

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1}

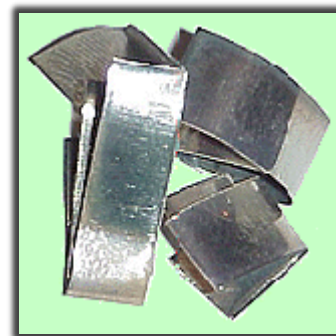
ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΡΓΥΡΟ

Σ' αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα γενικά χαρακτηριστικά του Αργύρου (Ag) , οι χημικές ιδιότητές αυτού και των ενώσεων του, η χρήση και οι εφαρμογές του και τα οικονομικά του στοιχεία .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΡΓΥΡΟ

1.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

Στην καθημερινή γλώσσα συνήθως λέγεται ασήμι. Η λέξη ασήμι προέρχεται από την έκφραση «άσημος άργυρος», που σημαίνει άργυρος χωρίς σήμανση. Ως προς την ετυμολογία της λέξης άργυρος, αυτή προέρχεται από την λέξη "αργός" της αρχαίας ελληνικής γλώσσας. Το επίθετο "αργός" είχε την σημασία "λαμπερός". Από την λέξη άργυρος προήλθε η λατινική λέξη argentum (Ag), και από αυτήν οι αντίστοιχη λέξη σε πολλές ευρωπαϊκές γλώσσες.



Εικόνα 1.1. Φύλλα Αργύρου

Πίνακας 1.1

Αγγλικά	Γαλλικά	Γερμανικά	Ιταλικά	Ισπανικά
Silver	argent	Silbert	argento	argento, plata



Εικόνα 1.2. Αργυρά νομίσματα (πάντοτε περιέχουν μικρές ποσότητες Cu). Η μαύρη "πατίνα" οφείλεται στο σχηματισμό Ag₂S.

Ο άργυρος είναι μέταλλο λευκό, το χημικό του σύμβολο είναι Ag, και είναι μεταξύ των μετάλλων ο καλύτερος αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Το ειδικό του βάρος είναι 10,49 gr/cm³. Ο άργυρος όταν γυαλιστεί, έχει έντονη μεταλλική λάμψη, καθώς επίσης εμφανίζει την μεγαλύτερη επιφανειακή αντανakλαστικότητα από όλα τα μέταλλα, γι' αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή καθρεπτών. [21]

Μαλακό, ελατό και όλκιμο μέταλλο (ελάχιστα σκληρότερο από τον χρυσό). Μπορούμε να τον κάνουμε λεπτότατα φύλλα πάχους ως 0,00025 mm, ενώ από ένα μόνο γραμμάριο αργύρου μπορούμε να κατασκευάσουμε σύρμα μήκους 2000 m. Το 90% των κοιτασμάτων Ag στον κόσμο είναι υδροθερμικής προέλευσης (επιθερμικά), φιλοξενούνται δηλαδή μέσα σε φλέβες οι οποίες διασχίζουν ηφαιστιογενή πετρώματα τριτογενούς ηλικίας.

Ως χημικό στοιχείο έχει ατομικό αριθμό 47 και ατομικό βάρος 107, 868. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 961, 93 C° και η θερμοκρασία βρασμού του 2212 C°. [29]

Πίνακας 1.2

Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	Ειδικό βάρος (g/cm ³)	Αφθονία στο φλοιό της Γης (ppm)	Αφθονία στη θάλασσα (ppm)
962	2212	10,5	0,07	0,00028

Διαλύεται εύκολα σε νιτρικό οξύ, ενώ δεν προσβάλλεται από αραιό υδροχλωρικό, αραιό θεικό οξύ και διαλύματα καυστικών αλκαλίων.

Δεν οξειδώνεται πολύ κατά την επαφή του με του αέρα και το νερό, παρά μόνον εμφανίζεται μία επιφανειακή οξείδωση, λόγω της δημιουργίας ενός λεπτού στρώματος θειούχου αργύρου, Ag₂S. Η οξείδωση αυτή δημιουργείται όταν ο άργυρος έρχεται σε επαφή με το θείο (π.χ. SO₂) που υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα. Από το στρώμα αυτό, μπορούμε με σύγχρονες μεθόδους να συμπεράνουμε στοιχεία για την χρονολογική προέλευση ιστορικών ευρημάτων. [29]



Εικόνα 1.3 Κρύσταλλοι αυτοφυσούς αργύρου



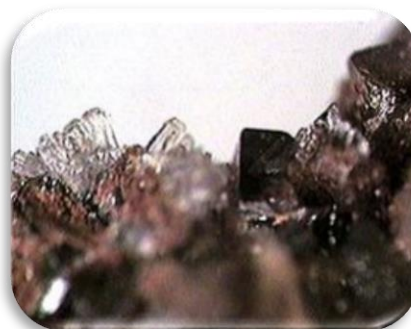
Εικόνα 1.4 Ράβδοι Αργύρου

Αμιγή ορυκτά του αργύρου όπως ο αργεντίτης, Ag₂S [Εικόνα 1.5] και ο χλωραργυρίτης, AgCl [Εικόνα 1.6] είναι σχετικώς σπάνια (Μεξικό, Καναδάς, ΗΠΑ, Περού). Σπανιότατα βρίσκεται και ως μεταλλικός Ag [Εικόνα 1.7]. [22]

Λαμβάνεται κυρίως ως παραπροϊόν παραγωγής άλλων μετάλλων (Cu, Pb) στα θειούχα ορυκτά τους, όπως π.χ. ο γαληνίτης, PbS [Εικόνα 1.8], που βρίσκεται σε πολύ μικρές αλλά εκμεταλλεύσιμες ποσότητες (όπως π.χ. κατά το παρελθόν, στα μεταλλεία του Λαυρίου). Παγκοσμίως παράγονται περίπου 20 χιλ. τόνοι το χρόνο (στοιχεία 2007). Κυριότερες χώρες παραγωγοί: Περού, Μεξικό, Κίνα, Χιλή, ΗΠΑ και Καναδάς.[22]



Εικόνα 1.5 Αργεντίτης Ag_2S



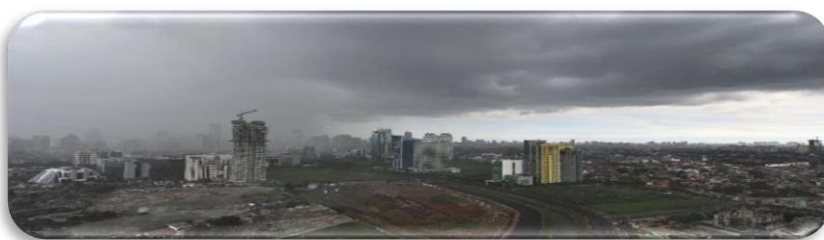
Εικόνα 1.6 Χλωραργυρίτης $AgCl$



Εικόνα 1.7 Μεταλλικός άργυρος («αυτοφωής») Εικόνα 1.8 Γαληνίτης, PbS (+ίχνη Ag_2S)



Οι κυριότερες εφαρμογές του αργύρου είναι κοσμήματα, αργυρά αντικείμενα οικιακής χρήσης (ως κράμα με Cu: 92,5% Ag + 7,5% Cu), φωτογραφικά φιλμ (ως φωτοευαίσθητος AgBr), ηλεκτρολογικά εξαρτήματα και καθρέπτες. Οι ενώσεις του (κυρίως ο $AgNO_3$) χρησιμοποιούνται ως χημικά αντιδραστήρια και ως μικροβιοκτόνα. Βομβίδες με εκρηκτικό μίγμα $AgIO_3 + C$, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τεχνητής βροχής. Ο εμβολιασμός του σύννεφου με τον παραγόμενο (κατά την έκρηξη) AgI έχει ως αποτέλεσμα τη συμπύκνωση των υδρατμών και παραγωγή βροχής.[22]



Εικόνα 1.9 Τεχνητή Βροχή στην Ινδονησία

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΡΓΥΡΟ



Εικόνα 1.10 Νόμισμα με στάμπα μόνο από τη μία πλευρά

Είναι γνωστό ότι από αρχαιότατων χρόνων, ο άργυρος, λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών του, χρησιμοποιούνταν στην κατασκευή νομισμάτων για τις πρώτες οικονομικές συναλλαγές αλλά και στην κατασκευή κοσμημάτων, όπλων και τεχνημάτων για

τελετουργική ή καθημερινή χρήση. Είναι ένα από τα 7 γνωστά από την προϊστορία μέταλλα μαζί με τον χρυσό, τον χαλκό, τον υδράργυρο, τον κασσίτερο, τον σίδηρο και τον μόλυβδο.[21]

Τα πρώτα νομίσματα με την σημερινή μορφή, παρόλα αυτά, έχουν βρεθεί στην δυτική Μικρά Ασία, στην περιοχή της Ιωνίας και της Λυδίας. Φτιαγμένα από ένα κράμα χρυσού και ασημιού, ήταν στρογγυλά και είχαν στάμπα μόνο από την μια πλευρά, ως απόδειξη ότι έχουν ζυγιστεί και σφραγιστεί, ώστε να μην υπάρχει αμφιβολία για την γνησιότητα τους. Αργότερα σφραγίζονταν και οι 2 πλευρές για να πάρει το νόμισμα την τελική του μορφή. Πρώτος ο Κροίσος, τελευταίος βασιλιάς της Λυδίας έφτιαξε νομίσματα από ήλεκτρο το οποίο αποτελείται από 2 διαφορετικά μέταλλα, χρυσό και άργυρο, ενώ οι μετέπειτα ηγέτες της Περσίας ακολούθησαν το παράδειγμά του. [21]

Τα νομίσματα έγιναν απαραίτητα για τις εμπορικές συναλλαγές μέσω θάλασσας, έτσι η χρήση τους εξαπλώθηκε στην Ανατολική Μεσόγειο. Η Αίγινα ήταν η πρώτη ελληνική πόλη που υιοθέτησε αυτού του είδους τις συναλλαγές, με το νόμισμα της 'χελώνας' το 404 π. Χ. περίπου.



Εικόνα 1.11 Νόμισμα της «χελώνας»

Υπάρχει επιπλέον αναφορά στην Παλαιά Διαθήκη ότι ο Αβραάμ πλήρωσε τον τόπιο Χιτιίτη αρχηγό σε άργυρο, για να μπορέσει να θάψει την οικογένειά του. (περίπου 2000 π. Χ.)

Παρόλο που ήταν σπάνιο στους Τάφους των Φαραώ της Αιγύπτου, όμορφα αργυρούχα αντικείμενα βρέθηκαν στους Τάφους των Χαλδαίων (1000 πΧ). Πιστευόνταν στον Αρχαίο Αιγυπτιακό πολιτισμό ότι ο άργυρος ήταν το υλικό από το οποίο ήταν φτιαγμένα τα κόκαλα των θεών καθώς και το φεγγάρι. Οι θεοί Hathor και Thot ήταν εξολοκλήρου φτιαγμένοι από άργυρο. Όπως είναι κατανοητό πολλά τεχνουργήματα και αγάλματα φτιάχονταν από αυτό το δυσεύρετο μέταλλο. Επιπλέον ήταν έθιμο να φτιάχνονται σαρκοφάγοι , φέρετρα , μάσκες , σκήπτρα και άλλα αντικείμενα για να θαφτούν με την πρέπουσα τιμή οι Φαραώ. [21]



Εικόνα 1.12 Σαρκοφάγος Φαραώ

1.3 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΑΡΓΥΡΟΥ

Ο άργυρος εντοπίζεται στις παρακάτω μορφές:

Ορυκτό	Χημικός τύπος	SG	H
Αυτοφυής άργυρος	Ag	10,5	2,5-3
Ακανθίτης (Αργυρίτης)	Ag ₂ S	7,24	2-2,5
Χλωραργυρίτης	AgCl	5,56	1,5-2,5
Πυραργυρίτης	Ag ₃ SbS ₃	5,85	2-2,5

Άργυρος έχει εντοπιστεί στο Λαύριο, στη Κίρκη Έβρου, στη Θάσο, στη Ποντοκερασιά Κιλκίς, στη Στρατονίκη Χαλκιδικής, στους Μολάους Λακωνίας, στη Μύκονο, στη Μήλο και στη Σίφνο.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει το 90% των κοιτασμάτων Ag, στον κόσμο, είναι υδροθερμικής προέλευσης και φιλοξενούνται μέσα σε φλέβες, οι οποίες διασχίζουν ηφαιστειακά πετρώματα (ανδειςίτες- δακίτες), τριτογενούς ηλικίας.

Οι ηφαιστίτες αυτοί υφίστανται συνήθως, σερικιτίωση, χλωριτίωση, πυριτίωση, εκεί όπου γειτονεύουν με τις υδροθερμικές φλέβες.

Οι φλέβες μπορεί να είναι χαλαζιακές, με ορυκτά του Au-Ag-Pb-Zn-Cu. Στα πολυμεταλλικά κοιτάσματα, τα κύρια ορυκτά είναι σφαλερίτης-σιδηροπυρίτης-γαληνίτης-χαλκοπυρίτης-τετραεδρίτης-εναργίτης. Τα ορυκτά του Ag απαντούν ως μικροσκοπικά εγκλείσματα μέσα στο γαληνίτη, κύρια, αλλά και στο βουρνονίτη, τετραεδρίτη, τενναντίτη, κ.λ.π[29]

Άργυρος απαντάται και στους ακόλουθους τύπους κοιτασμάτων:

α. Πολυμεταλλικά αντικατάστασης, Au-Pb-AgCu, όπου η μεταλλοφορία αντικαθιστά ανθρακικά πετρώματα τα οποία περιβάλλουν γρανοδιορίτες.

β. Κοιτάσματα Sn της Βολιβίας, όπου ορυκτά του Ag μαζί με κασσιτερίτη (telescoping) απαντούν, ως εμποτισμοί, σε ηφαιστειακά πετρώματα.

γ. Κοιτάσματα τύπου Kuroko

δ. Κοιτάσματα τύπου Norilsk, όπου μέσα σε βασάλτες-γάββρους, κράμα Au-Ag, κύρια ήλεκτρο, βρίσκεται μαζί με τον χαλκοπυρίτη, πεντλανδίτη, μαγνητοπυρίτη, κ.λ.π. Η περιεκτικότητα σε Ag στο Norilsk φτάνει τα 36-260 ppm.

ε. Ψηματογενή, μέσα σε βιτουμενιούχους σχιστόλιθους και ψαμμίτες, όπου ο Ag συνοδεύει μεταλλεύματα Pb, Zn, Cu, U, κ.λ.π. Στον ορίζοντα Kupferschiefer, π.χ., ο Ag φτάνει τα 150 ppm.

1.4 ΧΡΗΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

Στην κλασική Ελλάδα ο άργυρος έγινε γρήγορα το μέταλλο από το οποίο γίνονταν τα νομίσματα αλλά και η βάση για όλους τους οικονομικούς υπολογισμούς και τις συναλλαγές, όπως ήταν για πολλά χρόνια στη σύγχρονη εποχή ο χρυσός. Οι Αθηναίοι της κλασικής περιόδου είχαν ορυχεία αργύρου διάσπαρτα σε όλο τον τότε γνωστό κόσμο, τα λεγόμενα αργυρεία. Τα μεγαλύτερα ήταν τα αργυρεία του Λαυρίου, που θεωρούνται και η βάση της οικονομικής ισχύος των Αθηνών. Μετέπειτα εξόρυξη αργύρου έγινε και από τους αρχαίους Ισπανούς, Φοίνικες, Καρθαγένιους και Ρωμαίους.



Εικόνα 1.13 Χειροδιαλογή μεταλλευμάτων στο μεταλλοπλύσιο της Γαλλικής Εταιρείας CFML στον Κυπριανό του Λαυρίου

Είναι χαρακτηριστικό ότι σε 14 τουλάχιστον γλώσσες η λέξη «άργυρος» και η λέξη «χρήμα» συμπίπτουν. Και στην ελληνική γλώσσα αργύρια ονομάζονται τα χρήματα (τα 30 αργύρια του Ιούδα), και οι λέξεις φιλάργυρος, αργυραμοιβός, εξαργυρώνω κ.λ.π. έχουν το ίδιο συνθετικό.

Σήμερα το 33% του παραγόμενου ασημιού, χρησιμοποιείται στην παραγωγή κοσμημάτων, και 3% για παραγωγή νομισμάτων και μεταλλίων, και το υπόλοιπο στη βιομηχανία, όπως π. χ. στις φωτογραφικές πλάκες. [21]

Στη μυστικιστική παράδοση των λαών ο άργυρος συνδέεται με την σελήνη, και εν συνεχεία με την «θηλυκή» πλευρά των πραγμάτων, την πιο συναισθηματική, πιο αινιγματική και πιο μαγική. Κοσμήματα από άργυρο, αλλά και χρηστικά και διακοσμητικά σκεύη κατασκευάζονταν σε όλες τις ιστορικές περιόδους. Ειδικά κατά την περίοδο της Τουρκοκρατίας και πιο πρόσφατα, στον Ελληνικό χώρο, τα κοσμήματα (που έχουν την ονομασία Παραδοσιακά Ελληνικά Κοσμήματα) και τα εκκλησιαστικά είδη κατασκευάζονταν σχεδόν αποκλειστικά σε ασήμι. [21]



Εικόνα 1.14 Αναθηματική πλάκα αφιερωμένη στον Ήλιο του 2ο αι. π.Χ. Απεικονίζει την Κυβέλη σε άρμα λεόντων. Είναι κατασκευασμένη από επιχρυσωμένο άργυρο, και έχει χρησιμοποιηθεί η τεχνική ρεπουσέ. Βρέθηκε στην περιοχή του Αϊ Κχαουμ στο βορειοανατολικό Αφγανιστάν, και σήμερα φιλοξενείται στο Εθνικό Μουσείο της Καμπούλ.

Για την παραγωγή κοσμημάτων δεν χρησιμοποιείται πάντα καθαρός άργυρος, αλλά κράματα που έχουν βελτιωμένες ιδιότητες. Το πιο συνηθισμένο είναι το κράμα sterling silver που περιέχει 925 μέρη καθαρού αργύρου, στα χίλια μέρη κράματος. Επίσης, συχνά δημιουργούνται κράματα με Cu και Au τα οποία χρησιμοποιούνται για να κατασκευασθούν στολίδια, κοσμήματα, σκεύη τραπεζιού, μαχαιροπίρουνα (εξ' ου και ο όρος ασημικά), και νομίσματα.

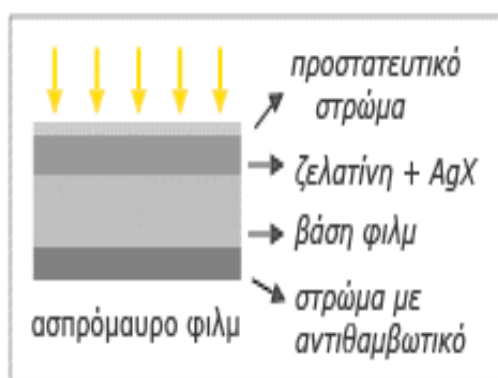
Σήμερα, ο άργυρος χρησιμοποιείται επίσης σε ηλεκτρικές επαφές και αγωγούς, σε καθρέπτες και στην κατάλυση χημικών αντιδράσεων.

Ο άργυρος έχει χρησιμοποιηθεί ιστορικά και στην παραγωγή φαρμάκων. Από την εποχή του Ιπποκράτη, μέχρι τα μέσα του προηγούμενου αιώνα και την ανακάλυψη των αντιβιοτικών, ένα σημαντικό μέρος των φαρμάκων που παρασκεύαζαν οι άνθρωποι είχε ως βάσει άλατα ή οξείδια αργύρου. Μεγάλες θεραπευτικές ιδιότητες αποδίδονται στο «νερό αργύρου» το οποίο, όπως διαπιστώθηκε αργότερα, είχε βακτηριοκτόνες ιδιότητες.

Τα αποθέματα του αργύρου που υπάρχουν αυτή τη στιγμή σε θησαυροφυλάκια, σπίτια κ. λ. π. είναι 5 δισεκατομμύρια ουγκιές, ενώ τα αποθέματα που υπάρχουν κάτω από το έδαφος σύμφωνα με την Γεωλογική Υπηρεσία των Η.Π.Α. (USGS) είναι 12. 8 εκ. ουγκιές. Το εντυπωσιακό είναι πως με βάση τους σημερινούς ρυθμούς εξόρυξης τα αποθέματα αυτά θα εξαντληθούν σε μόλις 16 χρόνια. Ένας βασικός λόγος γι' αυτό είναι ότι, η ζήτηση του αργύρου από την βιομηχανία παραμένει πολύ ισχυρή, και ανέρχεται σε 600 εκ. ουγκιές ετησίως. Τις προηγούμενες δεκαετίες η βασική βιομηχανική εφαρμογή του αργύρου ήταν οι φωτογραφικές και ακτινογραφικές πλάκες, οι οποίες στην πράξη καταργήθηκαν. Όμως προέκυψαν εν τω μεταξύ άλλες εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές όπως οι τηλεοράσεις LCD και τα κινητά τηλέφωνα. ο άργυρος, όπως προ είπαμε έχει την καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από τα άλλα μέταλλα, οπότε έχει την μεγαλύτερη αξιοπιστία σε ευαίσθητα ηλεκτρικά όργανα και ηλεκτρονικά κυκλώματα. Τα σύγχρονα όπλα επίσης έχουν μεγάλες απαιτήσεις σε άργυρος. Για παράδειγμα τα ηλεκτρονικά συστήματα που περιέχει μία ναυτική τορπίλη απαιτούν την απίστευτη ποσότητα 4.161 ουγκιές ασημιού. Είναι αυτονόητο ότι πολλές από αυτές τις εφαρμογές έχουν τον χαρακτήρα του ανελαστικού, που σημαίνει πως για παράδειγμα ο στρατός θα πληρώσει ο άργυρος σε οποιαδήποτε τιμή προκειμένου να αγοράσει τα όπλα που χρειάζεται. [11]

Οι εφαρμογές του αργύρου είναι συνεχώς διευρυνόμενες. Άργυρος υπάρχει σε διακόπτες και κυκλώματα οικιακών συσκευών (φούρνοι μικροκυμάτων, κλιματιστικά). Χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική, στους τηλεπικοινωνιακούς δορυφόρους και τα διαστημόπλοια. Χρησιμοποιείται στην ιατρική για την αντιμικροβιακή του δράση, γνωστή από αιώνες, αλλά και στην προσθετική χειρουργική. Όπως και στην αυτοκινητοβιομηχανία για διακόπτες στα αυτοκίνητα.

Ο σχηματισμός της λανθάνουσας εικόνας και η ανάπτυξη του φωτογραφικού φιλμ, καθώς και η αλλαγή χρώματος στους φωτοχρωμικούς φακούς οφείλονται στη φωτοευαισθησία των αλογονιδίων του αργύρου. [11]

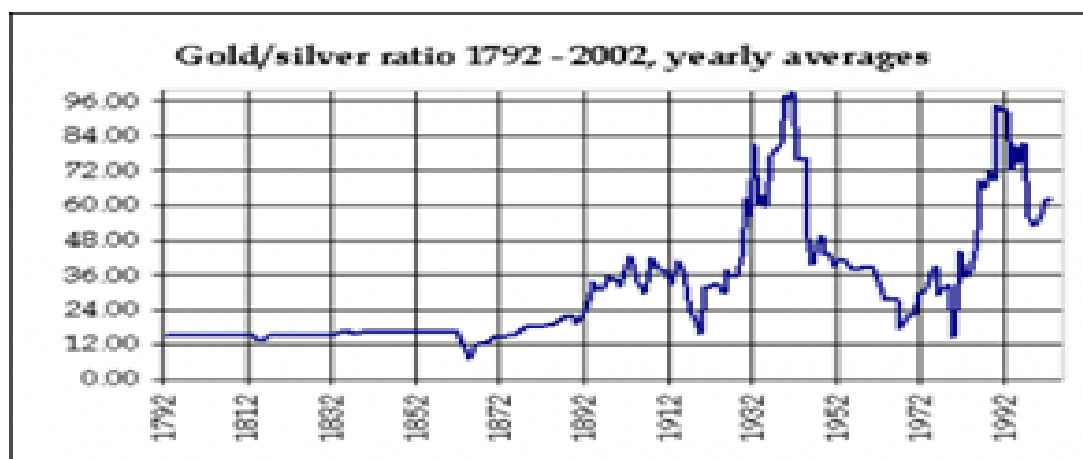


Τα αλογονίδια του αργύρου είναι ιοντικές ενώσεις. Από αυτά ο βρωμιούχος άργυρος (AgBr) και ο χλωριούχος άργυρος (AgCl) χρησιμοποιούνται μόνα τους ή σε συνδυασμό, ενώ ο ιωδιούχος άργυρος (AgI) πάντοτε μαζί με ένα από τα άλλα δύο. Γενικά, η ποιότητα ενός φωτογραφικού φιλμ καθορίζεται από το συνδυασμό των αλογονιδίων που περιέχει.[24]

1.5 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΡΓΥΡΟ

Στη σημερινή εποχή οι χώρες αυξάνουν τις ποσότητές τους σε άργυρο. Η Κίνα παράγει ετησίως περίπου 100 εκ. ουγκιές ασημιού. Εδώ και πέντε χρόνια η ποσότητα αυτή αγοράζεται από το κινεζικό κράτος και ο άργυρος που χρειάζεται η βιομηχανία εισάγεται. Οι ΗΠΑ δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη ορυχείων ασημιού σε δημόσια γη. Η προφανής εξήγηση είναι πως θα χρησιμοποιήσουν τα δικά τους αποθέματα όταν το μέταλλο γίνει σπάνιο. [29]

Η αναλογία τιμής του αργύρου προς τον χρυσό είναι σήμερα περίπου 1/40. Δηλαδή ο χρυσός είναι 40 φορές ακριβότερος από τον άργυρο. Αν δούμε όμως το διάγραμμα των δύο τελευταίων αιώνων, κατά το μεγαλύτερο διάστημα η αναλογία τιμών ήταν 1/16. Αν σήμερα αυτή η αναλογία επανέλθει η τιμή του αργύρου θα ανέβει τουλάχιστον κατά 2, 5 φορές, εφόσον η τιμή του χρυσού παραμείνει σταθερή.



- Η πορεία του αργύρου στις διεθνείς αγορές κατά το 2004 ήταν έντονη δημιουργώντας διαδοχικά βραχυχρόνια μέγιστα ενώ τελικά διαπραγματεύθηκε λίγο πάνω από την περιοχή του ψυχολογικού ορίου των 6,50 δολαρίων ανά ουγκιά.
- Στη διάρκεια του 2005, το πολύτιμο μέταλλο κινήθηκε σε μεγαλύτερο εύρος τιμών της τάξεως των 6,39–9,225 δολαρίων ανά ουγκιά.
- Στη διάρκεια του 2006, από τις αρχές του μηνός Ιανουαρίου, το μέταλλο εισήλθε σε μία ανοδική φάση, ως αποτέλεσμα και των κερδοσκοπικών κινήσεων που έλαβαν χώρα σε συνδυασμό πάντα με την ανοδική κίνηση του χρυσού, με την τιμή να ανέρχεται έως τα 14,94 δολάρια ανά ουγκιά το μήνα Ιούνιο.
- Η μέση τιμή του μετάλλου για το 2006 διαμορφώθηκε στα 11,55 δολάρια, ενώ για το 2007, η μέση τιμή κινήθηκε πολύ υψηλότερα κοντά στα 13,5 δολάρια.

- Το 2008, η τιμή διαπραγματεύτηκε πάνω από τα 20 δολάρια. Αξίζει να τονιστεί ότι η πορεία της τιμής του αργύρου την παρούσα χρονική συγκυρία επηρεάζεται σημαντικά από το μίγμα που δημιουργεί, η συμπεριφορά του χρυσού και η πορεία του αμερικανικού νομίσματος αλλά και των επιτοκίων του στις διεθνείς αγορές.
- Οι προβλέψεις που δημοσιεύονται κάνουν λόγο στις περισσότερες περιπτώσεις για άνοδο της τιμής του αργύρου (και του χρυσού) ίσως και διπλασιασμό της μέχρι το τέλος του 2011.
- Η τιμή του, αυτή την περίοδο κυμαίνεται γύρω στα 669, 22 €/kg

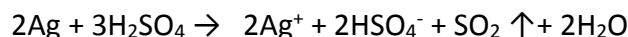
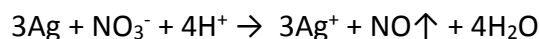
1.6 ΓΕΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

→ Οξειδωτικές καταστάσεις

Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Ag σε υδατικά διαλύματα είναι η Ag(I). Ενώσεις Ag(II), όπως π.χ. οι ενώσεις AgF₂ και AgO παρασκευάζονται με ηλεκτρολυτική οξείδωση ή με χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων (π.χ. S₂O₈²⁻), αλλά είναι εξαιρετικά βραχύβιες παρουσία ύδατος το οποίο οξειδώνουν προς O₂. [22]

→ Διαλυτοποίηση του μετάλλου

- Ο Ag διαλυτοποιείται μόνο από οξειδωτικά οξέα (HNO₃, πυκνό-θερμό H₂SO₄), π.χ.

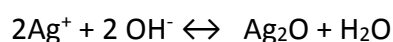


- Ο Ag δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων.

→ Σταθερότητα των διαλυμάτων του

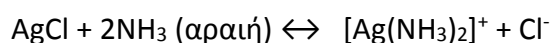
- Τα ιόντα Ag⁺ δεν υδρολύονται εύκολα και δεν απαιτείται οξίνιση των διαλυμάτων τους. Το AgNO₃ αποτελεί το πιο συνηθισμένο και ευρύτερα χρησιμοποιούμενο διαλυτό άλας του Ag.
- Τα άλατα του Ag⁺ και τα διαλύματά τους είναι φωτοευαίσθητα και πρέπει να φυλάσσονται σε σκοτεινόχρωμες φιάλες, ειδάλλως μαυρίζουν λόγω σχηματισμού μεταλλικού Ag που συνήθως επικάθεται στην υάλινη επιφάνεια της φιάλης.

- Ανάλογη διάσπαση παρατηρείται παρουσία ιχνών οργανικών ή γενικά αναγωγικών ουσιών (ιδιαίτερα παρουσία φωτός). Ο σχηματισμός μεταλλικού Ag φαίνεται σαν να δρα καταλυτικά και επιταχύνει τη διάσπαση των διαλυμάτων του Ag.
- Πρέπει να αποφεύγεται η επαφή των διαλυμάτων Ag^+ με το δέρμα, ρούχα κ.λπ., διότι λόγω της διάσπασής τους αφήνουν ανεξίτηλες μαύρες κηλίδες μεταλλικού Ag.
- Σε αλκαλικά διαλύματα και απουσία συμπλεκτικών αντιδραστηρίων σχηματίζεται καστανόχρωμο Ag_2O :

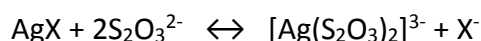
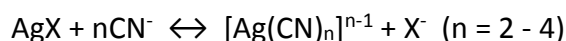


→ Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων

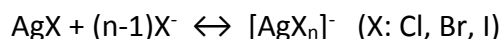
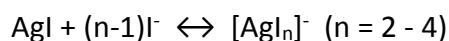
- Ο Ag(I) σχηματίζει αρκετά σταθερά σύμπλοκα με NH_3 και οργανικές αμίνες. Έτσι, με αραιή NH_3 διαλυτοποιείται ο δυσδιάλυτος AgCl με σχηματισμό συμπλόκου:



- Ο Ag(I) σχηματίζει πολύ σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα CN^- και $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, των οποίων διαλύματα αλάτων τους μπορούν εύκολα να διαλυτοποιήσουν όλα τα δυσδιάλυτα αλογονίδια AgX (X: Cl, Br, I):



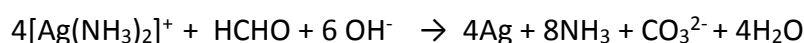
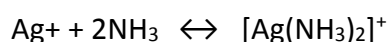
- Ο Ag(I) σχηματίζει διαλυτά και σχετικώς σταθερά σύμπλοκα με τα αλογονοϊόντα Cl^- , Br^- , I^- . Αποτέλεσμα του σχηματισμού αυτών των συμπλόκων είναι η μερική ή η πλήρης διαλυτοποίηση των αντίστοιχων δυσδιάλυτων αλογονιδίων παρουσία περίσσειας αλογονοϊόντων, π.χ.



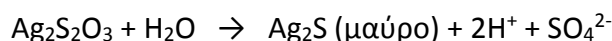
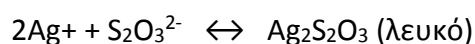
→ Ειδικά χαρακτηριστικά

- Κύριο χαρακτηριστικό του Ag(I) είναι ο σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων με τα αλογονοϊόντα Cl⁻, Br⁻, I⁻ (σημειώνεται ότι ο AgF είναι εξαιρετικά ευδιάλυτος). Η δράση της αμμωνίας πάνω στη διαλυτοποίηση των AgCl, AgBr και AgI αποτελεί κλασικό παράδειγμα συσχέτισης του γινομένου διαλυτότητας με τη δυνατότητα διαλυτοποίησης ιζήματος λόγω σχηματισμού συμπλόκου. Έτσι, ενώ ο πιο ευδιάλυτος AgCl ($K_{sp} = 1,8 \cdot 10^{-10}$) διαλύεται σε αραιή αμμωνία, ο πιο δυσδιάλυτος AgBr ($K_{sp} = 5 \cdot 10^{-13}$) για να διαλυθεί απαιτεί πυκνή αμμωνία, ενώ ο εξαιρετικά δυσδιάλυτος AgI ($K_{sp} = 8,5 \cdot 10^{-17}$) δεν διαλύεται σε αμμωνία οποιασδήποτε συγκέντρωσης. [22]

- Τα άλατα του Ag(I) ανάγονται εύκολα από αναγωγικές ουσίες προς μεταλλικό άργυρο ο οποίος καθιζάνει σαν μαύρο ίζημα. Εάν η αναγωγή αυτή γίνει με αργό ρυθμό, τότε ο Ag επικολλάται στα υάλινα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα σχηματίζοντας κατοπτρική επικάλυψη. Η αναγωγή αυτή πραγματοποιείται με προσθήκη αραιού διαλύματος φορμαλδεΐδης σε αμμωνιακό διάλυμα Ag⁺ και με ήπια θέρμανση. Όσο βραδύτερα γίνεται η αναγωγή των ιόντων Ag⁺ και η απόθεση του παραγόμενου μεταλλικού Ag (αραιότερα διαλύματα αντιδραστηρίων), τόσο επιτυχεστέρα είναι παρασκευή της κατοπτρικής επιφάνειας:[22]



- Ιδιαίτερα χαρακτηριστική είναι η αντίδραση των ιόντων Ag⁺ με θειοθειικά ιόντα (S₂O₃²⁻), υπό την προϋπόθεση ότι τα τελευταία δεν βρίσκονται σε περίσσεια (οπότε θα σχηματιζόταν το σταθερό θειοθειικό σύμπλοκο: [Ag(S₂O₃)₂]³⁻). Αρχικά σχηματίζεται λευκό ίζημα Ag₂S₂O₃ το οποίο αυτοδιασπάται αργά, αλλάζοντας συνεχώς το χρώμα του (λευκό κίτρινο πορτοκαλόχρωμο καστανόχρωμο) καταλήγοντας σε μαύρο ίζημα Ag₂S.[22]



{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2}

ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Σ' αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθούν όλα τα στοιχεία που έχουν να κάνουν με την διάβρωση των μετάλλων. Οι παράγοντες που την επηρεάζουν, οι μορφές με τις οποίες εμφανίζεται, η ταχύτητα διάβρωσης, η θερμοδυναμική και οι χημικές αντιδράσεις που αφορούν την διαδικασία της και οι οικονομικές επιπτώσεις της διάβρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα καλύτερα υλικά με τις άριστες μηχανικές ιδιότητες είναι μικρής χρησιμότητας αν η διάρκεια της ζωή τους σε συνθήκες για συγκεκριμένη χρήση δεν είναι ικανοποιητική. Η αυξητική τάση στη χρήση των μετάλλων/κραμάτων σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας, ακόμα και για ειδικές εφαρμογές, απαιτεί τον ιδιαίτερο σχεδιασμό τους ώστε να παρέχουν συγκεκριμένες ιδιότητες, με έμφαση στη προστασία τους από τη φθορά. Η “φθορά” των μεταλλικών κατασκευών είναι αποτέλεσμα του φαινομένου της διάβρωσης που κύρια χαρακτηριστικά του είναι η πολυπλοκότητα, η απρόβλεπτη φύση του, ο τοποχημικός και τοποχρονικός χαρακτήρας του, η ευαισθησία του σε διάφορες συνθήκες και στην εναλλαγή τους, η ποικιλία των μορφών του που, μαζί με την ποικιλία των μεθόδων προστασίας που υπάρχουν και με την ποικιλία των συνθηκών εφαρμογής τους, καθιστούν κάθε περίπτωση διάβρωσης ιδιαίτερο πρόβλημα. Η διαδικασία με την οποία θα αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της διάβρωσης θα πρέπει να συνδυάζει την απαίτηση για ελάττωση του κόστους με αυτή της βελτίωσης της ασφάλειας των μεταλλικών κατασκευών, του βιομηχανικού εξοπλισμού και της προστασίας των πλουτοπαραγωγικών πηγών.[6]

2.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ



Εικόνα 2.1 Διάβρωση σε θαλάσσιο φράγμα στην Αλάσκα

Στον όρο “διάβρωση” αποδίδονται διάφοροι ορισμοί, είτε σαν συναφή έκφραση της Επιστήμης της Διάβρωσης (Corrosion Science) που διάβρωση θεωρείται η αντίδραση ενός στερεού με το περιβάλλον του, είτε ως συναφή έκφραση της Μηχανικής της Διάβρωσης (Corrosion Engineering): «Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που

συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του» (ISO 8044 –99). Το περιβάλλον μπορεί να είναι φυσικό π.χ. θάλασσα, ύπαιθρος ή τεχνητό π.χ. εργαστηριακοί ή βιομηχανικοί χώροι.[6],[13]

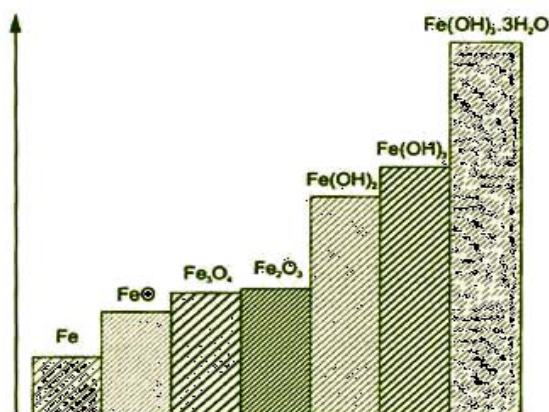
Η διάβρωση ως αποτέλεσμα της ισχύος του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου είναι ανεξάρτητη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του περιβάλλοντος. Η ταχύτητα όμως της διάβρωσης και η συγκεκριμένη πορεία που θα ακολουθήσει εξαρτάται και από τη φύση του μετάλλου ή κράματος και από τους διαβρωτικούς παράγοντες του περιβάλλοντος. Διαβρωτικά περιβάλλοντα είναι :

1. Ο ατμοσφαιρικός αέρας που περιέχει οξυγόνο, υγρασία, οξείδια αζώτου και θείου, σκόνη, αλάτι κοντά στη θάλασσα, κλπ.
2. Υδάτινο περιβάλλον π.χ. θαλάσσιο που είναι εξόχως διαβρωτικό εξαιτίας κυρίως των περιεχομένων αλάτων και ιόντων και κυρίως των χλωριόντων. Επίσης σε μικρότερο βαθμό το λιμναίο και ποτάμιο υγρό περιβάλλον.
3. Το έδαφος με τα άλατά του, την υγρασία, τους μικροοργανισμούς, κλπ.
4. Τα καυσαέρια και γενικά τα αέρια των οποίων η διαβρωτικότητά εξαρτάται από τη θερμοκρασία τους, την ταχύτητα ροής τους και τη σύστασή τους. Μπορούν να διακριθούν επίσης και άλλα διαβρωτικά περιβάλλοντα, π.χ. βιομηχανικό, αστικό κλπ.

Ο όρος «διάβρωση» αφορά τη διεργασία και όχι το αποτέλεσμα, που είναι η «βλάβη από διάβρωση», η φθορά, η ζημιά. Με την έννοια της διάβρωσης, ως διεργασία είναι συνυφασμένη η ταχύτητα της διαβρωτικής δράσης, της προκαλούμενης φθοράς και η έκταση και η φύση της φθοράς σε σχέση με τη λειτουργία του σχετικού συστήματος. Ως επιφάνεια που διαβρώνεται δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική επιφάνεια, αλλά η πραγματική επιφάνεια, δηλαδή η γεωμετρική που σε αυτή ανήκουν και οι επιφανειακές ανωμαλίες, πόροι, ενεργά κέντρα και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής. Τονίζεται ότι μόνο αυτή η επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και όχι όλη η μάζα του σώματος, που παθαίνει διάβρωση.

Θα πρέπει επίσης να διευκρινιστεί ότι η απώλεια υλικού ως συνέπεια της διάβρωσης δεν σημαίνει πάντα ότι το βάρος του σώματος ελαττώνεται. Αντίθετα υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο σχηματισμός στην επιφάνεια ενώσεων με έντονη πρόσφυση σε αυτή, έχει ως συνέπεια την αύξηση του βάρους του υλικού. Ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική του μορφή. Στο *Γράφημα 2.1* παρουσιάζεται ο σχετικός όγκος οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια διαβρωμένου χάλυβα κατά την διάβρωσή του. [3]

Σχετικός όγκος οξειδίων



Γράφημα 2.1 Σχετικός όγκος οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια διαβρωμένου χάλυβα

2.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η διάβρωση δεν εξελίσσεται σε όλες τις περιπτώσεις με την ίδια ταχύτητα. Υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες, που ευνοούν την ταχύτερη εξέλιξη της. Η γνώση των παραγόντων αυτών είναι πολύ σημαντική διότι η αποφυγή τους οδηγεί στην σημαντική μείωση της διάβρωσης.[23]

- Η παρουσία υγρασίας στην ατμοσφαιρική διάβρωση. Είναι γενικά γνωστό ότι στην ξηρή ατμόσφαιρα η διάβρωση των μετάλλων ή κραμάτων έχει πολύ μικρή εξέλιξη. Αντίθετα παρουσία υγρασίας η ταχύτητά της αυξάνει σημαντικά. Από την άποψη της ατμοσφαιρικής διάβρωσης το σημαντικό μέγεθος είναι η σχετική υγρασία. Για τον χάλυβα είναι η ταχύτερη αύξηση της διάβρωσης πραγματοποιείται πάνω από 60 % υγρασία.[23]

- Η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 βαθμούς αυξάνει στο διπλάσιο την ταχύτητα διάβρωσης. Η επίδραση αυτή οφείλεται στην γενική αύξηση της κινητικότητας των ατόμων και μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας.[23]

- Η τριεπιφάνεια. Γενικά η ύπαρξη τριεπιφάνειας επιτείνει την διάβρωση. Αυτό παρατηρείται στην τριεπιφάνεια νερού-αέρα-μετάλλου, χάλυβα-σκυροδέματος-αέρα κ.λ.π.

- Η τιμή του pH. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του pH τόσο μεγαλύτερη είναι η διάβρωση. Η διάβρωση του χάλυβα είναι μικρή σε pH 7 ή μεγαλύτερο ενώ σε μικρότερα pH η διάβρωση λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές και για pH μικρότερο από 4,5 η ταχύτητα διάβρωσης είναι μεγάλη. Για την πλήρη εκτίμηση του γεγονότος αυτού πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το pH της βροχής σήμερα στην κεντρική Ευρώπη έχει την τιμή 4,5 και σε βιομηχανικές περιοχές (τοπικά) έχει ακόμη την τιμή 2,5 (φαινόμενο της όξινης βροχής). Η όξινη βροχή έχει προκαλέσει σημαντική αύξηση της διάβρωσης των μεταλλικών κατασκευών, αλλά και των κατασκευών από σκυρόδεμα. Τελικά η βροχή πέφτει στο έδαφος, οπότε τα χαρακτηριστικά του εδάφους (τουλάχιστον τα επιφανειακά) μεταβάλλονται με άμεση συνέπεια την αύξηση της διάβρωσης.

- Οι μηχανικές τάσεις. Η ύπαρξη των μηχανικών τάσεων αυξάνει γενικά την ταχύτητα της διάβρωσης. Κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να προκαλέσει και την θραύση του μεταλλικού στοιχείου (διάβρωση με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση).[23]

- Οι μηχανικές ανωμαλίες στην επιφάνεια της μεταλλικής κατασκευής. Γενικά προεξοχές, γωνίες, τσακίσματα υφίστανται μεγαλύτερη διάβρωση από τα γειτονικά σημεία. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει τα κομμάτια των μεταλλικών κατασκευών θα πρέπει να έχουν το κατάλληλο σχήμα.

- Τα διαφεύγοντα ρεύματα. Έχει παρατηρηθεί ότι η ύπαρξη διαφυγόντων ρευμάτων αυξάνει γενικά την διάβρωση. Καταρχήν το συνεχές ρεύμα προκαλεί αύξηση της διάβρωσης ενώ το εναλλασσόμενο όχι. Όμως συχνά τα προϊόντα της διάβρωσης είναι ημιαγωγοί και προκαλούν μερική ανόρθωση του ρεύματος με συνέπεια την αύξηση της διάβρωσης.[23]

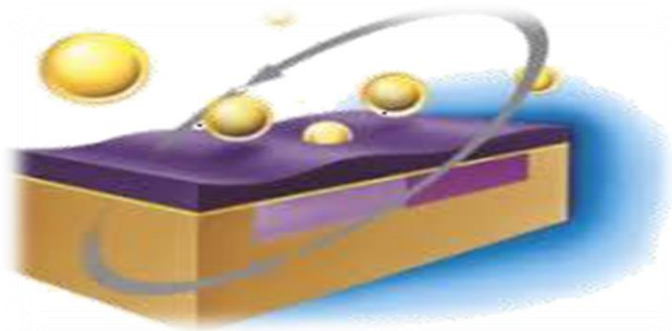
2.4 ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ανάλογα με την μορφή και τους μηχανισμούς, μπορούμε να διακρίνουμε τα ακόλουθα είδη διάβρωσης.[16],[17],[18],[19]

2.4.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (Uniform or General Corrosion)

Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται από μια χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωράει ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης ή μιας περίπου ομοιόμορφης διάλυσης της επιφάνειας.

Το φαινόμενο της διάβρωσης εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο είναι σε επαφή με οξύ ή διάλυμα, αλλά και με ξηρή ατμόσφαιρα (οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες). Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι από τα απλούστερα γιατί ο χρόνος ζωής των εγκαταστάσεων μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια με σχετικά απλές δοκιμές. Αντιμετωπίζεται με (α) κατάλληλη επιλογή υλικών (β) προστατευτικά επιστρώματα, (γ) χρήση αναστολέων ή αλλαγή περιβάλλοντος (δ) ανοδική προστασία (ε) καθοδική προστασία.



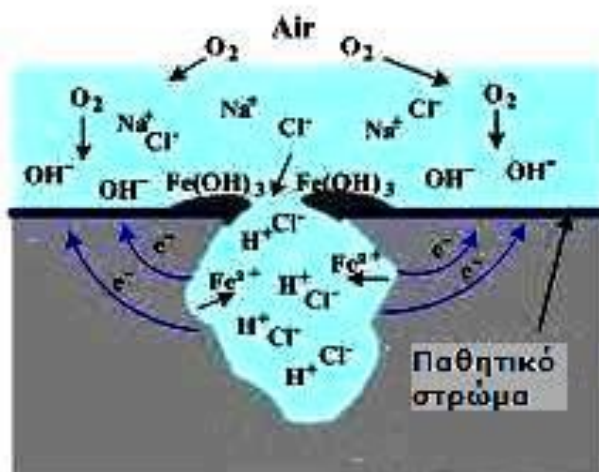
Εικόνα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση ομοιόμορφης διάβρωσης

[17]

2.4.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion)

Σε αυτό το είδος της διάβρωσης εμφανίζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή κράμα έχει καλυφθεί με προστατευτικό επίστρωμα, ή εκλεκτική διάλυση της επιφάνειας. Έστω και αν η διάβρωση έχει σαν αρχικό στάδιο τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες.

Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό, εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους, είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης.



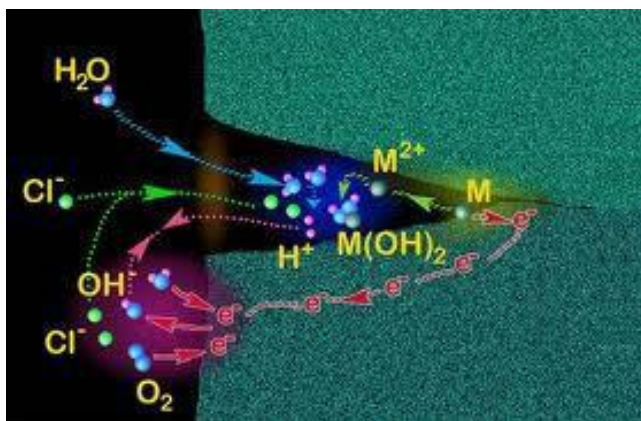
Εικόνα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης με βελονισμούς

Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης, όπως και να μετρήσουμε ποσοτικά την έκτασή τους.

Συνήθως οι βελονισμοί εμφανίζονται πρώτα στις οριζόντιες επιφάνειες και πολύ λιγότερο στις κάθετες. Το περιβάλλον που δημιουργεί κύρια απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων. Το νερό καθώς επίσης και πολλά υδατικά διαλύματα (θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό) που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες περιέχουν χλωριόντα σε διάφορες αναλογίες.

Εμφανίζεται επίσης κάτω από σταγόνες νερού, κάτω από ακαθαρσίες, ιζήματα, θαλάσσιες αναπτύξεις, σκωρίες και ετερογένειες του μετάλλου, σε νεκρούς χώρους όπως κακοσχεδιασμένες φλάντζες που επιτρέπουν συγκέντρωση ξένων σωμάτων κ.λπ. Ευπαθή μέταλλα στο είδος αυτό της διάβρωσης είναι τα προστατευόμενα με λεπτά στρώματα οξειδίων μέταλλα όπως χαλκός, ανοξείδωτος χάλυβας, αλουμίνιο, τιτάνιο, μαγνήσιο.[16]

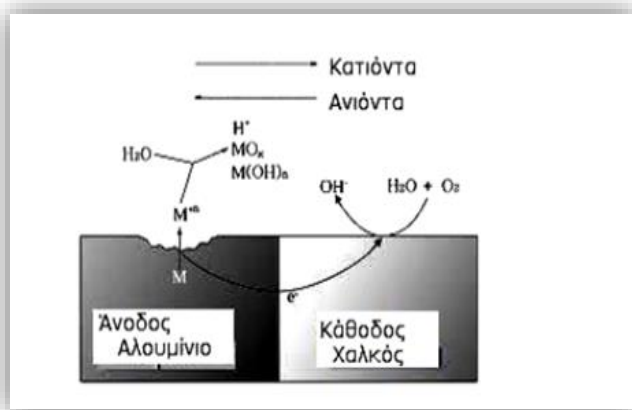
2.4.3 Διάβρωση σε σχισμές (Crevice Corrosion)



Εικόνα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης σε σχισμές

στάσιμων διαλυμάτων ή στερεών σε οπές, φλάντζες ή παρεμβύσματα, σε σχισμές κάτω από μπουλόνια και πριτσίνια, καθώς και κάτω από επιφανειακές αποθέσεις και χρώματα που έχουν υποστεί μερική αποκόλληση. Ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος της διάβρωσης είναι αυτά που προστατεύονται από τα οξείδια τους π.χ ανοξείδωτος χάλυβας, αλουμίνιο, τιτάνιο κ.λ.π.[18]

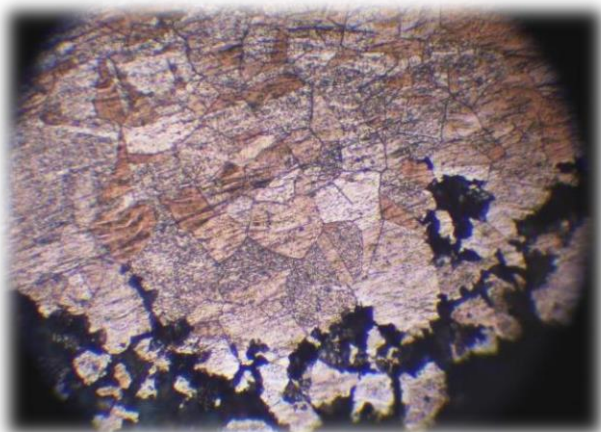
2.4.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Galvanic or two metal corrosion)



Εικόνα 2.5 Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικής διάβρωσης

Γαλβανική διάβρωση συμβαίνει όταν δύο διαφορετικά μέταλλα ή κράματα έρχονται σε επαφή παρουσία ενός ηλεκτρολύτη (διαβρωτικό ή αγώγιμο περιβάλλον). Μεταξύ των δύο υλικών δημιουργείται διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημά τους. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερου ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού μετάλλου. Το λιγότερο ανθεκτικό (λιγότερο ευγενές) μέταλλο γίνεται άνοδος και το περισσότερο ανθεκτικό (περισσότερο ευγενές) κάθοδος. Ως βάση σύγκρισης της ανθεκτικότητας των υλικών δεν λαμβάνεται η σειρά των ηλεκτροδιακών δυναμικών αλλά σειρές που προκύπτουν από μετρήσεις δυναμικού και γαλβανικής διάβρωσης. [18]

2.4.5 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion)



Εικόνα 2.6 Περικρυσταλλική διάβρωση δείγματος σωλήνων εισαγωγής ατμού κράματος Cu-Ni όπως φαίνεται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο

Η περικρυσταλλική διάβρωση παρουσιάζεται στα περατωτικά όρια των κόκκων, τα οποία είναι ανοδικότερα του κυρίως μετάλλου λόγω συγκέντρωσης σε αυτά ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης. Η διάβρωση αυτή έχει σαν συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, το οποίο υπό την επίδραση τάσεων υφίσταται περικρυσταλλικές ρηγματώσεις, ακόμη και αν το επιβαλλόμενο φορτίο είναι

αρκετά μικρότερο από εκείνο της αντοχής του σε εφελκυσμό.

