα από μεγεθύνσεις, από 10x μέχρι 1000000x. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από την ανάκλαση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος, μέσω ελαστικής σκέδασης και

συχνά χρησιμοποιούνται στο SEM μαζί με τα φάσματα από τις χαρακτηριστικές ακτίνες X. Επειδή η ένταση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων συνδέεται άμεσα με τον ατομικό αριθμό του δείγματος, οι εικόνες που προέρχονται από αυτά τα ηλεκτρόνια μπορούν να παράσχουν πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των διαφόρων στοιχείων στο δείγμα. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X εκπέμπονται όταν η δέσμη ηλεκτρονίων αφαιρεί ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στοιβάδας από άτομο του δείγματος, με αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο μεγαλύτερης ενέργειας να συμπληρώσει τη στοιβάδα απελευθερώνοντας ενέργεια. Αυτές οι χαρακτηριστικές ακτίνες X χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση και την ποσοστιαία μέτρηση της σύστασης του δείγματος [42].

Η Φασματοσκοπία Ενέργειας - Διασποράς των ακτίνων X (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS*) είναι μία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση ενός δείγματος. Είναι μία παραλλαγή της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X, η οποία βασίζεται στην έρευνα ενός δείγματος μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης, αναλύοντας τις ακτίνες X που εκπέμπονται από το υλικό σαν αποτέλεσμα του βομβαρδισμού του με φορτισμένα σωματίδια. Οι ικανότητες χαρακτηρισμού της μεθόδου οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στη θεμελιώδη αρχή ότι κάθε στοιχείο έχει μία μοναδική ατομική δομή που επιτρέπει μοναδικό σύνολο κορυφών στο φάσμα των εκπεμπόμενων ακτίνων X [43].

Για τη χημική ανάλυση στα πειράματα που κάναμε χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL6380LV της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. που είχε ενσωματωμένο το σύστημα EDS. Το συγκεκριμένο σύστημα εκμεταλλεύεται την υψηλής ενέργειας εκπεμπόμενη ακτινοβολία ηλεκτρονίων του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η προσπίπτουσα στο δείγμα δέσμη μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τις εσωτερικές στοιβάδες, απομακρύνοντας το, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας οπής. Ένα ηλεκτρόνιο από τις εξωτερικές στοιβάδες, οι οποίες έχουν μεγαλύτερη ενέργεια μπορεί να μεταβεί στη θέση της οπής και έτσι να δημιουργηθεί χαρακτηριστική ακτίνα X ενέργειας όσο η διαφορά ενεργειών των δύο στοιβάδων. Ο αριθμός και η ενέργεια των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα μπορεί να μετρηθεί με ένα φασματόμετρο διασποράς ενέργειας. Δεδομένου ότι η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική της διαφοράς ενέργειας μεταξύ των στοιβάδων και της ατομικής δομής του

στοιχείου από το οποίο εκπέμπονται, είναι δυνατή η στοιχειακή σύνθεση του δείγματος που αναλύεται [44].



Εικόνα 4.11 Φωτογραφία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου FEI Nova NanoSEM 230 που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματά μας.

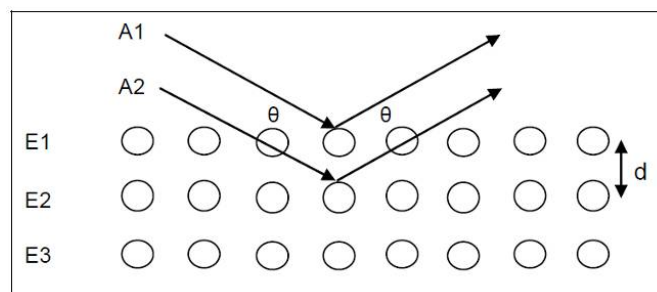
4.4.3 Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

Η μέθοδος περίθλασης των ακτίνων Χ χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων και διαφόρων γεωλογικών υλικών. Είναι επίσης χρήσιμη όσον αφορά στον προσδιορισμό της αναλογίας διαφόρων κραμάτων που βρίσκονται σε κάποιο δείγμα [45].

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ στους κρυστάλλους του δείγματος οφείλεται στην αλληλεπίδραση τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων Χ. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες-Χ είναι μεταξύ άλλων ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων Χ με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας α) ίδιας συχνότητας όπως της πρωτογενούς ακτινοβολίας και β) μικρότερης συχνότητας σε σχέση με την πρωτογενή ακτινοβολία, ως συνεπακόλουθο αλμάτων από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες. Η περίθλαση των ακτίνων Χ πάνω στους κρυστάλλους ερμηνεύεται ως ανάκλαση ακτίνων Χ οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε

πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρείται ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d . Η ανάκλαση στην προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, στο ότι λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης η προσπίπτουσα στον κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων X διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν απορροφηθεί [45].

Θεωρώντας ότι παράλληλες ακτίνες X (A_1, A_2) προσπίπτουν υπό γωνία θ πάνω σε ομάδα ισαπεχόντων κατά απόσταση d και παράλληλων μεταξύ τους πλεγματικών επιπέδων (E_1, E_2, E_3), παρατηρείται ότι κατά την ανάκλαση αποκτούν μία διαφορά πορείας (Εικόνα 4.12).



Εικόνα 4.12 Ανάκλαση ακτίνων X από πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου [46].

Μετρώντας τη διαφορά αυτή με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων X , προκύπτει η εξίσωση $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$, γνωστή ως εξίσωση του *Bragg*. Για κάθε ακέραιο αριθμό n προκύπτει κατά την ανάκλαση θετική συμβολή των ακτίνων X . Όταν το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι σταθερό (μονοχρωματική ακτινοβολία), είναι δυνατό να προσδιοριστεί η απόσταση d υπολογίζοντας τη γωνία θ στην οποία εμφανίζεται η θετική συμβολή [46].

Οι ακτίνες X παράγονται μέσω επιτάχυνσης ηλεκτρονίων από δυναμικό τάξης μεγέθους των δεκάδων χιλιάδων βολτ και πρόσπτωσή τους σε στόχο, ο οποίος αποτελείται από μεταλλικό υλικό σχετικά μεγάλου ατομικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο στόχο χάνουν σταδιακά την ενέργειά τους, εφόσον υφίστανται επιβράδυνση από τα άτομα του υλικού του στόχου. Η ενέργεια που αποδίδουν στα άτομα του στόχου είναι αρκετή για να διεγείρει και ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση αυτών των στοιβάδων με ηλεκτρόνια από υψηλότερη στάθμη και έτσι παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες X . Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ειδικό υποδοχέα (δειγματοφορέα), ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα

στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων Χ. Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min , ώστε ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων Χ της λυχνίας. Η δέσμη των ακτίνων που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή σε διάφορες γωνίες και αναλύεται δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτυπώνεται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή. Με την βοήθεια της βάσης δεδομένων που είναι εφοδιασμένος ο ηλεκτρονικός υπολογιστής μπορεί να γίνει ταυτοποίηση του κράματος του δείγματος και των επικολλημένων υλικών πάνω σε αυτό. Με μετρήσεις πριν και μετά την ακτινοβολή με *laser* του δείγματος, μπορούμε να διαπιστώσουμε το ποσοστό αφαίρεσης των επικολλημένων υλικών και το αν έχει αφαιρεθεί μέρος της επιφάνειας του νομίσματος [46].



Εικόνα 4.13 Φωτογραφία του XRD X'Pert PRO PANalytical που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας.

Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο του τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. με XRD το X'Pert PRO PANalytical και η ανάλυση έγινε με το λογισμικό X'Pert HighScore.

Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο του τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. με XRD το X'Pert PRO PANalytical και η ανάλυση έγινε με το λογισμικό X'Pert HighScore.

4.4.4 Προφιλόμετρο

Η προφίλομετρία χωρίζεται σε δύο κύριες κατηγορίες: α) προφίλομετρία επαφής (*Contact Profilometry*) και β) οπτική προφίλομετρία (*Non-Contact Profilometry*). Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν όλα τα όργανα που μετράνε προφίλ επιφανειών με αναγκασία την επαφή με το δείγμα. Κύριος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι τα προφιλόμετρα

τύπου “Stylus” και στην ίδια κατηγορία ανήκει και το Dektak 150 της Veeco που χρησιμοποιήσαμε για τις μετρήσεις μας.

Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική τράπεζα εργασίας που είναι εφοδιασμένη με δύο βηματικούς κινητήρες για τη μετακίνηση της στους δύο άξονες του επιπέδου, ενώ υπάρχει και η δυνατότητα χειροκίνητης περιστροφής και ρύθμισης της κλίσης της τράπεζας. Το προφίλ μετράται με τη χρήση μιας γραφίδας με διαμαντένια μύτη “Stylus tip” που σέρνεται πάνω στο δείγμα για προεπιλεγμένη απόσταση. Η τράπεζα μετακινεί με ακρίβεια το δείγμα κάτω από τη γραφίδα, σύμφωνα με τις προγραμματισμένες από τον χρήστη ρυθμίσεις για την ταχύτητα, μήκος σάρωσης και δύναμη της γραφίδας. Η γραφίδα συνδέεται με έναν γραμμικό μεταβλητό διαφορικό μετασχηματιστή (*Linear Variable Differential Transformer*), ο οποίος παράγει και επεξεργάζεται τα ηλεκτρικά σήματα που αντιστοιχούν στις υψομετρικές διαφορές της επιφάνειας. Το σήμα μετατρέπεται σε ψηφιακή μορφή και αποθηκεύεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για απεικόνιση και επεξεργασία, ενώ η διαδικασία της μέτρησης, με τη βοήθεια κάμερας, φαίνεται στην οθόνη. Έτσι προσδιορίζεται μία γραμμή - προφίλ του δείγματος και στη συνέχεια η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί για μια ολόκληρη περιοχή [47]. Η ακρίβεια αυτής της μεθόδου προφίλομετρίας θεωρείται κοντά στα 10\AA για τις κατακόρυφες μετακινήσεις [38].

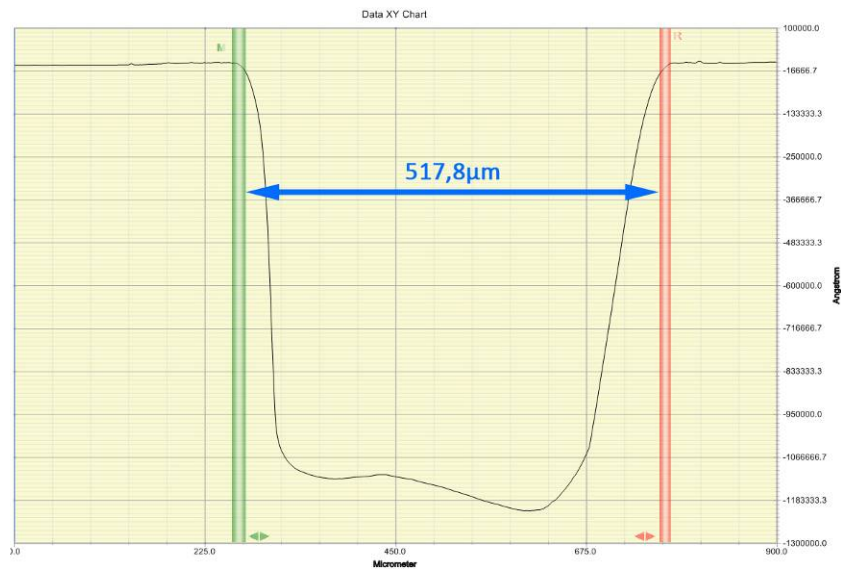


Εικόνα 4.14 Φωτογραφία του προφίλομετρου Veeco Dektak 150 που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας.

Εμείς χρησιμοποιήσαμε την προφίλομετρία για τη μέτρηση χρήσιμων αποστάσεων σε *spot* του *laser* πάνω σε πολυμερή υλικά (*PMMA*) για να υπολογιστεί στη συνέχεια η πυκνότητα ενέργειας της δέσμης (Εικόνα 4.15). Τα *spots* ήταν αρκετά μικρά και κάθε άλλη μέθοδος μέτρησης (όπως το βαθμονομημένο μικροσκόπιο) θα ήταν αρκετά ανακριβής.

Τέλος έγιναν προσπάθειες για μελέτη του προφίλ των ήδη ακτινοβολημένων νομισμάτων με *laser*, όμως η μικρή διάμετρος της μύτης της ακίδας ($6\mu\text{m}$) κατέστησαν

αδύνατο κάτι τέτοιο εξαιτίας του έντονου ανάγλυφου αλλά και των προϋπαρχόντων μηχανικών καταπονήσεών τους.



Εικόνα 4.15 Γράφημα από το λογισμικό του προφιλόμετρου για τη μέτρηση της διαμέτρου του spot της δέσμης Laser.

Κεφάλαιο **5**

Πειραματικά Αποτελέσματα

Εισαγωγή

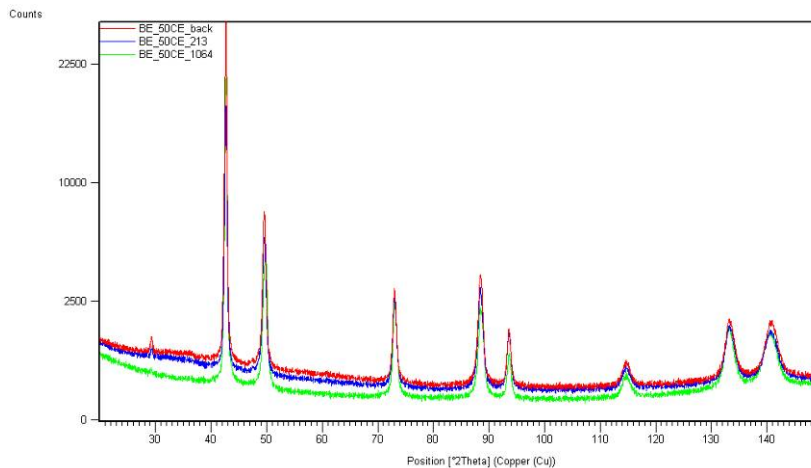
Ο στόχος της πειραματικής διαδικασίας ήταν να μελετηθεί η συντήρηση (καθαρισμός) νομισμάτων, διαφόρων χρονολογικών περιόδων και διαφορετικής σύστασης, με χρήση ακτινοβολίας *laser* στο υπεριώδες ($\lambda=213\text{nm}$) και στο υπέρυθρο ($\lambda=1064\text{nm}$). Για το σκοπό αυτό, επιλέχθηκαν 9 νομίσματα από αυτά που διέθετε η ερευνητική ομάδα «Ανάπτυξη *Laser* και Εφαρμογές τους» του Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π., με χρονολογίες κυκλοφορίας από 1799 μ.Χ. μέχρι 1984 μ.Χ. και 8 νεότερα νομίσματα από την προσωπική συλλογή του γράφοντα με χρονολογίες κυκλοφορίας από 1963 μ.Χ. μέχρι 2002 μ.Χ. Τα νομίσματα αυτά αποτελούνται από κράματα διαφορετικής σύστασης, διαφορετικού τύπου διάβρωση, με ή χωρίς εναποθέσεις. Στην εργασία παρουσιάζονται οι μέθοδοι καθαρισμού και τα αποτελέσματα σε 12 (6 και 6 αντίστοιχα) πιο αντιπροσωπευτικά νομίσματα.

Οι δοκιμές καθαρισμού με τα δύο διαφορετικά μήκη κύματος, εφαρμόστηκαν σε διάφορες περιοχές του ίδιου νομίσματος, ώστε να υπάρχουν συγκριτικά αποτελέσματα, και παρουσιάζονται σε πίνακες που περιέχουν στοιχεία για τις περιοχές δοκιμών, τις συνθήκες καθαρισμού με *laser* και σχόλια για τον καθαρισμό. Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική περιστρεφόμενη βάση η οποία μαζί με το σύστημα *laser* δημιούργησε ένα μικροσταθμό καθαρισμού νομισμάτων. Τέλος για κάθε νόμισμα παρουσιάζονται εικόνες από οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και γραφήματα από το σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης με φασματομέτρο ακτίνων Χ διασπαρμένης ενέργειας (*EDS*) που έδωσαν σημαντικές πληροφορίες για τα αποτελέσματα των καθαρισμών.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ποιοτικές και ποσοτικές μικροανάλυσεις με το *EDS* έγιναν από την υποψήφια διδάκτορα Νίκη Αντωνοπούλου-Αθήρα σε συνεργασία με τον Επίκουρο Καθηγητή Ηλία Χατζηθεοδωρίδη της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Αποτελούν δε, μέρος της έρευνας που την ίδια περίοδο εκπονεί για τη διδακτορική της διατριβή.

Τέλος, πρέπει να προσθέσω ότι σε όλα τα νομίσματα έγιναν μετρήσεις με περίθλαση ακτίνων Χ σε περιοχή που δεν είχε ακτινοβοληθεί με δέσμη *laser*, αλλά και σε περιοχές που είχαν ακτινοβοληθεί με τις δύο διαφορετικές αρμονικές του *Nd:YAG laser*. Οι μετρήσεις αυτές δεν έδωσαν κάποια χρήσιμη πληροφορία επειδή δεν υπήρχε μεγάλη

διακριτική ικανότητα του XRD και η έκταση της ακτινοβολημένης περιοχής ήταν αρκετά μικρή. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τα φάσματα από τις ακτινοβολημένες περιοχές κάθε νομίσματος να ταυτίζονται με αυτά από τις περιοχές που δεν είχε εφαρμοστεί κάποια μέθοδος καθαρισμού (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1 Γράφημα περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) για το νόμισμα BE_50CE. Απεικονίζονται οι καμπύλες για τις ακτινοβολημένες και μη περιοχές.

5.1 Νεότερα Νομίσματα (προσωπικής συλλογής)

Τα νεότερα νομίσματα που επιλέχθηκαν για τη μελέτη των μεθόδων καθαρισμού με *laser* και των κατάλληλων συνθηκών είναι μέρος της προσωπικής συλλογής του γράφοντα. Έγιναν δοκιμές με την πρώτη αρμονική του *Nd:YAG laser* ($\lambda=1064\text{nm}$) σε ξηρές και υγρές συνθήκες (κατάβρεξη με απιονισμένο νερό για την αποφυγή δημιουργίας θερμικών αποτελεσμάτων) και με την πέμπτη αρμονική του ίδιου *laser* ($\lambda=213\text{nm}$) μόνο σε ξηρές συνθήκες.

5.1.1 Νόμισμα Λ_20 {KM#79}

Στις δύο όψεις του νομίσματος πραγματοποιήθηκαν σαρώσεις με τα δύο μήκη κύματος στις περιοχές που φαίνονται στις Εικόνες 5.1.1.1α,β σχηματίζοντας κύκλους με διαφορετικές συνθήκες καθαρισμού. Στη συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες από οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επιλεγμένων περιοχών, καθώς και γραφήματα από EDS με τη χημική ανάλυση των ακτινοβολημένων περιοχών για τις δύο αρμονικές του *Nd:YAG* που χρησιμοποιήσαμε αλλά και της περιοχής που δεν έχει ακτινοβοληθεί.

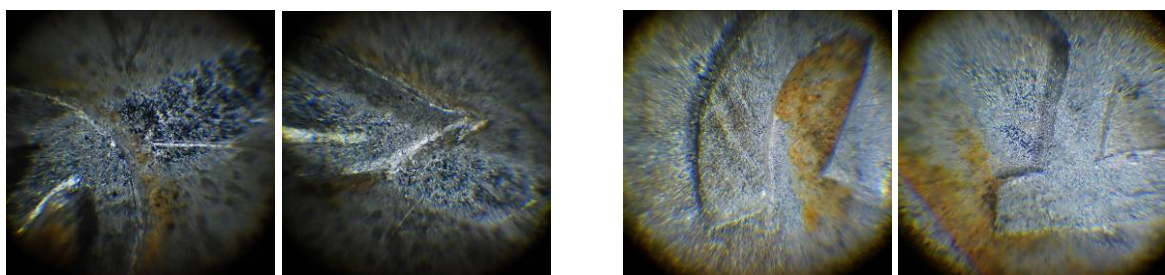


Εικόνα 5.1.1.1 Φωτογραφία του νομίσματος Λ_20 μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

Συνολικά το νόμισμα Λ_20 ακτινοβολήθηκε με επτά διαφορετικές συνθήκες με την πέμπτη αρμονική και με τέσσερις διαφορετικές συνθήκες με την πρώτη αρμονική (Εικ.5.1.1.1). Οι δύο επιφάνειες, πριν την ακτινοβολήση, παρουσίαζαν θόλωση εξαιτίας των οξειδίων που είχαν δημιουργηθεί, στις πτυχώσεις του ανάγλυφου υπήρχαν επικαθίσεις εδάφους (Si, Mg, K) και οξείδια του σιδήρου που προέρχονται από μεταλλικά αντικείμενα πιθανόν να ήρθαν σε επαφή (Εικ.5.1.1.4.α).

Πίνακας 5.1.1 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολήση του νομίσματος Λ_20 με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο*	Συνθήκες
213nm	F ¹⁰	0,58	9	Συνεχής ² -Ξηρές
	G ¹⁰		18	Συνεχής ³ -Ξηρές
1064nm	C ³	0,91	6	Συνεχής ¹ -Ξηρές
	D ³		3	Συνεχής ¹ -Υγρές



Εικόνα 5.1.1.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο (x100) του νομίσματος Λ_20 μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα F, (β) πείραμα G, (γ) πείραμα C, (δ) πείραμα D.

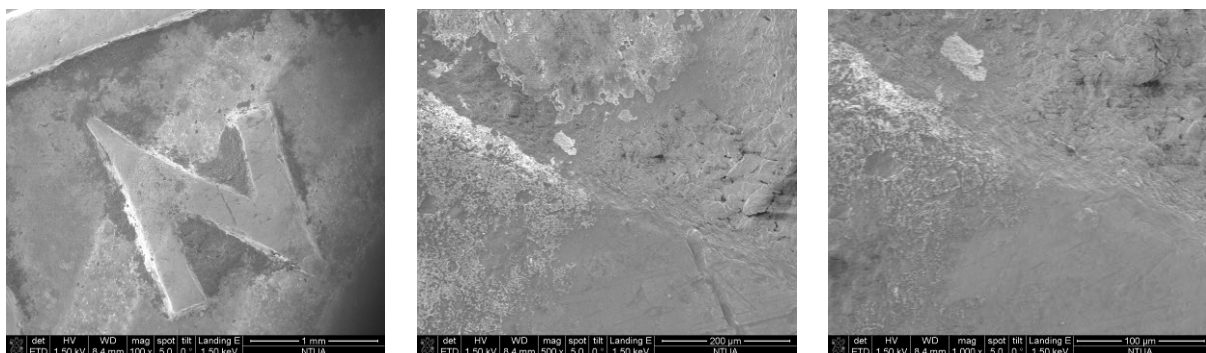
* Ο τρόπος υπολογισμού των παλμών ανά σημείο «στάσης» της ηλεκτρονικής περιστρεφόμενης βάσης περιγράφεται στο Παράρτημα της εργασίας αναλυτικά.

⇒ Ο εκθέτης στη λέξη «Συνεχής» φανερώνει το πλήθος των περιστροφών.

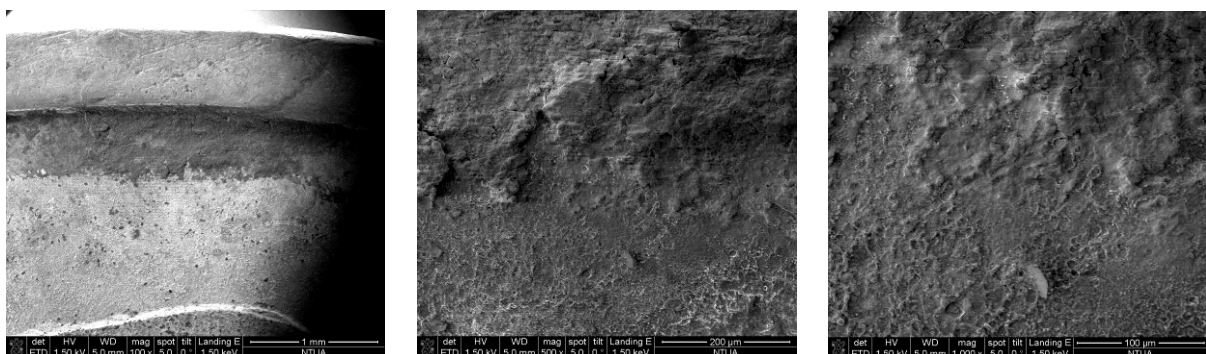
⇒ Ο εκθέτης στο όνομα του πειράματος αντιστοιχεί στη χρησιμοποιούμενη συχνότητα σε Hz.

Από τα δύο πειράματα ακτινοβόλησης με την πρώτη αρμονική ($\lambda=1064\text{nm}$) που παρουσιάσαμε, καλύτερα αποτελέσματα έχουμε στο πείραμα D. Στο πείραμα C, είχαμε μεγάλη απομάκρυνση των στερεών επικαθίσεων, όμως παρατηρούμε τη δημιουργία καφέ-κόκκινων κηλίδων σε όλο το εύρος της ακτινοβόλησης και η επιφάνεια παραμένει θαμπή. Η χρήση μεγαλύτερης πυκνότητας ενέργειας σε συνδυασμό με το μεγαλύτερο πλήθος παλμών και των ξηρών συνθηκών καθαρισμού είχε ως αποτέλεσμα την εμφανή ζημιά του νομίσματος, όπως οι αλλαγές στο χρώμα και στην υφή της επιφάνειας, αλλαγές στις οπτικές και θερμικές ιδιότητες, ή περαιτέρω οξείδωση [48].

Στο πείραμα D οι αλλοιώσεις αυτές είναι αρκετά λιγότερες εξαιτίας της ακτινοβόλησης με λιγότερους παλμούς αλλά και στη χρήση υγρών συνθηκών, έχοντας ταυτόχρονα απομακρύνει ικανοποιητικά τα προϊόντα διάβρωσης (Εικ.5.1.1.3.β). Με την παρουσία του υγρού έχουμε καλύτερη οπτική σύζευξη των δεικτών διάθλασης, ομοιογένεια της χωρικής κατανομής της ενέργειας και κατά συνέπεια καλύτερη διείσδυση της ακτινοβολίας στο στρώμα που περιέχει υγρό με μειωμένη τη μέγιστη παραγόμενη θερμοκρασία [49].

