ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

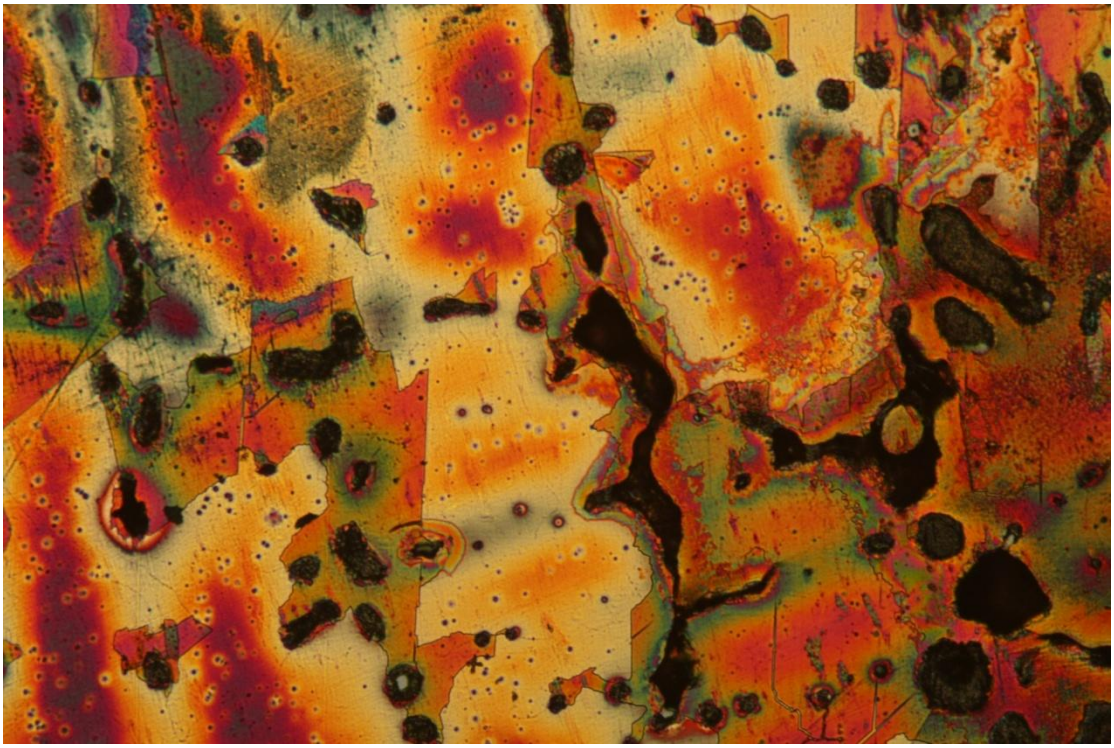
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Μελέτη της Διάβρωσης, του Καθαρισμού και της Προστασίας Κραμάτων Χαλκού

Διπλωματική εργασία

Δασκαλάκη-Μουντάνου Δάφνη



υπεύθυνη καθηγήτρια: Π. Βασιλείου

ΑΘΗΝΑ 2015

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Παναγιώτα Βασιλείου που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ και να ερευνήσω ένα αντικείμενο που συνδέει την επιστήμη και την τέχνη καθώς και εκείνη και την υποψήφια διδάκτορα Όλγα Παπαδοπούλου για την αμέριστη βοήθεια, καθοδήγηση και στήριξη που μου παρείχαν τους τελευταίους μήνες.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ χρωστάω στην οικογένεια μου και τους φίλους μου για την υπομονή και τη βοήθεια που αβίαστα μου πρόσφεραν όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, ευχαριστούμε τον κο Βασίλη Στεργίου (Δρ Μεταλλειολόγος Μεταλλουργός) για την παραχώρηση των νομισμάτων και των δειγμάτων (χώματα και λιπάσματα) που εξασφάλισαν τη διεξαγωγή της μελέτης. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια συνεργασίας με το εργαστήριο Φυσικοχημείας & Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας το προηγούμενο διάστημα και βασίστηκε σε δικές του ιδέες και συζητήσεις μας.

στη γιαγιά μου, Ελευθερία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελέτη της Διάβρωσης, του Καθαρισμού και της Προστασίας Κραμάτων Χαλκού

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά τη διάβρωση, τον καθαρισμό και την προστασία κραμάτων χαλκού. Για το σκοπό αυτό χωρίστηκε σε δύο διακριτά μέρη. Το πρώτο επικεντρώνεται στη μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενός τριμερούς κράματος χαλκού-μολύβδου-κασσιτέρου (Cu-Pb-Sn) κατασκευασμένο με μικροδομή και σύσταση που προσεγγίζει τις αρχαίες μεταλλογραφικές τεχνικές, σε μια σειρά ηλεκτρολυτών που προσμοιάζουν περιβάλλον χώματος εμπλουτισμένο με λιπάσματα. Για την παρασκευή των ηλεκτρολυτών συλλέχθηκαν δύο δείγματα χώματος από καλλιεργήσιμες εκτάσεις στη Θεσσαλία κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και της άνοιξης με και χωρίς πρόσφατη εναπόθεση λιπάσματος καθώς και δύο τύποι λιπασμάτων, F1 (30%N- 4%P weight) και F2 (19%N-14%P). Τα διαλύματα των λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σαν ηλεκτρολύτες παρασκευάστηκαν σε διάφορες συγκεντρώσεις προκειμένου να μελετηθεί η διαδικασία της διάβρωσης. Για τις ηλεκτροχημικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ένα κράμα μπρούντζου με μεγάλη περιεκτικότητα σε μόλυβδο. Επιχειρήθηκε μια σύνδεση μεταξύ της χημικής σύστασης των χωμάτων και των λιπασμάτων με τη συμπεριφορά της διάβρωσης και της παθητικοποίησης του κράματος.

Το δεύτερο μέρος αξιοποίησε τα συμπεράσματα του πρώτου και μελετά πραγματικά νομίσματα τα οποία βρέθηκαν θαμμένα. Χρησιμοποιήθηκαν 3 ρωμαϊκά νομίσματα (από την περίοδο του Μεγάλου Κωνσταντίνου) καθώς και 2 δείγματα από την περιοχή που βρέθηκαν τα νομίσματα (σε στρωματοειδή μορφή και σε κονδύλους). Αρχικά επιχειρήθηκε η μελέτη της διάβρωσης που είχε αναπτυχθεί στα νομίσματα και η σύνδεση αυτής με το είδος του χώματος που συλλέχθηκε. Στη συνέχεια με τη βοήθεια ειδικά επιλεγμένου καθαριστικού διαλύματος έγινε μια προσπάθεια αποκατάστασης και εν τέλει προστασία και ταυτοποίηση των νομισμάτων.

ABSTRACT

Study of the Corrosion, Cleaning and Conservation of Copper Alloys

This study investigates the corrosion, the cleaning and the conservation of copper alloys. Therefore, it is divided into two distinct parts. The first part focuses on the investigation of the electrochemical behaviour of an ancient –like Cu-Pb-Sn alloy in a series of electrolytes, simulating soil environment enriched in fertilizers. Two soil samples –with and without recent addition of fertilizers– collected from arable fields in Thessaly during autumn and spring respectively, two different types of fertilizers - F1 (30%N- 4%P weight) and F2 (19%N-14%P)-filtrates have been prepared in the laboratory. Fertilizer solutions of both types at various concentrations have also been employed for the study of the corrosion processes. Leaded bronze round coupons were submitted to potentiodynamic sweeps in all electrolytic solutions. A correlation between the chemical composition of the two fertilizers and the corrosion and passivation behaviour has been attempted. In particular, the fertilizers with higher nitrogen content enhance passivation behaviour of the alloy, produce lower corrosion rates and favour the accumulation of corrosion products.

In the second part -where conclusions of the first part were taken under consideration- actual coins were used which were found buried in soil. Three Roman coins (from the time of Constantine the Great) were used, as well as 2 samples from the area where the coins were found. Initially it was attempted a study of the corrosion that had developed in coins and the connection with the kind of soil which was collected. Additionally, an effort for cleaning and identification of the coins were attempted by using a selected cleaning solution.

Περιεχόμενα

Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 9

1. ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ 9

1.1 Χύτευση μετάλλων και κραμάτων. 9

1.1.2 Ελαττώματα χυτών 13

1.1.3 Τεχνικές χύτευσης 14

1.2 Μηχανισμοί στερεοποίησης και αποκτώμενες δομές. 15

1.2.1 Ανάπτυξη κρυστάλλων 15

1.2.2 Κριτήρια τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων 18

1.2.3 Διαφορισμός 18

1.3 Αρχαία κράματα. 20

1.3.1 Η μικροδομή των αρχαίων κραμάτων 23

2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΑΤΙΝΑ ΧΑΛΚΟΥ 31

2.1 Διάβρωση 31

2.1.1 Κατηγοριοποίηση διάβρωσης 31

2.1.2 Ηλεκτροχημική σειρά 34

2.2 Διάβρωση και περιβάλλον 36

2.3 Πάτινα 37

2.3.1 Μορφολογία φυσικής πάτινας στο μπρούτζο 37

3. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ 42

3.1 Οξείδια και Υδροξείδια 42

3.1.1 Κυπρίτης 42

3.1.2 Τενορίτης 44

3.1.3 Σπερτινίτης 44

4. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΤΟ ΧΩΜΑ 45

4.1 Αρχικά στάδια σχηματισμού πάτινας στο χαλκό και στα κράματά του 45

4.2 Επίδραση λιπασμάτων (φωσφορικών & νιτρικών ιόντων) και χερσογενών υλικών στην εξέλιξη της διάβρωσης 46

5. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ - Μελέτη τη συμπεριφοράς στη διάβρωση 48

5.1 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση – Καμπύλη Tafel 48

5.2 Υπολογισμός του Ρυθμού Διάβρωσης από το Ρεύμα Διάβρωσης 50

6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΠΡΟΥΤΖΟΥ 51

6.1 Εισαγωγή 51

6.2 Ιστορική αναδρομή 53

6.3 Χημικές Μέθοδοι Καθαρισμού 54
7. ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΟΜΙΣΜΑΤΩΝ 55
7.2 Η σύσταση των κραμάτων από την αρχαιότητα ως την πρώιμη Βυζαντινή περίοδο – Σύντομη εισαγωγή 55
7.2 Τεχνικές παραγωγής απομιμήσεων στον αρχαίο κόσμο – Η περίπτωση των Fourées 57
7.2.1 Τι είναι τα fourrées 57
7.2.2 Παραγωγή των fourrées 57
7.2.3 Ανίχνευση των fourrées 58
ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 59
8. ΜΕΡΟΣ Α': Ηλεκτροχημική μελέτη της διάβρωσης τριμερούς κράματος Cu-Sn-Pb στο χώμα – Η επίδραση της προσθήκης λιπασμάτων 59
8.1 Κράμα αναφοράς , Ηλεκτρολύτες 60
8.2 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και της διάταξης & Πειραματικές Παράμετροι 62
9. Β' ΜΕΡΟΣ: Η περίπτωση φυσικής διάβρωσης νομισμάτων σε χώμα καλλιεργούμενων περιοχών – Χαρακτηρισμός πριν και μετά από απόπειρα καθαρισμού 63
9.1 Τα υπό εξέταση Υλικά – Νομίσματα & Δείγματα χώματος 63
9.2 Μεθοδολογία και περιγραφή των εργαστηριακών δοκιμών 63
9.3 Παράμετροι μεθόδου καθαρισμού του νομίσματος 65
9.3.1 Φυσικός καθαρισμός 65
9.3.2 Χημικός καθαρισμός 65
10.ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ- ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ 67
10.1 Στερεομικροσκόπιο 67
10.2 Οπτικό μικροσκόπιο 68
10.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) 69
10.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ (XRD) 70
10.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό fourier (FT-IR) 71
ΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 74
11. ΜΕΡΟΣ Α': Ηλεκτροχημική Μελέτη της διάβρωσης τριμερούς κράματος Cu-Sn-Pb στο χώμα – Η επίδραση της προσθήκης λιπασμάτων 74
12. ΜΕΡΟΣ Β': Η περίπτωση φυσικής διάβρωσης νομισμάτων σε χώμα καλλιεργούμενων περιοχών – Χαρακτηρισμός πριν και μετά από απόπειρα καθαρισμού 84
12.1 Περιγραφή νομισμάτων 84
12.2 Μελέτη περιβάλλοντος διάβρωσης των νομίσματα (χώματα) 91
12.3 Αποτελέσματα μετά από τον καθαρισμό 97

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 99

13.1 ΜΕΡΟΣ Α': Ηλεκτροχημική Μελέτη της διάβρωσης τριμερούς κράματος Cu-Sn-Pb στο χώμα – Η επίδραση της προσθήκης λιπασμάτων..... 99

13.2 ΜΕΡΟΣ Β': Η περίπτωση φυσικής διάβρωσης νομισμάτων σε χώμα καλλιεργούμενων περιοχών – Χαρακτηρισμός πριν και μετά από απόπειρα καθαρισμού 99

Βιβλιογραφία 102

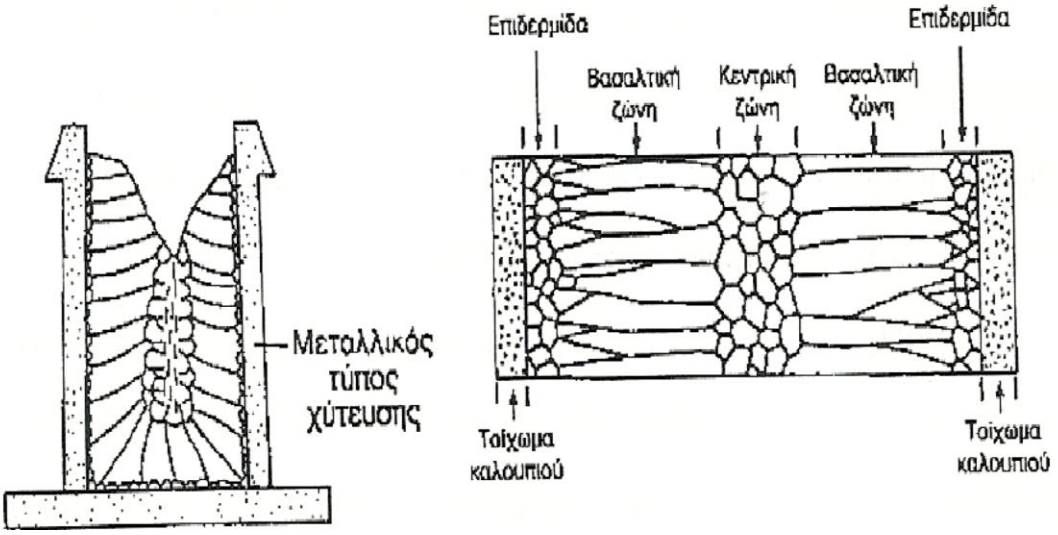
Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ

1.1 Χύτευση μετάλλων και κραμάτων.

Η χύτευση είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους μορφοποίησης μεταλλικών αντικειμένων. Οι Αιγύπτιοι από το 4.000 π.Χ. περίπου, έχουν γνώση της τεχνικής χύτευσης μετάλλων. Τα πρώτα χυτά αντικείμενα ήταν χάλκινα και, εν συνεχεία, μπρούτζινα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο ναός του Σολομώντα στο Ισραήλ, με κολώνες από χυτό μπρούντζο ύψους 8,23m και διαμέτρου 1,75m. Η χύτευση, αρχικά, γινόταν σε τρύπες στο έδαφος και με την ανάπτυξη της τεχνικής, σε μόνιμα καλούπια. Με τις μεταναστεύσεις των λαών ανατολικά, η γνώση της τεχνικής χύτευσης μετάλλων μεταφέρθηκε στην Άπω Ανατολή, όπου βρήκε ευρεία εφαρμογή και εξελίχθηκε. Έτσι, οι Κινέζοι, το 600 π.Χ., φτιάχνουν τα πρώτα χυτά από σίδηρο και οι Ινδοί, το 500 μ.Χ., τα πρώτα φυτευτά χωνευτήρια από ατσάλι, μέθοδο την οποία συναντάμε στην Αγγλία, πολύ αργότερα (περίπου το 1750 με τον Benjamin Huntsman). Η χύτευση αποτελεί κατεργασία διατήρησης της μάζας, κατά την οποία το υλικό, που βρίσκεται σε τετηκυία κατάσταση, διοχετεύεται (αποχεέται), μέσω αγωγών, σε κατάλληλα προετοιμασμένη κοιλότητα υποδοχής (τύπος, καλούπι), όπου και στερεοποιείται. Η χύτευση επιτρέπει την κατασκευή αντικειμένων διάφορων γεωμετριών, διαστάσεων και βάρους. Με την ορθή επιλογή τύπου είναι δυνατή η κατασκευή τεμαχίων μερικών χιλιοστών, ή μερικών γραμμαρίων, π.χ. φερμουάρ, ως και έλικες πλοίων, πολλών τόνων, με κοιλότητες ή καμπυλότητες, οι οποίες με άλλο τρόπο θα ήταν δύσκολο να δημιουργηθούν. Ως τεχνική μορφοποίησης, η χύτευση δε χρησιμοποιείται μόνο για μεταλλικές κατασκευές –π.χ. από χυτοσίδηρο, αλουμίνιο, χαλκό ψευδάργυρο, μόλυβδο, κλπ, αλλά και για μη μεταλλικά χυτά αντικείμενα, -π.χ. πολυμερικά, γυάλινα, κεραμικά. Οι εγκαταστάσεις όπου γίνεται η χύτευση ονομάζονται χυτήρια. Τα καλούπια όπου στερεοποιείται το τηγμένο μέταλλο και τα οποία καθορίζουν το τελικό σχήμα του αντικείμενου καλούνται τύποι. Τα στερεοποιημένα τμήματα μετάλλων που

λαμβάνονται με την απλή απόχυση του τήγματος λέγονται πλινθώματα ή χελώνες. Η ποιότητα ενός χυτού, κύρια η μηχανική του αντοχή, εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του τήγματος, όσο και από τις συνθήκες χύτευσης. Η ικανότητα του τήγματος να πληροί με ακρίβεια τον τύπο της χύτευσης, καλείται εύροια ή ευχυτότητα. Οι ιδιότητες του τήγματος που επηρεάζουν την εύροια του, επομένως, και τη δυνατότητα καλής χύτευσης, είναι: το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, η δημιουργία επιφανειακής μεμβράνης οξειδίων, τα διαλυμένα αέρια, οι αιωρούμενες σκουριές και τα μη μεταλλικά εγκλείσματα, και τέλος, ο τρόπος στερεοποίησης και κρυστάλλωσης. Οι κύριες παράμετροι χύτευσης που επηρεάζουν την εύροια είναι: το σχήμα του τεμαχίου, η πίεση υπό την οποία γίνεται η έγχυση του τήγματος, η κατάσταση των παρειών του αποτυπώματος, ο ρυθμός χύτευσης, καθώς και ο βαθμός υπερθέρμανσης. Οι προαναφερθέντες παράγοντες επιδρούν στη μικροδομή του χυτού και στην ανάπτυξη του ιστού στερεοποιήσης, προκαλώντας ταυτόχρονα φαινόμενα μικρο- και μάκροδιαφορισμού. Εκτός από τη μικροδομή, από τους παραπάνω παράγοντες εξαρτώνται, επίσης, το μέγεθος των παραμενουσών τάσεων στο χυτό, η έκταση της συστολής του τήγματος κατά τη στερεοποίηση του και η εμφάνιση διακενώσεων στη στερεοποιημένη μάζα. Η ζώνη στερεοποίησης προχωρά, συναρτήσει του χρόνου, από την εξωτερική επιφάνεια, η οποία βρίσκεται σε επαφή με τα τοιχώματα του τύπου χύτευσης, προς το εσωτερικό του τύγματος απόχυσης. Η απόψυξη πραγματοποιείται με ροή θερμότητας διαμέσου του ήδη στερεοποιημένου τήγματος, προς τα εσωτερικά τοιχώματα του τύπου, και διαμέσου των τοιχωμάτων του, προς το περιβάλλον. Μετά την απόχυση του μετάλλου ή του κράματος στον τύπο, αναπτύσσεται ένας ιστός στερεοποίησης, ο οποίος, ανάλογα με τις θερμικές συνθήκες πήξης και απόψυξης του μετάλλου, μπορεί να αποτελείται από μία, δύο ή τρείς ζώνες διαφορετικής μορφολογίας. Παρατηρείται, συνήθως μια επιφανειακή μικροκρυσταλλική ζώνη, η οποία περιβάλλει τη βασαλτική ζώνη, που με τη σειρά της περικλείει μια κεντρική ζώνη ισοαξονικής ανάπτυξης.



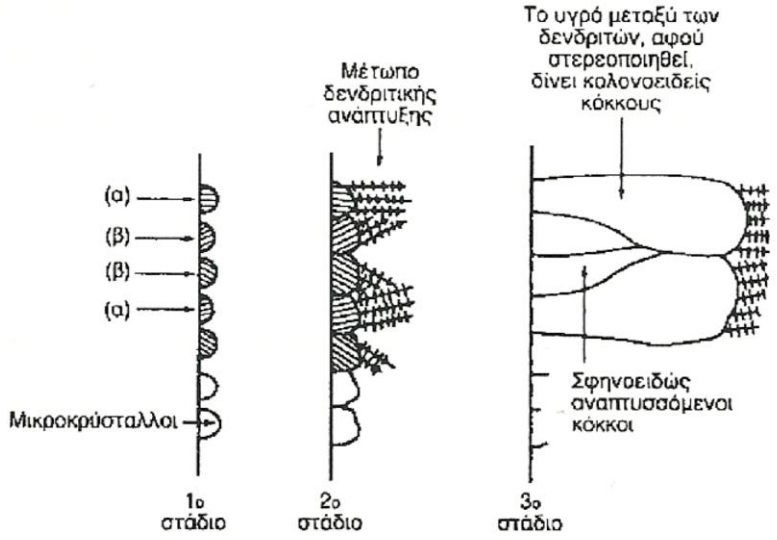
Εικόνα 1: Τομή του τύπου χύτευσης. (α) Τυπική μορφή μεταλλικού τύπου (β) Μορφολογία της στερεοποιημένης ζώνης [5]

Τυπική Μικροκρυσταλλική ζώνη

Είναι η πρώτη ζώνη που σχηματίζεται κατά την απόχυση, μόλις το τήγμα έρθει σε επαφή με τα τοιχώματα του τύπου που βρίσκονται σε χαμηλή θερμοκρασία και τα οποία ευνοούν την ετερογενή πυρηνοποιήση. Λόγω της απότομης ψύξης, η μικρού πάχους επιφανειακή ζώνη, χαρακτηρίζεται από πολυκρυσταλλική και λεπτόκοκκη δομή, στην οποία οφείλει και το όνομα της. Οι κρύσταλλοι είναι ισοαξονικοί, μικρού μεγέθους και τυχαίου προσανατολισμού.

Βασαλτική ζώνη

Η υπόψυξη στη βασαλτική ζώνη είναι μικρότερη από εκείνη της μικροκρυσταλλικής, λόγω του ότι στο κέντρο του τύπου παραμένει ακόμη θερμό μέταλλο σε υγρή φάση. Στη ζώνη αυτή ευμεγέθεις κολονοειδούς μορφής, δενδριτικοί κρύσταλλοι, με επιμήκη ανάπτυξη, κατά τη διεύθυνση της θερμοκρασιακής βάθμωσης, και κάθετα στα τοιχώματα στα τοιχώματα του τύπου. Οφείλονται στην επιλεκτική ανάπτυξη ορισμένων κρυστάλλων της μικροκρυσταλλικής ζώνης.



Εικόνα 2: Οι πρώτοι κρύσταλλοι πυρηνοποιούνται με τυχαίους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Αναπτύσσονται με δενδριτική μορφή, ακολουθώντας πάντοτε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Οι κρύσταλλοι τύπου α αναπτύσσονται ως έχουν, μέσα στην υγρή φάση. Οι κρύσταλλοι τύπου β αναπτύσονται σφηνοειδώς μεταξύ των κρυστάλλων τύπου α, οι οποίοι ενδέχεται να κυριαρχηθούν ως κολονοειδείς κόκκοι. [5]

Αν το πάχος του χυτού είναι μικρό, η βασαλτική ζώνη προχωρεί ως την καρδιά του πλινθώματος. Η μικροκρυσταλλική και βασαλτική ζώνη συνιστούν το χαρακτηριστικό ιστό στερεοποίησης, ο οποίος ονομάζεται διακρυστάλλωση. Ισοαξονική ή κεντρική ζώνη Η ζώνη αυτή συναντάται στην καρδιά του πλινθώματος μεγάλου πάχους και, πρακτικά, εμφανίζεται μόνο κατά τη χύτευση των κραμάτων. Στο κέντρο του το τήγμα έχει σχεδόν την ίδια θερμοκρασία, με αποτέλεσμα η υπόψυξη να έχει μικρή τιμή και οι αναπτυσσόμενοι κόκκοι να είναι λίγοι. Η στερεοποίηση πραγματοποιείται, πρακτικά, με ισόθερμο τρόπο. Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται με τυχαίο προσανατολισμό μέχρις ότου ο ένας συναντήσει τον

άλλο, ενώ πλέουν μέσα στο τήγμα μέχρις ότου ολοκληρωθεί η στερεοποίηση. Οι κόκκοι της κεντρικής ζώνης είναι περίπου ισομεγέθεις, κυτταροειδούς μορφής, χωρίς τη μικρογραφική μορφή ιστού. Ταυτόχρονα, στη ζώνη αυτή έχουμε συσσώρευση ακαθαρσιών. Στην περιοχή αυτή, η στερεοποίηση γίνεται με πολύ αργούς ρυθμούς, που οφείλονται σε δύο κύριους λόγους:

i. τη μεγάλη απόσταση από τα τοιχώματα του τύπου
ii. τη συστολή του ήδη στερεοποιημένου τήγματος που μπορεί να δημιουργήσει διάκενο μεταξύ του στερεοποιημένου τμήματος του χυτού και των τοιχωμάτων του τύπου, το οποίο αποτελεί κακό αγωγό θερμότητας.

1.1.2 Ελαττώματα χυτών

Τα ελαττώματα των χυτών αντικειμένων μπορεί να είναι χημικής φύσης, τα οποία αποδίδονται συνήθως στο φαινόμενο του διαφορισμού, να είναι φυσικά ελαττώματα όπως οι διακενώσεις, ή να εμφανίζονται τυχαία ελαττώματα. Στα τυχαία ελαττώματα
κατατάσσονται οι ασυνέχειες στη μάζα του χυτού, λόγω συστολής κατά την απόψυξη
(σχισμές, ρωγματώσεις). Ειδική κατηγορία ελαττωμάτων αποτελούν αυτά που προκύπτουν από τη μη καλή εκτέλεση της χύτευσης. Τέτοια είναι:

- Αέρια εγκλείσματα, που είτε εκλύονται από το τήγμα, είτε προέρχονται από τη χημική αντίδραση σε υψηλή θερμοκρασία μεταξύ συστατικών του τήγματος (π.χ. ο άνθρακας στον χάλυβα) και της ατμόσφαιρας ή της υγρασίας της άμμου χύτευσης. Όταν τα αέρια εγκλωβίζονται στη μάζα του χυτού δημιουργούν τα σπήλαια, ενώ όταν εντοπίζονται σε επιφανειακές περιοχές χαρακτηρίζονται ως φυσαλίδες. Συνήθως, παρατηρούνται σε ενδιάμεση ζώνη, παράλληλη προς τον κατακόρυφο άξονα του πλινθώματος.
- Μη μεταλλικά εγκλείσματα, δηλαδή, αδιάλυτες ακαθαρσίες σκουριάς ή σωματιδίων που υπάρχουν στο τήγμα. Έχουν διάφορες διαστάσεις και, κατά την πήξη, συγκεντρώνονται στην περιοχή των διακενώσεων και δρουν ως

πυρήνες κρυστάλλωσης, επηρεάζοντας έτσι τη στερεοποίηση του χυτού. Ρωγματώσεις του υλικού, εξαιτίας της απότομης συστολής του ρευστού και την ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων.

- Ασυνέχειες, λόγω διακοπτόμενης απόχυσης ρευστού στον τύπο.
- Γεωμετρικές παραμορφώσεις και εξογκώματα, λόγω κακής τοποθέτησης του τύπου, γεωμετρικής πολυπλοκότητας του χυτού ή, κακής συμπίεσης αποτυπώματος.
- Ψυχρές σταγόνες, λόγω εκτίναξης σταγονιδίων του τήγματος, κατά την απόχυση μέσα στον τύπο. Τα σταγονίδια αυτά στερεοποιούνται πρώτα, οξειδώνονται και συμβάλλουν στην ανομοιογένεια της επιφανειακής δομής του χυτού.

1.1.3 Τεχνικές χύτευσης

Λαμβάνοντας υπόψη τον τρόπο τροφοδοσία του τήγματος στον τύπο, διακρίνονται η εκ των άνω ή κατευθείαν χύτευση, όταν η απόχυση πραγματοποιείται από πάνω κι η στερεοποιήση αρχίζει από το κατώτερο τμήμα του τύπου, και η εν αναρροή ή πηγαία χύτευση, κατά την οποία η ελεύθερη επιφάνεια του τήγματος πραγματοποιεί ανοδική πορεία μέσα στον τύπο καθώς τηγμένο μέταλλο διοχετεύεται από τη βάση του. Οι τεχνικές χύτευσης ανάλογα με τον ρυθμό απόχυσης του τήγματος διακρίνονται σε τεχνικές συνεχούς χύτευσης και σε ασυνεχείς τεχνικές. Οι δεύτερες ανάλογα με το υλικό του τύπου διακρίνονται σε χυτεύσεις σε μόνιμο (μεταλλικό) τύπο και σε μη μόνιμο (τύπο άμμο ή κερί). Οι χυτεύσεις σε μόνιμο τύπο μπορεί να υποβοηθηθούν με χρήση πίεσης ή εφαρμογή φυγόκεντρης δύναμης [5].

1.2 Μηχανισμοί στερεοποίησης και αποκτώμενες δομές.

Αφού σχηματισθούν οι πρώτοι πυρήνες κρυστάλλωσης, η ανάπτυξη τους αρχίζει με την στερεοποίηση του υλικού. Η έναρξη της στερεοποίησης συμβαίνει συχνά με κάποια καθυστέρηση. Το φαινόμενο αυτό λέγεται υπόψυξη ή υπέρτηξη και συμβαίνει όταν στη θερμοκρασία τήξης, οι σχηματιζόμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης βρίσκονται σε μετασταθή κατάσταση. Μόνο σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες της Tm οι πυρήνες αυτοί αποκτούν την απαιτούμενη σταθερότητα για την έναρξη της στερεοποίησης. Η θερμοκρασία τέλους της στερεοποίησης προσδιορίζεται επίσης δύσκολα, λόγω της ανομοιογένειας του υλικού. Οι αποκτούμενες δομές κατά τη στερεοποίηση εξαρτώνται από τον τρόπο κατά τον οποίο η ειδική θερμότητα και η λανθάνουσα θερμότητα απομακρύνονται από το σύστημα στερεού/υγρού. Η ειδική θερμότητα απομακρύνεται είτε με ακτινοβολία προς το περιβάλλον, είτε με αγωγή προς τη μήτρα χύτευσης (τύπο, καλούπι), έως ότου το υγρό ψυχθεί στη θερμοκρασία στερεοποίησης του. Η λανθάνουσα θερμότητα –η αποθηκευμένη, δηλαδή, ενέργεια που ελευθερώνεται προκειμένου το «εν δομική αταξία» υγρό να μετασχηματισθεί σε στερεό με δομική κρυσταλλική τάξη, -απομακρύνεται από τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού πριν περατωθεί η στερεοποίηση. Ο τρόπος με τον οποίο απομακρύνεται η λανθάνουσα θερμότητα τήξης, προσδιορίζει το μηχανισμό της ανάπτυξης και της τελικής δομής.