Το πιο σύνηθες παράδειγμα περικρυσταλλικής διάβρωσης παρουσιάζεται στους ωστενιτικούς χάλυβες στην περιοχή των συγκολλήσεων, όπου κατακρημνίζονται καρβίδια λόγω της θερμικής κατεργασίας και της χημικής σύστασης των χαλύβων. Αυτές οι κατακρημνίσεις λόγω διαφορετικής σύνθεσης από αυτήν στο εσωτερικό του μετάλλου έχουν διαφορετικό δυναμικό και οδηγούν στην εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων.[18]

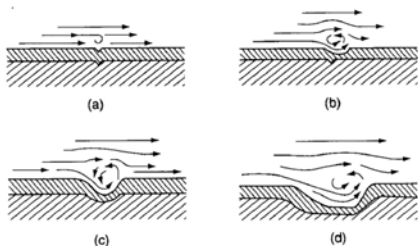
2.4.6 Εκλεκτική προσβολή (Selective attack)



Εικόνα 2.6 Αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου σε δείγμα σωλήνα ενναλάκτη

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο σε κράματα που δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα και αποτελεί το φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόνο μέταλλο απομακρύνεται από το διάλυμα αυτό. Το μέταλλο αυτό είναι το λιγότερο ευγενές, ενώ το υπόλοιπο του κράματος διατηρεί την μεταλλική του μορφή αλλά με υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής. Συνηθέστερη περίπτωση εκλεκτικής προσβολής είναι η αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου. Εμφανίζεται ως ομοιόμορφη (σε στρώσεις) ή ως εντοπισμένη.[16]

2.4.7 Διάβρωση εκτριβής (Erosion Corrosion)



Εικόνα 2.7 Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης εκτριβής

Πρόκειται για την αύξηση της ταχύτητας φθοράς ή προσβολής ενός μετάλλου λόγω της σχετικής κίνησης μεταξύ του διαβρωτικού μέσου και της μεταλλικής επιφάνειας. Η μηχανική δράση των αιωρούμενων σωματιδίων που υπάρχουν στο ρευστό είτε του ίδιου του ρευστού έχει σαν συνέπεια την τοπική καταστροφή του επιφανειακού στρώματος και την αύξηση της ταχύτητας

διάβρωσης λόγω της δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων μεταξύ των περιοχών που έχουν υποστεί φθορά από εκτριβή και του υπόλοιπου μετάλλου.

Η αντοχή των υλικών σε διάβρωση εκτριβής καθορίζεται από την χημική τους σύσταση, την αντίσταση στην διάβρωση, την σκληρότητά τους και ειδικά του επιφανειακού στρώματος, όπως και τις μεταλλουργικές διεργασίες που έχουν υποστεί.[17]

2.4.8 Σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation Corrosion)

Η σπηλαιώδης διάβρωση αποτελεί ειδική μορφή διάβρωσης εκτριβής. Οφείλεται στο σχηματισμό φυσαλίδων ατμού, μέσα σ' ένα ρευστό που κινείται με μεγάλη ταχύτητα, που σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα σύγκρουσης με αυτήν ή το προστατευτικό της οξειδίου. Τα κύματα αυτά αντιστοιχούν σε τοπικές πιέσεις μέχρι 4000 atm με συνέπεια την τοπική καταστροφή της επιφάνειας και την επιτάχυνση της διάβρωσης. Συνέπεια είναι η επιτάχυνση της διάβρωσης, η οποία συνεχώς αυξάνεται διότι η ανώμαλη σπογγώδης επιφάνεια που δημιουργείται ευνοεί συνεχώς το σχηματισμό όλο και περισσότερων φυσαλίδων. Εμφανίζεται κυρίως σε υδραυλικές τουρμπίνες, προπέλες πλοίων, φτερωτές αντλιών και γενικά σε επιφάνειες που υφίστανται ταχεία ροή υγρών και μεταβολές πίεσης. Είναι πιο έντονο φαινόμενο σε νερό με άλατα από ότι σε μαλακό νερό.[19]

2.4.9 Είδη διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν

○ Ηλεκτροχημική διάβρωση:

Είναι το πιο διαδεδομένο είδος διάβρωσης. Χαρακτηριστικό της είναι η παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος και θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό, όπου δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Στην πρώτη περίπτωση η διαφορά δυναμικού οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Στην δεύτερη περίπτωση τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία μπορεί να προέρχονται από αταξίες δομής, ανωμαλίες κρυσταλλικού πλέγματος κ. τ. λ.

Χαρακτηριστικό της ηλεκτροχημικής πορείας της διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων (των ιόντων και των ηλεκτρονίων) διαμέσου της οριακής επιφάνειας του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η δημιουργία διαφοράς δυναμικού και ροής ρεύματος.

○ Χημική διάβρωση:

Σ' αυτό το είδος διάβρωσης υπάρχει προσβολή μετάλλου από χημική ένωση και αλλοίωση της επιφάνειας λόγω των χημικών αντιδράσεων. Το κύριο χαρακτηριστικό της μορφής αυτής είναι ότι η οξειδωαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν μέσα στο μέταλλο.

○ Μηχανική (φυσική) διάβρωση:

Η μηχανική καταπόνηση προκαλεί φθορά στην επιφάνεια.

○ Βιολογική διάβρωση:

Δημιουργείται από την επίδραση μικροοργανισμών που προσκολλούνται στο μέταλλο και το διαβρώνουν με τις εκκρίσεις τους.[11]

2.5 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΝΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΕ ΕΝΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Όταν ένα μέταλλο βρεθεί σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον μπορεί να συμπεριφερθεί με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- Αδρανής συμπεριφορά : Την συναντάμε στα ευγενή μέταλλα (π.χ χρυσός, ασήμι, πλατίνα). Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής σταθερότητας των μετάλλων σε αυτό το περιβάλλον δηλαδή η αντίδραση της διάβρωσης δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα.
- Ενεργή συμπεριφορά : Το μέταλλο διαβρώνεται. Η συμπεριφορά ενός μετάλλου σε ένα διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ενεργή όταν το μέταλλο διαβρώνεται εντός του διαλύματος αυτού, δηλαδή διαλύεται μέσα στο διάλυμα και σχηματίζει διαλυτά μη προστατευτικά προϊόντα διάβρωσης. Τα προϊόντα αυτά δεν εμποδίζουν την συνέχιση της διάβρωσης και παρατηρείται μεγάλη απώλεια μάζας του υλικού.

→ Παθητική συμπεριφορά : Το μέταλλο διαβρώνεται με τη βύθιση του στο διάλυμα αλλά παράλληλα σχηματίζεται ένα αδιάλυτο προϊόν (ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ) που δρα προστατευτικά και επιβραδύνει την αντίδραση της διάβρωσης οδηγώντας την σε χαμηλά επίπεδα. Η αντίσταση στη διάβρωση εξαρτάται από τη σταθερότητα του προστατευτικού στρώματος.

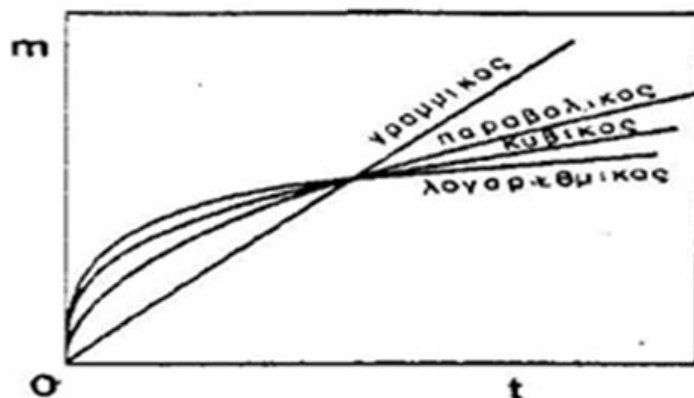
Αν το στρώμα διαλυθεί στο διάλυμα ή παρουσιάσει ρωγμές σε κάποια σημεία τότε το μέταλλο μπορεί να αποκτήσει ενεργή συμπεριφορά. Μερικά μέταλλα που εμφανίζουν αυτή τη συμπεριφορά είναι ο σίδηρος, το χρώμιο, το τιτάνιο, το νικέλιο και κράματα τους. [14]

2.6 ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Σημαντική παράμετρος των μετάλλων από τεχνολογική άποψη είναι η ταχύτητα διάβρωσης, η οποία εκφράζεται είτε από τη μάζα (m) του οξειδίου που σχηματίζεται στη μονάδα της επιφάνειας, είτε από το πάχος (ψ) του στρώματος που σχηματίζεται σε χρόνο t .

Οι κυριότεροι εμπειρικοί νόμοι της ταχύτητας οξειδωσης είναι τέσσερεις: (α) ο γραμμικός (β) ο παραβολικός, (γ) ο λογαριθμικός και (δ) ο κυβικός. Σχηματικά δίνονται σε διάγραμμα αύξησης βάρους στη μονάδα της επιφάνειας στο *Γράφημα 2.2*.

Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι η γραμμική ταχύτητα οξειδωσης είναι η λιγότερο επιθυμητή αφού η μάζα του οξειδίου που σχηματίζεται αυξάνει με σταθερή ταχύτητα με το χρόνο. Οι παραβολικές και λογαριθμικές ταχύτητες οξειδωσης είναι περισσότερο επιθυμητές για κράματα που χρησιμοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες σε οξειδωτικό περιβάλλον. Τα μέταλλα που οξειδώνονται λογαριθμικά (ή σύμφωνα με τον αντίστροφο λογαριθμικό νόμο) φθάνουν σε ένα (φαινομενικό) οριακό πάχος στρώματος (π.χ. αλουμίνιο στη θερμοκρασία περιβάλλοντος) και η ανάπτυξη του στρώματος αυτού σταματάει μετά από σύντομη έκθεση οπότε το υλικό κατέχει αυξημένη αντίσταση σε ατμοσφαιρική οξείδωση.[6]



Γράφημα 2.2 Νόμοι της ταχύτητας οξειδωσης

Έχει καθιερωθεί η ταχύτητα διάβρωσης (corrosion rate) να εκφράζεται σε mils/έτος (mpy). Η ταχύτητα διάβρωσης των πιο χρήσιμων στην πράξη υλικών κυμαίνεται από 1 έως και 200mpy (ισχύει ότι 1mpy = 0,0254mm/yr). Ταχύτητες διάβρωσης που έχουν προσδιοριστεί με γραμμική πόλωση και άλλες ηλεκτροχημικές τεχνικές εκφράζονται ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος και μπορούν να μετατραπούν σε ταχύτητες διείδυσης με την εξής σχέση που βασίζεται στο νόμο του Faraday:

$$\text{Ταχύτητα διείδυσης από διάβρωση} = K \cdot AB \cdot i / Nd \quad (1)$$

Όπου AB το ατομικό βάρος του μετάλλου, i η πυκνότητα ρεύματος σε $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, n ο αριθμός των ανταλασσομένων ηλεκτρονίων, D η πυκνότητα σε gr/cm^3 , K σταθερά (0,129 για εκφράσεις σε mpy). [6]

Πίνακας 2.1 Σύγκριση mpy με αντίστοιχες μετρικές εκφράσεις

Σχετική αντίσταση στη διάβρωση	mpy	mm/yr
Εξαιρετική	< 1	< 0,02
Άριστη	1-5	0,02-0,1
Καλή	5-20	0,1-0,5
Αρκετά καλή	20-50	0,5-1
Ασήμαντη	50-200	1-5
Ανεπιθύμητη	200+	5+

Ο πίνακας 2.1 που δείχνει τη σύγκριση των τιμών mpy με αντίστοιχες στο μετρικό σύστημα, έχει βασιστεί σε τυπικά σιδηρονικελιούχα κράματα. Για πιο ακριβά κράματα, ταχύτητες μεγαλύτερες από 5-20 mpy θεωρούνται συνήθως υπερβολικές. Για φτηνά υλικά με μεγάλες διατομές (π.χ. σώμα αντλίας από χυτοσίδηρο) ορισμένες φορές είναι αποδεκτές και ταχύτητες μεγαλύτερες από 200 mpy.

Οι σημαντικότεροι από τους παράγοντες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν την ταχύτητα διάβρωσης είναι οι παρακάτω [15],[17]:

- **Θερμοκρασία:** Η ταχύτητα διάβρωσης αυξάνει γενικά με την θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius:

$$K = A \exp(-\Delta G^\# / RT) \quad (2)$$

Όπου $\Delta G^\#$ = ενέργεια ενεργοποίησης, A = παράγοντας συχνότητας, R = σταθερά αερίων, T = θερμοκρασία. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της διάβρωσης εξαρτάται από την επίδραση της στους παράγοντες που επηρεάζουν την διαβρωτική δράση (π.χ διαλυτότητα, διάχυση οξυγόνου).

- Ενεργή οξύτητα (pH): Το pH του περιβάλλοντος επηρεάζει την ταχύτητα διάβρωσης γιατί μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά της καθοδικής δράσης (δυναμικό ισορροπίας, πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής) είτε γιατί μεταβάλλει τη διαλυτότητα των μετάλλων ή των προστατευτικών οξειδίων. Γενικά, όσο το pH απομακρύνεται από το ουδέτερο σημείο αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος που ασκεί αυξητική επίδραση στην ταχύτητα διάβρωσης.
- Συγκέντρωση: Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαβρωτικού συστατικού εξαρτάται από τον συνδυασμό μετάλλου-περιβάλλοντος. Αν η καθοδική δράση ελέγχεται από τη διάχυση του οξυγόνου, το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το οριακό ρεύμα διάχυσης το οποίο αυξάνεται με την συγκέντρωση του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Ελάχιστη επίδραση έχει η συγκέντρωση σε υλικά που εμφανίζουν παθητικότητα.
- Ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος: Η ταχύτητα του διαλύματος αυξάνει την ταχύτητα διάβρωσης μόνο αν το σύστημα ελέγχεται από τη διάχυση, ενώ την αφήνει ανεπηρέαστη αν το σύστημα ελέγχεται από υπέρταση φορτίου. Μπορεί όμως να προκαλέσει διάβρωση εκτριβής λόγω μηχανικής δράσης. Επίσης, ανάλογα με την τιμή της ταχύτητας κίνησης πρέπει να εκτιμάται η αύξηση της παροχής αναστολέων στη μεταλλική επιφάνεια ή η απομάκρυνση συσσωρευμένων ακαθαρσιών.
- Πολυπλοκότητα του περιβάλλοντος: Η πραγματοποίηση πολλών ταυτόχρονων ηλεκτροχημικών δράσεων μπορεί να αυξήσει το ρεύμα διάβρωσης, χωρίς να αποκλείεται και το αντίθετο ανάλογα με το εξεταζόμενο μέταλλο.
- Επαφή ανόμοιων μετάλλων: Η επαφή μεταξύ ανόμοιων μετάλλων συχνά οδηγεί σε πολύ αυξημένες ταχύτητες διάβρωσης που μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας τη θεωρία των μικτών δυναμικών. Στο πιο ηλεκτραρνητικό από τα δύο μέταλλα αυξάνεται η ταχύτητα διάβρωσης, ενώ στο πιο ευγενές μειώνεται.
- Ραδιενέργεια: η έκθεση μετάλλου ή κράματος σε ραδιενέργεια συνεπάγεται τη δημιουργία πρόσθετων αταξιών δομής που καθιστούν το μέταλλο πιο ανοδικό και κατά συνέπεια προκαλούν την ταχύτερη διάβρωση του.

- Ηχητική ενέργεια: οι μεγάλες εντάσεις αυξάνουν ελάχιστα την ταχύτητα διάβρωσης, πιθανά επειδή διευκολύνεται ο σχηματισμός φυσαλίδων υδρογόνου ή επηρεάζεται η μορφή και δομή των προϊόντων διάβρωσης.
- Ύπαρξη τριεπιφάνειας: Η ύπαρξη τριεπιφάνειας συνεπάγεται την εμφάνιση έντονης και εντοπισμένης διάβρωσης, λόγω αύξησης στην τριεπιφάνεια των δυναμικών γραμμών του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται, με συνέπεια την τοπική αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης.
- Ανομοιογένεια της επιφάνειας: Η ανομοιογένεια της επιφάνειας συνεπάγεται αύξηση της διάβρωσης λόγω δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων .
- Πλαστικές παραμορφώσεις: από μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες οδηγούν στη δημιουργία, τοπικά, σημείων περισσότερο ανοδικών με αποτέλεσμα την εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων που επιταχύνουν την διάβρωση.
- Μηχανικές τάσεις: επιταχύνουν την διάβρωση και οδηγούν στην ψαθυρή θραύση της κατασκευής.

2.7 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Τα μέταλλα βρίσκονται στη φύση με τη μορφή οξειδίων-ενώσεων (ορυκτά) με ελάχιστες εξαιρέσεις (χρυσός, λευκόχρυσος, υδράργυρος) και όχι ως στοιχεία. Από την ορυκτή τους μορφή τα μεταλλεύματα μετατρέπονται με μεθόδους της Εξαγωγικής Μεταλλουργίας σε μέταλλα.

Η μετατροπή αυτή δεν είναι διαδικασία αυθόρμητη, αλλά απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης (ΔF) ενέργειας μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T\Delta S$), από την εσωτερική ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος. Αυτό έχει ως συνέπεια τα μέταλλα να έχουν την προδιάθεση, σύμφωνα με τον 2ο νόμο της θερμοδυναμικής, προς αυθόρμητη ενεργειακή υποβάθμιση, με σχηματισμό των αρχικών ενεργειακά χαμηλής στάθμης μορφών τους. [6],[15],[16]

Θερμοδυναμικά η αυθόρμητη μετατροπή από μια μορφή σε μια άλλη προαπαιτεί την απελευθέρωση ενέργειας κατά την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης δράσης ή ταυτόσημα όσο αφορά τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs, ΔG , (ή ελεύθερης ενθαλπίας) την ισχύ της σχέσης :

$$\Delta G_{ολ} < 0$$

Οι τιμές της μεταβολής της ελεύθερης ενθαλπίας για το σχηματισμό ορισμένων κοινών μεταλλικών οξειδίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2 [6]

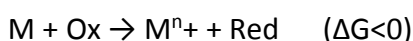
Πίνακας 2.2 : Πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία, ΔG_0 , ορισμένων οξειδίων / mole οξειδίου στους 300°K

	KJmol^{-1} οξειδίου
Ag₂O	-10,8
Cu₂O	-145
PbO	-188
NiO	-215
FeO	-255 (στους 227°C)
ZnO	-319
MgO	-570
SiO₂ (χαλαζίας)	-824
Cr₂O₃	-986
Al₂O₃	-1578

Οι αντιδράσεις που εμφανίζονται κατά τη διάβρωση είναι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, δηλαδή εμπεριέχουν μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός ηλεκτρονικού αγωγού (μέταλλο) και ενός ιοντικού (στερεός ή υγρός ηλεκτρολύτης) και έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση του μετάλλου (M) και την αναγωγή ενός οξειδωτικού O_x σύμφωνα με τα ακόλουθα:



Συνολικά:

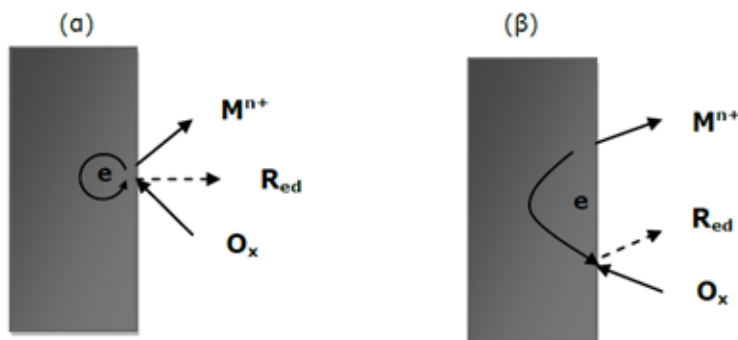


Γενικά, η διάβρωση των μετάλλων σε υγρό περιβάλλον είναι ηλεκτροχημικό φαινόμενο και εκδηλώνεται με την εμφάνιση κελιών διάβρωσης που δημιουργούνται είτε από επαφή διαφορετικών μεταλλικών επιφανειών, είτε από μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας επιφάνειας που είναι σε ηλεκτρική ή ηλεκτρολυτική επαφή, αλλά το δυναμικό του καθενός απουσία σύνδεσης είναι διαφορετικό.

Η προσβολή μιας μεταλλικής επιφάνειας λόγω διάβρωσης διακρίνεται σε ομοιόμορφη και εντοπισμένη, ανάλογα με την σχετική μεταξύ τους θέση των ανοδικών και καθοδικών περιοχών [6],[17]

- Η ομοιόμορφη διάβρωση (μοντέλο υπομακροκελιών) εμφανίζεται σε καθαρά μέταλλα και αμαγάλματα όταν οι ταυτόχρονα εμφανιζόμενες ανοδικές και καθοδικές δράσεις κατανέμονται κατά τυχαίο και όχι μεταξύ τους σαφώς διαφοροποιούμενο τρόπο πάνω στο σύνολο της μεταλλικής επιφάνειας κατά το φαινόμενο της διάβρωσης, οπότε οι ανοδικές και οι καθοδικές επιφάνειες είναι ίσες (Εικ. 2.7α).

- ο Η εντοπισμένη διάβρωση (μοντέλο μικρο και μακροκελιών) εμφανίζεται σε μέταλλα τεχνικής καθαρότητας (άρα και χαμηλότερης σταθερότητας έναντι άλλων μετάλλων που περιέχουν προσμίξεις, ακαθαρσίες, ετερογένειες) όταν οι εμφανιζόμενες ανοδικές και καθοδικές περιοχές είναι διαχωρισμένες τοπικά (Εικ. 2.7β).



Εικόνα 2.7 Τύποι διάβρωσης : (α) ομοιόμορφη , (β) εντοπισμένη

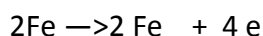
Οι προϋποθέσεις για την πραγματοποίηση μιας διαβρωτικής δράσης βασίζονται στη θεωρία της εντοπισμένης διάβρωσης και στην θεωρία των μικτών δυναμικών. [6]

❖ Θεωρία της εντοπισμένης διάβρωσης (ή θεωρία των τοπικών γαλβανικών στοιχείων)

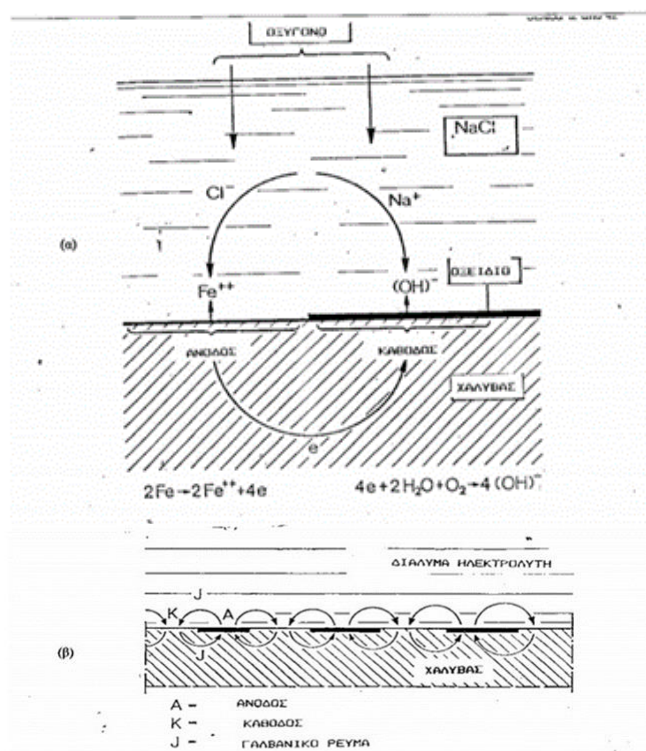
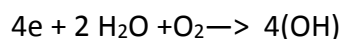
Όταν ένα μέταλλο (στο οποίο μπορεί να εμφανίζονται περιοχές διαφορετικής κατάστασης ως συνέπεια πιθανών προσμίξεων, ακαθαρσιών, ετερογενειών), βυθιστεί σε έναν ηλεκτρολύτη οποιασδήποτε φύσης δημιουργούνται εσωτερικά (μέσα από τη μάζα του μετάλλου) βραχυκυκλωμένα γαλβανικά μικρο-ή μακροστοιχεία τα οποία αποτελούν την αιτία εμφάνισης της διάβρωσης. Αν οι προσμίξεις έχουν πρότυπο δυναμικό καθοδικότερο από το κυρίως μέταλλο, για παράδειγμα Cu πάνω σε Fe, θα αποτελέσουν τον θετικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου όπου θα συμβεί αναγωγή, ενώ το κυρίως μέταλλο θα διαβρωθεί τοπικά. Στην εντοπισμένη διαβρωση οι ταυτόχρονες ηλεκτροχημικές δράσεις (που συμβαίνουν στο ίδιο ηλεκτρόδιο) είναι ανταγωνιστικές και αυτό συνεπάγεται ότι για τις μερικές πυκνότητες ρεύματος ισχύει: $i = i_1S_1/S + i_2S_2/S$.

❖ Θεωρία των μικτών δυνάμεων

Η θεωρία των μικτών δυνάμεων δίνει μία εξήγηση της διάβρωσης των μετάλλων ή κραμάτων με ένα παραστατικό τρόπο. Η όλη διαδικασία εμφανίζεται στην *Εικόνα 2.8*. Σύμφωνα με την θεωρία αυτή ένα τμήμα της επιφάνειας του μετάλλου ή κράματος λειτουργεί σαν άνοδος ενώ ένα άλλο τμήμα λειτουργεί σαν κάθοδος. Για παράδειγμα αν εξετάσουμε την διάβρωση του χάλυβα, η δράση στην άνοδο θα είναι η ανοδική διάλυση του σιδήρου [23]:



Σε μία διπλανή περιοχή, η οποία συμπεριφέρεται σαν κάθοδος το οξυγόνο, που προέρχεται από την διάχυση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας, μετατρέπεται σε υδροξύλιο κατά την αντίδραση [23]:



Εικόνα 2.8 Η διάβρωση του χάλυβα σύμφωνα με την θεωρία των μικτών δυνάμεων

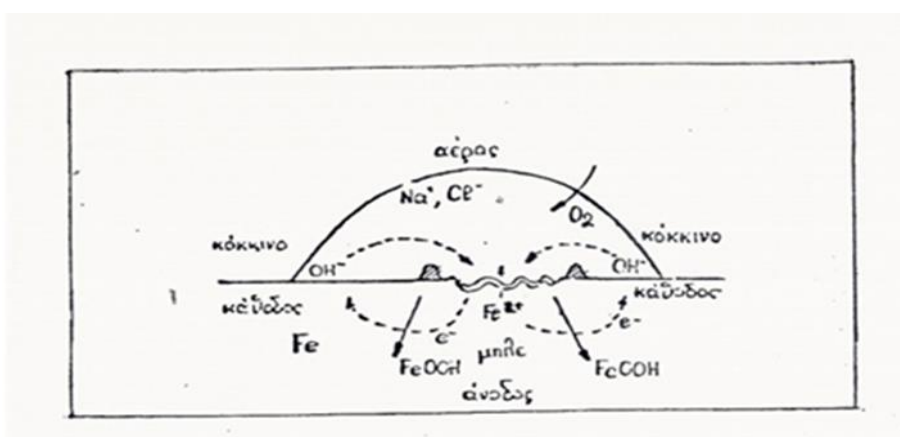
Τα αναγκαία για την αντίδραση αυτή ηλεκτρόνια προέρχονται από την μετακίνηση των 4 ηλεκτρονίων της ανοδικής διάλυσης των δύο ατόμων του σιδήρου μέσω του μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό συνεχίζεται η διάλυση του σιδήρου στην άνοδο ενώ συνεχώς παράγεται ποσότητα υδροξυλίων στην κάθοδο. Η θεωρία αυτή εξηγεί γιατί μπορεί ένα χαλυβδόφυλλο να τρυπήσει σε ένα ορισμένο σημείο ενώ η γειτονική του περιοχή να είναι σχεδόν άθικτη. [23]

Φυσικά στην επιφάνεια ενός χαλυβδόφυλλου δεν υπάρχει μόνο μία άνοδος και μία κάθοδος αλλά πολλές, όπως δείχνει η Εικόνα 2.8 β.

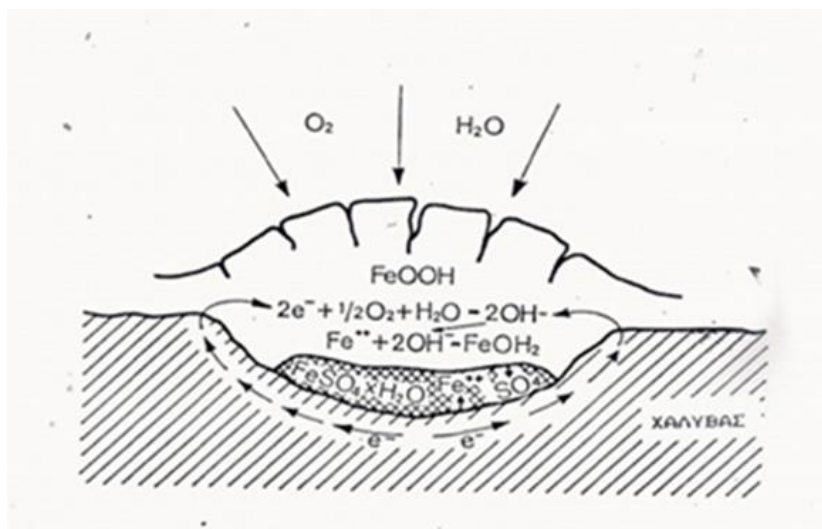
Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται όπου υπάρχει υγρό διαβρωτικό περιβάλλον, ακόμη και σε μία σταγόνα θαλασσινού νερού πάνω στην επιφάνεια χάλυβα όπως δείχνει η *Εικόνα 2.9* ή κάτω από την σκουριά στην περίπτωση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης όπως δείχνει το *Εικόνα 2.10*. Στην *Εικόνα 2.9* στην σταγόνα του θαλασσινού νερού έχει προστεθεί δείκτης φαινολοφθαλεΐνη, η οποία με το ερυθρό της χρώμα δείχνει τον σχηματισμό υδροξυλίων και σιδηροκυανιούχο κάλιο του οποίου ο γαλάζιος χρωματισμός δείχνει την διάλυση του σιδήρου και κατά συνέπεια τον σχηματισμό ιόντων σιδήρου. Μετά την πάροδο μικρού χρόνου από την εναπόθεση της σταγόνας στην επιφάνεια του χαλυβδόφυλλου αρχίζει το εσωτερικό τμήμα της σταγόνας να χρωματίζεται μπλε ενώ το εξωτερικό κόκκινο. Αυτό εξηγείται με την διάλυση του σιδήρου στο εσωτερικό της σταγόνας ενώ στο εξωτερικό τμήμα της σταγόνας επέρχεται κόκκινη χρώση λόγω του σχηματισμού του υδροξυλίου. [23]

Στο εσωτερικό του χαλυβδόφυλλου υπάρχει μετατόπιση ηλεκτρονίων από την άνοδο (κέντρο της σταγόνας) στην κάθοδο (περιφέρεια της σταγόνας). Η όλη διαδικασία επεξηγείτε πλήρως από την θεωρία των μικτών δυναμικών.

Στην *Εικόνα 2.10* εικονίζεται η διαδικασία διάβρωσης στην περιοχή κάτω από μία ήδη σχηματισμένη ποσότητα σκουριάς. Στον πυθμένα της σκουριάς, μέσα στους πόρους υπάρχει ποσότητα νερού (από τις ώρες χαμηλής θερμοκρασίας της ημέρας) έστω και εάν η σχετική υγρασία είναι χαμηλή. Στον πυθμένα ο σίδηρος διαλύεται ανοδικά ενώ στην περιφέρεια της κοιλότητας σχηματίζονται υδροξύλια. Η παρουσία θεικών ιόντων, από τον ρύπο του διοξειδίου του θείου, διευκολύνει την ανοδική διάλυση με σχηματισμό θεικού σιδήρου ως ενδιάμεσο προϊόν. Στην συνέχεια σχηματίζεται υδροξείδιο του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), υδροξυ οξείδιο του σιδήρου (FeOOH) και τελικά οξείδιο του σιδήρου. Η διαδικασία της διάβρωσης συνοδεύεται με μετακίνηση ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο. [23]



Εικόνα 2.9 Η διάβρωση του χάλυβα σε μια σταγόνα διαλύματος NaCl (δείκτης FerroxyI)



Εικόνα 2.10 Η ατμοσφαιρική διάβρωση του χάλυβα κατω από ήδη σχηματισμένη σκουριά

Η ύπαρξη ανόδου-καθόδου δημιουργεί ένα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου που συχνά αποκαλείται δυναμικό διάβρωσης. Η ύπαρξη του δυναμικού αυτού, που στην ουσία είναι η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης δίνει σε αυτήν τον ηλεκτροχημικό χαρακτήρα και υποδεικνύει τρόπους προστασίας όπως η καθοδική προστασία. Ακόμη πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι η διάβρωση ενός ατόμου σιδήρου συνοδεύεται από μετακίνηση δύο ηλεκτρονίων. Επομένως το ποσόν της σχηματιζόμενης σκουριάς και η ποσότητα των ηλεκτρονίων δηλαδή το ηλεκτρικό φορτίο αποτελούν ευθέως ανάλογα μεγέθη. Εάν διαιρέσουμε με τον χρόνο προκύπτει ότι η ποσότητα των προϊόντων διάβρωσης προς τον χρόνο που σχηματίστηκαν είναι ανάλογο μέγεθος με το φορτίο δια του χρόνου δηλαδή την ένταση του ρεύματος του γαλβανικού στοιχείου. Όλα αυτά εκφράζονται με τον γνωστό νόμο του Faraday. Σύμφωνα με αυτόν το ποσόν της σχηματιζόμενης σκουριάς σε γραμμάρια β είναι ίσο με [23]:

$$\beta = I \cdot t \cdot M / n \cdot F$$

όπου I = ένταση του ρεύματος

M = μοριακό βάρος προϊόντος διάβρωσης

n = αριθμός ανταλλασσομένων ηλεκτρονίων

F = η σταθερά του Faraday.

Ακόμη το δυναμικό και η ένταση του ρεύματος συνδέονται με τον νόμο του ohm:

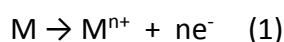
$$V = I \cdot R$$

Επομένως η ένταση του ρεύματος θα είναι μεγαλύτερη όσο το δυναμικό είναι μεγαλύτερο. Αντίθετα όσο η αντίσταση στην ροή των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη τόσο η ένταση του ρεύματος διάβρωσης θα είναι μικρότερη.

Όμως η ροή των ηλεκτρονίων θα πρέπει να συσχετισθεί με την κίνηση των ιόντων στο διαβρωτικό περιβάλλον, μια και οι αποδέκτες των ηλεκτρονίων είναι τα ιόντα (σιδήρου και υδροξυλίου στην περίπτωση του χάλυβα). Συνεπώς η παρεμπόδιση της μετακίνησης των ιόντων στο διαβρωτικό περιβάλλον έχει επιβραδυντική επίδραση στην διάβρωση. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την δυνατότητα μετακίνησης των ιόντων και συνήθως αυξάνει την διαλυτότητα των προϊόντων της διάβρωσης. Για τους λόγους αυτούς η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης.[23]

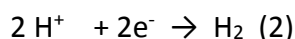
2.8 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η ηλεκτρολυτική διάβρωση αποτελείται από δυο τμηματικές διαδικασίες, μία ανοδική (οξειδωση) και μία καθοδική (αναγωγή) αντίδραση. Απουσία εξωτερικής τάσης, ο ρυθμός διάβρωσης της ανοδικής είναι ίσος με αυτόν της καθοδικής αντίδρασης και υπάρχει ροή εξωτερικού ηλεκτρικού ρεύματος. Η απώλεια της ποσότητας του μετάλλου, που αποτελεί την συνήθη εκδήλωση της διαβρωτικής διαδικασίας, είναι αποτέλεσμα της ανοδικής αντίδρασης που παρουσιάζεται με την αντίδραση. [1]



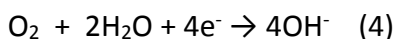
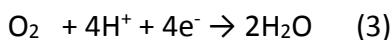
Η παραπάνω αντίδραση αναπαριστά την οξείδωση του μετάλλου (M) από την ουδέτερη κατάστασή του, σε μια οξειδωμένη της μορφής M^{n+} με ταυτόχρονη αποβολή n moles ηλεκτρονίων (ne^{-}). Η ανοδική αντίδραση μπορεί να εκδηλωθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια ενός μετάλλου ή τοπικά σε μια συγκεκριμένη περιοχή. Αν το μεταλλικό ιόν αντιδράσει με το διάλυμα και σχηματιστεί ένα αδιάλυτο προϊόν, τότε τα προϊόντα της διάβρωσης μπορεί να συσσωρευτούν στην περιοχή της ανοδικής αντίδρασης.

Απουσία εφαρμοζόμενης τάσης, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την ανοδική αντίδραση (1) καταναλώνονται από την καθοδική. Συνήθως η καθοδική αντίδραση είναι είτε αντίδραση έκλυσης υδρογόνου, είτε αναγωγής οξυγόνου. Στην αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (2) τα ιόντα υδρογόνου (H^{+}) προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και σχηματίζουν μόρια υδρογόνου (H_2). [1]



Η αντίδραση αυτή συχνά αποτελεί την κύρια καθοδική αντίδραση σε συστήματα με χαμηλό PH. Η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου μπορεί να προκαλέσει προβλήματα που σχετίζονται με την διάβρωση, αφού το ατομικό υδρογόνο μπορεί να εισχωρήσει στο μέταλλο προκαλώντας ψαθυροποίηση, ένα φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα την ασυνέχεια των μηχανικών ιδιοτήτων και μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία. [1]

Η καθοδική αντίδραση είναι η αντίδραση αναγωγής οξυγόνου, που περιγράφεται από τις εξισώσεις (3) και (4).



Οι αντιδράσεις αυτές αντιπροσωπεύουν τις ολικές αντιδράσεις σε οξειδωτικά και αλκαλικά διαλύματα και συνήθως είναι οι κύριες αντιδράσεις σε διαλύματα με ουδέτερο ή αλκαλικό pH. Για να ξεκινήσει η αντίδραση αυτή είναι απαραίτητη η παροχή οξυγόνου και ο ρυθμός της εξαρτάται από την μεταφορά οξυγόνου στην μεταλλική επιφάνεια.

Οι εξισώσεις (2)–(4) αντιπροσωπεύουν τις ολικές αντιδράσεις, οι οποίες στην πραγματικότητα μπορεί να πραγματοποιηθούν με μια ακολουθία επιμέρους βημάτων. Η ακολουθία αυτή εξαρτάται από την μεταλλική επιφάνεια και οδηγεί σε σημαντικά διαφορετικό βαθμό των ολικών αντιδράσεων. Οι καθολικές αντιδράσεις είναι σημαντικές στην διαδικασία της διάβρωσης, αφού πολλές μέθοδοι προστασίας βασίζονται στην τροποποίηση των αντιδράσεων αυτών. Πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που συνδέονται με την διαδικασία της διάβρωσης που συνήθως είναι ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο, είναι βασικές σε πολλές εφαρμογές, όπως για την αποθήκευση και παραγωγή ενέργειας. [1]

2.9 ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΠΡΟΔΙΑΘΕΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Κάθε μέταλλο έχει διαφορετική προδιάθεση για διάβρωση, στις ίδιες συνθήκες. Αυτό βέβαια εξαρτάται από την τιμή του $\Delta\mu_{\text{ολ}}$ ή και του $\Delta\mu_{\text{ολ}}$, κατά τον σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης : όσο αυτή είναι μεγαλύτερη , κατά απόλυτη τιμή (γιατί για όλα τα μέταλλα το $\Delta\mu_{\text{ολ}}$ είναι αρνητικό αφού πρόκειται για αυθόρμητη οξειδωτική δράση) , τόσο μεγαλύτερη είναι η προδιάθεση του μετάλλου για διάβρωση.[3]

Το $\Delta\mu_{\text{ολ}} = -E_0 n e F'$, όπου E_0 το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του στους 25° C. Έτσι, για να προβλεφθεί η προδιάθεση για διάβρωση των μετάλλων συγκριτικά μεταξύ τους, σε περιβάλλον δικών τους ιόντων και στους 25° C , μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ηλεκτροχημική σειρά των χημικών στοιχείων, όπου τα μέταλλα έχουν τοποθετηθεί κατά ελαττούμενη προδιάθεση για οξείδωση δηλαδή για διάβρωση.

Επομένως τα δυναμικά που υπάρχουν στον πίνακα της ηλεκτροχημικής σειράς των χημικών στοιχείων είναι τα δυναμικά διάβρωσης τους.[3]

Όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση, υπό την προϋπόθεση βέβαια, ότι θα λάβουμε υπόψη τις παρακάτω συμπωματικές ανατροπές της σειράς.

Πίνακας 2.3 Ηλεκτροχημική σειρά των χημικών στοιχείων στους 25°C [3]

Ηλεκτρόδιο	Αντίδραση ηλεκτροδίου	E° (V)
Li Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3.045
Pt Ca Ca(OH) ₂ OH ⁻	Ca(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻ + Ca	-3.03
K K ⁺	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2.925
Cs Cs ⁺	Cs ⁺ + e ⁻ ⇌ Cs	-2.923
Ba Ba ²⁺	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ba	-2.90
Ca Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2.87
Na Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2.714
Mg Mg ²⁺	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2.37
Al Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1.66
Pt H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , OH ⁻	HPO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ PO ₄ ⁻ + 3OH ⁻	-1.65
Zn ZnO ₂ ²⁻ , OH ⁻	ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Zn + 4OH ⁻	-1.216
Pt SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , OH ⁻	SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0.93
Pt H ₂ , OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0.828
Zn Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0.763
Ni Ni(OH) ₂ OH ⁻	Ni(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ Ni + 2OH ⁻	-0.72
Pb PbCO ₃ CO ₃ ²⁻	PbCO ₃ + 2e ⁻ ⇌ Pb + CO ₃ ²⁻	-0.506
Fe Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0.440
Cd Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0.403
Sn Sn ²⁺	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	-0.136
Pb Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0.126
Fe Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe	-0.036
Pt D ₂ , D ⁺	2D ⁺ + 2e ⁻ ⇌ D ₂	-0.0034
Pt H ₂ , H ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0.000
Pt Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn ²⁺	+0.15
Pt Cu ²⁺ , Cu ⁺	Cu ²⁺ + e ⁻ ⇌ Cu ⁺	+0.153
Pt S ₂ O ₈ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ S ₂ O ₈ ²⁻	+0.17
Cu Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0.337
Pt I ₂ I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	+0.5355
Pt Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ ⇌ Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0.69
Pt Fe ³⁺ , Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+0.771
Ag Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0.7991
Hg Hg ²⁺	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg	+0.854
Pt OH ⁻ , HO ₂ ⁻	HO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 3OH ⁻	+0.88
Pt Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺	2Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg ₂ ²⁺	+0.92
Pt Br ₂ , Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	+1.0652
Pt MnO ₂ Mn ²⁺ , H ⁺	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1.23
Pt Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1.33
Pt Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1.3595
Pt Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ + e ⁻ ⇌ Ce ³⁺	+1.61
Pt Co ³⁺ , Co ²⁺	Co ³⁺ + e ⁻ ⇌ Co ²⁺	+1.82
Pt SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ 2SO ₄ ²⁻	+1.98

Αρνητικός πόλος οποιουδήποτε γαλβανικού στοιχείου, που αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια με τα διαλύματα τους, είναι το ηλεκτρόδιο με το υψηλότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό. Έτσι, αν δημιουργηθεί γαλβανικό στοιχείο μεταξύ Fe/Fe²⁺ και O₂/OH⁻, αρνητικός πόλος θα είναι ο Fe/Fe²⁺, όπου γίνεται οξείδωση, απομάκρυνση ηλεκτρονίων, διάλυση σιδήρου. Για τα αμέταλλα, ο πίνακας δείχνει την ελάττωση (από πάνω προς τα κάτω) της προδιάθεσης για οξείδωση των ιόντων τους. Η σειρά αυτή δείχνει αν ένα μέταλλο βυθιστεί σε διάλυμα ιόντων μετάλλου, που βρίσκεται κάτω από αυτό, τα εκτοπίζει και διαλύεται ενώ αποβάλλεται πάνω του με μεταλλική μορφή το άλλο μέταλλο, που βρίσκεται υπο μορφή ιόντων. Έτσι εάν ο μεταλλικός ψευδάργυρος βυθιστεί σε διάλυμα που περιέχει ιόντα σιδήρου, διαλύεται, ενώ πάνω του αποβάλλεται μεταλλικός

σίδηρος. Το ίδιο συμβαίνει με τον ψευδάργυρο αν βυθιστεί σε διάλυμα θειικού χαλκού. [3]

2.10 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Η σημασία της διάβρωσης είναι μεγάλη και καθορίζεται από τις συνέπειές της στην οικονομία των χωρών.

Συχνά παραδείγματα διάβρωσης είναι η διάβρωση οπλισμένου σκυροδέματος σε γέφυρες και αυτοκινητόδρομους, η καταστροφή μεταλλικών κατασκευών σε χημικά και πυρηνικά εργοστάσια.

Είναι συχνό φαινόμενο κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, στους εναλλάκτες θερμότητας των ψυγείων, στη ναυπηγική βιομηχανία, στη βιομηχανία τροφίμων, στις μεταφορές, στην εξερεύνηση του διαστήματος, στα αμυντικά συστήματα.

Το κόστος της διάβρωσης είναι ιδιαίτερα υψηλό. Εκτιμάται κατά μέσο όρο στο 3,5% (2 - 4,5%) του ΑΕΠ ή στα 50-100\$ ανά κάτοικο χώρας με πολύ υψηλό δείκτη

εκβιομηχάνισης. Οι υπολογισμοί αυτοί αφορούν μόνο στο άμεσο κόστος διάβρωσης και προστασίας, δηλαδή το κόστος για την προστασία και για την αντικατάσταση των κατασκευών που διαβρώθηκαν και γίνονται κατανοητοί από το γεγονός ότι η ποσότητα του σιδήρου που καταστρέφεται από διάβρωση κάθε χρόνο εκτιμάται στο 1/4 ή 1/3 της ετήσιας παραγωγής δηλαδή στο ύψος των 150.106 τόνων το χρόνο ή 5 τόνων το δευτερόλεπτο. [6]

Το έμμεσο κόστος της διάβρωσης είναι επίσης σημαντικό. Περιλαμβάνει τις απώλειες στην παραγωγικότητα λόγω των διακοπών λειτουργίας, των καθυστερήσεων, των αποτυχιών, της προσφυγής σε ένδικα μέσα, και των φόρων του αυξημένου κόστους διάβρωσης.

Μία οικονομική ανάλυση του κύκλου ζωής σχετικά με το κόστος επισκευής μιας γέφυρας έδειξε ότι το κόστος της χαμένης παραγωγικότητας λόγω κυκλοφοριακής συμφόρησης είναι 10 φορές μεγαλύτερο από το άμεσο κόστος επισκευής. Έχει εκτιμηθεί ότι τα έμμεσα κόστη διάβρωσης είναι τουλάχιστον το ίδιο μεγάλα με τα άμεσα κόστη.

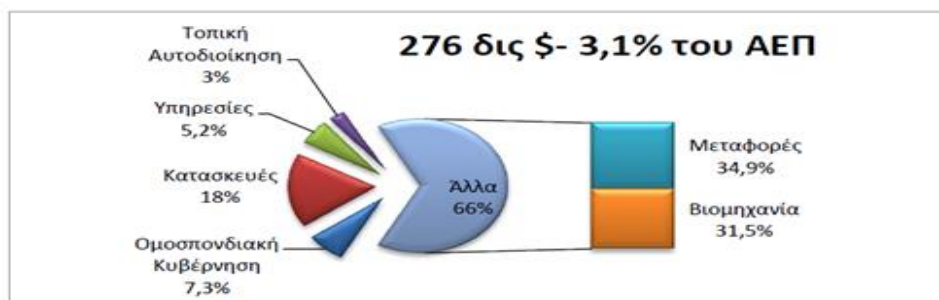
Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα για την εκτίμηση του κόστους της διάβρωσης στην εθνική οικονομία είναι οι εξής [20]:

- Μέθοδος Uhlig, που εστιάζει στις επιπτώσεις στην παραγωγή
- Μέθοδος Hoar, που εξετάζει κάθε βιομηχανικό τομέα λεπτομερώς και υπολογίζει το σύνολο από τις άμεσες απώλειες και τις δαπάνες για την πρόληψη της διάβρωσης
- Μέθοδος In/Out, που συνυπολογίζει το έμμεσο κόστος της διάβρωσης και διαχωρίζει το κόστος διάβρωσης σε δύο κατηγορίες, στο άμεσο και το έμμεσο κόστος.

Η αμερικανική ομοσπονδία αυτοκινητόδρομων (US Federal Highway Administration) δημοσίευσε το 2002 μια έρευνα (Corrosion costs and preventive Strategies in the United States) που αφορά τα άμεσα κόστη της μεταλλικής διάβρωσης σχεδόν σε κάθε βιομηχανική μονάδα των Η.Π.Α.

Στη μελέτη αυτή, στο συνολικό κόστος συνυπολογίζεται το κόστος των μεθόδων προστασίας κατά της διάβρωσης αλλά και οι υπηρεσίες ερευνών και ενημέρωσης για την αποτελεσματικότερη αντιμετώπισή της. Οι μέθοδοι ελέγχου της διάβρωσης που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν τα προστατευτικά επιστρώματα, τα ανθεκτικά στη διάβρωση μέταλλα και τα κράματά τους, τους αναστολείς διάβρωσης, τα πολυμερή, την ανοδική και καθοδική προστασία, τις υπηρεσίες ελέγχου διάβρωσης καθώς και την έρευνα για τον περιορισμό της και τέλος την εκπαίδευση και την κατάρτιση πάνω σε σχετικά θέματα.