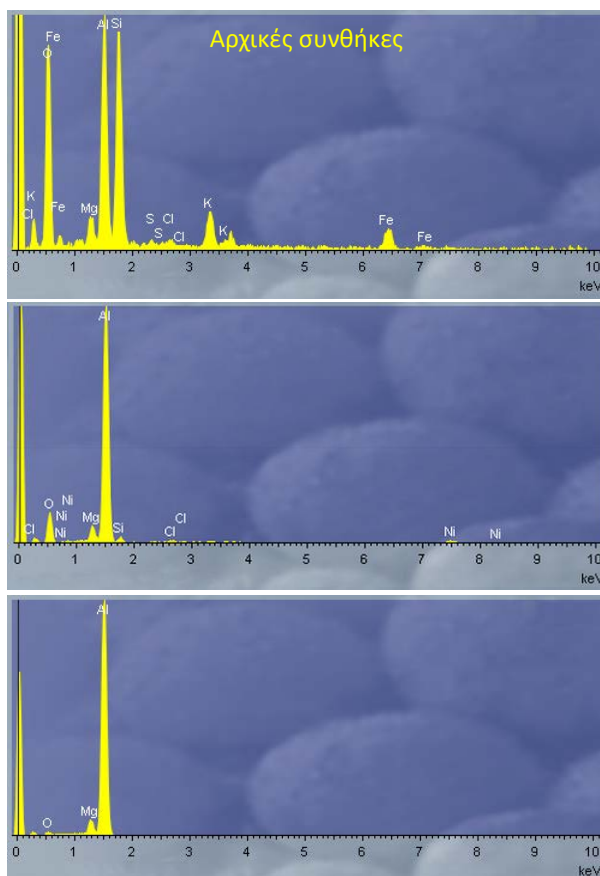


Εικόνα 5.1.1.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος G με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 του γράμματος N της λέξης «ΒΑΣΙΛΕΙΟΝ».



Εικόνα 5.1.1.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος D με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 της ίδιας περιοχής.

Τα αποτελέσματα με την πέμπτη αρμονική ($\lambda=213\text{nm}$) για το νόμισμα Λ_{20} ήταν περισσότερο ενθαρρυντικά όσον αφορά την υφή της επιφάνειας του νομίσματος μετά την ακτινοβολήση. Όλα τα πειράματα άφησαν την επιφάνεια του νομίσματος λεία και γυαλιστερή εξαιτίας της εν μέρει απομάκρυνσης των προϊόντων διάβρωσης και των επικαθίσεων του εδάφους. Με καμία πειραματική προσπάθεια δεν καταφέραμε να καθαρίσουμε πλήρως την επιφάνεια του νομίσματος (Εικ.5.1.1.4.β), ενώ στο πείραμα G με την μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας και μεγαλύτερο πλήθος παλμών είχαμε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα υπόλοιπα (Εικ.5.1.1.2.α,β). Ακόμα καλύτερα αποτελέσματα θα μπορούσαν να είχαν ληφθεί αν είχε γίνει καθαρισμός με την ίδια πυκνότητα ενέργειας αλλά με ακόμα μεγαλύτερο πλήθος παλμών ώστε να αφαιρεθούν πλήρως τα ανεπιθύμητα προϊόντα.



**Σύσταση Νομίσματος
Al=100%**

Mg=3%	Al=18%	Mg=6%	Al=33%
Si=21%	K=4%	Si=39%	K=7%
Fe=7%	O=46%	Fe=13%	
Υπόλοιπα=1%		Υπόλοιπα=2%	

$\lambda=213\text{nm}$

Mg=3%	Al=48%	Mg=5%	Al=88%
Si=1%	Ni=3%	Si=2%	Ni=5%
O=45%			

$\lambda=1064\text{nm}$

Mg=3%	Al=51%	Mg=5%	Al=95%
O=46%			

Εικόνα 5.1.1.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβολήση με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα Λ_{20} (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

Από τα δύο σετ πειραμάτων έχουμε ενθαρρυντικά αποτελέσματα, παρατηρώντας την Εικόνα 5.1.1.4 που φαίνονται τα φάσματα EDS πριν και μετά τον καθαρισμό. Σε αντίθεση με τα πειράματα της πέμπτης αρμονικής, σε αυτά με την πρώτη αρμονική

φαίνεται το περίγραμμα των παλμών καθώς και η διεύθυνση σάρωσης. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, η επιφάνεια διατηρεί όλες τις λεπτομέρειες του ανάγλυφου της και τις μηχανικές καταπονήσεις από τη χρήση του νομίσματος.

Τέλος πρέπει να επισημάνουμε ότι στις Εικόνες 5.1.1.4.α-γ στη δεξιότερη στήλη έχουμε τις ποσοστιαίες περιεκτικότητες των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια του νομίσματος μετά την κατάλληλη απαλοιφή του ποσοστού του οξειδίου το οποίο δεν προσφέρει τίποτα στην ανάλυση, όπως επισήμανε η υποψήφια διδάκτωρ Νίκη Αντωνοπούλου-Αθέρα η οποία πραγματοποίησε τις αναλύσεις EDS.

5.1.2 Νόμισμα CO_5DR {KM#91}

Στη μία όψη του νομίσματος («γράμματα») πραγματοποιήθηκαν σαρώσεις με τα δύο μήκη κύματος στις περιοχές που φαίνονται στις Εικόνες 5.1.2.1.α,β σχηματίζοντας ομόκεντρους κύκλους με διαφορετικές συνθήκες καθαρισμού.

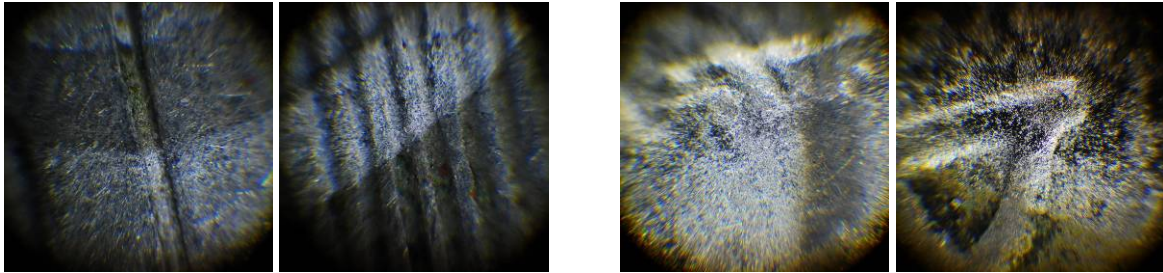


Εικόνα 5.1.2.1 Φωτογραφία του νομίσματος CO_5DR μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

Συνολικά το νόμισμα CO_5DR ακτινοβολήθηκε με επτά διαφορετικές συνθήκες με την πέμπτη αρμονική και με τέσσερις διαφορετικές συνθήκες με την πρώτη αρμονική (Εικ.5.1.2.1.α-β). Οι δύο επιφάνειες, πριν την ακτινοβολήση, παρουσίαζαν μικρή θόλωση εξαιτίας των οξειδίων που είχαν δημιουργηθεί, ενώ ανιχνεύτηκαν και ξένα στοιχεία ως προς τη σύσταση του νομίσματος, όπως Cl, K, S, Ca και άλλα σε πολύ μικρότερο ποσοστό (Εικ.5.1.1.4.α). Μετά από παρατήρηση στο ηλεκτρονικό και οπτικό μικροσκόπιο παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.2 οι τέσσερις πιο αντιπροσωπευτικές.

Πίνακας 5.1.2 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολήση του νομίσματος CO_5DR με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

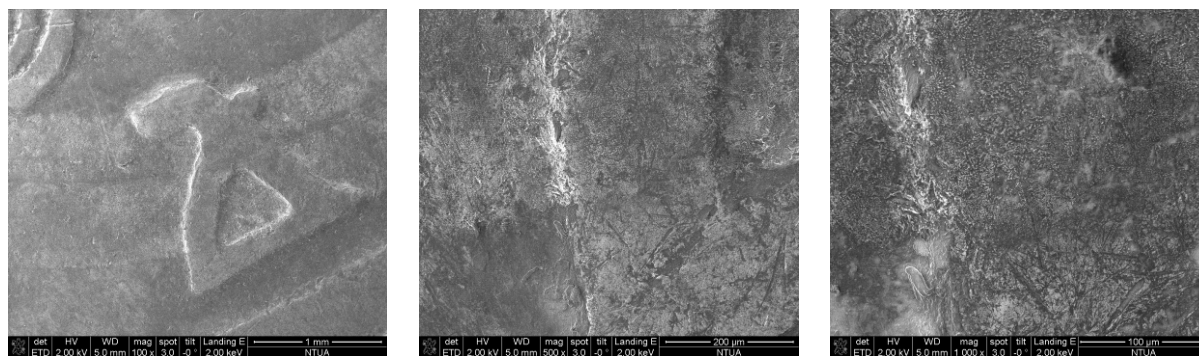
Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	C ¹	0,51	20	Βηματική-Ξηρές
	G ⁸	0,72	80	
1064nm	A ¹	1,13	8	Συνεχής ¹ -Ξηρές
	D ¹⁰		16	



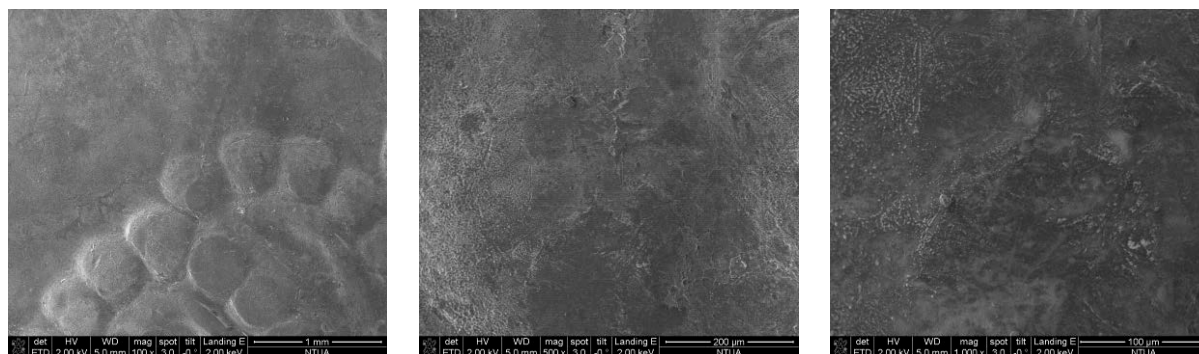
Εικόνα 5.1.2.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο (x100) του νομίσματος CO_5DR μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα C, (β) πείραμα G, (γ) πείραμα A, (δ) πείραμα D.

Τα δύο πειράματα ακτινοβολήσης με την πέμπτη αρμονική ($\lambda=213\text{nm}$) αφαίρεσαν σε μεγάλο ποσοστό τα ξένα στοιχεία που είχαν επικαθίσει στην επιφάνεια του νομίσματος. Το ποσοστό των χλωριούχων ενώσεων του χαλκού (π.χ. ατακαμίτης) παρουσίασε μεγάλη μείωση από 14% σε 2% (Εικ.5.1.2.4.α-β). Στο πείραμα C, είχαμε απομάκρυνση των στερεών επικαθίσεων, και σε αντίθεση με το πείραμα G, η επιφάνεια μετά την ακτινοβολήση εμφανίζεσαι γυαλιστερή διατηρώντας την πατίνα που είχε δημιουργηθεί. Στο πείραμα G, με πυκνότητα ενέργειας $0,72\text{ J/cm}^2$ και 80 παλμούς ανά σημείο στάσης, έχουμε υπερβολικό καθαρισμό του νομίσματος, αφαιρώντας την πατίνα, αφήνοντας την επιφάνεια θαμπή και λευκή, χωρίς αλλοιώσεις όμως στο ανάγλυφο και στις μηχανικές καταπονήσεις.

Το πείραμα C ήταν πολύ δύσκολο να εντοπιστεί στο SEM και αυτός είναι ο λόγος που στην Εικόνα 5.1.2.3.α παρουσιάζουμε εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από το πείραμα G. Σε αυτές τις εικόνες, παρόλο που το πείραμα δεν κρίθηκε άκρως ικανοποιητικό, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει καμία αλλοίωση της επιφάνειας του νομίσματος και παρότι η ακτινοβολήση έγινε με τη βηματική λειτουργία της περιστρεφόμενης βάσης, δεν εμφανίζεται κανένα σημάδι από την διαδικασία της σάρωσης.

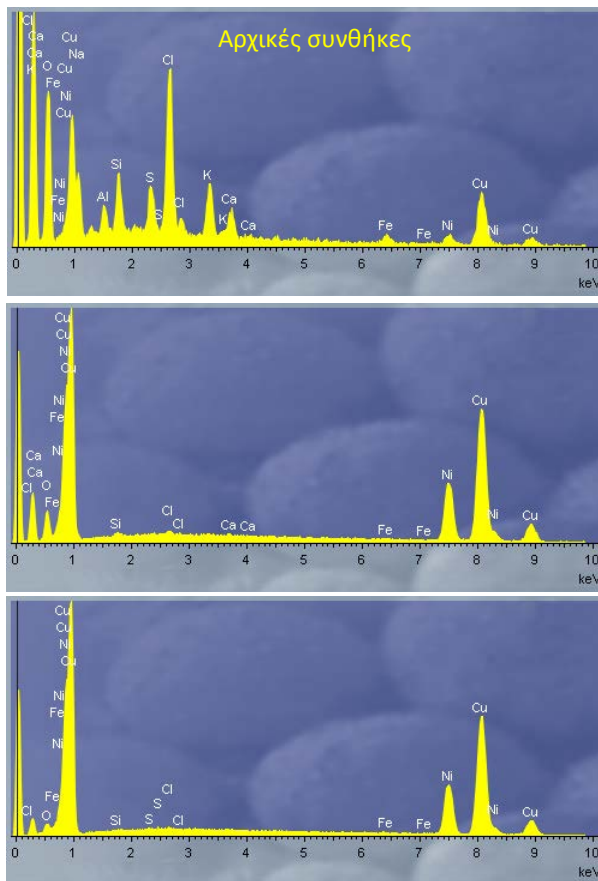


Εικόνα 5.1.2.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος G με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 500$ και $\times 1000$ του γράμματος Δ της λέξης «ΔΡΑΧΜΑΙ».



Εικόνα 5.1.2.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος A με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 500$ και $\times 1000$ της ίδιας περιοχής χωρίς να φαίνεται ακαθάρτιστη περιοχή.

Τα πειράματα με την πρώτη αρμονική ($\lambda=1064\text{nm}$) παρατηρώντας την ανάλυση EDS (Εικ.5.1.2.4.γ) θα μπορούσαμε να πούμε ότι ήταν εντυπωσιακά. Τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν μετά από την ακτινοβόληση, είναι σχεδόν ίδια με την γνωστή από τη βιβλιογραφία σύσταση του νομίσματος. Δεν πρέπει όμως να παρασυρθούμε από αυτά τα αποτελέσματα. Η επιφάνεια του νομίσματος εμφανίζεται θαμπή και λευκή, ενώ όσο αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε παρατηρούνται εντονότερα καφέ-κόκκινα σημάδια στην περιφέρεια κάθε σάρωσης (Εικ.5.1.2.1.β). Ακόμα και στο πείραμα με την μικρότερη πυκνότητα ενέργειας παρατηρούμε θερμικές αλλοιώσεις. Οι θερμοκρασίες, που αναπτύχθηκαν κατά την ακτινοβόληση, ήταν αρκετά υψηλές, ώστε να προκαλέσουν τήξη, έχοντας ως αποτέλεσμα την αλλοίωση των οπτικών ιδιοτήτων και της ανακλαστικότητας. Το λιώσιμο αυτό είχε ανεπιθύμητα αποτελέσματα για την εμφάνιση και την ακεραιότητα του ακτινοβολημένου πολύτιμου δείγματος. Παράλληλα με την αποδόμηση η πίεση που παράγεται από το «εκτοξευόμενο» υλικό, πιέζει το υγρό της τήξης προς τα άκρα της ακτινοβολημένης περιοχής. Μετά την ψύξη, το υλικό αυτό επαναστερεοποιήθηκε με το σχηματισμό ακανόνιστων σχημάτων περιφερειακά και μικρών σφαιριδίων στο κέντρο της ακτινοβολημένης περιοχής [50].



Σύσταση Νομίματος
Cu=75% Ni=25%

Cl=13%	K=4%	Cl=14%	K=5%
Ca=2%	Ni=16%	Ca=2%	Ni=18%
Cu=52%	O=10%	Cu=58%	S=2%
S=2%	Υπόλοιπα=1%	Υπόλοιπα=1%	

λ=213nm

Ni=23%	Cu=66%	Ni=25%	Cu=71%
O=7%	Cl=2%	Cl=2%	Ca=1%
Ca=1%	Υπόλοιπα=1%	Υπόλοιπα=1%	

λ=1064nm

Ni=22%	Cu=67%	Ni=24%	Cu=73%
O=8%	Υπόλοιπα=3%	Υπόλοιπα=3%	

Εικόνα 5.1.2.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβολήση με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα CO_5DR (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

Μολονότι τα αποτελέσματα με την πρώτη αρμονική δεν ήταν ικανοποιητικά, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα πειράματα στο νόμισμα Λ_20, δεν υπάρχει κανένα σημάδι ανάμεσα στους παλμούς, καθιστώντας τη διαδικασία επιτυχημένη ως προς την ομοιομορφία του αποτελέσματος. Τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική μπορούν να χαρακτηριστούν άκρως ικανοποιητικά χωρίς αλλοιώσεις στο υπόστρωμα και την πατίνα. Η διαφορά αυτή μεταξύ των δύο αρμονικών οφείλεται στο ότι στα χαμηλά μήκη κύματος, η απορρόφηση της ακτινοβολίας σε υλικό με ομοιοπολικούς δεσμούς μπορεί να οδηγήσει σε μια ηλεκτρονιακή μετάβαση σε καταστάσεις ανώτερες του ορίου διαχωρισμού του μορίου, προκαλώντας το να διαχωριστεί στα συστατικά του, αφού ο ενδοατομικός δεσμός θα έχει σπάσει. Αυτό το σπάσιμο των δεσμών επιτυγχάνεται χωρίς την παραγωγή θερμότητας. Στα μεγαλύτερα μήκη κύματος, όπως στο υπέρυθρο, οι ενέργειες των φωτονίων είναι αρκετά χαμηλές, ώστε να σπάσουν τους δεσμούς άμεσα και έτσι η ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα, με ανεπιθύμητα αποτελέσματα [5].

5.1.3 Νόμισμα CAN_1DR {KM#116}

Στις δύο όψεις του νομίσματος πραγματοποιήθηκαν σαρώσεις καθαρισμού, πραγματοποιώντας τέσσερα πειράματα με την πρώτη αρμονική ($\lambda=1064\text{nm}$) και πέντε πειράματα με την πέμπτη αρμονική ($\lambda=213\text{nm}$) στις περιοχές που φαίνονται στις Εικόνες 5.1.3.1α,β σχηματίζοντας ομόκεντρους κύκλους με διαφορετικές συνθήκες καθαρισμού.



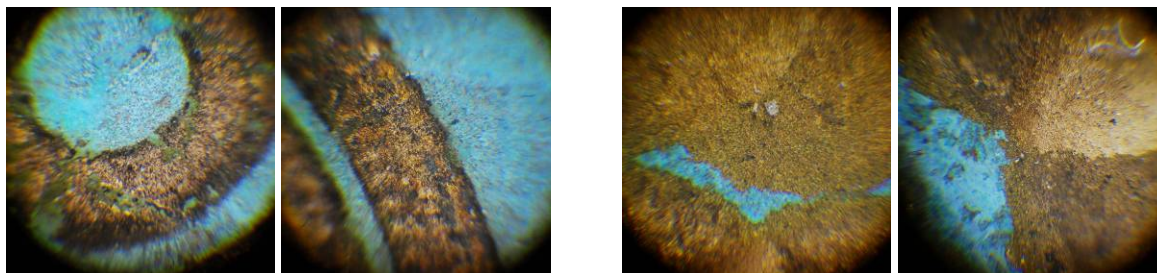
Εικόνα 5.1.3.1 Φωτογραφία του νομίσματος CAN_1DR μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

Το νόμισμα CAN_1DR είχε υποστεί τεχνητή οξείδωση με τη μέθοδο της ανοδικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα διττανθρακικού άλατος νατρίου 10%w/w, πριν τα πειράματα καθαρισμού. Οι επιφάνειες του νομίσματος, στο μεγαλύτερο μέρος τους, παρουσιάζουν έντονη διάβρωση με τη μορφή εύθρυπτης γαλαζοπράσινης κρούστας. Η επιφάνεια κάτω από την κρούστα έχει υποστεί σοβαρές αλλοιώσεις. Η επιφάνεια εμφανίζεται με σπηλαιώσεις χάνοντας, με αυτό τον τρόπο, μέρος του ανάγλυφου και της στιλπνότητάς της. Μετά από παρατήρηση των αποτελεσμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.3 τα αντιπροσωπευτικότερα πειράματα με τις δύο αρμονικές.

Πίνακας 5.1.3 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολία του νομίσματος CAN_1DR με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm^2)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	A ¹	0,45	32	Βηματική-Ξηρές
	E ¹⁰		115	
1064nm	C ¹	0,98	2	Συνεχής ¹ -Υγρές
	D ¹	1,11	1-2	

Παρατηρώντας την Εικόνα 5.1.3.4.α-γ, βλέπουμε ότι μετά τα πειράματα καθαρισμού με τις δύο αρμονικές του Nd:YAG laser, η ποσοστιαία περιεκτικότητα των



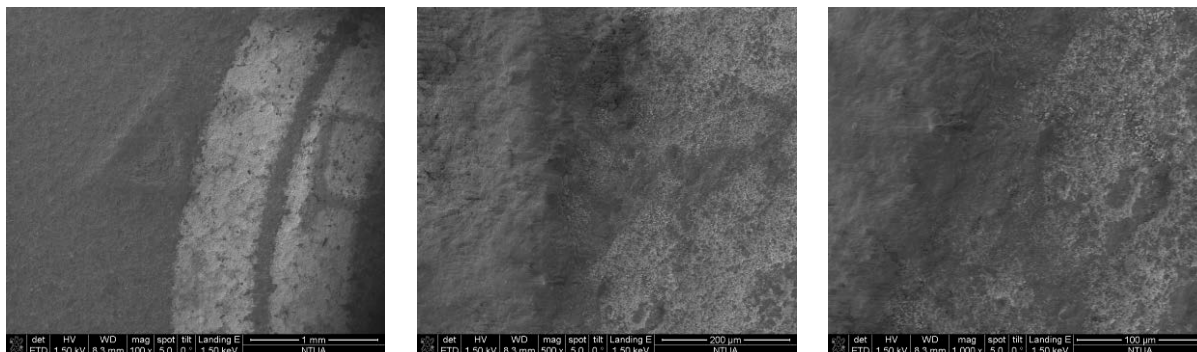
Εικόνα 5.1.3.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο ($\times 100$) του νομίσματος CAN_1DR μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα A, (β) πείραμα E, (γ) πείραμα C, (δ) πείραμα D.

στοιχείων του μεταλλικού νομίσματος είναι εντυπωσιακά ίδια με τη γνωστή από τη βιβλιογραφία σύστασή του. Αξιοποιώντας και τις άλλες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε για την αξιολόγηση των πειραμάτων μπορούμε να βγάλουμε ασφαλέστερα συμπεράσματα.

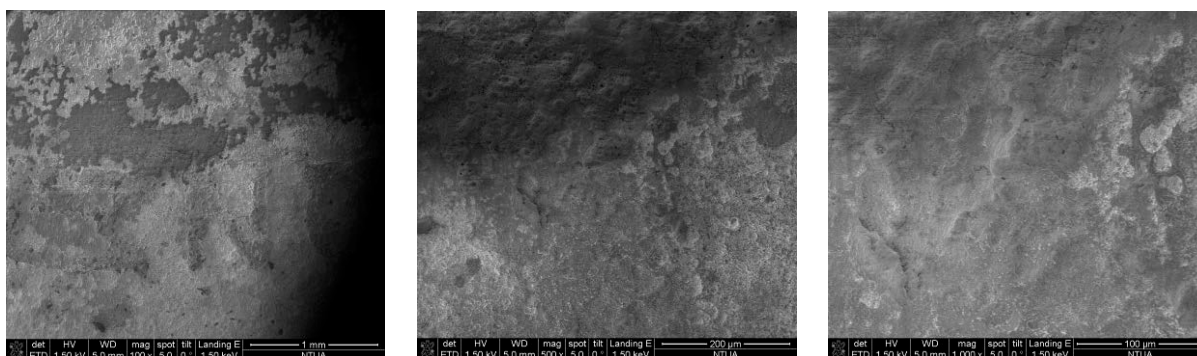
Στα πειράματα με την πέμπτη αρμονική είχαμε απομάκρυνση της γαλαζοπράσινης κρούστας, η οποία είναι χαρακτηριστική της οξείδωσης του χαλκού, αλλά ο συνδυασμός πυκνότητας ενέργειας και πλήθους παλμών μπορεί να χαρακτηριστεί υπερβολικός. Και στα δύο πειράματα, των οποίων οι συνθήκες παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.3, είχαμε κατά τόπους αφαίρεση της κρούστας (Εικ.5.1.3.2.α,β, Εικ.5.1.3.3.α), ενώ στα σημεία που είχε απομακρυνθεί αυτή, είχε ταυτόχρονα αφαιρεθεί και η πατίνα, αποκαλύπτοντας έτσι το σώμα του νομίσματος, αφήνοντάς το εκτεθειμένο για περαιτέρω διάβρωση. Στο πείραμα E τέλος, παρατηρούμε ότι είναι διακριτά τα σημεία στάσης της περιστρεφόμενης βάσης, αφήνοντας σημάδια από τη διαδικασία της σάρωσης και καταστρέφοντας μέρος του ανάγλυφου του νομίσματος.

Όλα τα πειράματα με την πρώτη αρμονική έγιναν σε υγρές συνθήκες εξαιτίας του ότι η γρήγορη απορρόφηση της ακτινοβολίας από το υγρό φιλμ έχει αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλων προσωρινών δυνάμεων, που υπερνικούν την προσκόλληση των σωματιδίων που βρίσκονται πάνω στο υπόστρωμα. Δυνατότητα αρκετά σημαντική ώστε να μην προκληθεί ζημιά στο υπόστρωμα αλλά και να έχουμε ικανοποιητικό καθαρισμό με μικρή πυκνότητα ενέργειας και μικρό πλήθος παλμών [49]. Τα πειράματα αφαίρεσαν ικανοποιητικά τα γαλαζοπράσινα προϊόντα διάβρωσης σε όλο το εύρος της σάρωσης, προσβάλλοντας εν μέρει την πατίνα του νομίσματος. Οι κηλίδες από την ακτινοβολία είναι διακριτές, πράγμα μη επιθυμητό, και στα σημεία αλληλοεπικάλυψης (πάνω από δύο

laser spot στο ίδιο σημείο) έχουμε εμφάνιση του σώματος του νομίσματος. Στις εικόνες από το ηλεκτρονικό (Εικ.5.1.3.3.β) και από το οπτικό (Εικ.5.1.3.2.γ,δ) μικροσκόπιο παρατηρούμε ότι δεν έχουν καταστραφεί το ανάγλυφο και οι μηχανικές καταπονήσεις στα σημεία που έχουν δεχτεί έναν παλμό.