1.2.1 Ανάπτυξη κρυστάλλων

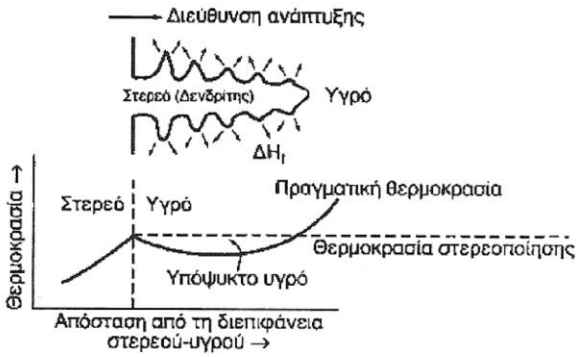
Επίπεδη ανάπτυξη

Το είδος αυτό της ανάπτυξης εμφανίζεται κατά τη στερεοποίηση καθαρών μετάλλων, όταν το μέταλλο ψύχεται αργά (συνθήκες ισορροπίας). Κατά τη βραδεία απόψυξη του υγρού μετάλλου η στερεοποίηση πραγματοποιείται αποκλειστικά και μόνο πάνω στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Πρόκειται για μια ισοθερμοκρασιακή επιφάνεια, με ταχύτητα μετακίνησης που εξαρτάται μόνο από την ταχύτητα απαγωγής της θερμότητας, διαμέσου των τοιχωμάτων της μήτρας και του ήδη στερεοποιημένου μετάλλου. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απομακρύνεται με

αγωγή από τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, διαμέσου του στερεού προς τη γειτονική περιβάλλουσα περιοχή (τύπος χύτευσης), ώστε να συνεχισθεί η στερεοποίηση.

Δενδριτική ανάπτυξη

Δενδριτική ανάπτυξη παρατηρείται όταν οι δημιουργούμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης είναι ολιγάριθμοι. Τότε, το υγρό μέταλλο υποψύχεται, πριν τη στερεοποίηση.



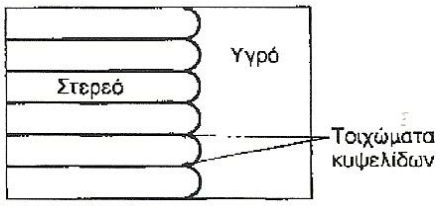
Εικόνα 3: Όταν το υγρό μέταλλο αποψύχεται, ένα εξόγκωμα στη διεπιφάνεια στερεού- υγρού αναπτύσσεται σύντομα, ως δενδρίτης. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απομακρύνεται αυξάνοντας τη θερμοκρασία του υποψυχόμενου υγρού μέχρι τη θερμοκρασία στερεοποιήσης.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες, ευνοείται η ανάπτυξη ενός μικρού εξογκώματος, το οποίο καλείται δενδρίτης. Κατά την ανάπτυξη του δενδρίτη, η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απάγεται προς το υποψυχόμενο υγρό, ανυψώνοντας έτσι τη θερμοκρασία του, η οποία τείνει προς τη τιμή της θερμοκρασίας στερεοποίησης. Στον αρχικό δενδριτικό κορμό αναπτύσσονται δευτερογενείς και τριτογενείς κλάδοι και με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η ταχύτητα απαγωγής της λανθάνουσας θερμότητας. Γενικά, στην επίπεδη ανάπτυξη, το καλούπι χύτευσης πρέπει να απορροφήσει τη λανθάνουσα θερμότητα, ενώ στη δενδριτική ανάπτυξη η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απορροφάται από το υποψυχόμενο υγρό. Στην περίπτωση καθαρών μετάλλων, η ύπαρξη περιοχών υπέρτηξης οφείλεται σε θερμικούς παράγοντες, ενώ στην περίπτωση των κραμάτων οφείλεται και σε συστασιακές διαφοροποιήσεις στη μάζα του τήγματος (υγρού μετάλλου). Όσον αφορά τα κράματα, η στερεοποίηση συνοδεύεται από ανακατανομή του

διαλυόμενου στοιχείου μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Στην πράξη όμως, ο χρόνος που απαιτείται για την ομογενοποίηση του κράματος μέσω διάχυσης, είναι εξαιρετικά μεγάλος. Η διάχυση, λοιπόν εντός της στερεάς φάσης κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης είναι αμελητέα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες στερεοποίησης διακρίνονται δύο περιπτώσεις: την περίπτωση που η σύσταση της υγρής φάσης είναι πάντα ομογενής και η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πργματοποιείται με διάχυση και φυσική ανάδευση και την περίπτωση κατά την οποία η σύσταση του υγρού μεταβάλλεται από τη διεπιφάνεια στερεου-υγρού και η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πραγματοποιείται μόνο με διάχυση.

Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη

Ένας τρίτος μηχανισμός στερεοποίησης είναι η κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη. Συναντάται στην περίπτωση κατά την οποία η υγρή ζώνη που βρίσκεται σε κατάσταση υπέρτηξης (ή υπόψυξης) μπροστά από τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, έχει μικρό πλάτος, ώστε να μην καθιστάται δυνατή η ανάπτυξη δενδριτών.



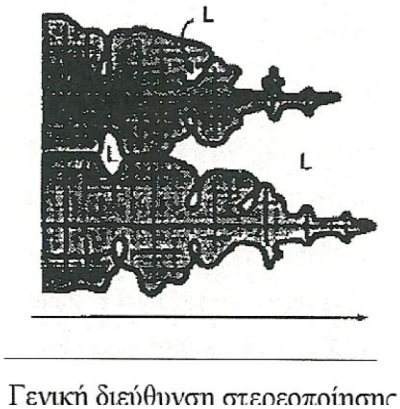
Εικόνα 4: Κυψελοειδής ανάπτυξη

1.2.2 Κριτήρια τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων

Γενικά, η μετάβαση από το ένα είδος της ανάπτυξης στο άλλο εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Υψηλή υπέρτηξη, δηλαδή χαμηλές τιμές του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας στην υγρή φάση, σε συνδυασμό με υψηλή ταχύτητα ανάπτυξης ευνοεί τη δενδριτική ανάπτυξη, η οποία συνεπικουρείται από υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του διαλυόμενου στοιχείου. Στην αντίθετη περίπτωση ευνοείται η κυψελοειδής ανάπτυξη.

1.2.3 Διαφορισμός

Όπως προαναφέρθηκε, η ανακατανομή του διαλυόμενου στοιχείου κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης ενός κράματος, η ανομοιογενής, δηλαδή, κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου από το κέντρο προς την περιφέρεια του σχηματοζόμενου στερεού κόκκου οδηγεί στο φαινόμενο του διαφορισμού, ο οποίος ανάλογα με την έκταση στην οποία λαμβάνει χώρα, διακρίνεται σε μακροδιαφορισμός και μικροδιαφορισμός. Μακροδιαφορισμός είναι η χημική ανομοιογένεια σε όλη την έκταση ενός μεταλλικού πλινθώματος χύτευσης (χελώνας), που δεν είναι δυνατόν να εξαλειφθεί με ανόπτηση. Το φαινόμενο οφείλεται στη μη σύγχρονη στερεοποιήση του συνόλου του τήγματος, κατά τη διάρκεια της οποίας το υγρό μέταλλο εμπλουτίζεται συνεχώς σε ακαθαρσίες, ώστε το τμήμα που στερεοποιείται τελευταίο να είναι πλουσιότερο σε ακαθαρσίες, που συχνά αναφέρονται με τον όρο σύνδρομα ή συνοδά στοιχεία. Μικροδιαφορισμός είναι η χημική ανομοιογένεια σε κλίμακα κόκκου (δενδριτών), οφείλεται στην ταχεία στερεοποίηση του κράματος και εντοπίζεται, συνήθως, στα τμήματα του πλινθώματος, τα οποία στερεοποιούνται ταχύτατα. Κατά το μικροδιαφορισμό εμφανίζονται φάσεις που δεν προβλέπονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα ισορροπίας. Κατά τη στερεοποίηση του τήγματος στον τύπο, οι σχηματιζόμενοι, λόγω του μικροδιαφορισμού, δενδρίτες εμφανίζουν διαφορετική χημική σύσταση στο κέντρο τους από αυτήν των εξωτερικών τους περιοχών. Το υγρό το οποίο στερεοποιείται τελευταίο, μεταξύ των κλάδων των δενδριτών, είναι πλουσιότερο σε διαλυόμενο στοιχείο από τις ζώνες που στερεοποιούνται αρχικά.



Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της δενδριτικής στερεοποίησης. Μεταξύ των κλάδων των δενδριτών, οι παγιδευόμενες, υπολοιπόμενες ποσότητες υγρού είναι πλουσιότερες σε διαλυόμενο στοιχείο και οδηγούν σε μικροδιφορισμό.

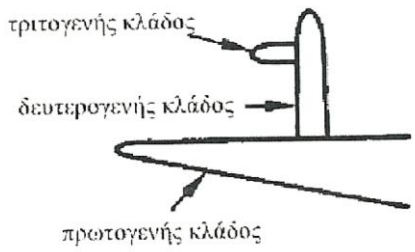
Οι μικρές ποσότητες υγρού που παγιδεύονται μεταξύ των δενδριτικών κλάδων και οι οποίες δεν έχουν, πλέον, επαφή με τον κύριο όγκο του υπόλοιπου υγρού, οδηγούν σε ενδοδενδριτικό διαφορισμό. Εντός του παγιδευμένου αυτού υγρού, η συγκέντρωση σε διαλυόμενο στοιχείο είναι μεγαλύτερη εκείνης του υπόλοιπου συνόλου.

1.3 Αρχαία κράματα.

Στον κόσμο των αρχαίων χυτών κυριαρχούν:

Δενδριτική ανάπτυξη

Η δενδριτική ανάπτυξη με υποκατηγορίες τον κανονικό και τον ανάστροφο διαφορισμό εμφανίζεται κατά τη χύτευση και τη στερεοποίηση του τήγματος μέσα σε ένα τύπο, ανεξαρτήτως του είδους της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Τα περισσότερα αρχαία μέταλλα έχουν εγκλείσματα, προσμίξεις, ακαθαρσίες ή αποτελούν κράματα δύο ή περισσοτέρων μετάλλων, όπως στην περίπτωση του χαλκού με τον κασσίτερο (μπρούτζος) και του χαλκού με τον ψευδάργυρο (ορείχαλκος). Το γεγονός αυτό έχει πρωτεύουσα σημασία για το είδος της κρυσταλλικής ανάπτυξης και αποτελεί ένα λόγο για τη δενδριτική ανάπτυξη των περισσότερων αρχαίων χυτών. Οι δενδρίτες, όπως μαρτυρά και το όνομα τους μοιάζουν με κλαδιά δένδρων. Ο σχηματισμός των δενδριτών ξεκινά από ένα πυρήνα κρυστάλλωσης και συνεχίζεται διακλαδούμενος σε όλη την έκταση του μετάλλου, προς τυχαίες κατευθύνσεις μέχρι να συναντήσει ο ένας τον άλλο. Μερικές φορές το περίγραμμα των κόκκων σχηματίζεται γύρω τους και ο ρυθμός απόψυξης επηρεάζει το μέγεθός τους. Συνήθως, οι δενδρίτες είναι ορατοί κάτω από μικροσκόπιο και όταν το αντικείμενο έχει κρυώσει με αργό ρυθμό τότε είναι ορατοί και με γυμνό μάτι ή κάτω από πολύ μικρή μεγέθυνση (x10, x20). Όσο πιο αργά γίνεται η στερεοποίηση, τόσο πιο μεγάλο είναι το μέγεθος των δενδριτών. Είναι δυνατόν να μετρηθεί η απόσταση μεταξύ των κλάδων ενός καλοσχηματισμένου δενδρίτη και να συγκριθεί με εκείνη γνωστών κραμάτων που έχουν χυτευθεί κάτω από διαφορετικές συνθήκες και σε διάφορα καλούπια-τύπους. Οι κλάδοι ενός δενδρίτη χωρίζονται σε πρωτογενή, δευτερογενή και τριτογενή.



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση των κλάδων ενός δενδρίτη.

Οι δενδρίτες μπορεί να έχουν μπερδεμένο ή αμβλυμένο περίγραμμα ή να είναι αρκετά ευθυτενεί και με καλά ορισμένο περίγραμμα, ανάλογα με το είδος του κράματος και τις συνθήκες στερεοποίησης του τήγματος. Η ανάπτυξη των δενδριτών αποτελεί στην ουσία ένα τύπο διαφορισμού που λαμβάνει χώρα κατά τη χύτευση. Αποτελεί ένα φαινόμενο διαφορισμού που παρατηρείται σε μέταλλα με προσμίξεις ή κράματα γιατί το ένα από τα συστατικά έχει χαμηλότερο σημείο τήξης από το άλλο. Για παράδειγμα, στο μπρούντζο, που αποτελείται από χαλκό και κασσίτερο, ο χαλκός έχει σημείο τήξης 1083^0C και ο κασσίτερος 232^0C. Όταν το κράμα κρυώνει και αρχίζει να στερεοποιείται με δενδρικό διαφορισμό, το πρώτο μέρος των κλάδων του δενδρίτη που σχηματίζεται είναι εμπλουτισμένο σε χαλκό, εφόσον αυτό το συστατικό του κράματος στερεοποιείται πρώτο. Επομένως, το εξωτερικό μέρος των κλάδων του δενδρίτη θα είναι εμπλουτισμένο σε κασσίτερο. Το αποτέλεσμα είναι ένας διαφορισμός στη συγκέντρωση ανάμεσα στην εσωτερική περιοχή και το εξωτερικό μέρος του δενδριτικού κλάδου. Αυτοί οι δενδρίτες αναφέρονται ως εμπυρηνοί- cored (μικροδιαφορισμός). Αναλόγως την ποσότητα και το είδος του στοιχείου κραματοποίησης, το εναπομείναν στις ενδοδενδριτικές περιοχές υγρό μπορεί να στερεοποιηθεί προς σχηματισμό μιας δεύτερης φάσης του συγκεκριμένου συστήματος. Ο όρος φάση αναφέρεται σε μια ομογενή περιοχή της ύλης, όπου η χημική σύσταση όσο και η κρυσταλλική δομή, κατά συνέπεια και οι ιδιότητες, διατηρούνται ίδιες σε όλη της την έκταση [5]. Στην πράξη, και όσον αφορά τα αρχαία κράματα, ο ορισμός αυτός δεν χρησιμοποιείται ακριβώς, από τη στιγμή που ούτε η αναλογία αλλά ούτε και η σύσταση των διαφόρων φάσεων που υπάρχουν στο κράμα ταιριάζουν απόλυτα με τις ευρισκόμενες σε συνθήκες

ισορροπίας που περιγράφονται σε ένα διάγραμμα φάσεων. Οι δενδρίτες λοιπόν κυριαρχούν στον κόσμο των αρχαίων χυτών αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις άλλων τύπων διαφορισμού που μπορούν να πραγματοποιηθούν, ιδίως όταν οι συνθήκες απόψυξης οδηγούν στην ανάπτυξη εντελώς διαφορετικών δομών. Οι δυο υποκατηγορίες του διαφορισμού (μακροδιαφορισμού) είναι: ο κανονικός διαφορισμός και ο ανάστροφος διαφορισμός. Κανονικός διαφορισμός λαμβάνει χώρα όταν το συστατικό με το μικρότερο σημείο τήξης συγκεντρώνεται στο εσωτερικό του τύπου χύτευσης και ο ανάστροφος διαφορισμός –συχνά σχετίζεται με κράματα χαλκού που περιέχουν αρσενικό, αντιμόνιο, ή κασσίτερο- ωθεί το στοιχείο κραματοποίησης προς την επιφάνεια του χυτού.

Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη

Τα χυτά από χαλκό, μόλυβδο ή χρυσό μπορεί ενδεχομένως μα μην περιέχουν εγκλείσματα- προσμίξεις και ακαθαρσίες, με αποτέλεσμα όταν ο ρυθμός απόψυξης τους είναι χαμηλός να μην παρουσιάζουν δενδριτική ανάπτυξη. Κάτω από αυτές τις συνθήκες δημιουργούνται ισοαξονικοί εξαγωνικοί κόκκοι. Η εξαγωνική δομή αποτελεί στην ουσία ένα ιδανικό μοντέλο κόκκου μετάλλου ή κρυστάλλου. Στην πραγματικότητα, η διάταξη των κρυστάλλων, καθώς αυτοί αναπτύσσονται και συναντώνται, είναι αυτή που δίνει την εξαγωνική δομή, εφόσον έτσι απαιτείται ελάχιστη ενέργεια. Πρόκειται επομένως για μια δομή ισορροπίας σε αντίθεση με τη δενδριτική δομή στην ισοαξονική εξαγωνική δομή, ενώ το αντίθετο δεν είναι δυνατόν να συμβεί. Τα χυτά μέταλλα εμφανίζουν χαρακτηριστικό πορώδες, το οποίο προέρχεται από τα διαλυμένα αέρια μέσα στο τήγμα, ή από ενδοδενδριτικές οπές και κανάλια, τα οποία δεν πληρώθηκαν με μέταλλο κατά την στερεοποίηση. Καθώς το τήγμα στερεοποιείται, τα διαλυμένα αέρια μπορεί να αντιδράσουν και να οξειδώσουν το μέταλλο, (τυπικό παράδειγμα είναι ο σχηματισμός οξειδίου του χαλκού-κυπρίτη, μέσα στη μάζα του μετάλλου), ή να οδηγήσουν στο χαρακτηριστικό πορώδες του μετάλλου.

Κρύσταλλοι κολονοειδούς μορφής

Στην περίπτωση αυτή που το τήγμα ψύχεται γρήγορα μέσα σε ένα τύπο κατά τη χύτευσή του, αναπτύσσονται ευμεγεθείς κρύσταλλοι κολονοεειδούς μορφής εξεταίας επιλεκτικής ανάπτυξης με διεύθυνση προς το κέντρο του τύπου. Πρόκειται, όπως έχει αναφερθεί για την ανάπτυξη που παρατηρείται στη βασαλτική ζώνη. Αυτή η δομή δεν απαντάται συχνά σε αρχαία κράματα παρά μόνο σε ορισμένα πλινθώματα.

1.3.1 Η μικροδομή των αρχαίων κραμάτων

Η μικροδομή των μετάλλων εξαρτάται, εκτός από τις διαφοροποιήσεις στη σύσταση που προέρχονται από το διαφορισμό ή την ύπαρξη προσμίξεων και ακαθαρσιών, και από την παρουσία δύο ή περισσοτέρων φάσεων στο μέταλλο. Οι γραφικές παραστάσεις που περιγράφουν σε συντεταγμένες θερμοκρασίας- συγκέντρωσης, τις περιοχές ύπαρξης ή συνύπαρξης των φάσεων ενός συστήματος ονομάζονται διαγράμματα φάσεων και παρέχουν πληροφορίες σχετικά με:

i. την παρουσία, τον αριθμό και τη χημική σύσταση των υπαρχουσών φάσεων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες κάτω από συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής ταχύτητας απόψυξης,
ii. τη διαλυτότητα, σε συνθήκες ισορροπίας, σε στερεά κατάσταση ενός στοιχείου ή ένωσης στο άλλο,
iii. τη θερμοκρασία στην οποία οι διαφορετικές φάσεις αρχίζουν να τήκονται και τη θερμοκρασία στην οποία ένα ψυχόμενο κράμα σε συνθήκες ισορροπίας, αρχίζει να στερεοποιείται, καθώς και τη θερμοκρασιακή περιοχή εντός της οποίας πραγματοποιείται η στερεοποίηση.

Το σύνολο των φάσεων σχηματίζεται από ένα ορισμένο αριθμό καθαρών ουσιών, όπως στοιχείων ή καθαρών ενώσεων σε σταθερή αναλογία, που ονομάζονται συστατικά. Όταν δύο ή περισσότερα μέταλλα συνδυάζονται προς το σχηματισμό

κράματος υπάρχουν διάφορες πιθανότητες ανάλογα με την αμοιβαία αναμιξιμότητα τους. Στην περίπτωση αυτή και για το τι θα προκύψει χρησιμοποιείται το διάγραμμα των φάσεων ή πιο σωστά το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων. Στην πραγματικότητα, οι φάσεις του υπό μελέτη κράματος πιθανόν να βρίσκονται σε κάποια εξελισσόμενη κατάσταση, ωστόσο τα διατιθέμενα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων (ισχύουν μόνο κάτω από συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής ταχύτητας απόψυξης) δίνουν την αφετηρία βάσης από την οποία είναι δυνατόν να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για περιεκτικότητες κραμάτων εκτός ισορροπίας. Όταν κραματικά στοιχεία ή στοιχεία προσθήκης διαλύονται στο καθαρό βασικό μέταλλο τότε υπάρχουν τρείς κύριες περιπτώσεις που καθορίζουν τη μορφή των διαγραμμάτων φάσεων ανάλογα με την αναμιξιμότητα των διαφόρων φάσεων του συστήματος.

i. Πλήρης αναμιξιμότητα σε όλες τις φάσεις και αναλογίες
ii. Πλήρης αναμιξιμότητα σε όλες τις αναλογίες στην υγρή φάση, αλλά περιορισμένη αναμιξιμότητα στη στερεά φάση, με κυριότερες υποκατηγορίες:
    a. ευτηκτική δομή
    b. ευτηκτοειδή δομή και
    c. περιτηκτική δομή
iii. Καμία αναμιξιμότητα στη στερεά φάση

Υπάρχουν όμως και δομές που προκύπτουν από μετασταθείς καταστάσεις όπως:

- Widmanstätten μετασχηματισμός
- Ασυνεχής κατακρήμνιση (διαχωρισμός)
- Κράματα χαλκού

Για τα κράματα του χαλκού με κασσίτερο, ψευδάργυρο και μόλυβδο τα διαγράμματα φάσεων έχουν ως εξής:

Διαγράμματα με ευτηκτοειδές σημείο

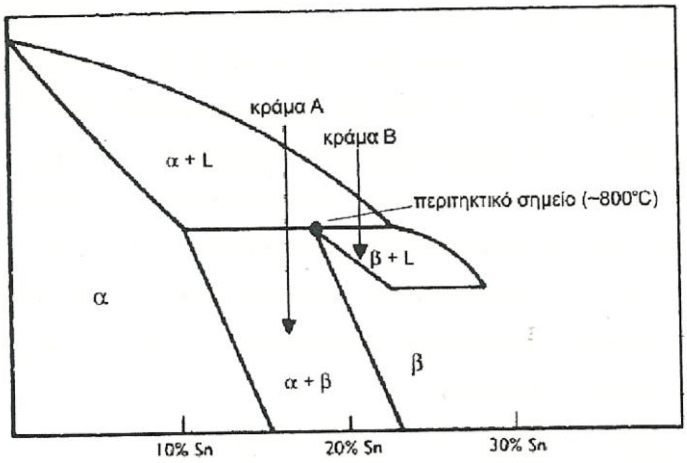
Ο ευτηκτοειδής τύπος περιλαμβάνει το μετασχηματισμό μιας ήδη υπάρχουσας στερεάς φάσης σε δύο νέες διακριτές στερεές φάσεις. Η θερμοκρασία και η σύσταση στο ευτηκτοειδές σημείο ονομάζονται κατ' αντιστοιχία ευτηκτοειδής θερμοκρασία και ευτηκτοειδής σύσταση. Τα διαγράμματα φάσεων που περιέχουν μετασχηματισμούς ευτηκτοειδούς τύπου είναι πιο πολύπλοκα γιατί αποτυπώνουν μια σειρά αλλαγών στο στερεό καθώς αυτό υποψύχεται μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα κυριότερα αρχαιολογικά κράματα που περιλαμβάνουν ευτηκτοειδή μετασχηματισμό είναι το σύστημα χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζος) και το σύστημα σιδήρου άνθρακα (χάλυβας). Η μορφή του ευτηκτοειδούς δεν είναι η ίδια για τον μπρούντζο και το χάλυβα. Στον μπρούντζο, το ευτηκτοειδές μίγμα αποτελείτε από δύο φάσεις, την α φάση, η οποία είναι στερεό διάλυμα χαλκού κασσιτέρου εμπλουτισμένο σε χαλκό και την δ φάση, η οποία αποτελείται από μια μεσομεταλλική ένωση χαλκού-κασσιτέρου συγκεκριμένης σύστασης, $Cu_{31}Sn_8$. Ο ευτηκτοειδής σχηματισμός αρχίζει να εμφανίζεται στη μικροδομή για κράματα με περιεκτικότητες από 5-15% και πάνω σε κασσίτερο, ανάλογα με τις συνθήκες απόψυξης του κράματος. Πρόκειται για ένα υλικό ανοιχτού μπλε (γαλάζιου) χρωματισμού που είναι αρκετά σκληρό και εύθρυπτο.

Εικόνα 7: Μικροδομή ευτηκτοειδούς τύπου σε κράμα χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζος), όπου διακρίνονται δενδρίτες α φάσης με μικροδιαφορισμό (εμπύρηνοι) και ευτηκτοειδές μίγμα (α+δ).

Μεγάλη ποσότητα του ευτηκτοειδούς μίγματος στη μικροδομή του κράματος καθιστά δύσκολη την ψυχρηλασία εξαιτίας της σκληρότητας και της ευθραυστότητας του ευτηκτοειδούς. Επομένως, πρέπει να προηγηθεί κατάλληλη θερμική κατεργασία ανόπτησης, η οποία στη περίπτωση των μπρούντζων (με περίπου 14% περιεχόμενο κασσίτερο) οδηγεί στο σχηματισμό ομογενούς στερεού διαλύματος α κόκκων και στην εξάλειψη του ευτηκτοειδούς.

Διαγράμματα με περιτηκτικό σημείο

Ο περιτηκτικός σχηματισμός προκύπτει από την αντίδραση του υγρού με μία ήδη υπάρχουσα στερεά φάση προς σχηματισμό μιας νέας στερεάς φάσης. Τέτοια διαγράμματα εμφανίζονται όταν υπάρχει μεγάλη διαφορά στη θερμοκρασία τήξης των καθαρών συστατικών ενός διμερούς συστήματος. Στο σχήμα απεικονίζεται η περιοχή του περιτηκτικού σημείου στο διάγραμμα φάσης Cu-Sn.



Εικόνα 8: Διάγραμμα φάσης ενός συστήματος Cu-Sn- περιτηκτικό σημείο.

Ανόπτηση: ο όρος ανόπτηση χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει κάθε κατεργασία, η οποία συμβάλλει ώστε το μέταλλο να προσεγγίσει την κατάσταση ισορροπίας του, σε φυσικοχημικό ή επίπεδο δομής Αν θεωρηθεί ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα μικροδιαφορισμού, κατά την απόψυξη του κράματος Α (περίπου 18% Sn, υποπεριτηκτική περιοχή), αρχικά στη θερμοκρασία liquidus θα αρχίσει να δημιουργείται ένα στερεό διάλυμα α φάσης του κασσιτέρου στο χαλκό, ενώ το υγρό

που μένει καθώς η θερμοκρασία μειώνεται θα εμπλουτίζεται σε κασσίτερο εξαιτίας της διαφοράς στα σημεία τήξης των δύο συστατικών του κράματος. Η αντίδραση που πραγματοποιείται στη περιτηκτική θερμοκρασία, 8000^{0}C περίπου, ανάμεσα στην α φάση και το υγρό οδηγεί στο σχηματισμό της β φάσης, ενώ κάποιο ποσοστό της α φάσης θα παραμείνει αναλλοίωτο μετά το πέρας της αντίδρασης προτού αρχίσει να διασπάται σε θερμοκρασία μικρότερης της περιτηκτική προς τη φάση β. Το κράμα επομένως θα αποτελείται από α και β κρυστάλλους:

Κράμα Α :

L→α + L (εμπλουτισμένο σε Sn)

L (εμπλουτισμένο σε Sn) + α →β

Τελική δομή : α + β κόκκοι

Συχνά κατά την περιτηκτική αντίδραση σχηματίζονται κόκκοι β φάσης μέσα στους κρυστάλλους της α φάσης, καθώς μέσα στα περατωτικά τους όρια, με αποτέλεσμα οι κόκκοι της α φάσης να εμφανίζονται με εξομαλυμένο περίγραμμα.

Εικόνα 9: Μικροδομή υποπεριτηκτικού κράματος που εμφανίζει υπολείματα α φάσης μετά τον περιτηκτικό μετασχηματισμό.

Όταν πραγματοποιείται απόψυξη του υπερπεριτηκτικού κράματος Β, πριν την περιτηκτική θερμοκρασία έχουμε την υγρή φάση και κόκκους της στερεάς φάσης α. Γύρω στους 800°C, οι κόκκοι αυτοί αντιδρούν με το εναπομείναν υγρό και μετασχηματίζονται σε κόκκους της β φάσης:

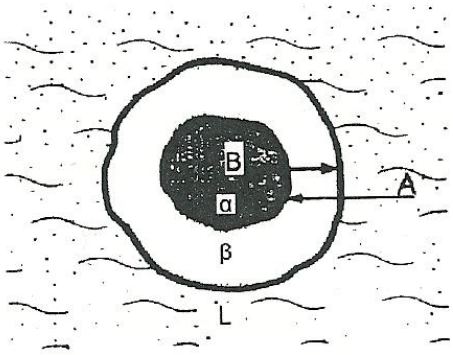
Κράμα Β :

L →α + L (εμπλουτισμένο σε Sn)

α + L (εμπλουτισμένο σε Sn) →β

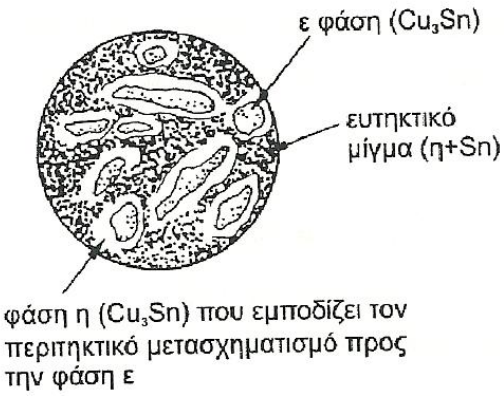
τελική δομή : β κόκκοι

Στα κράματα με περιτηκτικό σημείο παρατηρείται ένα φαινόμενο ανομοιογένειας που ονομάζεται φαινόμενο περιτύλιξης. Αναφέρθηκε παραπάνω ότι κατά το ισόθερμο περιτηκτικό μετασχηματισμό, βάρος της στερεάς φάσης α εξαφανίζεται υπέρ της νέας στερεάς φάσης β. Ο κρυσταλλίτης β σχηματίζεται όμως επάνω στον κρυσταλλίτη α σε διαδοχικές ζώνες που περιτυλίσσουν τον αρχικό κρύσταλλο. Ο περιτηκτικός μετασχηματισμός πραγματοποιείται με διάχυση ατόμων Α του υγρού L δια μέσου του περιτυλίγματος προς το κέντρο του κρυστάλλου, ενώ άτομα Β της φάσης του κέντρου (α) διαχέονται προς τα έξω. Η διάχυση, όμως, αυτή παρεμποδίζεται λόγω του συνεχούς αυξανόμενου πάχους του περιτυλίγματος, άρα μετά την πλήρη πήξη, η φάση α εξακολουθεί να υπάρχει στο κέντρο.