Σύμφωνα με την έρευνα αυτή το 2002 το συνολικό άμεσο κόστος διάβρωσης στις Η.Π.Α ήταν σχεδόν 276 δισεκατομμύρια \$ (περίπου 3,1% του συνολικού εγχώριου προϊόντος) (Σχ. 1.2). Από αυτό το σύνολο, το 34,95% αφορά τις μεταφορές, το 31,5% αφορά τη βιομηχανία, το 18,1% τις κατασκευές, το 7,3% την ομοσπονδιακή κυβέρνηση, το 5,2% τις υπηρεσίες και το 3% την τοπική αυτοδιοίκηση



Γράφημα 2.3 Άμεσα κόστη διάβρωσης στις ΗΠΑ το 2002

Το κόστος της διάβρωσης αυξάνεται διαχρονικά από διάφορες αιτίες όπως [6]:

- * την απώλεια παραγωγής από τα διαβρωμένα τμήματα πριν τη συντήρηση τους ή από την αναστολή των εργασιών των εγκαταστάσεων και τους μεγάλους χρόνους συντήρησης και αντικατάστασης των διαβρωμένων τμημάτων.
- * τη μείωση της απόδοσης της εγκατάστασης από συσσώρευση προϊόντων
- * τις συχνά ενεργειακές απώλειες ως συνέπεια της διάβρωσης
- * τις αυξημένες ανάγκες συνεχούς συντήρησης για αποφυγή αναστολής της παραγωγής
- * γενικές απώλειες μη υπολογίσιμου πάντοτε κόστους αφού μπορεί να αφορούν μικρά μεν αλλά κρίσιμα τμήματα εγκαταστάσεων ή μπορεί να είναι αιτίες πρόκλησης ατυχημάτων

Για την Ελλάδα δεν υπάρχει στατιστική οικονομικών επιπτώσεων του φαινομένου της διάβρωσης. Όμως οι επιπτώσεις αυτές είναι εξαιρετικά μεγάλες, σε πολλούς τομείς (μεταφορές, βιομηχανία, κατασκευές) και αυτό εξαιτίας των παραγόντων που ακολουθούν:

- ❖ Η Ελλάδα βρίσκεται σε θαλασσινό περιβάλλον και έχει το μεγαλύτερο λόγο μήκους ακτών προς την επιφάνειά της, οι πόλεις της δεν απέχουν πολλά χιλιόμετρα από την θάλασσα και σε οποιοδήποτε σημείο της ανιχνεύεται στην ατμόσφαιρα χλωριούχο νάτριο, που μεταφέρεται με τους ανέμους με τη μορφή κολλοειδών διαστάσεων σταγονιδίων θαλασσινού νερού. Η διάβρωση από θαλασσινό νερό ή κοντά σε αυτό είναι ιδιαίτερα έντονη.
- ❖ Τα περισσότερα εργοστάσιά της είναι κοντά στις ακτές, για να χρησιμοποιούν θαλάσσιες συγκοινωνίες και πολλές φορές θαλασσινό νερό, όχι επαρκώς επεξεργασμένο, για θέρμανση ή ψύξη και άλλες βοηθητικές λειτουργίες.
- ❖ Η ρύπανση της ατμόσφαιρας σε πολλές πόλεις της είναι μεγάλη.

{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3}

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε μια εκτενής αναφορά στα είδη διάβρωσης των μετάλλων. Τα μέτρα της αντιδιαβρωτικής προστασίας είναι απαραίτητα για την ελαχιστοποίηση των παραγόντων που ευνοούν την διάβρωση. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν αναλυτικά οι μέθοδοι προστασίας των μετάλλων από την διάβρωση και τα κριτήρια επιλογής τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

3.1.1 Εισαγωγή

Η αντιδιαβρωτική προστασία μιας μεταλλικής κατασκευής αρχίζει από τον σχεδιασμό της. Ο σχεδιασμός πρέπει να φροντίζει ώστε οι παράγοντες που ευνοούν την διάβρωση να έχουν ελαχιστοποιηθεί. Πολλές φορές όμως αυτό δεν αρκεί. Επομένως πρέπει να ληφθούν μέτρα αντιδιαβρωτικής προστασίας. Τα μέτρα της αντιδιαβρωτικής προστασίας εξαρτώνται από το είδος του μετάλλου ή κράματος και το περιβάλλον του. Στην περίπτωση των μεταλλικών κατασκευών κτιρίων τα μέταλλα είναι χάλυβας, αλουμίνιο κατά κύριο λόγο και χαλκός. Το περιβάλλον είναι το ατμοσφαιρικό (φυσικό ή τεχνητό). Τα μέτρα προστασίας τα οποία λαμβάνονται σε αυτές τις περιπτώσεις είναι η επικάλυψη με ανόργανες ή οργανικές επικαλύψεις. [23]

Όσον αφορά το αλουμίνιο η αντιδιαβρωτική του προστασία εξειδικεύεται με την μέθοδο της ανοδικής οξειδωσης (ανόργανη επικάλυψη) ή με την μέθοδο της ηλεκτροστατικής βαφής (οργανική επικάλυψη).

Όσον αφορά τον χάλυβα δύο είναι οι συνηθισμένοι μέθοδοι προστασίας. Η πρώτη μέθοδος είναι η ανόργανη επικάλυψη με ψευδάργυρο. Η δεύτερη είναι η μέθοδος των οργανικών επικαλύψεων (βερνίκια ή χρώματα). Δεν αποκλείεται όμως και ο συνδυασμός των δύο αυτών μεθόδων. Δηλαδή να προηγηθεί επιψευδαργύρωση και να ακολουθήσει η επικάλυψη με οργανικές επικαλύψεις. Και στις δύο περιπτώσεις πριν την εφαρμογή των επιστρωμάτων (οργανικών ή ανόργανων) πρέπει απαραίτητα να έχει προηγηθεί η προκατεργασία της επιφάνειας του χάλυβα ώστε αυτός να μην έχει οξείδια, λίπη, λάδια ή άλλες ουσίες οι οποίες παρεμποδίζουν την επικάλυψη. [23]

3.1.2 Προκατεργασία της επιφάνειας

Οι επιφάνειες του χάλυβα που πρόκειται να προστατευθούν πρέπει να έχουν καθαρισθεί επιμελώς από οξείδια, λίπη, έλαια, παλαιότερες βαφές και γενικά από κάθε ουσία η οποία μπορεί να ελαττώσει την συνάφεια του χάλυβα με την αντιδιαβρωτική επικάλυψη. [23]

Ο καθαρισμός της επιφάνειας μπορεί να γίνει με μηχανικό (συρματόβουρτσες, δίσκοι με γυαλόχαρτα, αμμοβολή) ή με χημικό τρόπο. Ο χημικός τρόπος περιλαμβάνει τον εμβαπτισμό του μετάλλου ή κράματος σε κατάλληλο λουτρό ή λουτρά ώστε η επιφάνεια να καθαρισθεί πλήρως.

Συνήθως για μικρές επιφάνειες ο καθαρισμός γίνεται με μηχανικό τρόπο (συρματόβουρτσες, γυαλόχαρτα) ενώ για μεγάλες επιφάνειες γίνεται αμμοβολή. Η αμμοβολή γίνεται με εκτόξευση ειδικών άμμων στην επιφάνεια του μετάλλου με την βοήθεια πεπιεσμένου αέρα και ειδικών επιστομιών. Ανάλογα την κοκκομετρία της άμμου επιτυγχάνεται διαφορετικό αποτέλεσμα. [23]

Η όλη διαδικασία της αμμοβολής χαρακτηρίζεται από σημαντικά προβλήματα υγιεινής και ασφάλειας αλλά και από προβλήματα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό πρέπει να γίνεται από εξειδικευμένα συνεργεία.

Ο χημικός καθαρισμός της επιφάνειας γίνεται με εμβάπτιση σε ειδικά λουτρά συνήθως από οξέα (υδροχλωρικό οξύ) όπου το χαλύβδινο στοιχείο παραμένει κάποιο χρονικό διάστημα που εξαρτάται από το απαιτούμενο βάθος καθαρισμού. Δεν αποκλείεται η εμβάπτιση και σε δεύτερο λουτρό ανάλογα το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα.

Μια ενδιαφέρουσα παραλλαγή είναι η εμβάπτιση σε διάλυμα φωσφορικού οξέως όπου πραγματοποιείται η λεγόμενη φωσφάτωση, κατά την οποία η επιφάνεια του χάλυβα καλύπτεται από λεπτό στρώμα φωσφορικών ενώσεων. Το λεπτό αυτό στρώμα συνεισφέρει σημαντικά στην πολύ καλή συνάφεια χάλυβα και επιστρώματος.

Η επιφάνεια του χάλυβα μετά τον καθαρισμό είναι ευαίσθητη στην διάβρωση. Για τον λόγο αυτό μετά τον καθαρισμό σε σύντομο χρονικό διάστημα πρέπει να ακολουθήσει η επιψευδαργύρωση ή η κάλυψη με κάποιο οργανικό επίστρωμα. Πολλές φορές μετά τον καθαρισμό εφαρμόζεται ένα πρώτο χέρι χρώματος (αστάρι) που προστατεύει ικανοποιητικά τον χάλυβα για τον χρόνο αποθήκευσης μέχρι την τοποθέτηση του και στην συνέχεια μετά την τοποθέτηση εφαρμόζονται ακόμη δύο χέρια χρώματος.[23]

3.1.3 Επιψευδαργύρωση (ή γαλβανισμός)

Η επιψευδαργύρωση ή γαλβανισμός γίνεται μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας του χάλυβα με εμβάπτιση σε λουτρό λειωμένου ψευδαργύρου (θερμοκρασία υψηλότερη από τους 520 °C) . Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας δημιουργείται ένα λεπτό στρώμα (πάχους 5-15 μm) από κράμα σιδήρου-ψευδαργύρου πάνω από το οποίο σχηματίζεται στρώμα καθαρού ψευδαργύρου. Ανάλογα τον χρόνο εμβάπτισης μεταβάλλεται και το πάχος του στρώματος ψευδαργύρου.

Γενικά το πάχος του ψευδαργύρου δεν πρέπει να είναι μικρότερο από 80 μm ενώ για πιο διαβρωτικά περιβάλλοντα μπορεί να φθάσει τα 180 μm.

Εκτός της εν θερμώ επιψευδαργύρωσης ή γαλβανισμού υπάρχει η μέθοδος της επικάλυψης της επιφάνειας του χάλυβα με εξάχνωση ψευδαργύρου υπό κενό. Στην μέθοδο αυτή ο χάλυβας δεν θερμαίνεται.

Πολλές φορές ο χάλυβας καλύπτεται μετά τον καθαρισμό με χρώμα (αστάρι) που περιέχει σκόνη ψευδαργύρου. Η μέθοδος αυτή συχνά ονομάζεται «ψυχρό γαλβάνισμα». Στην πραγματικότητα όμως η μέθοδος αυτή συμπεριλαμβάνεται στην μέθοδο με οργανικές επικαλύψεις. [23]

3.1.4 Η βαφή με Οργανικές Επικαλύψεις ή Χρώματα

Εναλλακτική λύση στην επιψευδαργύρωση ή γαλβανισμό αποτελεί η βαφή με οργανικές επικαλύψεις ή χρώματα. Βασικά η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την εφαρμογή ενός χεριού από χρώμα που ονομάζεται αστάρι ή πράϊμερ.

Στην συνέχεια εφαρμόζονται δύο χέρια χρώματος. Όπως ήδη έχει λεχθεί μπορεί το αστάρι να έχει εφαρμοσθεί στο εργοστάσιο των χαλύβδινων εξαρτημάτων και τα υπόλοιπα δύο χέρια χρώματος μπορούν να γίνουν στο εργοτάξιο. Ακόμη υπενθυμίζεται ότι η κάλυψη με αστάρι που περιέχει σκόνη ψευδαργύρου στην πράξη ονομάζεται «ψυχρό γαλβάνισμα». Και αυτό το αστάρι πρέπει να καλυφθεί με δύο χέρια χρώματος.

Τονίζεται ότι συχνά τα χρώματα απαιτείται να καλύψουν τόσο την αντιδιαβρωτική προστασία όσο και την καλή αισθητική εμφάνιση. Στην περίπτωση αυτή η επιλογή των χρωμάτων πρέπει να είναι ιδιαίτερα επιμελημένη.

Ακόμη πρέπει να λεχθεί ότι τα χρώματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες [23]:

- Τα χρώματα ενός συστατικού
- Τα χρώματα δύο συστατικών.

Τα χρώματα ενός συστατικού ευρίσκονται σε ένα μόνο δοχείο. Κατά την εφαρμογή τους μπορεί να αραιωθούν από κατάλληλο διαλυτικό. Ο σχηματισμός του στερεού στρώματος χρώματος πραγματοποιείται με εξάτμιση των διαλυτικών. Αντίθετα τα χρώματα δύο συστατικών ευρίσκονται σε δύο δοχεία. Το ένα περιέχει το καθεαυτό χρώμα και το δεύτερο το σκληρυντή. Για να εφαρμοσθεί το χρώμα απαιτείται ανάμιξη και των δύο δοχείων. Το χρώμα χωρίς το σκληρυντή δεν στεγνώνει. Μόλις τα δύο δοχεία αναμιχθούν το χρώμα πρέπει να χρησιμοποιηθεί εντός ορισμένου χρόνου, ο οποίος ανέρχεται στις 6 ώρες για τους 25 °C. Υψηλότερες θερμοκρασίες μειώνουν τον χρόνο ενώ χαμηλότερες των αυξάνουν. Ο σχηματισμός του στερεού στρώματος του χρώματος πραγματοποιείται με χημική αντίδραση.

Μεταξύ των δύο κατηγοριών χρωμάτων υπάρχει σημαντική διαφορά ως προς την αντοχή στην διάβρωση και στην αντοχή σε επιδράσεις διαβρωτικών χημικών. Η αντοχή των χρωμάτων δύο συστατικών είναι σαφώς καλύτερη και πρέπει να προτιμώνται σε περιπτώσεις έντονου διαβρωτικού περιβάλλοντος.[23]

3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Η εφαρμογή κατάλληλης μεθόδου προστασίας ή συνδυασμού μεθόδων αποβλέπουν στη μείωση της ταχύτητας διάβρωσης μέσω της μεταβολής των θερμοδυναμικών ή των κινητικών στοιχείων της διαβρωτικής δράσης .

Οι κυριότερες μέθοδοι προστασίας που συνίστανται στην ελάττωση της ταχύτητας της διάβρωσης αφορούν [6]:

- 1) Τροποποιήσεις του μετάλλου
- 2) Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος
- 3) Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου-περιβάλλοντος
- 4) Τροποποιήσεις της παραγωγικής διεργασίας

3.2.1 Τροποποιήσεις του μετάλλου

Ο κυριότερος παράγοντας για την επιλογή ενός μετάλλου είναι η αντίστασή του στη διάβρωση. Η αντίσταση μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με προσθήκες ή και διεργασίες που τροποποιούν την σύστασή του (κραματοποίηση ή καθαρισμός), την δομή του (θερμική κατεργασία), ή τις εσωτερικές του τάσεις (θερμική κατεργασία ή κατεργασία διαμόρφωσης εν ψυχρώ). Ο σκοπός των προσθηκών είναι να παθητικοποιήσουν ή διευκολύνουν την παθητικοποίηση του μετάλλου και να μειώσουν τις κρυσταλλικές του ατέλειες. Η διαδικασία καθαρισμού, καθώς και οι θερμικές κατεργασίες επιλέγονται βάσει της φύσης του υλικού.

3.2.2 Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος

Οι κυριότεροι τρόποι επέμβασης στο περιβάλλον για την προστασία από την διάβρωση είναι οι παρακάτω [6],[10] :

- ✚ Απομάκρυνση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών από το νερό με κατεργασία υπό κενό, με κορεσμό με αδρανές αέριο, ή με προσθήκη ουσιών που δεσμεύουν το οξυγόνο π.χ. υδραζίνη. Η απαέρωση με αδρανές αέριο έχει ευρύτατη εφαρμογή, στα παθητικά όμως μέταλλα δεν συνίσταται γιατί παρεμποδίζει τον σχηματισμό προστατευτικών οξειδίων.
- ✚ Απομάκρυνση των οξέων με εξουδετέρωση π.χ του HCl με προσθήκη Ca(OH₂). Σε μέτριες θερμοκρασίες όμως το H₃PO₄ και H₂SO₄ είναι αδρανή σε υψηλές συγκεντρώσεις οπότε η διάβρωση ελαττώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης τους.
- ✚ Απομάκρυνση των αλάτων με ιοντοεναλλαγή. ☑ Ελάττωση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος αέρα με αύξηση της θερμοκρασίας. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις μη επίδρασης της θερμοκρασίας ή ελάττωσης της διάβρωσης με αύξηση της θερμοκρασίας(π.χ θαλασσινό νερό σε θερμοκρασία βρασμού, λόγω ελάττωσης της διαλυτότητας του οξυγόνου).
- ✚ Απομάκρυνση του νερού από τον αέρα με αφύγρανση.
- ✚ Απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από το νερό ή τον αέρα με φιλτράρισμα ή άλλη κατάλληλη τεχνική.
- ✚ Ελάττωση της ταχύτητας εκτός γενικά από τα παθητικά μέταλλα.
- ✚ Χρήση αναστολέων.

3.2.3 Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου- περιβάλλοντος

Κυριότερες μέθοδοι της κατηγορίας αυτής είναι :

I. ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

Η καθοδική προστασία είναι μια μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί όπου συμβαίνει ηλεκτροχημική διάβρωση, όπου μπορεί να την εμποδίσει ολοκληρωτικά ή να την διατηρήσει σε γνωστό και αποδεκτό επίπεδο.

Αυτό επιτυγχάνεται με μείωση της ταχύτητας της διάβρωσης έως και το μηδενισμό της με την παροχή ηλεκτρονίων στο μέταλλο.

Το δυναμικό του μετάλλου μετατοπίζεται σε πιο αρνητικές τιμές, ώστε να αποτελέσει την κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι αν το δυναμικό του μετάλλου μετατοπιστεί πολύ αρνητικά, προκαλείται υπερπροστασία με την έννοια των αυξημένων τιμών της ταχύτητας καθοδικής αντίδρασης. Αποτέλεσμα της υπερπροστασίας είναι είτε η αύξηση του pH με δυσμενείς συνέπειες στην αντοχή των χρωμάτων, είτε στην παραγωγή υδρογόνου που προκαλεί ευθραστοποίηση του μετάλλου.

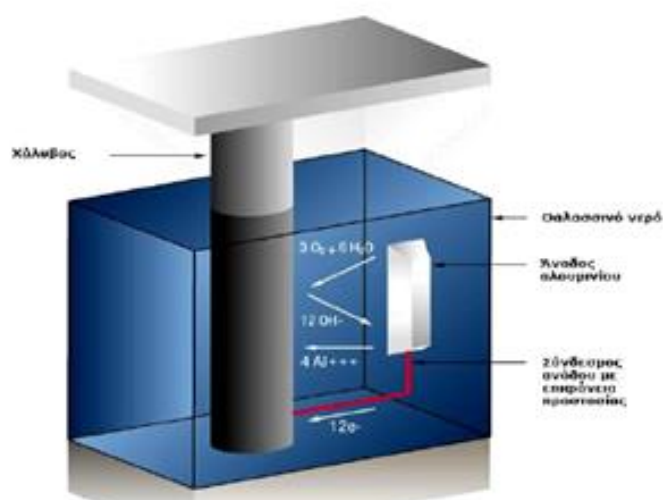
Η καθοδική προστασία εφαρμόζεται με δύο τρόπους [6]:

1. Με θυσιαζόμενες ανόδους.

Βασίζεται στη δημιουργία γαλβανικού κελιού μεταξύ του μετάλλου που λειτουργεί ως κάθοδος και της θυσιαζόμενης ανόδου που είναι από υλικό πιο ανοδικό σε σχέση με το μέταλλο.

Η μέθοδος καθοδικής προστασίας με θυσιαζόμενες ανόδους παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ευκολίας στην εγκατάσταση και την ελάχιστη ως ασήμαντη συντήρηση. Όμως η καθοδική προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους μειονεκτεί σε σχέση με την καθοδική προστασία με εξωτερικά εφαρμοζόμενο ρεύμα, γεγονός που οφείλεται στην μικρή διάρκεια ζωής των ανόδων, τον μεγάλο αριθμό ανόδων που απαιτείται για να εξασφαλιστεί προστασία στο σύνολο των οπλισμών και στις δυσκολίες που προκύπτουν από την συχνή αντικατάστασή τους. Η αντικατάσταση των ανόδων γίνεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, συνήθως 20-25 χρόνια .[7]

Τέλος ως μειονέκτημα αναφέρεται και η περιορισμένη δυνατότητα επιλογής ανόδων καθώς ο χάλυβας που χρησιμοποιείται κατά κόρον στις κατασκευές οπλισμένου σκυροδέματος έχει μικρό δυναμικό διάβρωσης. Ως θυσιαζόμενες άνοδοι χρησιμοποιούνται συνήθως άνοδοι ψευδαργύρου υπό μορφή πλέγματος ή μεμονωμένων ανόδων.



Εικόνα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση συστήματος καθοδικής προστασίας θυσιαζόμενης ανόδου σε θαλασσινό νερό [27]

2. Με επιβαλλόμενα εξωτερικά ρεύματα.

Με αυτό τον τρόπο παρέχεται μέσω μιας πηγής συνεχούς ρεύματος (ανορθωτής) συνεχές ρεύμα στο σύστημα, που αποτελείται από βοηθητικό ηλεκτρόδιο, ως αναλώσιμο υλικό, που είναι η άνοδος (+) του συστήματος Κ.Π, από το υπό προστασία μέταλλο που λειτουργεί ως κάθοδος (-) και από το ηλεκτρόδιο αναφοράς που είναι απαραίτητο για τη ρύθμιση-έλεγχο του επιβαλλόμενου (καθορισμένου) ηλεκτροδιακού δυναμικού.

Στην περίπτωση των κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος οι οπλισμοί συνδέονται με τον αρνητικό πόλο μιας εξωτερικής πηγής ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ χρησιμοποιείται μια κατάλληλη άνοδος από αγώγιμο υλικό, καθώς και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς για τον έλεγχο του συστήματος. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος, το ηλεκτρικό δυναμικό του υπό προστασία μετάλλου μετατοπίζεται σε αρνητικές τιμές και έτσι αναστέλλεται ο μηχανισμός-πορεία της διάβρωσης. Το εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό εξαλείφει τόσο την επίδραση των τοπικών γαλβανικών στοιχείων όσο και την επίδραση των μακροστοιχείων. Έτσι οι οξειδωτικές δράσεις δεν πραγματοποιούνται στην επιφάνεια της προς προστασίας κατασκευής αλλά στην άνοδο η οποία υφίσταται την επίδραση των διαβρωτικών παραγόντων. Επομένως η εφαρμογή της καθοδικής προστασίας απαιτεί την ύπαρξη κατάλληλων ανόδων οι οποίες καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.[8],[9]

Η διάρκεια εφαρμογής της καθοδικής προστασίας εξαρτάται από την διάρκεια της ζωής των ανόδων. Εάν είναι δυνατή η ευχερής αλλαγή των ανόδων τότε η διάρκεια της εφαρμογής της καθοδικής προστασίας είναι απεριόριστη και επομένως η διάρκεια της ζωής της μεταλλικής κατασκευής θεωρητικά απεριόριστη.[8],[9]

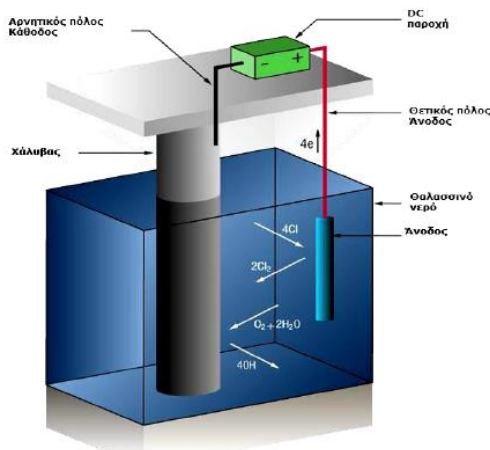
Σε περίπτωση υπόγειων κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος μέσα σε υδατοκορεσμένα εδάφη, τα ρεύματα μειώνονται πολύ γρήγορα και μπορεί να πάρουν τιμές οι οποίες να είναι 1000 φορές μικρότερες από την αρχική τιμή. Σε καλώς αεριζόμενα εδάφη, απαιτούνται μεγάλες τιμές καθοδικού ρεύματος λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας οξυγόνου μέσα στο έδαφος. Σε θαλάσσιες κατασκευές εφαρμόζονται ρεύματα με πυκνότητα από 18 έως 42mA/m². Γρήγορα όμως οι τιμές των ρευμάτων μειώνονται, πιθανώς λόγω των διαφόρων μικροοργανισμών που καταναλώνουν το οξυγόνο.

Η μέθοδος καθοδικής προστασίας με εφαρμοζόμενο ρεύμα παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όμως δεν λείπουν τα μειονεκτήματα και οι περιορισμοί. Ως μέθοδος προστασίας έχει το πλεονέκτημα ότι μπορούν να δοθούν ποικίλες τιμές ρεύματος ώστε να αναστείλουμε πλήρως την διάβρωση του χάλυβα. Μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε καινούριες όσο και σε παλιές κατασκευές, ενώ με κατάλληλη επιλογή ανόδων ο χρόνος προστασίας είναι εξαιρετικά μεγάλος (άνω των 100 χρόνων).

Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι το σύστημα είναι δυνατόν να υπόκειται σε διακοπές ρεύματος, έτσι καθίσταται απαραίτητος ο τακτικός έλεγχος και η ρύθμισή του από εξειδικευμένο προσωπικό.

Επίσης η καθοδική προστασία με εφαρμοζόμενο ρεύμα δεν μπορεί να εφαρμοσθεί εύκολα στην περίπτωση των προεντεταμένων χαλύβων λόγω του κινδύνου της ψαθυροποίησης.

Τέλος θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην ηλεκτρική συνέχεια όλου του οπλισμού και στην σωστή τοποθέτηση των ανόδων ώστε να μην υπάρχει ηλεκτρικά αγώγιμη επαφή μεταξύ οπλισμού και ανόδων. Επίσης θα πρέπει να γίνει προσεκτική και κατάλληλη τοποθέτηση των ηλεκτροδίων αναφοράς για τον έλεγχο της εύρυθμης λειτουργίας του συστήματος.



Εικόνα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση συστήματος καθοδικής προστασίας με επιβολή εξωτερικού ρεύματος σε θαλασσινό νερό [26]

II. ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

Με την μέθοδο αυτή η ταχύτητα διάβρωσης του μετάλλου μειώνεται με την επιβολή ανοδικού ρεύματος μέσω ποτενσιοστάτη. Το δυναμικό του μετάλλου που αποτελεί την άνοδο ηλεκτρολυτικού κελιού μετατοπίζεται σε ηλεκτροθετικότερη κατεύθυνση σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης. Το άριστο για την μέθοδο αυτή δυναμικό είναι το μέσο της παθητικής περιοχής. Η ανοδική προστασία εφαρμόζεται μόνο σε ενεργά-παθητικά μέταλλα και κράματα και μόνο σε ορισμένα περιβάλλοντα.

III. ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Η χρήση επιστρωμάτων αποτελεί την πιο κοινή μέθοδο αντιδιαβρωτικής προστασίας. Η προστατευτική δράση των διαφόρων τύπων επιστρωμάτων οφείλεται στον προκαλούμενο διαχωρισμό του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον του, στην αύξηση της ηλεκτρικής του αντίστασης ή στην μεταβολή της ανοδικής ή και της καθοδικής πόλωσης και εξαρτάται από το πάχος τους, και τις ιδιότητές τους όπως η αντοχή, η πρόσφυση, η διαπερατότητα κ.λ.π

Η εφαρμογή των επιστρωμάτων γίνεται κατόπιν μιας προεργασίας της προς κάλυψη επιφάνειας, που αφορά κυρίως τον επιμελημένο καθαρισμό της σύμφωνα με τα πρότυπα BS EN ISO 12944:1998.

Συνήθως ο καθαρισμός αυτός περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια: (α) Απομάκρυνση οργανικών ουσιών (π.χ. λάδια, γράσσα) με πτητικούς οργανικούς διαλύτες, ή με αλκαλικούς απολιπαντές, ή με γαλακτώματα, ή με ατμό ή και με υπερήχους (β) απομάκρυνση ανόργανων ουσιών (π.χ. σκουριά, λεβητόλιθος) με μηχανικές, θερμικές ή και χημικές μεθόδους.[10]

Τα επιστρώματα μπορεί να είναι:

- Μεταλλικά: διακρίνονται, από άποψη διάβρωσης, σε περισσότερο ευγενή προς το προστασία μέταλλο και σε λιγότερο ευγενή (θυσιαζόμενα επιστρώματα Zn, Cd, Sn, Al πάνω σε χάλυβα).
- Μη μεταλλικά ανόργανα: Επιστρώματα χημικής μετατροπής (Οξειδία, φωσφορικά, χρωμικά, εμαγιέ) και η τσιμεντοκονία.
- Οργανικά: Εξετάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.

IV. ΣΥΝΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΜΟΝΩΤΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Ο συνδυασμός της καθοδικής προστασίας με το μονωτικό επίστρωμα (π.χ. χρώμα) είναι συνήθως αποτελεσματικός γιατί το προστατευτικό ρεύμα αφορά μόνο τις ατέλειες του επιστρώματος και επομένως είναι μικρότερο από ότι στο γυμνό μέταλλο. Ο συνδυασμός αυτός είναι επίσης και οικονομικός, γιατί μικρές ατέλειες του επιστρώματος μπορεί να είναι ανεκτές, ενώ χωρίς την καθοδική προστασία θα έπρεπε το επίστρωμα να είναι απόλυτα πυκνό για να είναι προστατευτικό.

3.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΜΕΤΡΩΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Προκειμένου να επιτευχθεί ο προβλεπόμενος χρόνος ζωής της κατασκευής πρέπει να γίνει μια σωστή επιλογή των μέτρων προστασίας. Η επιλογή των μέτρων προστασίας πρέπει να ακολουθεί τους ακόλουθους κανόνες:

- Η επιψευδαργύρωση παρουσιάζει καλή συμπεριφορά σε ατμοσφαιρική διάβρωση. Σε υγρές κλιματολογικές συνθήκες πρέπει να προτιμάται η διπλή επιψευδαργύρωση.
- Σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα πρέπει να προτιμάται η μέθοδος των οργανικών επικαλύψεων.
- Σε ιδιαίτερα έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα, η όταν συνυπάρχουν και ατμοί οργανικών ενώσεων πρέπει να προτιμώνται χρώματα δύο συστατικών.

Πρέπει ακόμη να λεχθεί ότι η μέθοδος της αντιδιαβρωτικής προστασίας με οργανικές επικαλύψεις συνδυάζεται επιτυχώς με την πυροπροστασία με διογκούμενα χρώματα.

[23]

{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4}

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

Πολλά αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς από άργυρο ή κράματα αργύρου φυλάσσονται ή εκθέτονται σε μουσεία. Το κυριότερο πρόβλημα με αυτά τα αντικείμενα, αλλά και με τον άργυρο ως μέταλλο γενικότερα, είναι η αμαύρωση/διάβρωση. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα επιχειρηθεί να αναλυθεί συγκεκριμένα η διάβρωση του αργύρου σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε θαλάσσιο περιβάλλον όπως επίσης θα παρατεθούν οι χημικοί μηχανισμοί της διάβρωσης του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πολλά αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς από άργυρο ή κράματα αργύρου φυλάσσονται ή εκθέτονται σε μουσεία. Το κυριότερο πρόβλημα με αυτά τα αντικείμενα, αλλά και με τον άργυρο ως μέταλλο γενικότερα, είναι η αμαύρωση/διάβρωση, η εμφάνιση δηλαδή ενός λεπτού μαύρου στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου λόγω της αλληλεπίδρασης της με συγκεκριμένες ρυπαντικές ουσίες, κυρίως θειούχες ενώσεις.

Όπως είδαμε και παραπάνω ο άργυρος έχει μεγάλη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Εύκολα σχηματίζει κράματα και πολλά από τα κράματα αυτά έχουν καλές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Συνεπακόλουθο αυτών των χαρακτηριστικών είναι ότι ο άργυρος και τα κράματά του εκτίθενται συχνά στον ατμοσφαιρικό αέρα σε διάφορες χρήσεις όπως ηλεκτρονικές συσκευές, μπαταρίες, κράματα για οδοντιατρική χρήση, κοσμήματα και διακοσμητικά αντικείμενα.

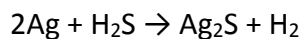
Σε εξωτερικό περιβάλλον η χρήση του αργύρου και των κραμάτων του είναι πιο σπάνια, αν και στο εξωτερικό περιβάλλον η διάβρωση του αργύρου προχωρά με μικρότερη ταχύτητα από την διάβρωση σε εσωτερικό περιβάλλον.[20]

4.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



Εικόνα 4.1 Θησαυρός νομισμάτων από το Ναυάγιο της Σύρνας

Στην περίπτωση θαλάσσιων ευρημάτων, τα οποία εκτίθενται σε αφθονία διαλυτών θειικών, αποσυνθετικών ενώσεων αλλά και αποσυντιθέμενης οργανικής ύλης και με την βοήθεια βακτηρίων κάτω από αναερόβιες συνθήκες κυριότερος λόγος διάβρωσης είναι το H_2S .



Στα περισσότερα από αυτά τα ευρήματα έχει αλλιωθεί σε μεγάλο βαθμό η επιφάνεια τους με αποτέλεσμα να σβηστούν επιγραφές, σφραγίδες και καλλιγραφίες.

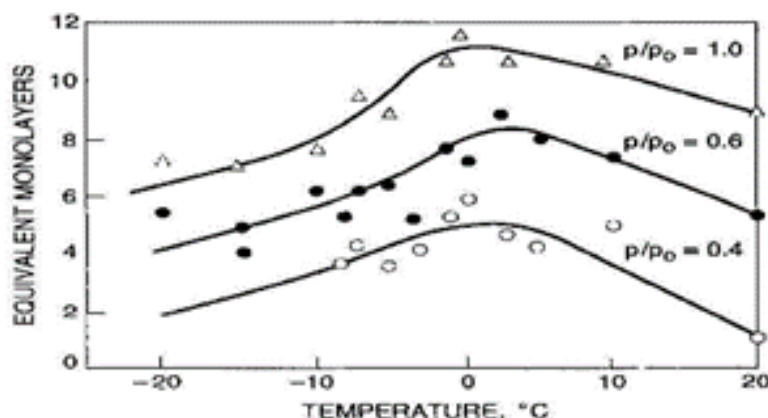
Σε αερόβιες τώρα συνθήκες θαλασσινού νερό, το συνηθέστερο προϊόν διάβρωσης είναι το $AgBr$. Ποικίλες ποσότητες χλωριούχου αργύρου ($AgCl$) και θειούχου αργύρου (Ag_2S) μπορεί επίσης να είναι παρόντες. Οι ποσότητες χλωριούχου αργύρου που ανακτώνται από το αλμυρό νερό γενικά, δεν είναι εκτεταμένες.

Σε τοποθεσίες όπου οι συνθήκες εναλλάσσονται μεταξύ αερόβιων και αναερόβιων, συνδυασμοί όλων των προϊόντων διάβρωσης Ag είναι πιθανό να υπάρχουν. Στην περίπτωση των σχετικά καθαρών αντικειμένων, θα κυριαρχούν Ag_2S και AgCl .

Στην περίπτωση όμως των κραμάτων με βάση τον άργυρο και με σημαντικές ποσότητες χαλκού, ο χαλκός διαβρώνεται με τις μορφές του οξειδίου του χαλκού, του ανθρακικού χαλκού, και του χλωριούχου χαλκού και το αντικείμενο πρέπει να αντιμετωπίζονται σαν να ήταν από χαλκό.[20]

4.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Η διάβρωση του αργύρου στην ατμόσφαιρα πραγματοποιείται μόνο με την παρουσία υγρασίας. Η ποσότητα της υγρασίας που απορροφάται στην επιφάνεια του αργύρου και δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα οξειδίου, εξαρτάται από την σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας (σε περιβάλλοντα με χαμηλότερη υγρασία η ποσότητα του προσροφούμενου νερού θα είναι μικρότερη). Η απορρόφηση ατμών νερού από την επιφάνεια του αργύρου εξαρτάται και από την θερμοκρασία όπως φαίνεται στο *Γράφημα 4.1*. [6],[11]



Γράφημα 4.1 Η απορρόφηση ατμών νερού στον άργυρο σε εξάρτηση από την θερμοκρασία $P/P_0 = 0.4$, 0.6 και 1.0

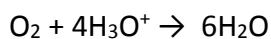
Ο άργυρος δεν επηρεάζεται αισθητά από ξηρό ή υγρό περιβάλλον που όμως είναι απελευθερωμένο από οζονούχες, αλογονούχες, αμμωνιούχες και θειούχες ενώσεις. Η έκταση της αμαύρωσης εξαρτάται επίσης από την θερμοκρασία και το pH στις συνθήκες διατήρησης.

Τα αέρια τα οποία παίρνουν μέρος στην ατμοσφαιρική διάβρωση του αργύρου σε εσωτερικούς χώρους είναι O_2 , O_3 , H_2O_2 , H_2S , COS , SO_2 , HCl , Cl_2 , NH_3 , NO_2 , HNO_3 , CO_2 , HCHO , HCOOH και CH_3COOH . Ειδικότερα το COS παίζει σημαντικό ρόλο στην επιτάχυνση της αμαύρωσης ενώ έχει παρατηρηθεί ότι η ατμοσφαιρική διάβρωση από COS ή H_2S εξαρτάται κατά πολύ από την σχετική υγρασία του αέρα. Όπως προαναφέρθηκε, όσο πιο υγρός είναι ο αέρας τόσο πιο γρήγορα συμβαίνει η διάβρωση, αφού τα στρώματα H_2O παρέχουν το μέσο για να απορροφήσει το μέταλλο τα αέρια που θα το μαυρίσουν.

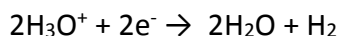
Το βήμα οξείδωσης για την διάλυση του αργύρου αποτυπώνεται από την σχέση:



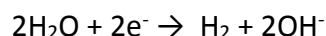
Αυτή η αντίδραση ισορροπείται σε όξινο περιβάλλον:



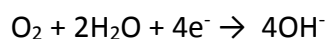
και



Ενώ σε ουδέτερο περιβάλλον, που είναι μάλλον μια σπάνια περίπτωση για την έκθεση του αργύρου στην ατμόσφαιρα :



και



Αφού η σύνηθες χρήση του αργύρου παρατηρείται κυρίως σε εσωτερικά περιβάλλοντα, τυπικές συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που είναι παρόντα σε τέτοια περιβάλλοντα λαμβάνονται για να προσδιορισθεί η πιθανή απόθεση και συγκέντρωση των προϊόντων διάβρωσης σε λεπτά στρώματα στην επιφάνεια του αργύρου.

Στην τέταρτη στήλη του Πίνακα 4.1 παρατηρούμε κάποιες ενδιαφέρουσες πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις κάποιων αερίων στο λεπτό στρώμα που δημιουργείται στην επιφάνεια τον αργύρου. Ενώσεις του θείου και τον χλωρίου έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις αφού μετά την ισορροπία που δημιουργείται διαλύονται στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα με την άφθονη παρουσία O_2 ενώσεις όπως H_2O_2 , HNO_3 , HCHO και κάποια οργανικά οξέα παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 4.1

Species	Typical indoor Conc. (ppb) ^b	H ^c	Equil. soln. Conc. (μM) ^d	v_{dep} (cm/s)	Dep. rate, ng/(cm ² · s)
O ₂	2.1 (8)	1.7 (-3)	3.6 (2)	—	—
O ₃	18	1.8 (-2)	3.2 (-4)	0.036	1.3 (-3)
H ₂ O ₂	5	2.4 (5)	1.2 (3)	0.07	5.0 (-4)
H ₂ S	0.3	1.5 (-1)	4.5 (-5)	0.03	1.3 (-5)
COS	0.6	3.7 (-2)	2.2 (-5)	0.01	1.5 (-5)
SO ₂	30	1.4	4.2 (-2)	0.05	4.0 (-3)
HCl	0.4	2.0 (1)	8.0 (-3)	0.04	2.4 (-5)
Cl ₂	0	6.2 (-2)	0	—	—
NH ₃	10	1.0 (1)	1.0 (-1)	0.05	3.5 (-4)
NO ₂	4	7.0 (-3)	2.8 (-5)	0.006	4.6 (-5)
HNO ₃	3	9.1 (4)	2.7 (2)	0.07	5.5 (-4)
CO ₂	6.0 (5)	3.4 (-2)	2.0 (1)	—	—
HCHO	10	1.4 (4)	1.4 (2)	0.005	6.3 (-5)
HCOOH	20	3.7 (3)	7.4 (1)	0.006	2.3 (-4)
CH ₃ COOH	20	8.8 (3)	8.8 (1)	0.005	2.5 (-4)

^a The notation 2.1 (8) indicates 2.1×10^8 .

^b ppb = parts per billion by volume.

^c Henry's law constant, M/atm.

^d The expected solution concentration at equilibrium is the product of the typical indoor concentration and Henry's law solubility.

Σε εσωτερικά περιβάλλοντα επιπροσθέτως με την εναπόθεση αερίων στην επιφάνεια τον αργύρου, πραγματοποιείται και εναπόθεση ιόντων, όπως ανιόντα Cl^- , SO_4^{2-} και NO_3^- . Επίσης παρόντες είναι σε μικρές ποσότητες οργανικές ενώσεις και H_2S . Όταν η εξωτερική επιφάνεια τον αργύρου είναι υγρή, η εναπόθεση μορίων αυξάνεται. Με την αύξηση της υγρασίας αυξάνονται και οι συγκεντρώσεις αλάτων όπως το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Σε αντίθεση με τα αέρια, όπου μετά την επίτευξη ισορροπίας, επιπλέον εναπόθεση δεν συμβαίνει, αφού διαλύονται στην ατμόσφαιρα, η εναπόθεση μορίων και ιόντων στην επιφάνεια τον αργύρου μπορεί να συνεχιστεί.

Λαμβάνοντας τυπικές συγκεντρώσεις ιόντων σε εσωτερικά περιβάλλοντα, προσδιορίζονται πιθανές εναποθέσεις και συγκεντρώσεις στην επιφάνεια τον αργύρου για τα ανιόντα Cl^- , SO_4^{2-} και NO_3^- . Τυπικές τιμές και εκτιμώμενες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 που ακολουθεί [30]:

Πίνακα 4.2

**Rates of deposition to surfaces
of inorganic ions in indoor atmospheric particles.**

Species	Fine particle Conc. (ng/m ³)	v_{dep} (cm/s)	Coarse particle Conc. (ng/cm ³)	v_{dep} (cm/s)	Dep. rate (ng/(cm ² · s))
Cl^-	4	0.005	4	0.2	1.0 (-6)
SO_4^{2-}	720	0.005	25	0.2	8.6 (-6)
NO_3^-	12	0.08	14	0.2	3.8 (-6)

Concentration and deposition data

The deposition rate is computed by adding the products of the concentrations and deposition velocities for the fine and coarse particle ions.

4.4 ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

Σε πρώτο στάδιο οι μελέτες για την ατμοσφαιρική διάβρωση του αργύρου έγιναν για να προσδιορισθούν τα πιθανά προϊόντα διάβρωσης. Ιόντα ή μόρια που ανιχνεύθηκαν ή θεωρήθηκαν ως πιθανοί συμμετέχοντες στον μηχανισμό διάβρωσης, μελετήθηκαν και για πιθανά συστατικά ορυκτών του αργύρου. Για κάποιες από τις ενώσεις αυτές δεν ήταν γνωστό ότι δημιουργούνται φυσικά μέσα από γεωχημικές διαδικασίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3 [30]:

Πίνακας 4.3

Silver-containing minerals and other crystalline substances with possible relevance to the corrosion of silver.

Substance ¹	Hey index no. ²	Crystal system	Formula	K_{sp} ³	Detection ⁴
Metal Oxides:					
Silver	1.3	cub.	Ag		
Silver oxide	c	mon.	Ag ₂ O		
Silver oxide	c	cub.	Ag ₂ O	2.6×10^{-8}	(26, 46t)
Sulfides, Sulfite, and Sulfates:					
Acanthite	3.2.1	mon.	Ag ₂ S	6.0×10^{-36}	(6, 8, 26, 39t, 46)
Argentite	3.2.1	cub.	Ag ₂ S		
Silver sulfite	c	mon.	Ag ₂ SO ₃	1.5×10^{-11}	(46t)
Silver sulfate	c	orth.	Ag ₂ SO ₄	1.6×10^{-2}	(46t)
Silver (thio)sulfate	c	tet.	Ag ₂ S ₂ O ₃	5.0×10^{-2}	
Chloride and Nitrate:					
Chlorargyrite (cerargyrite)	8.3.1	cub.	AgCl	1.8×10^{-10}	(6, 8, 39t, 46t)
Silver nitrate	c	orth.	AgNO ₃	1.6×10^{-1}	(39t, 46t)
Carbonates and Organics:					
Silver carbonate	c	mon.	α -Ag ₂ CO ₃	8.1×10^{-12}	
Silver carbonate	c	hex.	β -Ag ₂ CO ₃		
Silver carbonate	c	hex.	γ -Ag ₂ CO ₃		
Silver acetate	c	—	AgCO ₂ CH ₃	4.4×10^{-3}	
Silver formate	c	mon.	AgCO ₂ H	3.5×10^{-11}	
Silver oxalate	c	—	Ag ₂ (COO) ₂		

¹ This table was compiled by collating reasonably well-characterized entries

² Hey

³ Indicates that compound has not been reported as a mineral or that Hey index number has not been published.

⁴ Solubility products

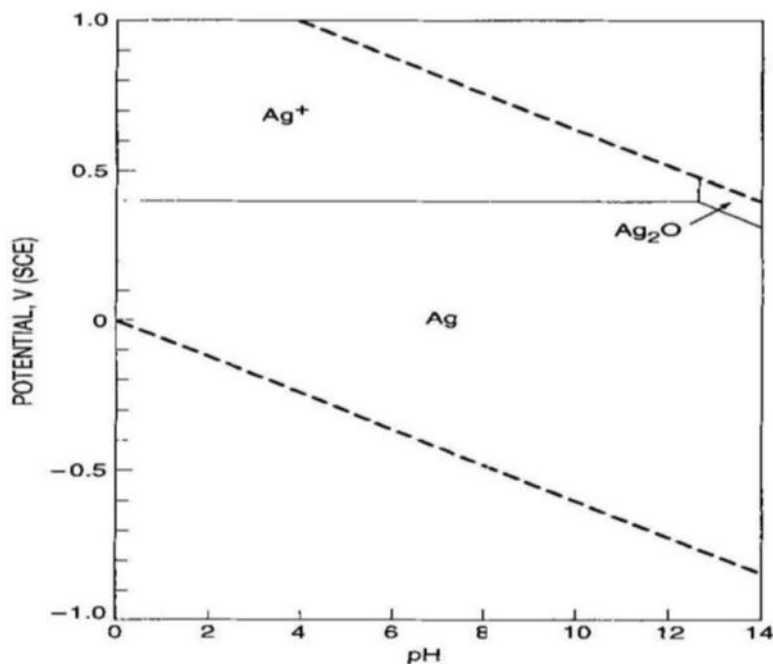
⁵ All detections refer to indoor exposures, as described further in the cited references. A "t" following the reference number indicates that the anion was found in the silver corrosion layer but the presence of the specific crystalline silver mineral was not confirmed.

Στα κράματα του αργύρου δημιουργούνται προϊόντα διάβρωσης από τα πωδραστικά μεταλλικά συστατικά του κράματος. Στην περίπτωση του 90Ag/10Cu το κύριο προϊόν διάβρωσης είναι το Cu₂S. Όταν ο άργυρος σχηματίζει κράματα με τον χρυσό το κύριο προϊόν διάβρωσης είναι το Ag₂S. Το στρώμα προϊόντων διάβρωσης στα κράματα AgZn περιέχει Ag₂S, ZnO και ZnS. Στα κράματα Ag/Pd εμφανίζονται στα προϊόντα διάβρωση Ag₂S σε περιβάλλοντα πλούσια σε θείο και PdCl₂ ή AgCl σε περιβάλλοντα πλούσια σε χλώριο.

Το γεγονός ότι ο άργυρος είναι ένα ευγενές μέταλλο φαίνεται και στο διάγραμμα ισορροπίας δυναμικού- pH για το σύστημα Ag-H₂O στους 25°C και συγκέντρωσης Ag 1μM που ακολουθεί.

Αντίθετα με πολλά μέταλλα ο άργυρος χωρίς την παρουσία υγρασίας δεν σχηματίζει κάποιο οξειδίο στην επιφάνειά του στις συνήθεις θερμοκρασίες και πιέσεις. Σε συνθήκες υγρασίας το Ag₂O είναι σταθερό μόνο σε μια μικρή περιοχή του διαγράμματος σε υψηλές τιμές pH και με την παρουσία ισχυρών οξειδωτικών ουσιών.

Το άφθονο CO₂ που υπάρχει στην ατμόσφαιρα διαλύεται στο υδρόφιλο λεπτό στρώμα στην επιφάνεια τον αργύρου δημιουργώντας έτσι ασθενείς όξινες συνθήκες.



Potential-pH equilibrium diagram for the system Ag-H₂O at 25°C, computed for a dissolved silver concentration of 1 μM. The dashed lines indicate the limiting conditions within which water is stable

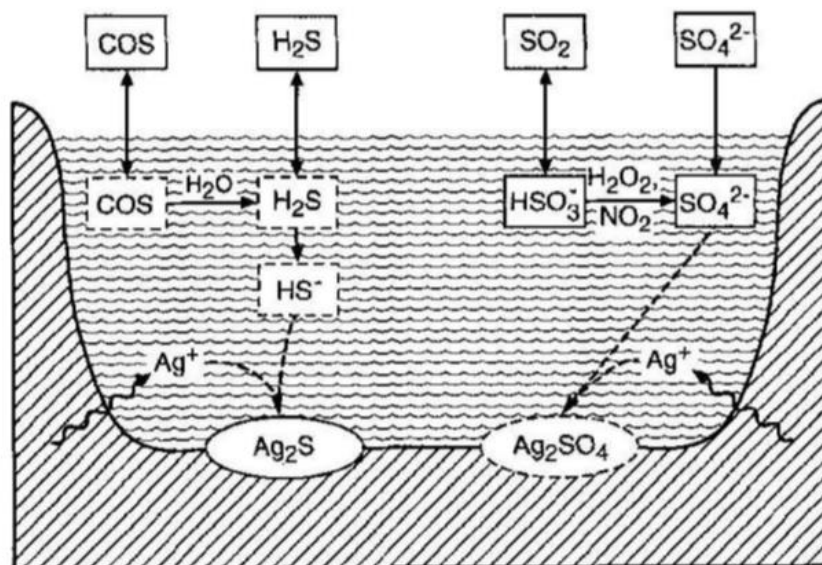
Γράφημα 4.2 Διάγραμμα ισορροπίας δυναμικού - pH

Το Ag₂O είναι διαλυτό, εντούτοις κρυσταλλικό Ag₂O εμφανίζεται μόνο σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα. [6],[30]

❖ Ενώσεις του θείου (S)

Αφού το κύριο προϊόν διάβρωσης που εμφανίζεται στο λεπτό στρώμα πάνω από την επιφάνεια του αργύρου είναι ο αργεντίτης (Ag₂S), πολλές εργαστηριακές μελέτες πραγματοποιήθηκαν για να προσδιορίσουν την διαδικασία και την ταχύτητα προσβολής του H₂S στον Ag. Ανάλογες μελέτες έγιναν και για άλλες ενώσεις του θείου όπως COS και οργανικές ενώσεις του θείου. Από αυτές τις ενώσεις H₂S και COS έχουν κατά περιπτώσεις ανιχνευθεί σε εσωτερικά περιβάλλοντα. Αντίθετα οι οργανικές ενώσεις του θείου δεν έχουν παρατηρηθεί σε εσωτερικά περιβάλλοντα όμως μπορούν να εμφανισθούν αν υπάρχει κοντά ισχυρή παρουσία στο εξωτερικό περιβάλλον. Η διάβρωση του αργύρου σε αυτά τα πειράματα μετρήθηκε με διαφορετικές μεθόδους όπως για παράδειγμα με την μέτρηση των βάρους που αυξήθηκε κατά την εξέλιξη της διάβρωσης ή και από την μέτρηση του πάχους του στρώματος των προϊόντων της διάβρωσης στην επιφάνεια του αργύρου. Κάποιες από τις πιθανές αντιδράσεις διάβρωσης για τις ενώσεις του θείου παρουσιάζονται στην *Εικόνα 4.2*.