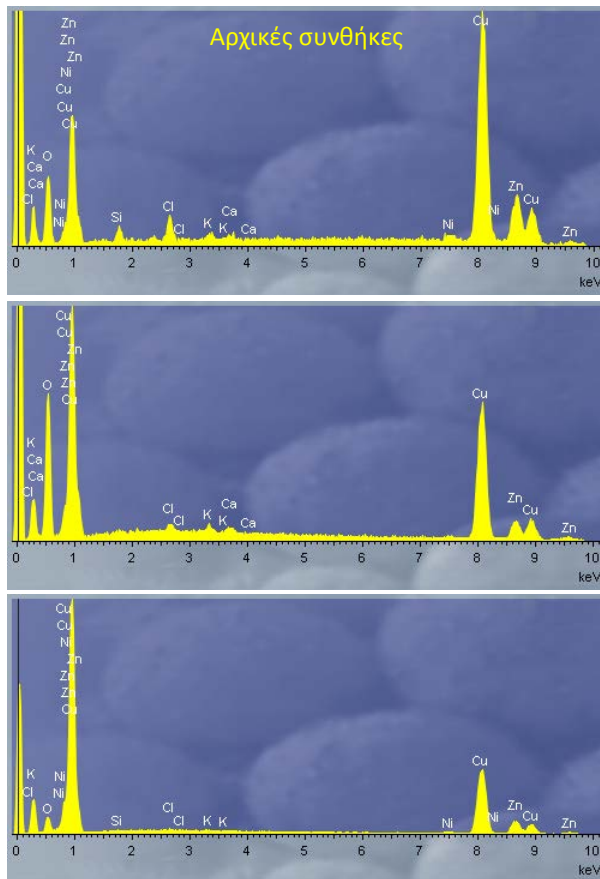


Εικόνα 5.1.3.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος E με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000.



Εικόνα 5.1.3.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος D με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 της ίδιας περιοχής.

Τα πειράματα καθαρισμού με την πρώτη αρμονική έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με αυτά που έγινε χρήση της πέμπτης αρμονικής. Με προσεκτικότερο σχεδιασμό των πειραμάτων, όπως για παράδειγμα η χρήση μικρότερης πυκνότητας ενέργειας ώστε να υπάρχει η δυνατότητα σε συνεχή λειτουργία της περιστρεφόμενης βάσης κάθε σημείο να δεχτεί περισσότερους παλμούς για την εξάλειψη των σημαδιών σάρωσης, θα είχαμε καλύτερα αποτελέσματα στον καθαρισμό. Επιπλέον θα ήταν χρήσιμο πριν την έναρξη των πειραμάτων να είχε προηγηθεί μηχανικός καθαρισμός από έμπειρο συντηρητή, ώστε να γνωρίζουμε εκ των προτέρων την υφή της επιφάνειας κάτω από το στρώμα διάβρωσης. Θα προσαρμόζαμε έτσι καλύτερα τις συνθήκες καθαρισμού και θα ήταν αντιληπτό το σημείο που θα έπρεπε να σταματήσουμε την ακτινοβολία του νομίσματος για να μην καταστραφεί.



Σύσταση Νομίσματος
Cu=79% Zn=20% Ni=1%

Cl=1%	Ni=1%	Cl=1%	Ni=1%
Cu=71%	O=9%	Cu=78%	Si=1%
Si=1%	Zn=15%	Zn=16%	
Υπόλοιπα=2%		Υπόλοιπα=3%	

λ=213nm

Zn=16%	Cu=72%	Zn=19%	Cu=79%
O=10%	Ni=1%	Ni=1%	
Υπόλοιπα=1%		Υπόλοιπα=1%	

λ=1064nm

Zn=18%	Cu=72%	Zn=19%	Cu=79%
O=8%	Ni=1%	Ni=1%	
Υπόλοιπα=1%		Υπόλοιπα=1%	

Εικόνα 5.1.3.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβολήση με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα CAN_1DR (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

5.1.4 Νόμισμα PE_20DR {KM#133}

Σε αυτό το νόμισμα πραγματοποιήσαμε έξι πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (λ=213nm) και τέσσερα πειράματα με την πρώτη αρμονική (λ=1064nm) του Nd:YAG laser, στην μία του όψη («γράμματα»), (Εικ.5.1.4.1.α,β).



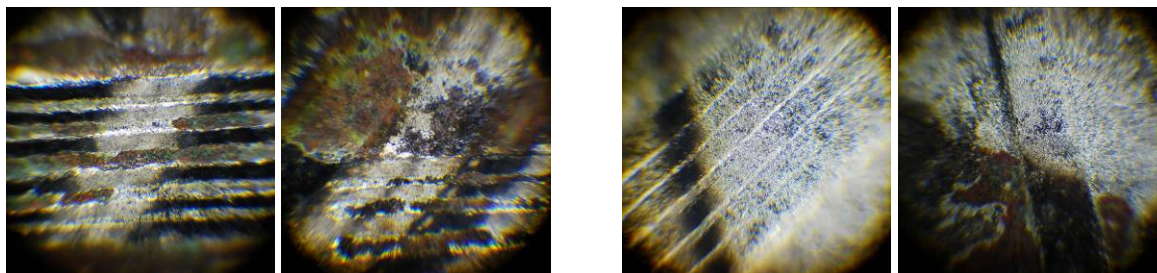
Εικόνα 5.1.4.1 Φωτογραφία του νομίσματος PE_20DR μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

Αρχικά οι επιφάνειες του νομίσματος ήταν θαμπές και σε ορισμένα σημεία του ανάγλυφου παρατηρήθηκαν συμπαγείς καφέ επικαθίσεις. Στη συνέχεια ένα μέρος του νομίσματος βυθίστηκε στο δοχείο ηλεκτρόλυσης και έγινε η διαδικασία καθαρισμού σε υδατικό διάλυμα διττανθρακικού άλατος νατρίου 10% w/w, όπως προτείνεται από τους συλλέκτες για τα επινικελωμένα νομίσματα [4], χωρίς όμως να υπάρχει κάποιο αποτέλεσμα. Στη συνέχεια το νόμισμα βυθίστηκε σε υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέως 15% w/w και διαβρώθηκε τεχνητά με τη μέθοδο της ανοδικής πόλωσης. Το νόμισμα μετά από την εφαρμογή αυτής της διαδικασίας εμφανίζεται μαυρισμένο, χωρίς να έχουν απομακρυνθεί οι συμπαγείς επικαθίσεις και ανιχνεύεται μεγάλο ποσοστό χλωρίου (Cl) στην επιφάνειά του (Εικ.5.1.4.4.α). Στον Πίνακα 5.1.4 παρουσιάζονται τέσσερα αντιπροσωπευτικά πειράματα καθαρισμού με διαφορετικές συνθήκες.

Πίνακας 5.1.4 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολήση του νομίσματος PE_20DR με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

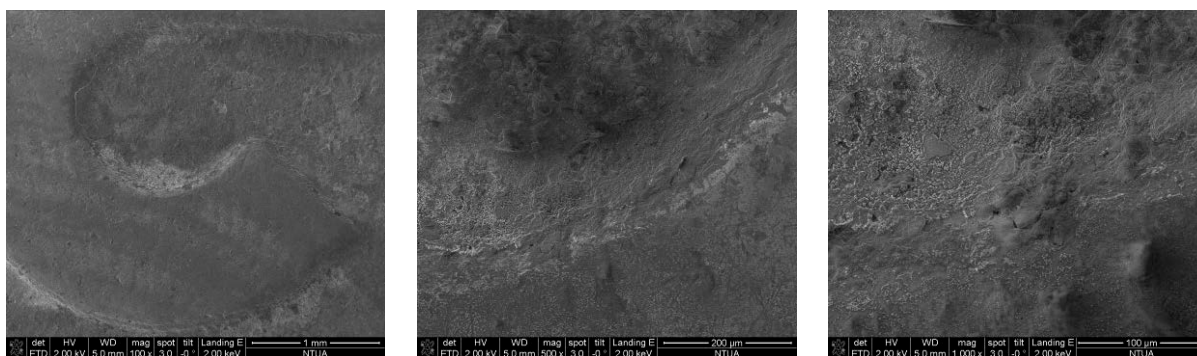
Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	D ¹⁰	0,51	110	Βηματική-Ξηρές
	F ⁸		70	
1064nm	A ¹	1,18	10	Συνεχής ¹ -Ξηρές
	D ⁶			Συνεχής ¹ -Υγρές

Από τα έξι πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με την πέμπτη αρμονική, όπως παρατηρήσαμε στο οπτικό μικροσκόπιο, κανένα από αυτά δεν κατάφερε να καθαρίσει ικανοποιητικά το νόμισμα (Εικ.5.1.4.2.α,β). Οι σκούρου καφέ χρώματος επικαθίσεις δεν κατάφεραν να απομακρυνθούν πλήρως, ενώ σε μερικά σημεία δεν υπήρξε καμία βελτίωση της εικόνας του νομίσματος. Η ανάλυση EDS στις ακτινοβολημένες περιοχές δείχνει ικανοποιητική αφαίρεση των χλωριούχων ενώσεων (Εικ.5.1.4.4.β) στα ανώτερα σημεία του ανάγλυφου. Στα σημεία αυτά με το πείραμα D παρατηρείται λεύκανση των περιοχών και απομάκρυνση του μαύρου χρώματος που είχε δημιουργηθεί μετά την εφαρμογή της ανοδικής πόλωσης. Αντίθετα, στην επιφάνεια που ακτινοβολήθηκε με το πείραμα F δεν είχαμε πλήρη λεύκανση ούτε στα ανώτερα σημεία του ανάγλυφου. Σε όλες τις δοκιμές, μετά από παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικ.5.1.4.3.α) παρατηρούμε ότι η διαδικασία σάρωσης έχει αφήσει σημάδια στο νόμισμα με αποτέλεσμα να είναι εμφανή τα σημεία στάσης της περιστρεφόμενης βάσης. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να είχε αποφευχθεί αν εκμεταλλευόμασταν τη συνεχή λειτουργία της περιστρεφόμενης βάσης.

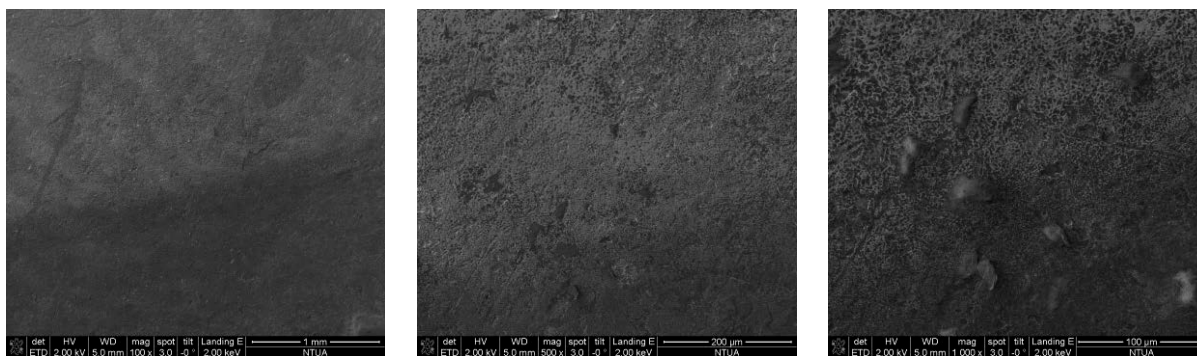


Εικόνα 5.1.4.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο (x100) του νομίσματος PE_20DR μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα D, (β) πείραμα F, (γ) πείραμα A, (δ) πείραμα D.

Τα πειράματα με την πρώτη αρμονική αφαίρεσαν πλήρως το μαύρο χρώμα και τις συμπαγείς καφέ επικαθήσεις, ακόμα και στις μικρότερες εσοχές του ανάγλυφου, αποκαλύπτοντας τη λευκή γυαλιστερή βάση του. Η ανάλυση EDS, μετά την αφαίρεση του οξυγόνου που ανιχνεύτηκε, αποδεικνύει εντυπωσιακά αποτελέσματα. Η ποσοστιαία σύσταση που ανιχνεύεται, είναι η ίδια με την αναμενόμενη από τη βιβλιογραφία (Εικ.5.1.4.4.γ). Σε αντίθεση με τα πειράματα με την πέμπτη αρμονική, δεν εμφανίζεται κανένα σημάδι από τη σάρωση. Η ακτινοβολημένη επιφάνεια, με το πείραμα D, μετά από παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικ.5.1.4.3.β) εμφανίζεται σαγρέ, το οποίο

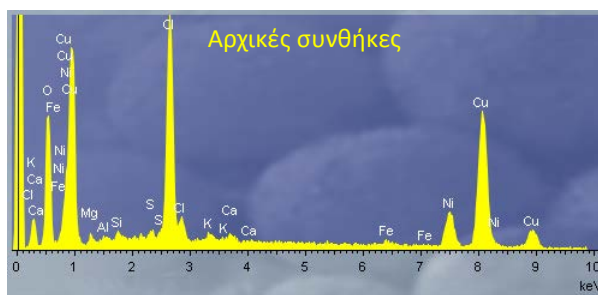


Εικόνα 5.1.4.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος D με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000.



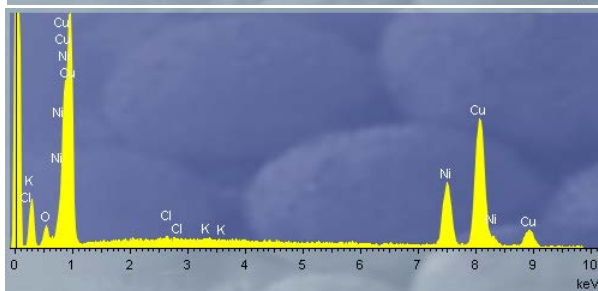
Εικόνα 5.1.4.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος D με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 της ίδιας περιοχής.

είναι πιθανό να έχει προκληθεί από την τεχνητή διάβρωση του νομίσματος και όχι από τη διαδικασία καθαρισμού, καθώς κανένα θερμικό αποτέλεσμα δεν είναι εμφανές, παρά μόνο στα άκρα κάποιων πειραμάτων ακτινοβόλησης. Στο πείραμα Α παρατηρείται η δημιουργία καφέ-κόκκινου στεφανιού περιμετρικά της σάρωσης, το οποίο δημιουργείται από την εκτίναξη των προϊόντων που έχουν αποδομηθεί και ως αποτέλεσμα της αυξημένης θερμικής καταπόνησης της περιοχής. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από την παρατήρηση επανα-στερεοποιημένων σφαιριδίων μετάλλου [50]. Αντίθετα στο πείραμα D, με ίδια πυκνότητα ενέργειας και πλήθος παλμών δεν εμφανίζεται καμία θερμική αλλοίωση.



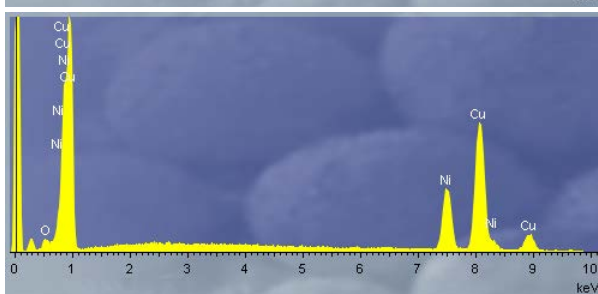
Σύσταση Νομίσματος
Cu=75% Ni=25%

O=24%	Cl=14%	Cl=18%	Ni=12%
Ni=9%	Cu=49%	Cu=65%	Mg=1%
Mg=1%		Υπόλοιπα=4%	
Υπόλοιπα=3%			



λ=213nm

O=10%	Ni=20%	Ni=24%	Cu=75%
Cu=69%		Υπόλοιπα=1%	
Υπόλοιπα=1%			



λ=1064nm

O=8%	Ni=22%	Ni=25%	Cu=75%
Cu=70%			

Εικόνα 5.1.4.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβόληση με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα PE_20DR (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

Συμπερασματικά αναφέρουμε ότι επινικελωμένα χάλκινα νομίσματα είναι δυνατό να καθαριστούν με χρήση των δύο αρμονικών του Nd:YAG laser, έχοντας όμως αρχικά χαρτογραφήσει πλήρως την επιφάνεια του νομίσματος, σχεδιάζοντας τις συνθήκες καθαρισμού που πρέπει να εφαρμοστούν σε κάθε σημείο. Οι διαφορετικές επικαθίσεις και διαβρώσεις στην επιφάνεια κάποιου νομίσματος είναι το δυσκολότερο μέρος σχεδίασης ενός αυτοματοποιημένου συστήματος καθαρισμού.

5.1.5 Νόμισμα OM_50DR {KM#147}

Στο νόμισμα OM_50DR πραγματοποιήθηκαν επτά πειράματα με την πέμπτη αρμονική ($\lambda=213\text{nm}$) και τέσσερα με την πρώτη αρμονική στη μία όψη του νομίσματος («κεφαλή»), (Εικ.5.1.5.1.α,β).



Εικόνα 5.1.5.1 Φωτογραφία του νομίσματος OM_50DR μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

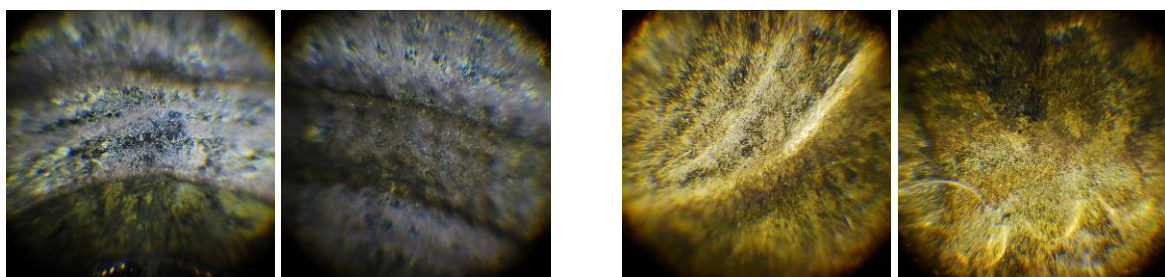
Το νόμισμα δεν μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερα προσβεβλημένο από οξειδία και επικαθίσεις, πέρα από την πατίνα που έχει αναπτυχθεί στην επιφάνειά του. Το μόνο «ύποπτο» υλικό είναι μία πολύ λεπτή, κολλώδης, μαύρη κρούστα. Οι αναλύσεις EDS επιβεβαίωσαν τις αρχικές εκτιμήσεις, αφού τα ποσοστά των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν προσεγγίζουν τα επιθυμητά όπως διατυπώνονται στη βιβλιογραφία (Εικ.5.1.5.4.α). Τα ξένα στοιχεία που εντοπίστηκαν ήταν το θείο (S) με περιεκτικότητα 3%, το χλώριο (Cl) με ποσοστό 5% και το τιτάνιο (Ti) με ποσοστό 1% που κρίνεται παράδοξο. Προσπάθεια να αποδώσουμε την ανίχνευσή του σε πιθανή χρήση του στο νήμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, όπως αναφέρουν άλλοι ερευνητές για το βολφράμιο (W) [5], δεν απέδωσαν. Μία εικασία για την ύπαρξη του τιτανίου στην επιφάνεια του νομίσματος, είναι η χρήση του σε αντηλιακές και ενυδατικές κρέμες για την προστασία του δέρματος από την υπεριώδη ακτινοβολία [51], πράγμα που θα μπορούσε να δικαιολογήσει και την κολλώδη υφή του. Στον Πίνακα 5.1.5 παρουσιάζονται τα τέσσερα αντιπροσωπευτικότερα πειράματα καθαρισμού για περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Οι προσπάθειες αφαίρεσης της λεπτής μαύρης κρούστας δεν ήταν επιτυχείς. Το νόμισμα, όπως αναφέραμε αρχικά, δεν μπορεί να θεωρηθεί διαβρωμένο ώστε να χρειάζεται κάποια συντήρηση, ωστόσο το γεγονός αυτό ήταν αρκετά δελεαστικό για εμάς

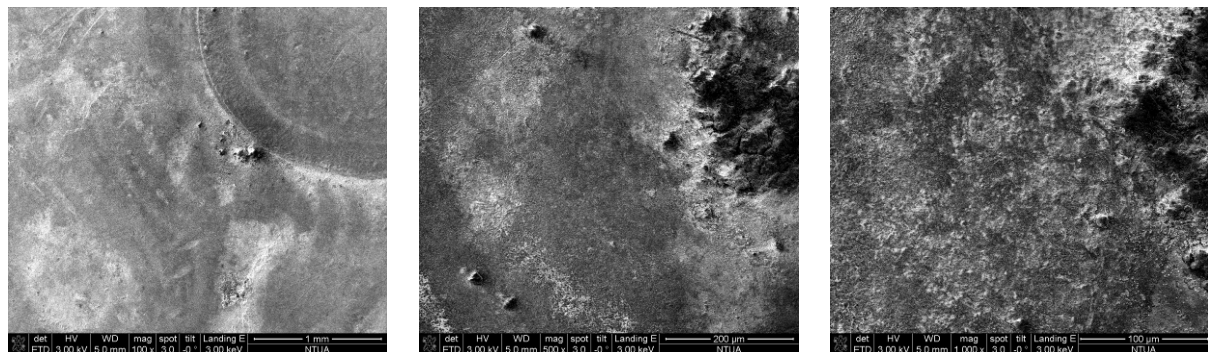
στο να προσπαθήσουμε να αφαιρέσουμε την λεπτή μαύρη κολλώδη κρούστα χωρίς να προσβάλουμε την επιφάνεια του νομίσματος.

Πίνακας 5.1.5 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολή του νομίσματος OM_50DR με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

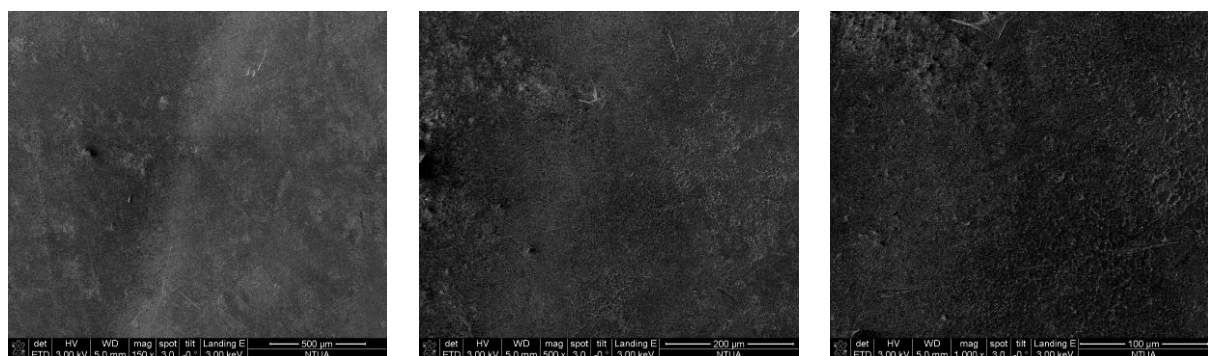
Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	B ³	0,35	70	Βηματική-Ξηρές
	E ^{0,5}		10	
1064nm	A ¹	0,87	20	Συνεχής ¹ -Ξηρές
	D ²		4	



Εικόνα 5.1.5.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο (x100) του νομίσματος OM_50DR μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα Β, (β) πείραμα Ε, (γ) πείραμα Α, (δ) πείραμα D.

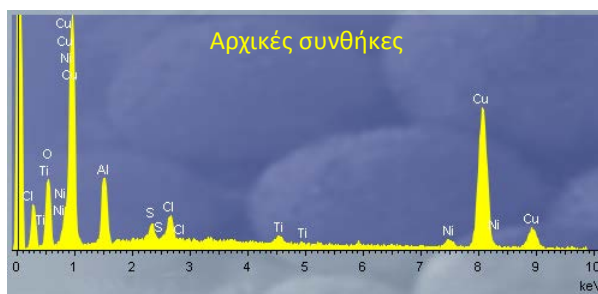


Εικόνα 5.1.5.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος Β με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000.



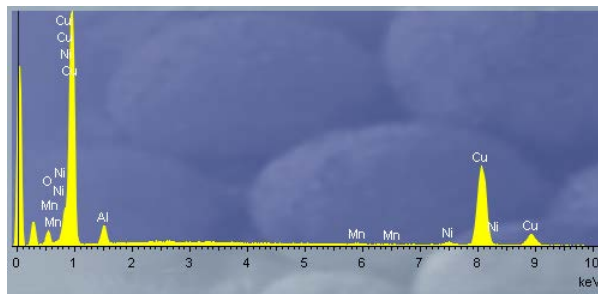
Εικόνα 5.1.5.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος D με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x150, x500 και x1000 της ίδιας περιοχής.

Έγιναν προσπάθειες μόνο σε ξηρές συνθήκες και στις δύο αρμονικές καθώς είχαμε υποθέσει ότι η κρούστα αποτελεί είτε κατάλοιπο δερματικής κρέμας είτε απλά λιπαρή ουσία από το ανθρώπινο δέρμα που και τα δύο αποτελούν υδρόφοβα υλικά. Τα πειράματα και με τις δύο αρμονικές, όπως παρατηρούμε στην ανάλυση EDS που ακολουθεί (Εικ.5.1.5.4.α-γ) είχαν το ίδιο αποτέλεσμα. Ανιχνεύονται μόνο τα στοιχεία του κράματος του νόμισματος με ακριβής ποσοστιαία περιεκτικότητα. Παρατηρώντας όμως το νόμισμα στο οπτικό (Εικ.5.1.5.2.α-δ) και ηλεκτρονικό (Εικ.5.1.5.3.α,β) μικροσκόπιο, εμφανίζεται η ακτινοβολημένη περιοχή με ιριδισμούς, που είναι αποτέλεσμα μεγάλης θερμικής καταπόνησης, και με έντονα τα σημάδια σάρωσης αφήνοντας αλληλουχίες κυκλικών κηλίδων. Η ζημιά στο νόμισμα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων γινόταν αντιληπτή από την παραγωγή πλάσματος και ήχου. Η συνεχής και μη τερματιζόμενη εκπομπή ήχου και φως είναι ένδειξη μη αυτοπεριοριζόμενης διαδικασίας [48]. Δοκιμές με περαιτέρω μείωση της πυκνότητας ενέργειας ή του πλήθους των παλμών δεν παρουσίασαν σοβαρή βελτίωση στη διαδικασία καθαρισμού.



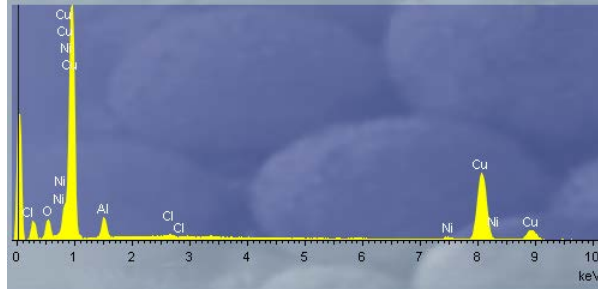
Σύσταση Νομίσματος		
Cu=92%	Al=6%	Ni=2%

Al=4%	S=2%	Al=5%	S=3%
Cl=4%	Ti=1%	Cl=5%	Ti=1%
Ni=1%	Cu=62%	Ni=1%	Cu=84%
O=26%			



λ=213nm			
---------	--	--	--

Al=4%	Ni=2%	Al=5%	Ni=2%
Cu=72%	O=22%	Cu=93%	



λ=1064nm			
----------	--	--	--

Al=5%	Ni=2%,	Al=6%	Ni=2%,
Cu=76%	O=17%	Cu=92%	

Εικόνα 5.1.5.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβολήση με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα OM_50DR (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

5.1.6 Νόμισμα BE_50CE {KM#186}

Το νόμισμα BE_50CE είναι σύγχρονο (χρονολογία κοπής 2002), οπότε δεν είχε ιδιαίτερη πειραματική αξία να προβούμε σε καθαρισμό. Αποφασίσαμε όμως αφού δεν έχει δημιουργηθεί ιδιαίτερη πατίνα και ο καθαρισμός του νομίσματος CAN_1DR (σελ. 84), μετά την τεχνητή διάβρωσή του με τη μέθοδο της ανοδικής πόλωσης, αποδείχθηκε ιδιαίτερα δύσκολος, να επαναλάβουμε τη μέθοδο με διαφορετικές συνθήκες. Στο νόμισμα, μετά την τεχνητή διάβρωση με υδατικό διάλυμα διττανθρακικού άλατος νατρίου 10%w/w, έγιναν επτά πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική ($\lambda=213\text{nm}$) και τέσσερα με την πρώτη αρμονική ($\lambda=1064\text{nm}$), (Εικ.5.1.6.1.α,β).