Εικόνα 10: Φαινόμενο περιτύλιξης κατά τον περιτηκτικό μετασχηματισμό.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα του φαινομένου αυτού αποτελεί η δομή του κράματος με 70% κασσίτερο και 30% χαλκό. Παρόμοιες συστάσεις κραμάτων με έως και 40% κασσίτερο (το λευκό αυτό κράμα ονομαζόταν στα λατινικά speculum) χρησιμοποιούνταν από τη ρωμαϊκή εποχή για την κατασκευή καθρεπτών. Θεωρητικά, το κράμα αυτό θα έπρεπε να αποτελείται από ευτηκτικό μίγμα (φάση η και κασσίτερος), παρόλα αυτά όμως τα ευρήματα εμφανίζουν μια δομή εκτός ισορροπίας με κόκκους ε φάσης (Cu_3Sn) καλυμμένους με κόκκους η φάσης (Cu_3Sn_3) μέσα στο ευτηκτικό μίγμα (η + Sn).



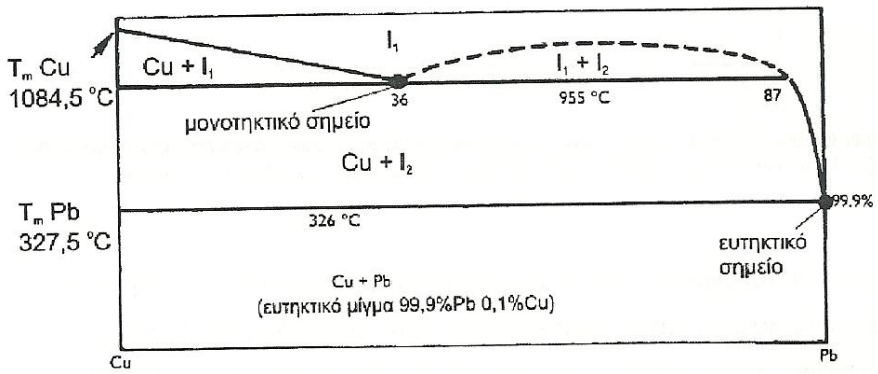
Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση της δομής που εμφανίζεται σε κράματα χαλκού με ~40% Sn.

Πολλοί από τους καθρέπτες κατά τη ρωμαϊκή εποχή κατασκευάζονταν είτε από κράματα χαλκού-κασσιτέρου-μολύβδου (με κασσίτερο σε περιεκτικότητα 20-24% και μόλυβδο σε περιεκτικότητα συνήθως 5-12%) ή από το πιο συνηθισμένα κράματα χαλκού με χαμηλό ποσοστό κασσιτέρου, τα οποία στη συνέχεια επικασσιτερώνονταν προκειμένου να προκύψει το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Καμία αναμιξιμότητα στη στερεά φάση

Σε αυτήν την περίπτωση δεν υπάρχει αναμιξιμότητα του ενός μετάλλου μέσα στο άλλο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα συστήματα χαλκού-μολύβδου, ψευδαργύρου-μολύβδου και σιδήρου-χαλκού. Κατά την απόψυξη ενός τέτοιου κράματος, το μέταλλο το μέταλλο με το μικρότερο σημείο τήξης στερεοποιείται με τη μορφή σφαιρικών σωματιδίων (globules) μέσα στους κόκκους του μετάλλου με το υψηλότερο σημείο τήξης. Για παράδειγμα, το σύστημα χαλκού-μολύβδου, σφαιρίδια μολύβδου περικλείονται στους κόκκους του χαλκού και θα περίμενε κανείς να συμβεί το φαινόμενο του διαφορισμού λόγω βαρύτητας (ο μόλυβδος είναι αρκετά πιο βαρύς από το χαλκό). Στους 955°C, πραγματοποιείται ο μανοτηκτικός μετασχηματισμός του υγρού τήγματος με 365 ^{o}C περιεκτικότητα σε μόλυβδο προς τη στερεά φάση του χαλκού, ενώ σχηματίζεται μια νέα υγρή φάση με 87% περιεχόμενο μόλυβδο. Η νέα αυτή φάση είναι πολύ πιο βαριά λόγω του μεγάλου ποσοστού του μολύβδου και θα έπρεπε να καταβυθιστεί (διαφορισμός λόγω βαρύτητας), γεγονός όμως που εμποδίζεται στην πράξη εξαιτίας της

δενδριτικής ανάπτυξης που εμφανίζεται κατά τη χύτευση των κραμάτων με μεγάλο ποσοστό χαλκού, η οποία μπορεί να οδηγήσει με γρήγορη απόψυξη σε διασπορά του μολύβδου στις ενδοδενδριτικές περιοχές.



Εικόνα 12: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Cu-Pb.

Στο χαλκό και στα κράματά του (ορείχαλκο και μπρούντζο) που περιέχουν μόλυβδο, αυτός εμφανίζεται ως σφαιρίδια σε διασπορά μέσα στους κόκκους ή στα περατωτικά τους όρια. Η προσθήκη μολύβδου στο χαλκό και στα κράματά του είναι ιδιαίτερα συνηθισμένη σε χυτά αντικείμενα γιατί βελτιώνει την εύροια-ευχυτότητα του τήγματος αλλά και διευκολύνει τη μετέπειτα διαμόρφωση του αντικειμένου.

Μετασχηματισμοί Widmanstätten

Πρόκειται για μια δομή που προκύπτει από το σχηματισμό μιας νέας στερεάς φάσης μέσα στους κόκκους μιας ήδη υπάρχουσας στερεάς φάσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα κράματα ψευδαργύρου-χαλκού. Ο Widmanstätten μετασχηματισμός αφορά στη διάσπαση μιας στερεάς φάσης υψηλής θερμοκρασίας προς μια άλλη φάση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός της νέας στερεάς φάσης πραγματοποιείται στα περατωτικά όρια των αρχικών κόκκων και με τη μορφή πλακών ή βελονών συγκεκριμένου προσανατολισμού.

2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΑΤΙΝΑ ΧΑΛΚΟΥ

2.1 Διάβρωση

Σύμφωνα με τον D.A. Scott, η πάτινα και η διάβρωση είναι στην ουσία διαφορετική έκφανση του ίδιου φαινομένου, δηλαδή της αλλοίωσης της επιφάνειας ενός υλικού με την πάροδο του χρόνου. Ο όρος πάτινα σύμφωνα με τον ίδιο χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα λείο, συνεχές επιφανειακό στρώμα, που αναπτύσσεται στα μεταλλικά (χάλκινα) αντικείμενα, το οποίο διατηρεί τις λεπτομέρειες και το αρχικό σχήμα του αντικειμένου. Αντίθετα ο όρος διάβρωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει ορυκτές αποθέσεις που δεν σχηματίζουν ένα λείο, συνεχές στρώμα. Ένα τρίτο είδος επιφανειακού στρώματος αποτελεί η συσσώρευση στην επιφάνεια χερσογενών υλικών όπως κάρβουνο, ξύλο, υφάσματα ή/και άλλων συστατικών, τα οποία προσαρτώνται στα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού ή σε μερικές περιπτώσεις, αντικαθίστανται από αυτά. Η διάβρωση ορίζεται ως η διαδικασία χημικής προσβολής ενός υλικού εξ' αιτίας της έκθεσής του στο περιβάλλον, ενώ η πάτινα ορίζεται ως η συσσώρευση των προϊόντων της διάβρωσης και διαφόρων συστατικών από το περιβάλλον. Παρ' όλα αυτά υπάρχει αμφισημία στους όρους αυτούς και μπορεί να τους δούμε να χρησιμοποιούνται διαφορετικά. Πολλά αρχαιολογικά αντικείμενα είναι καλυμμένα με προϊόντα διάβρωσης, τα οποία προέρχονται είτε από την κατασκευή τους (π.χ. το αντικείμενο μπορεί να έχει πατιναριστεί για αισθητικούς ή άλλους λόγους κατά την κατασκευή του), είτε από τη διάβρωση του αντικειμένου με την πάροδο του χρόνου και ανάλογα με τις συνθήκες που μεσολάβησαν πριν την ανάκτηση του από το έδαφος, τη θάλασσα ή την ατμόσφαιρα [2].

2.1.1 Κατηγοριοποίηση διάβρωσης

Η διάβρωση στο χαλκό μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με διάφορους τρόπους, οι οποίοι επηρεάζουν τον τρόπο παρουσίασης των αιτιών που προκαλούν τη διάβρωση και των προϊόντων που προκύπτουν. Μία προσέγγιση είναι η

κατηγοριοποίηση των προϊόντων διάβρωσης σε σχέση με τις περιβαλλοντικές συνθήκες που οδήγησαν στο σχηματισμό τους:

1. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την παραμονή του αντικειμένου στο έδαφος (συνθήκες ενταφιασμού).
2. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την έκθεση του αντικειμένου στην ατμόσφαιρα (εξωτερική ατμόσφαιρα).
3. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την έκθεση του αντικειμένου στην ατμόσφαιρα του μουσείου (εσωτερική ατμόσφαιρα).
4. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την παραμονή του αντικειμένου σε θαλάσσιο περιβάλλον.
5. Προϊόντα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο για το σχηματισμό πάτινας ή για να χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές.

Ο Robbiola πρότεινε την μετανάστευση των ιόντων ως τη βασική αρχή για το χαρακτηρισμό της διάβρωσης που λαμβάνει χώρα στους μπρούτζους, οπότε και χώρισε τα φαινόμενα διάβρωσης σε δύο κατηγορίες: [7]

- Διάβρωση που ελέγχεται από κατιόντα
- Διάβρωση που ελέγχεται από ανιόντα

Κατά τη διάβρωση που ελέγχεται από κατιόντα, όπως ιόντα χαλκού ή κασσιτέρου, αυτά διαχέονται στην επιφάνεια του μετάλλου και ελέγχουν το ρυθμότων αντιδράσεων διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα. Αυτή είναι συνήθως μια αργή διαδικασία που έχει την τάση να παράγει πατίνες, ιδιαίτερα απο στρώματα κυπρίτη, που μπορεί να διατηρήσουν το αρχικό σχήμα του αντικειμένου. Κατά τη διάβρωση που ελέγχεται από ανιόντα, έχουμε διόγκωση της διεπιφάνειας, καταλήγοντας σε παχιά, ασυναφή προς το υπόστρωμα στρώματα προϊόντων διάβρωσης. Σε αυτές τις διεργασίες συμβάλλουν εξαιρετικά ευκίνητα ιόντα, όπως τα ανιόντα χλωρίου, τα οποία προσβάλλουν το μέταλλο και επιταχύνουν το ρυθμό διάβρωσης. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες, οι χημικοί και θερμοδυναμικοί παράγοντες και τα χημικά είδη που παίρνουν μέρος στις διεργασίες διάβρωσης είναι οι παράγοντες

που καθορίζουν το είδος των προϊόντων. Ο μετασχηματισμός προς τα προϊόντα διάβρωσης και η περαιτέρω ανάπτυξη των στρωμάτων διάβρωσης καθορίζουν την πιθανή διατήρηση του αρχικού σχήματος του αντικειμένου και κατηγοριοποιούνται ως εξής:

1. Επιταξία
2. Τοποταξία
3. Ανάπλαση/αναδόμηση

Στην επιταξία, υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της κρυσταλλογραφικής δομής του αντικειμένου και τη δομή του στρώματος που μπορεί να αναπτυχθεί, δηλαδή τα προϊόντα διάβρωσης διατηρούν την ίδια δομή με το μέταλλο που αντικαθιστούν. Κατά τις περισσότερες διεργασίες διάβρωσης (οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις) τα προϊόντα αναπτύσσονται με χημική επιταξία. Η χημική επιταξία είναι υποκατηγορία της επιταξίας και ο όρος περιγράφει τη διεργασία που περιλαμβάνει την ανάπτυξη προσανατολισμένου κρυστάλλου σε στρώματα πάνω σε ένα υλικό, ως προϊόν της αντίδρασης του αρχικού υλικού και κάποιας άλλης ουσίας. Για παράδειγμα ο κυπρίτης διατηρεί την ψευδομορφική, δενδριτική μορφή των χυτών κραμάτων του χαλκού. Η τοποταξική ανάπτυξη αφορά στο μετασχηματισμό ενός προϊόντος διάβρωσης σε ένα άλλο, οπότε το κρυσταλλικό πλέγμα του αρχικού προϊόντος αλλάζει και η δομή του νέου προϊόντος δεν έχει κάποια σχέση με αυτήν του αρχικού υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί του θειούχου σε θειϊκό χαλκό και του κυπρίτη σε τενορίτη. Κατά την ανάπλαση-αναδόμηση, τα αρχικά προϊόντα διάβρωσης διαλύονται ή μετατρέπονται χημικά σε ένα τελείως διαφορετικό προϊόν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάλυση του κυπρίτη υπό συνθήκες χαμηλού pH και χαμηλής μερικής πίεσης O_2 με αποτέλεσμα την εναπόθεση μεταλλικού χαλκού στη θέση του κυπρίτη.

Εναλλακτικά, όσον αφορά την κατηγοριοποίηση των αντιδράσεων σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης, θα μπορούσαμε να τις χωρίσουμε ως εξής:

1. Χημικές – περιλαμβάνουν μεταφορά φορτίου μεταξύ ατόμων (τοπικά)
2. Ηλεκτροχημικές – περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου μέσω ενός αγωγού (ηλεκτρολύτη) που συνδέει τις ανοδικές με τις καθοδικές περιοχές.

Οι περισσότερες διεργασίες διάβρωσης χαρακτηρίζονται από ηλεκτροχημικές δράσεις, οπότε αυτή η κατηγοριοποίηση δεν έχει ιδιαίτερη χρησιμότητα.

Πιο χρήσιμες είναι οι παρακάτω προσεγγίσεις των αντιδράσεων διάβρωσης:

- Κινητική προσέγγιση
- Θερμοδυναμική προσέγγιση

Κατά τη θερμοδυναμική προσέγγιση, για να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα μία αντίδραση, πρέπει η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού κατά Gibbs να είναι αρνητική. Απ'την άλλη η κινητική μελετά το ρυθμό μιας αντίδρασης. Αν μια συγκεκριμένη αντίδραση ή ένα στάδιό της είναι πολύ αργό, τότε η θερμοδυναμική ισορροπία δεν μπορεί να επιτευχθεί.

2.1.2 Ηλεκτροχημική σειρά

Σπουδαίο ρόλο στη μελέτη της διάβρωσης των κραμάτων διαδραματίζει η ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων εφόσον καθορίζει εν μέρει την επιλεκτική διάβρωση των μετάλλων του κράματος. Το δυναμικό αναγωγής του δισθενούς χαλκού προς μεταλλικό χαλκό είναι +0.340 V.

$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Cu$	$E^0 = 0.340\,V$	(1)

Απ'την άλλη ο κασσίτερος έχει πιο μικρό αρνητικό δυναμικό-0.136 V:

$Sn^{2-} + 2\,e^- \rightleftarrows Sn$	$E^0 = -0.136\,V$	(2)

Οπότε στην περίπτωση του μπρούτζου ο χαλκός αποτελεί την άνοδο. Ανοδικότερα από το χαλκό είναι (τουλάχιστον στη θεωρία), ο μόλυβδος, το αρσενικό και το αντιμόνιο, τα οποία αποτελούν και τα πιο συνηθισμένα στοιχεία κραματοποίησής του. Ο μόλυβδος είναι αδιάλυτος στο χαλκό και εμφανίζεται στη δομή του κράματος με τη μορφή διακριτών σφαιριδίων. Ο διαφορισμός που προκύπτει από αυτό το γεγονός, μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή διάβρωση της φάσης του μολύβδου, η οποία βρίσκεται περικυκλωμένη από μεγάλες καθοδικές περιοχές χαλκού. Τα προϊόντα διάβρωσης του μολύβδου είναι συνήθως ανθρακικά ή οξείδια του μολύβδου. Η επιλεκτική διάβρωση της φάσης του μολύβδου ενισχύεται στην περίπτωση των οργανικών οξέων τα οπία μπορούν να βρεθούν σε ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης του αντικειμένου (ξύλινα ερμάρια, τοποθέτηση κοντά σε κόλλες ή λάστιχο) και αντιδρούν επιλεκτικά με το μόλυβδο δίνοντας μια υπόλευκη απόχρωση ή ακόμα και πιο σοβαρά παραμορφωτικά εξογκώματα στην επιφάνεια του αντικειμένου. Η διάβρωση του μολύβδου μπορεί να οδηγήσει σε αντικατάσταση του από τα προϊόντα διάβρωσης του, ή σε απομάκρυνσή του από το κράμα και την κάλυψη των περιοχών που υπήρχε από κυπρίτη. Τα άλατα του μολύβδου είναι σχετικά αδιάλυτα με αποτέλεσμα να παραμένουν πάνω στην επιφάνεια και να αποτελούν συστατικό της πάτινας του αντικειμένου. Ενίοτε μπορεί η συνδυασμένη διάβρωση χαλκού και μολύβδου να οδηγήσει σε μικτή ορυκτοποίηση χαλκού-μολύβδου στην επιφάνεια.

2.2 Διάβρωση και περιβάλλον

Σημαντικό ρόλο στη διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του διαδραματίζει, εκτός από τη σύσταση και τα ιδιαίτερα μεταλλογραφικά χαρακτηριστικά του μετάλλου, το περιβάλλον στο οποίο έχει εκτεθεί. Αντικείμενα από χαλκό και κράματα αυτού που έχουν ανακτηθεί από το έδαφος ή τη θάλασσα, εκτίθενται συνέχεια σε ατμοσφαιρικούς παράγοντες ως εκθέματα σε κάποιο μουσείο (αρχαιολογικά αντικείμενα), είτε μπορεί να έχουν τοποθετηθεί εξ' αρχής σε κάποιο εξωτερικό χώρο (αγάλματα, έργα τέχνης). Το περιβάλλον στο οποίο έχει τοποθετηθεί ένα αντικείμενο παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης, τη μορφολογία της πάτινας του και την περαιτέρω διάβρωσή του.

- *Κινητική*

Η διάβρωση στα μέταλλα πραγματοποιείται ηλεκτροχημικά με τη δημιουργία κελιού διάβρωσης. Το κελί διάβρωσης αποτελείται από μια άνοδο και μια κάθοδο σε μεταλλική επαφή και σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη. Στην άνοδο το μέταλλο οξειδώνεται, ενώ στην κάθοδο λαμβάνει χώρα η αναγωγή του οξειδωτικού παράγοντα. Το ρεύμα που άγεται μέσα από τον ηλεκτρολύτη στο κελί αποτελεί το ρεύμα διάβρωσης και είναι ένα μέτρο του ρυθμού διάβρωσης. Προκειμένου να ενεργοποιηθεί ένα κελί διάβρωσης απαιτούνται:

- Η παρουσία νερού ως ηλεκτρολύτη που άγει το ρεύμα διάβρωσης μέσω διαλυμένων ιόντων όπως, Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}
- Η παρουσία ενός οξειδωτικού παράγοντα –συνήθως το οξυγόνο ή ιόντα υδρογόνου για να αναχθούν στην κάθοδο.

- *Θερμοδυναμική*

Η «ενεργοποιός δύναμη» προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διάβρωση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του pH και την οξειδωτική δύναμη (δυναμικό οξειδοαναγωγής) του περιβάλλοντος. Το αν η διάβρωση θα λάβει χώρα και ποιά προϊόντα θα σχηματιστούν σε αυτή την περίπτωση μπορεί να διαλευκανθεί εξετάζοντας ένα διάγραμμα Pourbaix. Τα διαγράμματα Pourbaix αποτελούν στην ουσία ένα χάρτη του ηλεκτροδιακού δυναμικού του υπό εξέταση συστήματος ως προς την οξύτητα/αλκαλικότητά του (pH). Παρ' όλα αυτά η διάβρωση αποτελεί μια φυσική διεργασία άρρηκτα συνδεδεμένη με το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνει χώρα, επομένως θεωρείται σκόπιμη η αναφορά στις ιδιαιτερότητες του κάθε περιβάλλοντος.

2.3 Πάτινα

Ο γενικός όρος πάτινα στην περίπτωση των χαλκών, αφορά σε φυσικές διεργασίες διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου. Ο διαχωρισμός ανάμεσα σε φυσική και τεχνητή πάτινα γίνεται σε αυτό το σημείο προκειμένου να συμπεριληφθεί και η εσκεμμένη επιφανειακή επεξεργασία ενός αντικειμένου προκειμένου να του αποδοθεί κάποιος χρωματισμός. Άλλοι τρόποι διαχωρισμού της πάτινας είναι η «ευγενής πάτινα» για την περιγραφή του λείου και ενιαίου επιφανειακού στρώματος και σε τεχνητή πάτινα που χαρακτηρίζεται από ένα γυαλιστερό και λείο φινίρισμα, όπως αυτό του μαρμάρου ή του σμάλτου.

2.3.1 Μορφολογία φυσικής πάτινας στο μπρούτζο

Η μελέτη των φυσικά διαβρωμένων μεταλλικών αντικειμένων παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις μακροχρόνιες διεργασίες διάβρωσης που πραγματοποιήθηκαν κατά την παραμονή τους στο φυσικό περιβάλλον (έδαφος, θάλασσα κλπ.). Η ομάδα

του Robbiola προσπάθησε να ομαδοποιήσει τα διάφορα φαινόμενα που απαντώνται σε διαβρωμένους μπρούτζους συσχετίζοντας παραμέτρους που αφορούν τόσο το ίδιο το μέταλλο όσο και το περιβάλλον στο οποίο βρέθηκε. Η εργασία αυτή αποτελεί κατά κάποιο τρόπο επέκταση της προηγούμενης δουλειάς της Mattsson καταδεικνύοντας για άλλη μια φορά την αναγκαιότητα της στατιστικής ανάλυσης όταν πρόκειται να ελεγχθούν πολυπληθείς παράμετροι. Στην περίπτωση αυτή γίνεται για πρώτη φορά προσπάθεια κατηγοριοποίησης των διαβρωμένων δομών και προτείνεται ένα γενικό λεξιλόγιο για την περιγραφή των διαβρωμένων σχηματισμών που απαντώνται στα αρχαιολογικά αντικείμενα. Το γενικό λεξιλόγιο που πρότεινε ο Robbiola για την περιγραφή των διαβρωμένων σχηματισμών συνοψίζεται στον παρακάτω πίνακα και είναι απόρροια της κατάταξης των διαβρωμένων επιφανειών που εξέτασε σε δύο κατηγορίες (τύπος I-ομαλές επιφάνειες και τύπος II-τραχιές επιφάνειες) με κριτήριο τη διάτρηση ή μη του ορίου της αρχικής επιφάνειας. [8]

Πίνακας 1: Πρόταση περιγραφής των σχημάτων διάβρωσης σε μπρούτζινα αρχαιολογικά ευρήματα κατά Robbiola

Είδος επιφάνειας	Ομαλές επιφάνειες	Βελονισμοί, ρωγματώσεις (Pits, crevices)	Τραχιές επιφάνειες			
			Πλακοειδείς (lamellar plates)	Ρωγμές	Εξογκώματα (a-limpets, buboes)	Κρούστες (παχιές ή λεπτές)
Χρώμα	Μπλε, πράσινο, γκρι ανοιχτό ως και σκούρο	Πράσινο	Πράσινο	-	Πράσινο και κόκκινο	Κόκκινο, πράσινο ή καφέ
Εμφάνιση	Λεία και γυαλιστερή (smooth and shiny)	Ανώμαλη, τραχιά (rough)	Ανώμαλη, τραχιά (rough)	-	Ανώμαλη, τραχιά (rough)	Ανώμαλη, τραχιά (rough)
Σκληρότητα και συμπάγεια	Πολύ σκληρή, πυκνή-συμπαγής	Σκληρή ως και εύθραυστη ή με υφή πούδρας	Σκληρή ως σχεδόν σκληρή	-	Σκληρή ως σχεδόν σκληρή	Σκληρή ως και εύθραυστη ή με υφή πούδρας
Όριο αρχικής επιφάνειας	Ανέπαφη σε μικροσκοπι-κή κλίμακα	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο ή παραμορφωμένο	Παραμορφωμένο (ανέπαφο ως και κατεστραμμένο)
Είδος διάβρωσης	Ομοιόμορφη (γενική)	Ελάχιστη ως και έντονη τοπική	Ελάχιστη τοπική	Τοπική	Έντονη τοπική	Τοπική ως ανομοιόμορφη γενική

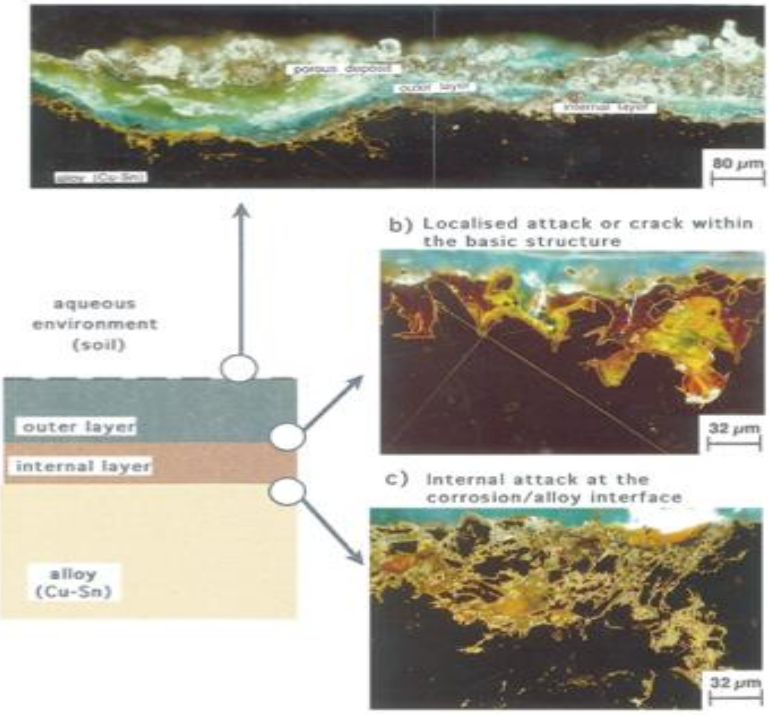
Τα αντικείμενα που εξέτασε η ομάδα του Robbiola, ανήκαν στην ίδια αρχαιολογική περίοδο (εποχή του χαλκού 1750-1500 π.Χ.) και προήλθαν από την ίδια ανασκαφή σε μια περιοχή που δεν είχε επηρεαστεί από ανθρωπογενείς παράγοντες. Μετά τον χαρακτηρισμό των κραμάτων τόσο από πλευράς σύστασης όσο και δομής αλλά και τον προσδιορισμό των παραμέτρων του περιβάλλοντος ταφής, ακολούθησε η

μελέτη της φυσικής πάτινας των αντικειμένων που οδήγησε στην κατηγοριοποίηση των διαβρωμένων σχηματισμών και στη διατύπωση των μηχανισμών σχηματισμού τους.

Τύπος Ι – Ομαλές επιφάνειες

Πρόκειται για προστατευτικά επιφανειακά στρώματα διαφόρων χρωματισμών (μπλε, πράσινο ως σκούρο πράσινο, σκούρο γκρι ή/και μεταλλικό γκρι) που εμφανίζονται λεία και γυαλιστερά. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, τα στρώματα αυτά αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως «ευγενής πάτινα». Στην περίπτωση αυτή, η διάβρωση ήταν αποτέλεσμα φαινομένων εσωτερικής οξείδωσης. Η δομή του στρώματος διάβρωσης χαρακτηρίζεται από δύο επίπεδα:

i. Το εξωτερικό επίπεδο με διάφορους χρωματισμούς και πάχος από 5-50 μm που χαρακτηρίζεται από μικρό ποσοστό χαλκού (σε σχέση με το ποσοστό στην κυρίως μάζα του κράματος) και την παρουσία χερσογενών συστατικών (O, Si, P, Al, Fe, Ca και Cl).
ii. Το εσωτερικό επίπεδο που βρίσκεται σε επαφή με το κράμα είναι ανώμαλο τόσο σε σχήμα όσο και σε πάχος και χαρακτηρίζεται από ποσοστό χαλκού μικρότερο από αυτό στην κυρίως μάζα του κράματος και οξυγόνο ως το μόνο συστατικό που έχει διεισδύσει από το διαβρωτικό περιβάλλον.



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση διαβρωμένου σχηματισμού του τύπου Ι-ομαλές Επιφάνειες

Τύπος ΙΙ - Τραχιές επιφάνειες

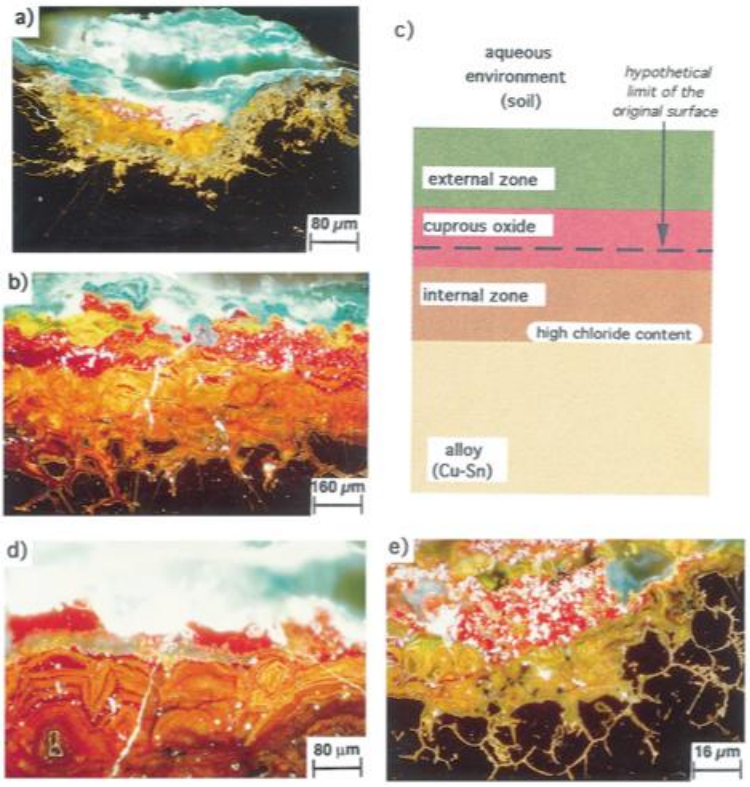
Οι επιφάνειες αυτού του τύπου είναι αποτέλεσμα τοπικής διάβρωσης καθώς και γενικής διάβρωσης όταν ο ρυθμός διάλυσης είναι αρκετά μεγάλος. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η παρουσία μεγάλης ποσότητας χλωριόντων στη διεπειφάνεια στρώματος/κράματος. Σε αντίθεση με τις επιφάνειες τύπου Ι, ο σχηματισμός του εσωτερικού στρώματος διάβρωσης συνδέεται με τον εμπλουτισμό των προϊόντων διάβρωσης με χλωριόντα από το έδαφος. Οι επιφάνειες τύπου ΙΙ σε αντίθεση με τις επιφάνειες τύπου Ι δεν διατηρούν τα όρια της αρχικής επιφάνειας, είναι τραχιές, κόκκινου, καφέ ή συχνότερα πράσινου χρώματος και εμφανίζουν δύο διαφορετικούς σχηματισμούς.

1. Περιοχές όπου τα αποθέματα διάβρωσης (εξογκώματα, κρούστες) κρύβουν τα όρια της αρχικής επιφάνειας.

2. Ζώνες όπου τα όρια της αρχικής επιφάνειας είναι εμφανώς κατεστραμμένα και καταδεικνύονται από απώλεια υλικού (βελονισμοί, ρωγματώσεις, πλακοειδείς σχηματισμοί).