Ο σχηματισμός ενώσεων του αργύρου με το θείο σχετίζονται με την παρουσία ενώσεων του θείου στα εσωτερικά περιβάλλοντα. [6],[30]



Εικόνα 4.2 Αντιδράσεις διάβρωσης για τις ενώσεις του θείου

Παρατηρώντας την σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας ατμοσφαιρικής διάβρωσης τον αργύρου, η ατμόσφαιρα είναι στην κορυφή τον σχήματος, ενώ ένα στρώμα νερού βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια του διαβρωμένου μετάλλου. Οι κυματιστές γραμμές δείχνουν ότι ιόντα Ag^+ διαχέονται στο υδατινό διάλυμα από την επιφάνεια τον αργύρου. Οι ενώσεις που βρίσκονται στα παραλληλόγραμμα κουτιά είναι συστατικές του διαλύματος, ενώ αυτές στα οβάλ κουτιά είναι ιζήματα. Τα κουτιά παραλληλόγραμμα και οβάλ με διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις ενώσεις που δεν έχουν επιβεβαιωθεί στα εργαστηριακά πειράματα. Αντίθετα η διαδικασία διάβρωσης που έχει επιβεβαιωθεί εργαστηριακά παρουσιάζεται με τα βέλη συνεχούς γραμμής, ενώ με διακεκομμένα βέλη εμφανίζεται η διαδικασία διάβρωσης που ο μηχανισμός της παραμένει ανεπιβεβαίωτος.

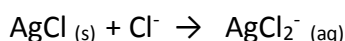
Έχει επιβεβαιωθεί ότι ο άργυρος είναι περισσότερο ευάλωτος στην παρουσία H_2S και COS και λιγότερο στην παρουσία SO_2 . Το Ag_2SO_4 μπορεί να σχηματιστεί μετά από επαφή με SO_2 σε περιβάλλον με υγρασία αλλά με συγκεντρώσεις SO_2 δυο με τρεις φορές μεγαλύτερες απ' ό τι σε συνήθη περιβάλλοντα.

❖ Ενώσεις του χλωρίου (Cl)

Στις περισσότερες εργαστηριακές μελέτες που έχουν γίνει για την διάβρωση του αργύρου με ενώσεις του χλωρίου, χρησιμοποιήθηκε Cl₂ παρά το γεγονός ότι το αέριο Cl₂ σχεδόν δεν συναντάται στην ατμόσφαιρα. Πάντως οι ερευνητές συμφωνούν ότι ο άργυρος είναι ευάλωτος στην παρουσία μοριακού χλωρίου.

Κάποιες μελέτες με HCl, ένα σύνηθες αέριο της ατμόσφαιρας, έδειξαν ότι ο άργυρος έχει μια μέτρια ευαισθησία σε αέριο HCl, παρουσία υγρασίας. Το ίδιο ισχύει και για τα κράματα Ag/Pd

Μόλις το χλώριο εισέλθει στο υδρόφιλο στρώμα στην επιφάνεια του αργύρου, είτε μέσω του αερίου HCl είτε μέσα από την εναπόθεση άλλων αερίων που περιέχουν χλώριο, μπορεί να σχηματιστεί ένα στερεό προϊόν από την υγροποίηση του AgCl. Εναλλακτικά το ιόν Cl⁻ μπορεί να απορροφηθεί στην επιφάνεια του αργύρου και να σχηματίσει AgCl₂⁻ με την εξάτμιση του υδρόφιλου στρώματος :



❖ Ενώσεις του αζώτου (N)

Έχει ανιχνευθεί AgNO₃ στο στρώμα προϊόντων διάβρωσης του αργύρου, αν και υπάρχει μια αβεβαιότητα για το αν προέρχεται από ιόντα NO₃⁻ ή NO₂⁻. Η μόνη σημαντική πηγή στην ατμόσφαιρα για τα δυο αυτά ιόντα είναι το NO₂, το οποίο όμως είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερά και σε εργαστηριακά πειράματα έχει δείξει αδρανές ως προς τον άργυρο. Το νιτρικό οξύ (HNO₃) είναι η κύρια αέρια μορφή που διαλύεται στο υδρόφιλο στρώμα ενώ ιόντα NO₃⁻ εισέρχονται στο διάλυμα και από άλλες ενώσεις. Έτσι η συγκέντρωση ιόντων NO₃⁻ προερχόμενα κυρίως από αέριο HNO₃ θα είναι μεγαλύτερη όταν στην επιφάνεια του αργύρου υπάρχει υγρασία.

Κάποιες εργαστηριακές μελέτες ασχολήθηκαν με την επίδραση σε διάβρωση του NO₂ στον άργυρο και οι περισσότερες έδειξαν ότι η έκθεση Ag σε NO₂ δεν αποτελεί διαβρωτικό παράγοντα. Σε κάποια άλλη μελέτη χρησιμοποιήθηκε αέρια αμμωνία (NH₃) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο άργυρος διαβρώνεται ελαφρά παρουσία αέριας αμμωνίας

❖ Οργανικές ενώσεις

Η επίδραση των οργανικών ενώσεων στην διάβρωση του αργύρου δεν έχει μελετηθεί εκτενώς, παρά το γεγονός ότι κατασκευαστικά υλικά και αντικείμενα σε εσωτερικούς χώρους παράγουν υψηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων, αρωματικών ενώσεων, αλογονανθράκων, αλδεϊδών και άλλων οργανικών ενώσεων.

Ο άργυρος γενικά δεν είναι ευαίσθητος στην παρουσία οργανικών οξέων και δεν έχει αναφερθεί κάποια αλληλεπίδραση με τις συνήθεις σε εσωτερικά περιβάλλοντα οργανικές ενώσεις

❖ Φωτοδιάβρωση

Πολλά κρυσταλλικά υλικά απορροφούν το φως και η ενέργεια αυτή που απορροφάται οδηγεί σε χημικές αντιδράσεις που αλλιώς δεν θα γινόντουσαν. Στην περίπτωση του αργύρου και των προϊόντων διάβρωσης του είναι πιθανό το φαινόμενο αυτό να συνεισφέρει στην συνολική διάβρωση.

Η απορρόφηση του φωτός από τον μεταλλικό άργυρο συμβαίνει στην περιοχή των 4 eV παράλληλα με μήκος κύματος περίπου 320 nm, κάτω από τα όρια της συνήθεις εσωτερικού περιβάλλοντος ακτινοβολίας. Για τον Ag₂S το φάσμα απορρόφησης είναι σημαντικά μεγαλύτερο, καλύπτοντας πεδία ακτινοβολιών και σε εσωτερικά και σε εξωτερικά περιβάλλοντα. Στην περίπτωση του AgCl τα όρια απορρόφησης είναι περίπου στα 440 nm αν και ουσιαστικά σημαντική απορρόφηση συμβαίνει μετά τα 380 nm.

Αρκετές μελέτες έδειξαν ότι τα αποτελέσματα της φωτοδιάβρωσης είναι ουσιαστικά: Η ακτινοβολία αυξάνει κατά 10°/ο την διάβρωση Ag σε διάλυμα K₂S₂O₈. Η διάβρωση του αργύρου από ιώδιο και ιωδιούχες ενώσεις αυξάνεται από την απορρόφηση φωτός στο στρώμα ιωδιούχου αργύρου (AgI) που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αργύρου. Η διάβρωση του αργύρου από ενώσεις του θείου τριπλασιάστηκε σε εργαστηριακά πειράματα ακτινοβολίας στο φως, ενώ η διάβρωση από οργανικές ενώσεις του θείου αυξάνεται με την έκθεση στο φως για μήκη κύματος μικρότερα των 390 nm.

4.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

Οι ρυθμοί διάβρωσης του αργύρου σε ατμοσφαιρική έκθεση δεν έχουν μελετηθεί ενδελεχώς. Κάποια διαθέσιμα στοιχεία παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί και αναφέρονται στην αύξηση βάρους που προκλήθηκε από την διαδικασία διάβρωσης [31] :

Πίνακας 4.4

Atmospheric corrosion rates for silver.

Locale	Number of sites	Median value (ng/(cm ² · hr))	Range (ng/(cm ² · hr))
Indoor	57	310	5-730
Marine	1	97	—
Urban	11	82	67-192
Industrial	4	410	80-1270

Για αστικά βιομηχανικά και θαλάσσια περιβάλλοντα οι ρυθμοί διάβρωσης του αργύρου είναι συγκρίσιμοι με αυτούς του αλουμινίου και του σιδήρου μικρότεροι με αυτούς του ψευδαργύρου ενώ είναι σημαντικά μικρότεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς διάβρωσης του χάλυβα. Σε εσωτερικά περιβάλλοντα επιτυγχάνονται μικρότεροι ρυθμοί διάβρωσης όταν υπάρχει έλεγχος της υγρασίας και φιλτράρισμα του αέρα. Πάντως τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα δείχνουν ότι η διάβρωση του αργύρου πραγματοποιείται ταχύτερα σε εσωτερικά περιβάλλοντα από ότι σε εξωτερικά με μόνη εξαίρεση το έντονα βιομηχανικό περιβάλλον. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με την συνήθη συμπεριφορά όλων των άλλων μετάλλων των οποίων οι ρυθμοί διάβρωσης έχουν προσδιοριστεί και είναι μεγαλύτεροι σε εξωτερικά περιβάλλοντα.

Ο άργυρος όταν διαβρώνεται δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα το οποίο συνήθως δεν είναι ομοιόμορφο. Οι εργαστηριακές μελέτες έδειξαν την ύπαρξη βελονισμών ή και ρωγμών στα στρώματα αυτά των προϊόντων διάβρωσης. Όταν προϊόν διάβρωσης είναι ο Ag_2S κάποιες φορές το στρώμα αποκολλείται από την επιφάνεια του αργύρου και κάποιες φορές όχι.

Αντίθετα με τα πειράματα στο εργαστήριο, στην έκθεση του αργύρου σε εσωτερικά περιβάλλοντα το στρώμα των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζεται προσκολλείται καλά στην επιφάνεια του αργύρου.[31]

4.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα συνήθη περιβάλλοντα ο άργυρος σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα με προϊόντα διάβρωσης αποτελούμενο κυρίως από Ag_2S ή και $AgCl$ σε περιβάλλοντα με υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου.

Τα κράματα του αργύρου συμπεριφέρονται όπως το ίδιο το μέταλλο, εκτός αν κάποιο συστατικό του κράματος είναι πιο δραστικό από τον άργυρο. Αντίθετα με πολλά άλλα μέταλλα στο στρώμα των προϊόντων διάβρωσης του αργύρου δεν περιέχονται ιόντα όπως τα CO_3^- , SO_4^{2-} και NO_3^- . Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των διαφόρων ενώσεων μαζί με την διαλυτότητα τους εξηγούν την παρουσία ή την απουσία τους από τα προϊόντα διάβρωσης.

Αν και οι τυπικές συγκεντρώσεις των στοιχείων ή ενώσεων που προκαλούν διάβρωση στον άργυρο είναι χαμηλές στα περισσότερα περιβάλλοντα, είναι επαρκείς για να ξεκινήσουν τον σχηματισμό του λεπτού στρώματος (film) πάνω στην επιφάνεια του αργύρου, δηλαδή να ξεκινήσουν την διαδικασία διάβρωσης.

Συνεπώς η προστασία και η συχνή συντήρηση της εξωτερικής επιφάνειας του αργύρου είναι επιβεβλημένες ώστε να περιορισθεί η υποβάθμιση και καταστροφή της επιφάνειας του μετάλλου.

{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5}

ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

Όπως είναι λοιπόν κατανοητό, για την προστασία του άργυρου, πριν φτάσουμε στο στάδιο του καθαρισμού, είναι αναγκαία η σωστή αποθήκευση. Έτσι στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν οι μέθοδοι αποθήκευσης και συντήρησης του αργύρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κυριότερες πηγές H_2S στην ατμόσφαιρα είναι γεωθερμικές και βιογενετικές. Παρόλα αυτά είναι οι ανθρωπογενετικές πηγές που προκαλούν την περισσότερη ανησυχία εξαιτίας της φθοροποιής επίδρασης του H_2S στην ποιότητα του αέρα αλλά και στα ασημένια τεχνουργήματα. Στα μουσεία, H_2S παράγεται από μεταβολικές διεργασίες γαστροεντερικής φύσης από τους επισκέπτες και κυμαίνεται από 0.15-0.6 ppb.

Από πλευράς καλαισθησίας, το πρώτο κιτρίνισμα στα ασημικά των μουσείων θα έπρεπε να είναι ανεπίτρεπτο. Το πρώτο ελαφρύ κιτρίνισμα αντιστοιχεί σε στρώμα Ag_2S πάχους περίπου 250 Å στην επιφάνεια του αργύρου.



Εικόνα 5.1

Έχει αναφερθεί ότι η αμαύρωση των ασημένιων εκθεμάτων σε ένα μουσείο θα έπρεπε να γίνεται εμφανής έπειτα από 5 χρόνια έκθεσής του, όταν η ατμόσφαιρα είναι καθαρή από COS αλλά έπειτα από 2 χρόνια όταν συνδυάζονται H_2S και COS. Τα ποσοστά αντίδρασης στην αμαύρωση αργύρου φαίνεται να είναι παρόμοια και για H_2S και COS. Όμως σε ένα μουσειακό

περιβάλλον η συγκέντρωση COS είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή του H_2S και γι' αυτό τον λόγω το COS τελικά προκαλεί μεγαλύτερη διάβρωση στα εκθέματα. Για να προστατευτούν τα εκθέματα αυτά για αρκετά χρόνια, η συγκέντρωση H_2S πρέπει να διατηρείται στο εξαιρετικά χαμηλό όριο των 2 ng/m³.

Η αμαύρωση αργύρου είναι εύκολο να αφαιρεθεί στα πρώτα στάδια της, αλλά πολύ πιο δύσκολο όταν φτάσει στα τελευταία 'μαύρα στάδια', γι' αυτό τον λόγω συνίσταται συχνός και ελαφρύς καθαρισμός έναντι του ολικού καθαρισμού όταν η αμαύρωση προχωρήσει πολύ.

Η ηθική της συντήρησης και αποθήκευσης των μεταλλικών τεχνημάτων προϋποθέτει την διατήρηση της αρχικής τους αισθητικής, δηλαδή οποιαδήποτε επεξεργασία δεν θα πρέπει να παραποιήσει ή να επηρεάσει την ακεραιότητα του υλικού, ή να απομακρύνει κάποιο υλικό από το τεχνούργημα. Επίσης σε περίπτωση αποκατάστασης ή αναστύλωσης, τα τροποποιημένα τμήματα θα πρέπει να είναι αναγνωρίσιμα και ευανάγνωστα.

5.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ

Όπως είναι λοιπόν κατανοητό, για την προστασία του άργυρου, πριν φτάσουμε στο στάδιο του καθαρισμού, είναι αναγκαία η σωστή αποθήκευση. Όταν φυλάσσεται σε κάποιο χώρο, βιτρίνα ή ντουλάπι το οποίο κλείνει αρκετά καλά ώστε να μην επιτρέπει την ανταλλαγή αέρα, προστατεύεται τουλάχιστον από τις θειικές και χλωριούχες ενώσεις που υπάρχουν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Σε περίπτωση που το ντουλάπι είναι φτιαγμένο από ξύλο θα πρέπει οι εσωτερικές επιφάνειες να στραγγίζονται καλά, (συνήθως 2 στρώσεις πολυουρεθάνη με βάση το νερό ενεργούν επαρκώς ως εμπόδιο ενάντια στα οξέα του ξύλου). Τα υπόλοιπα αντικείμενα που αποθηκεύονται μαζί με τον άργυρο, θα πρέπει να είναι και αυτά συμβατά-τα πλαστικά και τα υφάσματα μπορεί να δημιουργήσουν παράγοντες αμαύρωσης, ενώ το γυαλί και η πορσελάνη είναι αναμφίβολα ασφαλείς.

Υπάρχουν κασέλες για την αποθήκευση ασημικών, με επένδυση από ένα ειδικό ύφασμα γνωστό ως silvercloth. Το ύφασμα αυτό είναι εμποτισμένο με μικροσκοπικά σωματίδια αργύρου που απορροφούν 'θυσιαστικά' θειικές ενώσεις και είναι διαθέσιμο σε σακουλάκια ή τσάντες σε διάφορα μεγέθη για την αποθήκευση των μεμονωμένων κομματιών, αλλά και σε μεγάλα μεγέθη για την επένδυση εμπορευματοκιβωτίων ή για ολόκληρες προθήκες. Το ύφασμα αυτό συνιστάται προφανώς για την πρόληψη της αμαύρωσης. Ωστόσο, τα ενσωματωμένα σωματίδια Ag θα συσσωρεύσουν τελικά τόσο πολύ θείο που σταδιακά θα καταστούν αναποτελεσματικά, έτσι πρέπει να γνωρίζουμε ότι το silvercloth δεν διαρκεί επ'αόριστον.

Αποθηκεύοντας άργυρος σε πλαστικές σακούλες και κουτιά από χαρτόνι ή λεπτό χαρτί, εκτός αν αναφερόμαστε σε προϊόντα πολύ καλής ποιότητας, κάνουμε περισσότερο κακό παρά καλό, λόγω των διαβρωτικών οξέων και αερίων που απελευθερώνονται από τα κακής ποιότητας χαρτιά και πλαστικά. Όμως, άργυρος τυλιγμένο σε ειδικό χαρτί χωρίς οξέα και τοποθετημένο σε silvercloth ή / και σε σφραγισμένη πλαστική σακούλα πολυαιθυλενίου (π.χ. τύπου Ziploc) είναι καλά προστατευμένο.

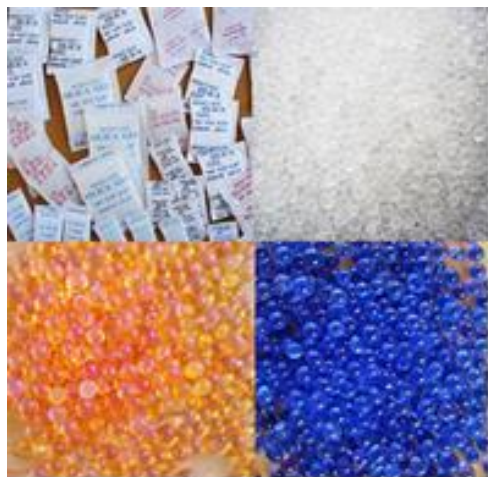
Τα τελευταία χρόνια έχουν εισαχθεί στην αγορά πολλά αντι-διαβρωτικά προϊόντα τα οποία λειτουργούν σαρώνοντας τις ενώσεις του θείου αλλά και άλλους επιβλαβείς ρύπους από τον αέρα. Υπάρχουν τέτοιες ειδικές ταινίες ή μπλοκ που μπορούν να τοποθετηθούν σε ένα καλά σφραγισμένο περίβλημα ή δοχείο αποθήκευσης, έτσι, όπως δηλώνει ο κατασκευαστής, τα ασημικά είναι ασφαλή για περίπου έξι μήνες.



Εικόνα 5.2 Silvercloth



Εικόνα 5.3 Αντι - διαβρωτικές λωρίδες



Εικόνα 5.4 Silica gel σε διάφορα στάδια κορεσμού

Επιπλέον, το διοξείδιο του πυριτίου, πιο γνωστό ως silica gel, αποτελεί το πιο δημοφιλές ξηραντικό από την κυβέρνηση και τη βιομηχανία από τον Β΄ Παγκόσμιο πόλεμο και μετά. Είναι ασφαλές προς χρήση ακόμη και με τα πιο ευαίσθητα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των τροφίμων και την ιατρικών φαρμάκων-το έχουμε όλοι δει να περιέχεται σε εκείνα τα μικροσκοπικά πακέτα μέσα σε μπουκάλια χαπιών ή κουτιά παπουτσιών για προστασία από την υγρασία. Όσον αφορά τον Ag, εμποδίζει την αμαύρωση και τη διάβρωση του απορροφώντας το H₂O της ατμόσφαιρας

μέσα από κλειστούς χώρους. Παρά το όνομά του, το silica gel δεν συναντάται σε μορφή γέλης, αλλά με τη μορφή χημικά αδρανών τεχνητών κόκκων που περιέχουν χιλιάδες μικροσκοπικές ρωγμές οι οποίες απορροφούν πάνω τους την υγρασία από τον αέρα μέσω της επιφάνειας απορρόφησης. Μια καλή επιλογή του συγκεκριμένου προϊόντος είναι ένα δοχείο που περιέχει διοξείδιο του πυριτίου που μετατρέπεται από μπλε σε ροζ όταν οι κόκκοι είναι πλέον κορεσμένοι με νερό. Το gel επανενεργοποιείται με ξήρανση του κανίστρου σε ένα συμβατικό φούρνο. Η διαδικασία ενεργοποίησης μπορεί να επαναληφθεί επ'αορίστων για μια ασφαλείς διάρκεια ζωής του προϊόντος.

Τέλος, ο καθαρός άργυρος δεν θα πρέπει να αγγίζετε με γυμνά χέρια. Στα μουσεία, κομμάτια από βαμβάκι ή λατέξ γάντια φοριούνται πάντα από το προσωπικό όταν χειρίζεται άργυρος αλλά και άλλα μέταλλα για να αποτραπεί η μεταφορά λιπών και αλάτων από το δέρμα.[30],[31]

{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6}

ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

Στο πρώτο μέρος αυτού του κεφαλαίου παρουσιάζονται οι απλοί μέθοδοι καθαρισμού του αργύρου που χρησιμοποιούν κυρίως ένα πανί γυαλίσματος και διάφορες κρέμες λειαντικές του εμπορίου. Ενώ στο δεύτερο μέρος αναλύονται οι χημικές μέθοδοι καθαρισμού, ένας από τους οποίους είναι και ο γαλβανικός καθαρισμός όπου εφαρμόστηκε και στο πείραμα μας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Δεδομένου ότι τα προϊόντα διάβρωσης του αργύρου είναι σταθερά, η μεταχείριση ασημένιων αντικειμένων είναι πιο εύκολη από ό,τι για άλλα μεταλλικά αντικείμενα, κυρίως από σίδηρο. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ωστόσο, κατά τον καθαρισμό κραμάτων χαλκού, αργύρου που περιέχουν ένα σημαντικό ποσό χαλκού, είναι ο χαλκός και τα προϊόντα διάβρωσής του που μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το τεχνούργημα θα πρέπει να αντιμετωπίζεται ως χαλκός. Πολλές φορές, ο άργυρος μπορεί να καθαρίζεται με αποκλειστικά και μόνο μηχανικές ή χημικές επεξεργασίες και μέσα. Λόγω της ευαισθησίας του αργύρου όμως, η διάβρωση σε αναερόβιες συνθήκες που είναι χαρακτηριστικές του θαλάσσιου περιβάλλοντος, θα χρειαστεί ένας πιο περίπλοκος μηχανισμός καθαρισμού για να επαναφέρει τον διαβρωμένο Ag πίσω στην μεταλλική φάση. Εάν η αναγωγή αποτελεί τον στόχο, μόνο η ηλεκτρολυτική αναγωγή και η αλκαλική διθειονώδες επεξεργασία είναι αποτελεσματικές μέθοδοι. Για αυτό το λόγο οι θεραπείες αυτές χρησιμοποιούνται συχνότερα για την διατήρηση χειροποίητων αντικειμένων από άργυρο που βρέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον. Κάθε μία είναι αποτελεσματική με το δικό της τρόπο, και η απόφαση για το ποιά από τις δυο θα επιλεχτεί, θα πρέπει να βασίζεται στις γνώσεις που διακατέχονται και στον αριθμό των προς καθαρισμό αντικειμένων.

6.2 ΑΠΛΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Όπως προείπαμε, η διάβρωση του αργύρου είναι αρχικά ορατή ως ένα ελαφρύ κιτρίνισμα το οποίο σταδιακά εξελίσσεται σε ένα ιριδίζων μωβ /μαύρο χρώμα. Ο ασφαλέστερος και λιγότερο χρονοβόρος τρόπος καθαρισμού είναι ένα ήπιο καθάρισμα και στέγνωμα σε καθημερινή βάση. [32]

Τα σαπούνια του εμπορίου περιέχουν φωσφορικά άλατα και μπορεί να αφήσουν καφέ λεκέδες, οπότε πρέπει να επιλέγετε ένα ήπιο, χωρίς φωσφορικά απορρυπαντικό. Τα τεχνουργήματα με ξύλινα ή από ελεφαντόδοντο κομμάτια, όπως π.χ. χειρολαβές δεν πρέπει να καθαρίζονται με τον παραπάνω τρόπο καθώς το νερό βλάπτει τα υλικά αυτά. Επάργυρα σκευή δεν πρέπει να βυθίζονται για οποιοδήποτε χρονικό διάστημα στο νερό, γιατί το εσωτερικό μέταλλο θα διαβρωθεί. Μετά το πλύσιμο, ο άργυρος στεγνώνεται με ένα μαλακό, καθαρό πανί. Είναι απαραίτητο να καθαριστεί με αυτό τον τρόπο λίγο πριν από τη στίλβωση, για την εξάλειψη κάθε λιπαρότητας, σκόνης και βρωμιάς από την επιφάνεια. Επιπλέον δεν χρησιμοποιούνται ποτέ λαστιχένια γάντια όταν πλένεται η βερνικώνεται άργυρος γιατί εκπέμπουν θειικές ενώσεις.

Η απομάκρυνση αμαύρωσης περιλαμβάνει γενικά τη χρήση ενός λειαντικού μέσου και γι' αυτό αναφέρεται ως στίλβωση. Ο άργυρος όμως είναι πιο μαλακός από πολλά άλλα μέταλλα, γι' αυτό είναι υψίστης σημασίας η χρήση κατάλληλου λειαντικού, ένα προϊόν που παρασκευάζεται για τον καθαρισμό χαλκού ή ορείχαλκου θα ήταν υπερβολικά ισχυρό για τον άργυρο, θα παραμόρφωνε το μέταλλο και θα άφηνε γρατσουνιές στην επιφάνεια του. Στα μουσεία, σημαντικές συλλογές από άργυρο καθαρίζονται με έναν πολτό από ειδικά λειαντικά, όπως κατακρήμνισμα ανθρακικού ασβεστίου (κιμωλία) και νερό, το οποίο εφαρμόζεται με βαμβάκι ή μαλακό ύφασμα. Αυτή η μέθοδος είναι προτιμότερη επειδή η κιμωλία είναι ένα απαλό λειαντικό, και επειδή αποφεύγει τη χρήση εμπορικών προϊόντων που μπορεί να περιέχουν ανεπιθύμητα συστατικά. Ωστόσο, έχουν γίνει μελέτες στο Καναδικό Ινστιτούτο Συντήρησης (Canadian Conservation Institute) για να καθοριστούν ασφαλή εμπορικά προϊόντα για οικιακή χρήση.

Για άργυρο ελαφρώς μόνο διαβρωμένο, ένα πανί γυαλίσματος είναι καταλληλότερο, καθώς δεν περιέχει υψηλή συγκέντρωση λειαντικών. Μόλις ο άργυρος έχει καθαριστεί από την αμαύρωση, ένα ύφασμα γυαλίσματος μπορεί να χρησιμοποιείται σε τακτική βάση για να διατηρηθεί η επιφάνεια λαμπερή. Τα υφάσματα Birks Silver Polishing Cloth και Hagerty Glove έχουν δοκιμαστεί και συνίστανται.

Για άργυρο ο οποίος έχει αμαυρωθεί σε μεγάλο βαθμό, οι ακόλουθες πάστες καθαρισμού του εμπορίου έχουν δοκιμαστεί και θεωρούνται αποτελεσματικές: Twinkle for Silver, Silvo, LTSP Goddard and LTSF, και Amway. Οποιαδήποτε από αυτά τα προϊόντα μπορεί ανά πάσα στιγμή να αλλάξουν από τον κατασκευαστή χωρίς προειδοποίηση, γι' αυτό απαιτείται μεγάλη προσοχή από τον καταναλωτή. Επιπλέον, θέλει προσοχή γιατί ακόμα και τα πιο απαλά λειαντικά θα αλλοιώσουν και θα γρατζουνίσουν το μέταλλο αν εφαρμοστούν με αρκετή δύναμη, το τέχνασμα με όλα αυτά τα προϊόντα είναι να χρησιμοποιούνται με απαλές κινήσεις. Θα πρέπει επίσης να αποφεύγετε η χρήση προϊόντων που έχουν παλιώσει ή στεγνώσει για τον πολύ καλό λόγο ότι η συγκέντρωση των λειαντικών μπορεί να είναι μεγαλύτερη από το ασφαλές όριο. Μετά τον καθαρισμό, αντιαισθητικά υπόλειμμα στίλβωσης μπορεί να μείνουν στην επιφάνεια, εάν το αντικείμενο δεν έχει πλυθεί προσεκτικά, μια οδοντογλυφίδα η οποία διατηρείται μαλακή με εμβάπτιση σε νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αποσπάσει τα υπόλειμμα αυτά από ρωγμές.

Ειδικά υγρά στα οποία βυθίζεται το άργυρος είναι μια άλλη επιλογή, και παρόλο που ο κίνδυνος του ξυσίματος μειώνεται, δεδομένου ότι δεν περιέχουν λειαντικά, υπάρχει η πιθανότητα να περιέχουν οξέα που δημιουργούν χαρακίες και σκασίματα στο μέταλλο. Θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με μεγάλη προσοχή. Αρχικά, αν ένα αντικείμενο παραμείνει στο υγρό για αρκετή ώρα, θα καθαριστεί υπερβολικά και τελικά θα αλλοιωθεί. Επίσης, χημικές ουσίες που διαρρέουν στο κοίλα σημεία ή στις λαβές μπορούν να δημιουργήσουν πρόβλημα δεδομένου ότι θα εξακολουθούν να δρουν μέσα στο αντικείμενο που καθαρίζεται. Επιπλέον, τα οξέα αυτά είναι επιβλαβή για τα ξύλινα και από ελεφαντόδοντο κομμάτια, όπως και για κάποια άλλα μέταλλα.

Είναι πιο συνετό να ρίχνουμε λίγο υγρό πάνω σε ένα κομμάτι ύφασμα , να καθαρίζουμε έτσι τον άργυρο και ύστερα να τον ξεπλένουμε με άφθονο νερό, από ότι να τον βυθίζεται ολόκληρο στον ειδικό αυτό υγρό.

Οι συχνές εμβυθίσεις μπορεί να αφήσουν ένα κιτρίνισμα στο ασημικό σκεύος μετά τον καθαρισμό. Ενα ειδικό πανί γυαλίσματος ασημιού είναι επαρκείς για την εξάλειψη του χρωματισμού αυτού. Τα προϊόντα Hagerty Dip και SD Goddard δοκιμάστηκαν και θεωρούνται μέτρια, τελικά όμως, τα γυαλιστικά προτιμώνται.

Είναι δύσκολο να προταθεί έναν τρόπο για τον καθαρισμό της αμαύρωσης από επάργυρα αντικείμενα (silverplate) όπου η επιμετάλλωση από Ag είναι λεπτή ή αραιά εφαρμοσμένη. Η παραμικρή απώλεια του αργύρου θα φανερώσει το από μέσα μέταλλο της βάσης σε διάφορα σημεία τα οποία θα εμφανίζονται ως σκοτεινά και θαμπά μπαλώματα στην επιφάνεια του αντικειμένου. Πιθανώς μια γρήγορη στίλβωση με ειδικό πανί ή ένα σύντομο σκούπισμα με υγρό καθαρισμού αργύρου είναι η ασφαλέστερη επιλογή για σκευή επιμεταλλωμένα με Ag. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται σε ορισμένα ασημένα αντικείμενα που έχουν επιχρυσωμένα κομμάτια ή περιοχές. Αυτό το λεπτό στρώμα χρυσού είναι πολύ ευάλωτο στα λειαντικά, έτσι οι περιοχές αυτές θα πρέπει να αποφεύγονται εντελώς κατά την διάρκεια της στίλβωσης. Η εκτεταμένη χρήση λειαντικών σε άργυρο τύπου Sterling μπορεί επίσης να δημιουργήσει σταδιακά στην επιφάνειά του σημάδια τύπου firescale (ή firestain-οξείδιο του χαλκού), τα οποία φαίνονται ως μαύρα στίγματα και είναι αποτέλεσμα υποπροϊόντων της διαδικασίας κατασκευής. Είναι λάθος να συμπεράνουμε ότι τα σημάδια αυτά είναι αμαύρωση, ή ότι το εν λόγω σκεύος είναι απλώς επάργυρο. Η εμφάνιση firescale είναι εγγενής διαδικασία του Ag, και οι επανειλημμένες προσπάθειες αφαίρεσης τους θα κάνουν τα πράγματα χειρότερα.[32]



Εικόνα 6.1 Σημάδι τύπου *firescale* (CuO) πάνω σε Ag-Sterling

Όποιο και αν είναι το προϊόν που θα επιλεγεί για τον καθαρισμό του αργύρου , δεν πρέπει να γίνει προσπάθεια αφαίρεσης όλης της αμαύρωσης. Πολλές φορές υπάρχει επίτηδες σε διακοσμητικές περιοχές και έχει ως στόχο να ενισχύσει την υφή και να συμβάλλει στην αισθητική εμφάνιση του αντικειμένου. Τα ασημένια σκεύη θα διατηρήσουν την αξία και την ομορφιά τους αν παίρνουμε πάντα τα κατάλληλα μέτρα για την πρόληψη της αμαύρωσης , και τον καθαρισμό της όταν αυτός είναι απαραίτητος.

6.3 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Ανεξάρτητα από ποιά διαβρωτικά προϊόντα σχηματίζονται, είναι όλα σταθερά και δεν λαμβάνουν μέρος σε οποιαδήποτε περαιτέρω αντίδραση με τον υπόλοιπο άργυρο. Στην πραγματικότητα, η διάβρωση σε στρώματα παρέχει στο μέταλλο κάποιο βαθμό προστασίας από οποιαδήποτε περαιτέρω διάβρωση. Επίσης, συχνά παρέχει μια καλαίσθητη πατίνα, η οποία είναι συχνά επιθυμητή και δημιουργείται και διατηρείται σκόπιμα. Οι μόνοι λόγοι για να μπούμε στην διαδικασία καθαρισμού του αργύρου είναι η αφαίρεση των παραμορφωτικών μαύρων στρωμάτων για να αποκαλυφθούν λεπτομέρειες, για καθαρά αισθητικούς λόγους, για τη μείωση των ορυκτών προϊόντων (mineral products) της μεταλλικής σύστασης, καθώς και η εξάλειψη των χλωριούχων αλάτων από τον χαλκό, εάν πρόκειται για κράμα με βάση τον άργυρο.

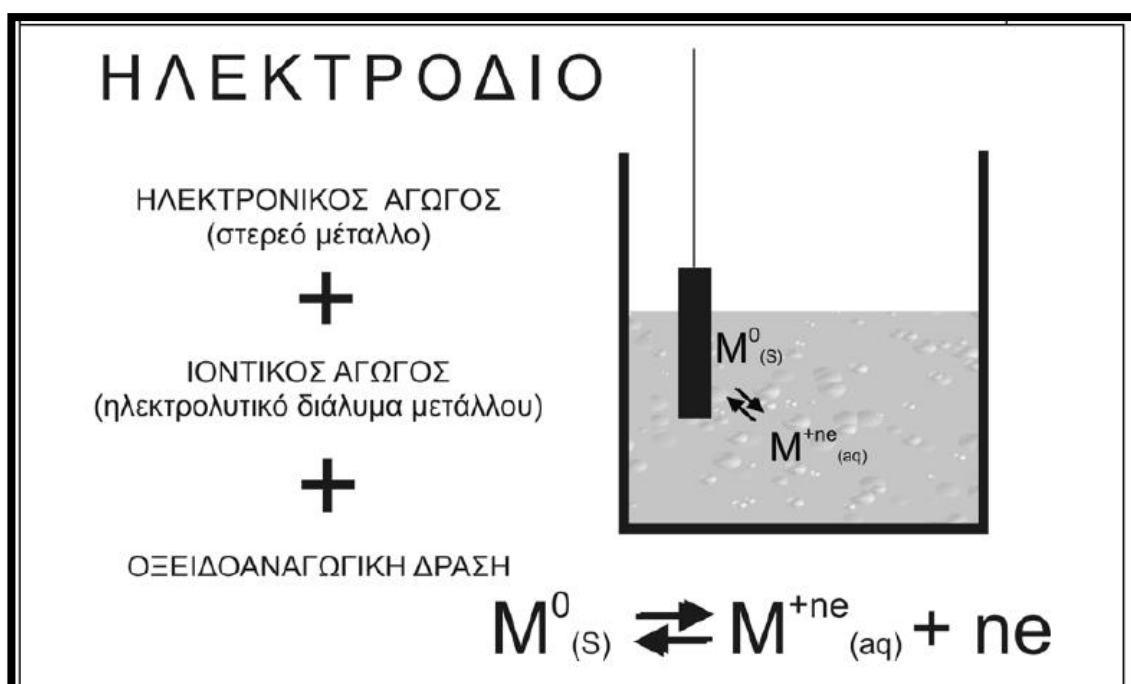
Πριν από την συντήρηση, τα σχηματισμένα στην θάλασσα αποθέματα θα πρέπει να αφαιρούνται μηχανικά ή, σε ορισμένες περιπτώσεις, με εμβάπτιση σε ποσοστό 10-30 % μυρμηκικού οξέος. Οι εναλλακτικές λύσεις για την διατήρηση και τον καθαρισμό καθαρού Ag ή κράματά του είναι οι εξής [33] :

1. γαλβανικός καθαρισμός
2. ηλεκτρολυτική αναγωγή
3. αλκαλική Διθειονώδες επεξεργασία
4. χημικός καθαρισμός
5. σταθεροποίηση και εξυγίανση.

6.3.1 Γαλβανικός καθαρισμός

- * Όταν φέρουμε σε επαφή ένα οξειδωτικό σώμα με ένα αναγωγικό θα υπάρξει μετακίνηση φορτίου ανάμεσά τους, η οποία κάτω από κατάλληλες συνθήκες εκδηλώνεται ως παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Το ηλεκτρικό αυτό ρεύμα μπορεί να παρατηρηθεί μέσα από ειδικές ηλεκτροχημικές διατάξεις, που καλούνται ηλεκτρόδια.

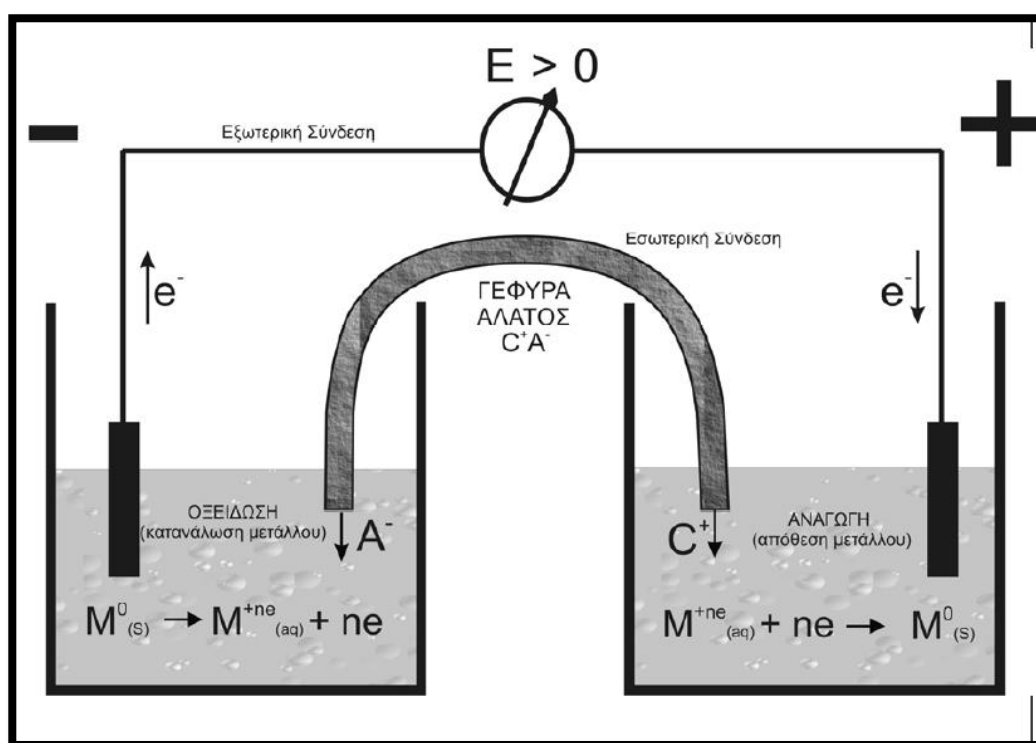
Τα ηλεκτρόδια προκύπτουν σαν συνδυασμός δύο ή περισσότερων φάσεων, όπου υπάρχει τουλάχιστον ένας ιοντικός (π.χ. διάλυμα ηλεκτρολύτη) και ένας τουλάχιστον ηλεκτρονικός αγωγός (π.χ. στερεό μέταλλο). Ο ιοντικός αγωγός περιέχει το στοιχείο σε μορφή ιόντων, ενώ ο ηλεκτρονικός αγωγός το περιέχει στην ελεύθερή του μορφή. Ανάμεσα στις δύο φάσεις δεν συμβαίνει καμία αντίδραση όσο δεν υπάρχει δυνατότητα εισόδου και εξόδου ηλεκτρικού φορτίου στο σύστημα. Η σύζευξη (δηλαδή ο συνδυασμός) δύο διαφορετικών ηλεκτροδίων (ακόμη και δύο χημικά όμοιων ηλεκτροδίων, τα οποία όμως βρίσκονται υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας, συγκέντρωσης) οδηγεί στη δημιουργία ενός γαλβανικού στοιχείου, στο οποίο καταναλώνεται χημική ενέργεια εξ αιτίας των οξειδοαναγωγικών δράσεων που διεξάγονται στα δύο ηλεκτρόδια και παράγεται ηλεκτρική. [25]



Εικόνα 6.2 Αρχή λειτουργίας του ηλεκτροδίου

Για να συνδυαστούν δυο ηλεκτρόδια, απαιτείται η σύνδεση των δυο ηλεκτρονικών αγωγών και η σύνδεση των δύο ιοντικών αγωγών, έτσι ώστε να μπορεί να γίνεται η μεταφορά του φορτίου ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (να κλείσει το ηλεκτρικό κύκλωμα). Η σύνδεση των ηλεκτρονικών αγωγών που ονομάζεται εξωτερική σύνδεση, γίνεται με ένα ηλεκτρικά αγώγιμο καλώδιο. Η σύνδεση των ιοντικών αγωγών, δηλαδή των δυο ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, ονομάζεται εσωτερική σύνδεση και γίνεται μέσω ηλεκτρολυτικών συνδέσμων, οι οποίοι συνήθως είναι γέφυρες άλατος. Η γέφυρα άλατος είναι ένα πυκνό διάλυμα αδρανούς ηλεκτρολύτη (π.χ. KCl) υπό τη μορφή ζελατινώδους αιωρήματος σε άγαρ, έτσι ώστε αφενός να διαχέονται ιόντα από τον αδρανή ηλεκτρολύτη προς τα δύο ηλεκτρόδια και αφετέρου να αποφεύγεται η ανάμειξη των δυο ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Και οι δύο σύνδεσμοι είναι απαραίτητοι για τη δημιουργία ενός γαλβανικού κελιού, επειδή εξασφαλίζουν την ηλεκτρική ουδετερότητα των δύο ηλεκτροδίων. [25]

Τα ηλεκτρόνια από το ηλεκτρόδιο, το οποίο οξειδώνεται ρέουν μέσα από την εξωτερική σύνδεση στο ηλεκτρόδιο που ανάγεται, δημιουργώντας, έτσι, μια μετρήσιμη διαφορά δυναμικού στον εξωτερικό αγωγό. Στο ηλεκτρόδιο που λαμβάνει χώρα η οξείδωση, το στερεό μέταλλο καταναλώνεται, καθώς αποβάλλει ηλεκτρόνια και μετατρέπεται σε θετικά ιόντα που περνάνε στο διάλυμα. Το διάλυμά του, έτσι, αποκτά περίσσεια θετικών φορτίων, η οποία εξισορροπείται με την εισροή ανιόντων από τη γέφυρα άλατος. Αντίστοιχα, στο ηλεκτρόδιο που λαμβάνει χώρα η αναγωγή, το στερεό μέταλλο δέχεται ηλεκτρόνια, τα οποία ερχόμενα σε επαφή με το διάλυμα ανάγουν τα θετικά ιόντα του μετάλλου σε στερεό μέταλλο, το οποίο και αποτίθεται πάνω στο ηλεκτρόδιο (και οι δύο αντιδράσεις συμβαίνουν επομένως στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων). [25]



Εικόνα 6.3 Αρχή λειτουργίας γαλβανικού κελιού

- * Η μέθοδος αυτή μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση κόκκων ψευδαργύρου («mossy zinc»): επιτυγχάνεται όταν το λιωμένο μέταλλο χύνεται σε κρύο νερό) ή αλουμίνιο σε καυστική σόδα, όπως ακριβώς γίνεται και για τον σίδηρο.

Για τον σίδηρο η διαδικασία είναι πιο διαδεδομένη και περιλαμβάνει την τοποθέτηση του αντικειμένου από σίδηρο σε δεξαμενή και γύρω από αυτό ένα πιο ενεργό ανοδικό μέταλλο, όπως π. χ. ο ψευδάργυρος ή το αλουμίνιο, και την πλήρωση ύστερα της δεξαμενής με έναν ηλεκτρολύτη. Σε αυτή τη διαδικασία, το υδρογόνο που παράγεται λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο έτσι όπως δημιουργείται στην επιφάνεια του σιδήρου και ανεβαίνει προς τα πάνω. Τα χλωριόντα απομακρύνονται και απομένει μόνο το διαβρωμένο από την αντίδραση μέταλλο.

Για να είναι αποτελεσματική η μέθοδος γαλβανικού καθαρισμού, είναι απαραίτητο να ελέγχεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου στο τεχνούργημα που καθαρίζεται. Αυτό καθορίζεται από το ζεύγος μεταξύ του ανοδικού μετάλλου και το σιδήρου και από τον ηλεκτρολύτη. Όταν όμως το δυναμικό του ηλεκτροδίου του ενδιαφέροντος αντικειμένου έχει σταθεροποιηθεί δεν μπορεί να αλλοιωθεί ή να αλλάξει.

Η απλούστερη μέθοδος γαλβανικού καθαρισμού προϋποθέτει χαλαρό τύλιγμα του αντικειμένου σε αλουμινόχαρτο και τοποθέτησή του σε υάλινο ποτήρι ζέσεως με υδροξειδίο του νατρίου 10 %, ή καυστική σόδα (NaOH), ή 10 με 20% διάλυμα ανθρακικού νατρίου, ή ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) ή με ηλεκτρολύτη μαγειρικής σόδας (διττανθρακικό νάτριο, NaHCO_3). Δοκιμές όμως έχουν δείξει ότι η μαγειρική σόδα δεν είναι και τόσο αποτελεσματική. Το αντικείμενο αφήνεται στο καυστικό διάλυμα μέχρι το αλουμινόχαρτο να οξειδωθεί εντελώς. Η αντίδραση μπορεί να επιταχυνθεί με θέρμανση του διαλύματος. Το αντικείμενο ξεπλένεται, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθούν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παρόλα αυτά μόνο μικρά και ελαφρώς διαβρωμένα δείγματα μπορούν να αντιμετωπιστούν με αυτό τον τρόπο. [25]

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος γαλβανικού καθαρισμού διαφέρει από την παραπάνω μέθοδο μόνο στο γεγονός ότι κόκκοι ψευδαργύρου ή κόκκοι αλουμινίου χρησιμοποιούνται για την κάλυψη του αντικειμένου και ένα 10 με 20 % διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου επιλέγεται. Το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι να βράσει σε ένα μεταλλικό ή ανθεκτικό στη θερμότητα υάλινο σκεύος, και η στάθμη του διαλύματος διατηρείται με την προσθήκη απεσταγμένου νερού. Ο καθαρισμός συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί ο ηλεκτρολύτης ή μέχρι να διαβρωθεί αρκετά ο ψευδάργυρος ή το αλουμίνιο. Κατόπιν, η διαδικασία επαναλαμβάνεται με νέο ψευδαργύρο ή αλουμίνιο και καινούργιο διάλυμα καυστικής σόδας μέχρι όλα τα υλικά να έχουν διαβρωθεί και να έχουν εξαλειφθεί όλα τα ίχνη των χλωριόντων. Εάν επιτρέπει να παραμείνουν υψηλά επίπεδα χλωριόντων στο τεχνούργημα, μελλοντικά κρούσματα διάβρωσης είναι αναπόφευκτα. [33]

Η διαδικασία αυτή απαιτεί εγκαταστάσεις για τη θέρμανση του δοχείου και ένα κατάλληλο σύστημα εξαερισμού, όπως π. χ. ένας απαγωγός ο οποίος θα απομακρύνει τους καυστικούς ατμούς. Κατά τη διεργασία αυτή, το καυστικό διάλυμα σταδιακά εξαντλείται και θα πρέπει να απορροφάται περιοδικά, επίσης σημαντική ποσότητα ψευδάργυρου ή αλουμινίου χάνεται μέσω της οξείδωσης. Η δραστηριότητα του ψευδαργύρου που παραμένει μειώνεται σημαντικά εξαιτίας της συσσώρευσης μιας οξυχλωριούχας και ανθρακικής στρώσης. Για να ανανεωθεί ο ψευδάργυρος θα πρέπει να καθαρίζεται με αραιό υδροχλωρικό οξύ, στη συνέχεια να πλένεται με απεσταγμένο νερό και να στεγνώνεται. [33]

Εναλλακτικά, ο ψευδάργυρος μπορεί να λιώσει μέσα σε μια κουτάλα πάνω από μια σιγανή φλόγα και να ξαναδημιουργηθεί με την μορφή κόκκων αφού χυθεί αργά σε νερό για να ψυχθεί. Κάθε φορά που ο ψευδάργυρος αναγεννάται, ο σχηματισμός σκουριάς θα μειώνει περαιτέρω την ποσότητά του.

Ο γαλβανικός καθαρισμός των περισσότερων αντικειμένων από μέταλλο θα πρέπει να εξετάζεται μόνο εάν ο απαραίτητος εξοπλισμός για την ηλεκτρολυτική αναγωγή δεν είναι διαθέσιμος, και ακόμη και τότε, μπορεί να αποτελεί χάσιμο χρόνου για την πλειοψηφία των τεχνουργημάτων σιδήρου, ειδικά αν είναι πολύ μεγάλα.

Όσον αφορά πιο συγκεκριμένα τον Ag, παραλλαγές της διαδικασίας περιλαμβάνουν τη χρήση κόκκων ψευδαργύρου ή αλουμινίου με θερμαινόμενο 30% μυρμηκικό οξύ. Μετά τον καθαρισμό, το μέταλλο φυσικά ξεπλένεται και στεγνώνεται επαρκώς. Ο γαλβανικός καθαρισμός αργύρου είναι αποτελεσματικός, αλλά, όπως είπαμε και παραπάνω δεν προτείνεται αν υπάρχουν οι εναλλακτικές επιλογές της ηλεκτρολυτικής αναγωγής ή της αλκαλικής διθειονώδους επεξεργασίας.