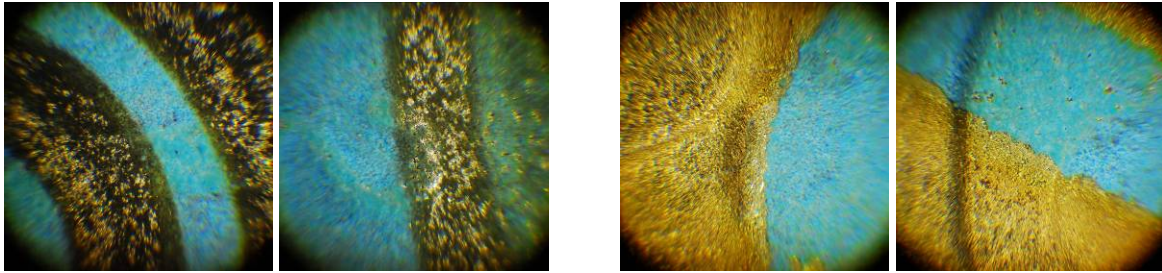


Εικόνα 5.1.6.1 Φωτογραφία του νομίσματος BE_50CE μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

Το νόμισμα μετά την τεχνητή διάβρωση εμφανίζει γαλαζοπράσινη, εύθρυπτη κρούστα στην επιφάνειά του, ενώ ένα σημείο έχει παραμείνει άθικτο για καλύτερη σύγκριση με την αρχική κατάσταση. Μετά από ανάλυση EDS, στην επιφάνεια ανιχνεύονται χλώριο (Cl), κάλιο (K) και ασβέστιο (Ca) καθώς και διάφορα άλλα στοιχεία με μικρό επιμέρους ποσοστό, αλλά με αξιοσημείωτο ποσοστό στο σύνολο (5%). Από τα διεξαχθέντα πειράματα παρουσιάζουμε τα τέσσερα αντιπροσωπευτικότερα στον Πίνακα 5.1.6.

Πίνακας 5.1.6 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολία του νομίσματος BE_50CE με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

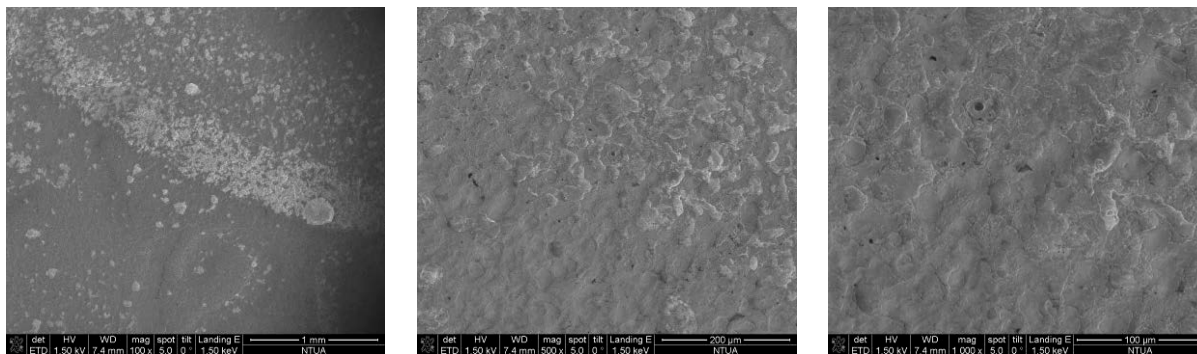
Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	B ²	0,41	35	Βηματική-Ξηρές
	G ¹⁰			Συνεχής ⁸ -Ξηρές
1064nm	A ⁴	0,59	32	Συνεχής ⁴ -Υγρές
	C ²		10	



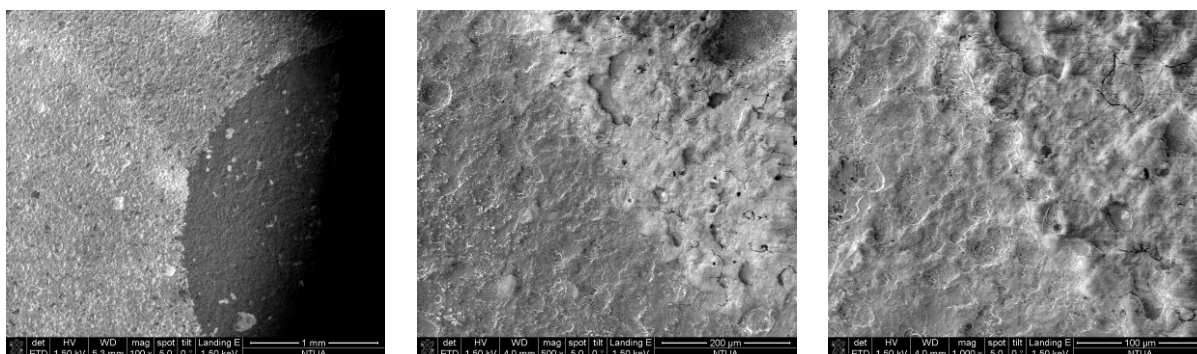
Εικόνα 5.1.6.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο ($\times 100$) του νομίσματος BE_50CE μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα B, (β) πείραμα G, (γ) πείραμα A, (δ) πείραμα C.

Από τα πειράματα με την πέμπτη αρμονική τα σημαντικότερα για παρουσίαση είναι τα B και G. Στα δύο αυτά πειράματα έχουμε ίδια πυκνότητα ενέργειας και πλήθος παλμών ενώ και τα δύο πραγματοποιήθηκαν σε ξηρές συνθήκες. Η διαφορετική μεταβλητή των δύο πειραμάτων είναι ο τρόπος λειτουργίας της περιστρεφόμενης βάσης. Μετά από ανάλυση EDS στην ακτινοβολημένη περιοχή, παρατηρούμε ότι δεν ανιχνεύονται πλέον ξένα για τη σύσταση του νομίσματος στοιχεία σε καμία από τις δύο περιπτώσεις. Το πείραμα B έγινε με τη βηματική λειτουργία της περιστρεφόμενης βάσης, που είχε σαν αποτέλεσμα να δεχτεί την πλειοψηφία των παλμών σε σύντομο χρονικό διάστημα, πριν το νόμισμα περιστραφεί στο επόμενο σημείο. Το πείραμα G πραγματοποιήθηκε με τη συνεχή λειτουργία της περιστρεφόμενης βάσης, που αντίθετα με το προηγούμενο πείραμα, η πλειοψηφία των παλμών του *laser* μοιράστηκε στις οκτώ περιστροφές που πραγματοποιήθηκαν. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε στο πείραμα G έδωσε καλύτερα αποτελέσματα. Η ακτινοβολημένη επιφάνεια δεν παρουσιάζει θερμικές αλλοιώσεις όπως, έστω και σε μικρό βαθμό, στο πείραμα B και δεν έχει προσβληθεί με κανένα τρόπο το υπόβαθρο, παρουσιάζοντας σημάδια της σάρωσης.

Ο ρυθμός επαναληπτικότητας, με τον οποίο κάνουμε το καθάρισμα είναι ανάλογος της ταχύτητα καθαρισμού. Όμως, δουλεύοντας με μεγάλη επαναληπτικότητα, είναι εξαιρετικά πιθανό να αφαιρέσουμε σημαντικό μέρος του υποστρώματος, προτού το αντιληφθούμε. Επιπλέον κατά τη φωθοθερμική αποδόμηση υπάρχει πιθανότητα αθροιστικής θέρμανσης, όταν ο ρυθμός επανάληψης είναι μεγάλος όπως στο πείραμα B, αφού δεν επιτρέπεται ο θερμικός εφησυχασμός του στόχου στο χρονικό διάστημα μεταξύ των συνεχόμενων παλμών [52]. Έτσι όπως αναμενόταν από προτεινόμενες εναλλακτικές τεχνικές [48], το πείραμα G με μεγαλύτερο χρόνο μεταξύ διαδοχικών ακτινοβολήσεων κάθε θέσης έδωσε καλύτερα αποτελέσματα.



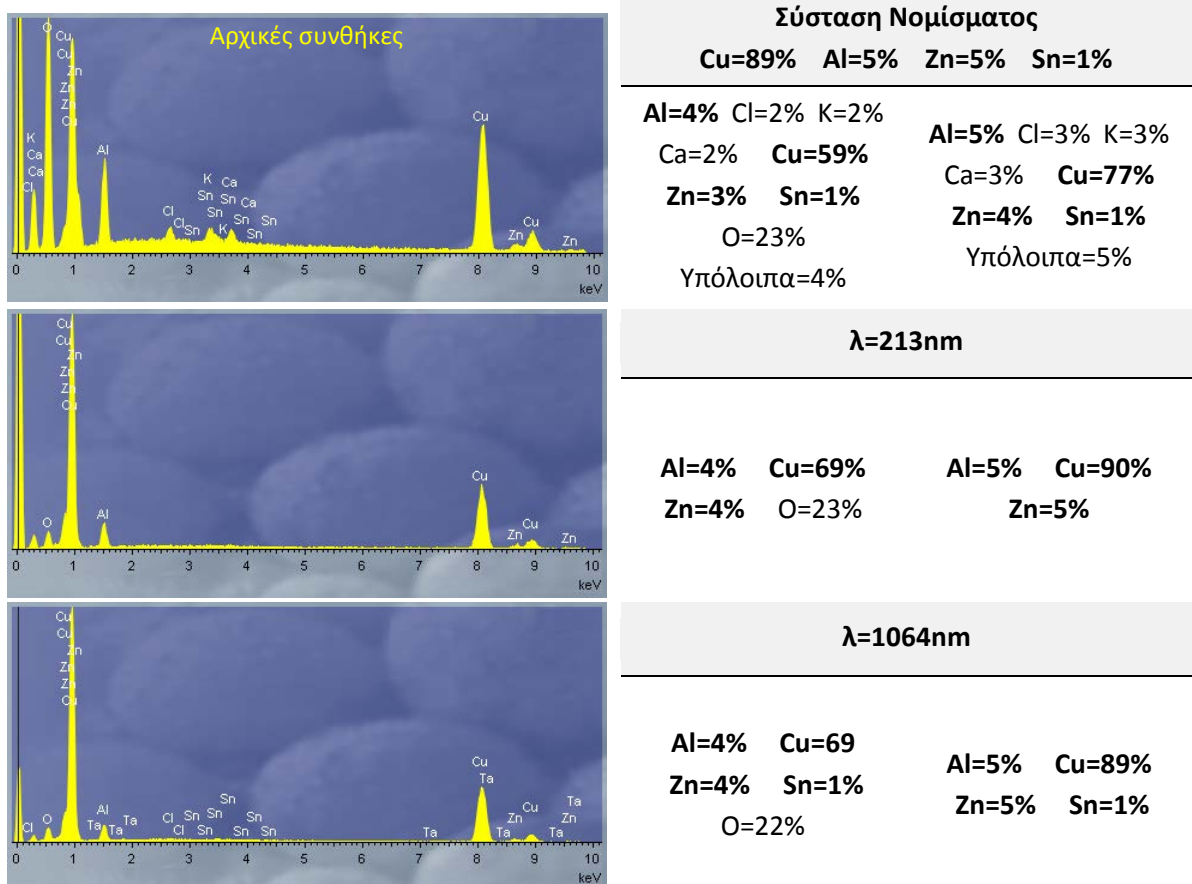
Εικόνα 5.1.6.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος G με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000.



Εικόνα 5.1.6.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος A με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 της ίδιας περιοχής.

Τα πειράματα με την πρώτη αρμονική είχαν το ίδιο εντυπωσιακά αποτελέσματα, ως προς την αφαίρεση των ξένων για το νόμισμα στοιχείων, με την πέμπτη αρμονική όπως παρατηρούμε στην ανάλυση EDS (Εικ.5.1.6.4.γ). Όπως αναφέραμε το πείραμα αποτελεί μία επανάληψη του αντίστοιχου πειράματος για το νόμισμα CAN_1DR (σελ. 84) με μεταβολή κάποιων παραμέτρων για καλύτερα αποτελέσματα. Αποφασίσαμε να ελαττώσουμε την πυκνότητα ενέργειας για να έχουμε τη δυνατότητα εκτέλεσης περισσότερων περιστροφών για κάθε πείραμα, ώστε να μεσολαβεί μεγαλύτερος χρόνος μεταξύ των παλμών για θερμική αποκατάσταση του νομίσματος αλλά και για εξάλειψη των σημαδιών της σάρωσης. Η επιφάνεια του νομίσματος μετά την ακτινοβολία με την πρώτη αρμονική εμφανίζεται σαγρέ, με μικρές σπηλαιώσεις που αποδίδονται όμως στη διάβρωση που είχε υποστεί το νόμισμα μέσω της ανοδικής πόλωσης και όχι σε θερμικά φαινόμενα (Εικ.5.1.6.3.β). Μόνο στο πείραμα A εντοπίζεται, μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, μικρή θερμική αλλοίωση της επιφάνειάς του, εξαιτίας του μεγαλύτερου πλήθους παλμών που χρησιμοποιήθηκαν. Όπως είχε επισημανθεί και στα πειράματα για το νόμισμα CAN_1DR οι υγρές συνθήκες βελτίωσαν τα αποτελέσματα του καθαρισμού, ενώ η απόφαση για τον τερματισμό της διαδικασίας πάρθηκε όταν η δημιουργία πλάσματος, που εντοπίζεται από

την ύπαρξη ήχου και λάμψης, είχε ελαττωθεί αρκετά καθιστώντας την διαδικασία αυτοπεριοριζόμενη. Τέλος αξίζει να επισημάνουμε ότι το πείραμα D, με ίδιες ακριβώς συνθήκες με το πείραμα C, δεν αλλοίωσε καθόλου την επιφάνεια του νομίσματος στο σημείο που δεν είχε υποστεί τεχνητή διάβρωση, πράγμα που επιβεβαιώθηκε με το οπτικό αλλά και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 5.1.6.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβολήση με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα BE_50CE (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

5.2 Νομίσματα Ε.Μ.Π. (ερευνητικής ομάδας «Ανάπτυξη Laser και Εφαρμογές τους»)

Τα παλαιότερα νομίσματα που επιλέχθηκαν για τη μελέτη των μεθόδων καθαρισμού με laser και των κατάλληλων συνθηκών είναι μέρος της συλλογής της ερευνητικής ομάδας «Ανάπτυξη Laser και Εφαρμογές τους» του Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. Έγιναν δοκιμές με την πρώτη αρμονική του Nd:YAG laser (λ=1064nm) σε ξηρές και υγρές συνθήκες (κατάβρεξη με απιονισμένο νερό για την αποφυγή δημιουργίας θερμικών

αποτελεσμάτων) και με την πέμπτη αρμονική του ίδιου laser ($\lambda=213\text{nm}$) μόνο σε ξηρές συνθήκες. Τα στοιχεία των νομισμάτων παρουσιάστηκαν στο 3^ο κεφάλαιο.

5.2.1 Νόμισμα Λ_{10} {ΚΜ#43}

Στο νόμισμα Λ_{10} έγιναν συνολικά 10 πειράματα καθαρισμού με ακτινοβολία *laser* στη μία του όψη («γράμματα»), έξι με την πέμπτη αρμονική ($\lambda=213\text{nm}$) και τέσσερα με την πρώτη αρμονική ($\lambda=1064\text{nm}$), (Εικ.5.2.1.1.α,β).



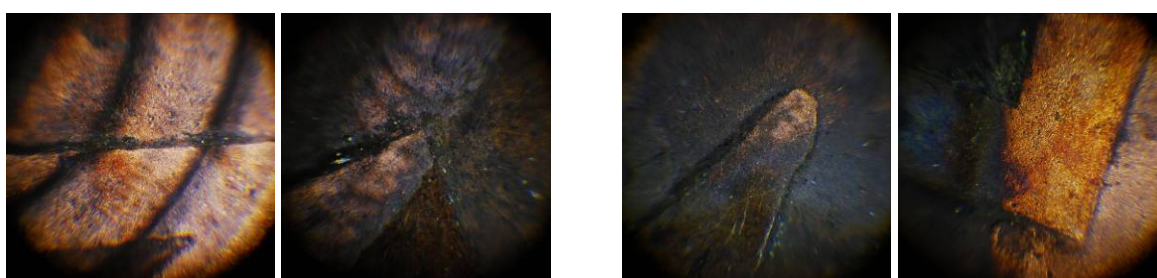
Εικόνα 5.2.1.1 Φωτογραφία του νομίσματος Λ_{10} μετά από καθαρισμό με Q5-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

Το νόμισμα πριν την ακτινοβολήση παρουσίαζε στην επιφάνειά του ένα λεπτό καφέ στρώμα οξειδίων, που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως η πατίνα του νομίσματος. Όμως στις εσοχές του ανάγλυφου παρατηρούμε έντονη συσσώρευση μαύρων επικαθίσεων, που μετά από ανάλυση EDS διαπιστώνουμε ότι αποτελείται από πολλά διαφορετικά, ξένα για τη σύσταση του νομίσματος, στοιχεία (Al, P, Si, Ca, S, Fe, Cl). Κάποια από αυτά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως επικαθίσεις από το ακάθαρμο περιβάλλον που κατά καιρούς το νόμισμα θα μπορούσε να είχε βρεθεί. Έντονο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεγάλη περιεκτικότητα (20%) σε σίδηρο (Fe) (Εικ.5.2.1.4.α). Είναι πιθανό το νόμισμα να ήταν για αρκετό καιρό σε επαφή με οξειδωμένα σιδηρούχα αντικείμενα, το οποίο δικαιολογεί τη μεταφορά και επικόλληση ενός μεγάλου ποσοστού της οξείδωσης στην επιφάνεια του νομίσματος Λ_{10} . Στον Πίνακα 5.2.1 παρουσιάζονται τέσσερα επιλεγμένα πειράματα από τα διεξαχθέντα και ακολουθεί σχολιασμός αυτών.

Πίνακας 5.2.1 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβόληση του νομίσματος Λ_10 με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	C ²	0,45	47	Βηματική-Ξηρές
	F ²	0,34	25	
1064nm	C ¹	1,02	2	Συνεχής ¹ -Υγρές
	D ²	1,37	3	

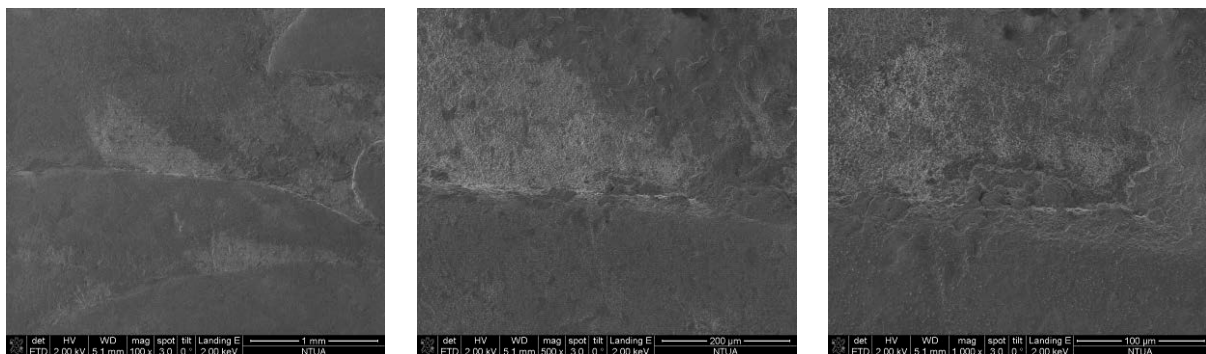
Τα πειράματα με την πέμπτη αρμονική είχαν αρκετές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους. Τα δύο πειράματα που αποφασίσαμε να παρουσιάσουμε έχουν επιθυμητά αλλά και ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Στο πείραμα C όπως βλέπουμε και από την Εικόνες 5.2.1.2.α και 5.2.1.3.α έχουμε πλήρη απομάκρυνση των μαύρων επικαθίσεων χωρίς να υπάρχουν θερμικές αλλοιώσεις στο νόμισμα. Η διαδικασία θα μπορούσε να χαρακτηριστεί αυτοπεριοριζόμενη αφού μετά από κάποιους παλμούς (30) ο παραγόμενος ήχος και λάμψη έφθινε σημαντικά. Δυστυχώς οι ρυθμίσεις της περιστρεφόμενης βάσης δεν μπορούσαν να αλλάξουν εν μέσω της διεξαγωγής του πειράματος. Έτσι αφαιρέθηκε και το στρώμα οξειδίων του χαλκού που αποτελεί το προστατευτικό στρώμα, την πατίνα. Στο πείραμα F, ελαττώσαμε την πυκνότητα ενέργειας καθώς και το πλήθος παλμών σε κάθε σημείο στάσης της περιστρεφόμενης βάσης, που είχε σαν αποτέλεσμα τη διατήρηση της πατίνας σε μεγάλο μέρος της ακτινοβόλησης. Η ελάττωση αυτή όμως, είχε ως αποτέλεσμα τη μη αποτελεσματική απομάκρυνση των στερεών επικαθίσεων από την επιφάνεια του νομίσματος όπως παρατηρούμε στην Εικόνα 5.2.1.2.β καθώς και τη δημιουργία σημαδιών από τη διαδικασία της σάρωσης.



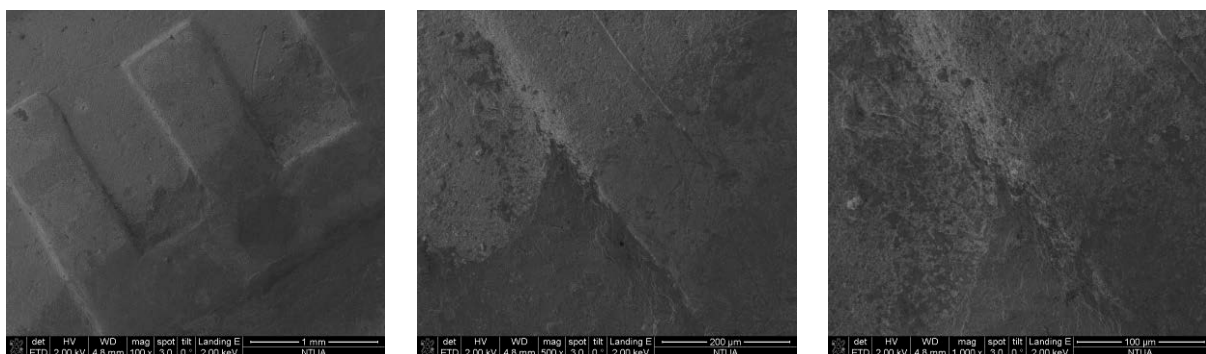
Εικόνα 5.2.1.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο (x100) του νομίσματος Λ_10 μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα C, (β) πείραμα F, (γ) πείραμα C, (δ) πείραμα D.

Με την πρώτη αρμονική καλύτερα αποτελέσματα είχαμε στο πείραμα C. Υπήρξε σημαντική απομάκρυνση των στερεών επικαθίσεων και μόνο σε ορισμένα σημεία είχαμε απομάκρυνση της πατίνας. Εδώ πρέπει να σημειώσουμε ότι λόγω της γκαουσιανής

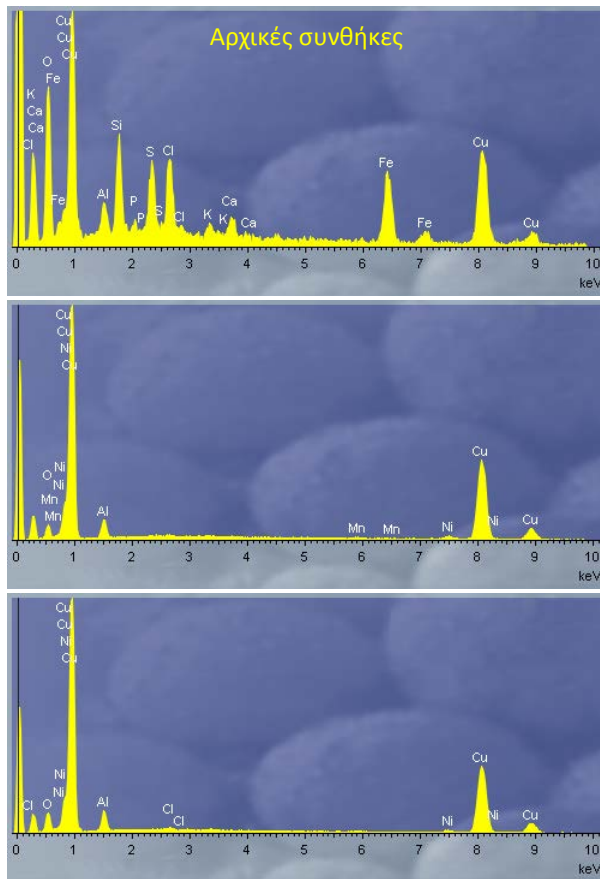
κατανομής της ενέργειας στο προφίλ της δέσμης είναι δύσκολο να υπολογιστεί η κατάλληλη πυκνότητα ενέργειας που απαιτείται για τον καθαρισμό, αφού ο υπολογισμός δεν ισχύει για όλη την έκταση της κηλίδας. Η ακτινοβολία έχει αφήσει διακριτά σημάδια σάρωσης, ενώ σε ορισμένα σημεία αναπτύχθηκαν μαύρα σημάδια που οφείλονται στην αφυδάτωση των καφέ οξειδίων του σιδήρου που περιέχονται στα υλικά των επικαθίσεων [53]. Στο πείραμα D είχαμε καθολική απομάκρυνση των στερεών επικαθίσεων (Εικ.5.2.1.4.γ) αλλά ταυτόχρονα και της πατίνας, ενώ και σε αυτό το πείραμα είχαμε διακριτά σημάδια από τη σάρωση. Τέλος παρά τις υγρές συνθήκες, αναπτύχθηκαν θερμικά αποτελέσματα, όχι με την ανάπτυξη σφαιριδίων τηγμένου υλικού, αλλά με την εμφάνιση ιριδισμών εξαιτίας της μεγάλης και σε βάθος θερμικής διάχυσης. Το θερμικό βάθος διάχυσης, μειώνεται για χαμηλότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας, ειδικά για μικρής διάρκειας παλμούς, πράγμα που εξηγεί την ανάπτυξη ιριδισμών στον χαλκό που έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, ενώ παράλληλα εξηγεί την απουσία σφαιριδίων επαναστερεοποιημένου υλικού όπως σε άλλα χάλκινα νομίσματα, εξαιτίας της παρουσίας του κασσίτερου (Sn) που έχει μικρότερη θερμική αγωγιμότητα [54].