Τα αποθέματα, ανεξάρτητα από το σχήμα τους, χωρίζονται σε τρία επίπεδα:

- Μία εξωτερική ζώνη πράσινων Cu (II) ενώσεων
- Ένα κόκκινο στρώμα κυπρίτη το οποίο συχνά είναι ασυνεχές και κατακερματισμένο
- Ένα εσωτερικό στρώμα διαφόρων δυνατών χρωματισμών (κίτρινο, πορτοκαλί, καφέ) που χαρακτηρίζεται από μικρό ποσοστό χαλκού, ποσοστό κασσιτέρου μεγαλύτερο απ' ότι στο κράμα και συσχετίζεται με χερσογενή συστατικά.



Εικόνα 14: Σχηματική αναπαράσταση διαβρωμένου σχηματισμού του τύπου ΙΙ - τραχιές Επιφάνειες

3. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

3.1 Οξείδια και Υδροξείδια

Ο κυπρίτης Cu_2O είναι το κόκκινο πρωτοξείδιο του χαλκού που αποτελεί το συνηθέστερο προϊόν διάβρωσης του χαλκού και των κραμάτων του, μιας και σχηματίζεται κάτω από πληθώρα διαφορετικών συνθηκών. Ο τενορίτης CuO, απαντάται λιγότερο συχνά, και το υδροξείδιο του χαλκού σπερτινίτης [$Cu(OH)_2$], αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν για πολλές διεργασίες διάβρωσης, αλλά σπάνια μπορεί να απομονωθεί ως σταθερή φάση.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά κυριότερων οξειδίων και υδροξειδίων του χαλκού

Όνομα	Χημικός Τύπος	Κρυσταλλικό Σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα (κλιμακα Mohs)
Κυπρίτης	Cu_2O	Κυβικό	Υπομεταλλικό κόκκινο	3.5-4
Τενορίτης	CuO	Μονοκλινές	Μεταλλικό γκρι-μαύρο	3.5
Σπερνιτίτης	$Cu(OH)_2$	Άμορφο	Μπλε-πράσινο	1-2

3.1.1 Κυπρίτης

Ο κυπρίτης μπορεί να επιδείξει πολλούς χρωματισμούς από το βαθύ κόκκινο και το σκούρο καφετί μέχρι πορτοκαλοκίτρινο, ανάλογα με τις προσμίξεις που έχει, την απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία και από το μέγεθος των κρυστάλλων του . Η σκληρότητα του κατά Mosh είναι 3.5-4 και είναι αδιάλυτος στο νερό, ενώ κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Ο Sage ήταν ο πρώτος που συσχέτισε το οξείδιο του χαλκού ως προϊόν διάβρωσης αρχαίων κραμάτων χαλκού με ορυκτό κυπρίτη. Τα οξείδια του μετάλλου είναι τα πρώτα που σχηματίζονται όταν αυτό έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ ή ένα παχύ στρώμα πάνω στην εκτεθειμένη επιφάνεια που μειώνει το ρυθμό της περαιτέρω οξείδωσης. Κατά την ανάπτυξη του στρώματος των οξειδίων του χαλκού, άτομα οξυγόνου μεταναστεύουν προς το εσωτερικό και άτομα μετάλλου προς το

εξωτερικό. Η ύπαρξη ατελειών στο πλέγμα του οξειδίου διευκολύνει αυτή τη μετανάστευση. Ένα φιλμ κυπρίτη περιέχει ελάχιστα λιγότερο χαλκό από αυτόν που περιγράφει ο χημικός του τύπος. Τα άτομα του οξυγόνου βρίσκονται σε στοιχειομετρία στο πλέγμα αλλά τα άτομα του χαλκού είναι λιγότερα, οπότε παρουσιάζονται κενές θέσεις χαλκού στο πλέγμα. Εξ' αιτίας των κενών θέσεων του χαλκού στο πλέγμα και προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του οξειδίου, ορισμένα ιόντα Cu (II) μπορεί να υπεισέρχονται στο πλέγμα του οξειδίου. Ο κυπρίτης είναι για αυτό το λόγο ένα οξείδιο με ελαττωματική δομή και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση του κράματος, εφόσον παίζει το ρόλο του αγωγού ηλεκτρονίων. Παρά τα ελαττώματα της δομής του, το στρώμα κυπρίτη διατηρούνται σημαντικές λεπτομέρειες της αρχικής επιφάνειας του αντικειμένου την οποία και οριοθετεί. Συχνά ο κυπρίτης αναπτύσσεται διατηρώντας μια τιμή επιταξίας ως προς τον προσανατολισμό του μεταλλικού υποστρώματος, γεγονός που βοηθάει στη διατήρηση λεπτομερειών της επιφάνειας στο στρώμα του κυπρίτη (ψευδομορφία). Για παράδειγμα, η δενδριτική δομή ενός χυτού μπορεί να διατηρηθεί μέσα στο σώμα του κυπρίτη, καθώς αυτό αντικαθιστά τη μεταλλική φάση. Ο κυπρίτης μπορεί να σχηματιστεί στην επιφάνεια του χαλκού και των κραμάτων του κατά την έκθεσή τους στον αέρα και την υγρασία ή κατά τη διάρκεια παραμονής τους στο χώμα. Για την πλειοψηφία των αντικειμένων από χαλκό/κράματα χαλκού, ο κυπρίτης εμφανίζεται ως προϊόν διάβρωσης μέσα στη μεταλλική δομή και βρίσκεται σε απ' ευθείας επαφή με τη μεταλλική επιφάνεια. Ο κυπρίτης αποτελεί το πιο σύνηθες προϊόν όταν ξεκινά η διαδικασία της διάβρωσης.

Αφαίρεση της πάτινας του κυπρίτη

Τα στρώματα του κυπρίτη μπορεί να έχουν ζαχαρώδη μορφή στην περίπτωση που οι κρύσταλλοι του είναι μεγάλοι σε μέγεθος αλλά μπορεί να είναι αρκετά πυκνά και συμπαγή στην περίπτωση που ο κυπρίτης είναι μικροκρυσταλλικός. Τα στρώματα αυτά μπορούν να αφαιρεθούν κατά τη διάρκεια του μηχανικού καθαρισμού με τη βοήθεια ενός σκαρπέλου. Μερικές φορές όμως είναι αρκετά δύσκολη η απομάκρυνση, ακόμα και μέρους συμπαγών στρωμάτων κυπρίτη, η οποία αν δεν

πραγματοποιηθεί προσεκτικά από έμπειρο συντηρητή, μπορεί να προκαλέσει εμφανή βλάβη στο υποκείμενο στρώμα. Η χημική διάλυση των στρωμάτων κυπρίτη χωρίς την επακόλουθη χημική προσβολή του μετάλλου ή άλλων επιθυμητών επιφανειακών προϊόντων είναι επίσης αρκετά δύσκολη, εφόσον τα χημικά που χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό, δρουν πάρα πολύ αργά. Αυτό συχνά αποτελεί πλεονέκτημα, μιας και είναι επιθυμητή η διατήρηση του στρώματος του κυπρίτη που βρίσκεται σε επαφή με τη μεταλλική επιφάνεια. Σε άλλες περιπτώσεις βέβαια, το στρώμα του κυπρίτη πρέπει να αφαιρεθεί, όπως όταν έχει σχηματιστεί σε μια επιχρυσωμένη ή επαργυρωμένη επιφάνεια.

3.1.2 Τενορίτης

Ο τενορίτης έχει χρώμα μεταλλικό μαύρο-γκρι και γκριζοάσπρο σε ανακλώμενο φως. Το ορυκτό έχει σκληρότητα 3.5 στην κλίμακα Mohs. Ο τενορίτης είναι αδιάλυτος στο νερό. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινικό σύστημα και η διαφορά αυτή ανάμεσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του κυπρίτη και του τενορίτη καθιστά πιο δύσκολη την ψευδόμορφη ανάπτυξη του τενορίτη ως προς τη δομή του αυθεντικού αντικειμένου.

3.1.3 Σπερτινίτης

Ο σπερτινίτης σπάνια συναντάται σαν σταθερή ορυκτή φάση. Είναι στην ουσία ένα μεταβατικό, ενδιάμεσο προϊόν που σχηματίζεται κατά τη διάβρωση. Είναι άμορφο ή μικροκρυσταλλικό στερεό ή γέλη, με μπλε χροιά που μετατρέπεται εύκολα σε άλλα προϊόντα. Ο McLeod αναφέρει την εύρεση σπερνιτίτη ως προϊόν διάβρωσης χάλκινων αντικειμένων από ναυάγια. Μόλις στέγνωνε το ίζημα με τη μορφή γέλης, μετατρεπόταν σε ατακαμίτη.

4. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΤΟ ΧΩΜΑ

Η ασθένεια του χαλκού μπορεί να προσβάλλει τα μεταλλικά αντικείμενα που περιέχουν χαλκό, είτε είναι απο καθαρό χαλκό, είτε είναι ορείχαλκοι (κράματα χαλκού με ψευδάργυρο και άλλα στοιχεία σε ίχνη) είτε είναι μπρούτζοι (κράματα χαλκού με κασσίτερο και άλλα στοιχεία σε ίχνη). Λόγω της φύσης της διάβρωσης σε πολλούς ορείχαλκους και μπρούτζους, μια σειρά από μικροπεριοχές διάβρωσης μπορούν να αναπτυχθούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες οι οποίες βάζουν τα θεμέλια για μετέπειτα ενεργή διάβρωση. Η διάβρωση/δημιουργία πάτινας των μπρούτζων και των ορείχαλκων κυριαρχείται από τη χημεία του κυρίως συστατικού, δηλαδή του χαλκού.

4.1 Αρχικά στάδια σχηματισμού πάτινας στο χαλκό και στα κράματά του

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με παρουσία υγρασίας, ο χαλκός αντιδρά με το οξυγόνο και δημιουργεί ένα στρώμα από οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O). Η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης διαφέρει ανάλογα με την προηγούμενη ιστορία του αντικειμένου σε ότι αφορά τις περιβαλλοντικές επιδράσεις, με πιο σημαντικές τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία. Αν και ο αρχικός ρυθμός διάβρωσης μπορεί να είναι ραγδαίος, το οξείδιο του χαλκού σχηματίζει ένα συνεκτικό φιλμ πάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου, το οποίο απομονώνει αποτελεσματικά το μέταλλο από το εξωτερικό του περιβάλλον. Το αντικείμενο καλύπτεται με τη γνωστή καφέ πάτινα των μπρούτζων και ο τελικός ρυθμός διάβρωσης είναι πολύ χαμηλός. Ο σχηματισμός πάτινας περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο στην ουσία που λειτουργεί σαν οξειδωτικό μέσο, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το οξυγόνο, σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$2Cu \rightarrow 2\ Cu^{+} + 2e^{-}$	Οξείδωση: ανοδική διεργασία	(1)
$\frac{1}{2}\ O_2 + 2e^{-} \rightarrow O^{2-}$	Αναγωγή: καθοδική διεργασία	(2)

Το οποίο μας δίνει τελικά:

$2\ Cu + \frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow Cu_2O$	(3)

Το στρώμα του οξειδίου του χαλκού είναι συνεκτικό και ακολουθεί την αρχική επιφάνεια και τα περιγράμματα του αντικειμένου. Ο ρυθμός της οξειδωτικής αντίδρασης ελέγχεται από τη διάχυση του χαλκού στο στρώμα Cu_2O. Το οξείδιο του χαλκού είναι ένας ημιαγωγός μέτριας ηλεκτρικής αντίστασης και αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στην ασθένεια του χαλκού. Επίσης μπορεί ακολούθως να οξειδωθεί και να σχηματίσει ενώσεις του δισθενούς χαλκού, οι οποίες έχουν ένα χαρακτηριστικό μπλε-πράσινο χρώμα. Οι βασικές νιτρικές και θειικές ενώσεις του χαλκού, όπως και οι ανθρακικές του ενώσεις, είναι συνήθως μη ζημιογόνες στο υπόστρωμα του μετάλλου και είναι τα τελικά προϊόντα από συνδυασμένη επίδραση του αέρα, του νερού, του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων επιμολύνσεων όπως τα αζωτούχα και θειούχα οξείδια, στη διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του. Τέτοιες πάτινες μετά το σχηματισμό είναι σταθερές για αιώνες. [9]

4.2 Επίδραση λιπασμάτων (φωσφορικών & νιτρικών ιόντων) και χερσογενών υλικών στην εξέλιξη της διάβρωσης

Η κατανόηση των πολύπλοκων και ετερογενών διεργασιών διάβρωσης που εμπλέκονται στην αποσύνθεση των μεταλλικών αντικειμένων της πολιτιστικής κληρονομιάς - τόσο ηλεκτροχημικών όσο και χημικών - είναι θεμελιώδους σημασίας για την δημιουργία πιο στοχευόμενων και αποτελεσματικών πρωτόκολλων διατήρησης.

Η επιρροή του εξωτερικού περιβάλλοντος στο οποίο εκτίθενται ο χαλκός, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη φύση των ρύπων και τη συγκέντρωσή τους στην επιφάνεια του μετάλλου. Έχει αναφερθεί ότι μια επιφανειακή στρώση νερού σε επαφή με μια βαριά μολυσμένη ατμόσφαιρα αποτελεί έναν συμπυκνωμένο ηλεκτρολύτη. Επίσης, το έδαφος μπορεί να θεωρηθεί ως ένας συμπυκνωμένος ηλεκτρολύτης και, ως εκ τούτου, ένα ιδιαίτερα διαβρωτικό περιβάλλον. Τα θαμμένα μεταλλικά αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς που κινδυνεύουν από ενεργή διάβρωση του εδάφους, ειδικά από τις ανθρώπινες επεμβάσεις στη φύση από την εκβιομηχάνιση και τη γεωργία οδήγησε σε σοβαρές τοπικές αλλαγές σε περιοχές όπου αρχαίοι πολιτισμοί άκμασαν και όπου το περιβάλλον έδαφος έχει επηρεαστεί σοβαρά από τις πρόσφατες εκτεταμένες γεωργικές δραστηριότητες.

Η προσθήκη ορισμένων λιπασμάτων επιταχύνει τις διεργασίες διάβρωσης μετάλλων και πολλές μελέτες έχουν αποδείξει τη συσχέτιση μεταξύ συγκεκριμένων προϊόντων διάβρωσης και τον εμπλουτισμό του εδάφους με σύγχρονα λιπάσματα. Όπως αναφέρεται από τον Wagner, ακόμη και αν αρχαιολογικά ευρήματα έχουν αναπαυθεί για αιώνες σε σχεδόν σταθερή κατάσταση (που χαρακτηρίζεται από μια αργή αλλά σταθερή διαβρωτική φθορά), σήμερα πολλά πολιτιστικά αγαθά απειλούνται με εξαφάνιση. Ανάμεσα στις κύριες αιτίες αυτής της δραματικής αλλαγής στις συνθήκες ταφής είναι η οξίνιση του εδάφους και η εντατική προσθήκη φωσφόρου, θείου και αζωτούχων λιπασμάτων [10].

Το άζωτο, ο φώσφορος και το κάλιο αποτελούν τα τρία βασικά θρεπτικά συστατικά στα NPK χημικά λιπάσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως από τους γεωργούς για δεκαετίες. Χημικά λιπάσματα φέρνουν τις θρεπτικές ουσίες των NPK και άλλων ειδών στο έδαφος μέσω διαλυτών αλάτων όπως θεϊκό αμμώνιο, θεϊκό κάλιο, φωσφορικό ασβέστιο, φωσφορικό αμμώνιο, νιτρικό αμμώνιο, φωσφορικό οξύ κλπ. [11] Τα φωσφορικά άλατα του χαλκού πολύ σπάνια συναντώνται σε προϊόντα διάβρωσης, κυρίως σε συνεργασία με θαμμένα οστά και σε ξηρά κλίματα. Τα νιτρικά χαλκού είναι επίσης σχετικά σπάνια προϊόντα διάβρωσης, δεδομένου ότι τα συνήθεις νιτρικά άλατα είναι όλα υδατοδιαλυτά [2]. Πολύ λίγες μελέτες είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία σχετικά με τον αντίκτυπο των γεωργικών λιπασμάτων σε διάβρωση μπρούντζου [10-13]. Θεϊκά του μολύβδου και φωσφορικά άλατα

μολύβδου συγκαταλέγονται στα ασυνήθιστα προϊόντα διάβρωσης ενός θαμμένου μολυβδούχου μπρούντζου. [11].

Τα ορυκτά που περιέχουν μόλυβδο είναι τα λιγότερο διαλυτά των ορυκτών που περιέχουν μέταλλα. Οι τιμές των πρότυπων ελεύθερων ενεργειών σχηματισμού Gibbs αποδεικνύουν ότι τα μολυβδούχα φωσφορικά ορυκτά είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερά σε σχέση με χάλκινα φωσφορικά ορυκτά και οξυ-φωσφορικά άλατα του ασβεστίου.

Οι αρχές της ακινητοποίησης των βαρέων μετάλλων στα ρυπασμένα εδάφη βασίζονται σε αυτή την ιδιότητα, όπου η μετατροπή των τοξικών μορφών του μολύβδου σε αδιάλυτο ένυδρο πυρομορφίτη λαμβάνει χώρα [11].

5. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ - Μελέτη τη συμπεριφοράς στη διάβρωση

5.1 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση – Καμπύλη Tafel

- Αρχή της Μεθόδου

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για να μετρήσει το ρεύμα διάβρωσης (Icorr), έτσι ώστε να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης (corrosion rate) ενός μετάλλου μέσω του Νόμου του Faraday. Μία καμπύλη Tafel δίνει απευθείας το Icorr ή δίνει τις σταθερές Tafel (βA και βC), οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με την αντίσταση πόλωσης (Rp) για τον υπολογισμό του Icorr (Σχήμα 5.1). Όπως και οι υπόλοιπες ηλεκτροχημικές τεχνικές έχει ως πλεονέκτημα την ταχύτητα με την οποία μπορεί να δώσει μία αξιόπιστη εκτίμηση της διάβρωσης σε μεταλλικά δείγματα. Αντίστοιχες μακροχρόνιες μελέτες διάβρωσης με προσδιορισμό απώλειας βάρους ενδέχεται να διαρκέσουν βδομάδες ή μήνες.

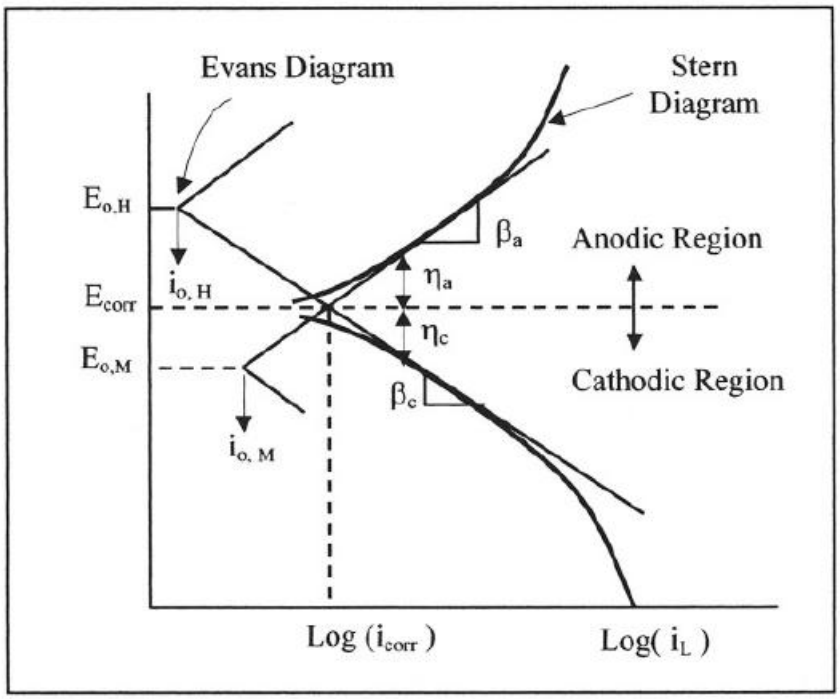
Η πειραματική καμπύλη Tafel προκύπτει από την πόλωση του δοκιμίου περίπου 250 mV καθοδικά και 250 mV ανοδικά σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης (Ecorr) του δοκιμίου. Πρακτικά, η σάρωση δυναμικού πραγματοποιείται συνεχόμενα στο εύρος -250 έως +250 mV ως προς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Eoc) που καταγράφεται στην αρχή της μέτρησης. Οι καθοδικές και οι ανοδικές καμπύλες Tafel για ένα μικρό εύρος δυναμικού είναι γραμμικές και περιγράφονται από την εξίσωση :

$$\eta = \beta \cdot \log \frac{i}{i_{corr}} \Rightarrow \eta = \beta \cdot (\log i - \log icorr)$$, όπου

η: υπέρταση, η διαφορά μεταξύ του δυναμικού του δοκιμίου και του δυναμικού διάβρωσης

β : σταθερά Tafel (σε mV/decade ή σε V/decade)

icorr : ρεύμα που αντιστοιχεί στην υπέρταση η (σε μΑ)



Διάγραμμα 1: Σχηματική καμπύλη πόλωσης όπου φαίνεται ο γραφικός προσδιορισμός του δυναμικού και του ρεύματος διάβρωσης με τη μέθοδο Tafel. [13]

5.2 Υπολογισμός του Ρυθμού Διάβρωσης από το Ρεύμα Διάβρωσης

Σύμφωνα με το Νόμο του Faraday :

$$\boxed{Q = \frac{n \cdot F \cdot W}{M} \Rightarrow W = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}}$$ (1) όπου

Q : ανταλλασσόμενο φορτίο (σε Coulomb)

n : αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική δράση

F : σταθερά Faraday (= 96487 Coulomb)

M : μοριακό βάρος μετάλλου ή κράματος

Επειδή όμως Χημικό Ισοδύναμο (equivalent weight) = $\frac{M}{n}$ και Q = $i \cdot t$, η εξίσωση (1) παίρνει τη μορφή :

$$\boxed{W = \frac{Q \cdot EqW}{F} \Rightarrow W = \frac{i \cdot t \cdot EqW}{F}}$$ αλλά W/t =corrosion rate σε g/s

Με αντικατάσταση της παραπάνω σχέσης στην (1) και διαιρώντας με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (A σε cm2) και την πυκνότητα του μετάλλου (d σε g/cm3) προκύπτει η εξίσωση :

$$\boxed{CorrRate(cm/s) = \frac{i \cdot EqW}{d \cdot F \cdot A}}$$

Θεωρώντας την πυκνότητα ρεύματος ως I= i /A (σε A/cm2) και κάνοντας τις κατάλληλες μετατροπές μονάδων (από s σε χρόνια, τα cm σε mm τα A σε m A) καταλήγουμε στη σχέση που δίνει το ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου : [14-16]

$$\boxed{CorrRate(mm/year) = \frac{3.3 \cdot I_{corr} \cdot EqW}{d}}$$

6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΠΡΟΥΤΖΟΥ

6.1 Εισαγωγή

Η κατάσταση ενός αντικειμένου αποτελεί μια πολύπλοκη συνάρτηση. Οι παράγοντες που την καθορίζουν βρίσκονται στην αρχή της κατασκευής του και καθορίζουν τη φύση του μετάλλου (χημική σύσταση, μικροδομή), κατά τη περίοδο χρήσης του, κατά τη περίοδο έκθεσής του κατά σε περιβάλλον διάβρωσης και στην περίοδο καθαρισμού, συντήρησης και αποθήκευσής του.[8] Αναλύοντας συνοπτικά τις έννοιες που περιλαμβάνει η συντήρηση και αποκατάσταση των μεταλλικών αντικειμένων κατηγοριοποιούνται ως εξής :

- Συντήρηση (Conservation): Πρακτικές που παρατείνουν τη ζωή ενός αντικειμένου σταματώντας ή επιβραδύνοντας οποιαδήποτε διεργασία φθοράς του.
- Αποκατάσταση (Restoration): Πρακτικές που ενισχύουν την αντίληψη του αντικειμένου, δηλαδή βοηθούν στην κατανόηση της ιστορικής του αξίας. Σχετίζονται με αισθητικές επεμβάσεις με σκοπό την αποκατάστασή του αρχικού σχήματος και των επιφανειακών ιδιοτήτων (π.χ. χρώμα). Με την αποκατάσταση προστίθενται διαφορετικά υλικά στο αντικείμενο (π.χ. πρόσθετα, πιγμέντα).

Διαδικασίες Συντήρησης (Conservation treatments) : Ακολουθούν τη διάγνωση της κατάστασης του αντικειμένου και εμποδίζουν ή σταματούν επικίνδυνες διεργασίας ως προς την ακεραιότητα του αντικειμένου. Διακρίνονται σε

I. *Παρεμποδιστικές επεμβάσεις* (Preventing treatments) : Πρόκειται για επεμβάσεις στο περιβάλλον του αντικειμένου (αποθηκευτικοί χώροι ή εκθέσεις) και αφορούν στον έλεγχο των περιβαλλοντικών παραμέτρων προκειμένου να διατηρηθεί η σταθερότητα του αντικειμένου (π.χ. αιωρούμενα σωματίδια, σχετική υγρασία %RH, μηχανικές τάσεις).

II. *Σωστικές επεμβάσεις* (Curative treatments) : Πρόκειται για επεμβάσεις που προκαλούν φυσικές ή χημικές μετατροπές, οι οποίες οδηγούν το αντικείμενο σε πιο σταθερή φυσικοχημική κατάσταση. Περιλαμβάνουν :

i. Καθαρισμό (Cleaning): Είναι η απομάκρυνση των ασταθών συστατικών που θέτουν σε κίνδυνο τη ζωή ή την αισθητική του αντικειμένου. Ο καθαρισμός διακρίνεται σε

- Μηχανικός: Εφαρμόζεται μηχανικό έργο για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών.
- Ηλεκτροχημικός: Αφορά τις ηλεκτροχημικές δράσεις.
- Ηλεκρολυτικός: Περιλαμβάνει τη χρήση εξωτερικής πηγής ηλεκτρικής ενέργειας.

ii. Σταθεροποίηση (Stabilization): Είναι η αποκατάσταση μέσω αντίδρασης της φυσικοχημικής σταθερότητας του αντικειμένου σε δεδομένο περιβάλλον. Διεργασία σταθεροποίησης αποτελεί η αναστολή της διάβρωσης.

iii. Στερέωση (Consolidation) : Είναι η αποκατάσταση της συνέχειας του αρχικού υλικού η οποία οφείλεται στην αποφλοίωση, στην αποκόλληση, στην θραύση ή στην απώλεια του υλικού.

iv. Προστασία (Protection): Αφορά την εφαρμογή επικαλυπτικού που λειτουργεί ως φυσικό φράγμα ανάμεσα στην επιφάνεια του αντικειμένου και το περιβάλλον.

Είναι φανερό πως η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει πιο χρονοβόρα και πιο δαπανηρή σε σχέση με τη διαδικασία της εύρεσης και πιθανής εκταφής των διάφορων αντικειμένων. Όμως είναι απαραίτητη τόσο για τη διατήρηση του ίδιου του αντικειμένου, όσο και για τη διατήρηση των ιστορικών πληροφοριών που αυτά φέρουν.

6.2 Ιστορική αναδρομή

Οι μέθοδοι για τον καθαρισμό αντικειμένων από κράματα χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν (1980 με 1970) δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματικές, δεν ήταν αρχειοθετημένες ή κομμάτια μια συνεχούς συνταγής καθαρισμού και σε αρκετές περιπτώσεις οδήγησαν σε μερική καταστροφή του αντικειμένου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν πολλά μπρούτζινα μνημεία εξωτερικού χώρου. Η συχνότερη μέθοδος καθαρισμού ήταν η χημική ή ηλεκτρολυτική απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης με στόχο την πλήρη απογύμνωση του αντικειμένου από την πάτινά του. Τα αποτελέσματα του καθαρισμού δεν ήταν εν τέλει θεμιτά αφού πολλές φορές η πράσινη πάτινα εξαφανιζόταν πλήρως, η εξωτερική εμφάνιση του αντικειμένου αλλοιωνόταν, ενώ συχνά υπό το φόβο της εμφάνισης της ασθένειας του χαλκού, χρησιμοποιούνταν θεραπείες καθαρισμού που δεν ήταν απαραίτητες. [2]

Πιο συγκεκριμένα, οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνταν μέχρι και τα μισά του αιώνα ήταν:

- Η μέθοδος εμβάπτισης του αντικειμένου σε 10%(w/v) ζεστό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) με προσθήκη με κόκκων ψευδαργύρου
- Η μέθοδος μακράς εμβάπτισης του αντικειμένου σε 10%(w/v) διάλυμα $Na_3H(CO_3)_2$ (sodium sesquicarbonate) σε αποσταγμένο νερό με συνεχή μέτρηση των χλωριώντων (Cl-) που απελευθερώνονται από την επιφάνεια του αντικειμένου
- Η μέθοδος συνεχόμενης εμβάπτισης σε διάλυμα Calgon (sodium polyposphate), σε ζεστό αλκαλικό άλας Rochelle (sodium potassium tartrate and sodium hydroxide), σε αραιό θειϊκό οξύ και τελικά ξανά σε διάλυμα Calgon.

Αυτές οι μέθοδοι οδήγησαν σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα λόγω της έντονης δραστικότητας τους αλλά και της άμετρης χρήσης τους, με κοινό χαρακτηριστικό τους ήταν η αλλαγή χρώματος στην επιφάνεια του μπρούτζου. Σίγουρα έχοντας ως αρχή ολική αφαίρεση της πάτινας, οι επιστήμονες οδηγούνταν σε λανθασμένα

αποτελέσματα. Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ξήρανση και η αποθήκευση των αντικειμένων σε κουτιά με ξηραντικό μέσο την ένυδρη potassia ή σε κουτιά σφραγισμένα με πίσσα, την αντιμετώπιση της διάβρωσης με ουσίες από την καθημερινή ζωή όπως τα καθαριστικά φούρνου και ο χυμός λεμόνι ή ακόμη μέθοδοι που πρέσβευαν στην μη επέμβαση πάνω στο αντικείμενο. [2]

6.3 Χημικές Μέθοδοι Καθαρισμού

Οι χημικές μέθοδοι καθαρισμού αποτελούν ένα από τα κύρια κεφάλαια όσων αφορά τον καθαρισμό των αντικειμένων και εκτείνονται σε ένα αρκετά ευρύ φάσμα εφαρμογών, από απλές ουσίες καθημερινής χρήσης ως και την εμβάπτιση σε σύνθετα διαλύματα. Το πλεονέκτημα των χημικών μεθόδων καθαρισμού, σε σχέση με άλλες κατηγορίες μεθόδων όπως είναι οι μηχανικές μέθοδοι καθαρισμού, είναι ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί επιλεκτικός καθαρισμός. Αυτό είναι πολύ σημαντικό στοιχείο στην πλειοψηφία των περιπτώσεων συντήρησης μπρούτζινων αντικειμένων, αφού είναι συχνά απαραίτητη η διατήρηση του στρώματος του κυπρίτη (ως προστατευτικό στρώμα της επιφάνειας του κράματος. [2]

Στον τομέα των χημικών μεθόδων καθαρισμού υπάρχουν πάρα πολλές «συνταγές» που διαφέρουν προς τα αντιδραστήρια, προς τις μεθόδους εφαρμογής (π.χ. εμβάπτιση, τοπικός καθαρισμός), προς τις διάφορες παραμέτρους, προς τον τελικό σκοπό/στόχο (ολική ή μερική αφαίρεση πάτινας). Επιπλέον, το τελικό αποτέλεσμα κρίνεται στη βάση της σταθεροποίησης των προϊόντων της σύστασης πάτινας του αντικειμένου μέσα από την απομάκρυνση των χλωριόντων, καθώς και στη βάση της αισθητικής παρουσίας.