6.3.2 Ηλεκτρολυτική αναγωγή

Η μέθοδος καθαρισμού ηλεκτρολυτικής αναγωγής είναι μία από τις πιο αποδοτικές και αποτελεσματικές μεθόδους διατήρησης μεταλλικών αντικειμένων. Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης είναι πολύ αποδοτικές και απλές στην εγκατάσταση και τη συντήρηση. Η διαδικασία καθαρισμού μπορεί να επιλεγεί αποκλειστικά για την μηχανική δράση καθαρισμού της με το παραγόμενο υδρογόνου, για τη διαδικασία διάβρωσης του μέταλλο ή συνδυασμό των δύο. Η αποτελεσματική ηλεκτρολυτική αναγωγή, όμως, περιλαμβάνει πολύ περισσότερα από την απλή καλωδίωση έργων τέχνης. Η γνώση των διαδικασιών της διάβρωσης και της ηλεκτροχημικής θερμοδυναμικής είναι απαραίτητη. Ο συντηρητής πρέπει να είναι εξοικειωμένος με τις δυνατότητες και το pH του ηλεκτροδίου και να ξέρει πώς αυτές οι μεταβλητές σχετίζονται με τη διάβρωση του μετάλλου. Αυτό δεν σημαίνει ότι ικανοποιητικά αποτελέσματα δεν μπορούν να ληφθούν και από κάποιον αρχάριο, αλλά η γνώση και η εμπειρία δίνει τη δυνατότητα στον συντηρητή να κατανοήσει και να ελέγχει καλύτερα το τι συμβαίνει στο ηλεκτρολυτικό κελί και να διορθώσει δυσμενείς συνθήκες. [1]

Η ηλεκτρολυτική αναγωγή ως μέθοδος καθαρισμού του αργύρου εκμεταλλεύεται την αναγωγική δράση της ηλεκτρόλυσης που απομακρύνει τα ιόντα του χλωρίου και του θείου από τον χλωριούχο άργυρο (AgCl) και τον θειούχο άργυρο (Ag_2S). Όταν εφαρμοστεί συνεχές ρεύμα, τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα χλωρίου και θείου μεταναστεύουν προς την θετικά φορτισμένη άνοδο. Τα χλωριούχα μπορεί να σχηματίσουν χλώριο στο διάλυμα, ενώ τα θειικά θα οξειδωθούν σε θειικά άλατα. Δεδομένου ότι τα ανιόντα δεν αντιδρούν με το αδρανές υλικό της ανόδου, συσσωρεύονται στον ηλεκτρολύτη και τέλος απορρίπτονται μαζί του. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, ο άργυρος στις διαβρωτικές ενώσεις παραμένει σε μεταλλική μορφή. [33]

Δύο διαφορετικοί μέθοδοι καθαρισμού ηλεκτρολυτικής αναγωγής έχουν, είναι οι μέθοδοι που έχουν αναφερθεί από τον Organ (1956) ως απλή αναγωγή (normal reduction) και αναγωγή στερέωσης (consolidative reduction). [33]

Στην απλή ηλεκτρολυτική αναγωγή χρησιμοποιείται ένα πλήρως διορθωμένο (rectified) συνεχές ρεύμα (DC) ενώ στην αναγωγή στερέωσης ένα μερικώς διορθωμένο (ασύμμετρο) εναλλασσόμενο ρεύμα (AC). Και οι δύο τεχνικές απαιτούν να είναι παρόν στο αντικείμενο που καθαρίζεται ένας μεταλλικός πυρήνας μετάλλων. Αναλυτικότερα,

* ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Δύο ηλεκτρολύτες, μυρμηκικού οξέως (HCOOH) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό αργύρου. Παρά το γεγονός ότι συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών του 5-30 % HCOOH και 2-15 % NaOH σε απιονισμένο νερό έχουν προταθεί, διαλύματα 5 % HCOOH ή 2 % NaOH χρησιμοποιούνται γενικά ως ηλεκτρολύτες για τον καθαρισμό ασημιού.

* ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΕ ΜΥΡΜΗΓΚΙΚΟ ΟΞΥ (FORMIC ACID)

Ο Organ (1956) διεξήγαγε αρκετά αναλυτικά πειράματα πάνω σε διάφορες εναλλακτικές τεχνικές αναγωγής του Ag. Επίσης, προτείνει η ηλεκτρολυτική αναγωγή να διεξαχθεί σε 30 % υδατικό μυρμηκικό οξύ, επειδή έτσι ο ηλεκτρολύτης δεν θα έχει αρνητικές επιπτώσεις στον άργυρο και απαιτεί μόνο ελάχιστο πλύσιμο μετά την ηλεκτρόλυση. Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο Ερευνητικό Εργαστήριο Συντήρησης του Πανεπιστημίου Texas A & M University έχουν δείξει ότι ένα διάλυμα 5 % μυρμηκικό οξύ είναι επαρκές. Ο Organ παρατήρησε επίσης ότι τα προϊόντα της διάβρωσης του αργύρου που αποθέτονται πάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου, υποχωρούν όταν χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης το μυρμηκικό οξύ και η πυκνότητα ρεύματος είναι 1 amp/cm². Ο καθαρισμός είναι αποτελεσματικός για όσο διάστημα παραμένει ένας μεταλλικός ασημένιος πυρήνας.

Για να διαφυλαχθούν οι λεπτομέρειες του δείγματος, προτείνεται να εφαρμοστεί στην επιφάνεια του κοσμήματος ακρυλικό βερνίκι για να αποτρέψει την διάβρωση σε στρώματα. Επειδή η διάβρωση του Ag δημιουργείται σε στρώματα, ο άργυρος που μαυρίζει σε μυρμηκικό οξύ έχει την τάση να είναι σκοτεινός, εύθραυστος και άκαμπτος. Ωστόσο, ο άργυρος αυτός είναι σταθερός, καθαρός από προϊόντα διάβρωσης, και έχει όψη «αντίκας». Εάν μια πιο λαμπερή επιφάνεια είναι επιθυμητή, ο άργυρος μπορεί να είναι λειανθεί ελαφρά με μια κόλλα όξινου ανθρακικού νατρίου, ή με μια λεπτή βούρτσα τύπου fiberglass, ή ένα ειδικό πανί τράχυνσης για άργυρο.

* ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΕ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ (SODIUM HYDROXIDE)

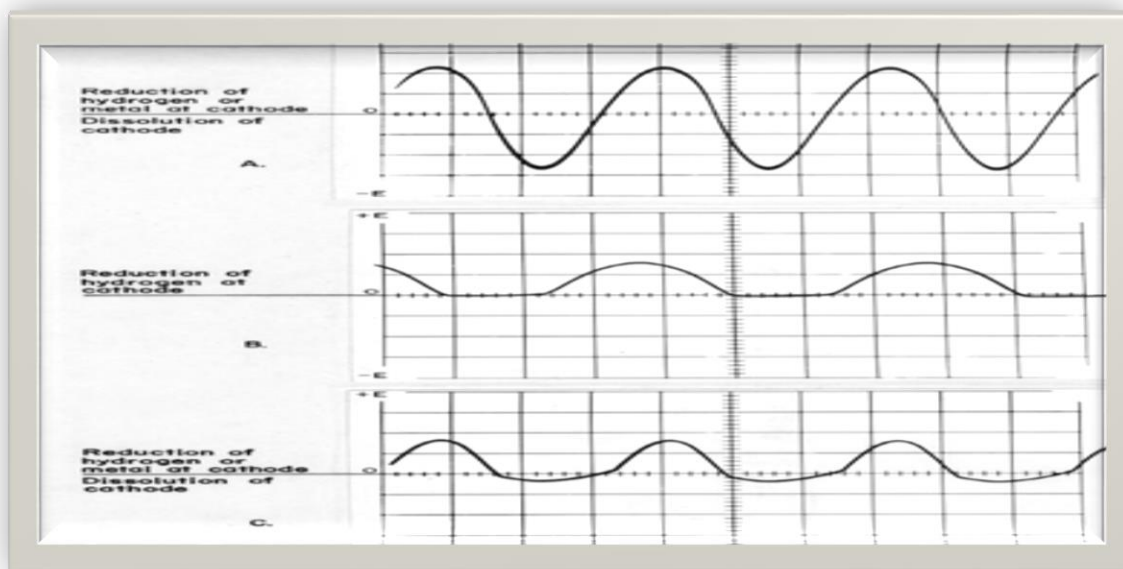
Αναγωγή σε 3 έως 15 % υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου σε χαμηλή πυκνότητα ρεύματος (10-50 milliamps/dm²) θα οδηγήσει σε σταθερό, σκληρό, ασημί που μπορεί να γυαλιστεί (Organ 1956:135). Ο αναγεννημένος άργυρος διατηρεί τη λεπτομέρεια και την υφή της αρχικής, πριν την διάβρωση, επιφάνειάς του, αλλά είναι γεμάτος από κενά και δεν είναι όλκιμος. Πιο πρόσφατα πειράματα έχουν δείξει ότι ένας ηλεκτρολύτης NaOH είναι πιο ευνοϊκός από το μυρμηκικό οξύ για την πλήρη αναγωγή του αργύρου.

* ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ (CONSOLIDATIVE)

Συνεχή ρεύματα έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διατήρηση μετάλλων, για ηλεκτρολυτικές διεργασίες και για φόρτιση μπαταριών. Ανακαλύφθηκε πριν από μερικά χρόνια, ωστόσο, ότι μια μικρή ποσότητα εναλλασσόμενου ρεύματος προκαλεί ταχύτερη φόρτιση στις μπαταρίες, και αυξάνει την διάρκεια ζωής τους. Η τεχνική αυτή περιεγράφηκε για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία διατήρησης μετάλλων από τον Organ (1956) ως αναγωγή στερέωσης.

Υπάρχουν τρία είδη επαγόμενων ρευμάτων ηλεκτρεγερτικής φύσης: εναλλασσόμενο ρεύμα (AC), συνεχές ρεύμα (DC), και ασύμμετρο εναλλασσόμενο ρεύματος (Γράφημα 6.1). Σε κάθε κύκλο ρεύματος (Γράφημα 6.1.A), υπάρχει ένα ποσό ρεύματος από τον αρνητικό στον θετικό πόλο και το ανάστροφό του ρεύμα (από τον θετικό στον αρνητικό). Ως εκ τούτου, το ρεύμα AC έχει μια συμμετρική μορφή ημιτονοειδούς κύματος. Εάν ένα αντικείμενο που βρίσκεται στο στάδιο της ηλεκτρόλυσης είναι συνδεδεμένο με AC ρεύμα, μέταλλο και υδρογόνο θα αποθέονται, και το μέταλλο θα ανάγεται από τις διαβρωτικές ενώσεις στην κάθοδο κατά τη διάρκεια του πρώτου ήμισυ του κύκλου. Στο επόμενο αντίστροφο μισό του κύκλου, το μέταλλο και το υδρογόνο που δημιουργήθηκαν καθώς και η αναγωγή της καθόδου διαλύονται και δεν λαμβάνει χώρα καμία πρόοδος στην διεργασία.

Επειδή το ρεύμα DC ρέει μόνο προς τα εμπρός, μόνο οι αντιδράσεις της αναγωγής και της εναπόθεσης λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο (βλ. Γράφημα 6.1.B).



Γράφημα 6.1 Γραφική παράσταση του ρεύματος

Σε απλές αναγωγές χρησιμοποιώντας DC, το μέταλλο και το υδρογόνο ανάγονται στην επιφάνεια του δείγματος που υποβάλλεται σε καθαρισμό, αλλά στη διαδικασία αυτή, η κάθοδος μπορεί να πολωθεί από την συσσώρευση των φυσαλίδων αερίου υδρογόνου που σχηματίζονται και κατατίθεται στη επιφάνεια της καθόδου. Το αέριο υδρογόνο μπορεί να μονώσει την επιφάνεια σε ορισμένες περιοχές, ενώ άλλες περιοχές είναι σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη.

Η πόλωση αυτή, συνεπώς, θα οδηγήσει σε άνιση απόθεση μετάλλων και μικροσκοπικά κενά στο πρόσφατα αναγόμενο μέταλλο.

Στην αναγωγή στερέωσης, ασύμμετρο εναλλασσόμενου ρεύμα AC της τάξης των 10-20 % ανεστραμμένου ρεύματος και 80-90 % κανονικό ρεύμα (από αρνητικό στον θετικό πόλο) χρησιμοποιείται γενικά. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, το καθαρό αποτέλεσμα είναι μια ταχεία διαδοχή της αναγωγής και των κύκλων διάλυσης (βλ. Γράφημα 6.1.C).

Κατά τη διάρκεια του 90 % πρώτου ήμισυ του κύκλου, αναγωγή του μετάλλου λόγω διαβρωτικών ενώσεων καθώς και η απόθεση του μετάλλου διαλύονται στο προηγούμενο μισό ανάστροφο κύκλο μισού ρεύματος που λαμβάνει χώρα. Κατά τη διάρκεια του αντίστροφου μισού κύκλου 10 %, υπάρχει μερική διάλυση των ήδη αναγόμενων αποθεμάτων. Ωστόσο, το 90 % ρεύματος δίνει έμφαση στην αναγωγή και την εναπόθεση ενάντια της διάλυσης, καθώς το ρεύμα αναστρέφεται 120 φορές το δευτερόλεπτο. Κατά τη διαδικασία αυτή, η πόλωση της καθόδου είναι η ελάχιστη δυνατή.

6.3.3 Αλκαλική διθειονώδες επεξεργασία

Η αλκαλική διθειονώδες επεξεργασία είναι μια σχετικά φθηνή, απλή και αποτελεσματική μέθοδος για την ενιαία μείωση του διαβρωμένου Ag (MacLeod και North 1979). Τα βήματα που εμπλέκονται στην διαδικασία αυτή είναι [33]:

1. Το προς καθαρισμό αντικείμενο βυθίζεται σε 10-12 % υδροχλωρικό οξύ για να αφαιρεθεί οποιοσδήποτε σχηματισμός αποθεμάτων που μπορεί να αποτελείται από άμμο, ανθρακικό ασβέστιο, και διαβρωτικές ενώσεις από χαλκό ή σίδηρο. Αυτό το βήμα μπορεί να διαρκέσει από 12 ώρες έως μια εβδομάδα, ή έως ότου η συνολική δράση καθαρισμού να σταματήσει και να μην δημιουργούνται πια φυσαλίδες αερίου στο αντικείμενο. Σε αυτό το βήμα, είναι επίσης απαραίτητο το διάλυμα να παραμένει όξινο. Εάν είναι απαραίτητο, συμπυκνωμένο υδροχλωρικό οξύ προστίθεται στο διάλυμα για να διατηρείται ικανοποιητικά όξινο.
2. Το αντικείμενο ξεπλένεται καλά με νερό βρύσης για να αφαιρεθούν τα υπολείμματα οξέος και τα αποθέματα που σχηματίστηκαν. Πεπιεσμένος αέρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αφαιρεθεί μηχανικά οποιαδήποτε ανθεκτική κρούστα.
3. Ετοιμάζεται ένα αλκαλικό διθειονώδες διάλυμα: διαλύονται 40 g υδροξειδίου του νατρίου σε ένα λίτρο νερό, προστίθενται 60 g υδροθειώδους νατρίου (Hydrosulfite sodium), το ποσό του διαλύματος υδροθειώδους νατρίου δεν είναι κρίσιμο, καθώς και κάθε ποσότητα εντός των 55 – 65 g θα είναι αποτελεσματική. Το αντικείμενο από Ag βυθίζεται γρήγορα στο αλκαλικό διθειονώδες διάλυμα προκειμένου να εξαλειφθεί η οξειδωση του διαλύματος στο δοχείο. Το δοχείο θα πρέπει να είναι εντελώς γεμάτο με διάλυμα και να είναι κλεισμένο αεροστεγώς.
4. Το δοχείο πρέπει να ανακινείται καθημερινά για να διατηρείται το διάλυμα αναμειγμένο και για να εκτεθούν όλες τις επιφάνειες του αντικειμένου στο διάλυμα.

5. Μετά από μία εβδομάδα, το αντικείμενο(α) αφαιρούνται και ξεπλένονται με νερό έως ότου το pH των υδάτων έκπλυσης να παραμένει αμετάβλητο.
6. Τα προϊόντα της διάβρωσης στην επιφάνεια του τεχνουργήματος θα γίνουν μια γκρίζα, μεταλλική στρώση, η οποία μπορεί να γυαλιστεί με κάποιο ειδικό υγρό(π. χ. μαγειρική σοδά και νερό)ή με μια βούρτσα fiberglass.

Εκτός του ότι είναι πολύ αποτελεσματική για τον καθαρισμό της διάβρωσης αργύρου, η αλκαλική διθειονώδες επεξεργασία έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πολλά χάλκινα αντικείμενα, αφού μετατρέπει τα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού σε μεταλλικό χαλκό.

Για να πεταχτεί το χρησιμοποιημένο διάλυμα, θα πρέπει να αφεθεί πρώτα να οξειδωθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα για αρκετές ημέρες για να μετατραπούν σε θειώδη τα θειικά. Μετά την οξείδωση, το διάλυμα θα πρέπει να εξουδετερωθεί με υδροχλωρικό οξύ. Στη συνέχεια το διάλυμα μπορεί να χυθεί με ασφάλεια στον νεροχύτη. Ωστόσο, είναι δυνατό τα ασημένια αντικείμενα να εξαχθούν από το διάλυμα μέ ηλεκτρόλυση, με την χρήση μιας πλάκας καθόδου. Το αντικείμενα που ανακτώνται από την κάθοδο μπορεί να πληρούν τις ανάγκες της θεραπείας.

Μετά την ηλεκτρόλυση, το τεχνουργήμα πρέπει να ξεπλένεται με απιονισμένο νερό. Εάν ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι αλκαλικός, το ξέπλυμα πρέπει να είναι αρκετά εντατικό προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός ενός λευκού ιζήματος στο αντικείμενο. Μετά την έκπλυση, ο άργυρος μπορεί να στεγνώσει με ζεστό αέρα ή να αφυδατωθεί σε ακετόνη και στη συνέχεια να επικαλυφθεί με ένα άχρωμο ακρυλικό βερνίκι.

6.3.4 Χημικός Καθαρισμός

Η πλειοψηφία των ασημένιων αντικειμένων που ανακτώνται από αρχαιολογικούς χώρους χρειάζονται μόνο περιορισμένο καθαρισμό. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα διάφορα προϊόντα διάβρωσης μπορούν να αφαιρεθούν με απλά χημικά διαλύματα (Plenderleith και Werner 1971:227-229). Η κοινή αμαύρωση που προκαλείται από ενώσεις θείου μπορεί να εξαλειφθεί εύκολα με εμπορικά διαλύματα καθαρισμού αργύρου. Εναλλακτικά, η τοποθέτηση του τεχνουργήματος σε ένα ήπιο διάλυμα που να αποτελείται από 5 % θειουρία και 1 % μη ιοντικό απορρυπαντικό σε αποσταγμένο νερό μπορεί να είναι ικανοποιητική. Ένα διάλυμα 15% θειοθειικό αμμώνιο (ammonium thiosulfate) σε απεσταγμένο νερό με 1 % μη ιοντικό διαβρεκτικό (non-ionic wetting agent) είναι ισχυρότερο από ό,τι τα καθαριστικά για άργυρο καθώς είναι αποτελεσματικό για την αφαίρεση και της κοινής αμαύρωσης και του χλωριούχου αργύρου. Για άργυρο που έχει υποστεί διάβρωση από ενώσεις χαλκού, η αμμωνία θα τις καθαρίσει αποτελεσματικά. Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όμως ότι η αμμωνία διαλύει τον χλωριούχο άργυρο και θα αποδυναμώσει ουσιαστικά το διαβρωμένο σε μεγάλο βαθμό άργυρο. Ένα διάλυμα 50-30% μυρμηκικό οξύ σε απιονισμένο νερό είναι αποτελεσματικό για τη διάλυση των ενώσεων χαλκού, χωρίς να επηρεάζονται τα χλωριούχα άλατα του αργύρου.

Μυρμηκικό οξύ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να αυξήσει την λαμπρότητα αργύρου που έχει ήδη καθαριστεί με κάποιο άλλο διάλυμα ή τεχνική. Μεταλλικές στρώσεις χαλκού μπορούν να αφαιρεθούν με διάλυμα νιτρικού αργύρου. Σε γενικές γραμμές, πάντως, το απλό πλύσιμο με σαπούνι και νερό ή το τρίψιμο του ασημένιου αντικειμένου με ένα ήπιο λειαντικό στίλβωσης συνήθως αρκεί.

6.3.5 Σταθεροποίηση και ενοποίηση (stabilization and consolidation)

Ο θειούχος και ο χλωριούχος άργυρος είναι σταθερές ενώσεις, τα διαβρωμένες ασημένια τεχνήματα επομένως, δεν χρειάζονται σταθεροποίηση. Η ενοποίηση των αντικειμένων αυτών, όμως, είναι συχνά απαραίτητη. Πολλά από τα ασημένια νομίσματα και άλλα μικρά κομμάτια αργύρου είναι πιθανό να έχουν βρεθεί μέσα σε έναν σχηματισμό αποθεμάτων με αποτέλεσμα να έχουν μετατραπεί εντελώς σε θειικό άργυρο. Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα, το μόνο που έχει απομένει από τον άργυρο είναι μια υγρή, άμορφη λάσπη, ενώ άλλες φορές μια παραμορφωμένη, ή ασυνεχής κρυσταλλική δομή παραμένει, και το μόνο που μπορεί να γίνει είναι να καταγραφτούν όλα τα δεδομένα που περιέχονται ως μια εικόνα του νομίσματος μέσα σ' αυτήν την κρούστα.

Όταν ένα τεχνούργημα έχει σχεδόν ή εντελώς μετατραπεί σε συμπαγές, συνεκτικό, θειούχο άργυρο (silver sulfide), η μορφή και όλες οι λεπτομέρειες του αρχικού δείγματος διατηρούνται. Μερικά απ' αυτά τα αντικείμενα μπορεί να αποτελούνται στην ουσία από ένα ελαφρύ, λεπτό κι εύθραυστο στρώμα θειούχου αργύρου (silver sulfide wafer) το οποίο μπορεί να καταρρεύσει σε σκόνη με την παραμικρή πίεση. Αν δεν επιχειρηθεί αναγωγή στερέωσης (consolidative reduction) ή αυτή είναι αδύνατη, κάθε άλλη μέθοδος καθαρισμού μπορεί να διαλύσει το νόμισμα ή τουλάχιστον να καταστρέψει όλες τις ενδείξεις και τα στοιχεία που διατηρούνται στο ανοργανοποιημένο στρώμα σουλφιδίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να είναι δυνατή η διατήρηση του τεχνουργήματος στο αλκαλικό διθειονώδες διάλυμα που περιγράφεται παραπάνω. Σε άλλες περιπτώσεις, η μόνη εναλλακτική λύση είναι η ενοποίηση των θειούχων ενώσεων (sulphides). Αυτό γίνεται εύκολα με την πρώτη αφυδάτωση του αντικειμένου σε ακετόνη. Θα πρέπει έπειτα να τοποθετείται σε ένα αραιό διάλυμα οξικού πολυβινυλίου (PVA) και ακετόνης. Αφήνεται στο διάλυμα μέχρι να παύσουν να δημιουργούνται φυσαλίδες στην επιφάνειά του, οπότε και αφαιρείται με σκοπό να στεγνώσει μερικώς. Η διαδικασία αφού επαναληφθεί δύο ή τρεις φορές ακολουθείται από μια λεπτομερή ξήρανση του αντικειμένου. Η επανάληψη αυτή της κατάδυσης και ξήρανσης του τεχνήματος εξασφαλίζει ότι απορροφάται το ανώτατο οξικό ποσό. Το PVA θα ενοποιήσει τις στρώσεις θειούχων ενώσεων, αν και το τεχνούργημα από άργυρο θα παραμείνει εύθραυστο και μπορεί εύκολα να σπάσει. Εάν είναι επιθυμητό, οποιοδήποτε άλλο ενοποιητικό, όπως το οξικό βουτύλιο, διάφορα πολυμεθακρυλικά, ή ακόμη και το κερί, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη θέση του PVA

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7}

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται περιληπτικά ο σκοπός του πειράματος, τα όργανα, τα υλικά και οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν καθώς η πειραματική διάταξη που εφαρμόστηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

7.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Σε αυτήν την εργασία εξετάζονται και μελετώνται οι συνθήκες καθαρισμού του αργύρου μέσω ενός ηλεκτροχημικού γαλβανικού κελιού αργύρου/αλουμινίου, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Για τον λόγο αυτό δοκίμια αλουμινίου αμαυρώθηκαν με διάφορες χημικές μεθόδους δημιουργώντας έτσι ένα διαβρωτικό στρώμα στην επιφάνεια των δειγμάτων αποτελούμενο κυρίως από θειούχο άργυρο (Ag_2S) και χλωριούχο άργυρο (AgCl). Μια εκτενής μελέτη του παραγόμενου στρώματος διάβρωσης έλαβε χώρα με την χρήση του Φασματομέτρου Περίθλασης ακτινών Χ (XRD), του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και διαφόρων μεθόδων επιφανειακής ανάλυσης.

7.2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Για την μελέτη της αμαύρωσης και του καθαρισμού του αργύρου πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν 8 ορθογώνια δείγματα καθαρού αργύρου εκ των οποίων τα τέσσερα εμβαπτίστηκαν σε θερμό υδατικό διάλυμα CuCl_2 για είκοσι λεπτά (κόκκινο χρώμα) και τα υπόλοιπα τέσσερα σε θερμό υδατικό διάλυμα BaS , αντίστοιχα, για είκοσι λεπτά (μαύρο χρώμα). Στη συνέχεια για την αφαίρεση της πατίνας που δημιουργήθηκε επιχειρήθηκε ο γαλβανικός καθαρισμός του αργύρου, χρησιμοποιώντας ως άνοδο φύλλα αλουμινίου, σε αναλογία μάζας αλουμινίου-αργύρου 10-1 και ως ηλεκτρολύτη, θερμαινόμενο υδατικό διάλυμα 10% Na_2CO_3 . Κατά την διάρκεια του καθαρισμού του χλωριούχου αργύρου (AgCl) λαμβάνονταν ανα τακτά χρονικά διαστήματα δοκίμια και πραγματοποιούνταν μετρήσεις της ανακλαστικότητας (Gloss) στην επιφάνεια των δειγμάτων, με την βοήθεια του κατοπτρικού στιλπομέτρου (Gloss-meter). Αντίστοιχα λαμβάνονταν δείγματα θειούχου αργύρου αλλά αντί να υπολογιστεί και σε αυτή την σειρά μετρήσεων η ανακλαστικότητα, προτιμήθηκε για πιο ακριβή αποτελέσματα να μετρηθεί το χρώμα στην επιφάνεια των δειγμάτων, με την βοήθεια του Χρωματομέτρου $-L^*$, a^* , b^* .

Για την πιο ασφαλή και έγκυρη εξαγωγή συμπερασμάτων κρίθηκε αναγκαίο να πραγματοποιηθεί και δεύτερη σειρά πειραμάτων. Σ' αυτή την σειρά χρησιμοποιήθηκαν δεκαοκτώ δείγματα αργύρου εκ των οποίων τα οκτώ αμαυρώθηκαν σε διάλυμα CuCl_2 σε διαφορετικούς χρόνους και τα υπόλοιπα δέκα σε διάλυμα Na_2S , κι αυτά επίσης σε διάφορους χρόνους.

Στην συνέχεια το κάθε δείγμα και το φύλλο αλουμινίου συνδέεται με ρεύμα δημιουργώντας έτσι ένα γαλβανικό κελί με διαφορά δυναμικού V, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και μετρώντας τακτικά το ρεύμα που το διαρρέει .

Κατά την διάρκεια όλης αυτή της διαδικασίας μετρήθηκε επίσης το χρώμα στην επιφάνεια των δειγμάτων με το Χρωματόμετρο, η κρυσταλλογραφική δομή των δοκιμίων με το Φασματόμετρο Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD) και η μικροδομή της επιφάνειας των δειγμάτων με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), πριν και μετά τον καθαρισμό. Τα αποτελέσματα όλων αυτών των μετρήσεων αποτυπώνονται παρακάτω σε γραφικές παραστάσεις , γραφήματα, και πίνακες και γίνεται προσπάθεια ερμηνείας και αξιολόγησης αυτών των αποτελεσμάτων.

7.3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής χημικές ενώσεις και υλικά:

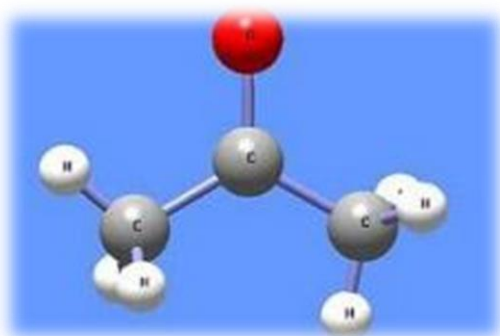
- Θειούχο Βάριο (BaS)
- Χλωριούχος Χαλκός (CuCl_2)
- Ανθρακικό Νάτριο (Na_2CO_3)
- Απιονισμένο νερό
- Ακετόνη (Για τον καθαρισμό των δειγμάτων πριν ξεκινήσει η αμαύρωση τους)
- 4 δείγματα με πατίνα χλωριούχου αργύρου (AgCl – εμποτισμένα σε CuCl_2)
- 4 δείγματα με πατίνα θειούχου αργύρου (Ag_2S -εμποτισμένα σε BaS)
- 8 δείγματα με πατίνα χλωριούχου αργύρου (AgCl – εμποτισμένα σε CuCl_2)
- 10 δείγματα με πατίνα θειούχου αργύρου (Ag_2S -εμποτισμένα σε Na_2S)
- Φύλλα αλουμινίου



Εικόνα 7.1 CuCl_2



Εικόνα 7.2 Na_2CO_3



Εικόνα 7.3 Ακετόνη



Εικόνα 7.4 Φύλλα αλουμινίου

Χρησιμοποιήθηκαν τα εξής όργανα :

- Κατοπτρικό στυλινόμετρο (Gloss-meter – Μέτρηση ανακλαστικότητας) “Tri-microgloss 20,60,85 degrees”
- Χρωματόμετρο (Sheen Instruments-Μέτρηση χρώματος $-L^*$, a^* , b^*) “Spectromatch Gloss-color hand held”
- Φασματόμετρο Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD – Μοντέλο:D5000 με λυχνία, Cu $k\alpha$ 1, μήκος κύματος $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, και μονοχρωμάτορα γραφίτη-Κρυσταλλογραφική/Ορυκτολογική ανάλυση στερεών – συγκέντρωση > 2%)
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM – Μοντέλο:Quanta 200 – Μελέτης μικροδομής της επιφάνειας στερεών δειγμάτων και ημιποσοτικός προσδιορισμός στοιχειακής σύστασης σημείου και επιφάνειας, EDX analysis – συγκέντρωση $\geq 0,5 \%$)
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Θερμόμετρο
- Πεχάμετρο
- Θερμαινόμενο υδρόλουτρο



Εικόνα 7.5 “Gloss-Meter



Εικόνα 7.6 “Spectromatch Gloss-color hold held”



Εικόνα 7.7 SEM



Εικόνα 7.8 XRD



Εικόνα 7.9 Πειραματική Διάταξη πρώτης σειράς πειραμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Για την κατανόηση της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζεται παρακάτω αναλυτικά ο τρόπος που λειτουργούν οι διατάξεις και τα όργανα τα οποία χρησιμοποιήσα για την διεξαγωγή μετρήσεων. Τα όργανα και οι διατάξεις που χρησιμοποιήσα είναι Γαλβανικό κελί, Gloss-meter, Χρωματόμετρο, XRD, SEM

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

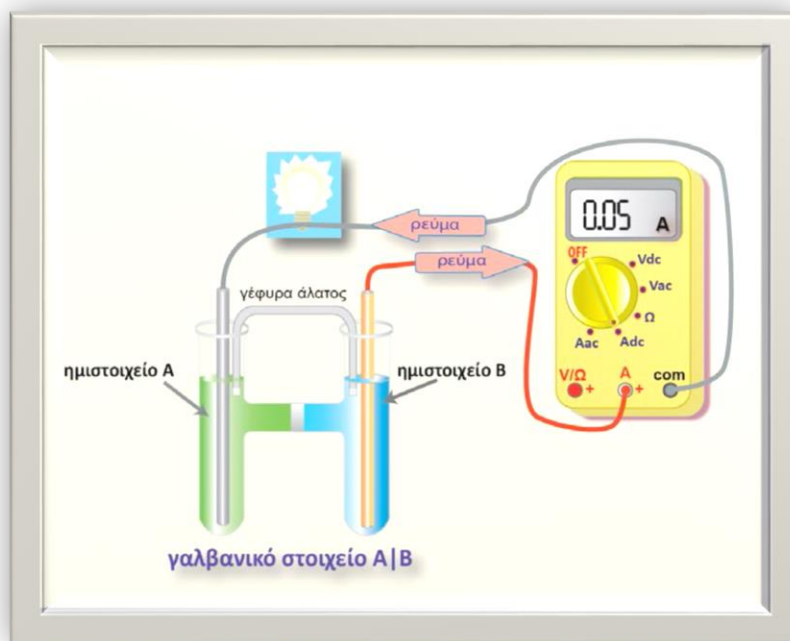
Για την κατανόηση της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζεται παρακάτω αναλυτικά ο τρόπος που λειτουργούν οι διατάξεις και τα όργανα τα οποία χρησιμοποιήσα για την διεξαγωγή μετρήσεων. Οι διατάξεις και τα όργανα είναι τα εξής:

- ▶ Γαλβανικό κελί
- ▶ Gloss-meter
- ▶ Χρωματόμετρο
- ▶ XRD
- ▶ SEM

8.2 ΓΑΛΒΑΝΙΚΟ ΚΕΛΙ

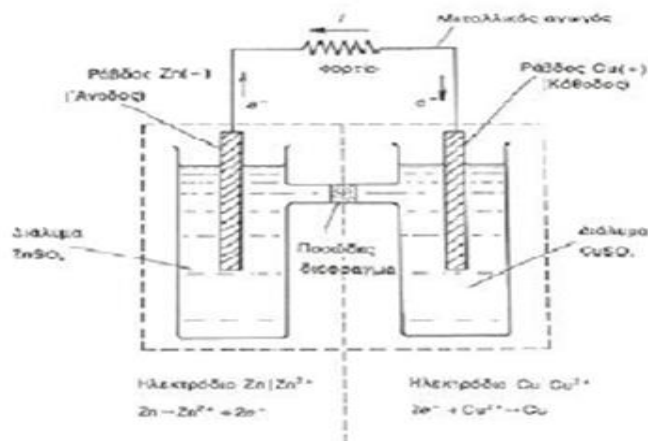
Γαλβανικό στοιχείο ή γαλβανικό κελί ονομάζεται το ηλεκτροχημικό στοιχείο στο οποίο καταναλώνεται χημική ενέργεια εξαιτίας των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που διεξάγονται στα δύο ηλεκτρόδια και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Τα στοιχεία αυτά αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια ή ημιοιχεία που συνδέονται μεταξύ τους μέσω ηλεκτρολυτικού συνδέσμου (γέφυρα άλατος), που επιτρέπει τη μετακίνηση των ιόντων των διαλυμάτων, χωρίς όμως να επιτρέπει την ανάμιξη αυτών. Το ημιστοιχείο στο οποίο πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της οξείδωσης αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου και ονομάζεται άνοδος, ενώ το ημιστοιχείο στο οποίο πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της αναγωγής αποτελεί το θετικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου και ονομάζεται κάθοδος. Ένα γαλβανικό στοιχείο, δηλαδή, χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων ενώ ένα ηλεκτρολυτικό κελί χρησιμοποιείται για την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων και επομένως την παραγωγή χημικών ουσιών με την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Είναι πειραματικές διατάξεις στις οποίες παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα με τη βοήθεια μιας αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Γίνεται δηλαδή μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. [1],[4]

Στον αγωγό μπορούμε να παρεμβάλλουμε βολτόμετρο (ώστε να μετράμε τη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στο γαλβανικό στοιχείο) ή αμπερόμετρο όπως φαίνεται στην *Εικόνα 8.1* (ώστε να μετράμε την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος). Τα δύο διαλύματα ενώνονται με γέφυρα άλατος (εσωτερική σύνδεση). Να τονιστεί ότι η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, είναι η κινητήρια δύναμη των αντιδράσεων και έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος (κίνηση ηλεκτρονίων) στο εξωτερικό κύκλωμα, αλλά και μέσα στα ημιστοιχεία και τη γέφυρα άλατος (κίνηση ιόντων).



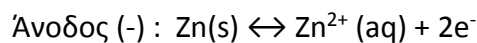
Εικόνα 8.1 Γαλβανικό στοιχείο αποτελούμενο από τα ημιστοιχεία Α και Β

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα γαλβανικού κελιού είναι το στοιχείο Daniell το οποίο παρουσιάζεται στην *Εικόνα 8.2* [18] :



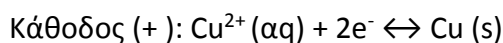
Εικόνα 8.2 Γαλβανικό κελί Daniell

Η ράβδος ψευδαργύρου μαζί με το διάλυμα ιόντων ψευδαργύρου $Zn(SO_4)_2$ αποτελεί το ηλεκτρόδιο της ανόδου ή ημιστοιχείο $Zn|Zn^{2+}$ όπου λαμβάνει χώρα η ανοδική αντίδραση (οξειδωση):

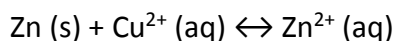


Στην άνοδο λοιπόν γεννιούνται τα ηλεκτρόνια τα οποία θα οδηγηθούν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο.

Η ράβδος χαλκού μαζί με το διάλυμα ιόντων χαλκού $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ αποτελεί το ηλεκτρόδιο της καθόδου ή ημιστοιχείου $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ όπου λαμβάνει χώρα η καθοδική αντίδραση (αναγωγή):



Η συνολική οξειδοαναγωγική αντίδραση που συμβαίνει προκύπτει από το άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων.



Η ηλεκτρική επαφή των δύο ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων επιτυγχάνεται με ένα πορώδες διάφραγμα, το οποίο πρακτικώς παρεμποδίζει την ανάμιξή τους.

Στο εξωτερικό κύκλωμα μπορούμε να παρεμβάλλουμε ένα βολτόμετρο για την μέτρηση της τάσης και του ρεύματος που παίρνουμε.

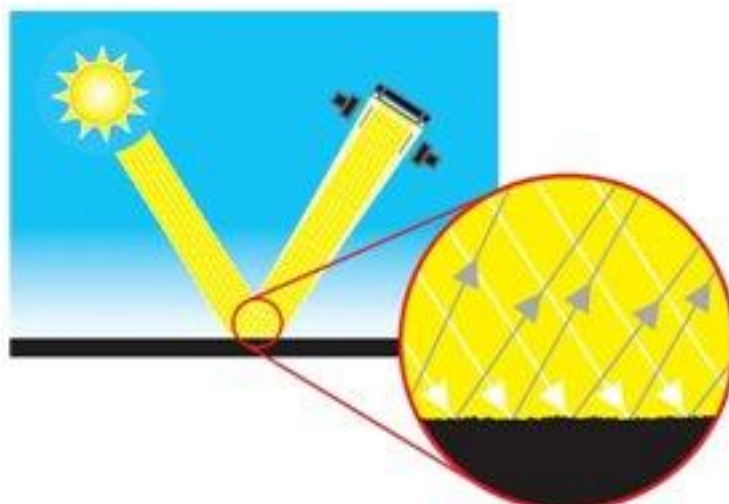
Όταν στους δύο πόλους του στοιχείου DANIELI συνδεθεί εξωτερικό φορτίο (π.χ. ηλεκτρική αντίσταση, ηλεκτρικός κινητήρας), οι επιτελούμενες στα δύο ηλεκτρόδια χημικές αντιδράσεις προκαλούν τη διόδο μέσα απ' αυτό ηλεκτρικού ρεύματος, υπό παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στον εξωτερικό αγωγό το ρεύμα άγεται με τα ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται από τον ψευδάργυρο (όπου παράγονται με την αντίδραση στην άνοδο) προς το χαλκό όπου καταναλίσκονται με την αντίδραση στην κάθοδο. Μέσα στα διαλύματα το ρεύμα άγεται με τα ιόντα. Η εναλλαγή των φορέων του ρεύματος γίνεται βεβαίως στις δύο διαχωριστικές επιφάνειες. Η αποδιδόμενη στο εξωτερικό φορτίο ηλεκτρική ενέργεια παράγεται με δαπάνη της συνολικής χημικής αντιδράσεως, η οποία προχωρεί αυθορμήτως ($\Delta G < 0$) οδηγώντας στη διάλυση του μετάλλου της ανόδου ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$) και στην απόθεση μετάλλου επί της καθόδου ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$). Το σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζει συγκριτικά ένα γαλβανικό και ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο :



Εικόνα 8.3 Σύγκριση γαλβανικού και ηλεκτρολυτικού κελιού

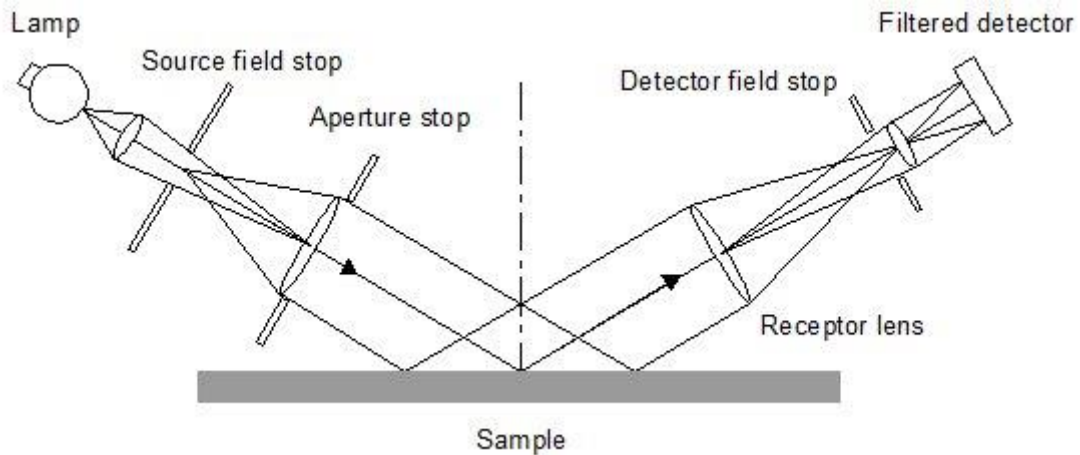
8.3 ΚΑΤΟΠΤΡΙΚΟ ΣΤΙΛΠΝΟΜΕΤΡΟ GLOSS-METER

Το gloss-meter είναι ένα όργανο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση στιλπνότητας των υλικών όπως τα πλαστικά χρώματα και το χαρτί. Για τον καθορισμό της στιλπνότητας μιας επιφάνειας χρησιμοποιείται μια ακτίνα φωτός σταθερής έντασης, η οποία προσκύπτει στην επιφάνεια με σταθερή γωνία, και στην συνέχεια μετράται η ποσότητα του ανακλώμενου φωτός σε ίση αλλά αντίθετη γωνία. Υπάρχουν αρκετές γεωμετρίες διαθέσιμες για την μέτρηση της στιλπνότητας που κάθε μία εξαρτάται από τον τύπο επιφάνειας που θα μετρηθεί. Για αμέταλλα όπως το πλαστικό η ποσότητα του ανακλώμενου φωτός μεγαλώνει με μεγαλύτερη γωνία φωτισμού επειδή ανάλογα με το χρώμα του πλαστικού κάποια ποσότητα του φωτός είτε διεισδύει στην επιφάνεια του υλικού και απορροφάται μέσα σ' αυτό είτε διαχέεται. Τα μέταλλα έχουν μεγαλύτερη ανακλαστικότητα και γι' αυτό εξαρτώνται λιγότερο από την γωνία. Μια επιφάνεια, όπως ένας καθρέφτης εμφανίζει υψηλό gloss ενώ μια επιφάνεια όπως η κιμωλία έχει πολύ χαμηλότερες τιμές επειδή το ανακλώμενο φως διαχέεται.



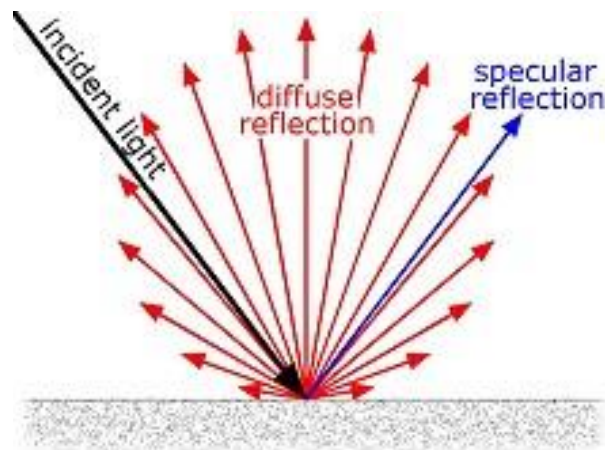
Εικόνα 8.4 Ανακλώμενη γωνία

Το στιλπνόμετρο είναι μια σταθερή μηχανική κατασκευή που αποτελείται από μια πηγή φωτός, η οποία προβάλλει μια ευθεία ακτίνα φωτός πάνω στην επιφάνεια που εξετάζεται, και από έναν ανιχνευτή-δέκτη με φίλτρο που βρίσκεται σε κατάλληλη θέση έτσι ώστε να λαμβάνει τις ακτίνες που ανακλώνται από την επιφάνεια.



Εικόνα 8.5 Μηχανική κατασκευή του Gloss-meter

Το κατοπτρικό στυλινόμετρο παρέχει ένα ποσοτικό τρόπο μέτρησης της έντασης της ανακλαστικότητας και εξασφαλίζει την συνοχή των μετρήσεων μέσω καθορισμού των συνθηκών φωτισμού και θέασης. Η εξασφάλιση της πηγής φωτισμού και της γωνίας λήψης παρατηρητή επιτρέπει τη μέτρηση σε ένα μικρό εύρος της συνολικής γωνίας ανάκλασης.



Εικόνα 8.6 Κατοπτρική ανάκλαση και ανάκλαση λόγω διάθλασης

Το gloss-meter συνήθως βαθμονομείται χρησιμοποιώντας σαν πρότυπο αναφοράς επιφάνειες μαύρου πολύ λείου γυαλιού με δείκτη διάθλασης 1,567 και του δίνεται μέγιστος βαθμός στυλινότητας το εκατό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σχετίζονται με το ποσοστό αντανάκλασης του φωτός από το πρότυπο γυαλί. Η αναλογία στο πρότυπο γυαλί, καταγράφεται ως Gloss Units (GU – μονάδες ανακλαστικότητας). Επομένως το γυάλινο πρότυπο αναφοράς έχει κατοπτρική ανακλαστικότητα 100 GU υπό καθορισμένη γωνία. Το πρότυπο αυτό χρησιμοποιείται για το καθορισμό ενός ανώτερου σημείου βαθμονόμησης στα 100 GU και ενός χαμηλότερου σημείου στα GU (ματ επιφάνεια). [26]

Αυτή η κλιμάκωση είναι κατάλληλη για τα περισσότερα μη μεταλλικά υλικά και επιχρίσματα (χρώματα και πλαστικά), δεδομένου ότι συνήθως εμπίπτει εντός αυτού του εύρους. Για άλλα υλικά, πολύ ανακλαστικά όπως καθρέπτης και μέταλλα, υψηλότερες τιμές μπορούν να επιτευχθούν φτάνοντας μέχρι και τις 2000 μονάδες GU.

Τρεις γωνίες μέτρησης προσδιορίζονται για να καλυφθεί όλο το εύρος των βιομηχανικών εφαρμογών των διάφορων επιχρισμάτων. Η γωνία επιλέγεται για μια συγκεκριμένη εφαρμογή με βάση το αναμενόμενο φάσμα στιλπνότητας [26]:

Πίνακας 8.1

Gloss Range	60° Value	Notes
High Gloss	>70 GU	If measurement exceeds 70 GU, change test setup to 20°
Medium Gloss	10 - 70 GU	
Low Gloss	<10 GU	If measurement is less than 10 GU, change test setup to 85°

Για παράδειγμα αν η μέτρηση που γίνεται στις 60 ° είναι μεγαλύτερη από 70 GU η γωνία της μέτρησης πρέπει να αλλάξει στις 20 ° για να ληφθούν ακριβέστερες μετρήσεις.

8.4 ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ

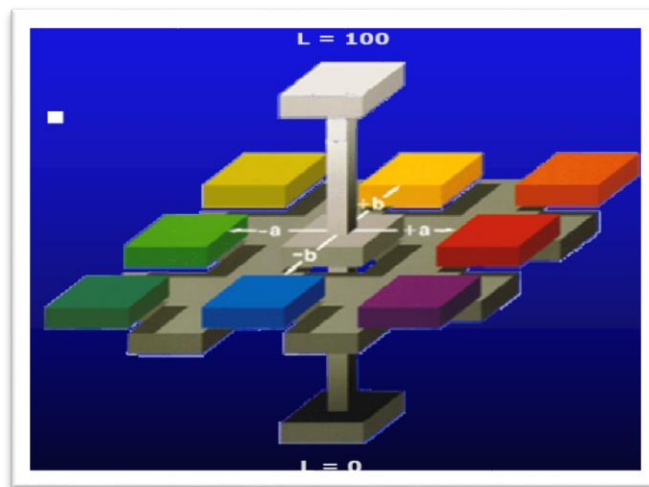
Χρωματομετρία (colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος.[29]

Η χρωματομετρία ως επιστήμη εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής. Τα χρωματομετρικά συστήματα της CIE είναι τα μόνα παγκοσμίως αποδεκτά για την μέτρηση του χρώματος με συνέπεια όλα τα διεθνή πρότυπα να είναι βασισμένα σε αυτά που ορίζονται από αυτή. Το χρώμα εκφράζεται από την CIE με μαθηματικές τιμές οι οποίες προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις. Η προσπάθεια να προσδιοριστεί επακριβώς το χρώμα ξεκίνησε στις αρχές του 19ου αιώνα με την δημιουργία χρωματικών μοντέλων, χώρων δηλαδή που σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν αριθμητικές συντεταγμένες.

* Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab

Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab ή L*, a*, b* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (uniform color space) ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. [29]

Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες όπως και στον χρωματικό χώρο RGB. Στο CIE Lab χρωματικό μοντέλο ή σύστημα οι χρωματικές συντεταγμένες ή χρωματικοί παράγοντες ονομάζονται L^* , a^* και b^* , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου (Εικόνα 8.7). Αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.



Εικόνα 8.7. $L^*=100$ (λευκό)- $L^*=0$ (μαύρο), a^* πράσινο / κόκκινο, b^* μπλε / Κίτρινο

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, που μας δίνει πάρα πολλές δυνατότητες. Ο παράγοντας L^* δηλαδή περιγράφει την άσπρη μαύρη εκδοχή του προς εξέταση αντικειμένου με διευρυμένο συνήθως φάσμα.

Το μοντέλο CIE Lab είναι ένας τεράστιος χρωματικός χώρος. Είναι υπερσύνολο και του RGB και του CMYK καθώς και όλων των άλλων χρωματικών μοντέλων. Αν φτάσουμε στα όριά του, προκύπτουν χρώματα πρωτόγνωρα ή εξωπραγματικά, έξω από τις δυνατότητες πολλών συσκευών απεικόνισης. Τέλος πολύ σημαντικό είναι ότι το χρωματικό μοντέλο CIE Lab είναι 'device independent' ανεξάρτητο δηλαδή από ιδιότητες συσκευών καταγραφής ή απεικόνισης κάτι που δεν συμβαίνει με τα υπόλοιπα χρωματικά μοντέλα.

* Χρωματόμετρο

Παρόλο ότι οι αισθητήρες των χρωματομέτρων με την βοήθεια ειδικών φίλτρων προσομοιάζουν την λειτουργία του ανθρώπινου οφθαλμού οι μετρήσεις γίνονται με προκαθορισμένη φωτεινή πηγή.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι συνθήκες αξιολόγησης του χρώματος να είναι πάντα οι ίδιες ανεξάρτητα με τις εξωτερικές συνθήκες (νύχτα ή μέρα, εσωτερικός ή εξωτερικός χώρος). Η χρωματομετρική αυτή μέθοδος αξιολογεί πολύ μικρές μόνο επιφάνειες, των προϊόντων (διαμέτρου 8mm) κάθε φορά, με αποτέλεσμα η αξιοπιστία της να είναι συνάρτηση της πυκνότητας των λαμβανομένων χρωματομετρικών μετρήσεων, που τελικά οδηγούν σε αδιέξοδο χρονοεργασιακό.

Οι μετρήσεις των χρωματικών συνιστωσών έγιναν με την χρήση χρωματομέτρου Micromatch™ Plus Ref.181 (Sheen Instruments, «Spectromatch color hand held»). Σύμφωνα με το σύστημα μέτρησης η πρότυπη πηγή φωτισμού είναι D65 (daylight), ο πρότυπος παρατηρητής είναι καθορισμένος στις 100, και όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι συντεταγμένες που απαιτούνται για τον καθορισμό του χρώματος είναι :

L : μαύρο (0) – άσπρο (100)

a : πράσινο (-) – κόκκινο (+)

b : μπλέ (-) – κίτρινο (+)

8.5 Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD)

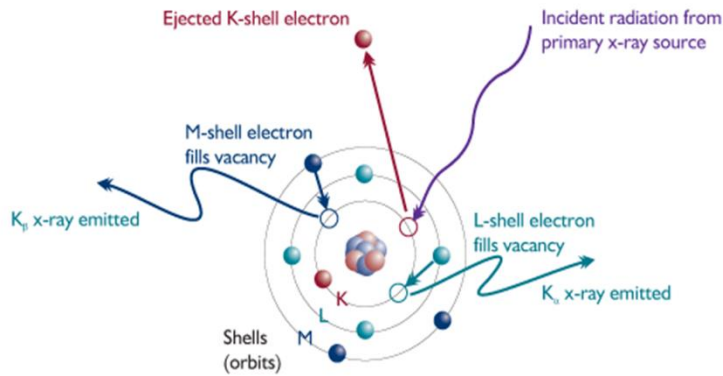
Το περιθλασίμετρο ακτινών Χ ή XRD είναι ένα όργανο προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης του δείγματος. Η λειτουργία του βασίζεται στην περίθλαση των ακτινών Χ που προκαλείται από τα περιθλαστικά κέντρα του κρυστάλλου.