Εικόνα 5.2.1.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος C με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 του ίδιου σημείου καθαρισμού.



Εικόνα 5.2.1.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος D με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 της ίδιας περιοχής.



Σύσταση Νομίσματος
Cu=95% Zn=1% Sn=4%

Al=2%	Si=6%	P=1%	Al=3%	Si=8%
S=4%	Cl=5%	Ca=2%	P=1%	S=6%
Fe=13%	Cu=37%	Cl=7%	Ca=3%	
O=30%		Fe=19%	Cu=53%	

λ=213nm

Cl=1%	Cu=73%	Cl=1%	Cu=94%
Sn=3%	O=22%		Sn=4%
Υπόλοιπα=1%		Υπόλοιπα=1%	

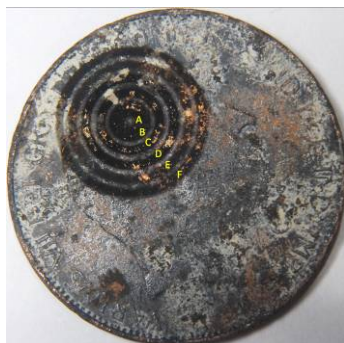
λ=1064nm

Cu=77%	Sn=3%	Cu=96%	Sn=4%
O=20%			

Εικόνα 5.2.1.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβόληση με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα Λ_10 (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

5.2.2 Νόμισμα CN_1 {KM#793.2}

Στη μία όψη του νομίσματος CN_1 («κεφαλή»), έγιναν έξι πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (λ=213nm) και πέντε πειράματα με την πρώτη αρμονική (λ=1064nm), (Εικ.5.2.2.1.α,β).



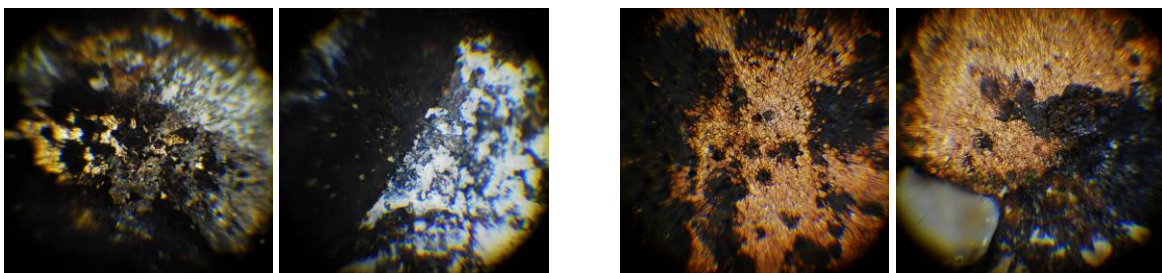
Εικόνα 5.2.2.1 Φωτογραφία του νομίσματος CN_1 μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

Το νόμισμα, στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειάς του, καλύπτεται από ένα παχύ στρώμα καφέ οξειδίων του χαλκού και από λευκά εύθρυπτα κοκκώδη προϊόντα, χαρακτηριστικά της οξείδωσης του ψευδαργύρου (ZnO) [55]. Η ανάλυση *EDS* που έγινε στο νόμισμα, σε σημείο που δεν έχει ακτινοβοληθεί, εμφάνισε όχι τόσο μεγάλη συγκέντρωση προϊόντων, διαφορετικών της σύστασης του νομίσματος, όπως θα ανέμενε κανείς από την εμφάνισή του. Μεγαλύτερη συγκέντρωση από αυτά παρουσιάζει το χλώριο (Cl=8%), ενώ τα υπόλοιπα (S, Ca, Fe, κ.α.) εντοπίζονται συνολικά με ποσοστό 4% (Εικ.5.2.2.4.α). Στον Πίνακα 5.2.2 παρουσιάζονται τέσσερα από έντεκα πειράματα καθαρισμού, που κρίθηκαν αντιπροσωπευτικά για σύγκριση των μεθόδων.

Πίνακας 5.2.2 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολήση του νομίσματος CN_1 με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG Laser.

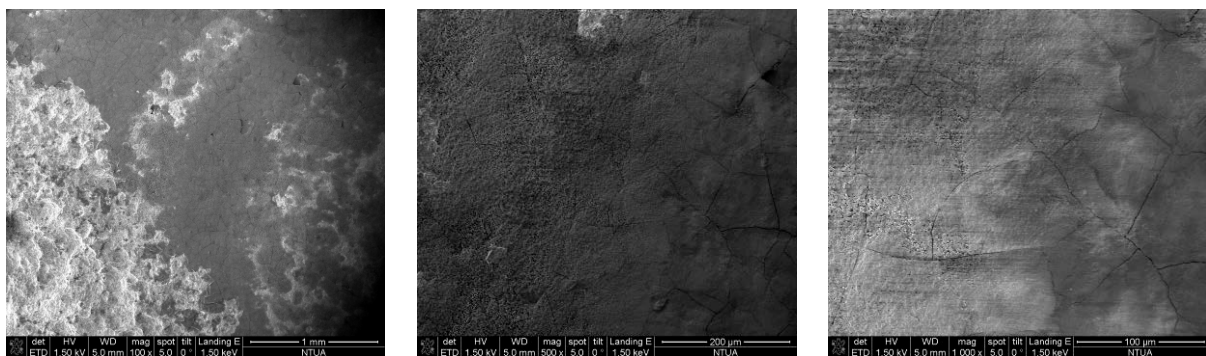
Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	C ⁶	0,41	106	Βηματική-Ξηρές
	F ¹⁰	0,45	26	Συνεχής ⁵ -Ξηρές
1064nm	C ⁴	0,98	15	Συνεχής ¹ -Ξηρές
	E ⁸	1,52		Συνεχής ¹ -Υγρές

Με την πέμπτη αρμονική δοκιμάσαμε και τις δύο λειτουργίες της περιστρεφόμενης βάσης, με πληθώρα συνδυασμών πυκνότητας ενέργειας και πλήθους παλμών. Παρότι η ανάλυση *EDS* (Εικ.5.2.2.4.α) δεν έδειξε κάποιο ιδιαίτερα περίεργο αποτέλεσμα σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα στα νομίσματα, σε όλες τις περιπτώσεις, όπως και σε αυτές που παρουσιάζουμε στον παραπάνω πίνακα δεν είχαμε κανένα θετικό αποτέλεσμα. Σε όλες τις περιπτώσεις είχαμε πολύ μικρή απομάκρυνση των λευκών εύθρυπτων προϊόντων και όπου συνέβη αυτό, αποκαλύφθηκε μία μαύρη σκληρή κρούστα, που δημιουργήθηκε από την καύση των επικαθίσεων (Εικ.5.2.2.2.α,β).

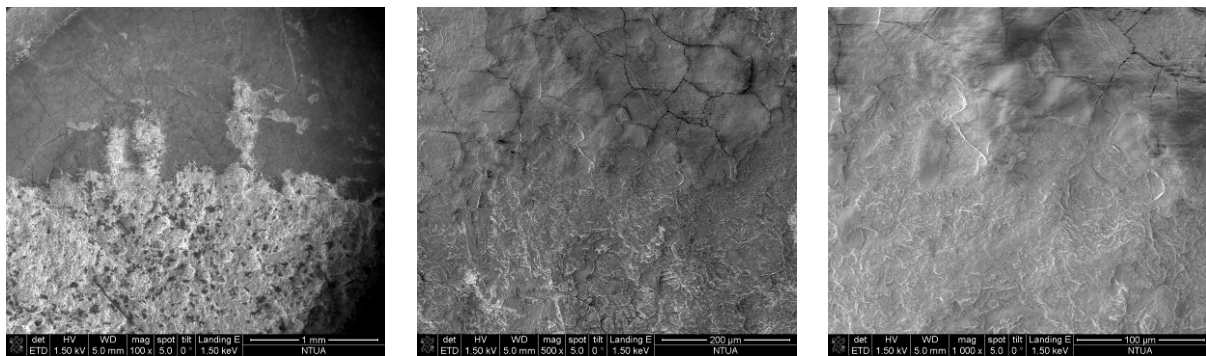


Εικόνα 5.2.2.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο (x100) του νομίσματος CN_1 μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα C, (β) πείραμα F, (γ) πείραμα C, (δ) πείραμα E.

Σε ορισμένα σημεία είχαμε παντελή απομάκρυνση των επικαθίσεων και των προϊόντων της καύσης, με αποτέλεσμα να φανερωθεί το υπόστρωμα του νομίσματος, από το οποίο πήραμε φάσματα *EDS* που δίνουν την αναμενόμενη από τη βιβλιογραφία σύσταση (Εικ.5.2.2.4.β), αλλά και με αρκετά κατεστραμμένη επιφάνεια, τραχιά και με σφαιρικούς σχηματισμούς από το κράμα του νομίσματος εξαιτίας θερμικών αποτελεσμάτων. Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε περιοχές που εντοπίζεται η μαύρη κρούστα, αποκάλυψε την ύπαρξη σφαιριδίων επανα-στερεοποιημένου υλικού [50] που αποτελούνται από το υλικό κατασκευής του νομίσματος αλλά και υλικά των επικαθίσεων (Εικ.5.2.2.3.α).



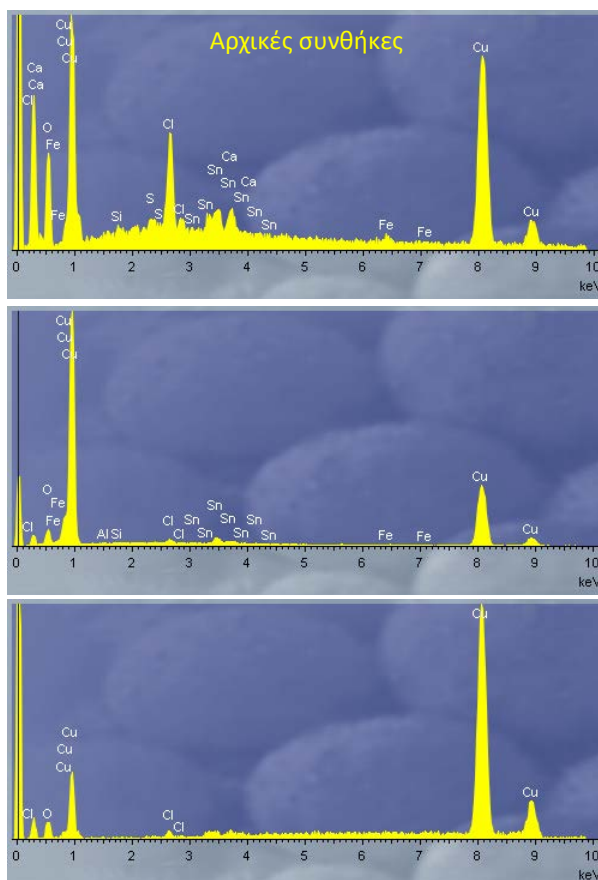
Εικόνα 5.2.2.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος C με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 500$ και $\times 1000$ του ίδιου σημείου καθαρισμού.



Εικόνα 5.2.2.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος E με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 500$ και $\times 1000$ της ίδιας περιοχής.

Στη συνέχεια εκτελέσαμε τα πειράματα με την πρώτη αρμονική του *Nd:YAG laser*. Σε αυτή την περίπτωση είχαμε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε αρκετά μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας σε κάθε παλμό, το οποίο και εφαρμόσαμε σε συνδυασμό με ξηρές και υγρές συνθήκες καθαρισμού. Προσπαθήσαμε να διατηρήσουμε σταθερό το πλήθος των παλμών και να αλλάζουμε τις συνθήκες καθαρισμού και την πυκνότητα ενέργειας, προσπαθώντας για το βέλτιστο αποτέλεσμα. Οι πρώτες προσπάθειες (B, C) δεν είχαν καλό

αποτέλεσμα καθώς πολύ μικρό μέρος των επικαθίσεων απομακρύνθηκε, υπήρχαν σχηματισμοί μαυρισμένων-αφυδατωμένων προϊόντων διάβρωσης και φανερά το νόμισμα είχε υποστεί θερμικό σοκ, στην επιφάνεια που είχε αποκαλυφθεί, καθώς είχαν δημιουργηθεί αλλού ακανόνιστοι σχηματισμοί και αλλού τα γνωστά μικρο-σφαιρίδια από επανα-στερεοποιημένο υλικό. Στη συνέχεια στο πείραμα D αυξήσαμε την πυκνότητα ενέργειας ενώ χρησιμοποιήσαμε υγρές συνθήκες καθαρισμού. Οι θερμικές αλλοιώσεις ελαττώθηκαν, ενώ σε λιγότερα σημεία εντοπίζονται μαύρα κατάλοιπα από την καύση των επικαθίσεων κατά την ακτινοβόληση. Συνεχίσαμε στο πείραμα E με υγρές συνθήκες καθαρισμού και ακόμα μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας. Εδώ οι ακατάστατοι σχηματισμοί στην ακτινοβολημένη περιοχή, εξαιτίας των θερμικών αλλοιώσεων, εμφανίζονται ξανά ενώ ελάχιστοι είναι οι μαύροι σχηματισμοί. Στην περιοχή πλησίον της ακτινοβολούμενης ανιχνεύονται μεγαλύτεροι λευκοί σχηματισμοί, που προήλθαν από την τήξη, εκτίναξη και επανα-στερεοποίηση των λευκών αρχικών οξειδίων. Η τήξη του χαλκού ήταν αναμενόμενη αφού ξεπεράσαμε το κατώφλι εξάτμισής του ($F_{th}=1,46 \text{ J/cm}^2$) [56].



**Σύσταση Νομίσματος
Cu=95% Zn=1% Sn=4%**

O=17%	S=1%	S=1%	Cl=8%
Cl=7%	Ca=1%	Ca=1%	Fe=1%
Fe=1%	Cu=69%	Cu=84%	Sn=4%
	Sn=3%		Υπόλοιπα=1%
	Υπόλοιπα=1%		

λ=213nm

O=10%	Cl=1%	Cl=1%	Cu=94%
Cu=84%	Sn=3%		Sn=3%
	Υπόλοιπα=2%		Υπόλοιπα=2%

λ=1064nm

Cl=1%	O=3%	Cl=1%	Sn=4%
Sn=4%	Cu=92%		Cu=95%

Εικόνα 5.2.2.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβόληση με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα CN_1 (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

Παρατηρώντας τα όρια της ακτινοβόλησης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για το πείραμα Ε (Εικ.5.2.2.3.β), ανιχνεύονται περιοχές που η κρούστα των επικαθίσεων έχει απομακρυνθεί βίαια κατά κομμάτια, χωρίς απαραίτητα να έχει ακτινοβοληθεί η περιοχή που έχει απομακρυνθεί, πράγμα που φανερώνει είτε πολύ ασθενή επικόλληση των συμπαγών επικαθίσεων στο υπόστρωμα είτε χρήση μεγαλύτερης της επιτρεπτής πυκνότητας ενέργειας. Σε μία τέτοια δύσκολη κατάσταση συντήρησης, η παρουσία ενός έμπειρου συντηρητή θα αποτελούσε μεγάλη βοήθεια, ώστε να πάρουμε καλύτερα αποτελέσματα.

5.2.3 Νόμισμα Γ_11 {ΚΜ#235}

Στο νόμισμα Γ_11 έγιναν συνολικά έξι πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική ($\lambda=213\text{nm}$) και τέσσερα πειράματα καθαρισμού με την πρώτη αρμονική ($\lambda=1064\text{nm}$) στη μία όψη του («γράμματα»), (Εικ.5.2.3.1.α,β).



Εικόνα 5.2.3.1 Φωτογραφία του νομίσματος Γ_11 μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

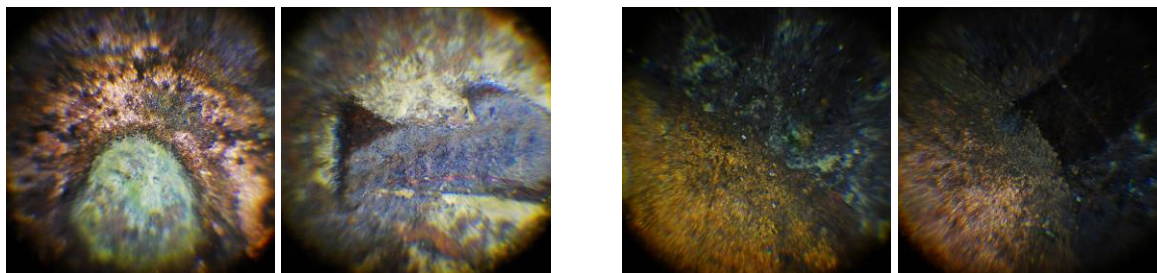
Η αρχική κατάσταση του νομίσματος (πριν την ακτινοβόληση) εμφανίζεται αρκετά ταλαιπωρημένη. Ολόκληρη η επιφάνεια του νομίσματος καλύπτεται από καφέ στρώμα οξειδίων, με έντονες συσσωρεύσεις κόκκινων και κιτρινοπράσινων προϊόντων σε ορισμένα σημεία του ανάγλυφου. Μετά από ανάλυση EDS εντοπίσαμε αρκετά διαφορετικά στοιχεία, ξένα ως προς τη σύσταση του νομίσματος, με μεγάλη περιεκτικότητα όπως χλώριο (Cl=6%), ασβέστιο (Ca=6%), πυρίτιο (Si=8%) και άλλα με μικρότερη όπως μαγνήσιο (Mg), φώσφορο (P), θείο (S), σίδηρο (F), αλουμίνιο (Al) κ.α. με συνολική ποσοστιαία περιεκτικότητα 12% (Εικ.5.2.3.4.α). Το ανάγλυφο έχει υποστεί εκτεταμένη ζημιά από παρελθοντικές μηχανικές καταπονήσεις, που έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική απώλεια πληροφορίας. Τέλος πρέπει

να σημειωθεί ότι ανιχνεύτηκε επικόλληση γκρι συμπαγούς ουσίας, αδιευκρίνιστης προέλευσης, σε περιορισμένη έκταση της όψης του νομίσματος. Στον Πίνακα 5.2.3 παρουσιάζονται τα τέσσερα αντιπροσωπευτικότερα πειράματα καθαρισμού που έγιναν στο νόμισμα Γ_11.

Πίνακας 5.2.3 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβόληση του νομίσματος Γ_11 με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG Laser.

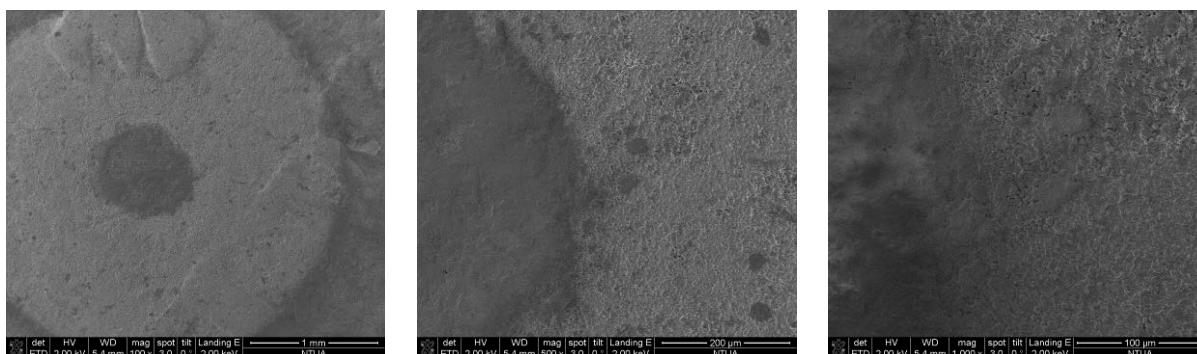
Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	A ⁵	0,87	180	Βηματική-Ξηρές
	D ¹	0,55	20	
1064nm	B ¹	1,03	6	Συνεχής ¹ -Υγρές
	D ⁸		16	

Με την πέμπτη αρμονική παρουσιάζονται τα πειράματα A και D που αποτελούν δύο χαρακτηριστικές περιπτώσεις, ίσως και ακραίες, για τη δυσκολία που αντιμετωπίσαμε στον καθαρισμό του νομίσματος. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήσαμε τη βηματική λειτουργία της περιστρεφόμενης βάσης, επειδή η διάβρωση κρίθηκε εξαρχής αρκετά δύσκολη και θα έπρεπε κάθε σημείο να δεχτεί αρκετούς παλμούς. Στο πείραμα A, με πυκνότητα ενέργειας 0,87 J/cm² και 180 παλμούς, καταφέραμε να απομακρύνουμε την συμπαγή καφέ κρούστα και τα κιτρινοπράσινα προϊόντα διάβρωσης τα οποία είχαν δημιουργηθεί στην επιφάνεια του νομίσματος, απομακρύναμε όμως και την προστατευτική πατίνα με αποτέλεσμα να εμφανιστεί το σώμα του νομίσματος (Εικ.5.2.3.2.α). Το σώμα εμφανίζεται απαλλαγμένο από τα προϊόντα διάβρωσης (Εικ.5.2.3.4.β), ενώ έχουν δημιουργηθεί σφαιρίδια μετάλλου εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης, χωρίς να αλλοιωθεί όμως το ανάγλυφο και οι μηχανικές καταπονήσεις του νομίσματος. Στο πείραμα D χρησιμοποιήσαμε μικρότερη πυκνότητα ενέργειας και λιγότερους παλμούς για να αποφύγουμε τις θερμικές συνέπειες. Αποτέλεσμα ήταν να μην εμφανιστούν τα επανα-στερεοποιημένα σφαιρίδια μετάλλου [50], αλλά ταυτόχρονα δεν είχαμε και τον επιθυμητό καθαρισμό. Πολύ μικρό ποσοστό των προϊόντων διάβρωσης απομακρύνθηκαν, ενώ η καφέ κρούστα μετατράπηκε σε μαύρη εξαιτίας της περαιτέρω οξείδωσης του Cu₂O σε CuO (Εικ.5.2.3.2.β) [57]. Τα κιτρινοπράσινα προϊόντα επίσης απομακρύνθηκαν μερικώς και μόνο στο ανώτερο σημείο τους. Παρατηρήσαμε ότι και αυτά αποτελούν μία συμπαγή κρούστα, η οποία είναι πιο χαλαρά συνδεδεμένη με το υπόστρωμα από ότι η καφέ συμπαγής που καλύπτει ολόκληρο το νόμισμα.

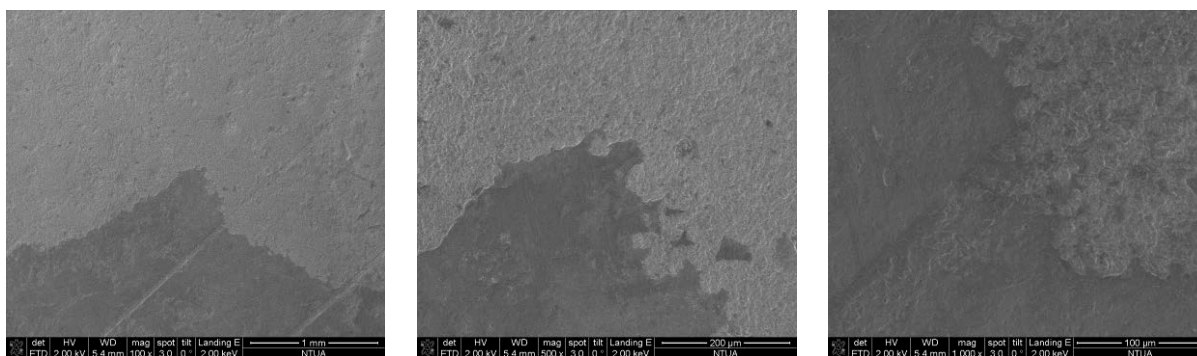


Εικόνα 5.2.3.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο ($\times 100$) του νομίσματος Γ_{11} μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα A, (β) πείραμα D, (γ) πείραμα B, (δ) πείραμα D.

Στα πειράματα με την πρώτη αρμονική χρησιμοποιήσαμε μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας σε συνδυασμό με υγρές συνθήκες, ώστε να πετύχουμε συνθήκες για εκρηκτική απομάκρυνση των ανεπιθύμητων προϊόντων. Η εκρηκτική αποδόμηση επετεύχθη και τα δύο στρώματα απομακρύνθηκαν βίαια, όπως επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Εικ.5.2.3.3.β), στις οποίες εμφανίζονται σπασίματα στις κρούστες στα άκρα της ακτινοβόλησης. Η επιφάνεια του νομίσματος αποκαλύπτεται χωρίς κανένα ίχνος ξένου στοιχείου (Εικ.5.2.3.4.γ), διατηρώντας το ανάγλυφό της και όλες τις μηχανικές καταπονήσεις, όμως με ιριδισμούς εξαιτίας θερμικών αποτελεσμάτων.

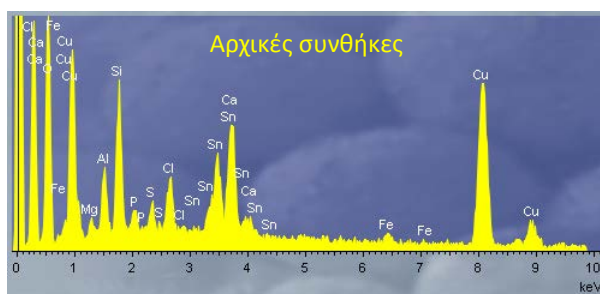


Εικόνα 5.2.3.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος A με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 500$ και $\times 1000$ του ίδιου σημείου καθαρισμού.

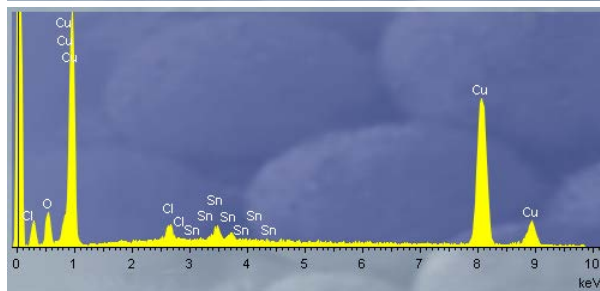


Εικόνα 5.2.3.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος B με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις $\times 100$, $\times 500$ και $\times 1000$ της ίδιας περιοχής.

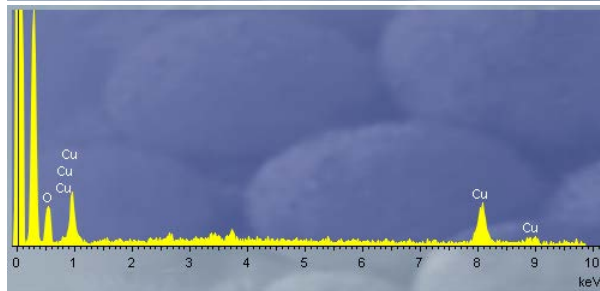
Το νόμισμα Γ_11 αποτέλεσε παράδειγμα νομίσματος με πολύ μεγάλη ζημιά στην επιφάνειά του. Αντιμετωπίσαμε μεγάλη δυσκολία στον καθαρισμό του αφού η διάβρωση και οι επικαθίσεις είχαν γίνει «σώμα» με το υπόστρωμα και πολύ δύσκολα μπορούσαν να απομακρυνθούν, χωρίς το πολύτιμο δοκίμιο να υποστεί ζημιά. Τέτοιες περιπτώσεις μας οδηγούν στην ιδέα, πριν την προσπάθεια για κατασκευή αυτοματοποιημένου συστήματος συντήρησης νομισμάτων, να γίνουν πολλές δοκιμές και έρευνες σε δοκίμια, τεχνητά διαβρωμένα, για να υπάρχει μεγάλη βάση δεδομένων πιθανών ζημιών που μπορούν να αντιμετωπιστούν.