Υπάρχουν πάρα πολλά χημικά αντιδραστήρια τα οποία είναι ικανά να αντιδράσουν με την επιφάνεια ενός τυπικού μπρούτζινου αντικειμένου. Τα πιο γνωστά, λοιπόν, χημικά αντιδραστήρια, που χρησιμοποιούνται εδώ και 50 χρόνια από τους επιστήμονες, είναι : κιτρικό οξύ, αλκαλικό άλας Rochelle, αλκαλικό διάλυμα γλυκερίνης (alkaline glycerol), Calgon, πολυφωσρφορικό νάτριο, ρυθμιστικό κιτρικό οξύ, φορμικό οξύ, EDTA, αμμωνία, δι- νάτριο άλας (ή τετρα – νάτριο), αραιό

διάλυμα καυστικού νατρίου, αραιό διάλυμα θειϊκού οξέος, υδροξείδιο του αμμωνίου.[2]

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η δράση των διάφορων μεθόδων καθαρισμού έχει διαφορετικά αποτελέσματα στην πάτινα κάθε διαβρωμένου μπρούτζινου αντικειμένου (αφού και η ίδια η πάτινα εξαρτάται από τη δομή και τη σύσταση του κράματος καθώς και από το περιβάλλον διάβρωσης).

7. ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΟΜΙΣΜΑΤΩΝ

7.2 Η σύσταση των κραμάτων από την αρχαιότητα ως την πρώιμη Βυζαντινή περίοδο – Σύντομη εισαγωγή

Η κοπή νομισμάτων εφευρέθηκε στη Μικρά Ασία, συγκεκριμένα στη Λυδία, στα τέλη του 7ου αιώνα π.Χ. από τους Λυδούς που επεξεργάζονταν το ήλεκτρο, το φυσικό κράμα του χρυσού και του αργύρου που βρέθηκε στις κοίτες των ποταμών. Το χρησιμοποίησαν για την προώθηση του εμπορίου και να αλλάξουν τους κανόνες της οικονομίας, όπου η ανταλλαγή ζωντανών και ειδών χρησιμοποιούταν ακόμη. Η εισαγωγή των κερμάτων από κράμα χαλκού ήταν ένα φυσικό επακόλουθο και τα πρώτα νομίσματα από κράμα χαλκού εμφανίζονται μεταξύ του έκτου και του πέμπτου αιώνα π.Χ. στη Θράκη και στις ελληνικές αποικίες της Μαύρης Θάλασσας [16,17].

Η δυναστεία των Πτολεμαίων (323-30 π.Χ.), ως διάδοχος του Μεγάλου Αλεξάνδρου, καθιέρωσαν νομίσματα από χρυσό και ασήμι, αλλά και από χαλκού και μπρούντζο για την κάλυψη της ανάγκης σε νομίσματα μικρής ονομαστικής αξίας. Το βασικό νομισματοκοπείο της Αλεξάνδρειας δημιούργησε ένα μοναδικό νομισματικό σύστημα που οι Ρωμαίοι συνέχισαν [18].

Η εποχή του Μεγάλου Κωνσταντίνου σηματοδότησε μια ξεχωριστή περίοδο στην ιστορία της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Ως αυτοκράτορας, ο Μέγας Κωνσταντίνος θέσπισε πολλές διοικητικές, οικονομικές, κοινωνικές και στρατιωτικές

μεταρρυθμίσεις για την ενίσχυση της αυτοκρατορίας. Η κυβέρνηση αναδιοργανώθηκε και η πολιτική και στρατιωτική εξουσία διαχωρίστηκε. Ένα νέο χρυσό νόμισμα, το solidus, εισήχθη στην καταπολέμηση του πληθωρισμού. Θα αποτελέσει το πρότυπο για τα Βυζαντινά και τα Ευρωπαϊκά νομίσματα για περισσότερα από χίλια χρόνια.

Κατά τη διάρκεια της δυναστείας του Κωνσταντίνου πολλές υποτιμήσεις των κραμάτων που χρησιμοποιούνται στη νομισματοκοπία πραγματοποιήθηκαν. Οι διαφορές στη χημική σύσταση του κράματος παρατηρήθηκαν όχι μόνο ως συνάρτηση του χρόνου μεταξύ διαφορετικών περιόδων, αλλά και μεταξύ των διαφόρων αυτοκρατορικών νομισματοκοπείων κατά τη διάρκεια συγκεκριμένων περιόδων, τόσο για τα γνήσια κέρματα, καθώς και για τις αρχαίες απομιμήσεις και τις πλαστογραφίες [18].

Τα νομίσματα με περιεκτικότητα σε αργυρο (argentiferous) νομίσματα υποτιμήθηκαν αρκετές φορές μετά το 306 μ.Χ. Κατά τη διάρκεια του 330 μ.Χ. τα αργυρούχα νομίσματα είχαν μια μοναδική ονομαστική αξία που αντιστοιχούσε σε βάρος 2,5g και σε σύσταση περίπου 1% ασήμι στο κράμα, το οποίο έχει χαρακτηριστεί ως το ρωμαϊκό πρότυπο. Το 335 μ.Χ. η συγκεκριμένη κατηγορία νομισμάτων άλλαξε και το βάρος τους μειώθηκε σε 1,5g [19,20].

Λίγες επιφανειακές αναλύσεις είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία για χάλκινα νομίσματα που παράχθηκαν από τον Μέγα Κωνσταντίνο κατά τα έτη 330-341 μ.Χ. [21]. Αρχαίες απομιμήσεις και παραποιήσεις ήταν επίσης διαδεδομένες και τέτοιες πρακτικές της «εξαπάτησης» αναφέρονται στην αρχαιολογία και την νομισματική βιβλιογραφία.

7.2 Τεχνικές παραγωγής απομιμήσεων στον αρχαίο κόσμο – Η περίπτωση των Fourées

7.2.1 Τι είναι τα fourrées

Το fourrée είναι ένα νόμισμα, συνήθως πλαστό, το οποίο αποτελείται από μια βάση μεταλλικού πυρήνα που έχει επενδυθεί με ένα πολύτιμο μέταλλο, ώστε να μοιάζει με το στερεό ομόλογό του. Ο όρος συχνά εφαρμόζεται στα αρχαία επάργυρα νομίσματα, όπως το ρωμαϊκό δηνάριο και την ελληνική δραχμή, αλλά ισχύει επίσης και για άλλα επενδυμένα νομίσματα. Ο Κικέρων αναφέρει ότι ο M. Marius Gratidianus, ένας πραίτοριανός κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 80 π.Χ., εγκωμιάστηκε ευρέως για την ανάπτυξη δοκιμών για την ανίχνευση πλαστών κερμάτων, και την κατάργησή της κυκλοφορίας τους. Ο Gratidianus σκοτώθηκε υπό τον Σύλλα, ο οποίος εισήγαγε το δικό του δίκαιο ενάντια στην πλαστογράφηση (lex Cornelia de falsis), όπου επανέφερε οδοντωτές άκρες σε νομίσματα πολύτιμων μετάλλων, ένα μέτρο κατά της παραχάραξης που είχε δοκιμαστεί νωρίτερα. Αυτή η προσπάθεια αποδείχτηκε μάταιη, όπως πιστοποιούν μεταγενέστερα παραδείγματα fourrée.

7.2.2 Παραγωγή των fourrées

Η παραγωγή των fourrées ξεκίνησε σχεδόν όσο νωρίς όσο και η παραγωγή των πρώτων νομισμάτων στη Μικρά Ασία τον 7ο αι. π.Χ. Τα νομίσματα αυτά κατασκευάζονταν από ανθρώπους που επιθυμούσαν να επωφεληθούν από την παραγωγή πλαστών νομισμάτων, με μικρότερη περιεκτικότητα πολύτιμου μετάλλου από την προβλεπόμενη ονομαστική τους αξία. Η πιο κοινή μέθοδος για την παραγωγή ενός fourrée ήταν να τυλιχθεί ένας δίσκος χαλκού με αλουμινόχαρτο, να θερμανθεί, και ύστερα να χτυπηθεί με τις σφραγίδες. Αν το κέρμα είχε θερμανθεί επαρκώς και χτυπηθεί αρκετά δυνατά, σχηματιζόταν ένα στρώμα από ευτηκτικό κράμα (ένα μίγμα από 72% άργυρο και 28% χαλκό που έχει το χαμηλότερο σημείο τήξεως από οποιοδήποτε μίγμα αυτών των δύο μετάλλων), αναμιγνύοντας τις στρώσεις μεταξύ τους. Μερικές φορές ευτηκτικό μεταξύ των στρωμάτων για να

δυναμώσει τον δεσμό. Η αποκάλυψη της εξαπάτησης ήταν συχνά λόγω φθοράς στις προεξοχές του νομίσματος, ή υγρασίας, η οποία όντας παγιδευμένη μεταξύ των στρωμάτων προκαλούσε τη διόγκωση του αλουμινόχαρτου και στη συνέχεια τη θραύση, καθώς ο πυρήνας διαβρωνόταν. Μια μεταγενέστερη μέθοδος για την παραγωγή fourrées ήταν να προστίθεται άργυρος στη βάση του μεταλλικού νομίσματος αφού είχε χτυπηθεί. Η μέθοδος αυτή αποδείχθηκε πιο κερδοφόρα για τους παραχαράκτες, καθώς επέτρεπε να χρησιμοποιηθεί ακόμη λιγότερος άργυρος στην παραγωγή, ενώ η αξία των επίσημων νομισμάτων ήταν υποβαθμισμένη. Η ακριβής μέθοδος με την οποία επαργύρωναν αυτά τα νομίσματα δεν είναι σαφής, αν και είναι πιθανό να περιλάμβανε την εμβάπτιση των νομισμάτων σε τήγμα αργύρου, το βούρτσισμα με λιωμένο άργυρο , ή την επικάλυψη των νομισμάτων με σκόνη αργύρου και θέρμανση έως ότου αυτό να λιώσει. Στις απομακρυσμένες περιφέρειες, ακόμη πιο άτεχνα πλαστά νομίσματα μπορούσαν να μην αποκαλυφθούν [22]

7.2.3 Ανίχνευση των fourrées

Ο ευκολότερος τρόπος για να εντοπιστεί ένα fourrée είναι η πιστοποίηση του βάρους του, δεδομένου ότι ένα fourrée με πυρήνα χαλκού θα ζύγιζε αισθητά λιγότερο από ένα στερεό ασημένιο νόμισμα, λόγω της χαμηλότερης πυκνότητας του χαλκού. Το αντίθετο θα ίσχυε για ένα fourrée με πυρήνα μολύβδου. Μια άλλη μέθοδος για να καθοριστεί εάν το νόμισμα είναι πλαστό, είναι ο ήχος που παράγεται από τη ρίψη του νομίσματος σε μια σκληρή επιφάνεια, διότι εάν το νόμισμα είναι από καθαρό ασήμι θα έχει ένα χαρακτηριστικό κουδούνισμα. Παρότι αυτή η μέθοδος εξελίχθηκε από σύγχρονους εμπόρους, δεν συνιστάται να χρησιμοποιείται για αρχαία νομίσματα, εφόσον είναι πιθανό το κέρμα να υποστεί βλάβη, ιδιαίτερα μετά την πάροδο του χρόνου, καθώς ασημένια νομίσματα μπορεί να αποδειχθούν εύθραυστα αν το ασήμι έχει αρχίσει να ανά-κρυσταλλώνεται. Ο πιο προφανής τρόπος για να εντοπιστεί ένα πλαστό νόμισμα είναι αν η βάση του μεταλλικού πυρήνα είχε καταστραφεί ή φθαρεί, αποκαλύπτοντας το βασικό μέταλλο. Υπάρχουν συχνά σμίλη ή κομμένα σήματα σε αρχαία ασημένια νομίσματα

από εμπόρους που προσπαθούσαν να καθορίσουν εάν ένα κέρμα ήταν πλαστό. Αυτά τα "σημάδια τραπεζίτη" είναι πιο κοινά σε ρωμαϊκά δηνάρια του 1ου αιώνα π.Χ. και 1ου αιώνα μ.Χ.. Κατά τη διάρκεια της κρίσης του τρίτου αιώνα, συνεχείς πόλεμοι απαιτούσαν την παραγωγή πολλών νομισμάτων, οδηγώντας σε βαριά υποτίμηση των νομισμάτων από πολύτιμα μέταλλα. Το Antoninianus υποβαθμίστηκε σε τέτοιο σημείο που flans (κενοί μεταλλικοί δίσκοι) παρήχθησαν με 5% άργυρο ή λιγότερο, και διέλυαν τον χαλκό από την επιφάνεια του παράγοντας μία σπογγώδης επιφάνεια από σχεδόν καθαρό ασήμι. Όταν αυτά τα νομίσματα χτυπιόντουσαν, η δύναμη του χτυπήματος παρήγε ένα λεπτό γυαλιστερό στρώμα αργύρου στην επιφάνεια, το οποίο θα έφευγε σύντομα. Αυτά τα "επαργυρωμένα" κέρματα δεν θεωρούνται fourrées, εφόσον στην πραγματικότητα δεν είναι επενδυμένα, δεδομένου ότι το μέταλλο είναι ένα συνεχές στρώμα και αυτά τα κέρματα δεν δημιουργήθηκαν με σκοπό να παραπλανήσουν. [22]

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

8. ΜΕΡΟΣ Α’: Ηλεκτροχημική μελέτη της διάβρωσης τριμερούς κράματος Cu-Sn-Pb στο χώμα – Η επίδραση της προσθήκης λιπασμάτων

Για το κομμάτι της μελέτης της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενός κράματος μπρούτζου χρησιμοποιήθηκε ένα τριμερές κράμα Cu-Sn-Pb κατασκευασμένο σύμφωνα με τις αρχαίες μεταλλουργικές τεχνικές και περιεκτικότητες συστατικών το οποίο υποβλήθηκε σε μια σειρά από ηλεκτροχημικά τεστ σε διάφορους ηλεκτρολύτες που προσομοιώνουν χωμάτινα περιβάλλοντα εμπλουτισμένα ή μη με λιπάσματα. Τα ηλεκτροχημικά τεστ πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να προκύψει μια σύνδεση μεταξύ της χημικής σύστασης του περιβάλλοντος διάβρωσης και της διάβρωσης και παθητικής συμπεριφοράς κράματος. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν ως βάση για το β’ μέρος της εργασίας και την μελέτη

πραγματικών περιπτώσεων φυσικών διαβρωμένων νομισμάτων που έχουν εκτεθεί σε έδαφος αγροτικών περιοχών, επιβαρυμένο με συστηματική χρήση λιπασμάτων.

8.1 Κράμα αναφοράς , Ηλεκτρολύτες

Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα:

- Τριμερές κράμα μπρούτζου με ποσοστό μολύβδου (Cu-Sn-Pb):

Πίνακας 3: σύσταση κράματος

	Cu	Sn	Pb
% w/w	88	4	8
% atomic	95	2.3	2.7

Το κράμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή ηλεκτροδίου ηλεκτρόδιο εργασίας και πριν την ηλεκτροχημική μελέτη υποβλήθηκε για μεταλλογραφικές παρατηρήσεις. Λειάνθηκε με γυαλόχαρτα SiC μειούμενης κοκκομετρίας και στιλβώθηκε σε ειδικά υφάσματα με πάστες διαμαντιού και με τη χρήση λιπαντικού που έχει ως βάση την αλκοόλη έως ότου επιτευχθεί η πλήρης λείανση της επιφάνειας.

Στη συνέχεια, η στιλβωμένη επιφάνεια καθαρίστηκε σε αιθανόλη σε λουτρό υπερήχων για μερικά λεπτά. Παρασκευάστηκε το αντιδραστήριο KLEMM II για χημική προσβολή. Προκειμένου να μελετηθούν τα μεταλλογραφικά χαρακτηριστικά και η διαβρωμένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετά από κάθε δοκιμή χρησιμοποιήθηκε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο για παρατηρήσεις (σε φωτεινό πεδίο και σε πολωμένο φως).

- Χώματα και λιπάσματα:

Για την παραγωγή των ηλεκτρολυτών συλλέχθηκαν δύο δείγματα χώματος από αγροτική περιοχή της Θεσσαλίας, κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου (S1) και της άνοιξης (S2), με και χωρίς πρόσφατη εναπόθεση λιπασμάτων αντίστοιχα. Τα δυο δείγματα χώματος ξηράνθηκαν έως ότου επιτεύχθηκε σταθερό βάρος, αλέστηκαν

σε κεραμικό γουδί και κοσκινίστηκαν με κόσκινο 0,8mm (DIN4188). Δύο μικρά δείγματα χώματος υποβλήθηκαν σε γρήγορη δοκιμή με προσθήκη 10% w/v διάλυμα HCl ώστε να προσδιοριστεί η φύση τους. Δεν παρατηρήθηκε αντίδραση και έτσι χαρακτηρίστηκαν πρόχειρα ως όξινα με αργιλοπυριτικό περιεχόμενο. Μια ποσότητα από το δείγμα S1 χρησιμοποιήθηκε για ανάλυση με XRD.

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν δύο χαρακτηριστικοί τύποι λιπασμάτων (NPK) με συστάσεις:

Πίνακας 4: σύσταση λιπασμάτων

Σύσταση κατά βάρος	**% N**	**% P**	**% K**
F1	30	4	-
F2	19	14	-

Από τα λιπάσματα παρασκευάστηκαν τέσσερα υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.2, 1, 5 και 10% w/v) από κάθε είδος [Συνολικά 8 διαλύματα (F1: 0.2, 1, 5 και 10% w/v) και (F2: 0.2, 1, 5 και 10% w/v).

Αντίστοιχα παρασκευάστηκαν τέσσερα χωμάτινα διηθήματα με τον εξής τρόπο:

- 100g S1 προστέθηκαν σε 400mL απιονισμένου νερού, θερμάνθηκαν στους 60 - 70 ^{o}C για 30 λεπτά και αναδεύτηκαν, διηθήθηκαν και αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 500 ml (S1)
- 100g S2 σε ένα τελικό διήθημα των 500 mL (20% w/v χώμα S2) που παρασκευάστηκε ακολουθώντας την ίδια διαδικασία (S2)
- 100g S2 και 5g F1 προστέθηκαν σε 400mL απιονισμένου νερού, θερμάνθηκαν στους 60-70°C για 30 λεπτά και αφού αναδεύτηκαν και διηθήθηκαν, αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 500 ml (S2F1).
- 100g S2 και 5g F2 σε ένα τελικό διήθημα των 500 mL (20% w/v χώμα S1, 1% w/v λίπασμα), παρασκευάστηκε ακολουθώντας την ίδια διαδικασία (S2F2)

8.2 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και της διάταξης & Πειραματικές Παράμετροι

Μετρήθηκε το pH και η αγωγιμότητα όλων των διαλυμάτων.

Για τις ηλεκτροχημικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ένας ποτενσιοστάτης GAMRY CMS 100 και το αντίστοιχο λογισμικό. Η διάταξη αποτελούνταν από ένα κελί τριών ηλεκτροδίων – η επιφάνεια του κράματος λειτούργησε ως επαναχρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο εργασίας (WE), ένα ηλεκτρόδιο Ag / AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα σύρμα Pt ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Μετά από κάθε ηλεκτροχημικό τεστ το κράμα οδηγούνταν προς λείανση από τα 500 έως τα 1500 Gritt.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας παρέμεινε για 1000sec σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (OC) και μετά ανακτήθηκε η καμπύλη Tafel για το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP)± 300mV με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s. Στη συνέχεια το κράμα υποβλήθηκε σε ανοδική πόλωση από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος έως +600mV/OCP. Ο όγκος του ηλεκτρολύτη ήταν 500 mL και όλες οι ποτενσιοδυναμικές σαρώσεις πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s.

Πίνακας 5: πειραματικές παράμετροι των ηλεκτροχημικών δοκιμών

Είδος Δοκιμής	Εύρος Επιβαλλόμενου Δυναμικού (mV)	Ρυθμός Σάρωσης Δυναμικού (mV/s)	Χρόνος Παραμονής ανά τιμή δυναμικού (s)	Πυκνότητα Μεταλλικού Υποστρώματος (g/cm^3)	Χημικό Ισοδύναμο Μεταλλικού Υποστρώματος	Όγκος Ηλεκτρολύτη (mL)
Tafel	OCP ± 300	1	2	8.98	33.61	500
Ανοδική Πόλωση	OCP +600					

Η χημική ανάλυση των δύο λιπασμάτων καθώς και προϊόντα διάβρωσης από την επιφάνεια του κράματος μετά τις ηλεκτροχημικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης συζευγμένη με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS).

9. Β' ΜΕΡΟΣ: Η περίπτωση φυσικής διάβρωσης νομισμάτων σε χώμα καλλιεργούμενων περιοχών – Χαρακτηρισμός πριν και μετά από απόπειρα καθαρισμού

9.1 Τα υπό εξέταση Υλικά – Νομίσματα & Δείγματα χώματος

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν 3 νομίσματα (C1, C2 και C3) προκειμένου να μελετηθεί η υπάρχουσα διάβρωση (από χώμα) πάνω σε αυτά και στη συνέχεια να γίνει μια προσπάθεια καθαρισμού αυτών.

Οι διαστάσεις και τα βάρη των νομισμάτων ήταν τα εξής:

Πίνακας 6: Διαστασιολόγηση και βάρη νομισμάτων (C1, C2 και C3)

Δείγμα	Διάμετρος (mm)	Πάχος (mm)	Βάρος (g)
C1	17	1.74	2.4677
C2	16.31	1.43	1.4220
C3	15.82	1.37	1.3775

Παράλληλα έγινε μια προσπάθεια συσχέτισης του περιβάλλοντος διάβρωσης με τις πάτινες που εξετάστηκαν και το είδος της διάβρωσης που παρατηρήθηκε. Για τον σκοπό αυτό παραλήφθηκαν για εργαστηριακές δοκιμές δύο δείγματα χώματος που συλλέχθηκαν από την ευρύτερη περιοχή που πιθανολογείται ότι έχουν βρεθεί τα νομίσματα: το Δ1 (σε στρωματοειδή μορφή) και το Δ2 (σε κονδύλους). Επιπλέον με ένα βουρτσάκι απομακρύνθηκε ποσότητα χώματος (Δ3) από το C1.

9.2 Μεθοδολογία και περιγραφή των εργαστηριακών δοκιμών

Τα δείγματα Δ1 και Δ2 ξηράνθηκαν έως να σταθεροποιηθεί το βάρος τους και μετρήθηκε το τελικό τους βάρος. Στη συνέχεια λιοτριβήθηκε ποσότητα και από τα δύο δείγματα. Μια ποσότητα (από τη λιοτριβιμένη) χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθεί το pH και η αγωγιμότητα τους. Επιπλέον σε μία μικρή ποσότητα και στα δύο δείγματα έγινε ένας έλεγχος με διάλυμα 10%v/v HCl προκειμένου να

διαπιστωθεί πρόχειρα αν πρόκειται για πυριτικά ή ασβεστιτικά χώματα. Εν τέλει δημιουργήθηκαν τα εξής δείγματα προς ανάλυση:

- Λιοτριβιμένα δείγματα (σκόνη) και από τα δύο χώματα (Δ1 και Δ2) που οδηγήθηκαν στο XRD
- Pressed pellets που παρασκευάστηκαν από τις σκόνες και από το δείγμα που παραλήφθηκε από την επιφάνεια του C1 (Δ3) χρησιμοποιήθηκαν για μετρήσεις με FT-IR
- Ακέραια κομμάτια από τα δύο δείγματα χώματος (Δ1 και Δ2) που οδηγήθηκαν στο SEM-EDS

Τα νομίσματα C1, C2 παρελήφθησαν ακέραια ενώ από το C3 ένα τμήμα του (περίπου το μισό). Και τα ~~3~~ τρία νομίσματα ωστόσο ήταν εξ' ολοκλήρου καλυμμένα με χώμα.

Στα νομίσματα έγιναν μια σειρά από αναλύσεις προκειμένου να μελετηθεί η σύσταση και η διάβρωση τους ώστε στη συνέχεια να επιλεχθεί η κατάλληλη μέθοδος συντήρησης και προστασίας.

Αρχικά έγινε μια προεργασία των νομισμάτων:

- Το C1 παρέμεινε ως είχε πριν οδηγηθεί στα αναλυτικά όργανα.
- Στο C2 έγινε μια προσπάθεια μηχανικού καθαρισμού με βουρτσάκι και απιονισμένο νερό ώστε να εμφανιστεί μια μικρή έστω μεταλλική περιοχή.
- Το C3 –όπου υπήρχε διαθέσιμη τομή εγκιβωτίστηκε σε ρητίνη και αφού λειάνθηκε και στιλβώθηκε υποβλήθηκε και αυτό σε αναλύσεις και μεταλλογραφικές παρατηρήσεις.

Οι αναλύσεις που έγιναν στα νομίσματα ήταν οι εξής:

Στις επιφάνειες των C1 και C2- έγιναν αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων X(XRD) ενώ η επιφάνεια του C2 και η τομή του C3 οδηγήθηκαν στο SEM για χαρακτηρισμό της μορφολογίας και της χημικής τους σύστασης. Οι αναλύσεις αυτές είχαν στόχο να

συνδυάσουν το χώμα από την επιφάνεια του μετάλλου με το είδος της διάβρωσης που αναπτύχθηκε αλλά και να εξερευνηθεί η κατάσταση του μετάλλου. Επιπλέον η τομή του C3 προσβλήθηκε χημικά κατά Klemm (colour etching) με σκοπό να διερευνηθεί η μικροδομή του μεταλλικού υποστρώματος.

Αφού έγινε η μελέτη των νομισμάτων έγιναν προσπάθειες καθαρισμού τους, μηχανικά, με εμβάπτιση σε λουτρά με απιονισμένο νερό για να μαλακώσουν οι χωμάτινες κρούστες και χημικά με διάλυμα Sodium sesquicarbonate $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Στη συνέχεια το καθαρισμένο νόμισμα C2 οδηγήθηκε εκ νέου για ανάλυση στο SEM/EDS.

9.3 Παράμετροι μεθόδου καθαρισμού του νομίσματος

Για την εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι φυσικού καθαρισμού και μια μέθοδος χημικού καθαρισμού.

9.3.1 Φυσικός καθαρισμός

Αρχικά έγινε μια προσπάθεια μηχανικού καθαρισμού με βουρτσάκι και απιονισμένο νερό. Προκειμένου να παρατηρηθούν καλύτερα αποτελέσματα πραγματοποιήθηκαν ελεγχόμενοι κύκλοι λουτρών για σύντομα διαστήματα σε απιονισμένο νερό και στη συνέχεια εκ νέου προσπάθεια για μηχανικό καθαρισμό.

9.3.2 Χημικός καθαρισμός

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές χημικές διαθέσιμες θεραπείες που χρησιμοποιούνται για να σταθεροποιήσουν τα χάλκινα αντικείμενα ενώ τα στρώματα διάβρωσης παραμένουν ανέπαφα: θεραπεία με σεσκιανθρακικό νάτριο (sodium sesquicarbonate), με ανθρακικό νάτριο (sodium carbonate) ή με βενζοτριαζόλιο

(benzotriazole). Στην παρούσα εργασία επιλέγεται για τον καθαρισμό το σεσκιανθρακικό νάτριο το οποίο αν και συνήθως επιλέγεται για περιπτώσεις στις οποίες η διάβρωση έχει προκληθεί από χλωριόντα. Ωστόσο το διάλυμα αυτό κρίνεται κατάλληλο για την συγκεκριμένη περίπτωση αφού λειτουργεί σαν ήπιο καθαριστικό το οποίο διατηρεί σταθερό το pH (συμπεριφέρεται ως ρυθμιστικό διάλυμα). Επίσης κρίνεται ιδανικό διότι εκτός του ότι δεν είναι ούτε όξινο ούτε αλκαλικό, σα διάλυμα εμποδίζει τις οξειδοαναγωγικές δράσεις.

Για τον χημικό καθαρισμό παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα 1%w/v και 5%w/v μονόξινου διττανθρακικού νατρίου/ σεσκιανθρακικού νατρίου (sodium sesquicarbonate $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$).

$$Na_2CO_3 + NaHCO_3 \rightarrow Na_3H(CO_3)_2$$

με:

- Mr_{Na2CO3}= 105.99
- Mr_{NaHCO3}= 84
- $Mr_{Na3H(CO3)2}$=189.99

Για τα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν οι εξής ποσότητες:

Πίνακας 7: ποσότητες για την παρασκευή των καθαριστικών διαλυμάτων

Διάλυμα (% w/v)	δ. ουσία: Na_2CO_3 (g)	δ. ουσία: $NaHCO_3$ (g)	διαλύτης: απιονισμένο νερό (mL)
1	1.39	1.11	250
5	14.73	11.67	500

Τα δύο διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν για μηχανικό καθαρισμό και εμβάπτιση σε λουτρά των C1 και C2. Ο χρόνος που παρέμειναν τα νομίσματα στα λουτρά ήταν ελεγχόμενος και διακοπτόμενος προκειμένου να μην προκληθεί ζημιά σε αυτά. Οι συνολικές ώρες ήταν οι εξής:

Πίνακας 8: χρόνοι παραμονής των νομισμάτων στα καθαριστικά διαλύματα

Συνολικός χρόνος	στο 1% w/v (h)	στο 5% w/v (h)	στα 2 δ/τα (h)
C1	23	39	62
C2	2	32	34

10.ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ- ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Οι μέθοδοι ανάλυσης και οι αντίστοιχοι τύποι των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν :

1. Στερεομικροσκόπιο
2. Οπτικό μικροσκόπιο (Leitz Aristomet)
3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, Scanning electron microscope- Energy Dipersive Spectroscopy SEM-EDS (FEI, QUANTA 2000)
4. Ανάλυση με περίθλαση ακτινών X, X- Ray Atomic Spectrometry Diffraction XRD (BRUKER D8 ADVANCE diffractometer)
5. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό fourier (FTIR) (4200 JASCO)

10.1 Στερεομικροσκόπιο

Η λειτουργία των διαφόρων συστημάτων των στερεομικροσκοπίων μπορεί να διαφέρει αρκετά. Σε μερικά στερεομικροσκόπια, τα δείγματα εικονίζονται με τη «σύνθεση» δύο διαφορετικών οπτικών «διαδρομών». Η κάθε διαδρομή απαρτίζεται από έναν προσοφθάλμιο φακό, έναν αντικειμενικό φακό και διάφορα άλλα στοιχεία φακών. Αλλά στερεομικροσκόπια, βασίζονται στη λειτουργία ενός αντικειμενικού φακού, κοινού για τις δύο ξεχωριστές οπτικές «διαδρομές». Όμως ανεξάρτητα από τις όποιες διαφοροποιήσεις, η γενική λειτουργία βασίζεται στη συνδυασμένη προβολή στον φακό, δύο ξεχωριστών εικόνων, που προέρχονται από ελαφρώς διαφορετικές οπτικές γωνίες. Συνεπώς, το αποτέλεσμα είναι μία εικόνα τριών διαστάσεων του αντικειμένου, η ανάλυση του οποίου περιορίζεται από τις παραμέτρους του οπτικού συστήματος του μικροσκοπίου. Επιπλέον, τα

στερεομικροσκόπια μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα παλαιότερα μικροσκόπια κατηγορίας Greenough και τα νεότερα κοινά στερεομικροσκόπια αντικειμενικών φακών. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί, ότι σε κάθε τύπος στερεομικροσκοπίου μπορεί να προστεθούν ξεχωριστοί φακοί για να αυξηθεί η μεγέθυνση, ή ένα σύστημα συνεχόμενων αλλαγών της δυνατότητας μεγέθυνσης.