Οι ακτίνες-Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Roentgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία. Παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου βαρίου με κυανιούχο λευκόχρυσο (barium platinocyanide) που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Roentgen εντόπισε την προέλευση των ακτινών στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Η ονομασία, ακτίνες Χ (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Roentgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φώς αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση. Για τη σημαντική του ανακάλυψη τιμήθηκε με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής το 1901, ενώ ακολούθησαν ακόμα πέντε απονομές.[34]

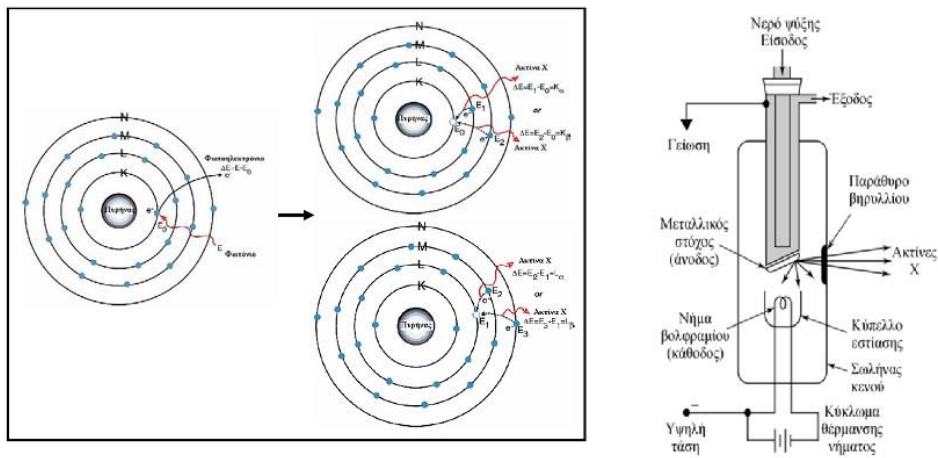
Υπάρχουν τρεις τρόποι παραγωγής ακτινών Χ, ο πρώτος τρόπος είναι με διέγερση μετάλλου με δέσμη ενεργειακών ηλεκτρονίων ή ακτινοβολία α {ακτινοβολία α : πυρήνες He (πυρήνες με 2 πρωτόνια και 2 νετρόνια)}, ο δεύτερος τρόπος είναι με διέγερση με ακτίνες Χ και ο τρίτος τρόπος, κατευθείαν από ραδιενεργή πηγή. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτινών Χ είναι ο δεύτερος τρόπος με πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας (παραγόμενων από θερμαινόμενο νήμα) στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό, συνήθως χαλκό, βολφραϊμίο ή μολυβδένιο. [2]

Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων.

Η παραπανίσια ενέργεια, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες X).[34]

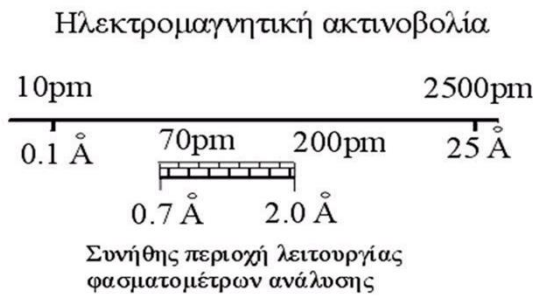


Εικόνα 8.8 Εκπομπή ακτίνων X με προσβολή με πρωτογενή ακτινοβολία X



Εικόνα 8.9 Πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στην επιφάνεια ενός μετάλλου

Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction ή XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών σε μορφή πούδρας ή σε στερεά μορφή. Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda > d$.



Εικόνα 8.10 Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ

Οι ακτίνες Χ έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 – 10Å, επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το d μπορεί να φτάσει τα 1000 Å. Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν

μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1Å και είναι ίσες μεταξύ τους. Η XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματική ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας Χ, σύμφωνα με το νόμο του Bragg [34].

$$n\lambda = 2d * \sin\theta$$

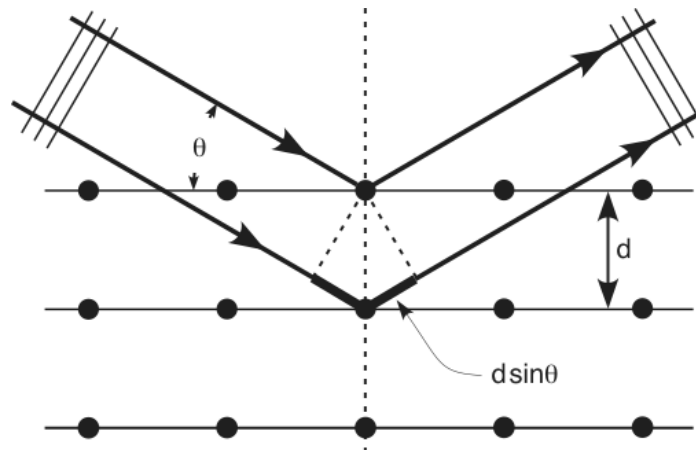
Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η **ποιοτική ανάλυση** της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από την μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μία επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η **ποσοτική ανάλυση** μια κρυσταλλικής ένωσης.[2]

Η δομική μονάδα του κρυστάλλου είναι η μοναδιαία κυψελίδα. Αυτή είναι η μικρότερη μονάδα από την οποία μπορεί να οικοδομηθεί ο κρύσταλλος με την επανάληψη της σε τρεις διαστάσεις. Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελεί την θεμελιώδη του οπτικό φράγματος. Οι διευθύνσεις όλων των δεσμών των ακτίνων Χ που υφίστανται περίθλαση και μπορούν να βγουν από μία συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή, για συγκεκριμένη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης καθορίζονται από την γεωμετρία του τρισδιάστατου πλέγματος των περιθλαστικών κέντρων. Αντίστοιχα οι εντάσεις όλων των ακτίνων Χ που υφίστανται περίθλαση και μπορούν να εξέλθουν από τον κρύσταλλο, εξαρτώνται από τα περιθλαστικά χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας. [2]

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ πάνω στους κρυστάλλους 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 τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες.

Η περίθλαση των ακτίνων Χ πάνω στους κρυστάλλους ερμηνεύεται ως ανάκλαση των ακτίνων Χ οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγμιακά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρείται ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγμιακών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση D .

Η ανάκλαση στην προκείμενη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, στο ότι λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης, η προσπίπτουσα στον κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων Χ διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγμιακών επιπέδων πριν απορροφηθεί. [34]



Εικόνα 8.11 Περίθλαση των ακτίνων Χ

8.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

❖ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.[5]

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγενθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγενθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).[5]

❖ Λειτουργία του SEM

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 (π.χ. κόκκος υλικού).

Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον 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. [5]

Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.[5]

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης [12].



Εικόνα 8.12 Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης - δείγματος

❖ Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια $p\text{ch}$ 30 KeV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα.

Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.

❖ Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκροτούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή).

Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος.

Γι' αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς

- Καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια
- Καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια

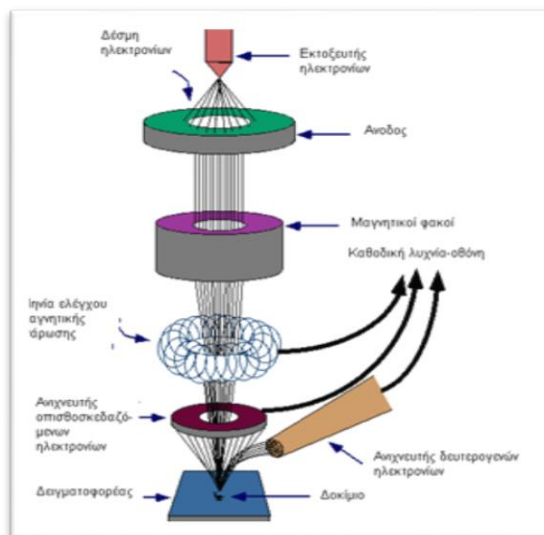
Ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πίο πιθανός από τον πρώτο. Επομένως είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Γι' αυτό οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ.

❖ Ακτίνες X

Όταν ένα ηλεκτρόνιο σκεδάζεται μη ελαστικά σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα ενός ατόμου, επιβραδύνεται και μέρος (έως και το σύνολο) της ενέργειάς του αποδίδεται σαν ακτίνες X που ονομάζονται Bremsstrahlung. Αποτέλεσμα αυτού είναι ένα ευρύ φάσμα ακτίνων X με μέγιστη ενέργεια εκείνη του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου. Το φάσμα αυτό δεν χρησιμεύει στην στοιχειακή ανάλυση γιατί δεν είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου.

❖ Οργανολογία

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:



Εικόνα 8.13 Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

- 1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους αιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα. Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων

{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9}

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σ' αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά οι δύο σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Στην πρώτη έχουμε τον ίδιο χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο διάλυμα αμαύρωσης και διαφορετικούς χρόνους στον καθαρισμό ενώ στη δεύτερη έχουμε διαφορετικούς χρόνους αμαύρωσης και ίδιο χρόνο καθαρισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

9.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΩΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΧΑΛΚΟ CuCl_2

9.1.1 Καθαρισμός των δειγμάτων πριν την αμαύρωση

Αρχικά πριν ξεκινήσει η διαδικασία της αμαύρωσης καθαρίζονται καλά τα εννέα δοκίμια μας και τα κομμάτια αλουμίνιου ώστε το αποτέλεσμα της αμαύρωσης να μην επηρεαστεί από τυχόν εξωγενής παράγοντες. Πρώτα τα μέταλλα πλένονται με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα για την απομάκρυνση της σκόνης και των λιπαρών ουσιών. Στην συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τοποθετούνται για λίγη ώρα σε ακετόνη ώστε να φύγει το νερό και να στεγνώσουν πιο εύκολα. Μετά την έκπλυση με ακετόνη τα δείγματα μας πιάνονται με τσιμπίδα και όχι με γυμνά χέρια για να μην προσβάλλεται η επιφάνεια τους από περαιτέρω λιπαρές ουσίες. Επιπλέον οποιαδήποτε άλλο όργανο χρησιμοποιηθεί (ποτήρι ζέσεως, θερμόμετρο, τσιμπίδες) πλένεται κ αυτό με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα και κατόπιν με απιονισμένο νερό.

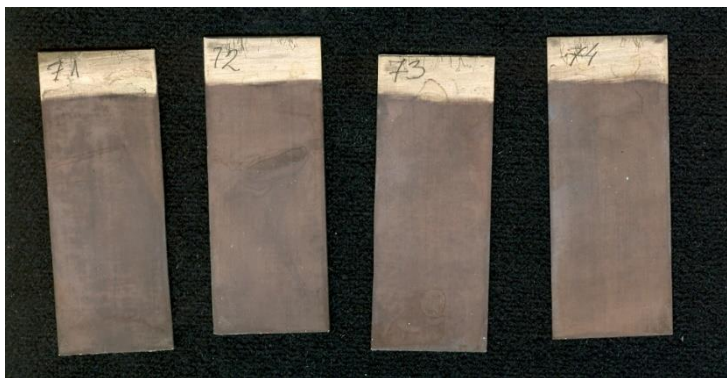
9.1.2 Ετοιμασία του διαβρωτικού διαλύματος χλωριούχου χαλκού CuCl_2

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 50 gr χλωριούχου χαλκού, τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως 1 lt το οποίο γεμίζεται με απιονισμένο νερό ως τη χαραγή. Στην συνέχεια το τοποθετείται σε μαγνητική ανάδευση στους 50 -60 ° για λίγα λεπτά μέχρις ότου αναμιχθεί πλήρως.

9.1.3 Διάβρωση δοκιμίων σε ΔM χλωριούχου χαλκού CuCl_2

Εμβραπτίζονται τα τέσσερα δείγματα μου στο αναδευόμενο και θερμαινόμενο διάλυμα χλωριούχου χαλκού την ίδια χρονική στιγμή. Δεν είναι όλη η επιφάνεια των δειγμάτων μέσα στο διαβρωτικό διάλυμα αλλά αφήνεται αδιάβρωτο ένα μικρό μέρος επιφάνειας όπως θα δούμε παρακάτω για δική μας διευκόλυνση. Μετά από είκοσι λεπτά αφαιρούνται και τα τέσσερα δείγματα με την βοήθεια δοκιμαστικής λαβίδας , ξεπλένονται με άφθονο νερό βρύσης αρχικά και κατόπιν με απιονισμένο και τα αφήνονται να στεγνώσουν. Η αντίδραση αμαύρωσης είναι:





Εικόνα 9.1 Δοκίμια σε CuCl_2

Στην παραπάνω φωτογραφία φαίνεται ένα ομοιόμορφο μαύρισμα αφού όλα τα δοκίμια μου είναι στον ίδιο χρόνο μαυρισμένα και έχουν ένα κόκκινο-καφέ χρώμα. Επίσης φαίνονται και οι αριθμήσεις που έγιναν στο πάνω μέρος και μ' αυτό τον τρόπο θα συνεχίσουμε να αναφερόμαστε στα δείγματα μας : Δ 7.1 , Δ 7.2 , Δ 7.3 , Δ 7.4.

9.1.4 Ετοιμασία του διαλύματος καθαρισμού ανθρακικού νατρίου Na_2CO_3 10%

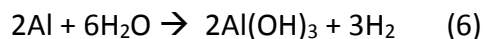
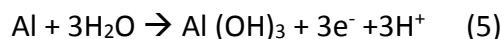
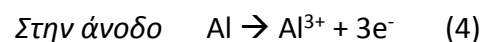
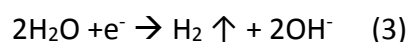
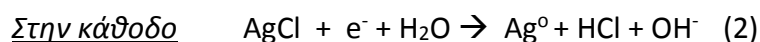
Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 50 gr ανθρακικού νατρίου και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως 500 ml όπου και γεμίζει με απιονισμένο νερό ως τη χαραγή. Στην συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται σε μαγνητική ανάδευση υπό θερμοκρασία 30° . Το αφήνουμε στην ανάδευση για περίπου μια ώρα έτσι ώστε να γίνει πλήρης ανάμειξη. Το pH του διαλύματος μετρήθηκε με ηλεκτρονικό πεχάμετρο 11,3. Χρησιμοποιείται αυτό το διάλυμα καθαρισμού γιατί θέλω βασικό περιβάλλον ώστε να βοηθήσει την αναγωγή.

9.1.5 Καθαρισμός των δοκιμίων

Η μέθοδος που θα ακολουθήσει εφαρμόζεται διαδοχικά για καθένα από τα δείγματα (Δ 7.1, Δ 7.2, Δ 7.3, Δ 7.4). Χρησιμοποιούνται κομμάτια αλουμινίου που έχουν σχέση μάζας με τα δείγματα μας 10:1 γιατί όσο μεγαλύτερη η επιφάνεια του αλουμινίου τόσο αποτελεσματικότερος ο καθαρισμός του αργύρου. Για τον λόγο αυτό διπλώνεται το αλουμίνιο στα δύο δημιουργώντας έτσι μια τσέπη και τοποθετείται μέσα το δοκίμιο μου με τέτοιο τρόπο ώστε οι επιφάνειες του να βρίσκονται σε πλήρη επαφή με το αλουμίνιο. Στερεώνονται μεταξύ τους με μεταλλικό σύνδεσμο και τοποθετούνται στο διάλυμα καθαρισμού Na_2CO_3 μέχρι να καλυφθεί όλο το αλουμίνιο, αλλά μέρος του αργύρου, 1 cm, να μείνει έξω από το διάλυμα χωρίς να έρχεται σε επαφή με το αλουμίνιο, άρα και χωρίς να πάρει μέρος στις αντιδράσεις. Έτσι ενώ η συνολική επιφάνεια του δοκιμίου είναι $2,2 \times 5$ (11 cm^2), η επιφάνεια που τελικά είναι σε επαφή με το αλουμίνιο είναι $2,2 \times 4$ ($8,8 \text{ cm}^2$), επομένως και το αλουμίνιο που χρησιμοποιήθηκε ώστε να πετύχει η αναλογία 10:1 είναι $17,6 \times 5$ (88 cm^2).

Όλη η διάταξη τοποθετείται μέσα σε λουτρό στους 30° ώστε να επιταχυνθεί ο καθαρισμός. Στην συνέχεια αποσυνδέεται το δείγμα από την διάταξη ανά πέντε λεπτά, ξεπλένεται καλά με νερό βρύσης και απιονισμένο νερό, στεγνώνεται με θερμό αέρα και γίνονται μετρήσεις Gloss. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για μία ώρα.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον καθαρισμό με γαλβανικό στοιχείο είναι οι εξής :



Στην αντίδραση (3) το H₂ είναι αέριο το οποίο εκλύεται κατά την αντίδραση και το παρατηρώ με μορφή φυσαλίδων μέσα στο διάλυμα.

9.1.6 Μετρήσεις της Ανακλαστικότητας Gloss μετά τον καθαρισμό

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω κατά τον καθαρισμό αποσυνδέεται το δείγμα από την διάταξη κάθε 5' και μετράται η ανακλαστικότητα. Με την χρήση του κατοπτικού στιλπνομέτρου γίνονται μετρήσεις σε δύο σημεία στην επιφάνεια του δοκιμίου και στις δύο πλευρές του. Προς διευκόλυνση μας θα ονομάσουμε την μία πλευρά, αυτή που είναι μαρκαρισμένη, θετική πλευρά και την ανάποδη αρνητική. Επίσης να τονιστεί ότι για κάθε δείγμα υπάρχει και η μέτρηση σε χρόνο t=0 min δηλαδή σε χρόνο πλήρως μαυρισμένο όπως επίσης υπάρχει και δείγμα καθαρός άργυρος.

Το Gloss-meter ρυθμίζεται να μετρά κάθε φορά την ανακλαστικότητα στις 20° και στις 60° .Η γωνία των 60° είναι η πλέον συνήθης γωνία για την μέτρηση της στιλπνότητας σε περίπου λείες επιφάνειες , ενώ η γωνία μέτρησης 20° είναι η πιο κατάλληλη για μετρήσεις υψηλής στιλπνοτητας σε λείες και γυαλισμένες επιφάνειες. Έτσι μ' αυτό τον τρόπο έχει καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος μετρήσεων της ανακλαστικότητας. Επιπλέον μετρήθηκε η ανακλαστικότητα στο δείγμα καθαρού αργύρου για να επιχειρηθεί η σύγκριση με τα μαυρισμένα δείγματα.

9.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΩΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΘΕΙΟΥΧΟ ΒΑΡΙΟ BaS

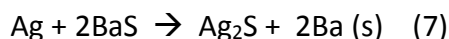
9.2.1 Ετοιμασία του διαβρωτικού διαλύματος Θειούχου Βαρίου BaS

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 2,5 gr θειούχου βαρίου και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως 1lt , το οποίο γεμίζεται με απιονισμένο νερό. Έτσι δημιουργώ διάλυμα BaS 2,5 g/lt .

Στην συνέχεια το διάλυμα θερμαίνεται σε μαγνητική ανάδευση στους 50° για μερικά λεπτά μέχρι το διάλυμα αναμιχθεί πλήρως. Το pH του διαλύματος βρέθηκε ίσο με 12,5.

9.2.2 Διάβρωση δοκιμίων σε ΔΜ θειούχου βαρίου BaS

Αφού το διάλυμα αναμιχθεί πλήρως τοποθετούνται τα υπόλοιπα τέσσερα από τα εννέα δείγματα καθαρού αργύρου που είχα αρχικά και παραμένουν στο αναδευόμενο και θερμαινόμενο διάλυμα για μια ώρα. Κατόπιν αφαιρούνται και τα τέσσερα δείγματα με την βοήθεια δοκιμαστικής λαβίδας, ξεπλένονται με άφθονο νερό βρύσης αρχικά και μετά με απιονισμένο και αφήνονται να στεγνώσουν. Η αντίδραση αμαύρωσης είναι:



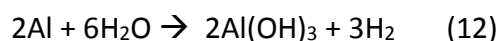
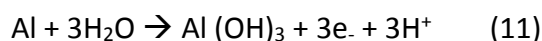
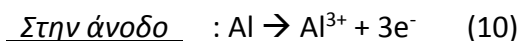
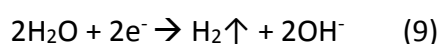
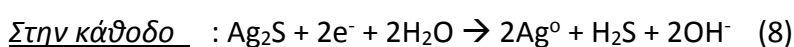
Εικόνα 9.2 Δοκίμια σε BaS

Στην παραπάνω φωτογραφία παρουσιάζονται τα δείγματα που αμαυρώθηκαν σε διάλυμα BaS. Έχουν ένα ομοιόμορφο μαύρισμα αφού όλα τα δοκίμια είναι στον ίδιο χρόνο μαυρισμένα και λόγω της μίας ώρας παραμονής τους στο ΔΜ έχει δημιουργηθεί μια πατίνα αρκετά σκούρα. Επίσης φαίνονται και οι αριθμήσεις που έγιναν στο πάνω μέρος και μ' αυτό τον τρόπο θα συνεχίσουμε να αναφερόμαστε στα δείγματα μας : Δ 4.1 , Δ 4.2 , Δ 4.3 , Δ 4.4.

9.2.3 Καθαρισμός των δοκιμίων

Τα διάλυμα καθαρισμού που θα χρησιμοποιηθεί είναι το ίδιο με την προηγούμενη διαδικασία αμαύρωσης και παρασκευάζεται με τον ίδιο τρόπο, είναι ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 10%. Επίσης πάλι όπως και πριν χρησιμοποιούνται τα ίδια κομμάτια αλουμινίου με τις ίδιες διαστάσεις (10:1) και συνδέονται με τα δείγματα με τον ίδιο τρόπο, σε πλήρη επαφή με μεταλλικό σύνδεσμο σε διάλυμα καθαρισμού Na_2CO_3 . Η διάταξη τοποθετείται σε λουτρό στους 30° . Κάθε πέντε λεπτά το δείγμα αφαιρείται από την διάταξη, ξεπλένεται, στεγνώνεται και μετράται το χρώμα με το χρωματόμετρο $-L^*, a^*, b^*$. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για μία ώρα.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον καθαρισμό με γαλβανικό στοιχείο είναι οι εξής:



Στην αντίδραση (8) το H_2S που εκλύεται από την αντίδραση είναι αέριο που παρατηρείται με μορφή φυσαλίδας και έχει μια χαρακτηριστική κακοσμία. Στην αντίδραση (9) το H_2 είναι αέριο το οποίο εκλύεται κατά την αντίδραση και το παρατηρώ και αυτό με μορφή φυσαλίδων μέσα στο διάλυμα.

9.2.4 Μετρήσεις του χρώματος $-L^*, a^*, b^*$ μετά τον καθαρισμό

Σ' αυτή την πειραματική διαδικασία επιλέχθηκε να μετρηθεί το χρώμα και όχι η ανακλαστικότητα ώστε να έχουμε πιο ακριβή αποτελέσματα λόγω του εύρους των μετρήσεων. Χρησιμοποιείται το χρωματόμετρο που λειτουργεί σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIE Lab, το οποίο αποτυπώνει τρεις συντεταγμένες καθορισμού του χρώματος $-L^* \rightarrow$ φωτεινότητα (άσπρο/μαύρο), $a^* \rightarrow$ αποχρώσεις κόκκινου/πράσινου, $b^* \rightarrow$ αποχρώσεις κίτρινου/μπλε. Το κάθε δείγμα μετράται και σε χρόνο $t=0$ min δηλαδή πριν ξεκινήσει η διαδικασία καθαρισμού και λαμβάνονται μετρήσεις μόνο από την μία πλευρά, από την θετική, σε έξι σημεία, πάνω δεξιά πάνω αριστερά στο κέντρο, κάτω δεξιά και κάτω αριστερά. Τα αποτελέσματα που παραθέτονται παρακάτω είναι η μέση τιμή αυτών των έξι μετρήσεων και για τα τέσσερα δείγματα. Μετρήσεις λαμβάνονται κάθε πέντε λεπτά, αφού αφαιρείται το δείγμα από την διάταξη, ξεπλένεται καλά με άφθονο νερό βρύσης και απιονισμένο και στεγνώνεται πολύ καλά με θερμό αέρα ώστε να μην επηρεαστούν καθόλου οι μετρήσεις μας και το χρώμα να είναι ακριβές.

Οι χρόνοι που λήφθηκαν οι μετρήσεις είναι 0 min, 5min, 10min, 15min, 20min, 25min, 30min, 35min, 40min, 45min, 50min, 55min, 60min. Επίσης μετρήσεις του χρώματος πραγματοποιήθηκαν και στο καθαρό δοκίμιο αργύρου για να επιχειρηθεί σύγκριση με τα άλλα δείγματα.

9.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΧΑΛΚΟ CuCl_2

Σε αυτό το σημείο αποφασίστηκε να γίνει και δεύτερη σειρά πειραμάτων αναλυτικότερη από την προηγούμενη και με μεγαλύτερο εύρος αποτελεσμάτων.

9.3.1 Αρχικός καθαρισμός των δοκιμών

Όλα τα δείγματα τρίβονται καλά με υαλόχαρτο για να αφαιρεθούν όλα τα προϊόντα διάβρωσης από την επιφάνεια που έχουν απομείνει από την προηγούμενη πειραματική διαδικασία. Κατόπιν πλένονται με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα για την απομάκρυνση σκόνης και λιπαρών ουσιών. Στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και αφήνονται για λίγο χρονικό διάστημα σε ακετόνη.

9.3.2 Διάβρωση των δοκιμών σε ΔΜ χλωριούχου αργύρου CuCl_2

Παρασκευάζεται το διαβρωτικό διάλυμα χλωριούχου χαλκού ακριβώς όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων, 50 g CuCl_2 τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως του 1 lt, γεμίζεται με νερό και θερμαίνεται μέχρι πλήρης ανάμιξης του σε μαγνητική ανάδευση. Κατόπιν το διάλυμα χωρίζεται σε τέσσερα ποτήρια ζέσεως. Όλα τα ποτήρια είναι υπό θέρμανση στους 50°. Ο αριθμός των δειγμάτων είναι οκτώ και τοποθετούνται ανα δύο σε καθένα από τα ποτήρια ζέσεως αφήνοντας αδιάβρωτο ένα πολύ μικρό μέρος της επιφάνειας τους όπως αναφέραμε και πριν. Αφαιρούνται με την βοήθεια λαβίδας σε χρόνους 2 min, 10 min, 30 min, 60min, ξεπλένονται και στεγνώνονται καλά. Η αρίθμηση και το μαρκάρισμα έγινε στο μέρος της επιφάνειας που έμεινε αδιάβρωτο είναι :

Δοκίμια 1,2 → 2'

Δοκίμια 3,4 → 10'

Δοκίμια 5,6 → 30'

Δοκίμια 7,8 → 60'

9.3.3 Μετρήσεις του χρώματος $-L^*$, a^* , b^* πριν τον καθαρισμό

Μετρήθηκε το χρώμα πριν την διαδικασία καθαρισμού ώστε να μπορεί να υπάρξει σύγκριση με το χρώμα μετά τον καθαρισμό. Η διαδικασία που μετρήθηκε είναι ίδια με της προηγούμενη σειράς πειραμάτων, σε 6 διαφορετικά σημεία της θετικής επιφάνειας μετρήθηκαν και οι τρεις συντεταγμένες προσδιορισμού χρώματος.

9.3.4 Μετρήσεις στο Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτινών Χ XRD πριν τον καθαρισμό

Τα δοκίμια πριν τη διαδικασία καθαρισμού μεταφέρθηκαν στο XRD. Τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορέα από plexiglass και εισήχθησαν στο περιθλασόμετρο. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στην οθόνη του υπολογιστή σε μορφή διαγραμμάτων.

Με τη βοήθεια κλείδας, κατά την οποία για κάθε γωνία περίθλασης αντιστοιχεί και μία χημική ένωση γίνεται η αναγνώριση της σύστασης των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του αργύρου. Το φάσμα ανάλυσης είναι από 25° ως 80° και οι χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρήθηκαν είναι χλωριούχου αργύρου, χλωριούχου χαλκού και αργύρου.

9.3.5 Μετρήσεις στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM πριν τον καθαρισμό

Το SEM χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση της μικροδομής των δοκιμίων και για να δοθούν εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης. Αποτυπώνονται δύο ειδών εικόνες, αυτές που δημιουργούνται από την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων και αυτή από την εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Τα δείγματα που μεταφέρθηκαν στο SEM είναι αυτά των 2' και των 30' και εξετάζεται η θετική πλευρά.

9.3.6 Ετοιμασία διαλύματος καθαρισμού ανθρακικού νατρίου Na_2CO_3

Επειδή έχω Na_2CO_3 10 H_2O και θέλω 5 % ΔΜ Na_2CO_3 κάνω τα εξής :

$$\text{MB Na}_2\text{CO}_3 : 106, \text{ MB } 10\text{H}_2\text{O} : 180$$

$$106+180=286$$

Ζύγισα 320 g Na_2CO_3 10 H_2O και ψάχνω να βρω σε τι ποσότητα νερού θα το διαλύσω ώστε να πετύχω το ΔΜ 5 %

$$286 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

$$320 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow x;$$

$$x=118,82 \text{ g}$$

$$100\text{g } \Delta\text{M Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 5\text{g Na}_2\text{CO}_3$$

$$x ; \rightarrow 118\text{g Na}_2\text{CO}_3$$

$$x = 2376,4 \text{ g } \Delta\text{M Na}_2\text{CO}_3$$

$$m(\text{H}_2\text{O})=2376,4-320,6= 2056 \text{ g H}_2\text{O}$$

Κατόπιν το θερμαίνω στους 30° μέχρις ότου διαλυθεί. Κατά την διάλυση έχουμε ενδόθερμη αντίδραση.

9.3.7 Καθαρισμός των δοκιμών

Το δείγμα συνδέεται με ρεύμα. Κατόπιν χρησιμοποιείται το κομμάτι αλουμινίου 10:1 και τυλίγεται σε κυκλική μορφή γύρω από το δείγμα χωρίς να έρχονται σε επαφή οι επιφάνειες των δύο μετάλλων και συνδέεται κι αυτό με ρεύμα. Δημιουργείται έτσι ένα γαλβανικό κελί με ηλεκτρολύτη ΔΜ 5% Na_2CO_3 το οποίο συνδέεται με ποτενσιόμετρο και δίνει μετρήσεις του ρεύματος που διαρρέει την διάταξη. Η θερμοκρασία της διαδικασίας δεν είναι σταθερή, ξεκινάει από τους 30° που είναι ο ηλεκτρολύτης και με την πάροδο του χρόνου μειώνεται.

Οι μετρήσεις που λαμβάνονται είναι κάθε 2 δευτερόλεπτα και ο υπολογιστής ρυθμίζεται να λαμβάνει μετρήσεις για 3600 δευτερόλεπτα, με όριο ρεύματος 100 και εμβαδό δείγματος 10 cm^2 .

Κατά την επανάληψη όλων των δειγμάτων, το κομμάτι αλουμινίου καθαριζόταν με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα και επαναχρησιμοποιούταν μέχρις ότου κριθεί αρκετά διαβρωμένο.

9.3.8 Μετρήσεις του χρώματος, στο XRD και στο SEM μετά τον καθαρισμό

➤ Χρώμα $-L^*, a^*, b^*$

Αφού καθαρίστηκαν τα δείγματα μας για μία ώρα επαναμετρήθηκε το χρώμα, ώστε να επιχειρηθεί να σχολιαστεί η μορφή της πατίνας των δειγμάτων μετά τον καθαρισμό, αυτή τη φορά όχι ανάλογα με το πόση ώρα παρέμειναν τα δοκίμια σε διάλυμα καθαρισμού αλλά ανάλογα με το πόση ώρα αμαυρώθηκαν.

➤ XRD

Τα δείγματα μεταφέρονται στο XRD, όπου λαμβάνονται μετρήσεις με τον ίδιο τρόπο όπως και πριν τον καθαρισμό για γωνίες από 25° ως 80° και γίνεται σύγκριση με τις κορυφές των προηγούμενων διαγραμμάτων ώστε να γίνει ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των προϊόντων διάβρωσης στη επιφάνεια του αργύρου.

➤ SEM

Τέλος τα δύο από τα οκτώ δείγμα των 2' και 30' μεταφέρονται στο SEM και εξετάζονται δύο διαφορετικές περιοχές, το πάνω και το κάτω μέρος από την θετική πλευρά και αποτυπώνονται όπως και πριν δύο ειδών εικόνες αυτές που δημιουργούνται από την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων και αυτή από την εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων.

9.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΘΕΙΟΥΧΟ ΝΑΤΡΟ Na_2S

9.4.1 Διάβρωση δοκιμών σε θειούχο νάτριο Na_2S

Αρχικά τα δοκίμια καθαρίζονται από την προηγούμενη διαδικασία αμαύρωσης με υαλόχαρτο, με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα και με απιονισμένο νερό. Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 2,5 g Na_2S , τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως του 1 lt και γεμίζεται με απιονισμένο νερό. Θερμαίνεται στους 50° μέχρι να αναμιχθεί πλήρως και χωρίζεται σε πέντε ποτήρια ζέσεως. Όλα τα ποτήρια είναι υπό θέρμανση στους 50°.

Ο αριθμός των δειγμάτων είναι δέκα και τοποθετούνται ανα δύο σε καθένα από τα ποτήρια ζέσεως αφήνοντας αδιάβρωτο ένα πολύ μικρό μέρος της επιφάνειας τους όπως αναφέραμε και πριν. Αφαιρούνται με την βοήθεια λαβίδας σε χρόνους 2 min, 5 min, 10 min, 30 min, 60min, ξεπλένονται και στεγνώνονται καλά. Η αρίθμηση και το μαρκάρισμα έγινε στο μέρος της επιφάνειας που έμεινε αδιάβρωτο είναι :

Δοκίμια 1,2 → 2'

Δοκίμια 3,4 → 5'

Δοκίμια 5,6 → 10'

Δοκίμια 7,8 → 30'

Δοκίμια 9,10 → 60'

9.4.2 Μετρήσεις του χρώματος, στο XRD και στο SEM

➤ Χρώμα $-L^*, a^*, b^*$

Η διαδικασία που μετρήθηκε είναι ίδια με της προηγούμενη σειράς πειραμάτων , σε 6 διαφορετικά σημεία της θετικής επιφάνειας μετρήθηκαν και οι τρεις συντεταγμένες προσδιορισμού χρώματος.

➤ XRD

Τα δοκίμια πριν τη διαδικασία καθαρισμού μεταφέρθηκαν στο XRD.

Τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορέα από plexiglass και εισήχθησαν στο περιθλασόμετρο. Το φάσμα ανάλυσης είναι από 25° ως 80° και οι χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρήθηκαν είναι θείουχου αργύρου και αργύρου.

➤ SEM

Αποτυπώνονται δύο ειδών εικόνες, αυτές που δημιουργούνται από την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων και αυτή από την εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Τα δείγματα που μεταφέρθηκαν στο SEM είναι αυτά των 2' και των 30' και εξετάζεται η θετική πλευρά τους.

9.4.3 Καθαρισμός των δοκιμίων

Ετοιμάζεται το διάλυμα ανθρακικού νατρίου 5% με τον τρόπο που επεξηγήθηκε παραπάνω. Δημιουργείται η ίδια διάταξη με το κομμάτι αλουμινίου περιφερειακά γύρω από το δείγμα και όλη η διάταξη συνδεδεμένη με ποτενσιόμετρο και εμβαπτισμένη στον ηλεκτρολύτη. Αύτη τη φορά η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 30° με τη χρήση μαγνητικής ανάδευσης. Οι μετρήσεις που λαμβάνονται είναι κάθε 2 δευτερόλεπτα και ο υπολογιστής ρυθμίζεται να λαμβάνει μετρήσεις για 3600 δευτερόλεπτα , με όριο ρεύματος 100 και εμβαδό δείγματος 10 cm². Επίσης να σημειωθεί ότι το δείγμα 2 δεν είχε αναλογία με το αλουμίνιο 1:10 επειδή δεν ήταν αρκετά κατεβασμένο μέσα στο ΔΜ.

9.4.4 Μετρήσεις του χρώματος , στο XRD και στο SEM μετά τον καθαρισμό

➤ Χρώμα $-L^*$, a^* , b^*

Αφού καθαρίστηκαν τα δείγματα μας για μία ώρα επαναμετρήθηκε το χρώμα. Η διαδικασία είναι ίδια με της προηγούμενη σειράς πειραμάτων , σε 6 διαφορετικά σημεία της θετικής επιφάνειας μετρήθηκαν και οι τρεις συντεταγμένες προσδιορισμού χρώματος

➤ XRD

Τα δείγματα μεταφέρονται στο XRD, όπου λαμβάνονται μετρήσεις με τον ίδιο τρόπο όπως και πριν τον καθαρισμό για γωνίες από 25° ως 80° και γίνεται σύγκριση με τις κορυφές των προηγούμενων διαγραμμάτων ώστε να γίνει ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των προϊόντων διάβρωσης στη επιφάνεια του αργύρου.

➤ SEM

Τέλος τα δύο από τα δέκα δείγματα των 2' και 30' μεταφέρονται στο SEM και όπως και πριν δύο ειδών εικόνες είναι αυτές που δημιουργούνται, από την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων και αυτή από την εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων.

{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10}

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

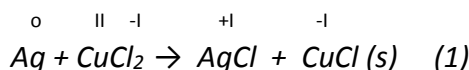
Σ' αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται όλοι οι πίνακες και τα διαγράμματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία και ο αντίστοιχος σχολιασμός των αποτελεσμάτων αυτών. Παρουσιάζονται μετρήσεις και διαγράμματα του χρώματος $-L^*$, a^* , b^* , της ανακλαστικότητας, του XRD, του SEM και του γαλβανικού ρεύματος κατά τον καθαρισμό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ, ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

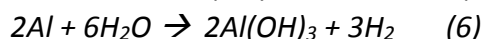
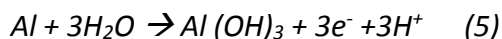
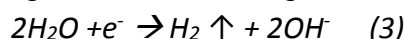
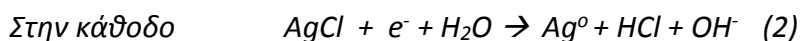
10.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΩΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΧΑΛΚΟ CuCl_2 .

Η διάβρωση στα κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε άργυρο οδηγεί στην αργή μετατροπή της μεταλλικής επιφάνειας σε χλωρίδιο του αργύρου (silver chloride), το οποίο διαμορφώνει ένα εύθραυστο λεπτό κοκκώδες στρώμα.

Για να προσομοιωθεί η πατίνα διάβρωσης παλιών χειροποίητων αντικειμένων, τα φύλλα αργύρου διαβρώθηκαν τεχνητά με τη βύθιση σε καυτό διάλυμα CuCl_2 . Σε αυτήν την περίπτωση το ασήμι υποβάλλεται σε επίθεση από ιόντα χαλκού, παρουσία των ιόντων χλωρίου και διαβρώνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον καθαρισμό με γαλβανικό στοιχείο είναι οι εξής :



Στην αντίδραση (1) ο Ag οξειδώνεται και ο CuCl_2 ανάγεται. Πραγματοποιείται αναγωγή (πρόσληψη ηλεκτρονίων) στον AgCl και το ιόν χλωριδίου απομακρύνεται με μορφή HCl (2). Αναγωγή πραγματοποιείται και στο H_2O και παράγεται αέριο H_2 που παρατηρείται σαν φυσαλίδες που δημιουργούνται στην επιφάνεια του μετάλλου και ανεβαίνουν προς τα επάνω (3). Χρησιμοποιείται ένα ανοδικό ενεργό μέταλλο – αλουμίνιο στο οποίο πραγματοποιείται οξείδωση (αποβολή ηλεκτρονίων) και υπόκεινται σε διάβρωση (4).

✚ Φωτογραφίες, πίνακες και διαγράμματα παρατίθενται παρακάτω μετά τον γαλβανικό καθαρισμό των δοκιμίων.



Εικόνα 10.1 Δοκίμια μετά τον γαλβανικό καθαρισμό

Πίνακας 10.1 Μέση τιμή ανακλαστικότητας για το καθαρό δοκίμιο αργύρου

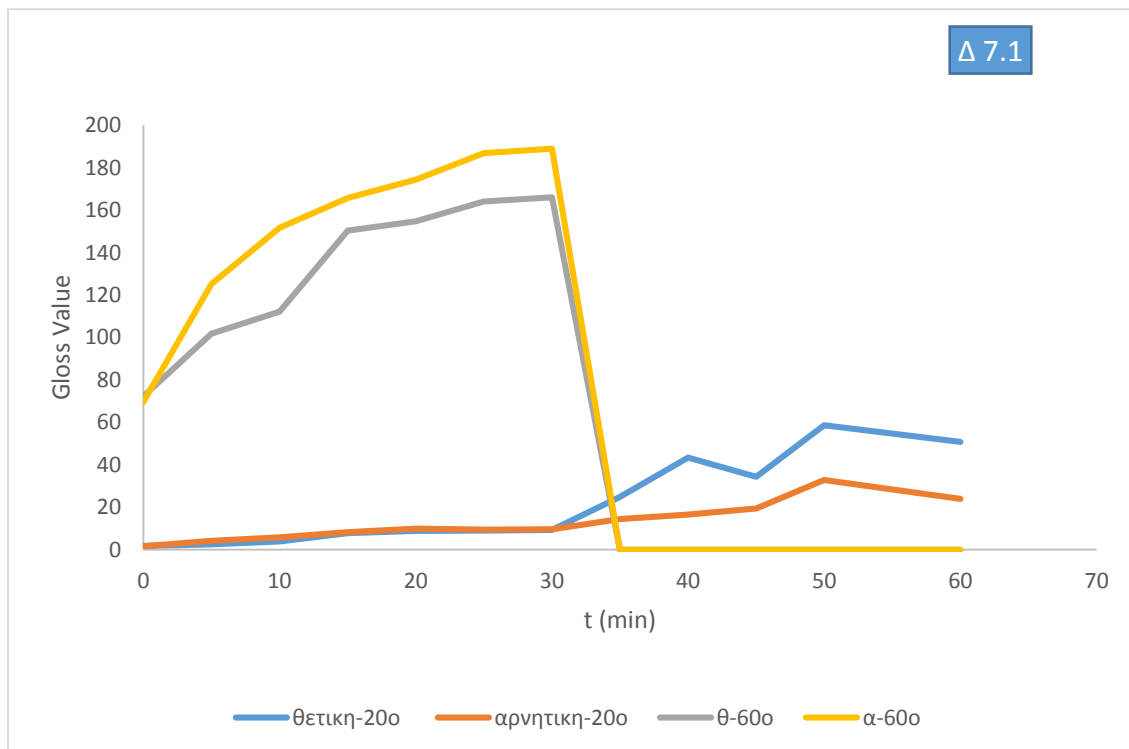
ΓΩΝΙΑ 20°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ	ΓΩΝΙΑ 60°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ
ΚΑΘΑΡΟ ΔΟΚΙΜΙΟ	62,58	28,2	ΚΑΘΑΡΟ ΔΟΚΙΜΙΟ	131,15	118,7

Πίνακας 10.2 Μέση τιμή ανακλαστικότητας στις 20° για το Δ7.1 (GU)

ΓΩΝΙΑ 20°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ
0'	1,8	1,6
5'	2,5	4,2
10'	3,8	5,9
15'	7,8	8,2
20'	8,8	9,9
25'	9	9,4
30'	9,3	9,6
35'	24,8	14,5
40'	43,4	16,6
45'	34,4	19,4
50'	58,6	32,9
60'	50,8	23,9

Πίνακας 10.3 Μέση τιμή ανακλαστικότητας στις 60° για το Δ 7.1 (GU)

ΓΩΝΙΑ 60°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ
0'	72,2	69,5
5'	101,7	125,2
10'	112,2	151,7
15'	150,3	165,7
20'	154,7	174,3
25'	164	186,8
30'	166	188,9
35'	0	0
40'	0	0
45'	0	0
50'	0	0
60'	0	0



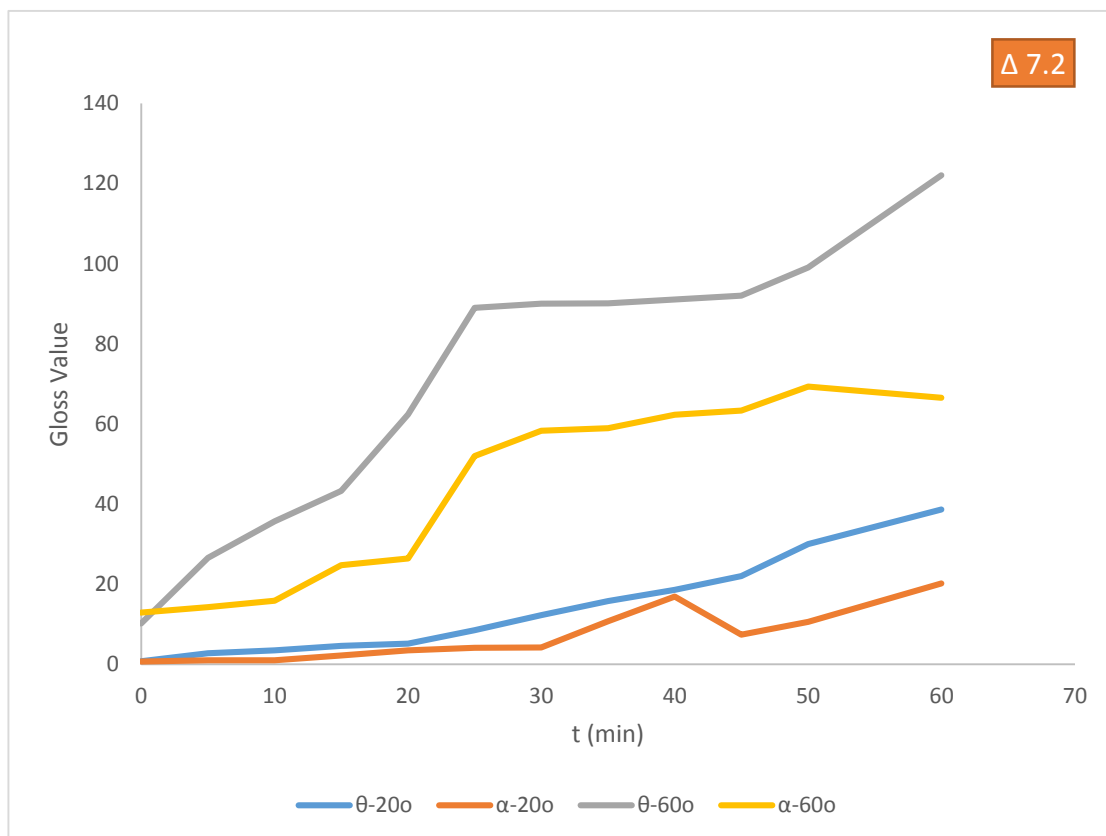
Διάγραμμα 10.1 Ανακλαστικότητα Gloss για το καθαρό δοκίμιο Δ 7.1

Πίνακας 10.4 Μέση τιμή ανακλαστικότητα
στις 20° για το Δ7.2 (GU)

ΓΩΝΙΑ 20°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ
0'	0,8	0,7
5'	2,8	1
10'	3,5	1
15'	4,6	2,2
20'	5,2	3,5
25'	8,5	4,1
30'	12,3	4,2
35'	15,8	10,8
40'	18,6	16,9
45'	22	7,4
50'	30	10,6
60'	38,6	20,2

Πίνακα 10.5 Μέση τιμή ανακλαστικότητα
στις 60° για το Δ7.2 (GU)

ΓΩΝΙΑ 60°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ
0'	10,2	12,9
5'	26,6	14,3
10'	35,7	15,9
15'	43,3	24,7
20'	62,4	26,4
25'	89	52
30'	90	58,3
35'	90,1	58,9
40'	91	62,3
45'	92	63,3
50'	99	69,3
60'	122	66,5



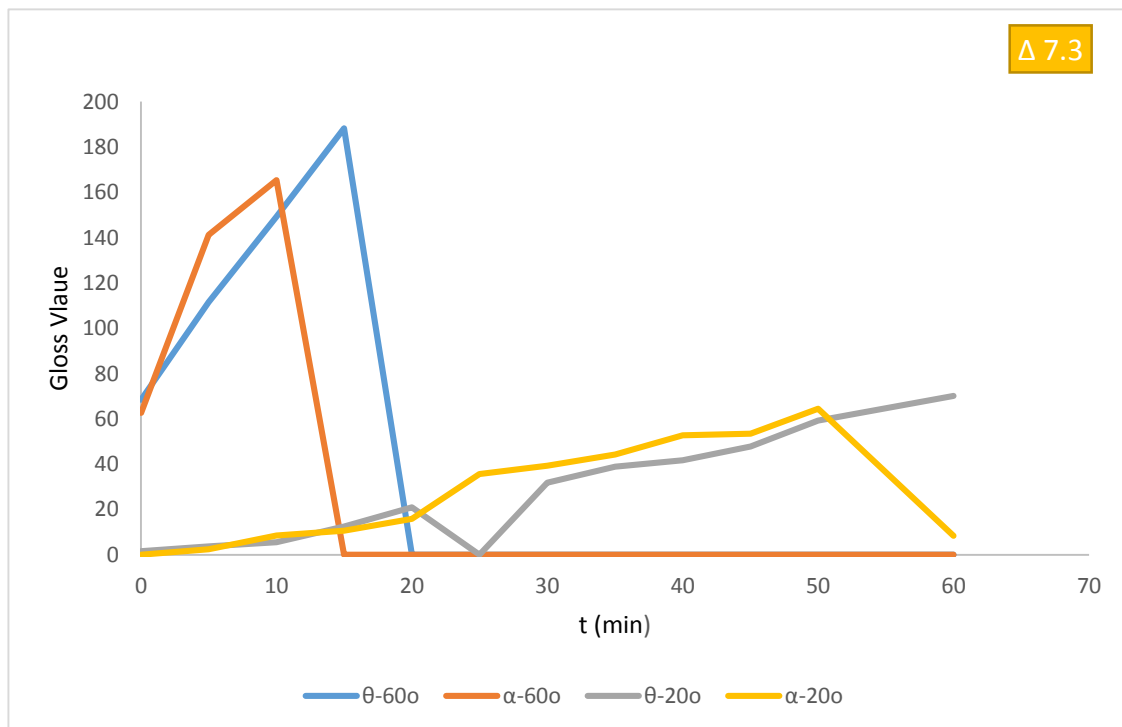
Διάγραμμα 10.2 Ανακλαστικότητα Gloss για το καθαρό δοκίμιο Δ 7.2

Πίνακας 10.6 Μέση τιμή ανακλαστικότητα
στις 20° για το Δ7.3 (GU)

ΓΩΝΙΑ 20°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ
0'	1,6	0,9
5'	3,7	2,4
10'	5,6	8,6
15'	12,5	10,7
20'	20,9	15,9
25'	29,3	35,6
30'	31,9	39,3
35'	38,9	44,3
40'	41,7	52,8
45'	47,8	53,4
50'	59,2	64,5
60'	70,1	8,4

Πίνακα 10.7 Μέση τιμή ανακλαστικότητα
στις 60° για το Δ7.3 (GU)

ΓΩΝΙΑ 60°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ
0'	68,5	62,7
5'	111,5	141,2
10'	149,2	165,4
15'	188,3	0
20'	0	0
25'	0	0
30'	0	0
35'	0	0
40'	0	0
45'	0	0
50'	0	0
60'	0	0



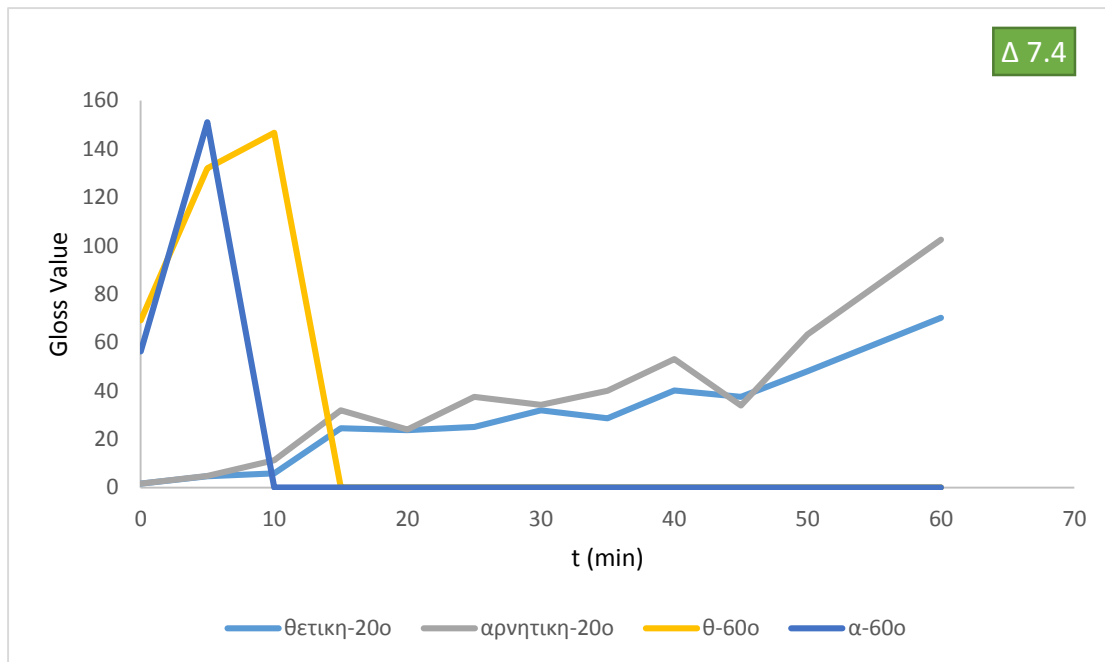
Διάγραμμα 10.3 Ανακλαστικότητα Gloss για το καθαρό δοκίμιο Δ 7.3

Πίνακας 10.8 Μέση τιμή ανακλαστικότητα
στις 20° για το Δ7.4 (GU)

ΓΩΝΙΑ 20°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ
0'	1,6	1,6
5'	4,7	4,8
10'	5,8	11,3
15'	24,5	31,9
20'	23,7	23,9
25'	25	37,5
30'	31,9	34,2
35'	28,6	40
40'	40,1	53,1
45'	37,4	33,9
50'	48,1	63,3
60'	70,1	102,4

Πίνακα 10.9 Μέση τιμή ανακλαστικότητα
στις 60° για το Δ7.4 (GU)

ΓΩΝΙΑ 60°	ΘΕΤΙΚΗ	ΑΡΝΗΤΙΚΗ
0'	69,1	56,2
5'	132	151
10'	146,6	0
15'	0	0
20'	0	0
25'	0	0
30'	0	0
35'	0	0
40'	0	0
45'	0	0
50'	0	0
60'	0	0



Διάγραμμα 10.4 Ανακλαστικότητα Gloss για το καθαρό δοκίμιο Δ 7.4

- Όπως φαίνεται και στην φωτογραφία όλα τα δείγματα κατά τον καθαρισμό «άσπριζαν» σε μορφή γραμμών, δηλαδή εμφάνιζαν καθαρισμένες γραμμές.
- Επίσης από τα πρώτα κιόλας πέντε λεπτά καθαρισμού έφευγε το κόκκινο χρώμα και γινόταν ελαφρώς γκρι, κάτι το οποίο σημαίνει ότι καθαρίζει γρήγορα και ότι ο χαλκός ο οποίος έδινε αυτό το κόκκινο χρώμα στην πατίνα έφυγε αμέσως.