Σύσταση Νομίσματος			
Cu=95% Sn=5%			
Mg=1%	Al=3%	S=1%	Mg=1%
Al=3%			Al=4%
			S=1%
Si=6%	O=29%	P=2%	Si=8%
			P=3%
			Cl=6%
Cl=4%	Ca=4%	Fe=1%	Ca=6%
			Fe=1%
Cu=44%	Sn=3%	Cu=62%	Sn=5%
Υπόλοιπα=2%		Υπόλοιπα=3%	



λ=213nm			
Cl=1%	Cu=76%	Cl=1%	Cu=95%
Sn=3%	O=20%		Sn=4%



λ=1064nm			
Cu=80%	O=20%	Cu=100%	

Εικόνα 5.2.3.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβολήση με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα Γ_11 (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

5.2.4 Νόμισμα CN_3 {KM#41}

Το νόμισμα CN_3 ακτινοβολήθηκε στη μία του όψη («κεφαλή») με εννέα διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Πραγματοποιήθηκαν πέντε πειράματα καθαρισμού

με την πέμπτη αρμονική ($\lambda=213\text{nm}$) και τέσσερα πειράματα με την πρώτη αρμονική ($\lambda=1064\text{nm}$), (Εικ.5.2.4.1.α,β).



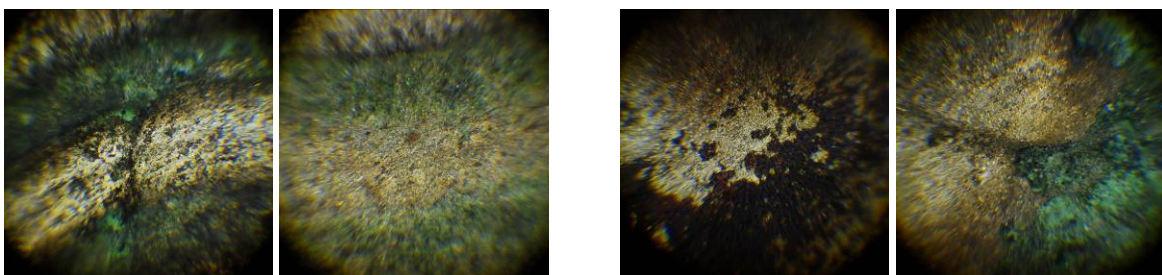
Εικόνα 5.2.4.1 Φωτογραφία του νομίσματος CN_3 μετά από καθαρισμό με Q5-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

Από τις φωτογραφίες είναι φανερή η έκταση που καλύπτουν τα προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνεια του νομίσματος. Το παράδοξο που εντοπίζεται με γυμνό μάτι, είναι η ύπαρξη πράσινων εύθρυπτων προϊόντων διάβρωσης που παραπέμπουν σε χλωριούχες ενώσεις του χαλκού (π.χ. ατακαμίτης), ενώ το νόμισμα αποτελείται μόνο από άργυρο (Ag). Σε ορισμένες περιοχές εμφανίζονται μαύρα προϊόντα διάβρωσης που είναι χαρακτηριστικά του αργύρου, ενώ σε όποια σημεία αποκαλύπτεται το υπόστρωμα, αυτό εμφανίζεται θαμπό, εξαιτίας της ανάπτυξης οξειδίων του αργύρου. Μετά την ανάλυση EDS της επιφάνειας του νομίσματος που δεν έχει ακτινοβοληθεί, επιβεβαιώνονται οι υποψίες μας για μη φυσιολογική παρουσία χαλκού (Εικ.5.2.4.4.α). Στην επιφάνεια του νομίσματος ανιχνεύτηκαν χλώριο (Cl=5%), θείο (S=3%), φώσφορος (P=3%), ασβέστιο (Ca=4%), νικέλιο (Ni=9%), σίδηρος (Fe=4%), άλλα (2%) και χαλκός (Cu) με το εντυπωσιακό ποσοστό 47% όταν ο άργυρος ανιχνεύτηκε μόνο σε ποσοστό 23%. Η παρουσία σε τόσο μεγάλο ποσοστό προϊόντων διάβρωσης του χαλκού, αλλά και των ξένων ως προς τη σύσταση του νομίσματος στοιχείων, μπορεί να δικαιολογηθεί μόνο αν υποθέσουμε ότι το νόμισμα βρισκόταν σε επαφή για μεγάλο χρονικό διάστημα με χάλκινο διαβρωμένο αντικείμενο ή αν είχε εφαρμοστεί κάποια τεχνική διάβρωσης-παλαιώσης ώστε στη συνέχεια να γίνουν πειράματα καθαρισμού. Την τελευταία μας υπόθεση, ενώ δεν είμαστε σε θέση να την επιβεβαιώσουμε, ενισχύει η παρατήρηση της δεύτερης επιφάνειας του νομίσματος η οποία εμφανίζεται με τελείως διαφορετικού τύπου διάβρωση που παραπέμπει σε έντονη διάβρωση του σιδήρου (σελ.39) και το ότι το νόμισμα αποτελούσε μέρος συλλογής για

ερευνητική εργασία. Στον Πίνακα 5.2.4 παρουσιάζουμε τα τέσσερα από τα εννέα πειράματα καθαρισμού, τα οποία σχολιάζονται στη συνέχεια.

Πίνακας 5.2.4 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολήση του νομίσματος CN_3 με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

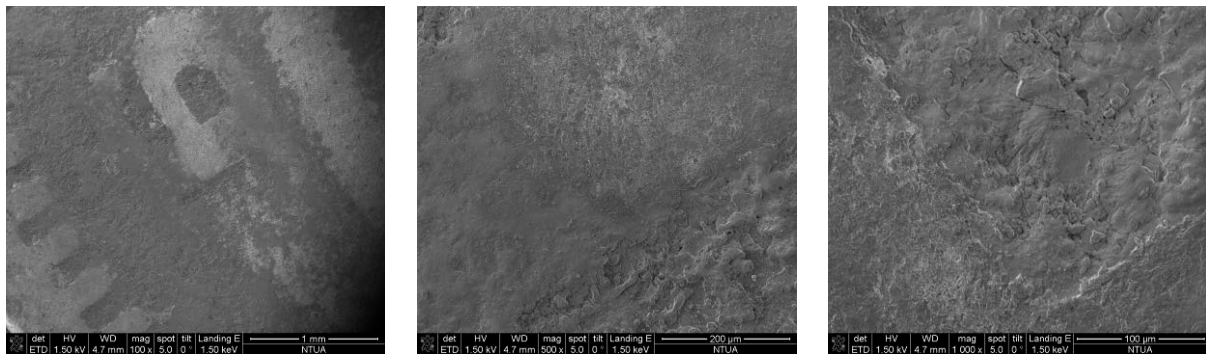
Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	C ⁷	0,45	104	Βηματική-Ξηρές
	E ¹⁰		138	Συνεχής ¹⁰ -Ξηρές
1064nm	B ²	1,61	11	Συνεχής ¹ -Ξηρές
	D ⁸		16	Συνεχής ¹ -Υγρές



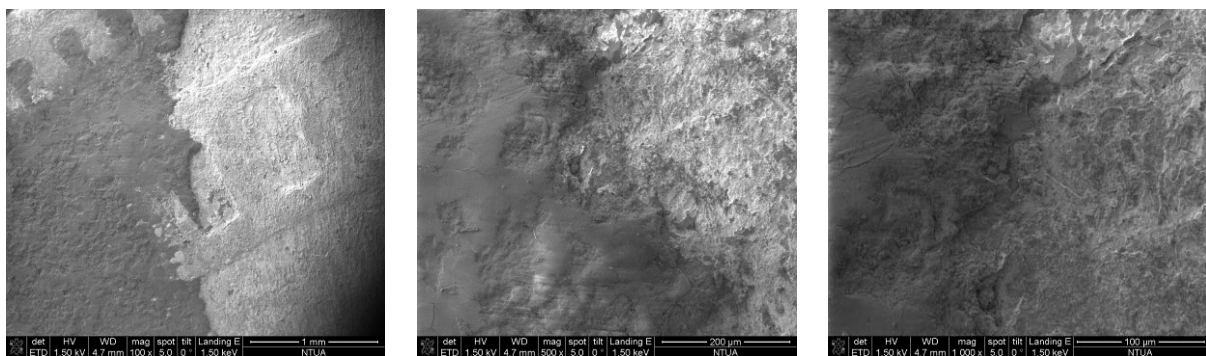
Εικόνα 5.2.4.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο (x100) του νομίσματος CN_3 μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα C, (β) πείραμα E, (γ) πείραμα B, (δ) πείραμα D.

Τα δύο πειράματα με την πέμπτη αρμονική που παρουσιάζουμε, μπορούν να χαρακτηριστούν εν μέρει ικανοποιητικά. Στο πείραμα E έχουμε ικανοποιητική απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης και των στερεών επικαθίσεων, μόνο στα ανώτερα σημεία του ανάγλυφου που το στρώμα τους ήταν λεπτό (Εικ.5.2.4.3.α). Η επιφάνεια μετά την ακτινοβολήση σε αυτά τα σημεία εμφανίζεται απαλλαγμένη από τα ανεπιθύμητα στοιχεία, χωρίς θερμικές αλλοιώσεις, διατηρώντας τις μηχανικές καταπονήσεις και την πατίνα που είχε δημιουργηθεί. Στα κατώτερα σημεία του ανάγλυφου, η ακτινοβολήση με αυτές τις συνθήκες δεν κατάφερε να καθαρίσει το νόμισμα. Η διαφορά στο πάχος της πράσινης κρούστας, στα ανώτερα και κατώτερα σημεία του ανάγλυφου, είναι άλλο ένα στοιχείο που συνηγορεί στην τεχνητή διάβρωση του νομίσματος για πειραματική χρήση, όπως προτείνεται από πολλούς ερευνητές [58,59,60]. Στο πείραμα C παρατηρούμε ότι ο καθαρισμός στα σημεία που υπάρχει κρούστα μεγαλύτερου πάχους είναι ικανοποιητική (Εικ.5.2.4.4.β). Αντίθετα στα ανώτερα σημεία του ανάγλυφου, στα οποία πριν την ακτινοβολήση εντοπιζόταν πράσινη κρούστα μικρότερου πάχους, ο καθαρισμός μπορεί να χαρακτηριστεί υπερβολικός. Σε αυτά τα σημεία εμφανίζονται μικρές θερμικές αλλοιώσεις

στην επιφάνεια του νομίσματος, ενώ έχει αφαιρεθεί πλήρως και η προστατευτική πατίνα. Παράδοξο ίσως να θεωρήσει κάποιος το γεγονός ότι μεγαλύτερη αφαίρεση προϊόντων είχαμε στο πείραμα που κάθε σημείο δέχτηκε λιγότερους παλμούς. Αυτό εξηγείται, αν προσέξουμε την επαναληπτικότητα των παλμών στα δύο αυτά πειράματα. Η μεγάλη επαναληπτικότητα δεν επιτρέπει τον θερμικό εφησυχασμό μέσα στο χρονικό διάστημα μεταξύ συνεχόμενων παλμών και η αθροιστική-συσσωρευτική θέρμανση της επιφάνειας βοηθάει σε αυτή την περίπτωση των αποτελεσματικότερο καθαρισμό του νομίσματος [52].

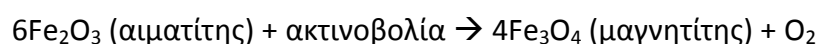
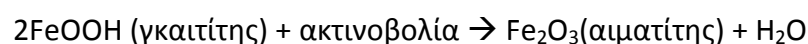


Εικόνα 5.2.4.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος E με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 του ίδιου σημείου καθαρισμού.



Εικόνα 5.2.4.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος D με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 της ίδιας περιοχής.

Στα πειράματα με την πρώτη αρμονική είχαμε αρκετά ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Και στα τέσσερα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, εμφανίζονται μετά την ακτινοβολία κυκλικά σημάδια από τους παλμούς του *laser*. Εντός των διακριτών κυκλικών σημαδιών της σάρωσης εμφανίζονται σημεία που έχει αναπτυχθεί μαύρη κρούστα. Ο μηχανισμός της αντίδρασης που σχετίζεται με το μαύρισμα, μπορεί να εξηγηθεί από την αφυδάτωση των οξειδίων του σιδήρου που εντοπίζονται στο νόμισμα (Εικ.5.2.4.4.α) από:



5.2.5 Νόμισμα CN_2 {KM#129.1}

Στο νόμισμα CN_2 πραγματοποιήθηκαν έξι πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική ($\lambda=213\text{nm}$) και πέντε πειράματα καθαρισμού με την πρώτη αρμονική ($\lambda=1064\text{nm}$) στη μία όψη («γράμματα»), (Εικ.5.2.5.1.α,β).



Εικόνα 5.2.5.1 Φωτογραφία του νομίσματος CN_2 μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

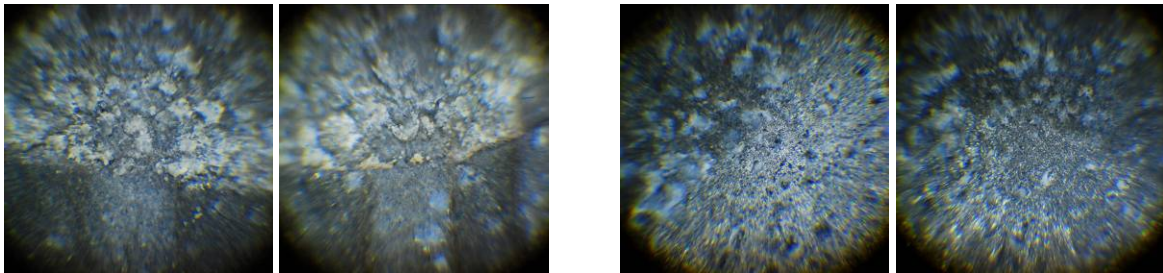
Ολόκληρη η επιφάνεια του νομίσματος εμφανίζεται θαμπή και σαγρέ από τη διάβρωση που έχει υποστεί το νόμισμα. Καλύπτεται από λευκή εύθρυπτη κοκκώδη κρούστα με μεγαλύτερη συγκέντρωση στις εσοχές του ανάγλυφου. Η ανάλυση EDS που έγινε στη μη ακτινοβολημένη περιοχή παρουσιάζει ποσοστιαία περιεκτικότητα για τον ψευδάργυρο 75%, ενώ εντοπίζονται και θείο (S=2%), χλώριο (Cl=6%), κάλιο (K=7%), ασβέστιο (Ca=6%) και χαλκός (Cu=4%) που είναι ξένα στοιχεία για τη σύσταση του νομίσματος. Τέσσερα από τα αντιπροσωπευτικότερα πειράματα καθαρισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.5.

Πίνακας 5.2.5 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολήση του νομίσματος CN_2 με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm^2)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	C ⁵	0,47	55	Βηματική-Ξηρές
	F ¹⁰		36	Συνεχής ¹⁰ -Ξηρές
1064nm	B ³	1,76	6	Συνεχής ¹ -Ξηρές
	E ³	1,21	4	Συνεχής ¹ -Υγρές

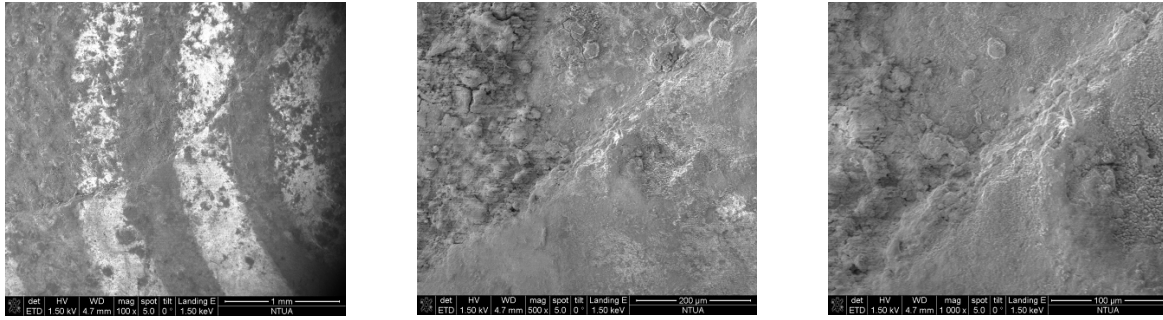
Από τα πειράματα με την πρώτη αρμονική, καλύτερο αποτέλεσμα είχαμε στο πείραμα E. Στα πρώτα τρία πειράματα (A, B, C), τα οποία έγιναν με ξηρές συνθήκες, είχαμε επαγόμενη οξείδωση, όπου παρατηρήσαμε μία μαύρη απόχρωση στην ακτινοβολημένη

επιφάνεια [57]. Επίσης παρουσιάστηκαν έντονες θερμικές παρενέργειες στην επιφάνεια του νομίσματος και έντονα τα σημάδια σάρωσης της ακτινοβόλησης. Με σκοπό να βελτιώσουμε το αποτέλεσμα και να αποφύγουμε τη μαύρη απόχρωση, συνεχίσαμε τις επόμενες σε υγρές συνθήκες, ρίχνοντας απιονισμένο νερό με ένα πινέλο στην επιφάνεια του νομίσματος κατά τη διάρκεια του καθαρισμού. Η απορρόφηση της δέσμης *laser* από το στρώμα διάβρωσης και επικαθίσεων εμφανίστηκε ως ταχεία θέρμανση μεταξύ της ενδοεπιφάνειας διάβρωσης με την επιφάνεια του στρώματος νερού. Το νερό διείδυσε εντός των ρωγμών που υπήρχαν στη διαβρωμένη επιφάνεια, οδηγώντας έτσι σε εκρηκτική εξάτμιση των μορίων νερού, η οποία στη συνέχεια δημιουργήσε δυνάμεις πάνω και εντός του στρώματος διάβρωσης, ικανές να απομακρύνουν επιπλέον ανεπιθύμητο υλικό από την επιφάνεια, χωρίς θερμικές συνέπειες (Εικόνες 5.2.5.2.δ, 5.2.5.3.β, 5.2.5.4.γ) [5].

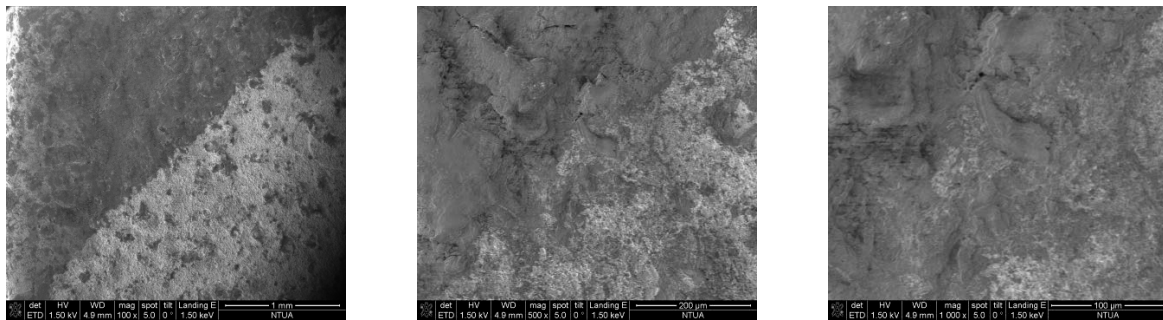


Εικόνα 5.2.5.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο ($\times 100$) του νομίσματος CN_2 μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα C, (β) πείραμα F, (γ) πείραμα B, (δ) πείραμα E.

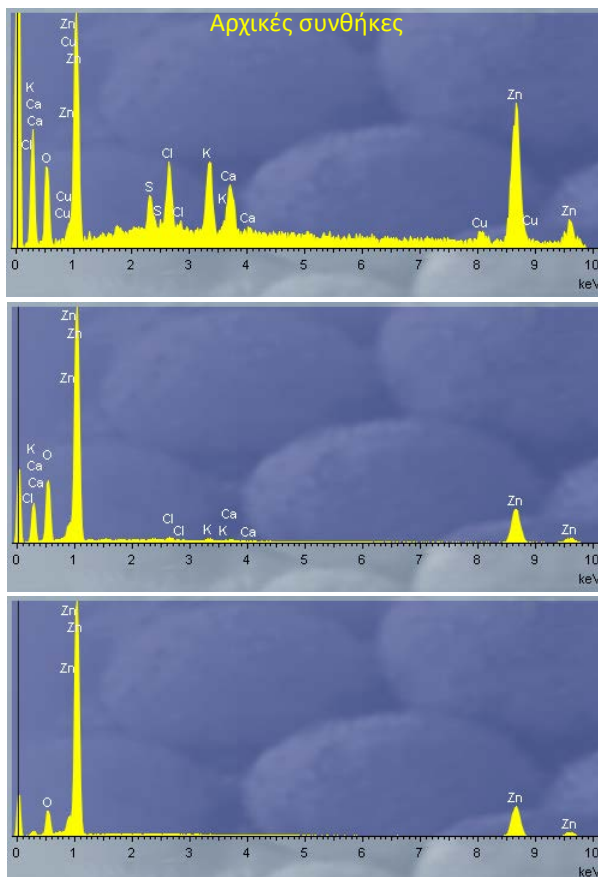
Τα πειράματα με την πέμπτη αρμονική είχαν καλά αποτελέσματα μόνο σε ορισμένα σημεία της ακτινοβόλησης. Αποδοτικότερο καθαρισμό είχαμε με τις συνθήκες C, όπου εφαρμόσαμε το μεγαλύτερο πλήθος παλμών σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας και επαναληπτικότητα. Στα ανώτερα σημεία του ανάγλυφου απομακρύνθηκαν σε μεγάλο ποσοστό τα προϊόντα διάβρωσης, ενώ στις πτυχώσεις του ο καθαρισμός ήταν λιγότερο αποδοτικός (Εικόνες 5.2.5.2.α, 5.2.5.3.α, 5.2.5.4.β). Σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα, στα οποία είχαμε χειρότερα αποτελέσματα, η παράμετρος που βοήθησε αρκετά ήταν η μεγαλύτερη επαναληπτικότητα που χρησιμοποιήθηκε. Ενώ στα πειράματα σε άλλα νομίσματα, όπως έχουμε αναφέρει, η μεγάλη επαναληπτικότητα των παλμών που έπεφταν σε ένα σημείο είχε ανεπιθύμητα θερμικά αποτελέσματα, σε αυτή την περίπτωση ήταν καθοριστική για την απομάκρυνση των διαβρώσεων χωρίς θερμικές αλλοιώσεις εξαιτίας και της μικρής απορροφητικότητας του ψευδάργυρου σε αυτό το μήκος κύματος.



Εικόνα 5.2.5.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος C με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 του ίδιου σημείου καθαρισμού.



Εικόνα 5.2.5.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος E με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 της ίδιας περιοχής.



**Σύσταση Νομίσματος
Zn=100%**

O=16%	S=2%	S=2%	Cl=6%
Cl=5%	K=6%	K=7%	Ca=6%
Ca=5%	Cu=3%	Cu=4%	Zn=75%

Zn=63%

λ=213nm

O=33%	Cl=1%	Cl=1%	K=1%
K=1%	Zn=65%	Zn=98%	

λ=1064nm

O=21%	Zn=79%	Zn=100%
-------	---------------	----------------

Εικόνα 5.2.5.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβολία με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα CN_2 (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

Στα πειράματα και με τις δύο αρμονικές του *Nd:YAG laser*, τα οποία παρουσιάζονται ως καλύτερα, δεν είχαμε καμία αλλοίωση του ανάγλυφου και των μηχανικών καταπονήσεων του νομίσματος, ενώ η θαμπή επιφάνεια που απομένει οφείλεται στην εκτεταμένη διάβρωση του νομίσματος που προϋπήρχε της ακτινοβολήσης.

5.2.6 Νόμισμα B_1 {ΚΜ#18.a}

Στο τελευταίο νόμισμα της δεύτερης σειράς πειραμάτων έγιναν από τέσσερα πειράματα με την πέμπτη ($\lambda=213\text{nm}$) και την πρώτη ($\lambda=1064\text{nm}$) αρμονική του *Nd:YAG laser*, στη μία όψη («κεφαλή»), (Εικ.5.2.6.1.α,β).



Εικόνα 5.2.6.1 Φωτογραφία του νομίσματος B_1 μετά από καθαρισμό με QS-Nd:YAG laser με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και αλληλοεπικάλυψη των χτυπημάτων με την πέμπτη αρμονική (α) και την πρώτη αρμονική (β).

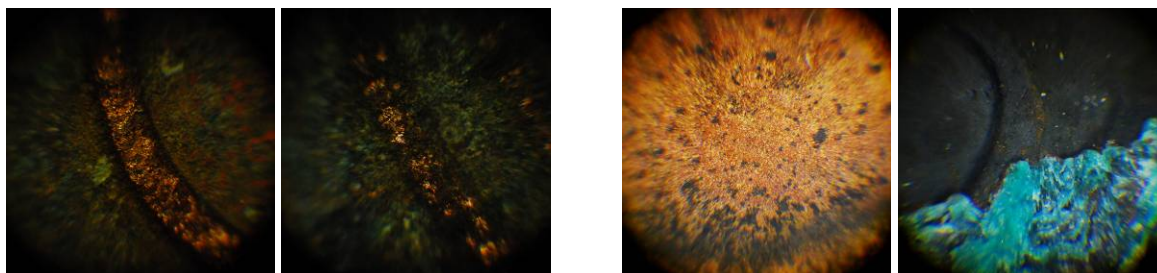
Στην επιφάνεια του νομίσματος πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων καθαρισμού εμφανίζονται α) μία καφέ λεπτή κρούστα οξειδίων του χαλκού και β) αραιότερες εύθρυπτες γαλαζοπράσινες επικολλήσεις υπό τη μορφή βελονισμών που ομοιάζουν με χλωριούχα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού (CuCl). Το νόμισμα έχει κοπεί το 1984, οπότε θεωρούμε απίθανο να έχουν αναπτυχθεί διαβρώσεις σε τόσο μεγάλο βαθμό στην επιφάνειά του, σε τόσο σύντομο χρονικό διάστημα. Επειδή το νόμισμα αποτελεί μέρος συλλογής δοκιμίων για πειραματικές εργασίες καθαρισμού με δέσμη *laser*, είναι πιθανό να έχουν αναπτυχθεί στις επιφάνειές του τεχνικές γήρανσης. Το νόμισμα πρέπει αρχικά να έχει εμβαπτιστεί σε κατάλληλο διάλυμα για την ανάπτυξη τεχνητής πατίνας (καφέ κρούστα οξειδίων) και στη συνέχεια να έχουν προσκολληθεί χλωριούχες ενώσεις (πιθανόν διαλύματα αλάτων) ώστε στη συνέχεια να αναπτυχθούν τα γνωστά γαλαζοπράσινα χλωριούχα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού. Η ανάλυση *EDS* ενισχύει την υπόθεση αυτή καθώς ανιχνεύονται σε μεγάλο ποσοστό χλώριο ($\text{Cl}=16\%$) και νάτριο ($\text{Na}=13\%$) που

αποτελούν βάση για πολλά άλατα. Επίσης στην επιφάνεια του νομίσματος ανιχνεύονται θείο (S=9%), κάλιο (K=5%), ασβέστιο (Ca=5%) που και αυτά είναι ξένα στοιχεία για τη σύσταση του νομίσματος. Στον Πίνακα 5.2.6 παρουσιάζονται τέσσερα αντιπροσωπευτικά πειράματα ακτινοβολήσης του νομίσματος, τα οποία στη συνέχεια θα σχολιαστούν.