10.2 Οπτικό μικροσκόπιο

Λέγεται και σύνθετο μικροσκόπιο γιατί το ουσιαστικό στοιχείο του είναι ένα σύστημα φακών. Επειδή το πιο σημαντικό τμήμα του σύνθετου μικροσκοπίου είναι το οπτικό σύστημα, δηλαδή ένα σύστημα από φακούς κατάλληλα διευθετημένους, οι ιδιότητες του οργάνου ταυτίζονται κατά κύριο λόγο με τις ιδιότητες των φακών που σχετίζονται με το φαινόμενο της διάθλασης του φωτός. Το οπτικό τμήμα αποτελείται από δύο συγκλίνοντα ομοαξονικά συστήματα φακών που αποτελούν τον αντικειμενικό και τον προσοφθάλμιο φακό. Ο πρώτος έχει μικρή εστιακή απόσταση. Το αντικείμενο τοποθετείται λίγο πέρα από την εστία του φακού και έτσι σχηματίζεται είδωλο πραγματικό και ανεστραμμένο. Ο δεύτερος είναι ο φακός με τον οποίο ο παρατηρητής βλέπει το αντικείμενο και χρησιμεύει για να μεγεθύνει την πραγματική εικόνα που δίνει ο αντικειμενικός. Η απόσταση μεταξύ των δύο φακών πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των εστιακών τους αποστάσεων, ώστε το είδωλο του αντικειμενικού να σχηματίζεται ανάμεσα στο οπτικό κέντρο και την κύρια εστία του προσοφθάλμιου. Κατά συνέπεια προκύπτει φανταστικό είδωλο, μεγεθυσμένο, του πρώτου ειδώλου.

Ο κυριότερος οπτικός συντελεστής της διακριτικής ικανότητας του οργάνου είναι το αριθμητικό άνοιγμα. Ως αριθμητικό άνοιγμα ορίζεται η σχέση: A=η sinα (1) όπου η ο δείκτης διάθλασης του μέσου και α το ½ της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ των ακραίων ακτίνων που εισέρχονται στον αντικειμενικό φακό και προέρχονται από το αντικείμενο. Εξάλλου, διακριτική ικανότητα οπτικού οργάνου είναι η ελάχιστη απόσταση ανάμεσα σε δύο

σημεία που τα είδωλα τους διακρίνονται ξεχωρισμένα μεταξύ τους. Αυτή είναι ανάλογη με το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας (λ) και αντίστροφη με το αριθμητικό άνοιγμα του φακού, σύμφωνα με τη σχέση $d=\lambda/A=\lambda/\eta*\sin\alpha$ (2). Κατά συνέπεια όσο μικραίνει το μήκος κύματος και όσο μεγαλώνει το αριθμητικό άνοιγμα τόσο ελαχιστοποιείται το d, δηλαδή τόσο αυξάνεται η διακριτική ικανότητα. Από τη σχέση (1) φαίνεται ότι δεν μπορεί η αύξηση του αριθμητικού ανοίγματος να είναι απεριόριστη γιατί: (1) η αύξηση του ημίτονου της γωνίας δεν μπορεί να υπερβεί τη μονάδα, ενώ ο δείκτης διάθλασης προσδιορίζεται στην οριακή τιμή 1,4. Με βάση τις παραπάνω προϋποθέσεις η (2) απλοποιείται στη $d=0,61\lambda$. Δηλαδή η διακριτική ικανότητα εξισώνεται περίπου με το μισό του μήκους κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας. Επομένως για το μικρότερο μήκος κύματος του ορατού φάσματος που βρίσκεται στα 4000 A (μονοχρωματικό ιώδες) η διακριτική ικανότητα δεν μπορεί να ξεπεράσει την τιμή 2000 A. Για το λευκό σύνθετο φως, υπολογίζεται γύρω στα 2500 A .Τα δεδομένα αυτά υποδηλώνουν ότι το οπτικό μικροσκόπιο έχει πεπερασμένες δυνατότητες. Κατά συνέπεια η μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα των οργάνων μικροσκοπίας εξασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση άλλων ακτινοβολιών με μικρότερο μήκος κύματος (π.χ. υπεριώδες, δέσμη ηλεκτρονίων κτλ).

10.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Το μικροσκόπια ηλεκτρονικής σάρωσης είναι ένα είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που απεικονίζει την επιφάνεια του προς μελέτη δείγματος σαρώνοντας τη με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (συνήθως 0.5 keV με 40 keV). Ένα μικροσκόπιο τέτοιου είδους μπορεί να πετύχει πολύ μεγαλύτερη μεγέθυνση από ένα οπτικό μικροσκόπιο, αφού τα ηλεκτρόνια έχουν μήκος κύματος περίπου 1000 φορές μικρότερο από ορατό φως. Έτσι, είναι εφικτή μεγέθυνση μέχρι και 1000000 φορές ενώ ένα οπτικό μικροσκόπιο μπορεί να φτάσει 2000 φορές μεγέθυνση. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης παράγονται θερμιονικά από θερμαινόμενη κάθοδο και στη συνέχεια επιταχύνονται από διαφορά δυναμικού. Η δέσμη των ηλεκτρονίων

κατευθύνεται και εστιάζεται με ηλεκτρονικούς «φακούς» για το σχηματισμό της εικόνας. Οι φακοί αποτελούνται από πηνία για παραγωγή μαγνητικού πεδίου και κατευθύνουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων βάσει της δύναμης Lorentz. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος παράγοντας κάποιο σήμα (δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες Χ, ηλεκτρόνια Auger) από το οποίο παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία της επιφάνειάς του, τη σύστασή του καθώς και άλλες πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία της επιφάνειάς του, τη σύστασή του καθώς και άλλες πληροφορίες, όπως την ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδράσουν με το δείγμα, χάνουν ενέργεια από σκεδάσεις και απορροφήσεις καθώς εισχωρούν στο εσωτερικό του, σε βάθος 100nm με 5nm από την επιφάνειά του. Το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από την ενεργειακής δέσμης και την πυκνότητα του υλικού. Τα είδη των αλληλεπιδράσεων που παρατηρούνται είναι ελαστική σκέδαση, ανελαστική σκέδαση που έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από το δείγμα και εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ορατή και ακτίνες Χ) από τις διεγέρσεις και τις αποδιεγέρσεις των ατόμων του δείγματος. Τόσο τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια όσο και η ακτινοβολία μπορούν να μετρηθούν από κατάλληλους ανιχνευτές. Η κηλίδα μιας οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Από την κατανομή της έντασης των σημάτων, και κυρίως από τον αριθμό των δευτερογενών ηλεκτρονίων, μπορούμε να κατασκευάσουμε μια εικόνα της επιφάνειάς του δείγματος.

10.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ (XRD)

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Με την XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Η κρυσταλλική διάταξη, που προκύπτει από μετρήσεις XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες ενός υλικού. Η ανάλυση με περίθλαση ακίνων Χ

χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για τη διευκρίνιση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων και γενικά για το σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών. Η XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, 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 X, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg : ηλ=2d*sin(θ) Μέσω των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μία επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης. [23]

10.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό fourier (FT-IR)

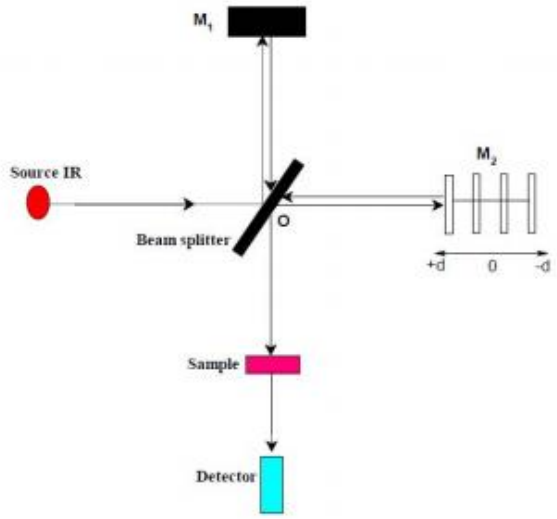
Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως, ραδιοκύματα, ακτίνες x, κλπ.) με την ύλη. Ένα άτομο/μόριο διεγείρεται μόνο από φωτόνια ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας μεταξύ του διεγερμένης και του ουδέτερης κατάστασης. Με ακτινοβολία (φως) υπέρυθρων συχνοτήτων (10 – 12800 cm^{-1}), λόγω της χαμηλής ενέργειας του φωτονίου, μπορούν να διεγερθούν μόρια από ένα δονητικό ενεργειακό επίπεδο σε άλλο. Η ενέργεια μιας τέτοιας ακτινοβολίας (1–800 meV) είναι αρκετή, ώστε να προκαλέσει δονήσεις στα μόρια που την απορροφούν. Ωστόσο, οι περιστροφικές ενέργειες των μορίων είναι ακόμα μικρότερες από τις δονητικές, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη ακτινοβολία να είναι ικανή να προκαλέσει παράλληλα και περιστροφικές μεταπτώσεις. Στην περίπτωση αυτή, η φασματοσκοπία ονομάζεται δονητική (vibrational spectroscopy). Οι δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές αποτελούν τα πιο χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση της φύσης των χημικών δεσμών ενός

συστήματος και την μελέτη χημικών αντιδράσεων. Τέτοιες τεχνικές είναι οι φασματοσκοπία FTIR και η φασματοσκοπία Raman οι οποίες είναι μη καταστροφικές ως προς το δείγμα και σχετίζονται κυρίως με μελέτες μεταβάσεων μεταξύ δονητικών και περιστροφικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης, ιόντων και μορίων. φασματοσκοπία υπερύθρου προκύπτει από απορρόφηση της ακτινοβολίας και μετάβαση σε ανώτερο ενεργειακό επίπεδο. Ενώ η Raman φασματοσκοπία διαφέρει από την υπέρυθρη IR στο ότι η πληροφορία αποκτάται από σκέδαση φωτός. Κατά τη διαδικασία της Raman έχουμε διέγερση φωτονίων σε ένα virtual επίπεδο και μη ελαστική σκέδαση των φωτονίων κατά την αποδιέγερση. Ένα ποσοστό των φωτονίων παραμένουν ενεργειακά αμετάβλητα κ επιστρέφουν στην κατώτερη ενεργειακά στάθμη (τότε έχουμε την λεγόμενη σκέδαση Rayleigh), ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό σκεδάζονται με μεταβολή της ενέργειας τους (σκέδαση Raman). Επίσης, διαφορετικοί κανόνες επιλογής καθορίζουν τις εντάσεις των παρατηρούμενων τρόπων δόνησης. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία έχουμε απορρόφηση όταν αλλάζει η μόνιμη διπολική ροπή του τρόπου δόνησης του μορίου, ενώ η σκέδαση Raman σχετίζεται με κανονικούς τρόπους που παράγουν αλλαγή στην πολωσιμότητα ή επαγόμενη διπολική ροπή του μορίου. Για τον λόγο αυτό συμμετρικοί τρόποι έκτασης τείνουν να είναι τα πιο έντονα χαρακτηριστικά στα φάσματα Raman και ασύμμετροι στα φάσματα IR. Αυτή η διαφορά των δύο τεχνικών καθιστά την Raman φασματοσκοπία πιο ευνοϊκή για την μελέτη βιολογικών συστημάτων καθώς υπάρχει πολύ μικρότερη φασματική παρεμβολή από τους τρόπους δόνησης των μορίων του νερού, οι οποίοι είναι τα κυρίαρχα χαρακτηριστικά στα φάσματα υπερύθρου. Όμως οι δυο αυτές τεχνικές είναι συμπληρωματικές, διότι προκύπτουν από διαφορετική διαδικασία, και οι μεταβάσεις που επιτρέπονται στη φασματοσκοπία Raman είναι απαγορευμένες στο IR.

Η αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου FTIR

Τα δονητικά φάσματα λαμβάνονται με ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR. Αυτό έχει ως βάση λειτουργίας το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί ένα συμβολογράφημα. Μαθηματική επεξεργασία του

συμβολογραφήματος (μετασχηματισμός Fourier) δίνει το φάσμα απορρόφησης IR. Το συμβολόμετρο (interferometer) δύο δεσμών, αρχικά σχεδίασε ο Michelson το 1891. Πολλά άλλα συμβολόμετρα δύο δεσμών έχουν σχεδιαστεί μετά απ' αυτό, τα οποία μπορεί να είναι χρήσιμα για μερικές ιδιαίτερες εφαρμογές. Ωστόσο, η αρχή λειτουργίας των συμβολόμετρων δύο δεσμών είναι παρόμοια.



Εικόνα 15: Σχηματικό διάγραμμα του συμβολόμετρου Michelson.

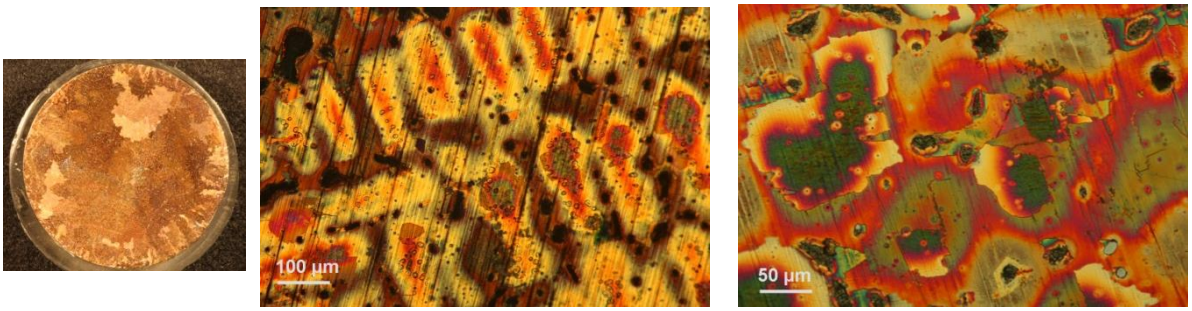
Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές που διαφέρουν στο μήκος. Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών διαδρομών καταγράφονται από έναν ανιχνευτή.

Σε σύγκριση με τα συμβατικά IR φασματοφωτόμετρα με διαβαθμισμένο πλέγμα, τα FTIR φασματοφωτόμετρα υπερέχουν σημαντικά, καθώς ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο (S/N) είναι πολύ μεγαλύτερος. Η υπεροχή των FTIR φασματοφωτόμετρων οφείλεται στα βασικά χαρακτηριστικά κατασκευής και λειτουργίας τους, που έχουν ως αποτέλεσμα: 1) όλες οι συχνότητες που εκπέμπονται από την πηγή να φθάνουν ταυτόχρονα στον ανιχνευτή 2) ένα μεγάλο εμβαδόν της δέσμης να περνά μέσα από το δείγμα και 3) η θέση του κινούμενου καθρέπτη να προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια. [23]

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

11. ΜΕΡΟΣ Α': Ηλεκτροχημική Μελέτη της διάβρωσης τριμερούς κράματος Cu-Sn-Pb στο χώμα – Η επίδραση της προσθήκης λιπασμάτων

Η μεταλλογραφική μελέτη του κράματος αποδεικνύει πως (όπως ήταν γνωστό από την κατασκευή του) ότι το κράμα έχει υποστεί χύτευση και καμιά περαιτέρω κατεργασία του μετάλλου ή ανόπτηση. Μετά τη χημική προσβολή (Klemm II colour etching) η απόχρωση των πυρήνων των δενδριτικών κλάδων, οι οποία είναι εμπλουτισμένοι με χαλκό εμφανίζονται με αποχρώσεις ανάμεσα στο πορτοκαλί και το κίτρινο ανάλογα με την περιεκτικότητα τους σε χαλκό. Οι δενδριτικές περιοχές, οι οποίες εμφανίζονται γκρι, είναι πλούσιες σε κασσίτερο. Ο μόλυβδος δεν είναι αναμίξιμος στις φάσεις Cu-Su και παρουσιάζεται με την μορφή μαύρων σφαιριδίων. Στην εικόνα 16γ τοπικά μπορεί να εντοπιστεί η α+δ ευτηκτοειδής περιοχή με μια γκάμα χρωμάτων από πράσινο έως ροζ γύρω από αυτή. Η παρουσία αυτής της φάσης υποδεικνύει ότι σε μερικές περιοχές η χημική σύσταση του τριμερούς κράματος ξεπερνάει το 5% σε κασσίτερο λόγω της ανομοιογένειας της χημικής σύστασης της χύτευσης (μακροδιαφορισμός). Σύμφωνα με την κατασκευή του κράματος η περιεκτικότητα σε κασσίτερο είναι 4% w/w και επομένως αναμένεται να παρατηρηθεί φάση α. Η επιφάνεια του κράματος μετά τη χημική προσβολή παρουσιάζεται στο σχήμα 16α. Ξεκάθαρα εντοπίζονται μεγάλα συγκροτήματα κόκκων καθώς και η βαλσατική ζώνη στην περιφέρεια της κεντρικής ζώνης στερεοποίησης.



(α) *(β)* *(γ)*

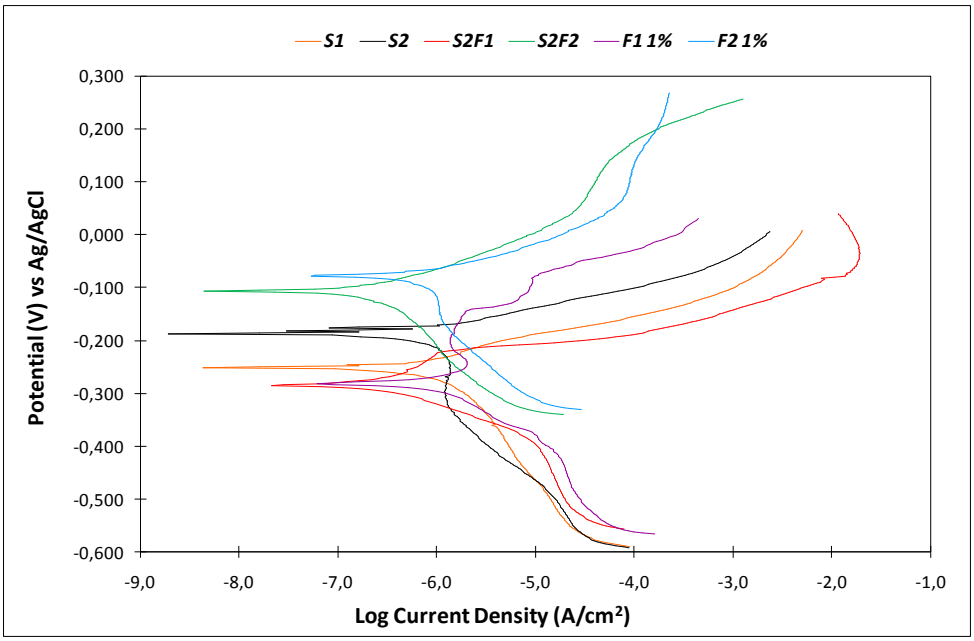
Εικόνα 16 : (α) η επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετά από χημική προσβολή, (β) φωτογραφία του οπτικού μικροσκοπίου σε πολωμένο φως (x100)/ απεικόνιση των δενδριτικών περιοχών, (γ) φωτογραφία του οπτικού μικροσκοπίου σε πολωμένο φως (x100)/ απεικόνιση μεγάλων συγκροτημάτων των κόκκων

Στο φάσμα XRD του λιπασμένου χώματος S1 οι κορυφές που παρατηρούνται στις 21.2, 22.5 και 27.1 μοίρες (2-Theta) αποδίδονται στις κρυσταλλικές αργιλοπυριτικές ενώσεις και μερικές άλλες κορυφές χαρακτηριστικές των φωσφορικών αλάτων, του θεϊκού αμμωνίου και των νιτρικών.

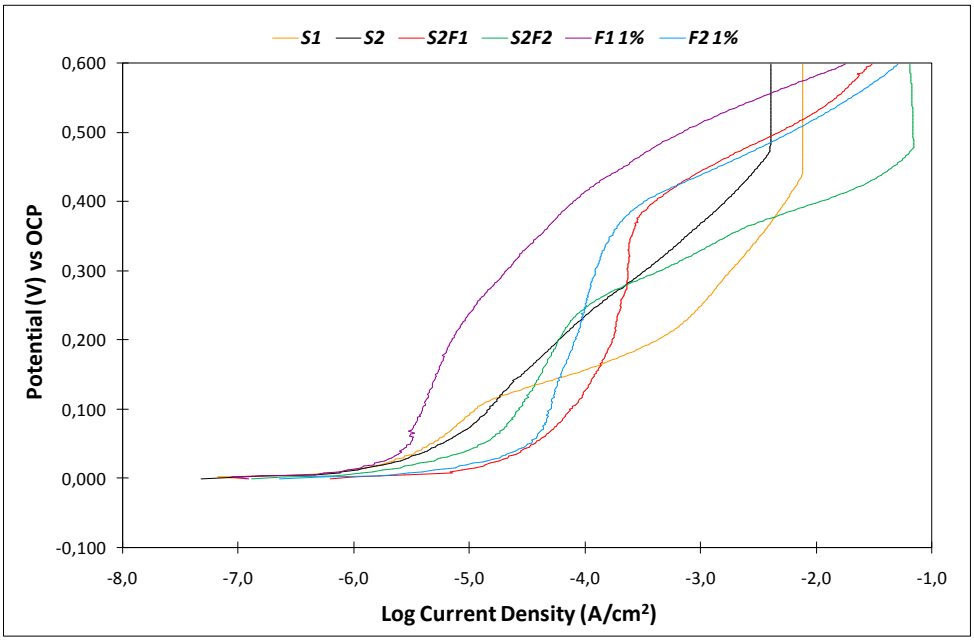
Σαν μια πρώτη ένδειξη της διαβρωτικότητας των τεσσάρων χωμάτινων διηθημάτων που χρησιμοποιήθηκαν, υπολογίστηκαν οι ρυθμοί διάβρωσης από τις αρχικές καμπύλες Tafel του κράματος (Διάγραμμα 2) και συγκρίθηκαν με τους ~~ίδιους~~ αντίστοιχους ρυθμούς στα ίδιας συγκέντρωσης (1%) διαλύματα των δύο λιπασμάτων. Το χώμα το οποίο δεν έχει λιπανθεί πρόσφατα εμφανίζει τον υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης (I_{corr}) ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρουσιάζονται στον ηλεκτρολύτη S2F2. Οι καμπύλες Tafel των S1 και S2F1 παρουσιάζουν μεγαλύτερη ταύτιση αναφορικά με τύπο του περιεχόμενου λιπάσματος. Τα διηθήματα των μιγμάτων χώματος-λιπάσματος έχουν υψηλότερη αγωγιμότητα και χαμηλότερο pH σε σχέση με το πρόσφατα λιπασμένο χώμα (S1) επομένως μπορεί να θεωρηθεί πως η συγκέντρωση του λιπάσματος στο S1 είναι μικρότερη από 1%.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτές τις δοκιμές δεν μπορούν να θεωρηθούν ενδεικτικά της συνολικής συμπεριφοράς της διάβρωσης του μετάλλου και επομένως το κράμα υποβλήθηκε σε δοκιμές ανοδικής πόλωσης προκειμένου να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα. Οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3 και οι υπολογισμένες κλίσεις ανοδικής-διάλυσης του μετάλλου μαζί με τις μετρήσεις pH και αγωγιμότητας παρουσιάζονται στον

πίνακα 9. Όπως ήταν αναμενόμενο το χώμα S1 (πρόσφατη λίπανση) είναι υπεύθυνο για μια πιο απότομη κλίση μεταλλικής διάλυσης συγκρινόμενο με την αντίστοιχη που παρατηρείται στον ηλεκτρολύτη του S2 (σκέτο χώμα). Σε υψηλότερο δυναμικό ωστόσο το S1 «φτάνει» γρηγορότερα σε παθητικοποίηση, το S2 εμφανίζει περιοχή παθητικοποίησης στα 0.43 Volt/OCP και αντιστοιχεί στο χαμηλότερο ρεύμα παθητικοποίησης ανάμεσα σε όλους τους ηλεκτρολύτες. Ανάμεσα στους δύο ηλεκτρολύτες των μιγμάτων χώματος-λιπάσματος (S2F1 και S2F2) το S2F2 εμφανίζει μια τάση για έντονη μεταλλική διάλυση κοντά στο OCP και το κράμα παθητικοποιείται σε τιμή 0,45 Volt/OCP. Αντίθετα το S2F1 παρουσιάζει μια μεγαλύτερη περιοχή Tafel πριν από την ανάπτυξη της διάλυσης του μετάλλου που ξεκινάει περίπου στα 0,38 Volt /OCP. Η καταγεγραμμένη κλίση της μεταλλικής διάλυσης αν και μειωμένη παραμένει έντονη λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε λίπασμα σε σύγκριση με το S1 (προσφάτως λιπασμένο χώμα). Η καμπύλη του SF1 δεν παρουσιάζει παθητικοποίηση στο εύρος δυναμικών που εξετάζεται. Δεν υπάρχει εμφανής σύνδεση μεταξύ του pH και των αγωγιμοτήτων αφού αυτές οι ιδιότητες είναι παρεμφερείς στα S2F1 και S2F2. Είναι περισσότερο πιθανό η σχετική κινητικότητα των διαλυμένων ιοντικών ειδών (ανάλογα με τη χημική σύσταση των NPK λιπασμάτων) και των σχηματισμένων αδιάλυτων φωσφορικών προϊόντων διάβρωσης στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου, να είναι αυτή που καθορίζει τη διαδικασία της διάβρωσης.



Διάγραμμα 2 . Κοινό διάγραμμα με τις καμπύλες Tafel των διαφορετικών χωμάτινων διηθήματων με τα διαλύματα λιπασμάτων συγκέντρωσης 1% w/v



Διάγραμμα 3: Κοινό διάγραμμα ανοδικών πολώσεων των διαφορετικών χωμάτινων διηθήματων με τα διαλύματα λιπασμάτων συγκέντρωσης 1% w/v

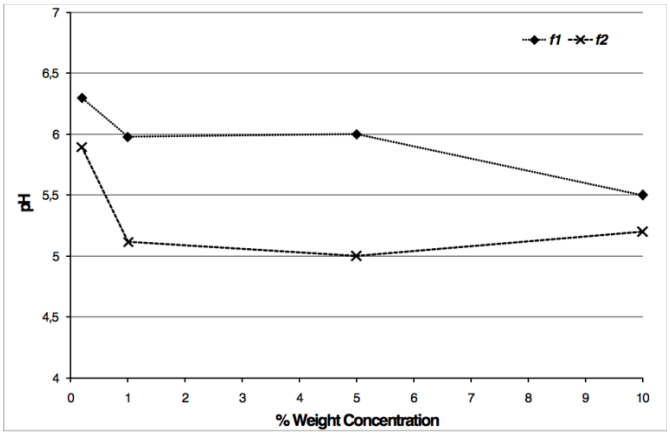
Πίνακας 9: Ιδιότητες των ηλεκτρολυτών που παρασκευάστηκαν από διηθήματα χώματος και οι ηλεκτροχημικές παράμετροι του κράματος μετά από τα ποτενσιοδυναμικά test

	Soil Filtrates			
	S1	**S2**	**S2F1**	**S2F2**
pH	7.0	7.0	5.5	5.3
Conductivity (mS/cm)	0.58	0.48	9.22	7.78
OCP (mV)	-292.3	-356.3	-347.3	-14.2
Corrosion Rate (mm/year)	0.008	0.039	0.013	0.004
E_{corr} (mV)	-251.7	-281.5	-283.4	-106.5
I_{corr} (10^{-6}A/cm^2)	0.624	3.190	1.099	0.330
1st anodic dissolution slope (V/decade)	0.060	0.419	0.091	0.072
2nd anodic dissolution slope (V/decade)	0.205	0.237	-	-

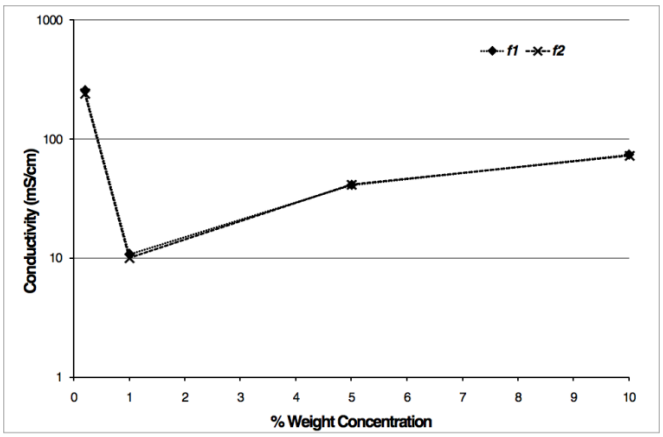
Οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτών από λιπάσματα (τιμή pH και αγωγιμότητα) και οι ηλεκτροχημικές παράμετροι που υπολογίζονται σε κάθε ποτενσιοδυναμικό τεστ δίνονται στον πίνακα 10. Για συγκεντρώσεις πάνω από 1% w/w παρατηρούνται πολύ μικρές διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες αυτές και επομένους γίνεται η υπόθεση ότι το διάλυμα έχει κορεστεί. Οι υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας αντιστοιχούν στη συγκέντρωση 0.2%. Από το Διάγραμμα 4, μπορεί να εξαχθεί ότι και τα 2 λιπάσματα έχουν σχεδόν ίδιες αγωγιμότητες σε όλες τις συγκεντρώσεις αλλά μετά από κάποιο σημείο το F1 τείνει να μειωθεί ενώ το F2 να αυξηθεί. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι το F2 προκαλεί υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης σε όλες τις συγκεντρώσεις εκτός στο 1% w/v όπου τα δύο λιπάσματα προκαλούν τον ίδιο ρυθμό.

Οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για κάθε τύπο λιπάσματος απεικονίζονται στα Διαγράμματα 5 και 6. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη πάνω από 1%, η καμπύλη F1 παρουσιάζει μια περιοχή προοδευτικής ανάπτυξης κορυφής και αμέσως μετά μια παθητική περιοχή μετά την περιοχή Tafel. Στα διαλύματα F1 5% και 10% εντοπίζεται μια δεύτερη περιοχή παθητικοποίησης σε τιμή 0.5 Volt/OCP. Η ίδια τάση παρατηρείται και στη περίπτωση των διαλυμάτων F2. Το

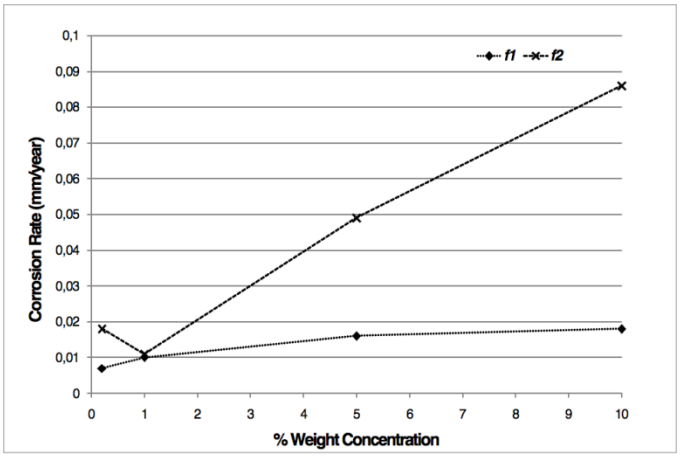
ρεύμα της πρώτης παθητικοποίησης αυξάνει με τη συγκέντρωση του λιπάσματος. Αξιοσημείωτο εύρημα αποτελεί η παθητικοποίηση για 0.2% F2 στα 0.55 Volt / OCP. Σημειώνεται ότι οι καμπύλες των 0.2% F1 και F2 έχουν ίδιο σχήμα και χαρακτηριστικές περιοχές με αυτές των S2F1 και S2F2 αντίστοιχα όπου η συγκέντρωση σε λίπασμα έχει εκτιμηθεί ότι είναι περίπου 1%. Αυτό δείχνει ότι η αλληλεπίδραση των διαλυμένων στο χώμα ιόντων με τα ιόντα των λιπασμάτων παρεμποδίζει την παθητικοποίηση.