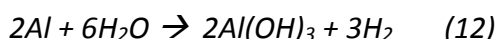
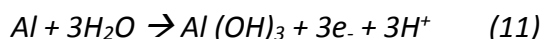
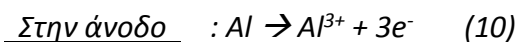
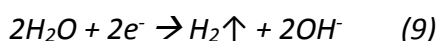
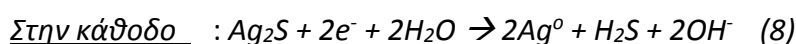
- Γενικά για όλα τα δοκίμια παρατηρείται απότομη αύξηση της ανακλαστικότητας στις 60° και πιο σταδιακή στις 20°, άρα όπως είπαμε και πριν έχουμε σχετικά γρήγορο καθαρισμό του αργύρου από τα πρώτα κιάλας λεπτά παραμονής τους στο διάλυμα Na₂CO₃.
- Τα δοκίμια του αργύρου καθαρίστηκαν πλήρως από AgCl μετά τα δέκα με είκοσι λεπτά περίπου κάτι που φαίνεται στα διαγράμματα της ανακλαστικότητας για τις 60°, που μετά τα 10'-20' οι τιμές ανακλαστικότητας φτάνουν πάνω τα 180 GU και γι' αυτό οι τιμές μηδενίζονται.
- Γενικά παρατηρούμε από τους πίνακες ότι οι τιμές της ανακλαστικότητας αυξάνονται τείνοντας να πλησιάσουν τις τιμές του καθαρού δοκιμίου που μετρήθηκε στην αρχή, κάποιες φορές ξεπερνώντας τις κι αυτό γιατί το καθαρό δείγμα αργύρου πιθανά από την έκθεση του στο περιβάλλον δεν είχε την απόλυτη στιλπνότητα που θα μπορούσε.

10.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΩΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΘΕΙΟΥΧΟ ΒΑΡΙΟ BaS

Για να διευκολυνθεί ο σχηματισμός Ag₂S στην επιφάνεια του αργύρου, τα φύλλα αργύρου βυθίστηκαν σε καυτό διάλυμα BaS. Σε αυτή την περίπτωση ο άργυρος υφίσταται επίθεση από τα παρόντα είδη θείου σύμφωνα με την αντίδραση:

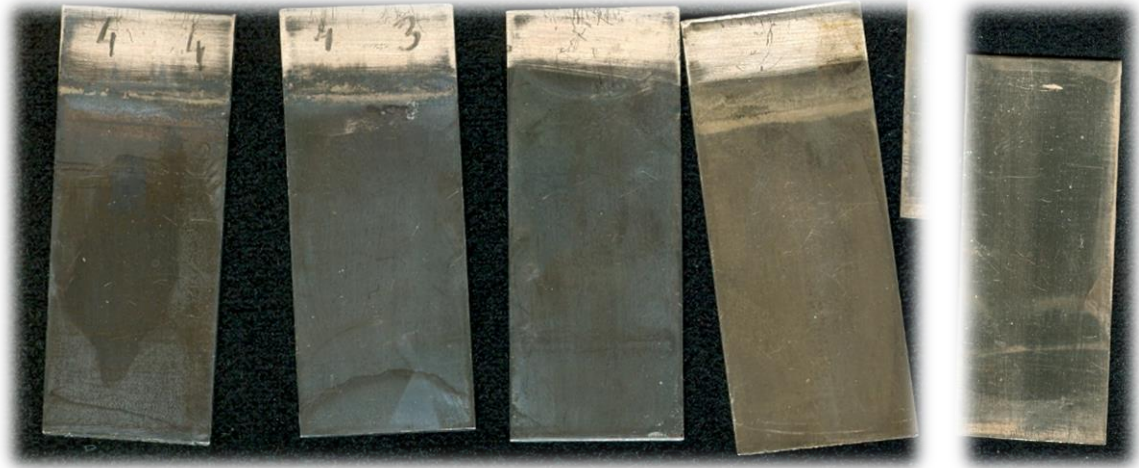


Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον καθαρισμό με γαλβανικό στοιχείο είναι οι εξής :



Τα αέρια H₂ και H₂S που εκλύονται κατά τις αντιδράσεις εμφανίζονται με μορφή φυσαλίδων στην επιφάνεια του μετάλλου και ανεβαίνουν προς τα επάνω. Το αέριο υδρόθειο έχει μία χαρακτηριστική και δυσάρεστη οσμή.

✚ Φωτογραφίες, πίνακες και διαγράμματα παρατίθενται παρακάτω μετά τον γαλβανικό καθαρισμό των δοκιμίων.



Εικόνα 10.2 Δοκίμια μετά τον γαλβανικό καθαρισμό

Εικόνα 10.3 Καθαρό δοκίμιο

Πίνακας 10.10 Μέση τιμή χρώματος για το καθαρό δοκίμιο αργύρου

	-L*	a*	b*
ΚΑΘΑΡΟ ΔΟΚΙΜΙΟ	60,82	2,25	0,5

Πίνακας 10.11 Μέση τιμή χρώματος για το Δ 4.1 Πίνακας 10.12 Μέση τιμή χρώματος για το Δ 4.2

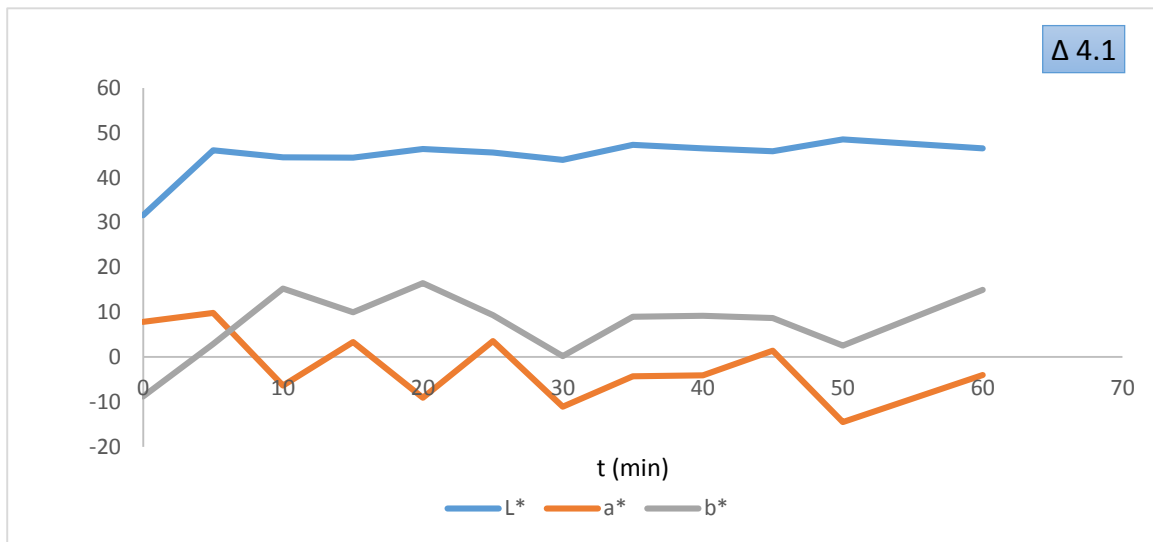
Δ 4.1	-L*	a*	b*	Δ 4.2	L	a	b
0'	31,57	7,82	-8,8	0'	34,41	-1,24	0,58
5'	46,09	9,8	2,92	5'	51,99	0,08	9,56
10'	44,5	-6,35	15,23	10'	53,05	0,56	10,67
15'	44,48	3,31	9,95	15'	53,09	4,32	4,41
20'	46,39	-9,1	16,45	20'	53,07	-0,91	11,52
25'	46,62	3,57	9,33	25'	53,06	3,92	4,05
30'	43,96	-11,08	0,18	30'	54	-1,63	12,95
35'	47,28	-4,28	9	35'	54,16	2,05	10,14
40'	48,52	-4,07	9,2	40'	54,43	3,67	7,96
45'	45,86	1,39	8,72	45'	54,1	-6,26	15,18
50'	48,48	-14,49	2,52	50'	54,86	-1,35	11,28
60'	49,51	-4	14,96	60'	54,66	-4,81	8,63

Πίνακας 10.13 Μέση τιμή χρώματος για το Δ 4.3

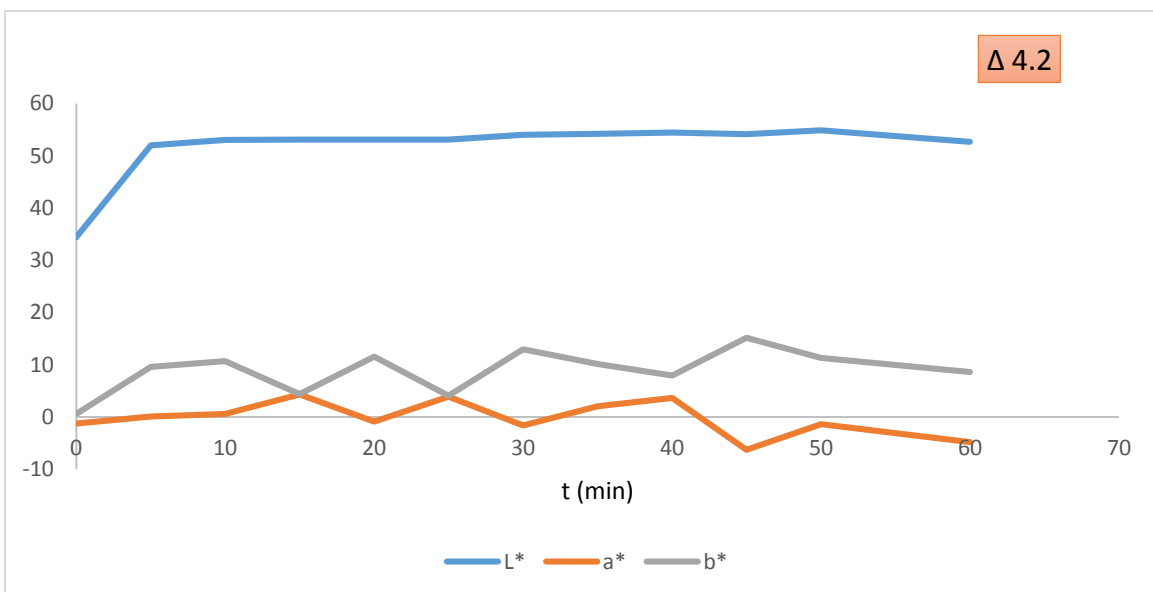
Δ 4.3	-L*	a*	b*
0'	42,89	4,18	-7,61
5'	45,6	9,27	-0,74
10'	48,38	2,86	12,82
15'	49,71	11,92	6,92
20'	51,08	-5,88	15,56
25'	51,7	-7,9	16,98
30'	51,11	-6,19	8,58
35'	51,07	-6,22	0,67
40'	50,64	-6,75	3,56
45'	50,9	-12,7	2,95
50'	51,68	-5,75	18,06
60'	51,6	-9,47	18,96

Πίνακας 10.14 Μέση τιμή χρώματος για το Δ 4.4

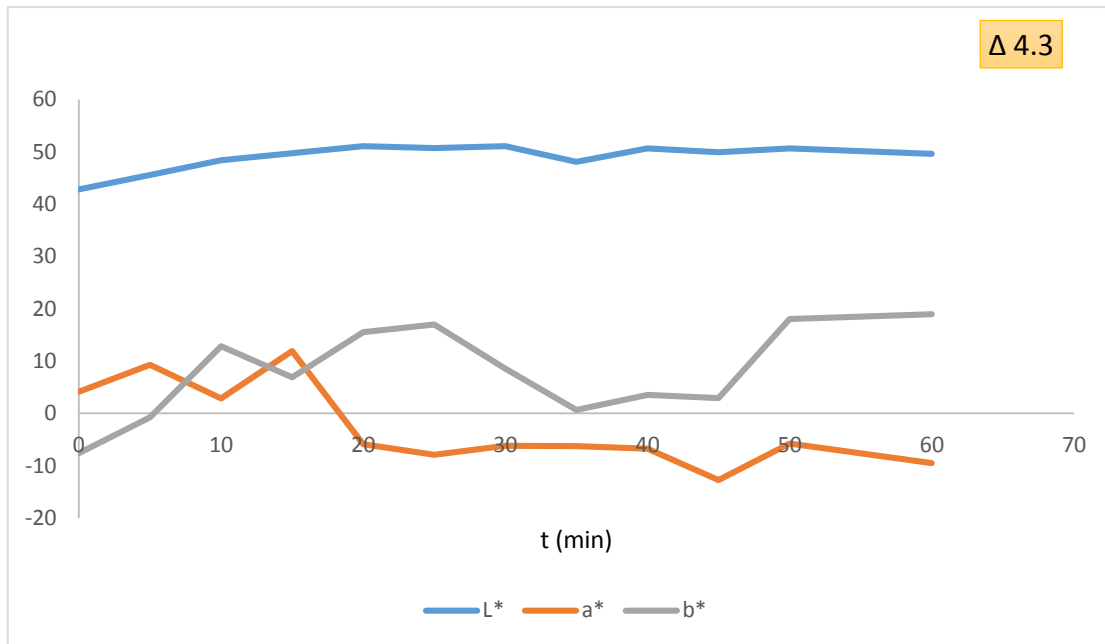
Δ 4.4	-L*	a*	b*
0'	34,46	-2,15	5,3
5'	45,64	13,72	-0,11
10'	45,7	11,04	0,18
15'	49,55	-12,28	19,58
20'	48,64	-3,44	15,75
25'	50,59	-9,61	18,87
30'	53,17	9,8	-1,33
35'	50,11	-1,47	14,83
40'	56,73	-14,96	24,7
45'	54,62	-18,9	19,68
50'	53,08	-8,3	-2,39
60'	53,15	-10,82	-6,37



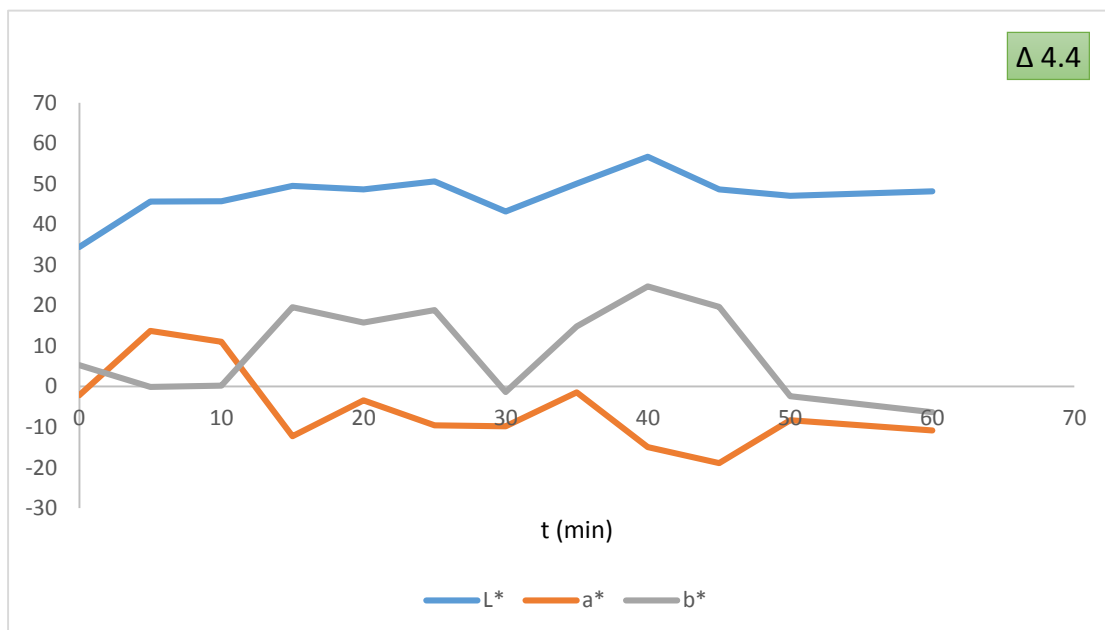
Διάγραμμα 10.5 Χρώμα -L*, a*, b* για το Δ 4.1



Διάγραμμα 10.6 Χρώμα -L*, a*, b* για το Δ 4.2



Διάγραμμα 10.7 Χρώμα $-L^*$, a^* , b^* για το Δ 4.3



Διάγραμμα 10.8 Χρώμα $-L^*$, a^* , b^* για το Δ 4.4

- Σε αντίθεση με τα δείγματα με μαυρισμένο CuCl_2 τα οποία καθάρισαν σε μορφή γραμμών ο άργυρος μαυρισμένος σε BaS καθάρισε περισσότερο ομοιόμορφα άλλα το κάτω μέρος «ασπρίζει» πιο γρήγορα από το πάνω σε όλα τα δείγματα. Αυτό πιθανά οφείλεται στην παρουσία χαλκού σε αυτή την περιοχή των δειγμάτων.
- Από τις φωτογραφίες αλλά και τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι στα πρώτα πέντε λεπτά τα δείγματα μας είχαν ήδη καθαρίσει, κάτι το οποίο φαίνεται από την φωτεινότητα L^* που αυξάνεται απότομα και μετά σταθεροποιείται.

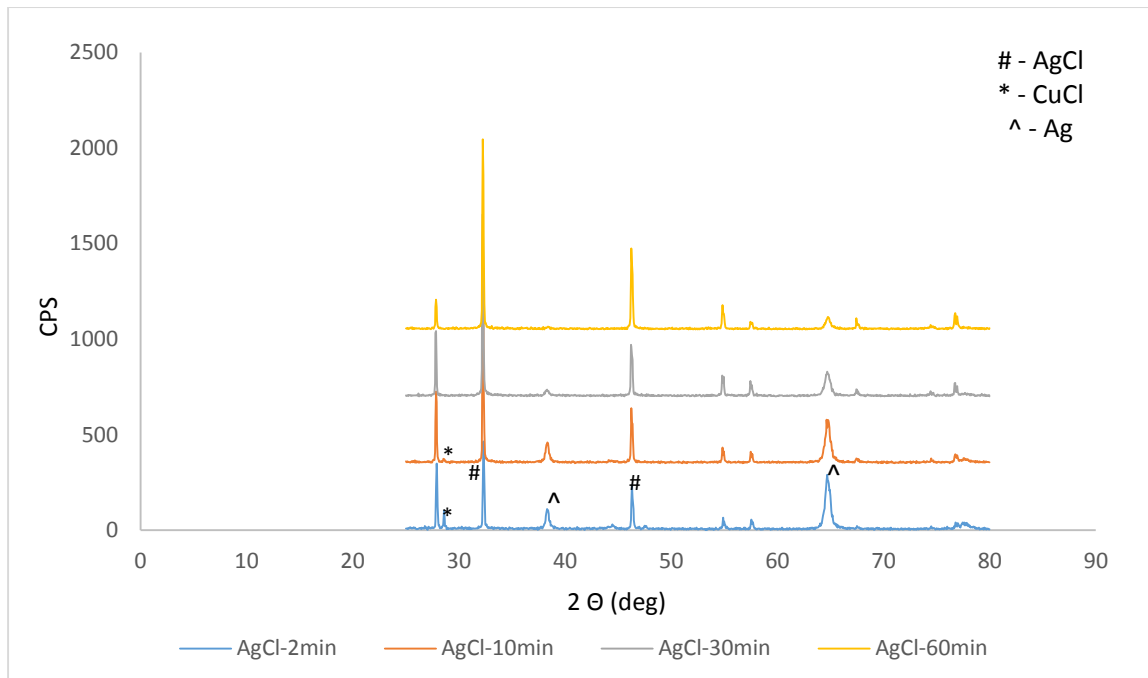
- Το δείγμα 4.3 είναι το μόνο το οποίο δεν έχει απότομη αλλαγή χρώματος κάτι το οποίο γίνεται εμφανές και στην φωτογραφία και στο διάγραμμα όπου το L* αυξάνεται σταδιακά. Αυτό πιθανά οφείλεται στο ότι το δείγμα αυτό εξ αρχής δεν ήταν αρκετά μαυρισμένο όσο τα υπόλοιπα κάτι το οποίο μπορεί να συμβεί επειδή δεν καθαρίστηκε εξ αρχής πολύ καλά και να είχαν απομείνει λιπαρές ουσίες ή σκόνη οι οποίες επηρέασαν την διάβρωση.
- Επίσης στα διαγράμματα παρατηρούμε την κατά προσέγγιση μείωση της συντεταγμένης a* και την αύξηση της συντεταγμένης b*. Κάτι το οποίο σημαίνει ότι η απόχρωση κατευθύνεται προς το πράσινο όσον αφορά το a* (πράσινο → κόκκινο) και προς το κίτρινο όσον αφορά το b* (μπλε → κίτρινο). Αυτό είναι κάτι το οποίο αναμέναμε αφού από ιριδίζον μπλε-μαύρο που ήταν λόγω της μακροχρόνιας βύθισης άρχισε να κιτρινίζει με το καθαρισμό μέχρις ότου εξαλειφθεί και αυτό το κιτρίνισμα που οφείλεται στην ύπαρξη θείου.
- Τέλος παρατηρούμε ότι οι τιμές των διαγραμμάτων τείνουν να προσεγγίσουν τις τιμές του χρώματος του δείγματος καθαρού αργύρου όπου το L* φτάνει το 60,82 και το a* και b* διατηρούν ουδέτερες τιμές 2,25 και 0,5 αντίστοιχα.

10.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΧΑΛΚΟ CuCl₂

Τα δοκίμια αργύρου εμβαπτίστηκαν στο καυτό υδατικό διάλυμα 0.1M CuCl₂ (50-60 °C) για 2, 10, 30 και 60 λεπτά. Το στρώμα διάβρωσης, αναπτύχθηκε σταδιακά και το χρώμα άλλαξε από κιτρινωπό σε καφετί-μωβ. Τα δείγματα αφαιρέθηκαν από το διάλυμα, πλύθηκαν με θερμό νερό και αφέθηκαν να στεγνώσουν στον αέρα. Ένα ομαλό (ίσο, επίπεδο) στρώμα διάβρωσης παρήχθη σύμφωνα με την εξίσωση :



Αρκετοί παράγοντες καθιστούν αυτήν την αντίδραση εξαιρετικά διαβρωτική, καθώς το ασημένιο χλωρίδιο, αν και αδιάλυτο στο νερό, δεν αναπτύσσεται στον άργυρο ως προστατευτικό επίστρωμα παθητικοποίησης. Η ανάλυση XRD των μαυρισμένων δοκιμών αργύρου με CuCl₂ αποκαλύπτει ότι μετά από τα 2 και τα 10 λεπτά βύθισης δημιουργούνται στην επιφάνεια των δειγμάτων τόσο χλωραργυρίτης (chloroargyrite, AgCl) όσο και ναντοκίτης (nantokite, CuCl), ενώ μετά από παρατεταμένη βύθιση, μετά από 30 λεπτά, ανιχνεύεται μόνο ο χλωραργυρίτης. Φαίνεται ότι ναντοκίτης χάνει σταδιακά την προσκόλλησή του από την μεταλλική επιφάνεια και πέφτει σαν στερεό σώμα.



Διάγραμμα 10.9 Μετρήσεις XRD του αμαυρωμένου δείγματος με $CuCl_2$

- Οι χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται είναι του αργύρου, του χλωριούχου αργύρου, και του χλωριούχου χαλκού σε φάσμα από 25° ως 80° .
- Παρατηρούμε ότι οι κορυφές του AgCl αυξάνουν το ύψος τους με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα, ενώ ταυτόχρονα οι κορυφές το Ag μειώνονται σταδιακά μέχρι τα 60 λεπτά που πλέον το στρώμα διάβρωσης είναι αρκετά χοντρό και έτσι οι κορυφές Ag είναι πολύ μικρές.

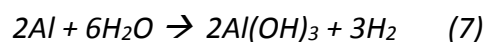
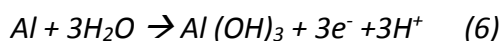
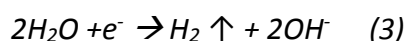
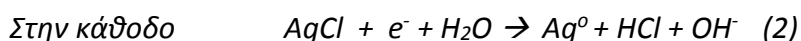
Ο πίνακας 10.14 παρουσιάζει κάποιες εικόνες των διαβρωμένων δοκιμίων με $CuCl_2$ που δημιουργούνται από την εκπομπή δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Το σήμα BSE (back-scattered electron) είναι ανάλογο προς τον ατομικό αριθμό του δείγματος και χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει εικόνες που απεικονίζουν τη σύσταση του υπό έρευνα αντικειμένου.

Πίνακας 10.14 Εικόνες SEM του αμαυρωμένου δοκιμίου με $CuCl_2$

SE image	BS Image	SE image	BS Image
AgCl-2min		AgCl-30 min	

- Οι πλούσιες σε άργυρο άσπρες περιοχές που παρατηρήθηκαν στην εικόνα BS μετά από 2 λεπτά βύθισης θα μπορούσαν να αποδοθούν στην επιφάνεια του κράματος που δεν έχει διαβρωθεί ακόμα, ενώ η ανάλυση EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) της σκούρας γκριζας περιοχής αποκαλύπτει την παρουσία Ag, Cu και Cl παρουσιάζοντας τον σχηματισμό ενός μίγματος χλωραργυρίτη AgCl και ναντοκίτη CuCl.
- Μετά από 30 λεπτά βύθισης οι SE και BS εικόνες επιβεβαιώνουν την δημιουργία ενός ομοιόμορφου στρώματος AgCl στην επιφάνεια του κράματος. Παρατηρούμε ότι στα 30' δεν υπάρχουν άσπρες περιοχές αλλά ούτε και πιο γκριζες κάτι το οποίο σημαίνει ότι δεν υπάρχει πλέον καθαρός άργυρος αλλά ούτε και μεγάλη ποσότητα ναντοκίτη. Η ανάλυση EDS εκτός από Ag και Cl αποκαλύπτει την παρουσία μικρών ποσοτήτων O (~3%) και Cu (~ 1.5%).

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον καθαρισμό με γαλβανικό στοιχείο είναι οι εξής :



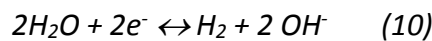
Αναγωγή πραγματοποιείται στο AgCl (2). Επίσης έχουμε παραγωγή αερίου H₂ (3) το οποίο πιθανά να αντιδρά και αυτό με το AgCl (4) και να βοηθάει στην διαδικασία καθαρισμού ως ένας ακόμα αναγωγικός παράγοντας.

Τα κομμάτια αργύρου συνδέθηκαν γαλβανικά με ένα ηλεκτρόδιο αλουμινίου σε διάλυμα 5% Na₂CO₃ και το γαλβανικό ρεύμα μετρήθηκε για μια ώρα. Οι μεγάλης διάρκειας πυκνότητες ρεύματος της τάξης των 5-10 mA/cm² παρατηρήθηκαν για όλα τα δείγματα. Επίσης, για τα δείγματα 2 και 10 λεπτών παρατηρήθηκαν απότομες και μικρής διάρκειας μεταβολές ρεύματος περίπου 45mA/cm², ενώ στα δείγματα 30 και 60 λεπτών παρατηρήθηκαν μεταβολές ρεύματος περίπου 30mA/cm², οι οποίες διαρκούν λίγο περισσότερο (μέχρι 130 s). Η μεταβολή του ρεύματος είναι ανάλογη με τη αναγωγή που συμβαίνει στο AgCl και CuCl.

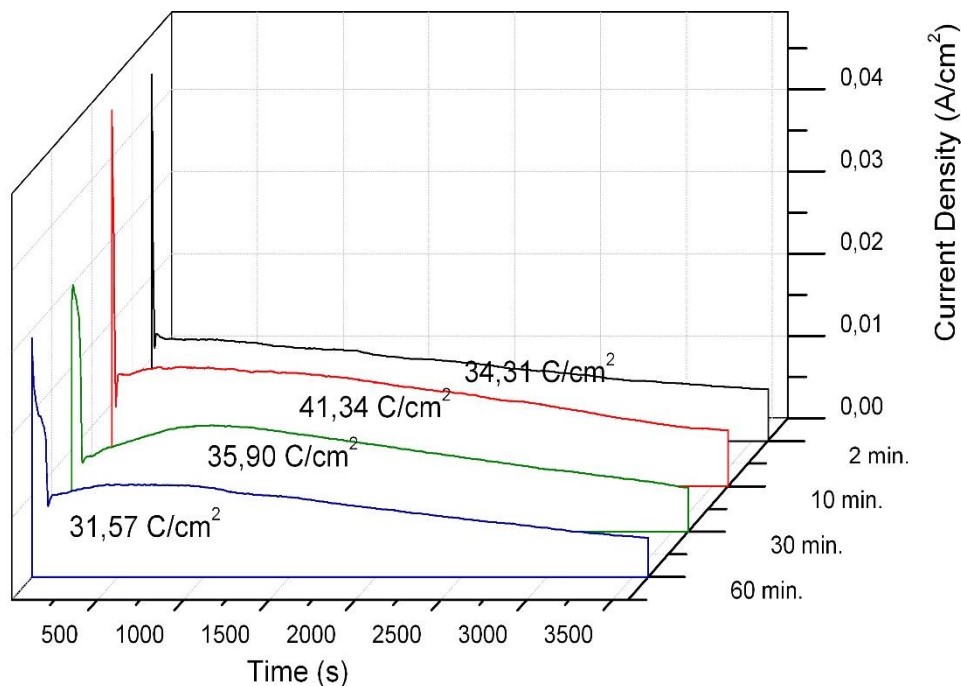
Η μεγάλη θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη της αναγωγής του AgCl και του CuCl και η υψηλή πυκνότητα ρεύματος των αντιδράσεων (8) και (9) έχουν σαν αποτέλεσμα τη γρήγορη μείωση αυτών των στρωμάτων από την επιφάνεια του αργύρου και τον εμφανή καθαρισμό του.



Το μεγάλης διάρκειας γαλβανικό ρεύμα εξαρτάται από την κινητική της αντίδρασης αναγωγής :



Το υδρογόνο που παράγεται μπορεί επίσης να λειτουργήσει σαν παράγοντας αναγωγής όπως αναπτύσσεται στην επιφάνεια του μετάλλου. Τα ιόντα χλωρίου αφαιρούνται και το μέταλλο που έχει αναχθεί αφήνεται.



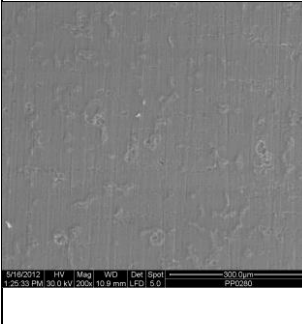

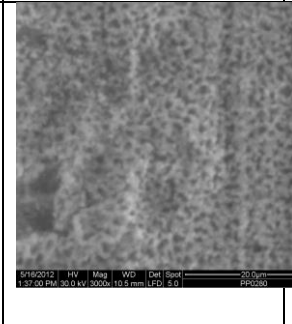
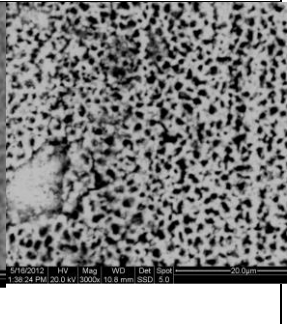
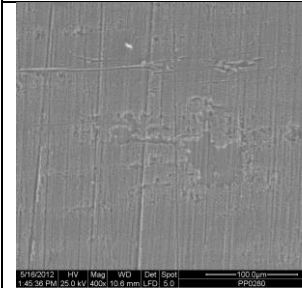
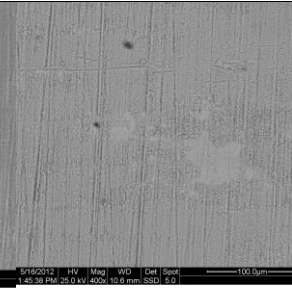
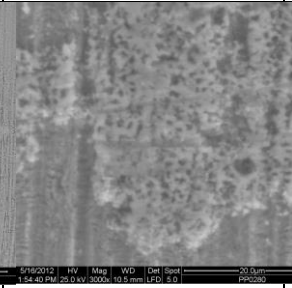
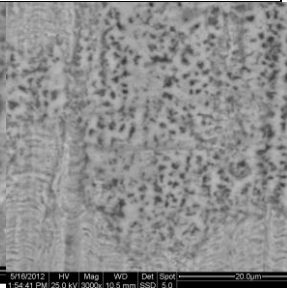
Διάγραμμα 10.10 Μετρήσεις γαλβανικού ρεύματος μεταξύ AgCl δειγμάτων αργύρου για 2-60 λεπτά και άνοδο αλουμινίου

- Παρατηρούμε η πυκνότητα του ρεύματος στα δείγματα των 2 και 10 λεπτών φτάνει περίπου τα 45mA/cm² στην αρχή του καθαρισμού που σημαίνει ότι στην αρχή ουσιαστικά πραγματοποιήθηκε στιγμιαία η μέγιστη αναγωγή και το δείγμα καθάρισε σχεδόν εξ ολοκλήρου. Ενώ παρατηρούμε το ρεύμα μετά σχεδόν σταθεροποιείται και ο καθαρισμός συνεχίζει σε πολύ χαμηλά επίπεδα της τάξης του 5-10 mA/cm² .

- Επιπλέον παρατηρούμε ότι στα επόμενα δείγματα αυτά των 30 και 60 λεπτών έχουμε ρεύμα στην αρχή του καθαρισμού που φτάνει τα 30 mA/cm^2 , κάτι το οποίο είναι λογικό αφού μετά τα 30 λεπτά η πατίνα που έχει δημιουργηθεί στα δείγματα είναι πιο παχιά και έτσι καθίσταται δυσκολότερη η αναγωγή και ακολούθως ο καθαρισμός.
- Συμπεραίνουμε από τις απότομες αυξήσεις του ρεύματος στην αρχή του καθαρισμού και απ' την σταθεροποίηση του μετά, ότι το μεγαλύτερο μέρος της αναγωγής και επομένως του καθαρισμού συμβαίνει στα πρώτα κίολας δευτερόλεπτα. Επομένως στην συνέχεια η αντίδραση που συμβάλει περισσότερο στον καθαρισμό του αργύρου και διαμορφώνει και τις τιμές του ρεύματος είναι αυτή που αντιδρά το υδρογόνο, το οποίο παράγεται κατά την αναγωγή του H_2O , με τον χλωραργυρίτη προς σχηματισμό HCl (αντίδραση 4).
- Τέλος το εμβαδό της κάθε γραφικής παράστασης αντιστοιχεί στο ηλεκτρικό φορτίο για το κάθε δείγμα. Το ηλεκτρικό φορτίο μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο διαβρωτικό διάλυμα, εκτός από το πρώτο δείγμα των 2 λεπτών, κάτι το οποίο πιθανά οφείλεται στο ότι η θερμοκρασία δεν ήταν σταθερή στους 30°C αλλά μειωνόταν σταδιακά και πολύ πιθανό στο πρώτο δείγμα να πραγματοποιούνταν καθαρισμός σε πιο χαμηλή θερμοκρασία σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

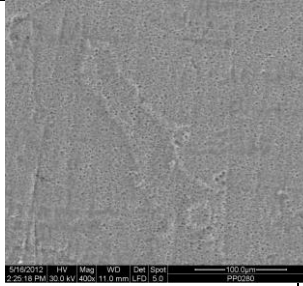
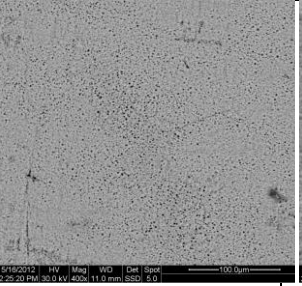
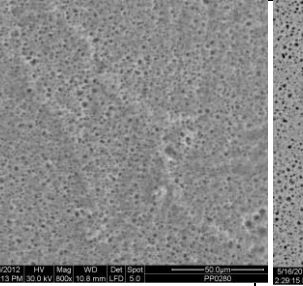
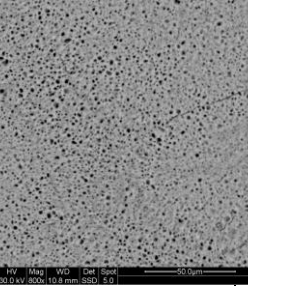
Παρακάτω στο πίνακα 10.15 έχουμε εικόνες SEM των καθαρισμένων δειγμάτων αργύρου στο πάνω και στο κάτω μέρος τους μετά από παλαίωση 2 και 30 λεπτών.

Πίνακας 10.15 Εικόνες SEM μετά τον καθαρισμό των δοκιμίου αμαυρισμένων με CuCl_2 για 2 λεπτά

SE image	BS Image	SE image	BS Image
			
AgCl-2min καθαρισμένο πάνω μέρος		Λεπτομερώς	
			
AgCl-2min καθαρισμένο κάτω μέρος		Λεπτομερώς	

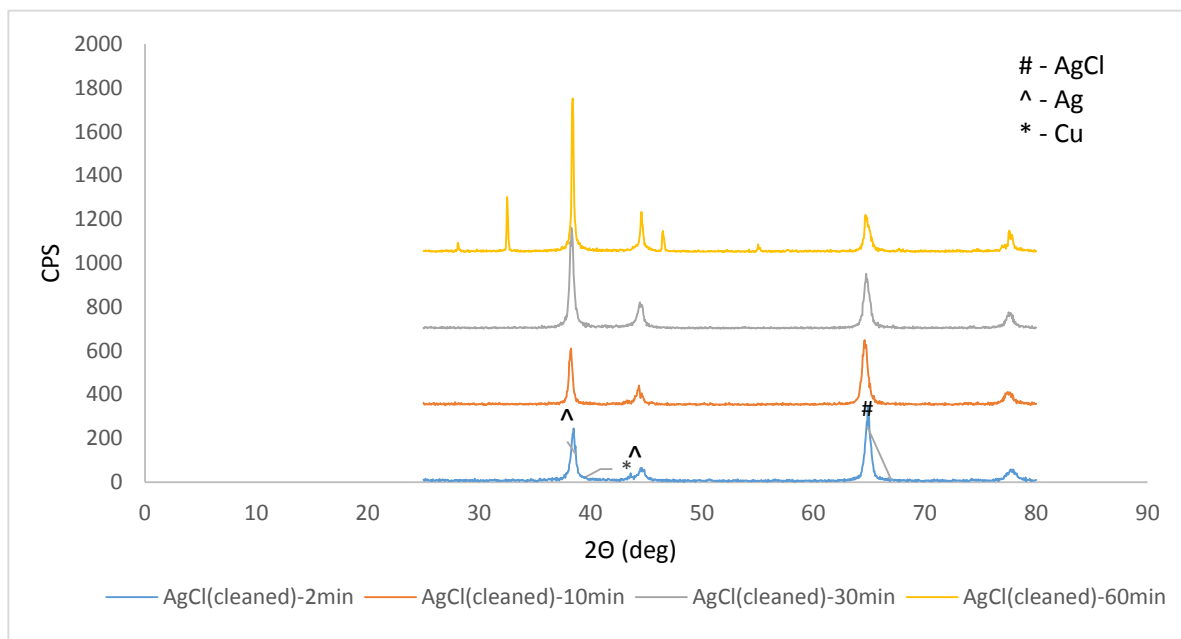
- Στην ασημένια επιφάνεια παλαιώσης των 2 λεπτών, δύο διαφορετικές περιοχές μπορούν να παρατηρηθούν, ένα πλούσιο σε χαλκό πάνω μέρος και ένα πλούσιο σε άργυρο κάτω μέρος. Αυτό επίσης επιβεβαιώνεται και από τη διαφορά στο χρώμα, το ανώτερο μέρος είναι πολύ πιο σκούρο από το κάτω μέρος. Φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια της αναγωγής του μίγματος AgCl και CuCl, ο χαλκός μεταναστεύει κοντά στο τριφασικό σύνορο: μέταλλο-ηλεκτρολύτης-ατμόσφαιρα.

Πίνακας 10.16 Εικόνες SEM μετά τον καθαρισμό των δοκιμίου αμαυρισμένων με CuCl₂ για 30 λεπτά

SE image	BS Image	SE image	BS Image
			
AgCl-30 min καθαρισμένο		Λεπτομερώς	

- Στα δείγματα παλαιότητας 30 και 60 λεπτών όπου ανιχνεύθηκε στην επιφάνεια μόνο AgCl, έχει δημιουργηθεί ένα ματ γκριζο, πορώδες ασημένιο στρώμα, το οποίο μπορεί να ξυθεί εύκολα από την επιφάνεια και να καθαριστεί πλήρως.

Παρακάτω ακολουθεί η απεικόνιση του XRD μετά τον γαλβανικό καθαρισμό, όπου επιβεβαιώνει την απεικόνιση του SEM την απουσία δηλαδή χλωριδίων από την επιφάνεια του δείγματος μετά από τον γαλβανικό καθαρισμό, καθώς επίσης και την πλήρης αναγωγή των προϊόντων διάβρωσης στα αντίστοιχα μέταλλα π.χ. CuCl στο Cu και AgCl στο Ag.



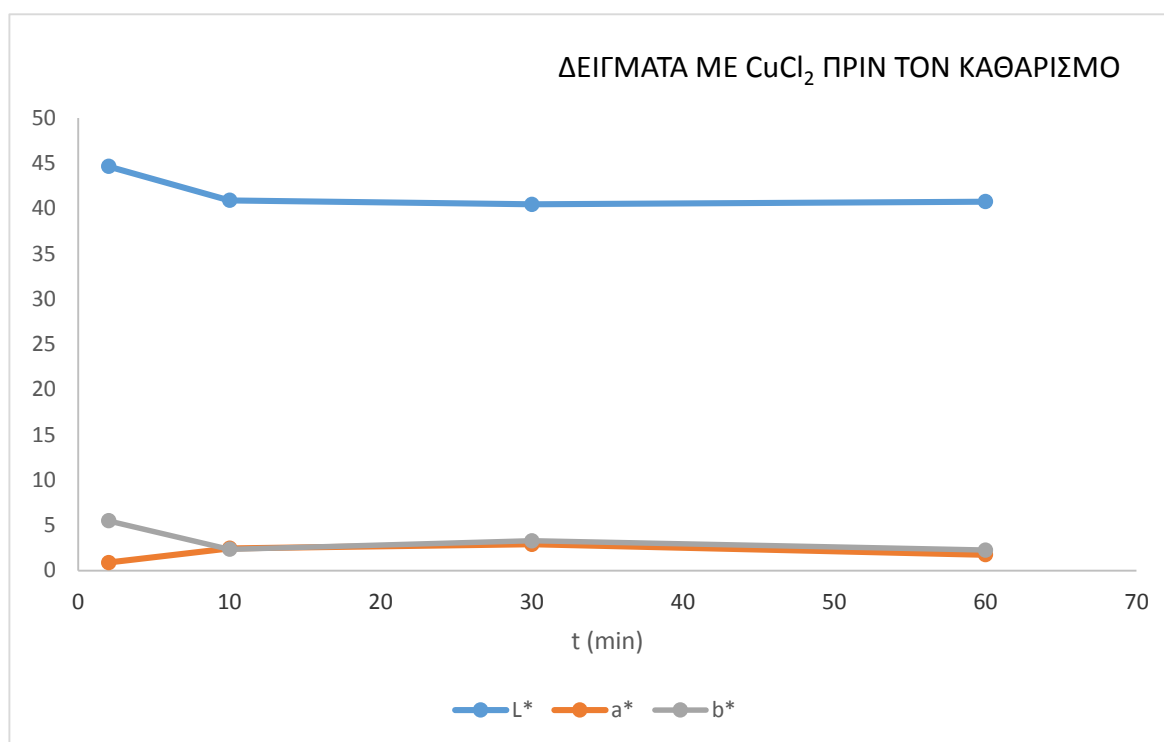
Διάγραμμα 10.11 Μετρήσεις XRD του δείγματος με CuCl₂ μετά τον γαλβανικό καθαρισμό

- Παρατηρούμε την αύξηση της κορυφής το καθαρού αργύρου και την αντίστοιχη μείωση της κορυφής του AgCl.

Τέλος παρουσιάζεται το χρώμα των δειγμάτων πριν και μετά τον καθαρισμό:

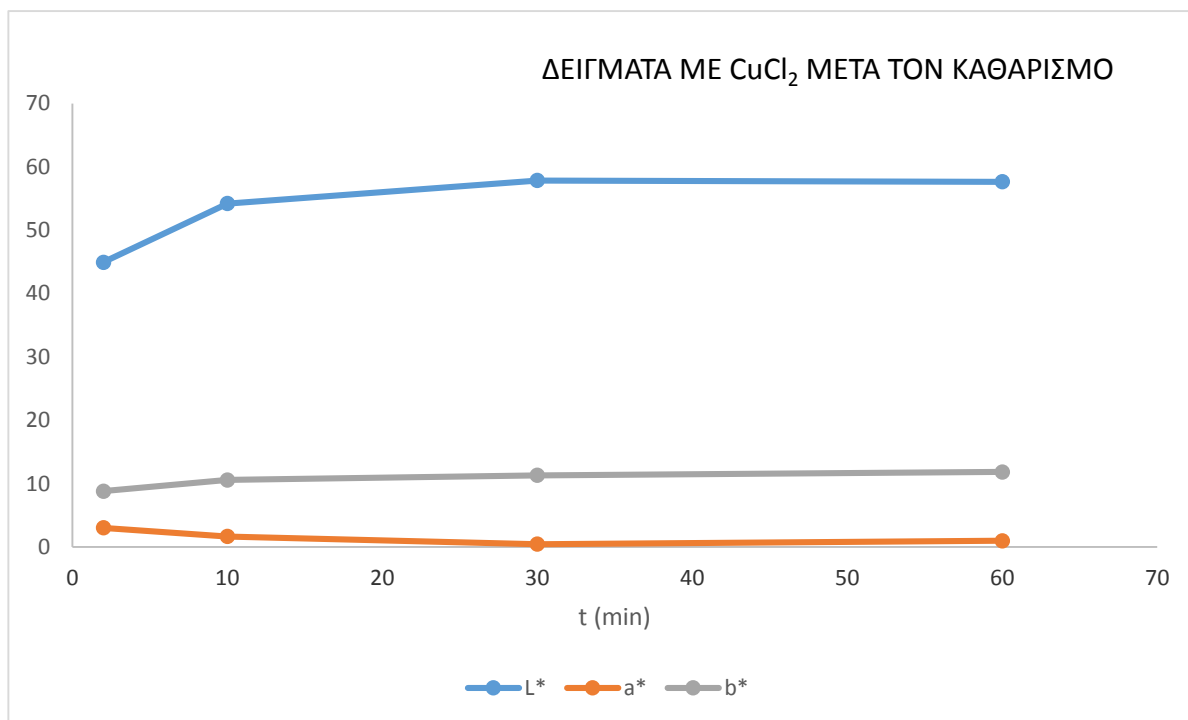
Πίνακας 10.17 Μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων CuCl_2 πριν και μετά τον γαλβανικό καθαρισμό

Sample	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
AgCl	Before Cleaning			After Cleaning					
2 min.	44,66	0,87	5,49	44,95	3,04	8,81	0,29	2,16	3,32
10 min.	40,90	2,45	2,34	54,20	1,68	10,59	13,3	-0,77	8,25
30 min.	40,47	2,90	3,29	57,84	0,45	11,32	17,37	-2,45	8,03
60 min.	40,77	1,74	2,25	57,65	0,98	11,85	17,18	-0,76	9,60



Διάγραμμα 10.12 Μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων με CuCl_2 πριν τον καθαρισμό

- Παρατηρούμε ότι η συντεταγμένη L^* μειώνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα κάτι το οποίο περιμέναμε αφού η επιφάνεια των δοκιμών σκουραίνει σταδιακά.
- Επίσης παρατηρούμε ότι η συντεταγμένη a^* αυξάνεται δηλαδή τείνει προς το κόκκινο και η συντεταγμένη b^* μειώνεται τείνει προς το μπλε, κάτι το οποίο οφείλεται στο ότι τα δοκίμια με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα αναπτύσσουν από κίτρινο, ένα καφετί-μωβ χρώμα στην επιφάνεια τους.



Διάγραμμα 10.13 Μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων με CuCl_2 μετά τον γαλβανικό καθαρισμό

- Παρατηρούμε ότι η συντεταγμένη L^* αυξάνεται και μετά παραμένει σχεδόν σταθερή το οποίο οφείλεται στην παρουσία χαλκού στο δείγμα των 2' και ελάχιστα στο δείγμα 10' το οποίο του δίνει μια πιο σκούρα απόχρωση ενώ μετά στα επόμενα δείγματα που δεν έχει καθόλου χαλκό η επιφάνεια είναι πιο ανοιχτή και φωτεινή.
- Επιπλέον παρατίθενται οι μετρήσεις του χρώματος στο πάνω και στο κάτω μέρος της επιφάνειας του δείγματος 2' και 30' για να αποδειχθεί η συσσώρευση χαλκού στο πάνω μέρος του δείγματος 2' και εν αντιθέσει η ομοιομορφία που παρουσιάζει στο χρώμα το δείγμα 30' το οποίο αποδεικνύει την απουσία του χαλκού.