Πίνακας 5.2.6 Συνθήκες καθαρισμού που επιλέχθηκαν για παρουσίαση μετά την ακτινοβολήση του νομίσματος B_1 με τις 2 αρμονικές του Nd:YAG laser.

Μήκος κύματος	Πείραμα	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παλμοί/σημείο	Συνθήκες
213nm	B ⁵	1,23	120	Βηματική-Ξηρές
	D ⁵		57	
1064nm	A ¹	1,68	48	Συνεχής ¹ -Ξηρές
	D ⁶		14	Συνεχής ¹ -Υγρές

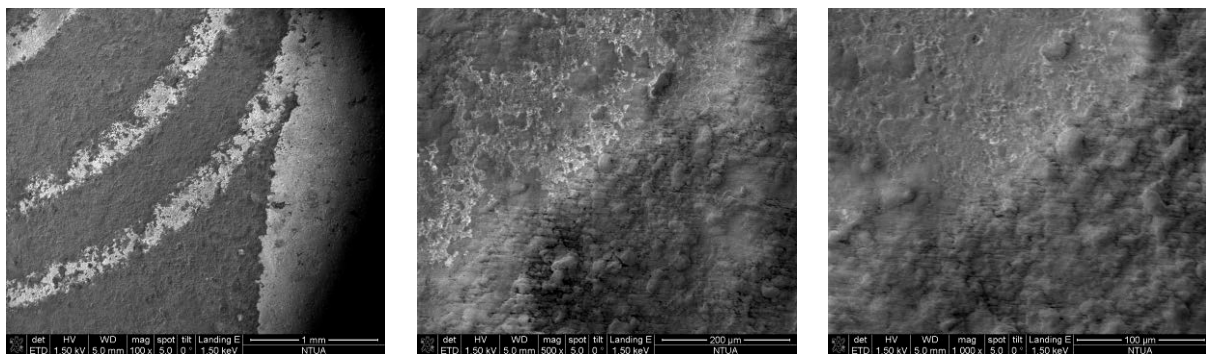
Πριν τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων, πρέπει να αναφέρουμε ότι τα πειράματα με την πέμπτη αρμονική σε αυτό το νόμισμα ήταν τα πρώτα που έγιναν και το νόμισμα ήταν τοποθετημένο αρκετά κοντά στο σημείο εστίασης της δέσμης. Τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίστηκαν με τις συνθήκες του πειράματος D. Στο πείραμα B είχαμε απομάκρυνση μεγάλου μέρους της καφέ κρούστας που είχε σχηματιστεί (μάλλον τεχνητά) στην επιφάνεια του νομίσματος, αλλά εμφανίστηκαν και έντονες θερμικές αλλοιώσεις, ενώ τα σημεία στάσης της περιστρεφόμενης βάσης κατά τη βηματική λειτουργία ήταν ευδιάκριτα, καθώς η διάμετρος του spot ήταν σχεδόν ίση με το βήμα περιστροφής. Μαζί με την κρούστα απομακρύνθηκε και η πατίνα, απογυμνώνοντας το νόμισμα από το προστατευτικό στρώμα των επιθυμητών οξειδίων. Στο πείραμα D, ο καθαρισμός δεν ήταν τόσο αποδοτικός, καθώς το πλήθος των παλμών ήταν αρκετά μικρότερο. Οι ανεπιθύμητες διαβρώσεις αφαιρέθηκαν τμηματικά, ενώ σε ορισμένα σημεία είχαμε απομάκρυνση και των προστατευτικών οξειδίων του χαλκού (Εικ.5.2.6.2.β). Η επιφάνεια του νομίσματος



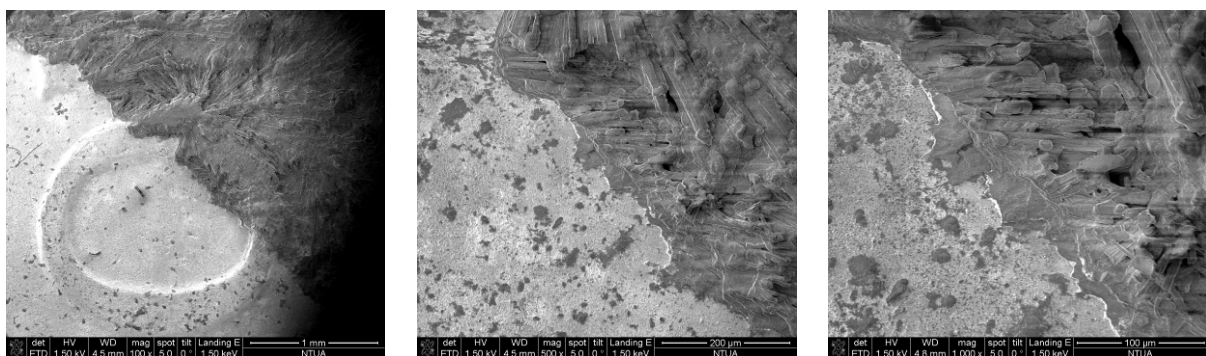
Εικόνα 5.2.6.2 Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο (x100) του νομίσματος B_1 μετά τα πειράματα καθαρισμού με την πέμπτη αρμονική (αριστερά) και την πρώτη αρμονική (δεξιά). (α) πείραμα B, (β) πείραμα D, (γ) πείραμα A, (δ) πείραμα D.

όμως αποκαλύπτεται απαλλαγμένη από θερμικές αλλοιώσεις και από τα διακριτά σημάδια της ακτινοβόλησης.

Τα πειράματα με την πρώτη αρμονική είχαν καλύτερα αποτελέσματα. Όπως αναφέραμε και στην περιγραφή της επιφάνειας του νομίσματος, το νόμισμα είναι πιθανό να έχει υποστεί τεχνητή διάβρωση για πειραματική μελέτη. Αρκετοί ερευνητές αναφέρουν τον τρόπο δημιουργίας τεχνητής πατίνας και διάβρωσης σε δοκίμια χαλκού και μπρούτζου [60]. Το καφέ στρώμα που έχει αναπτυχθεί επιφανειακά παίζει το ρόλο της προστατευτικής πατίνας του νομίσματος (Cu_2O), ενώ η γαλαζοπράσινη κρούστα έχει τον ρόλο των διαβρώσεων του νομίσματος ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) που αναπτύσσονται από το περιβάλλον όπου το νόμισμα βρισκόταν αποθηκευμένο [60]. Στο πείραμα Α είχαμε απομάκρυνση της τεχνητής πατίνας και εμφάνιση της επιφάνειας του νομίσματος με ιριδισμούς εξαιτίας θερμικών αλλοιώσεων (Εικόνες 5.2.6.1.β, 5.2.6.2.γ). Για να ελαχιστοποιήσουμε τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα της ακτινοβόλησης του νομίσματος που παρουσιάστηκαν, χρησιμοποιήσαμε στο πείραμα D μικρότερο πλήθος παλμών, σε συνδυασμό με υγρές συνθήκες.

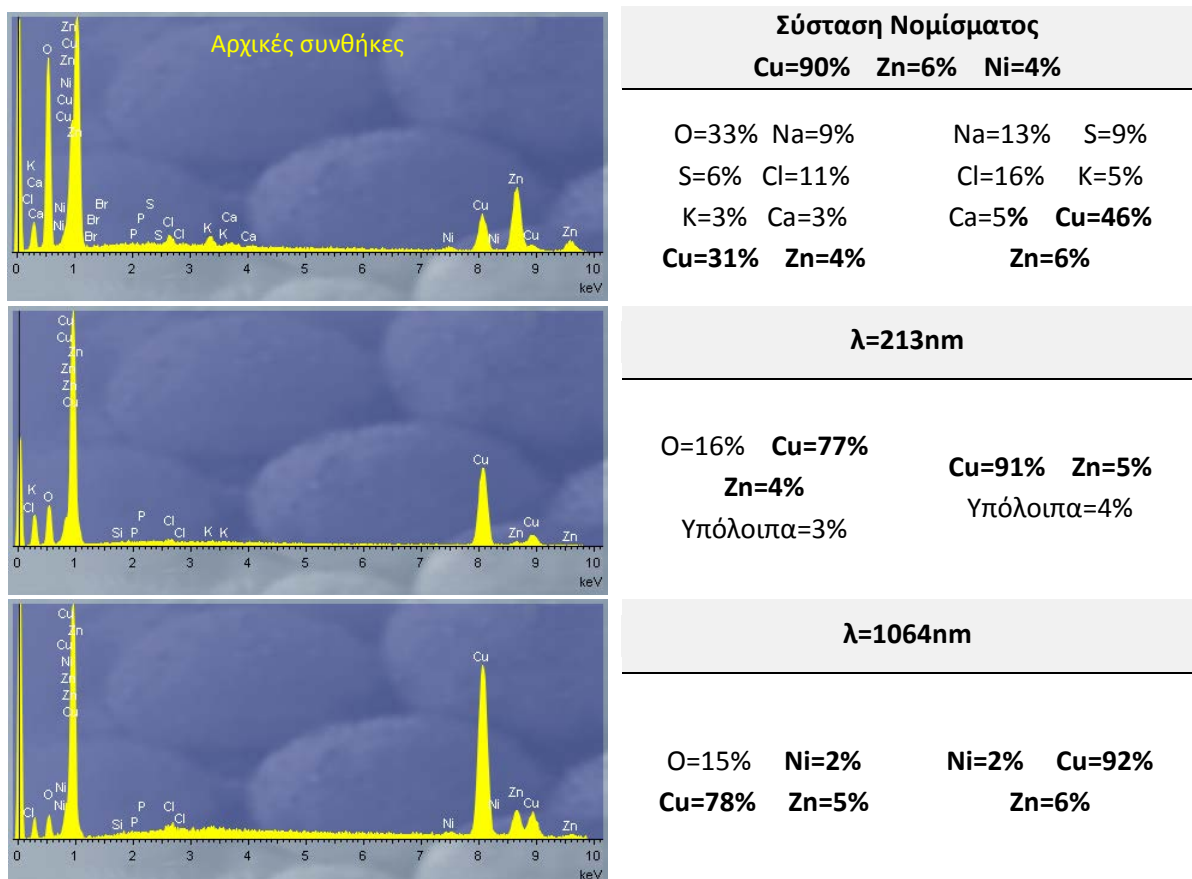


Εικόνα 5.2.6.3.α Φωτογραφίες από SEM του πειράματος D με την πέμπτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 του ίδιου σημείου καθαρισμού.



Εικόνα 5.2.6.3.β Φωτογραφίες από SEM του πειράματος D με την πρώτη αρμονική. Από αριστερά προς τα δεξιά μεγεθύνσεις x100, x500 και x1000 της ίδιας περιοχής.

Στο πείραμα D, τα αποτελέσματα, εν μέρει θεωρούνται αποτελεσματικότερα. Στα σημεία που δεν καλύπτονταν από την γαλαζοπράσινη κρούστα, η ακτινοβολία είχε ως αποτέλεσμα την αφαίρεση της προστατευτικής πατίνας οξειδίων του χαλκού (Εικ.5.2.6.1.β), όμως στα σημεία που υπήρχαν οι γαλαζοπράσινοι κρύσταλλοι είχαμε παντελή απομάκρυνσή τους και διατήρηση του καφέ στρώματος των οξειδίων. Τα αποτελέσματα σε αυτά τα σημεία του νομίσματος μπορούμε να πούμε ότι προσεγγίζουν τα επιθυμητά σε σχέση με έναν έμπειρο συντηρητή καθώς η πατίνα έμεινε ανέπαφη, χωρίς σημάδια από τη σάρωση ή θερμικές αλλοιώσεις, έχοντας απομακρύνει όλα τα ανεπιθύμητα προϊόντα με τη βοήθεια των υγρών συνθηκών, στις οποίες το νερό διείσδυσε εντός του στρώματος και εκτοξεύτηκε κατά την ακτινοβολία με τη δημιουργία πλάσματος, παρασύροντας τους κρυστάλλους που είχαν σχηματιστεί (Εικόνες 5.2.6.2.δ, 5.2.6.3.β).



Εικόνα 5.2.6.4 Φάσματα ανάλυσης EDS σε περιοχές πριν τον καθαρισμό και μετά την ακτινοβολία με την πέμπτη και την πρώτη αρμονική αντίστοιχα. Δεξιά η ποσοστιαία περιεκτικότητα των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο νόμισμα B_1 (δεξιότερα οι περιεκτικότητες μετά την απαλοιφή του οξυγόνου).

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα - Προοπτικές

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετήθηκαν τεχνικές καθαρισμού νομισμάτων με ακτινοβολία *laser* υπεριώδους (*UV-C*, $\lambda=213\text{nm}$) και υπερύθρου (*NIR*, $\lambda=1064\text{nm}$), με ένα *Q-Switched Nd:YAG laser* και με τη βοήθεια πρωτότυπης κατασκευής, ηλεκτρονικά ελεγχόμενης, περιστρεφόμενης βάσης. Τα συγκεκριμένα μήκη κύματος αποτελούν την πέμπτη και την πρώτη αρμονική του *Nd:YAG laser* αντίστοιχα. Τα νομίσματα προέρχονταν από τις συλλογές του γράφοντα και του εργαστηρίου στο οποίο εκπονήθηκε αυτή η διπλωματική.

Η ακριβής γνώση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών που μελετάμε είναι πολύ κρίσιμη ώστε να επιλέξουμε ένα κατάλληλο *laser* για τον καθαρισμό πριν τη διαδικασία της συντήρησης. Επειδή δεν υπήρχε αυτή η δυνατότητα στο εργαστήριο όλα τα νομίσματα ακτινοβολήθηκαν και με τα δύο μήκη κύματος που είχαμε στη διάθεσή μας και με διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και συνθήκες καθαρισμού. Με αυτόν τον τρόπο έγινε και σύγκριση των δυνατοτήτων μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών καθαρισμού. Πολλοί άλλοι παράγοντες, όπως η παρουσία ανομοιόμορφης χρωμικής διάβρωσης με αιχμηρή, γεμάτη φλούδες και πόρους επιφάνεια, ή η δημιουργία πλάσματος κατά τη διάρκεια του καθαρισμού, επηρεάζουν την απόδοση καθαρισμού. Ακόμη και το ίδιο *laser* δίνει διαφορετικά αποτελέσματα, τα οποία εξαρτώνται από το είδος του υλικού του υποστρώματος και της διάβρωσης. Οι τεχνικές ακτίνων Χ και οπτικής μικροσκοπίας απεδείχθησαν ιδιαιτέρως χρήσιμες για μια ποιοτική εκτίμηση της αποδοτικότητας καθαρισμού και τόνισαν ειδικά προβλήματα ή δυνατότητες στη διαδικασία καθαρισμού με τη χρήση *laser*. Δεν μπορούμε επίσης να αμελήσουμε τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στην ανάλυση της μορφολογίας της επιφάνειας των νομισμάτων πριν και μετά την επίδραση της ακτινοβολίας.

Οι διαδικασίες καθαρισμού έδειξαν ότι το αποτέλεσμα εξαρτάται σημαντικά από το είδος της διάβρωσης, το μήκος κύματος ακτινοβολίας που έχει επιλεγεί, τη σύσταση του κράματος του νομίσματος, την πυκνότητα ενέργειας της ακτινοβολίας αλλά και το είδος του καθαρισμού (υγρός – ξηρός καθαρισμός). Μετά τις διάφορες δοκιμές που πραγματοποιήσαμε, θα μπορούσαμε αρχικά να πούμε ότι ο καθαρισμός διαβρωμένων νομισμάτων με χρήση ακτινοβολίας *laser*, είναι μία αξιολογη μέθοδος αποκατάστασης και συντήρησης μεταλλικών αντικειμένων (νομισμάτων), η οποία όμως δεν θα πρέπει να υπερεκτιμηθεί. Τα άκρως ικανοποιητικά αποτελέσματα πάρθηκαν από τα νεότερα

νομίσματα τα οποία παρουσιάζουν μη προχωρημένη, ομοιόμορφη και εύθρυπτη διάβρωση. Η παρουσία στρώματος διάβρωσης μεγάλου πάχους δυσχεραίνει τη διαδικασία καθαρισμού με *laser*, τη μετατρέπει σε αργή μέθοδο και πολλές φορές καθίσταται αδύνατο να αφαιρεθεί το υπερκείμενο στρώμα προϊόντος διάβρωσης ή άλατος από την επιφάνεια που θέλουμε να διατηρήσουμε αναλλοίωτη. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής των *laser* στον καθαρισμό δεν είναι πάντοτε ικανοποιητικά, παράγοντας σε ορισμένες περιπτώσεις ανεπιθύμητα αποτελέσματα, όπως οι αλλαγές στο χρώμα και στη χημική σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης αλλά και του κράματος του νομίσματος.

Ο καθαρισμός ευαίσθητων αντικειμένων, όπως αντικείμενα πολιτισμικής κληρονομιάς, με χρήση ακτινοβολίας *laser* σε συνδυασμό με το σύστημα μικρομετακίνησης του αντικειμένου προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους καθαρισμού. Τα πλεονεκτήματα είναι τα εξής:

- ✓ **Απουσία επαφής:** Η ενέργεια που χρειάζεται για τον καθαρισμό μεταφέρεται στο αντικείμενο με τη μορφή φωτεινής ακτινοβολίας.
- ✓ **Τοπική δράση:** Η δέσμη απομακρύνει προϊόντα διάβρωσης μόνο από το σημείο του αντικειμένου στο οποίο αυτή προσπίπτει. Δυνατότητα μεταβαλλόμενου εμβადού καθαρισμού μέσω εστίασης της δέσμης.
- ✓ **Ευελιξία:** Δυνατότητα από ένα σύστημα *laser*, όπως το *Nd:YAG*, να πάρουμε πολλά μήκη κύματος (αρμονικές) από το υπεριώδες (5^η αρμονική $\lambda=213\text{nm}$) μέχρι το υπέρυθρο (1^η αρμονική $\lambda=1064\text{nm}$), γεγονός που αυξάνει την ευελιξία του συντηρητή στον καθαρισμό διαφορετικών προϊόντων διάβρωσης.
- ✓ **Διατήρηση ανάγλυφου:** Είναι αρκετά ευαίσθητη μέθοδος που βοηθάει στη διατήρηση του ανάγλυφου της επιφάνειας ακόμα και των μηχανικών καταπονήσεων που έχει υποστεί το νόμισμα.
- ✓ **Ελεγχόμενη αφαίρεση:** Υπάρχει η δυνατότητα άμεσης διακοπής της ακτινοβολίας του δοκιμίου μετά την αφαίρεση του επιθυμητού πάχους από τα προϊόντα διάβρωσης.
- ✓ **Μικρή επίδραση στο περιβάλλον:** Πλήρης απουσία χημικών προϊόντων ή διαλυτών και μικρή παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων.

Υπάρχουν όμως και κάποια μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου καθαρισμού που δεν θα μπορούσαμε να μην τα αναφέρουμε ώστε να συνυπολογιστούν τόσο στην τελική

αξιολόγηση όσο και στην προώθηση αυτής της μεθόδου. Τα μειονεκτήματα μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- * **Κόστος:** Το κόστος απόκτησης ενός συστήματος *laser* και η ολοκληρωμένη κατασκευή ενός μικροσταθμού καθαρισμού, σε συνδυασμό με τις απαραίτητες διαγνωστικές τεχνικές, είναι αρκετά μεγάλο.
- * **Θερμικές αλλοιώσεις:** Αρκετές φορές υπάρχει θερμική αλλοίωση στην επιφάνεια του μετάλλου που έχει σαν αποτέλεσμα τον χρωματισμό της και τη δημιουργία μικροσφαιριδίων υλικού του υποστρώματος εγκλωβίζοντας και προϊόντα διάβρωσης, εξαιτίας της τήξης του.
- * **Μη αυτοματοποίηση:** Λόγω της ανομοιογενούς διάβρωσης των νομισμάτων και της συσσώρευσης των επικαθίσεων σε διαφορετικά σημεία, είναι πολύ δύσκολος ο σχεδιασμός ενός ολοκληρωμένου συστήματος αυτόματου καθαρισμού για διαφορετικά αντικείμενα.

Η αρχική ιδέα της παρούσας ερευνητικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της απόδοσης των μεθόδων καθαρισμού νομισμάτων με ακτινοβολία *laser* αλλά και η δημιουργία ενός αυτοματοποιημένου συστήματος καθαρισμού. Η αυτοματοποίηση κάποιας μεθόδου καθαρισμού προϋποθέτει κάποια κοινή αρχή που ισχύει για όλα τα αντικείμενα που πρόκειται να συντηρηθούν. Όμως κάθε νόμισμα αποτελείται από διαφορετικό υλικό και η διάβρωσή του είναι μοναδική καθώς εξαρτάται από το περιβάλλον στο οποίο είχε εκτεθεί. Έτσι είναι πολύ δύσκολο ακόμα και να ομαδοποιηθούν τα νομίσματα, ώστε να υπάρχει κάποια κοινή αρχή σχεδιασμού του αυτοματοποιημένου συστήματος καθαρισμού.

Οι λύσεις που προτείνονται είναι οι εξής: Αρχικά θα πρέπει σε κάθε νόμισμα να αναλυθεί η σύσταση του υποστρώματος και των προϊόντων διάβρωσης και να γίνει χαρτογράφηση ολόκληρης της επιφάνειάς του. Έτσι θα είναι δυνατό με κάποιο μαθηματικό μοντέλο να υπολογιστούν οι κατάλληλες συνθήκες καθαρισμού, όπως: η πυκνότητα ενέργειας, το μήκος κύματος και η παρουσία ύδατος ή άλλου διαλύτη σε κάθε σημείο του νομίσματος. Ένα *Nd:YAG laser* είναι κατάλληλο για μία τέτοια εφαρμογή γιατί μπορεί πολύ εύκολα και γρήγορα να μας δώσει ακτινοβολία με πέντε διαφορετικά μήκη κύματος από το μεσαίο υπεριώδες στο κοντινό υπέρυθρο και μέσω οπτικής ίνας να οδηγηθεί στο επιθυμητό σημείο καθαρισμού. Μέσω κατάλληλου λογισμικού που θα είναι

αποθηκευμένες οι επιθυμητές συνθήκες καθαρισμού, θα μπορεί να οδηγηθεί ένα σύστημα μικρομετακίνησης της οπτικής ίνας αλλά και συστήματα δημιουργίας κατάλληλων συνθηκών (ψεκασμός υγρών στην επιφάνεια του νομίσματος, σύστημα εστίασης), ώστε να επιτευχθεί αυτόματα ο καθαρισμός του δοκιμίου. Για τη σχεδίαση ενός τέτοιου συστήματος όμως πρέπει να υπάρχει αρκετά μεγάλη βάση δεδομένων με πειράματα καθαρισμού σε νομίσματα με διαφορετικό κράμα και διάβρωση. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορεί να δημιουργηθεί κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο για κάθε ξεχωριστή περίπτωση. Στο τέλος της εφαρμογής κάποιας μεθόδου καθαρισμού, την επιτυχία ή την αποτυχία της μεθόδου θα μπορεί να την κρίνει μόνο ο έμπειρος και κατάλληλα εκπαιδευμένος συντηρητής. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η παρούσα εργασία θα επωφελοῦταν σημαντικά από την παρουσία ενός έμπειρου συντηρητή, το οποίο όμως δεν κατέστη δυνατόν κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Θα μπορούσαμε να συνοψίσουμε τις ιδέες μας, για την περαιτέρω έρευνα και την μελλοντική υλοποίηση ενός ολοκληρωμένου συστήματος καθαρισμού, στις παρακάτω προτάσεις:

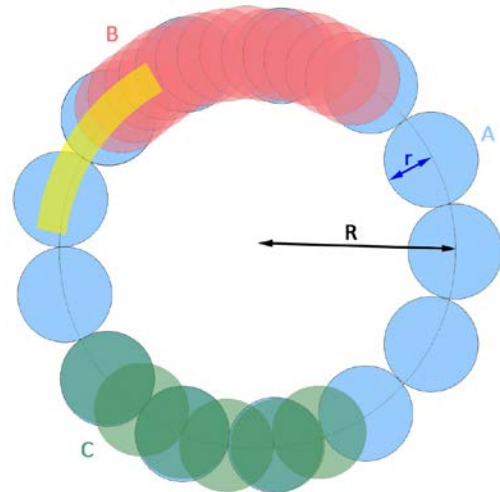
- ↪ Χρήση *top-hat (super Gaussian)* δέσμης, σε συνδυασμό με κατάλληλες μάσκες (τετραγωνική, εξαγωνική, κ.α.), για αποφυγή προβλημάτων επικάλυψης των *spot* και ακριβέστερο υπολογισμό της προσπίπτουσας πυκνότητας ενέργειας.
- ↪ Συνεχής έρευνα με τεχνητώς διαβρωμένα δοκίμια, ώστε να υπάρχει μεγάλη βάση δεδομένων πιθανών ζημιών, αλλά και κατάλληλων συνδυασμών συνθηκών καθαρισμού (ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων).
- ↪ Δοκιμή και άλλων διαλυμάτων για εφαρμογή στις υγρές συνθήκες καθαρισμού. Εύρεση κατάλληλων υγρών για κάθε τύπο διάβρωσης {το λευκό οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό σε κάποια οξέα ή αλκάλια}.
- ↪ Μελέτη των αποτελεσμάτων της ακτινοβόλησης δοκιμίων με διαφορετική γωνία πρόσπτωσης, όπως προτείνουν διάφοροι ερευνητές [62,63].

- ↪ Μελέτης των αποτελεσμάτων της ακτινοβολήσης δοκιμίων με πολωμένη δέσμη σε διάφορες διευθύνσεις, όπως έχει πρόσφατα ερευνηθεί σε άλλα υλικά [64].
- ↪ Σχεδιασμός συστήματος μετακίνησης του υπό καθαρισμό αντικειμένου αλλά και του συστήματος ακτινοβολήσης με πολλούς βαθμούς ελευθερίας κίνησης (τύπου CNC). Ανάπτυξη και τοποθέτηση συστήματος ανατροφοδότησης για καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας. Το σύστημα ανατροφοδότησης θα μπορούσε να δέχεται διαφορετικά δεδομένα (μέτρηση μεταβολής της έντασης του ήχου για αυτοτερματιζόμενη διαδικασία [57], μέτρηση μεταβολής της ανακλαστικότητας της επιφάνειας του νομίσματος, ταυτόχρονη καταγραφή φάσματος LIBS του παραγόμενου πλάσματος κ.α.) για ασφαλέστερα συμπεράσματα.
- ↪ Ακτινοβολήση των δειγμάτων με πραγματοποίηση πολλών σαρώσεων σε διαφορετικές διευθύνσεις για αποφυγή εμφάνισης σημαδιών.