(α)



(β)

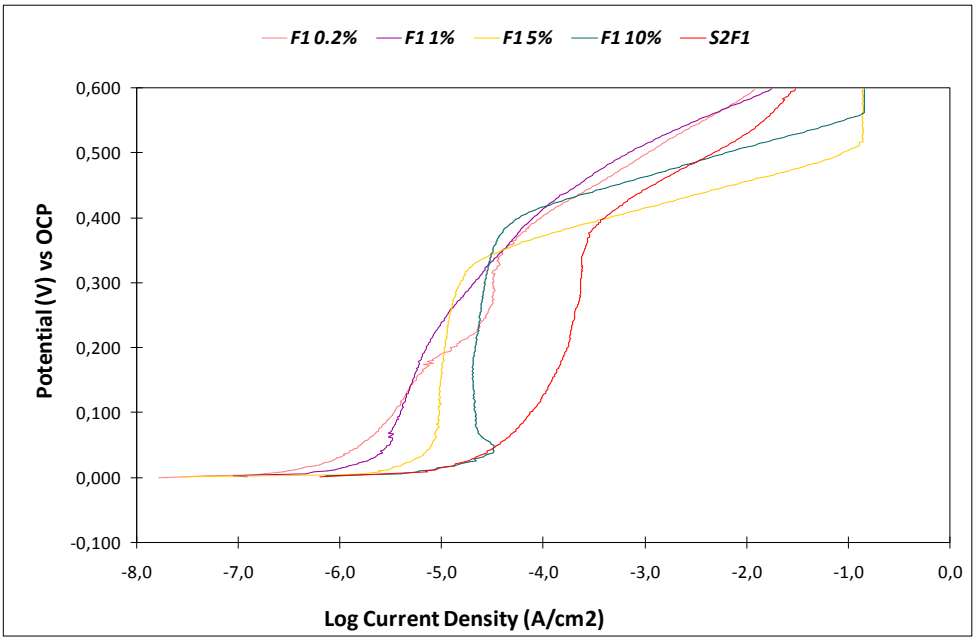


(γ)

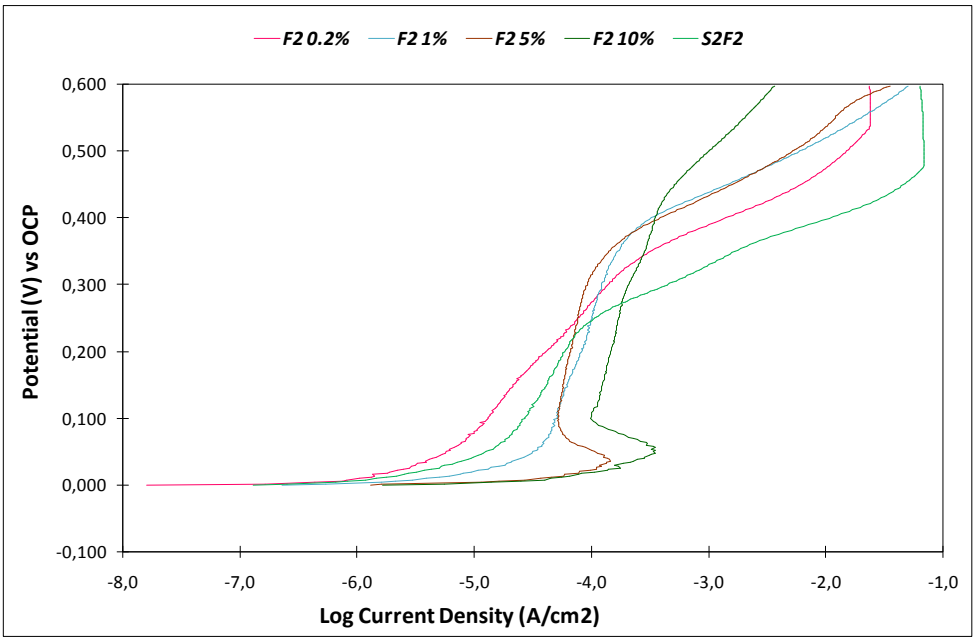
Διάγραμμα 4: Διάγραμματα των (α)pH , (β) ηλεκτρικής αγωγιμότητας και (γ) ρυθμών διάβρωσης συναρτήσει της % συγκέντρωσης των λιπασμάτων

Πίνακας 10: Ιδιότητες των των ηλεκτρολυτών που παρασκευάστηκαν από λιπάσματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και οι ηλεκτροχημικές παράμετροι του κράματος μετά από τα ποτενσιοδυναμικά test

% w/w Concentration of Fertilizer Solution	pH		Conductivity (mS/cm)		Corrosion Rate (mm/year)		OCP (mV)		E_{corr} (mV)		I_{corr} ($10^{-6}A/cm^2$)	
	F1	**F2**	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**
0.2	6.3	5.9	254.00	240.00	0.007	0.018	-230.7	-9.2	-171.6	-287.2	0.582	1.468
1	6.0	5.1	10.70	10.10	0.010	0.011	-29.6	-1.8	-68.6	-77.4	0.821	0.875
5	6.0	5.0	41.20	41.50	0.016	0.059	-22.4	-9.8	-65.6	-57.2	1.282	4.835
10	5.5	5.2	74.00	72.90	0.018	0.086	-36.3	-28.0	-92.7	-57.4	1.461	7.062

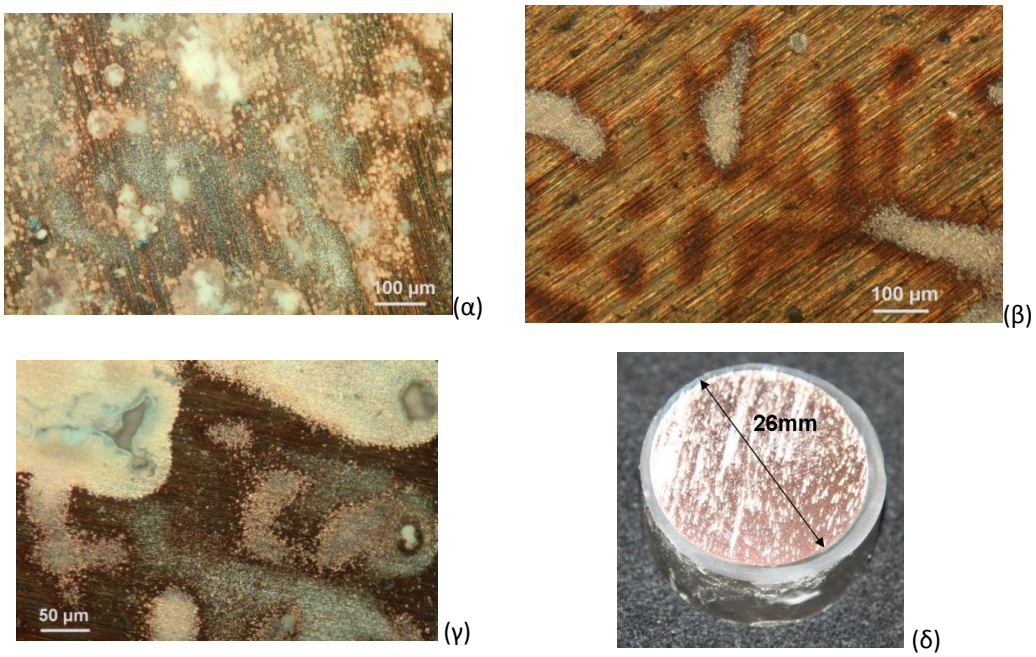


Διάγραμμα 5: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης με ηλεκτρολύτες διαλύματα λιπάσματος F1 σε συγκεντρώσεις 0.2, 1, 5 and 10% w/v



Διάγραμμα 6: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης με ηλεκτρολύτες διαλύματα λιπάσματος F2 σε συγκεντρώσεις 0.2, 1, 5 and 10% w/v

Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίστηκαν στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου μετά τις ηλεκτροχημικές δοκιμές σε 10% w/v F1 και F2. Τα προϊόντα διάβρωσης που προκαλούνται από το λίπασμα F1 είναι πιο έντονα και καλύπτουν ολόκληρη τη μεταλλική επιφάνεια 17a. Το λίπασμα F2 εμφανίζει πιο ήπια χημική προσβολή. Η διάβρωση είναι επιλεκτική και σχηματίζεται πάνω στους δενδρίτες και τοπικά είναι ιδιαίτερα έντονη στις άκρες του ηλεκτροδίου 17γ. Οι άσπρες περιοχές είναι πιθανότατα ένα μίγμα άμορφων οξειδίων του κασσιτέρου και φωσφορικών αλάτων του μολύβδου, ενώ οι ανοιχτές πράσινες-μπλέ περιοχές, φωσφορικές ενώσεις χαλκού. Στην περίπτωση της διάβρωσης που προκαλεί το F1, συλλέχθηκε δείγμα από το μπλε-πράσινο ίζημα μετά το τέλος της μέτρησης. Προϊόντα διάβρωσης μετά από πόλωση σε ηλεκτρολύτη F2 αποκολλήθηκε με αγώγιμη ταινία άνθρακα και έγινε στοιχειακή χημική ανάλυσή τους με EDS όταν εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 17: (α) φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου σε πολωμένο φως (x100) της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μετά από ηλεκτροχημικές δοκιμές σε ηλεκτρολύτη F1 10%, (β) και (γ) φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου σε πολωμένο φως (x100) και (x200) αντίστοιχα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μετά από ηλεκτροχημικές δοκιμές σε ηλεκτρολύτη F2 10%, (δ) η διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος μετά από ηλεκτροχημικές δοκιμές

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 11 μαζί με την στοιχειακή χημική σύσταση των δύο λιπασμάτων.

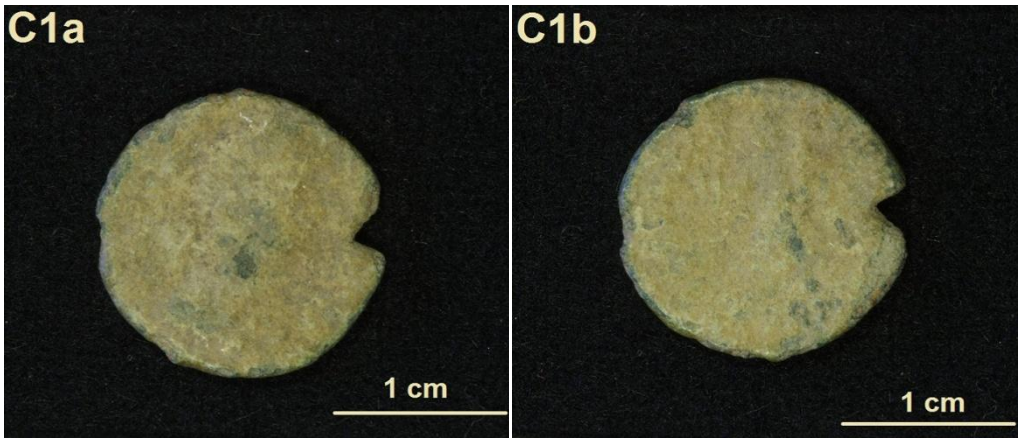
Πίνακας 11: % ατομική χημική σύσταση των δύο τύπων λιπασμάτων (F1 και F2) και τα προιόντα διάβρωσης μετά από τα ποτενσιοδυναικά τεστ σε F1 10% and F2 10% - αποτελέσματα EDS

Element	***F1***	***F2***	***F1 10%*** ***solution precipitate***	***F2 10%*** ***detached patina***
N K	38.0	25.2	-	-
O K	52.5	59.2	73.5	83.4
F K	0.9	1.2	-	-
NaK	0.1	0.2	-	-
MgK	0.3	0.5	0.4	-
SiK	0.2	0.4	1.2	0.2
P K	2.4	8.5	0.2	8.5
S K	2.8	4.3	-	0.1
K K	0.1	0.1	0.6	-
CaK	2.7	0.5	0.5	0.9
AlK	-	-	0.6	-
CuK	-	-	21.4	6.5
PbL	-	-	0.9	-
SnL	-	-	-	0.2
Total	100	100	100	100
N/P ratio	15.6	3.0	-	-
Cu/P ratio	-	-	109.3	0.8

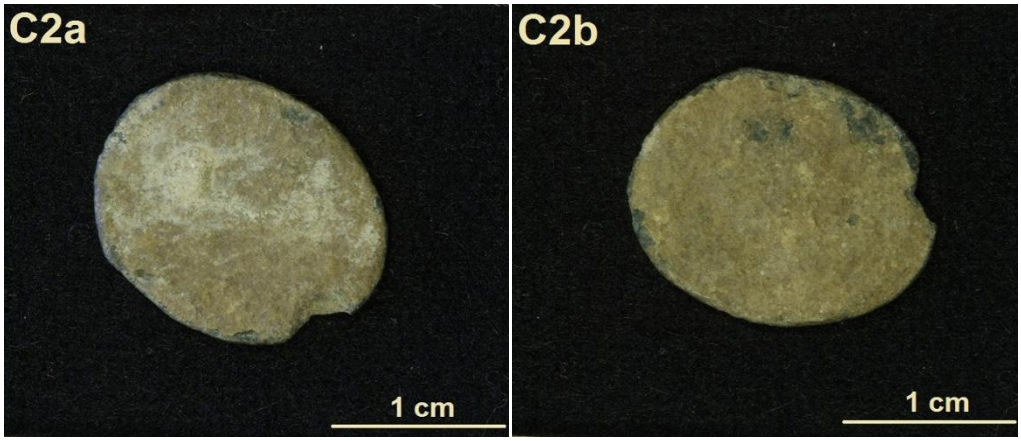
12. ΜΕΡΟΣ Β': Η περίπτωση φυσικής διάβρωσης νομισμάτων σε χώμα καλλιεργούμενων περιοχών – Χαρακτηρισμός πριν και μετά από απόπειρα καθαρισμού

12.1 Περιγραφή νομισμάτων

Αφού έγινε η διαστασιολόγηση και ζύγιση των νομισμάτων λήφθηκαν φωτογραφίες αυτών με ψηφιακή κάμερα, στη συνέχεια έγινε μια προσπάθεια με οπτικό μικροσκόπιο και τέλος με στερομικροσκόπιο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν τα εξής:



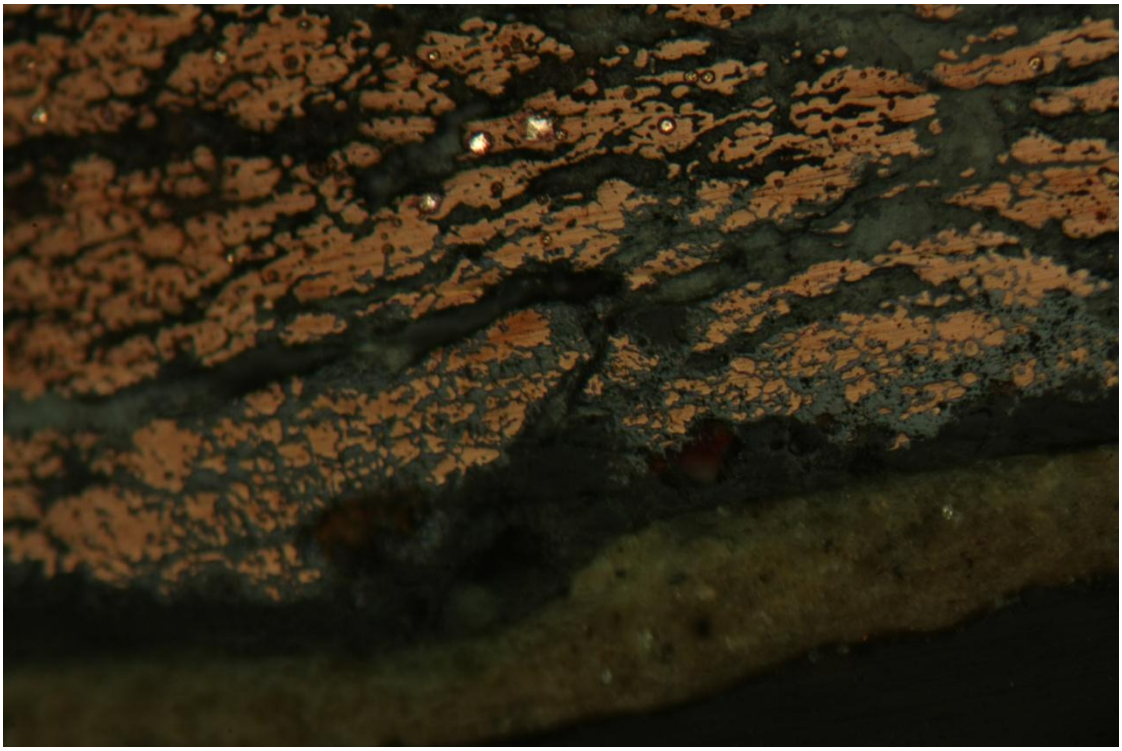
Εικόνα 18: φωτογραφίες νομίσματος C1



Εικόνα 19: φωτογραφίες νομίσματος C2

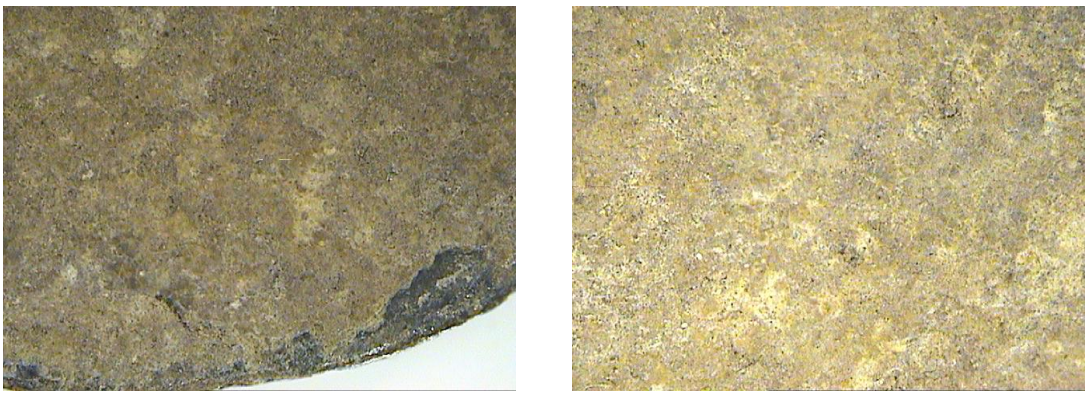
Όλα τα νομίσματα είναι τελείως καλυμμένα με χώμα με ελάχιστες περιοχές στις οποίες είναι εμφανείς οι μεταλλικές περιοχές ή η περιοχές που έχει σχηματιστεί πάτινα. Επίσης τα νομίσματα «φέρουν» μια μικρή εγκοπή στην άκρη, πιθανότατα

από κάποιον πρόχειρο έλεγχο της εποχής ώστε να επιβεβαιωθεί η αυθεντικότητα τους.



Εικόνα 20: εικόνα της τομής του νομίσματος C3 στο οπτικό μικροσκόπιο (x100) σε πολωμένο φως

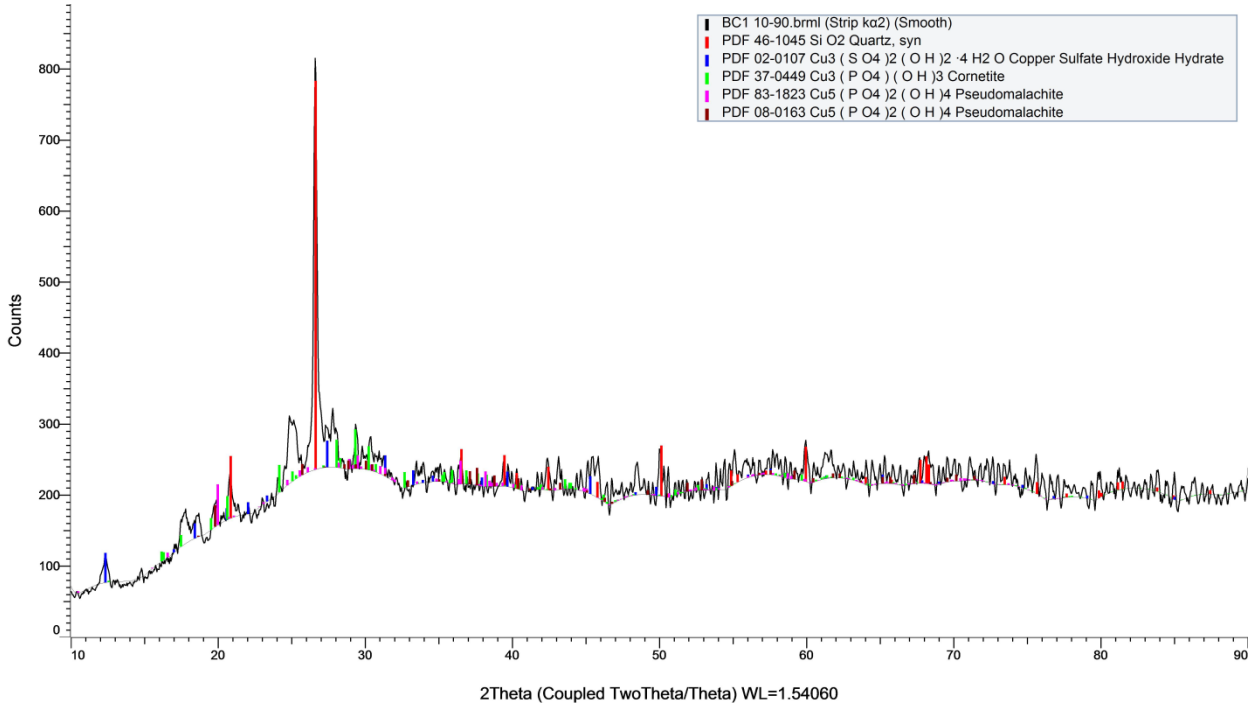
Λόγω της ανάγλυφης επιφάνειας των νομισμάτων η παρατήρηση με οπτικό μικροσκόπιο δεν ήταν εφικτή. Έτσι χρησιμοποιήθηκε στερεοσκόπιο προκειμένου να μελετηθεί η επιφάνεια των νομισμάτων προτού οδηγηθούν στα αναλυτικά όργανα.



Εικόνα 21: φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου νομίσματος C2 (x10)

Η επιφάνεια των νομισμάτων είναι σχεδόν εξ' ολοκλήρου καλυμένη με χώμα εκτός από την άκρη που εμφανίζονται μεταλλικές περιοχές.

- νόμισμα C1
    - ➢ Ανάλυση XRD του νομίσματος C1



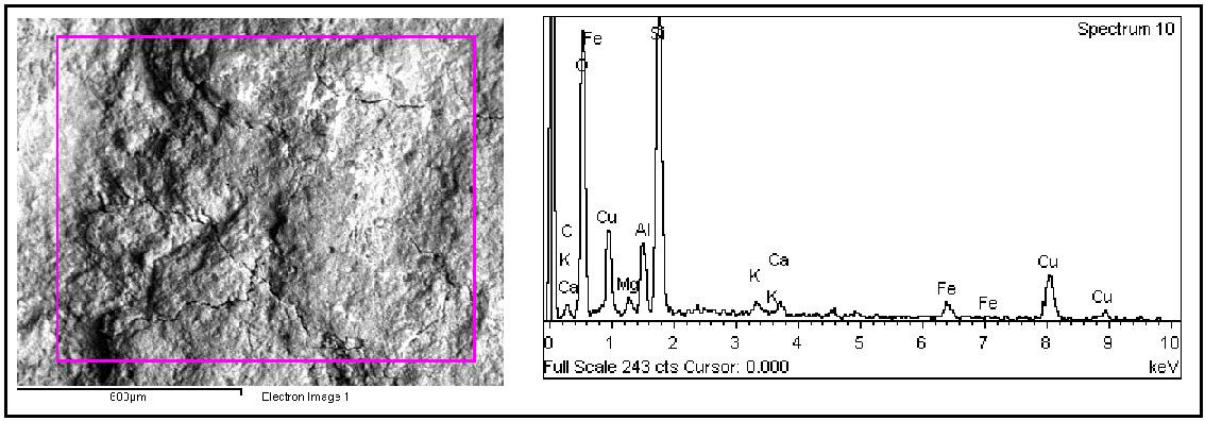
Διάγραμμα 7: φάσμα XRD του νομίσματος C1

Το νόμισμα C1 είναι καλυμένο με χώμα και επομένως η μέτρηση του XRD αναφέρεται στην κρούστα χώματος στην επιφάνεια του και όχι στην μεταλλική του σύσταση. Εμφανής είναι η κορυφή που αντιστοιχεί στο οξείδιο του πυριτίου (SiO_2: quartz). Το χώμα από το οποίο έχει δημιουργηθεί η κρούστα πάνω στο νόμισμα μπορεί να χαρακτηριστεί ως πυριτικό.

- νόμισμα C2
    - ➢ Ανάλυση XRD του νομίσματος C2

      Η ανάλυση με XRD ήταν αδύνατη γιατί το φάσμα που προέκυπτε εμφάνιζε κορυφές πολύ μικρής έντασης πιθανότατα λόγω του μολύβδου που περιέχεται στο κράμα και απορροφά την ακτινοβολία.

➢ Ανάλυση SEM/EDS του νομίσματος C2



Εικόνα 22: (α) full frame εικόνα SEM της περιοχής του νομίσματος C2 (β) το EDS φάσμα EDS της της ίδιας αυτής περιοχής του νομίσματος C2

Πίνακας 12: Αποτελέσματα EDS περιοχής του νομίσματος C2

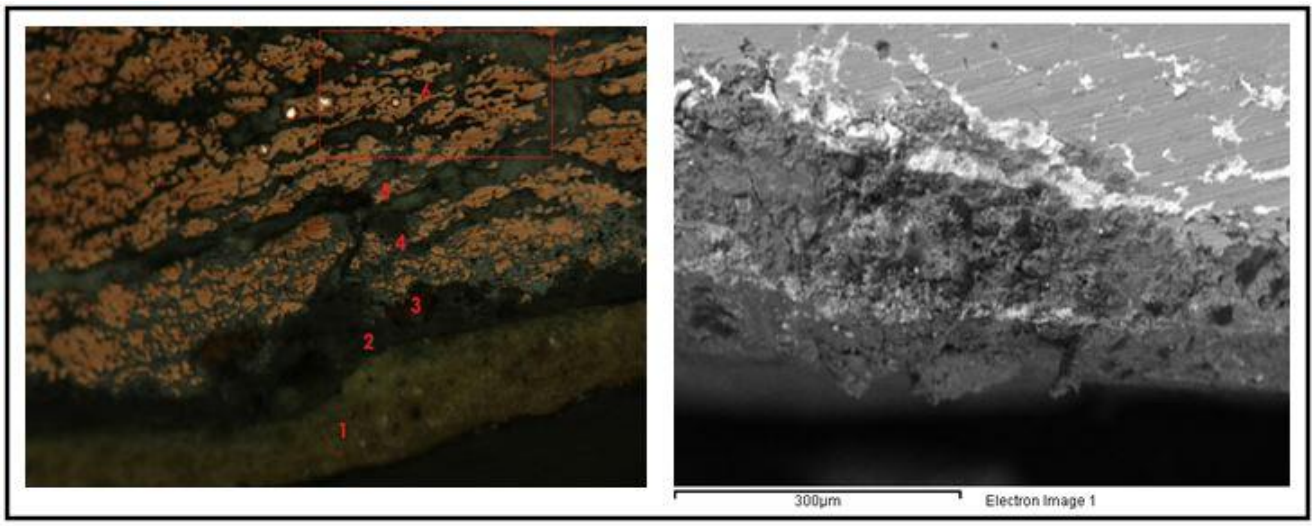
Element	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu
weight %	7,5	48,4	1,1	4,1	18,0	0,8	1	2,6	16,2
atomic %	12,9	62,5	0,9	3,1	13,2	0,4	0,5	0,9	5,2

Το νόμισμα C2 (όπως και το C1) είναι και αυτό καλυμένο από κρούστα χώματος η οποία επηρεάζει τις μετρήσεις. Η ανάλυση με SEM δειχνεί και αυτό αργιλοπυριτική σύσταση του χώματος με το οποίο είναι καλυμένα τα νομίσματα.

- τομή νομίσματος C3

Στην τομή επιλέχθηκαν 5 σημεία (spot 1-5) και 1 περιοχή (bulk 6) προς ανάλυση με SEM/EDS. Η αρίθμηση ακολουθεί αύξουσα σειρά από την επιφάνεια του νομίσματος που έχει δημιουργηθεί κρούστα χώματος έως το μεταλλικό πυρήνα του νομίσματος.

➢ Ανάλυση SEM/EDS της τομής του νομίσματος C3



Εικόνα 23: φωτογραφία περιοχής της τομής του νομίσματος C3 που οδηγήθηκε σε ανάλυση SEM/EDS (α) σε οπτικό μικροσκόπιο σε πολωμένο φως (x100) και (β) στο SEM

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι τα εξής:

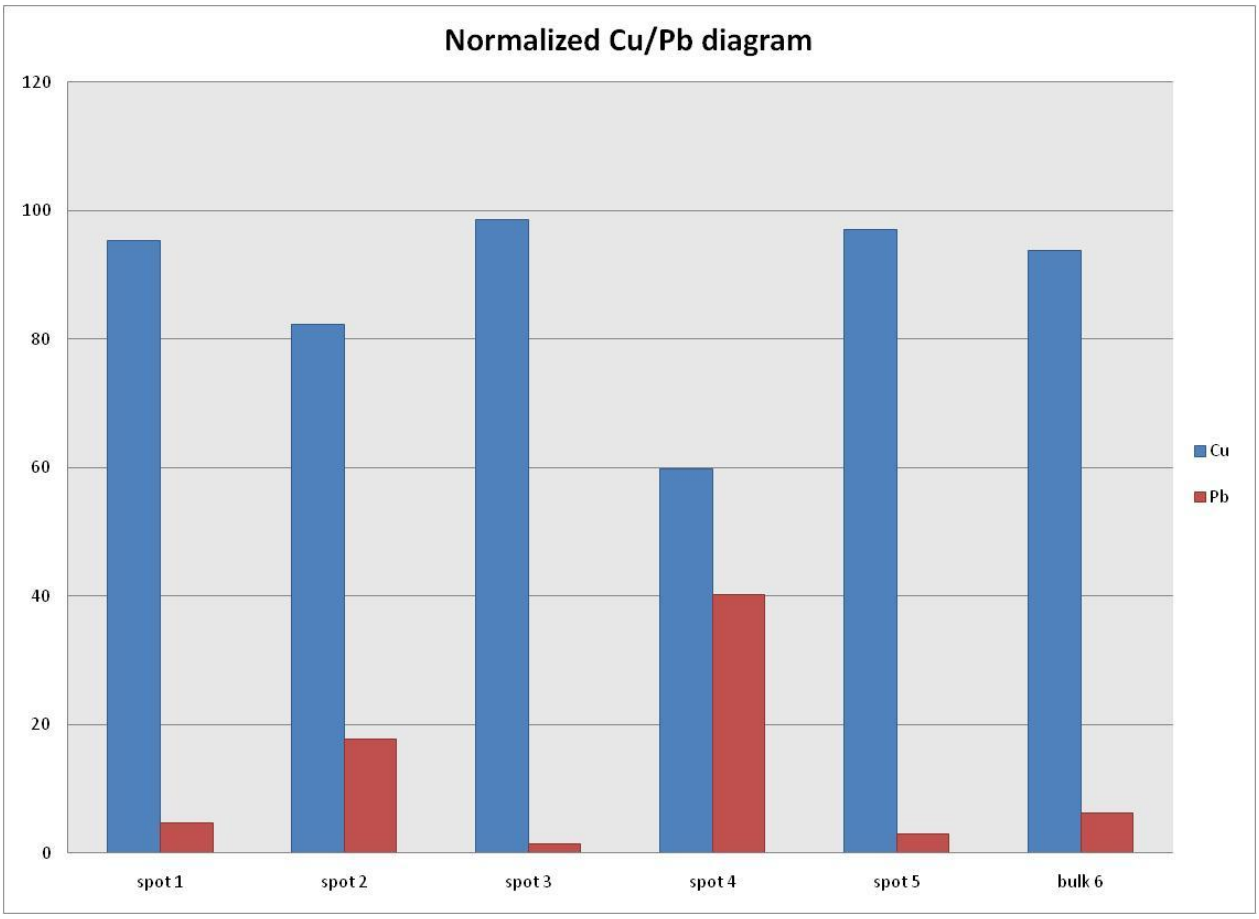
Πίνακας 13: Αποτελέσματα EDS της τομής του νομίσματος C3

Elements	O	Cu	Pb	Mg	Al	Si	K	Fe	P	Ca	C	N	Sn
spot 1													
weight %	46,8	19,1	3,1	1,2	5	20,1	1,1	3,3					
atomic %	68,2	7,0	0,4	1,1	4,3	16,7	0,7	1,4					
spot 2													
weight %	46,0	16,7	11,7		1,9	12,7			1	1,1	8,7		
atomic %	63,8	5,8	1,2		1,6	10,1			0,7	0,6	16,0		
spot 3													
weight %	12,6	73,8	3,5			5,1					2,4	2,3	
atomic %	31,3	46,0	0,7			7,2					7,8	6,7	
spot 4													
weight %	28,5	18,3	40,1			3,9					9,0		
atomic %	56,4	9,1	6,1			4,4					23,8		
spot 5													
weight %	7,7	87,9	3,1										1,1
atomic %	25,6	25,6	0,7										0,5
bulk 6													
weight %	4,4	78,9	16,6										
atomic %	17,3	76,1	5,0										

Προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την διάβρωση των επιμέρους κραματικών στοιχείων Cu και Pb σε κάθε περιοχή της τομής (από το μεταλλο ως το εξωτερικό στρώμα διάβρωσης), κανονικοποιείται η περιεκτικότητα σε χαλκό και μόλυβδο σε κάθε σημείο ή περιοχή. Προκύπτει έτσι ο παρακάτω πίνακας και διάγραμμα με τα κανονικοποιημένα ως προς χαλκό και μόλυβδο ποσοστά.