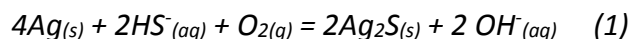
Πίνακας 10.18 Μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων 2' και 30' σε δύο περιοχές της επιφάνειας τους

Cl2-2min-cleaned		Cl5-30min-cleaned	
κάτω μέρος	46,02	κάτω μέρος	57,32
κάτω μέρος	49,16	κάτω μέρος	56,65
κάτω μέρος	45,72	κάτω μέρος	57,34
πάνω μέρος	39,81	πάνω μέρος	58,63
πάνω μέρος	34,23	πάνω μέρος	58,04
πάνω μέρος	35,55	πάνω μέρος	59,09

- Τέλος η συντεταγμένη a^* μειώνεται ,τείνει προς το πράσινο και η συντεταγμένη b^* αυξάνεται, τείνει προς το κίτρινο, κάτι το οποίο περιμέναμε αφού όσο λιγότερο διαβρωμένο το δείγμα έχει ένα κιτρινωπό χρώμα ενώ όσο περισσότερο έχει ένα καφετί.

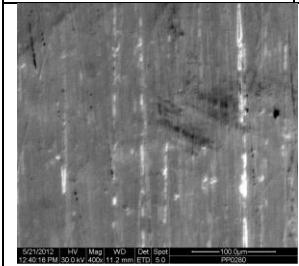
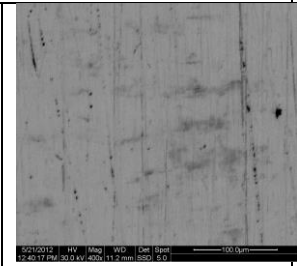
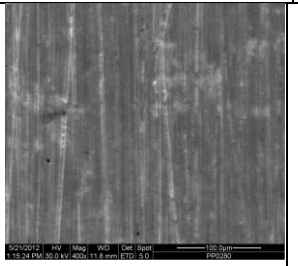
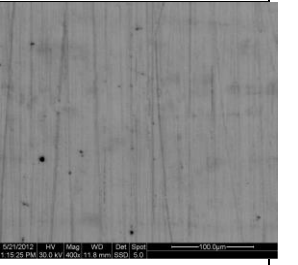
10.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΘΙΟΥΧΟ ΝΑΤΡΙΟ Na₂S

Ο ακανθίτης (acanthite, Ag₂S) και ο χλωραργυρίτης (chlorargyrite, AgCl) είναι τα δύο ορυκτά που αναφέρονται συχνότερα ότι υπάρχουν στα στρώματα διάβρωσης του αργύρου. Η παρουσία αυτών των ενώσεων και η ταυτόχρονη απουσία άλατος θεικού οξέος, άλατος νιτρικού οξέος, ανθρακικού άλατος, ή οργανικών αλάτων του ασημιού (sulfate, nitrate, carbonate, or organic salts of silver) αποδεικνύουν ότι είναι μια φυσική συνέπεια η δημιουργία του λεπτού υδάτινου στρώματος που εμφανίζεται στο ασήμι στα υγρά περιβάλλοντα. Οι κύριοι ατμοσφαιρικοί παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για την υποβάθμιση είναι οι H₂S, CO₂, και ενδεχομένως HCl τα οποία όλα ενεργούν υπό την παρουσία της –από μέτριας μέχρι υψηλής- υγρασίας. Το αεριώδες υπεροξείδιο υδρογόνου, που είναι μερικές φορές παρόν, επιταχύνει έντονα την διάβρωση του αργύρου. Ο ακανθίτης είναι δυσκολότερο να σχηματιστεί σε διάλυμα από τον χλωραργυρίτη επειδή περιέχει δύο άτομα αργύρου, παρόλα αυτά όμως ο άργυρος είναι γνωστό ότι είναι λιγότερο ευαίσθητος στο χλώριο απ' ό, τι στο θείο. Για να διευκολυνθεί ο σχηματισμός ακανθίτη στην επιφάνεια του αργύρου, τα κομμάτια αργύρου βυθίστηκαν σε καυτό διάλυμα Na₂S για 2 έως 60 λεπτά. Σε αυτή την περίπτωση ο άργυρος υφίσταται επίθεση από το διαλυμένο οξυγόνο και τα παρόντα είδη θείου σύμφωνα με την εξίσωση:



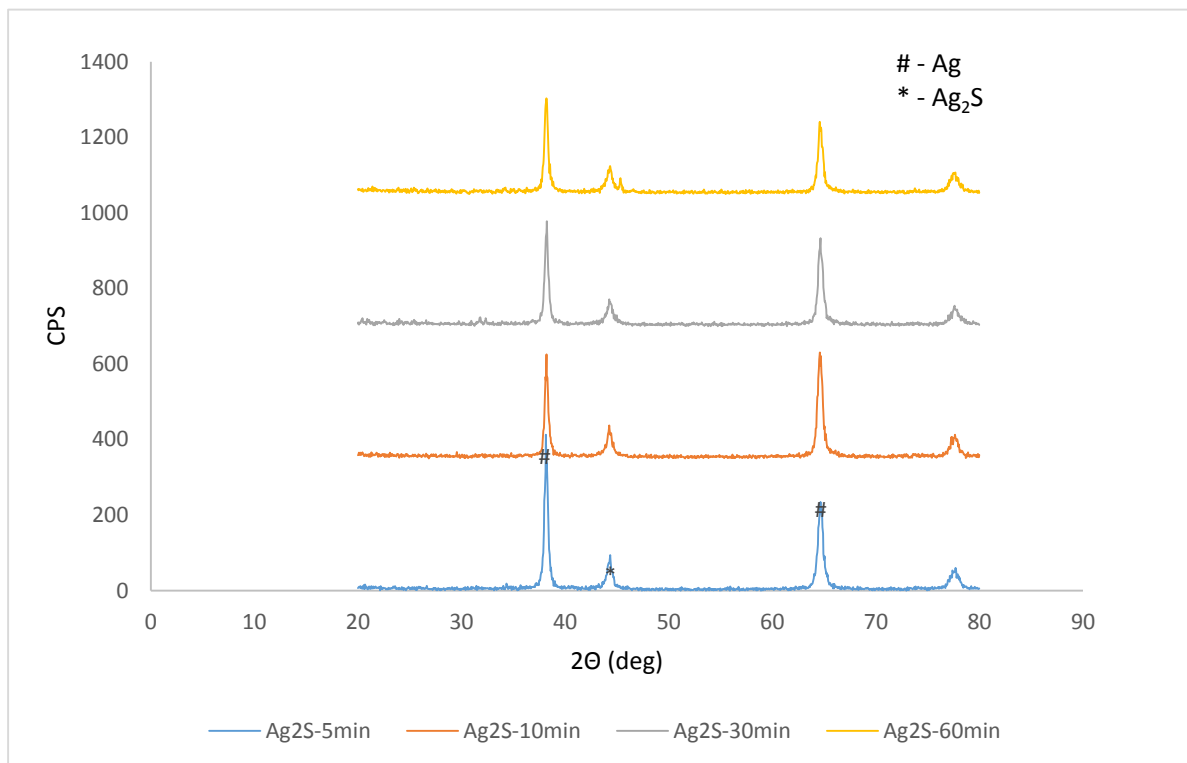
Ο σχηματισμός θειούχου αργύρου (silver sulfide) ήταν εμφανής από την αλλαγή χρώματος των φύλλων από κιτρινωπά-καφέ, για τα φύλλα που βυθίστηκαν για 2 λεπτά, σε ιριδίζον μπλε-μαύρο για τις πιο μακροχρόνιες βυθίσεις. Αυτό επιβεβαιώθηκε επίσης από την ανάλυση SEM-EDS όπου το θείο ανιχνεύθηκε 0.5 και 1.5 % στην επιφάνεια μετά από 2 και 30 λεπτά της βύθισης.

Πίνακας 10.19 Εικόνες SEM πριν τον καθαρισμό των δοκιμίου με Na₂S για 2 και 30 λεπτά

SE image	BS Image	SE image	BS Image
			
Ag2S-2min		Ag2S-30min	

- Παρατηρούμε ότι η επιφάνεια του αργύρου παρουσιάζει κοκκώδης σχηματισμούς κάθετους στις γραμμές λείανσης (οριζόντιες) με διάφορα μεγέθη κόκκων. Στα 30' αυτές οι γραμμές έχουν αυξηθεί κάτι που μας αποδεικνύει το προφανές την αύξηση δηλαδή του διαβρωτικού στρώματος του θείουχου αργύρου.
- Οι εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων και το ED φάσμα παρουσιάζουν το χωρισμό του χαλκού και του αργύρου με το σχηματισμό του «νησιών» χαλκού (σκούρες γκρίζες περιοχές) που βρίσκονται διάσπαρτα στην επιφάνεια του κράματος αργύρου. Η παρουσία των «νησιών» χαλκού στα κράματα αργύρου είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα των κραμάτων αργύρου- χαλκού λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του άργυρου στον χαλκό.
- Επίσης παρατηρούνται μαύρα στίγματα της τάξης του 10-80 μm τα οποία είναι είτε ανομοιομορφίες της επιφάνειας είτε θείο. Είναι γνωστό όμως ότι στις εικόνες κατανομής φάσεων από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, οι λαμπρότερες επιφάνειες δηλώνουν φάσεις με μεγαλύτερο μέσο ατομικό αριθμό. Επομένως καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα μαύρα στίγματα είναι «μπαλώματα» θείου.

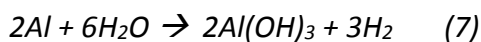
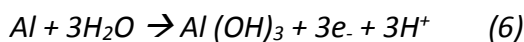
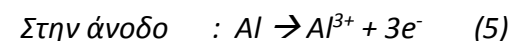
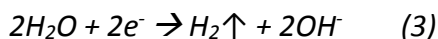
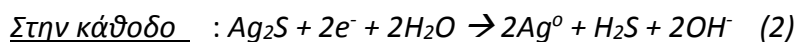
Η ανάλυση XRD θα μας επιβεβαιώσει την σταδιακή διάβρωση των δειγμάτων δημιουργώντας ένα λεπτό στρώμα από Ag_2S , το οποίο όπως είπαμε και παραπάνω είναι σχετικά δύσκολο να σχηματιστεί λόγω των δύο ατόμων αργύρου.



Διάγραμμα 10.14 Μετρήσεις XRD για δείγματα διαβρωμένα σε Na_2S

- Παρατηρούμε την μείωση του ύψους των κορυφών που αντιστοιχούν στο Ag και την σταδιακή δημιουργία της κορυφής Ag₂S (ακανθίτης), η οποία φαίνεται πλέον στα 60' κάτι το οποίο μας δείχνει ότι απαιτείται αρκετός χρόνος βύθισης των δειγμάτων στο διαβρωτικό διάλυμα ώστε να υπάρξει πιο παχύ στρώμα από θειούχο άργυρο.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον καθαρισμό με γαλβανικό στοιχείο είναι οι εξής :

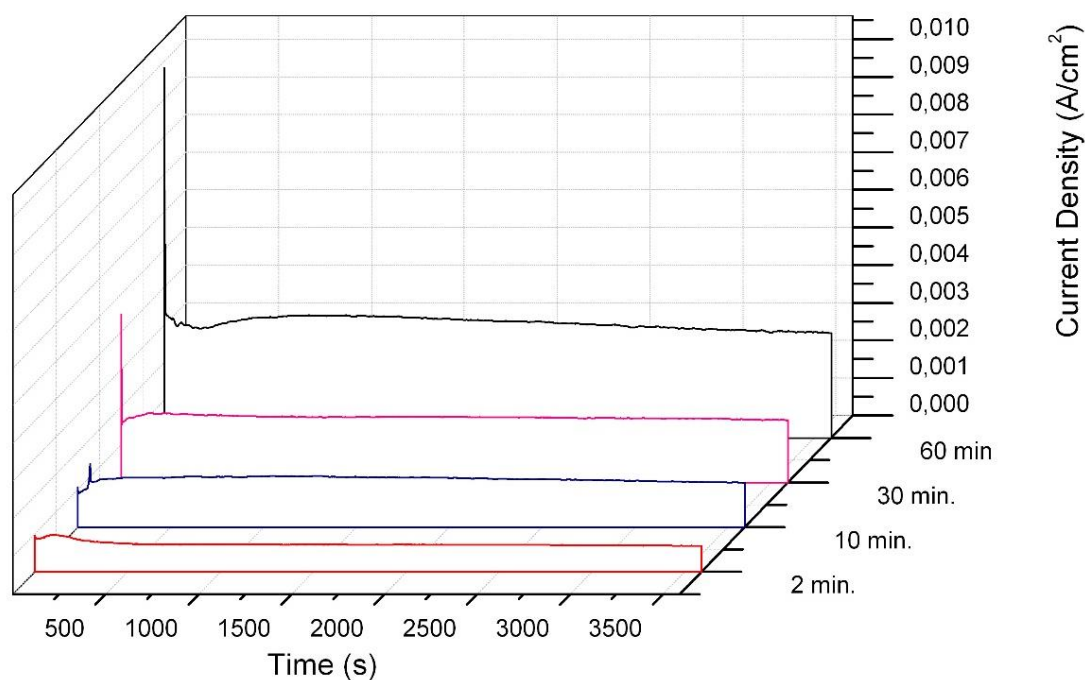


Πρώτα γίνονται οι αντιδράσεις (2) και (3) όπου έχουμε αναγωγή του θειούχου αργύρου και του H₂O και παραγωγή των αερίων υδρογόνου και υδρόθειου όπου παρατηρούνται με φυσαλίδες μέσα στο διάλυμα καθαρισμού και το υδρόθειο έχει μια χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή. Μετά πραγματοποιείται και η (4) αντίδραση η οποία πιθανά να λειτουργεί βοηθητικά στον καθαρισμό αφού το υδρογόνο που έχει παραχθεί από την (3) λειτουργεί ως αναγωγικός παράγοντας. Οι αντιδράσεις (2) και (3) είναι ηλεκτροχημικές ενώ η (4) είναι χημική και συμβαίνει τελευταία.

Τα Ag₂S παλαιωμένα δείγματα αργύρου επίσης συνδέθηκαν γαλβανικά με ένα ηλεκτρόδιο αλουμινίου σε διάλυμα Na₂CO₃ 5 wt.% και το γαλβανικό ρεύμα μετρήθηκε για μια ώρα. Οι μεγάλης διάρκειας πυκνότητες ρεύματος είναι της τάξης 0.5-2 mA/cm², και επηρεάστηκαν από την κινητική των αντιδράσεων αναγωγής του υδρογόνου που παρατηρήθηκαν για όλα τα δείγματα. Το ρεύμα ήταν από 5 ως 10 μονάδες μικρότερο από το αντίστοιχο που μετρήθηκε για τον AgCl παλαιωμένο άργυρο. Επίσης, με την αύξηση του χρόνου βύθισης, παρατηρήθηκε η μεταβολή του ρεύματος περίπου 1-10mA/cm². Η εμφάνιση του εξαρτάται από την καθοδική αναγωγή του Ag₂S.

Παρόλο που ο θειούχος άργυρος είναι σταθεροποιημένος σε ένα αλκαλικό διάλυμα και η αναγωγή δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, η αντίδραση λαμβάνει χώρα και καταλήγει σε ελάττωση αυτών των στρωμάτων και εμφανή καθαρισμό του αργύρου.



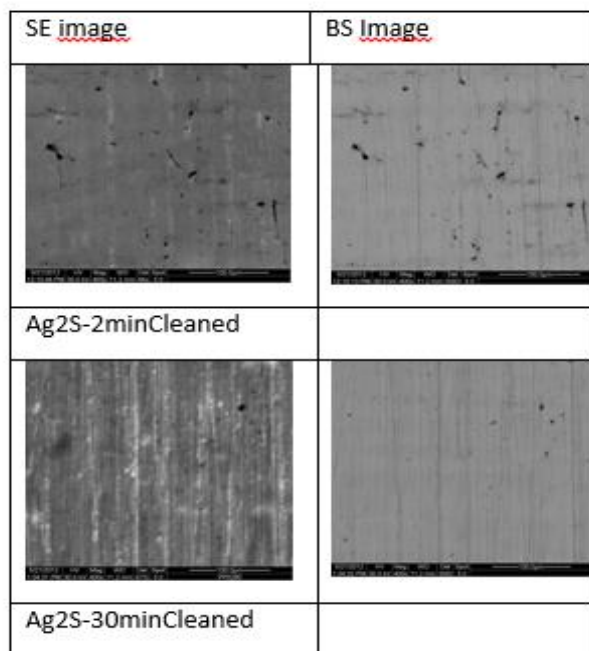


Διάγραμμα 10.15 Μετρήσεις γαλβανικού ρεύματος μεταξύ Ag_2S δειγμάτων αργύρου για 2-60 λεπτά και άνοδο αλουμινίου

- Παρατηρούμε η πυκνότητα του ρεύματος στα δείγματα των 2 και 10 λεπτών είναι σχεδόν σταθερή και δεν έχουμε απότομες αυξήσεις του ρεύματος στην αρχή κάτι το οποίο σημαίνει ότι τα δείγματα αυτά ήταν ελαφρώς διαβρωμένα έτσι δεν αναπτύχθηκε υψηλό ρεύμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων γιατί ουσιαστικά δεν υπήρχε διαβρωτικό στρώμα. Το ρεύμα στα δείγματα 2' και 10' είναι της τάξης των 0.5 και 1 mA/cm² αντίστοιχα.
- Επιπλέον παρατηρούμε ότι στα επόμενα δείγματα αυτά των 30 και 60 λεπτών έχουμε ρεύμα στην αρχή του καθαρισμού που φτάνει τα 4 και 10 mA/cm² αντίστοιχα, κάτι το οποίο είναι λογικό αφού μετά τα 30 λεπτά η πατίνα που έχει δημιουργηθεί στα δείγματα είναι πιο παχιά και έτσι υπάρχει στρώμα διάβρωσης και πραγματοποιείται αναγωγή. Στην συνέχεια το ρεύμα σταθεροποιείται στα 1,5 και 2 mA/cm² αντίστοιχα και ο καθαρισμός συνεχίζει σε ήπιους ρυθμούς έτσι καταλαβαίνουμε ότι το μεγαλύτερο μέρος του καθαρισμού έχει γίνει τα πρώτα κιάλας δευτερόλεπτα και κατόπιν επιδρά στον καθαρισμό κατά κύριο λόγο η χημική αντίδραση (4) η οποία και διαμορφώνει την πυκνότητα του ρεύματος.
- Τέλος το εμβαδό της κάθε γραφικής παράστασης αντιστοιχεί στο ηλεκτρικό φορτίο για το κάθε δείγμα. Το ηλεκτρικό φορτίο παρατηρούμε ότι αυξάνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο διαβρωτικό διάλυμα.

Μετά τον καθαρισμό των πολύ αμαυρωμένων δειγμάτων αυτών που βυθίστηκαν για 30 και 60 λεπτά, κάποιες μικρές ποσότητες θείου (~0.3wt %) ανιχνεύονται στην επιφάνεια μέσω EDS ανάλυσης, και το χρώμα αλλάζει σε ελαφρό κιτρινωπό.

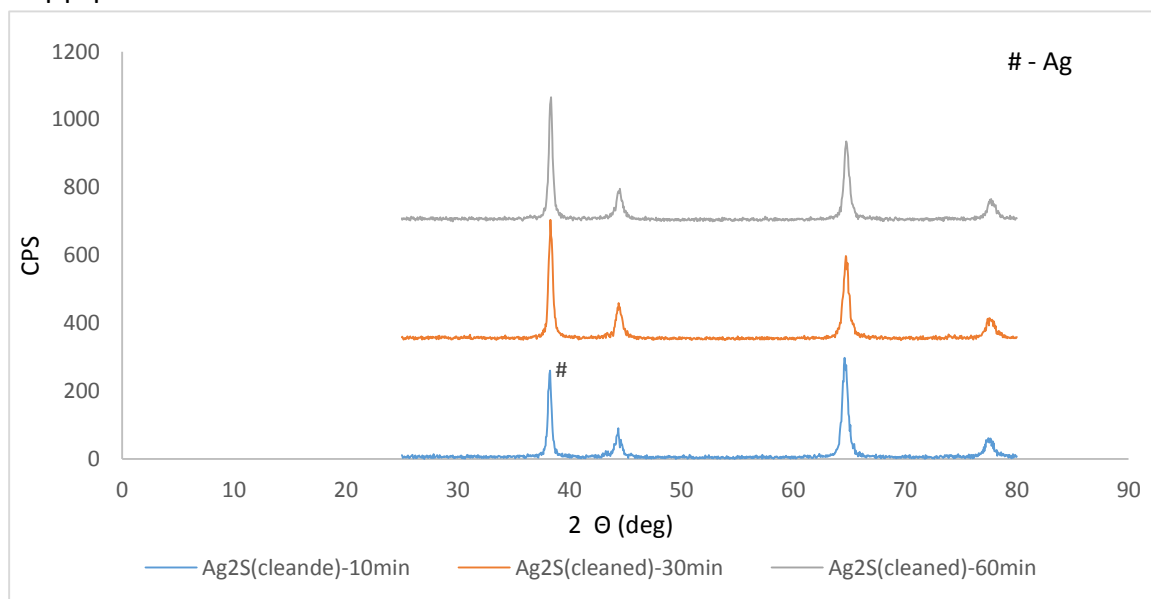
Πίνακας 10.20 Εικόνες SEM μετά τον καθαρισμό των δοκιμίου αμαυρισμένων με Na_2S για 2 και 30 λεπτά



➤ Παρατηρούμε ότι οι διαβρωτικές άσπρες γραμμές είναι ένδειξη όπως είπαμε και παραπάνω για μικρή ποσότητα θείου αλλά μόνο στο δείγμα των 30 λεπτών. Όπως είπαμε και πριν το δείγμα των 2 λεπτών δεν διαβρώθηκε σχεδόν καθόλου κατά την διαδικασία της αμαύρωσης.

➤ Επίσης βλέπουμε στην εικόνα ότι δεν υπάρχουν πλέον τόσες γκρίζες περιοχές, οι οποίες ήταν ένδειξη χαλκού, κάτι το οποίο σημαίνει ότι και ο χαλκός έχει αναχθεί πλήρως.

Παρακάτω ακολουθεί η απεικόνιση του XRD μετά τον γαλβανικό καθαρισμό, όπου επιβεβαιώνει την απεικόνιση του SEM την εξάλειψη δηλαδή του θειούχου άργυρου από την επιφάνεια του δείγματος μετά από τον γαλβανικό καθαρισμό, καθώς επίσης και την πλήρης αναγωγή των μετάλλων και την αύξηση του καθαρού αργύρου.

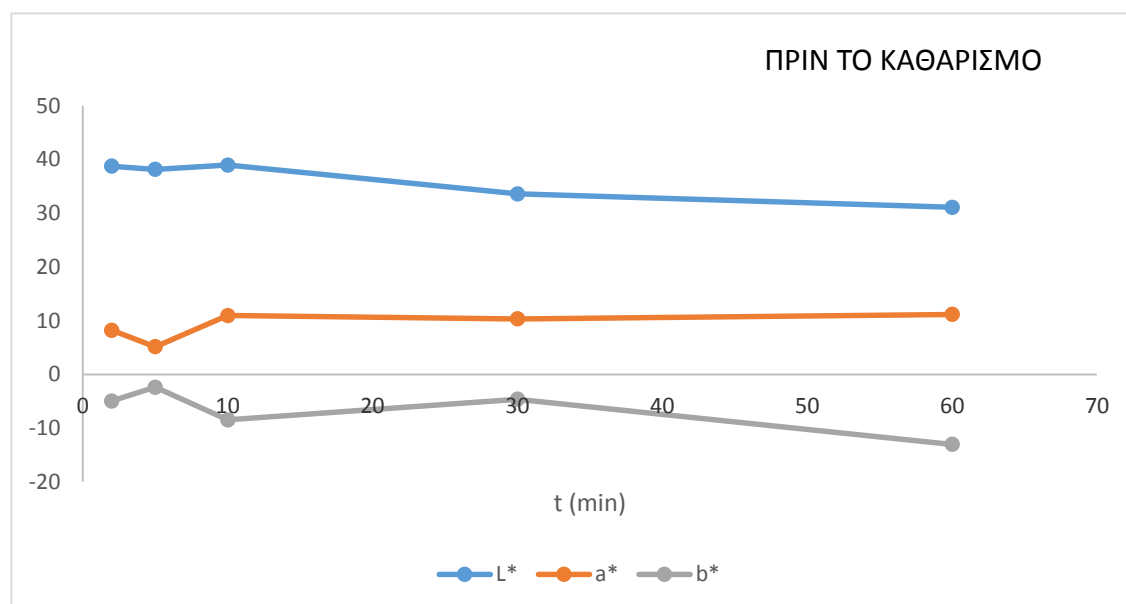


Διάγραμμα 10.16 Μετρήσεις XRD μετά τον καθαρισμό για δείγματα διαβρωμένα σε Na_2S

Τέλος παρουσιάζεται το χρώμα των δειγμάτων πριν και μετά τον καθαρισμό:

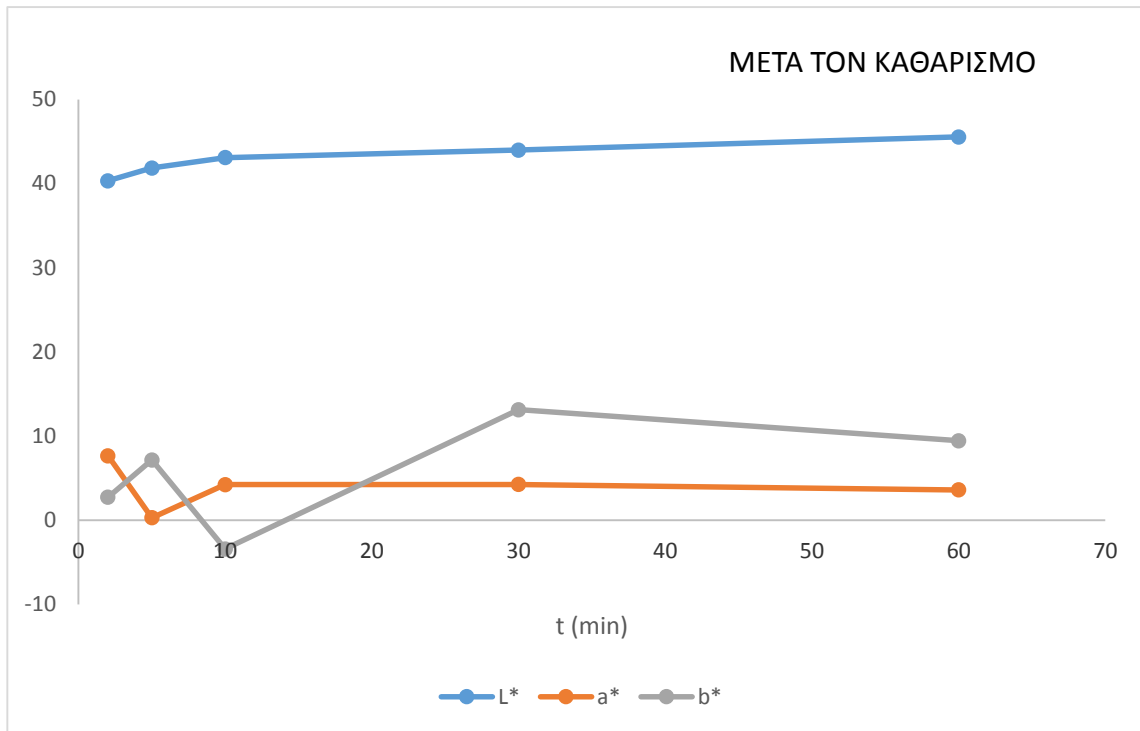
Πίνακας 10.21 Μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων μαυρισμένων με Na_2S πριν και μετά τον γαλβανικό καθαρισμό

Sample	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Ag₂S	Before Cleaning			After Cleaning					
2 min.	38,77	8,21	-4,94	40,33	7,65	2,72	1,56	-0,56	7,68
5min	38,17	5,14	-2,38	41,85	0,25	7,16	3,68	-4,85	9,54
10 min.	38,96	10,95	-8,47	43,1	4,23	-3,42	4,14	-6,72	5,05
30 min.	33,6	10,34	-4,61	43,99	4,25	13,13	10,39	-6,09	17,74
60 min.	31,09	11,16	-13,01	45,55	3,59	9,43	14,46	-7,57	22,40



Διάγραμμα 10.17 Μετρήσεις χρώματος των δειγμάτων μαυρισμένων με Na_2S

- Παρατηρούμε την μείωση της συντεταγμένης L^* κάτι το οποίο περιμέναμε αφού αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο διαβρωτικό διάλυμα. Επίσης επιβεβαιώνεται αυτό που είπαμε και παραπάνω ότι τα πρώτα δείγματα των 2', 5' και 10' δεν διαβρώθηκαν σχεδόν καθόλου, το χρώμα παραμένει σταθερό και αρχίζει να μειώνεται η φωτεινότητα από τα 30 λεπτά και μετά.
- Τέλος η συντεταγμένη a^* μειώνεται, τείνει προς το πράσινο και η συντεταγμένη b^* αυξάνεται, τείνει προς το κίτρινο.

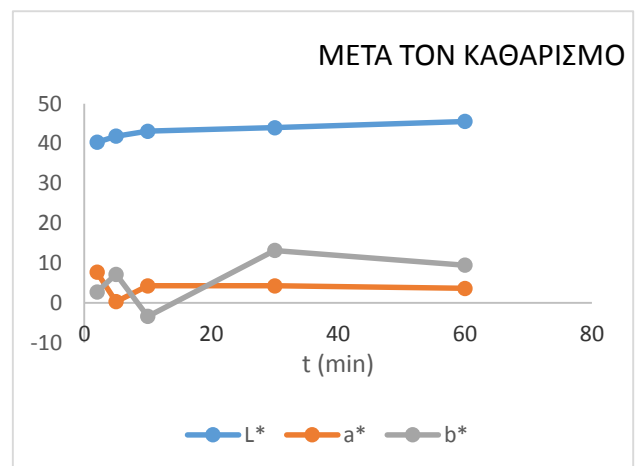
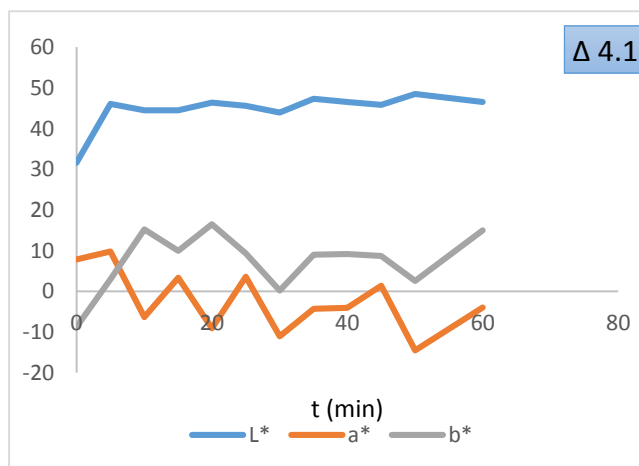


Διάγραμμα 10.18 Μετρήσεις χρώματος μετά τον καθαρισμό των δειγμάτων μαυρισμένων με Na_2S

- Παρατηρούμε ότι οι τιμές για όλα τα δείγματα είναι σχεδόν ίδιες αυτό σημαίνει ότι όλα τα δείγματα είναι πλήρως καθαρά. Επίσης οι τιμές των πρώτων δειγμάτων των 2', 5', 10' είναι πολύ κοντά στις αντίστοιχες τιμές μετά τον καθαρισμό.

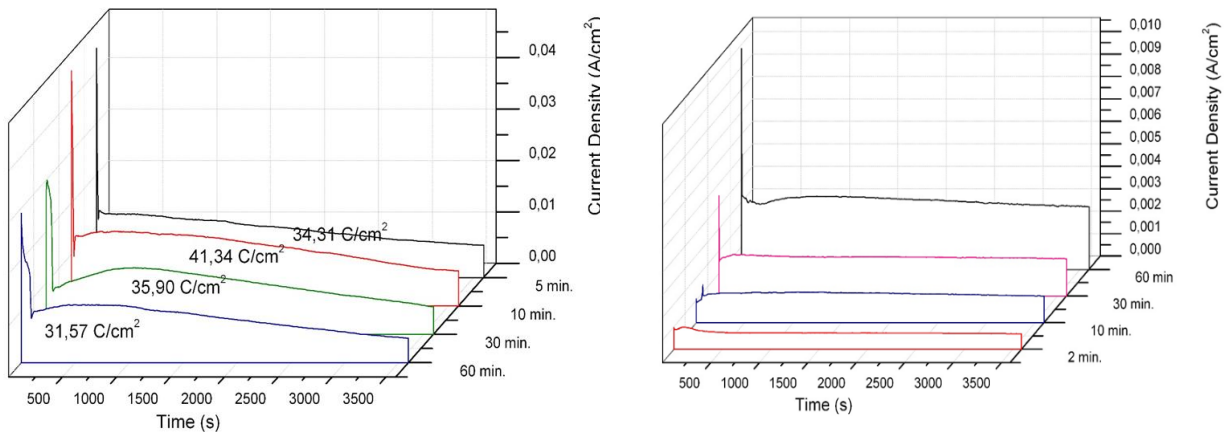
10.5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

1. Παρακάτω θα επιχειρηθεί η σύγκριση των δύο διαδικασιών του γαλβανικού καθαρισμού από Ag_2S που πραγματοποιήθηκαν, διατηρώντας σταθερό τον χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο διαβρωτικό διάλυμα και αυξάνοντας τον χρόνο καθαρισμού, και αντίστροφα αυξάνοντας τον χρόνο παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα και διατηρώντας σταθερό τον χρόνο καθαρισμού :

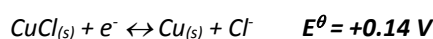
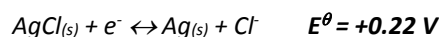
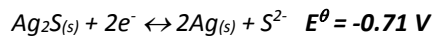


- ✚ Παρατηρούμε και στις δύο περιπτώσεις δηλαδή είτε έχουμε ένα παχύ στρώμα διάβρωσης και το καθαρίζουμε με το πέρασμα του χρόνου (γράφημα 1) είτε έχουμε διάφορα στρώματα διάβρωσης από λεπτά μέχρι και πιο παχιά (γράφημα 2) η πορεία του χρώματος είναι η ίδια.

- Επιπλέον στην δεύτερη σειρά πειραμάτων θα συγκριθεί η πορεία του ρεύματος μεταξύ των δειγμάτων με AgCl και Ag₂S :

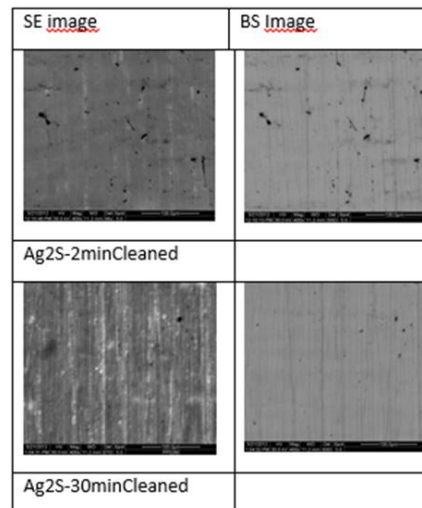
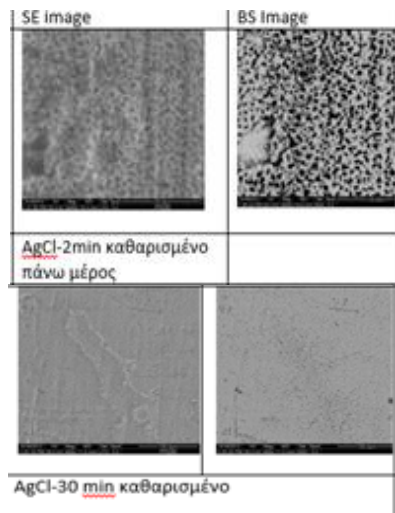


- ✚ Παρατηρούμε ότι στο πρώτο διάγραμμα (AgCl) το ρεύμα στην αρχή παρουσιάζει υψηλές κορυφές και με το πέρασμα του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα η κορυφή αυτή μειώνεται ενώ στο δεύτερο διάγραμμα (Ag₂S) συμβαίνει το αντίθετο με το πέρασμα του χρόνου παραμονής αυξάνεται η κορυφή, μάλιστα στα πρώτα δείγματα δεν υπάρχει καν. Αυτό συμβαίνει γιατί τα δείγματα στην πρώτη περίπτωση αμαυρώθηκαν με μεγάλη ευκολία από τα πρώτα κίολας λεπτά, ενώ στην δεύτερη περίπτωση τα δείγματα τα πρώτα λεπτά απέκτησαν ένα ελαφρύ κίτρινο χρώμα ένδειξη ότι είχαν διαβρωθεί ελάχιστα και απαιτήθηκε μία ώρα για να φτάσει στο ζητούμε βαθμό διάβρωσης. Η δυσκολία διάβρωσης με Ag₂S οφείλεται στο ότι ο ακανθίτης περιέχει δύο άτομα αργύρου και έτσι καθιστά τον σχηματισμό του δύσκολο και το χαμηλής τάξης γαλβανικό ρεύμα οφείλεται στο ότι το κανονικό δυναμικό που χαρακτηρίζει αυτή την αντίδραση αναγωγής είναι πολύ μικρή σε σχέση με τα δείγματα AgCl.



- Επίσης συγκρίνοντας τους δύο πίνακες SEM μετά τον καθαρισμό για τα δείγματα με AgCl και Ag₂S όσον αφορά τον χαλκό παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις ο χαλκός ανάγεται πλήρως μετά τα 30 λεπτά.

- ✚ Αυτό πιθανά οφείλεται στο ότι ο άργυρος είναι αδιάλυτος στο χαλκό και έτσι δημιουργεί περιοχές από χαλκό που είναι σταθεροποιημένες και καθιστούν την αναγωγή του πιο δύσκολη και επίσης το δυναμικό αναγωγής του χαλκού είναι μικρότερο από αυτό του AgCl.



4. Στην συνέχεια θα παραθέσουμε δύο πίνακες που θα συγκρίνουν την διαδικασία του γαλβανικού καθαρισμού για δείγματα AgCl διατηρώντας σταθερό τον χρόνο παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα και αυξάνοντας τον χρόνο καθαρισμού και το αντίστροφο αυξάνοντας τον χρόνο διάβρωσης και κρατώντας σταθερό τον χρόνο καθαρισμού :

Χρόνος καθαρισμού	Στάδιο καθαρισμού	Gloss στις 60°
0'	Πλήρως διαβρωμένο κόκκινο χρώμα	72,2
5'	Ελαφρώς διαβρωμένο γκρι χρώμα	101,7
10'	Ελαφρώς διαβρωμένο γκρι χρώμα	112,2
15'	Ελαφρώς διαβρωμένο γκρι χρώμα	150,3
20'	Ελαφρώς διαβρωμένο γκρι χρώμα	154,7
25'	Ελαφρώς διαβρωμένο γκρι χρώμα	164
30'	Ελαφρώς διαβρωμένο γκρι χρώμα	166
35'	Πλήρως καθαρισμένο	0
40'	Πλήρως καθαρισμένο	0
45'	Πλήρως καθαρισμένο	0
50'	Πλήρως καθαρισμένο	0
60'	Πλήρως καθαρισμένο	0

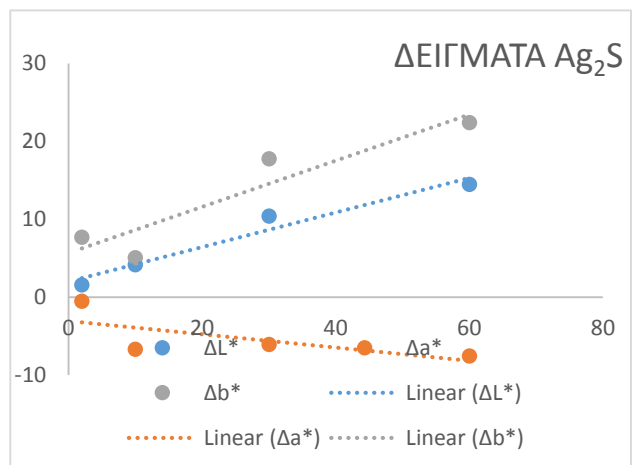
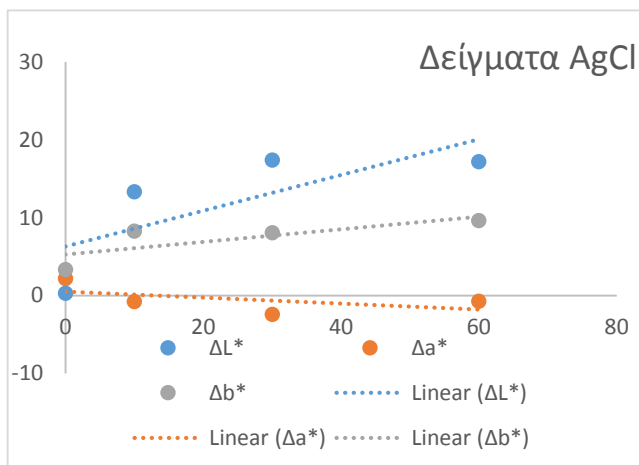
Χρόνος παραμονής στο διάλυμα CuCl ₂	Στάδιο καθαρισμού (60 λεπτά)	Χρώμα I*
0'	Πλήρως καθαρό	60,82
2'	Ελαφρώς διαβρωμένο γκρι σκούρο	44,95
10'	Ελαφρώς διαβρωμένο γκρι σκούρο	54,20
30'	Πλήρως καθαρισμένο γκρι χρώμα	57,84
60'	Πλήρως καθαρισμένο γκρι χρώμα	57,65

✚ Παρατηρούμε και στις δύο περιπτώσεις ότι ο πλήρης καθαρισμός επιτυγχάνεται μετά το 30'. Αφού στον πρώτο πίνακα οι τιμές μετά τα 30' μηδενίζονται και στον δεύτερο πίνακα στα 30' έχει φτάσει το χρώμα σχεδόν στο καθαρό. Αυτό οφείλεται όπως είπαμε και παραπάνω στην παρουσία χαλκού μέχρι το πέρασμα του τριακοστού λεπτού καθαρισμού.

5. Τέλος παρουσιάζονται οι διαφορές χρώματος μεταξύ των δειγμάτων AgCl και Ag₂S πριν και μετά τον καθαρισμό :

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
min	AgCl		
2'	0,29	2,16	3,32
10'	13,3	-0,77	8,25
30'	17,37	-2,45	8,03
60'	17,18	-0,76	9,60

ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Ag₂S		
1,56	-0,56	7,68
4,14	-6,72	5,05
10,39	-6,09	17,74
14,46	-7,57	22,40



✚ Το ΔL^* , Δa^* , Δb^* είναι οι τιμές του χρώματος μετά τον καθαρισμό – τιμές του χρώματος πριν τον καθαρισμό. Παρατηρούμε για το δείγμα AgCl και Ag₂S ότι οι γραμμές ΔL^* και Δb^* έχουν αύξουσα κλίση που σημαίνει ότι οι τιμές είναι θετικές και αυξάνονται. Η φωτεινότητα αυξάνεται μετά τον καθαρισμό όπως φαίνεται με την συντεταγμένη L^* και το χρώμα τείνει προς το κίτρινο όπως φαίνεται από την συντεταγμένη b^* . Η γραμμή Δa^* έχει αρνητικές τιμές και έχει φθίνουσα κλίση κάτι το οποίο σημαίνει ότι το χρώμα τείνει προς το πράσινο.

{ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11}

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σ' αυτό το κεφάλαιο γίνεται μία σύνοψη των ερμηνειών των αποτελεσμάτων και αξιολογείται συνολικά η μέθοδος του γαλβανικού καθαρισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ένα φύλλο αναφοράς κράματος αργύρου χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση δύο διαφορετικών πειραμάτων επιταχυνόμενης υποβάθμισης. Διαπιστώθηκε ότι ο ακανθίτης είναι πιο δύσκολο να παραχθεί- δημιουργηθεί σε ένα διάλυμα σε σχέση με τον χλωραργυρίτη. Ένα γαλβανικό ζεύγος μεταξύ παλαιωμένων φύλλων αργύρου και μιας ανόδου αλουμινίου οδηγεί στο να ενεργήσει ως κάθοδος ο ευγενής άργυρος, ενώ το αλουμίνιο υποβάλλεται σε διάβρωση. Η εμφάνιση της βραχυπρόθεσμης αυξομείωσης του ρεύματος είναι σύμφωνη με τη μείωση των προϊόντων της διάβρωσης του αργύρου. Η γρήγορη μείωση αυτών των στρωμάτων οδηγεί σε εμφανή καθαρισμό του αργύρου. Το μακροπρόθεσμο γαλβανικό ρεύμα εξαρτάται από την κινητική των αντιδράσεων αναγωγής του υδρογόνου. Μετά από τον καθαρισμό των AgCl παλαιωμένων φύλλων αργύρου, ένα ματ γκρίζο, πορώδες στρώμα αργύρου έχει δημιουργηθεί, το οποίο μπορεί να ξυθεί εύκολα από την επιφάνεια. Η παρουσία χλωριδίου δεν έχει διαπιστωθεί, ενώ μετά από τον καθαρισμό των Ag₂S αμαυρωμένων δειγμάτων μερικές μικρές ποσότητες θείου (~0.3wt %) ανιχνεύονται στην επιφάνεια δειγμάτων.

Κάποια σημεία που πρέπει να αναφερθούν είναι η εμμονή το χαλκού στον άργυρο και η σχετικά δύσκολη αναγωγή του, επίσης η δύσκολη διάβρωση του αργύρου από το θείο παρόλη την ευαισθησία του σ αυτό σε σχέση με το χλώριο, η αύξηση της φωτεινότητας είτε διατηρείται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο διαβρωτικό διάλυμα σταθερός και αυξάνεται ο χρόνος καθαρισμού είτε αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο διαβρωτικό διάλυμα και διατηρείται σταθερός ο χρόνος καθαρισμού αυξάνεται, τέλος τα δοκίμια κατά τον γαλβανικό καθαρισμό όταν έχει δημιουργηθεί το στρώμα διάβρωσης καθαρίζουν αμέσως τα πρώτα κίολας δευτερόλεπτα κάτι το οποίο σημαίνει ότι η ενέργεια της χημικής αντίδρασης της αναγωγής είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα.

Η χρήση των αναλυτικών τεχνικών SEM-EDS και XRD μας παρέχει το καλό και αναλυτικό ποιοτικό προσδιορισμό της διάβρωσης της επιφάνειας και τον ποσοτικό προσδιορισμό στα προϊόντα αναγωγής που παράχθηκαν. Επιλέχθηκαν αυτές οι μέθοδοι διότι είναι ελεγχόμενοι και δεν καταπονούν καθόλου τα δοκίμια μας. Η ηλεκτρονική Μικροσκοπία σαρωτικής δέσμης αποτελεί μια σπουδαία τεχνική για τη μελέτη της επιφάνειας της ύλης και χρησιμοποιείται ευρύτατα για την εύρεση της γεωμετρίας και τη σύσταση της μικροδομής. Συνδυάζει μεγάλη μεγέθυνση και μεγάλο βάθος πεδίου, παράγοντες πολύ περιορισμένους στην οπτική μικροσκοπία. Η εικόνα σχηματίζεται από ηλεκτρικό σήμα χωρίς τη χρήση μεγεθυντικών φακών, και έτσι αποφεύγονται τα σφάλματα των φακών. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το καθιστούν ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Το μειονέκτημα του SEM είναι η μικρή διακριτική ικανότητα λόγω σχηματισμού δέσμης πολύ μικρής διαμέτρου. Με την τεχνική XRD λαμβάνονται συμπληρωματικές πληροφορίες για τις μορφές με τις οποίες εμφανίζονται οι ενώσεις σε ένα δείγμα, δεδομένο που δεν μπορεί να ληφθεί με τις τεχνικές της ατομικής φασματοσκοπίας. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η ταχύτητα, η ακρίβεια, η επαναληψιμότητα και το μειονέκτημα το μεγάλο κόστος της εγκατάστασης.

Η γνώση που κερδήθηκε από τη λεπτομερή εξέταση τέτοιων φύλλων αναφοράς μπορεί να είναι πολύ χρήσιμη στο να αποφασιστεί η βέλτιστη διαδικασία για την αποκατάσταση και συντήρηση των αρχαιολογικών αντικειμένων από άργυρο. Συνολικά η μέθοδος ήταν αρκετά αποτελεσματική και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις. Ο γαλβανικός καθαρισμός σαν μέθοδος ήταν μη καταστρεπτικός και δεν καταπόνησε-έφθειρε καθόλου τα δοκίμια και ούτε τα υποβάθμισε ενεργειακά αφού η πυκνότητες του ρεύματος κινούνται σε πολύ χαμηλές τιμές της τάξης των $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Τέλος η μέθοδος αυτή εκτός από έγκυρη είναι και ταχύτατη αφού ο καθαρισμός γίνεται άμεσα και με χρήση ελάχιστων οργάνων χαμηλού κόστους. Η επαλήθευση βέβαια αυτών των αποτελεσμάτων που πραγματοποιήθηκε με την χρήση των τεχνικών XRD και SEM παρόλη την ακρίβεια και την ταχύτητα που μας πρόσφεραν έχουν μεγάλο κόστος εγκατάστασης και συντήρησης.

BIBΛIOΓPAΦIA

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ν. ΚΟΥΛΟΥΜΠΗ
«Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2005
2. Μ. ΏΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ
Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, «Φασματομετρικές Μέθοδοι»,
Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006
3. Θ.Ν.ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ
«Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών Μνημείων»,
Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2000
4. Θ.ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ-Π.ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ
«Διάβρωση και Προστασία Υλικών», Εκδόσεις Συμεών,
Αθήνα, 2007
5. Κ.ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΣ
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, «Ηλεκτρονική Μικροσκοπία
Διαπερατότητας»
6. Ν.ΚΟΥΛΟΥΜΠΗ
«Διάβρωση και Προστασία», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010
7. Γ. ΜΠΑΤΗΣ, Ε. ΝΤΑΦΛΟΣ
«Μελέτη Καθοδικής προστασίας με θυσιαζόμενες ανόδους
υποστηλωμάτων κτηρίου Τράπεζας», 2006
8. Γ. ΜΠΑΤΗΣ, Π. ΚΑΡΥΔΗΣ
«Καθοδική Προστασία του οπλισμού στο σκυρόδεμα», 13ο
Ελληνικό Συνέδριο Σκυροδέματος, Ρέθυμνο, 1999
9. Γ. ΜΠΑΤΗΣ, Ε. ΝΤΑΦΛΟΣ
« Μελέτη Καθοδικής Προστασίας Γενικού Κρατικού
Νοσοκομείου Νίκαιας», 2008
10. Ε.ΝΤΑΦΛΟΥ
Διδακτορική διατριβή «ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ»,
Αθήνα, 2012
11. Δ.Κ.ΥΦΑΝΤΗΣ
«Υλικά, Διάβρωση και Προστασία», Πανεπιστημιακές εκδόσεις
Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2003

12. Μ. ΚΟΥΗ-Θ. ΛΥΜΠΕΡΟΠΟΥΛΟΥ
«ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ»

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

13. ISO 8044 -99
«Corrosion of Metals and Alloys – Basic Terms and Definitions»
14. J.R. Davis, Davis & Associates
«Corrosion: Understanding the basics», ASM International, The
Materials Information Society, U.S.A, 2004
15. J. C. Scully
«The fundamentals of corrosion», 3rd edition, Pergamon Press,
1990
16. E. Mattsson
«Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers», Ellis
Horwood Ltd, England 1989
17. M. G. Fontana
«Corrosion Engineering», McGraw-Hill, New York 1978
18. N. Perez
«Electrochemistry and Corrosion Science», Kluwer Academic Pu
lishers, Boston 2004
19. P.R. Roberge
«Handbook of Corrosion Engineering», McGraw Hill Handbooks,
1999

ΔΙΑΔΥΚΤΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

20. <http://www.corrosioncost.com/methods/index.htm>
21. <http://www.jewelpedia.com/lex26-argiros+silver.html>
22. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Ag.htm
23. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/METAL_KATASK/me4_2t.htm
24. http://users.sch.gr/marbagana/eKef08/page08_5.html
25. <http://www.metal.ntua.gr/uploads/2205/lab7.pdf>
26. <http://en.wikipedia.org/wiki/Glossmeter>
27. <http://www.cathodicprotection101.com>
28. <http://www.cold.org.gr/library/Downloads/docs>

29. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%86%CF%81%CE%B3%CF%85%CF%81%CE%BF%CF%82>
30. <http://www.materialsengineer.com>
31. <http://www.corrosionsource.com>
32. <http://www.silvermithing.com/care.htm>
33. <http://www.bishopmuseum.org/research/pdfs/cnsv-silver.pdf>
34. http://www.uoi.gr/services/lab-net/net-web/Powder-XRD_gr.pdf