Σχετικά με τη χρησιμότητα του εξοπλισμού, πρέπει να αναφερθεί ότι ο συνδυασμός του ηλεκτρονικού συστήματος περιστροφικής μετακίνησης και του συστήματος *laser* δημιούργησε ένα σταθμό καθαρισμού που μπορεί εύκολα να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί εκτός εργαστηρίου για τη συντήρηση νομισμάτων. Δεν θα μπορούσε να υποκαταστήσει τους έμπειρους και εξειδικευμένους συντηρητές ενός μεγάλου μουσείου, αλλά είναι ένα χρήσιμο εργαλείο συντήρησης που με περαιτέρω βελτίωση θα μπορούσε να αποτελέσει ένα φορητό σταθμό καθαρισμού νομισμάτων και μικρών μεταλλικών αντικειμένων πολιτισμικής κληρονομιάς σε περιφερειακά μουσεία, τα οποία συνήθως δεν διαθέτουν εξειδικευμένο προσωπικό.

Παράρτημα

Στο 5^ο κεφάλαιο αναφερθήκαμε στον τρόπο υπολογισμού των παλμών ανά σημείο «στάσης» της ηλεκτρονικής περιστρεφόμενης βάσης αλλά και στην αλληλοεπικάλυψη τους. Η αυτοματοποιημένη διάταξη, όπως έχουμε αναφέρει στο 2^ο κεφάλαιο, έχει δύο τρόπους λειτουργίας, τη βηματική και τη συνεχή λειτουργία. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει το πρόβλημα της επικάλυψης των «βολών» του *laser*



πάνω στο δείγμα μας, που τις περισσότερες φορές είναι επιθυμητό (μικρή πυκνότητα ενέργειας). Σε μικρές πυκνότητες ενέργειας ($\lambda=213\text{nm}$) είναι χρήσιμη η βηματική λειτουργία (μικρά βήματα και όχι συνεχής περιστροφή του δείγματος, με αποτέλεσμα να έχουμε πολλές «βολές» στο ίδιο σημείο), ενώ σε μεγάλες πυκνότητες ενέργειας είναι πιο χρήσιμη η συνεχή λειτουργία.

Υπολογισμός παλμών ανά σημείο για τη βηματική λειτουργία

Σε κάθε πείραμα που πραγματοποιούσαμε μετρούσαμε με ειδικό λογισμικό χρονομέτρου ακριβείας για Η/Υ την περίοδο (T) περιστροφής της βάσης και το χρόνο (T_{off}) που η βάση έμενε σταθερή σε κάποιο σημείο. Επίσης με το κατάλληλα τροποποιημένο οπτικό μικροσκόπιο (2^ο κεφ.) μετρούσαμε την ακτίνα του κύκλου που δημιουργούσαν τα spots (R) και την ακτίνα του spot (r). Γνωρίζοντας την συχνότητα λειτουργίας του *laser* (f), μπορούμε να υπολογίσουμε τους συνολικούς παλμούς (P_{tot}) που είχαμε σε κάθε πείραμα.

$$P_{\text{tot}} = f \cdot T \quad \textcircled{1}$$

Γνωρίζοντας τον χρόνο στάσης (T_{off}) μπορούμε να υπολογίσουμε το πλήθος των «στάσεων» (S_p) που έγιναν στο κάθε πείραμα.

$$S_p = \frac{T}{T_{\text{off}}} \quad (2)$$

Από τις σχέσεις (1), (2) μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε τον αριθμό των παλμών που δέχτηκε κάθε σημείο «στάσης» ($P_{/s}$).

$$P_{/s} = \frac{P_{\text{tot}}}{S_p} \quad (3)$$

Μέχρι τώρα δεν έχουμε λάβει υπόψη μας καθόλου την αλληλοεπικάλυψη. Γι' αυτόν τον λόγο πρέπει να υπολογίσουμε την ποσότητα των *spots* (S_{wc}) που χρειάζονται για να καλύψουν έναν ολόκληρο κύκλο χωρίς αλληλοεπικάλυψη, θεωρώντας ότι εφάπτονται αντιδιαμετρικά.

$$S_{\text{wc}} = \frac{\pi \cdot R}{r} \quad (4)$$

Μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε ένα συντελεστή επικάλυψης (C_{ov}) των *spots*.

$$C_{\text{ov}} = \frac{S_p}{S_{\text{wc}}} \quad (5)$$

Τελικά οι παλμοί που δέχτηκε κάθε σημείο «στάσης» (P_c) αφού λάβουμε υπόψη μας την αλληλοεπικάλυψη δίνεται από τη σχέση (6) και είναι αυτό το μέγεθος που έχουμε στους Πίνακες 5.ν.μ (ν=1,2 και μ=1-6) στο κεφάλαιο 5.

$$P_c = P_{/s} \cdot C_{\text{ov}} \quad (6)$$

Υπολογισμός παλμών ανά σημείο για τη συνεχή λειτουργία

Για τον υπολογισμό του αντίστοιχου μεγέθους για τη συνεχή λειτουργία δεν υπάρχει το μέγεθος T_{off} που είχαμε πριν και χρειαζόμαστε το πλήθος των κύκλων (C) που αφήσαμε να περιστραφεί η βάση. Αρκετά από τα προηγούμενα μεγέθη ορίζονται διαφορετικά αυτή τη φορά. Οι συνολικοί παλμοί που είχαμε σε κάθε πείραμα δίδονται από τη σχέση:

$$P_{\text{tot}} = f \cdot T_{\text{tot}} \quad (7)$$

όπου T_{tot} ο συνολικός χρόνος περιστροφής της βάσης (ανεξάρτητα του πλήθους των περιστροφών). Το πλήθος των *spots* το υπολογίζουμε από τη σχέση (8).

$$S_p = \frac{P_{\text{tot}}}{C} \quad (8)$$

Οι παλμοί που δέχτηκε κάθε σημείο «στάσης» θεωρούνται ίσοι με το πλήθος των κύκλων που πραγματοποίησε η περιστρεφόμενη βάση $P_{/s} = C$.

Χρησιμοποιώντας τη σχέση (4) μπορούμε πλέον να υπολογίσουμε τον αντίστοιχο συντελεστή αλληλοεπικάλυψης χρησιμοποιώντας πάλι τη σχέση (5). Τελικά το επιθυμητό μέγεθος για το πλήθος των παλμών που δέχτηκε κάθε σημείο στάσης αφού λάβουμε υπόψη μας τον συντελεστή αλληλοεπικάλυψης δίνεται από τη σχέση (6) [13].

Να σημειώσουμε τέλος ότι το υπολογιζόμενο μέγεθος με αυτές τις μεθόδους (για βηματική και συνεχή λειτουργία) είναι προσεγγιστικό και ισχύει για μία στενή ζώνη στο μέσο του δακτυλίου που σχηματίζουν τα *spots*. Όσο μικρότερος είναι ο παράγοντας C_{0n} τόσο πιο στενή είναι η ζώνη αυτή (κίτρινη ζώνη) [13]. Η σχέση για τον συντελεστή επικάλυψης συμφωνεί με αντίστοιχες άλλων ερευνητών, οι οποίες έχουν παρουσιαστεί σε εργασίες [65].

Εργασίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία έγινε στο πλαίσιο ερευνητικής προσπάθειας από την ομάδα «Ανάπτυξη Laser και Εφαρμογές τους» του Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η διαδικασία και τα αποτελέσματα της ερευνητικής αυτής προσπάθειας καθώς και άλλων ερευνητικών εργασιών που απασχολήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάστηκαν και δημοσιεύτηκαν σε διεθνή επιστημονικά συνέδρια και περιοδικά. Οι εργασίες αυτές παρατίθενται παρακάτω:

SPIE 17th ISQE'
Nessebar
2012

Paper-Poster: «*UV Laser Ablation Patterns In Intraocular Lenses*», D.P. Lagiου, **Ch. Evangelatos**, A. Apostolopoulos, E. Spyratou, C. Bacharis, M. Makropoulou and A.A. Serafetinides.

SPIE 17th ISQE'
Nessebar
2012

Abstract-Poster: «*Evaluation Of Fast and Ultra Fast Laser Beam Interaction With Old Corroded Coins*», Z. Christodouloupoulos, E. Drakaki, **Ch. Evangelatos**, A.A. Serafetinides, M. Barberogou, A. Englezis, C. Kalpouzou, P. Loukakos, P. Pouli.

SPIE Optics+Optoelectronics
Prague
2013

Paper-Presentation: «*Preliminary experimental and simulation results for ESA QOMA project: a new DPSS laser source suitable for space applications*», Georgios Tsaknakis, **Christos Evangelatos**, Paraskevas Bakopoulos, Dimitrios Papadopoulos, Georgios Avdikos, Loïc Deyra, François Balembois, Patrick Georges, Alexandros Papayannis, Stavros Boukios, Georgios Tzeremes.

SPIE/OSA ECBO
Munich
2013

Paper-Poster: «*UV solid state laser ablation of intraocular lenses*», A. Apostolopoulos, D.P. Lagiου, **Ch. Evangelatos**, E. Spyratou, C. Bacharis, M. Makropoulou, and A.A. Serafetinides.

SPIE Remote Sensing
Dresden
2013

Paper-Presentation: «*Development and testing of a high-power Q-switched DPSS laser for lidar applications: ESA QOMA project case*», Georgios Avdikos, **Christos Evangelatos**, Dimitrios Papadopoulos, Paraskevas Bakopoulos, George Tsaknakis, Alexandros Papayannis, Georgios Tzeremes.

Applied Optics, OSA
Vol. 52, No. 36, pp 8795-8801
2013

Journal Article: «*Continuous wave and passively Q-switched Nd:YAG laser with a multisegmented crystal diode-pumped at 885 nm*», **C. Evangelatos**, P. Bakopoulos, G. Tsaknakis, D. Papadopoulos, G. Avdikos, A. Papayannis, and G. Tzeremes.

Cultural Heritage
Athens
2013

Abstract-Poster: «*Use of lasers for cleaning of paper documents and coins*», N. Antonopoulou-Athera, E. Chatzitheodoridis, Z. Christodoulopoulos, **Ch. Evangelatos**, A.A. Serafetinides, E. Zekou.

XXIX-PCSSP
Athens
2013

Abstract-Presentation: «*UV Solid State Laser Ablation of Biocompatible Polymers*», A. Apostolopoulos, **Ch. Evangelatos**, D.P. Lagiou, E. Spyratou, C. Bacharis, M. Makropoulou, and A.A. Serafetinides.

Αναφορές

- [1]: Koh Yang Sook, «Laser Cleaning as a Conservation Technique for Corroded Metal Artifacts», Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, Sweden, (2006).
- [2]: Γιατσιδου Α., «Μελέτη της Τεχνητής Πατίνας Κραμάτων Χαλκού & Μέθοδοι Καθαρισμού», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2011).
- [3]: Χαραλάμπους Δ. κ.α, «Οδηγός Καλής Πρακτικής για την Προστασία των Υπαίθριων Μπρούτζινων Μνημείων στην Ελλάδα», Αθήνα, (2007).
- [4]: «coinsmania.gr/cm/guide/coinscare/coinsclean.htm».
- [5]: Δρακάκη Ε., «Αλληλεπίδραση Ακτινοβολίας Laser με βιολογικά συστήματα και μεταλλικά αντικείμενα», Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2010).
- [6]: «www.nma.gr/».
- [7]: «latsis-foundation.org/files/Meletes2009/05.report.pdf».
- [8]: Μιχαλοπούλου Α., «Μελέτη Διάβρωσης, του Καθαρισμού και της Προστασίας Κραμάτων Χαλκού σε Επιταχυνόμενες Συνθήκες Προσβολής», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2012).
- [9]: Λυκιαρδοπούλου Π., «Χαρακτήρ», ΤΑΠ – Αθήνα, (1996).
- [10]: Μιχαηλίδης Α., «Κατεργασία Χαλκού και Κραμάτων με Laser», Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π, Αθήνα, (1995).
- [11]: Ζώρος Ε., «Αλληλεπίδραση Ακτινοβολίας Laser Υπεριώδους και Ορατού με Νομίσματα από τις Συλλογές του Νομισματικού Μουσείου», Διπλωματική Εργασία, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε, Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2011).
- [12]: «en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_absorption_by_water».
- [13]: Λάγιου Δ.-Π., «Διαμόρφωση Πολυεστιακών Ενδοφακών μέσω Αποδόμησής τους με Υπεριώδη Ακτινοβολία Laser», Διπλωματική Εργασία, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε, Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2013).
- [14]: Βόσου Γ. Κ., «Στοιχεία Μηχανών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2006).
- [15]: Mitchell C., «200 Transistor Circuits», free e-book.
- [16]: «ee.buffalo.edu/courses/elab/LM117.pdf».
- [17]: «datasheetcatalog.org/datasheet/philips/NE_SA_SE555_C_2.pdf».
- [18]: «en.wikipedia.org/wiki/555_timer_IC».

- [19]: Mitchell C., «50 - 555 Circuits», free e-book.
- [20]: «www.hlektronika.gr/forum/showthread.php?t=48274&page=10».
- [21]: Αραβαντινός Α., «Φωτο-Μικρογραφία», Τ.Ε.Ι. Αθηνών, (2005).
- [22]: Υφαντής Δ.Κ., «Υλικά, Διάβρωση και Προστασία», Αθήνα, (1995).
- [23]: «www.mycoincollecting.com/collecting/cleaning-coins.html».
- [24]: Krause C. L., Mishler C., «18th century World Coins», 3rd Edition, Krause Publications, USA, (2002).
- [25]: Colin B. R. II, Michael T., Cuhaj G., «19th century World Coins», 5th Edition, Krause Publications, USA, (2006).
- [26]: «www.nomisma.gr/».
- [27]: Cuhaj G. and Michael T., «20th century World Coins», 37th Edition, Krause Publications, USA, (2009).
- [28]: Colin R. B. II, Michael T., Cuhaj G., «Unusual World Coins», 4th Edition, Krause Publications, USA, (2005).
- [29]: Colin R. B. II, Michael T., «21st century World Coins», 3rd Edition, Krause Publications, USA, (2008).
- [30]: Litron Lasers, «Nano and LPY Series Manual» V1.0.1, (2010).
- [31]: Koechner W., «Solid State Laser Engineering», 6th edition, Springer, (2006).
- [32]: Litron Lasers, «Nano Series Ultra Compact Pulsed Nd:YAG Lasers.pdf», (2011).
- [33]: Del Mar Ventures, «Fifth Harmonic Generator for Nd:YAG», San Diego, USA, (2004).
- [34]: MP9XX Power Film Resistors datasheet.
- [35]: Temperature sensor PT100 Type 22810 datasheet.
- [36]: Ophir, «PE50-DIF-C User's Manual», (2013).
- [37]: Ophir, «Nova User's Manual», (2005).
- [38]: Εργαστηριακός οδηγός, «Φυσικής Μεταλλουργίας», Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, Βόλος, (2006).
- [39]: Γκομπόιτσου Αθ., «Εργαστήριο μικροσκοπίας», Τμήμα Βιολογίας, Πανεπιστημίου Κρήτης, Ηράκλειο, (2002).
- [40]: Πέογλου Β. κ.α, «Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής / Κέφ. 7 - Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία», Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2004).
- [41]: «el.wikipedia.org/wiki/Ηλεκτρονικό_μικροσκόπιο_σάρωσης».

- [42]: Κουή Μ., Λυμπεροπούλου Θ., «Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2000).
- [43]: «en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy».
- [44]: «micron.ucr.edu/public/manuals/EDS-intro.pdf», University of California Riverside, USA, (2011).
- [45]: Ζαχαράκη Δ., Διδακτορική διατριβή, «Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων», Τμ. Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, (2009).
- [46]: Στεργιούδη Γ., «Ακτίνες-Χ (XRD)», Τομέας Εφαρμογών Φυσικής και Φυσικής Περιβάλλοντος, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη, (2009).
- [47]: Veeco, «Dektak 150 Surface Profiler, User's Manual», USA, (2009).
- [48]: Fotakis C. et al, «Lasers in the Preservation of Cultural Heritage. Principles and Applications», Series in Optics and Optoelectronics, Taylor & Francis Group, (2006).
- [49]: Tam C. A. et al., «Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates», J Applied Physics, Vol. 71, pp 3515-3523, (1992).
- [50]: Dickmann K. et al., «Archaeological Ironwork: Removal of Corrosion Layers by Nd:YAG», Springer Proceeding of Physics, Vol. 100, pp 71-7, (2005).
- [51]: Parmiter D., Baxa U. et al «Electron Microscopy Analysis Shows Insignificant Dermal Penetration of Titanium Dioxide from Sunscreen Formulations», EPA, (2001).
- [52]: Siano S., «Principles of Laser Cleaning in Conservation», In: Handbook on the Use of Lasers in Conservation and Conservation Science, M. Schreiner, M. Strlič (eds.), COST G7, (2007).
- [53]: Koh Yang Sook, Sarady Istvan, "Cleaning of corroded iron artefacts using pulsed TEA CO2 and Nd:YAG lasers", Journal of Cultural Heritage Vol. 4, pp 129-133, (2003).
- [54]: Meja P., Autric M., Delaporte P., Alloncle P., «Dry laser cleaning of anodised aluminium», Applied Physics, Vol. 69, pp 343-346, (1999).
- [55]: «el.wikipedia.org/wiki/Οξείδιο_του_ψευδαργύρου».
- [56]: Cabalin L.M., Laserna J.J., «Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-Switched laser operation», Spectrochimica Acta B, Vol. 53, pp 723-740, (1998).
- [57]: Lee J.M., Watkins K.G., «Laser removal of oxides and particles from copper surfaces for microelectronic fabrication», Optics Express, Special focus issue, Vol. 7, pp 69-76, (2000).
- [58]: Noli F., Misaelides P. et al, «Investigation of artificially produced and natural copper patina layers», Journal of Materials Chemistry, Vol. 13, pp 114-120, (2003).
- [59]: Robbiola L., Blengino J.M., Fiaud C., «Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys», Corrosion Science, Vol. 40, pp 2082-2111, (1998).

- [60]: Rosales B., Vera R., Moriena G., «Evaluation of the protective properties of natural and artificial patinas on copper. Part I. Patinas formed by immersion», *Corrosion Science*, Vol. 41, pp 625-651, (1999).
- [61]: Cottam C.A., Emmony D.C., «Practical assessment of the cleaning effect of TEA CO₂ laser radiation on corroded metal samples», in: Kautek W., König E. (Eds.), *Lasers in the Conservation of Artworks (LACONA II)*, *Restauratorenblätter (Special Issue)*, Mayer & Comp., Vienna, (1999).
- [62]: Veiko V. P. et al., «Laser Cleaning of Metal Surfaces: Physical Processes and Applications», *SPIE*, Vol. 6985, (2008).
- [63]: Watkins K.G. et al, «Two new mechanisms for laser cleaning using Nd:YAG sources», *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 4, pp 59-64, (2003).
- [64]: Guay J-M et al, «Polarization-dependent femtosecond laser ablation of poly-methyl methacrylate», *New Journal of Physics*, Vol. 14, (2012).
- [65]: Rajesh S., Bellouard Y., «Towards fast femtosecond laser micromachining of fused silica: The effect of deposit energy», *Optics Express*, Vol. 18, pp 21490-7, (2010).

Βιβλιογραφία

- [α]: Βλαστός Π., «Μελέτη της Διάβρωσης Κραμάτων Χαλκού-Νικελίου και Μέθοδοι Προστασίας τους», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2010).
- [β]: Καλλιάνης Δ., «Στοιχεία Μηχανολογίας», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2009).
- [γ]: Μπούκου Ν., «Σημειώσεις Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας», Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, Αθήνα, (2010).
- [δ]: Σοφιανού Γ. Σ., «Ηλεκτρονικές Εφαρμογές», Β' Έκδοση, Αθήνα, (1978).
- [ε]: Σοφιανού Γ.Σ., «Κατασκευαί Ηλεκτρονικών Συσκευών», Αθήνα, (1975).
- [ς]: Arnold N., «Theoretical description of dry laser cleaning», Elsevier, Applied Surface Science, Vol. 208-209, pp 15-22, (2003).
- [ζ]: Bartoli L. et al., «Characterization of Stone Cleaning by Nd:YAG Lasers with Different Pulse Duration», Hindawi Publishing Corp., Laser Chemistry, ID 81750, (2006).
- [η]: «bcs.fltr.ucl.ac.be/Numis.html».
- [θ]: Bergström D., «The Absorptance of Metallic Alloys to Nd:YAG and Nd:YLF Laser Light», Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Sweden, (2005).
- [ι]: Luk'yanchuk B. S. et al., «Basic physical problems related to dry laser cleaning», RIKEN Review, No. 43, pp 28-34, (2002).
- [ια]: Byskov-Nielsen J., «Short-pulse laser ablation of metals: Fundamentals and applications for micro-mechanical interlocking», PhD thesis, Department of Physics University of Aarhus, Denmark, (2010).
- [ιβ]: Constantinides I., Adriaens A. et al, «Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials», Applied Surface Science, Vol. 189, pp 90-101, (2002).
- [ιγ]: Cooper M., «Laser Cleaning of Stone Sculpture», Doctoral Thesis, Loughborough University, Leicestershire, (1994).
- [ιδ]: Daurelio G. et al., «Laser Surface cleaning, de-rusting, de-painting and de-oxidizing», Applied Physics A, Vol. 69, pp 543-546, (1999).
- [ιε]: Diego-Vallejo D. et al., «Laser-induced Plasma Investigations during Material Processing», J of Micro/Nanoengineering, Vol. 6, pp 146-150, (2011).
- [ις]: Drakaki E., Karydas A.G. et al, «Laser cleaning on Roman coins», Applied Physics A, Vol. 79, pp 1111-1115, (2004).

- [ιζ]: «en.wikipedia.org/wiki/Nd:YAG_laser».
- [ιη]: Fernandes A. J. And Kane D.M., «Enhanced laser cleaning via direct line beam irradiation», Applied Physics A, Vol. 79, pp 735-738, (2004).
- [ιθ]: Fitzgerald K. P. et al., «The chemistry of Copper patination», Corrosion Science, Vol. 40, pp 2029-2050, (1998).
- [κ]: «www.gcoins.net/».
- [κα]: Grojo D. et al., «Experimental investigation of ablation mechanisms involved in dry laser cleaning», Applied Surface Science, doi:10.1016/j.apsusc.2007.02.117, (2007).
- [κβ]: Grojo D. et al., «Influence of laser shape on dry laser cleaning», Applied Surface Science, Vol. 252, pp 4786-4791, (2006).
- [κγ]: Hashida M. et al., «Ablation threshold dependence on pulse duration for copper», Applied Surface Science, Vol. 197-198, pp 862-867, (2002).
- [κδ]: Hecht E., «Optics», Addison Wesley, 4th International Edition, (2002).
- [κε]: Hildenhagen J. and Dickmann K., «Nd:YAG laser with wavelengths from IR to UV (ω , 2ω , 3ω , 4ω) and corresponding applications in conservation of various artworks», J of Cultural Heritage, Vol. 4, pp 174-178, (2003).
- [κς]: Horowitz P. and W. Hill, «The Art of Electronics» 2nd Edition, Cambridge University Press, (1989).
- [κζ]: Kane D.M., «Laser Cleaning II», World Scientific Publishing, (2006).
- [κη]: Kearns A. et al., «Laser removal of oxides from a copper substrate using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064nm, 532nm and 266nm», Applied Surface Science, Vol. 127-129, pp 773-780, (1998).
- [κθ]: Li H. et al., «Surface modifications induced by nanosecond pulsed Nd:YAG laser irradiation of metallic substrates», Elsevier, Surface & Coatings Tech., Vol. 201, pp 1383-1392, (2006).
- [λ]: Marczak J et al., «Experimental and Theoretical Indications on Laser Cleaning», Springer Proceeding of Physics, Vol. 100, pp 103-111, (2005).
- [λα]: Oltra R. et al., «Modelling and Diagnostic of Pulsed Laser Cleaning of Oxidized Metallic Surfaces», Applied Surface Science, Vol. 96-98, pp 484-490, (1996).
- [λβ]: Oltra R. et al., «Modelling and Diagnostic of Pulsed Laser-Solid Interactions. Applications to Laser Cleaning.», SPIE High-Power Ablation II, Vol. 3385, pp 499-508, (2000).
- [λγ]: Peebles H.C., Creager N.A., Peebles D.E., «Surface cleaning by laser ablation», Presented at the Environmentally Conscious Manufacturing/Technology Applications Workshop, Albuquerque, (1991).
- [λδ]: Pini R. et al., «Tests of laser cleaning on archeological metal artefacts», J Cultural Heritage, Vol. 1, pp 129-137, (2000).

- [λε]: Psyllaki P. and Oltra R., «Preliminary study on the laser cleaning of stainless steels after high temperature oxidation», *Materials Science & Engineering A*, Vol. 282, pp 145-152, (2000).
- [λς]: Serafetinides A.A., Drakaki E. et al, «Comparative Evaluation of Ultrafast Laser Beam Interactions with the Silvering in Late Roman Coins», *SPIE*, Vol. 7391, (2009).
- [λζ]: «serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html».
- [λη]: Shuja S. Z. and Yilbas B. S., «Pulsative heating of surfaces», *J of Heat and Mass Transfer*, Vol. 41, pp 3899-3918, (1998).
- [λθ]: Siatou A et al., «A Comprehensive Study for the Laser Cleaning of Corrosion Layers due to Environmental Pollution for Metal Objects of Cultural Value: Preliminary Studies on Artificially Corroded Coupons», *Hindawi Publishing Corp., Laser Chemistry*, ID 85324, (2006).
- [μ]: Silva E. M. R. et al., «Absorption of Nd:YAG laser beam by metallic alloys», *J of Materials Science Letters*, Vol. 19, pp 2095-2097, (2000).
- [μα]: «steki-syllekton.gr/index.php».
- [μβ]: Sugioaka et al., «Laser Precision Microfabrication», *Springer Series in Materials Science*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, (2010).
- [μγ]: Svelto O., (μετάφραση: Κουρούκλης Α., Σεραφετινίδης Α.Α.) «Αρχές των Lasers», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, (1986).
- [μδ]: Tam C. Andrew et al., «Laser cleaning of surface contaminants», *Applied Surface Sci*, Vol. 127-129, pp 721-725, (1998).
- [με]: «www.treasurerealm.com».
- [μς]: Vereecke G. et al., «Influence of beam incidence angle on dry laser cleaning of surface particles», *Applied Surface Science*, Vol. 157, pp 67-73, (2000).
- [μζ]: Vlachou-Mogire C., Drakaki E., Serafetinides A.A. et al, «Experimental study on the effect of wavelength and fluence in the laser cleaning of silvering in late Roman coins», *SPIE*, Vol. 6604, (2007).
- [μη]: Wilson J., Hawkes J., (Μετάφραση Σεραφετινίδης Α.Α. κ.α.), «Οπτοηλεκτρονική: μια εισαγωγή», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, (2007).
- [μθ]: Xiao C. et al, «Shock-wave propagation and cavitation bubble oscillation by Nd:YAG laser ablation of a metal in water», *Applied Optics*, Vol. 43, pp 3251-3257, (2004).
- [ν]: Young M., «Optics and Lasers: Including Fibers and Optical Waveguides», 5th edition, Springer, (2000).
- [να]: Zhou W., Lin W. Z., «Scanning Microscopy for Nanotechnology», Springer, (2006).