Πίνακας 14: Κανονικοποιημένα ποσοστά χαλκού/μολύβδου στην τομή του C3

Elements	Normalized Cu	Normalized Pb
spot 1		
weight %	85,9	14,0
atomic %	95,2	4,7
spot 2		
weight %	58,6	41,3
atomic %	82,2	17,7
spot 3		
weight %	95,3	4,6
atomic %	98,5	1,4
spot 4		
weight %	31,3	68,6
atomic %	59,7	40,2
spot 5		
weight %	96,5	3,4
atomic %	97,0	2,9
bulk 6		
weight %	82,6	17,3
atomic %	93,8	6,1



Διάγραμμα 8: γράφημα κανονικοποιήμενων ποσοστών χαλκού/μολύβδου στην τομή του C3

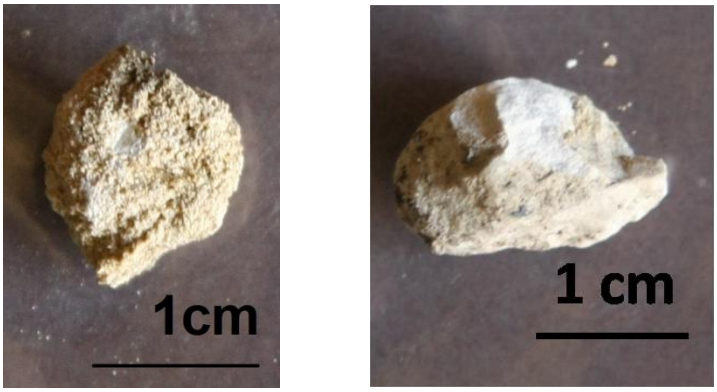
Παρατηρώντας τις διακυμάνσεις των ποσοστών προκύπτει πως ο μόλυβδος εμφανίζεται κυρίως στα spot 2 και spot 4. Στο spot 2 (και με βάση τα αποτελέσματα του EDS- πίνακας 13,14) μπορεί να γίνει η υπόθεση πως έχει σχηματιστεί είτε οξείδιο του μολύβδου (PbO: lead II oxide) είτε κερουσίτης/υδροκερουσίτης ($PbCO_3$: cerussite/ $Pb_3(OH)_2CO_3$: hydrocerusite). Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μόλυβδο ωστόσο παρατηρείται στο spot 4 που βρίσκεται στην αρχή του μεταλλικού πυρήνα. Αυτό είναι ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα αφού το νόμισμα φαίνεται να έχει εξωτερική επιμετάλλωση με μόλυβδο. Το συμπέρασμα λοιπόν που προκύπτει είναι πως τα νομίσματα αυτά δεν αποτελούν περίπτωση Fourées μιας και αυτά εμφανίζουν πυρήνα από μόλυβδο. Μια πρόχειρη υπόθεση είναι πως η επιλογή της επιμολύβδωσης έγινε όχι για να προστεθεί βάρος ώστε να θεωρηθεί αυθεντικό το νόμισμα αλλά αυτή η τεχνοτροπία θα μπορούσε να έχει χρησιμοποιηθεί ώστε την

περίοδο που κατασκευάστηκε –και διατηρούσε τη μεταλλική του λάμψη- να φαινεται σαν επαργυρωμένο.

12.2 Μελέτη περιβάλλοντος διάβρωσης των νομίσματα (χώματα)

Μελετήθηκαν 3 δείγματα χώματος:

- Δ1: σε στρωματοειδή μορφή
- Δ2 :σε κονδύλους
- Δ3: ποσότητα χώματος που αφαιρέθηκε μηχανικά από το νόμισμα C1

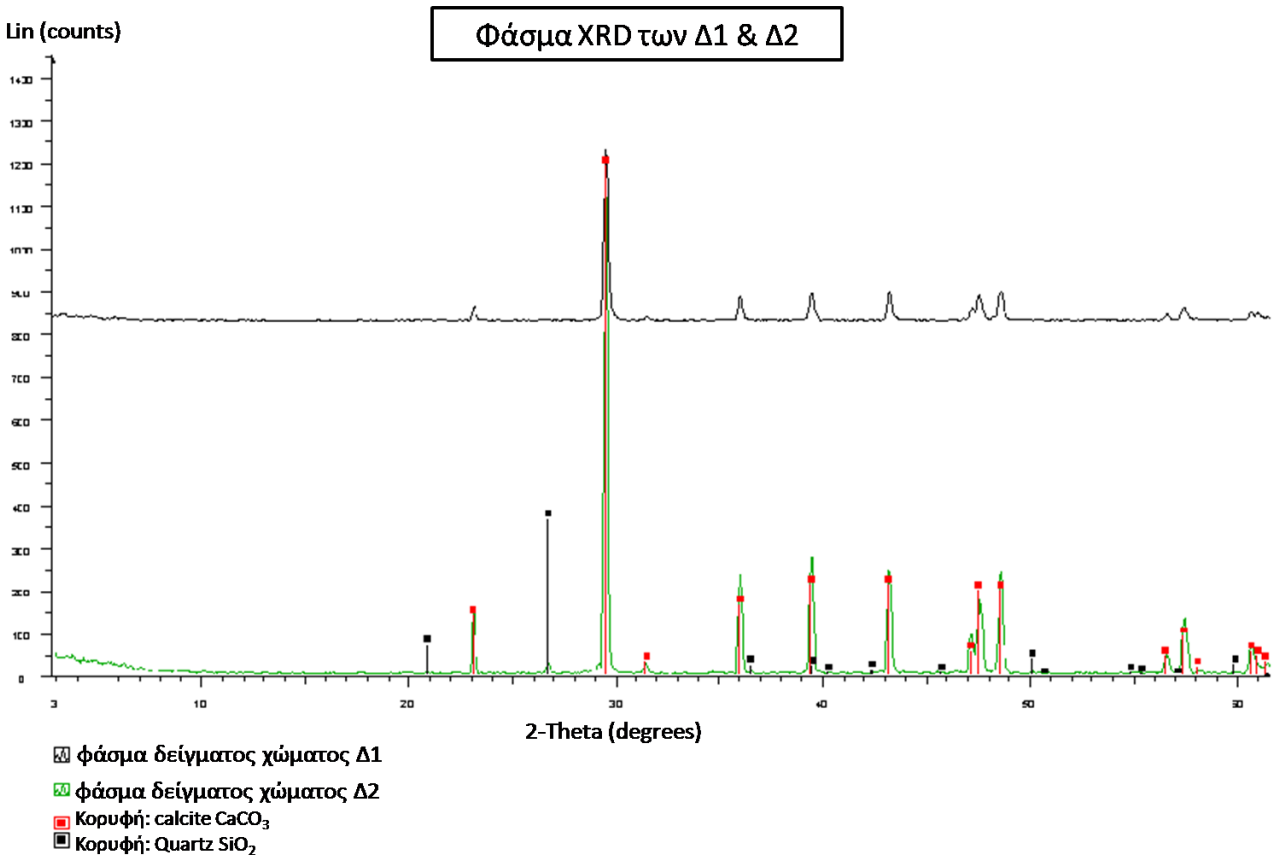


(α) (β)

Εικόνα 24: φωτογραφίες (α) του Δ1/στρωματοειδής μορφή και (β) του Δ2/κόνδυλοι

Αφού έγινε η απαραίτητη προετοιμασία των δειγμάτων αυτά οδηγήθηκαν προς ανάλυση με XRD, FT-IR & SEM/EDS.

- Αποτελέσματα από την ανάλυση των δειγμάτων χώματος με XRD:
    - για τα δείγματα των Δ1 και Δ2:



Διάγραμμα 9: Ενοποιημένα τα φάσματα XRD των δειγμάτων από τα χώματα Δ1 και Δ2.

Δοκιμάστηκαν διάφορες ενώσεις εκ των οποίων ανιχνεύτηκαν οι εξής:

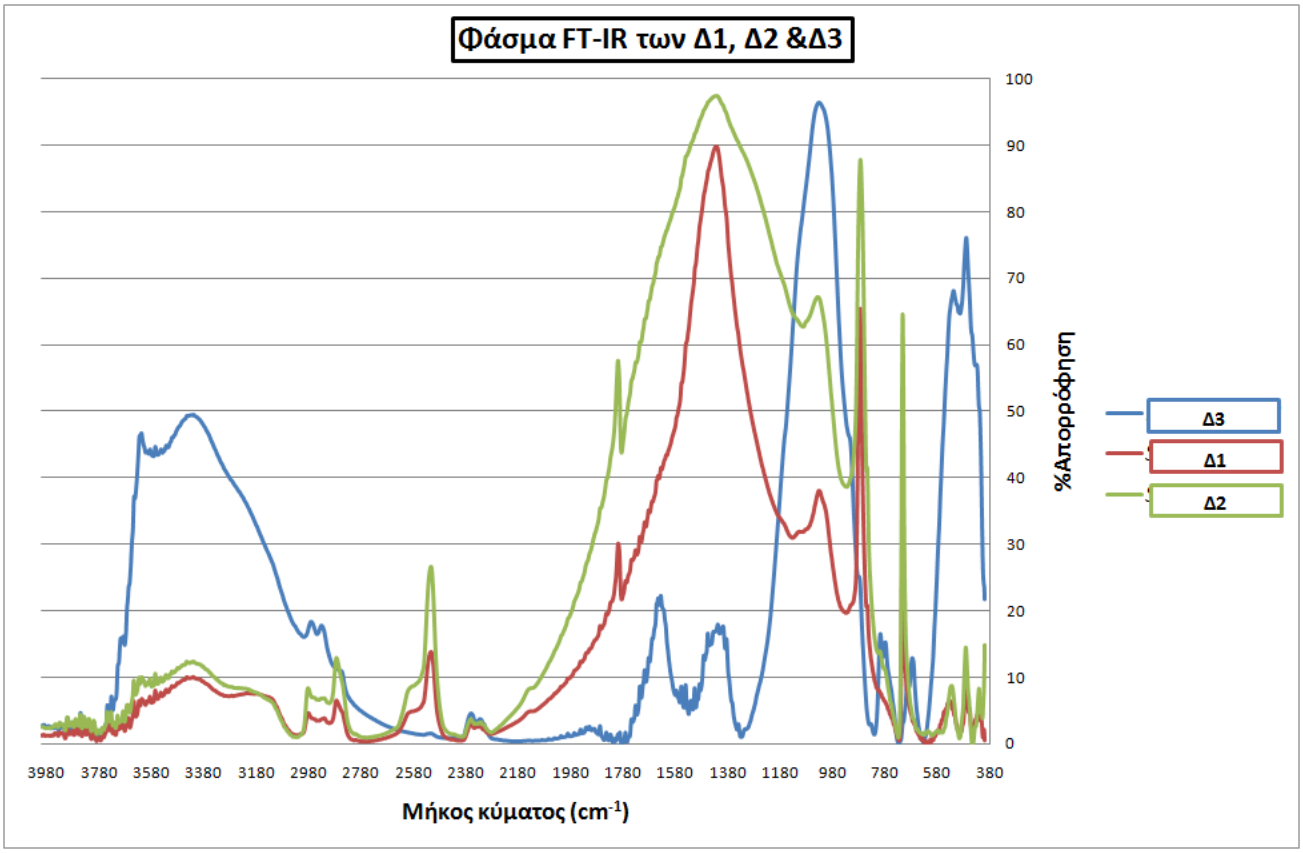
- Ασβεστίτης (Calcite), $CaCO_3$: Οι περισσότερες κορυφές που δημιουργούνται καθώς και η πιο έντονη (2-Theta≈ 30 dergees) από αυτές ταυτίζονται με αυτές του ασβεστίτη.
- Χαλαζίας (Quartz), SiO_2 : Οι κορυφές που δημιουργούνται και ταυτίζονται με αυτές που «δίνει» ο χαλαζίας υπονοούν ίχνη χαλαζία

Υπάρχει μία πρώτη ένδειξη ότι τα χώματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως ασβεστιτικά.

- για το δείγμα Δ3:

  Το φάσμα που εξάχθηκε για το δείγμα που είχε συλλεχθεί από την επιφάνεια του νομίσματος C1 (Δ3) δεν εμφάνιζε κορυφές και επομένως δεν ήταν αξιοποιήσιμο.

➢ Αποτελέσματα από την ανάλυση των δειγμάτων χώματος με FT-IR:

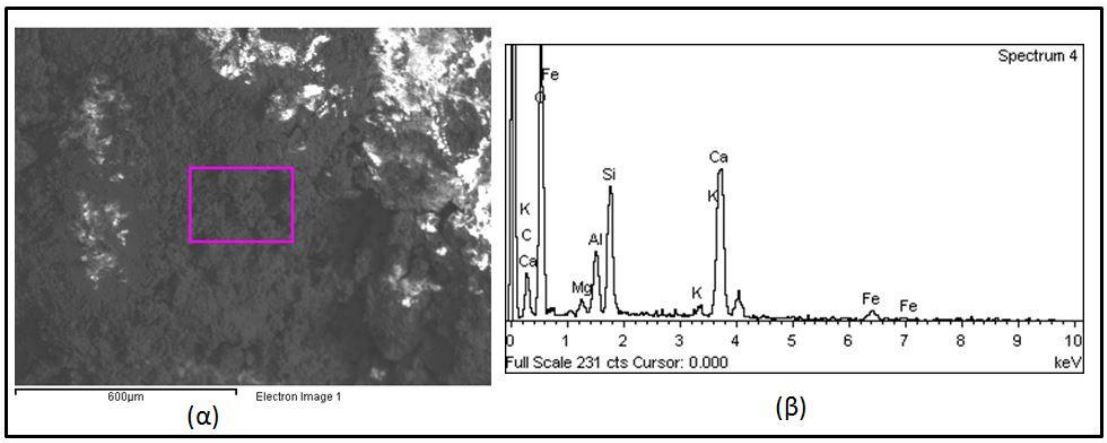


Διάγραμμα 10: Ενοποιημένα τα φάσματα FT-IR των δειγμάτων από τα χώματα Δ1, Δ2 & Δ3.

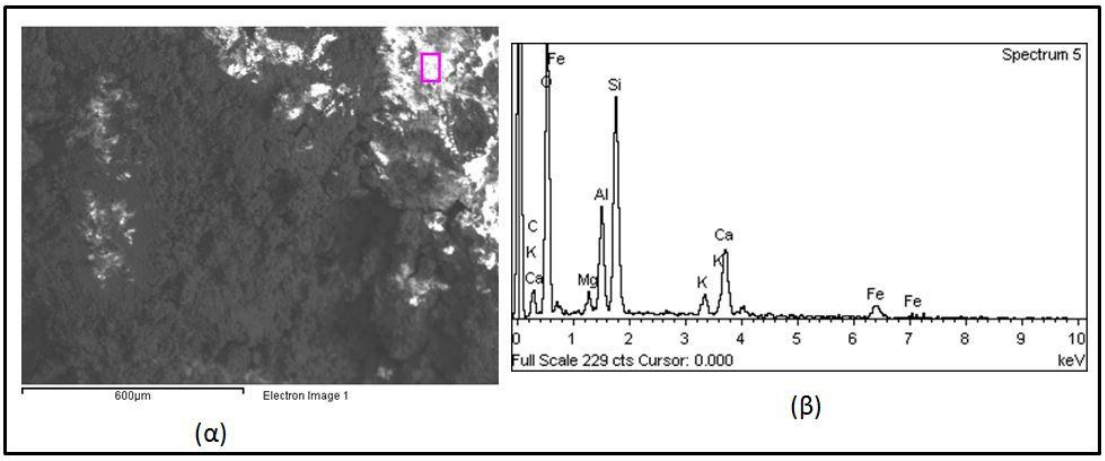
Με μια πρόχειρη ανάγνωση των φασμάτων FT-IR των δειγμάτων από τα χώματα Δ1, Δ2 & Δ3 παρατηρείται πως αυτά των χωμάτων Δ1 και Δ2 -που συλλέχθηκαν από την ευρύτερη περιοχή- ταυτίζονται και εμφανίζουν σχεδόν ίδιες περιοχές. Συγκρινόμενα ωστόσο με το φάσμα του δείγματος χώματος που συλλέχθηκε από την κρούστα χώματος του C1 παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές και δεν ταυτίζονται.

➢ Αποτελέσματα από την ανάλυση των δειγμάτων χώματος με SEM/EDS:

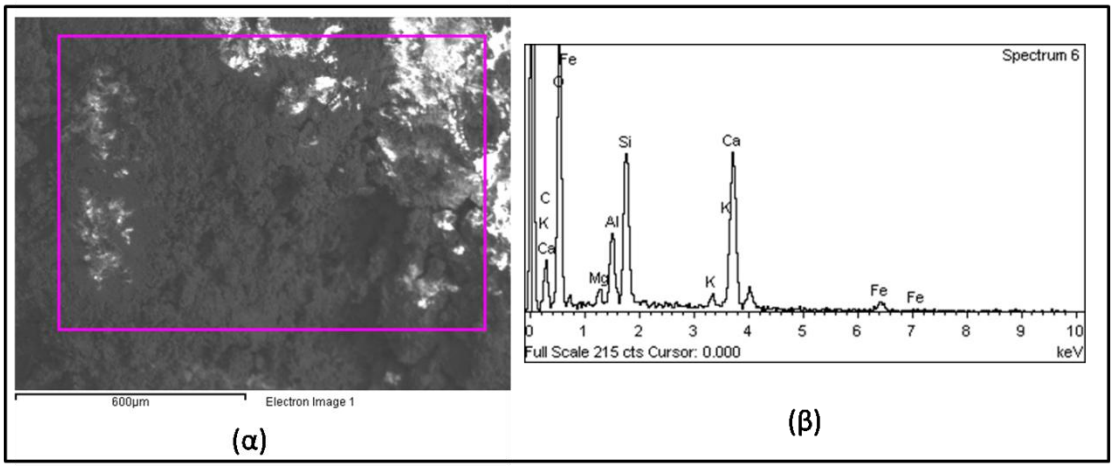
- Για τα δείγματα των Δ1 σαρώθηκαν 3 περιοχές: μια άσπρη, μια σκουρόχρωμη και μια συνολική (bulk).



Εικόνα 25: (α) εικόνα SEM της σκουρόχρωμης περιοχής του Δ1 (β) το φάσμα EDS της ανάλυσης SEM της ίδιας αυτής περιοχής του Δ1



Εικόνα 26: (α) εικόνα SEM της άσπρης περιοχής του Δ1 (β) το φάσμα EDS της ανάλυσης SEM της ίδιας αυτής περιοχής του Δ1

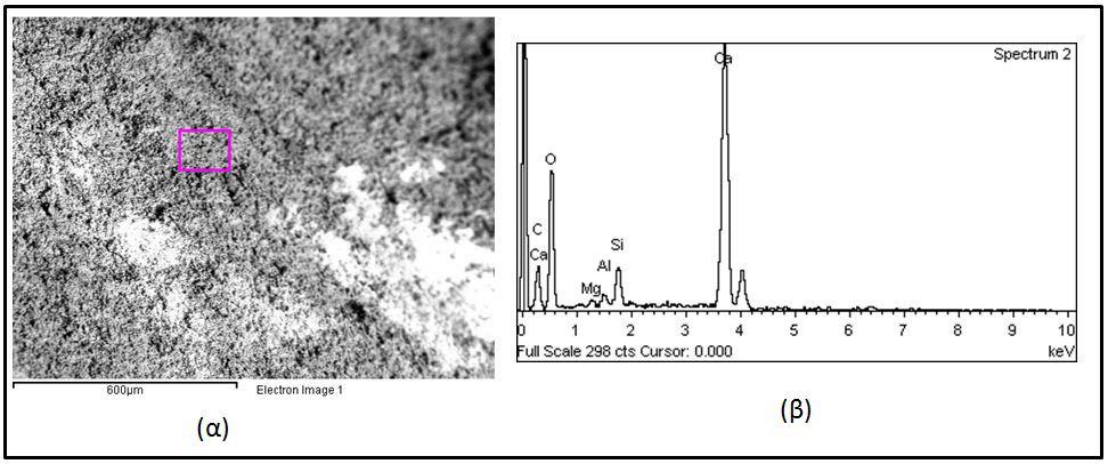


Εικόνα 27: (α)συνολική εικόνα SEM περιοχής του Δ1 (bulk) (β) το φάσμα EDS της ανάλυσης SEM της ίδιας αυτής περιοχής του Δ1

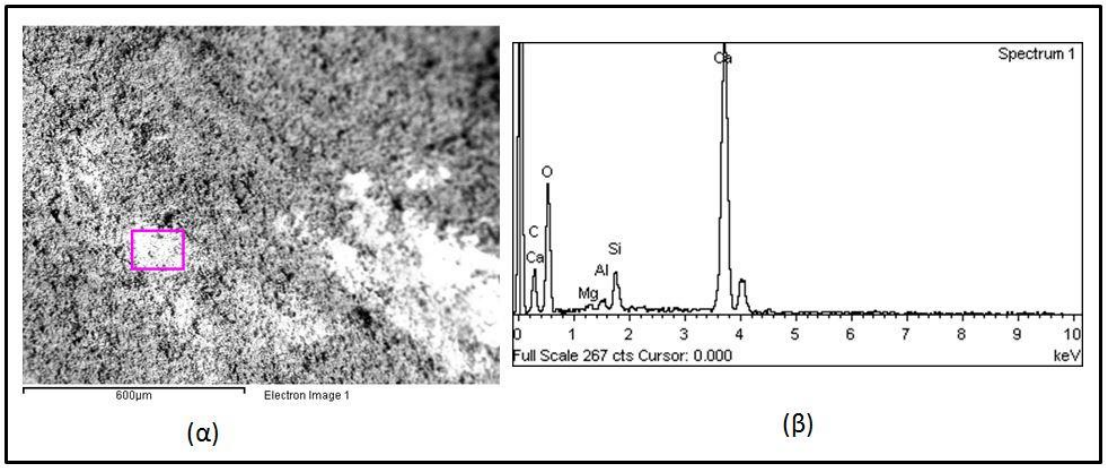
Πίνακας 15 : Αποτελέσματα EDS του δείγματος Δ1

Element	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
	Σκουρόχρωμη							
weight %	14,7	61,0	0,8	3,0	6,4	0,7	12,1	1,4
atomic %	21,3	66,3	0,6	1,9	4,0	0,3	5,2	0,4
	Άσπρη							
weight %	14,8	58,3	1,2	4,9	11,6	1,5	5,2	2,6
atomic %	21,5	63,6	0,8	3,2	7,2	0,7	2,3	0,8
	bulk							
weight %	17,0	58,5	0,8	3,4	7,2	0,7	10,9	1,6
atomic %	25,0	63,0	0,6	2,1	4,4	0,3	4,7	0,5

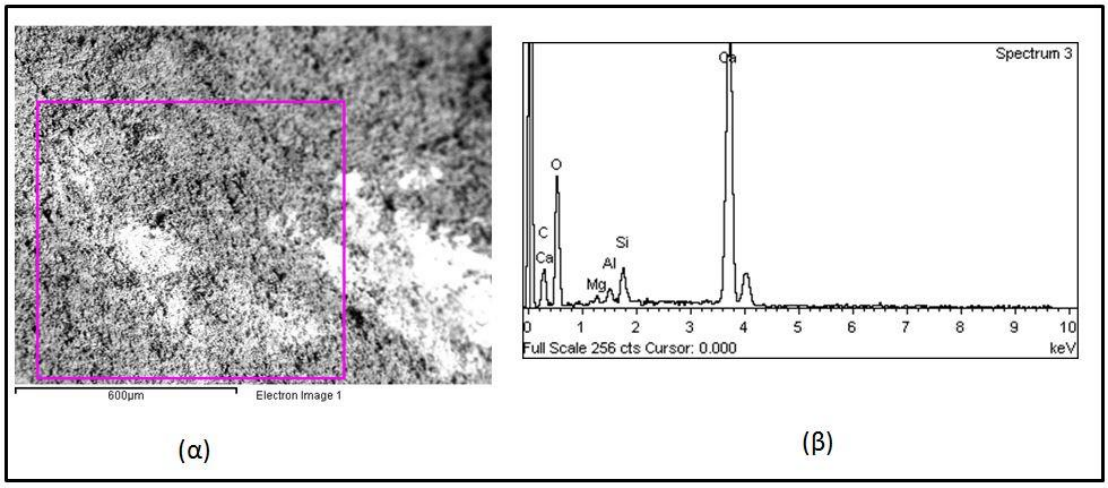
- Για τα δείγματα των Δ2 σαρώθηκαν επίσης 3 περιοχές: μια άσπρη, μια σκουρόχρωμη και μια συνολική (bulk).



Εικόνα 28: (α) εικόνα SEM της σκουρόχρωμης περιοχής του Δ2 (β) το φάσμα EDS της ανάλυσης SEM της ίδιας αυτής περιοχής του Δ2



Εικόνα 29: (α) εικόνα SEM της άσπρης περιοχής του Δ2 (β) το φάσμα EDS της ανάλυσης SEM της ίδιας αυτής περιοχής του Δ2



Εικόνα 30: (α) συνολική εικόνα SEM περιοχής του Δ2 (bulk) (β) το φάσμα EDS της ανάλυσης SEM της ίδιας αυτής περιοχής του Δ2

Πίνακας 16: Αποτελέσματα EDS του δείγματος Δ2

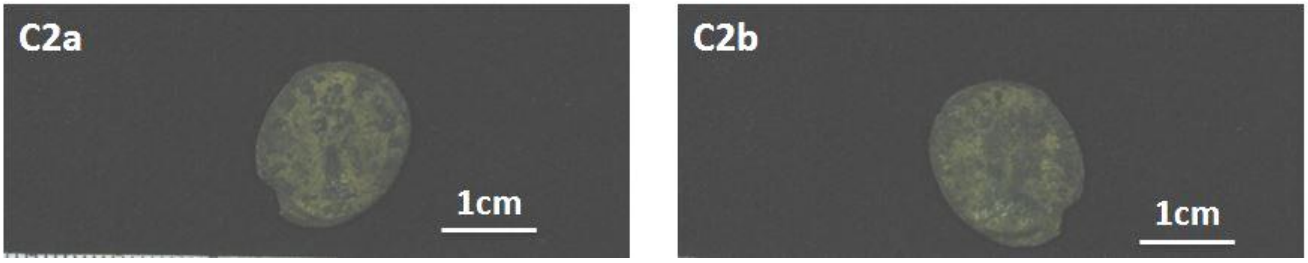
Element	C	O	Mg	Al	Si	Ca
	Σκουρόχρωμη					
weight %	11,6	58,8	0,4	0,5	2,3	26,1
atomic %	17,8	67,8	0,3	0,3	1,5	12,0
	Άσπρη					
weight %	11,3	57,3	0,4	0,6	2,2	28,0
atomic %	17,5	67,0	0,3	0,4	1,4	13,1
	bulk					
weight %	11,23	57,9	0,6	0,8	2,1	27,1
atomic %	17,41	67,4	0,5	0,6	1,4	12,6

Τα αποτελέσματα του SEM/EDS επιβεβαιώνουν τις μετρήσεις με το XRD πως πρόκειται για ασβεστικό χώμα με ίχνη από αργιλοπυριτικές ενώσεις. Αυτό δείχνει πως δεν πρόκειται για τα ίδια χώματα με αυτό που έχει δημιουργηθεί η κρούστα στα νομίσματα (αργιλοπυριτικό χώμα).

12.3 Αποτελέσματα μετά από τον καθαρισμό

Τα νομίσματα C1 και C2 παρέμειναν στο καθαριστικό διάλυμα 62 και 34 ώρες αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα ήταν το εξής:

Εικόνα 31: φωτογραφίες των δύο όψεων του νομίσματος C1 μετά από 62 ώρες παραμονής στο καθαριστικό διάλυμα.



Εικόνα 32: φωτογραφίες των δύο όψεων του νομίσματος C2 μετά από 34 ώρες παραμονής στο καθαριστικό διάλυμα.

Για τα 2 νομίσματα απαιτήθηκε διαφορετικός χρόνος παραμονής στο καθαριστικό διάλυμα (sodium sesquicarbonate) καθώς η συμπεριφορά τους αποδείχθηκε διαφορετική σε αυτό. Εν τέλει μετά την παραμονή τους στο καθαριστικό διάλυμα εμφανίστηκαν οι μορφές και τα γράμματα πάνω σε αυτά και έγινε μια προσπάθεια ώστε να αναγνωριστούν ποια νομίσματα είναι από βάσεις δεδομένων. Και τα 2 νομίσματα ανήκουν πιθανότατα στη ρωμαϊκή περίοδο και συγκεκριμένα στα χρόνια μετά το Μεγάλο Κωνσταντίνο.

Το νόμισμα C1 φαίνεται να είναι το: AE4 de Constantino II. VIRTVS AVGVSTI. (περίπου 340 μ.Χ.). Απεικονίζει τον αυτοκράτορα με στρατιωτική αμφίεση, να στέκεται όρθιος και να κοιτάζει μπροστά και δεξιά κρατώντας δόρυ και ασπίδα στην οποία στηρίζεται. [24]

Εικόνα 33: φωτογραφία του νομίσματος AE4 de Constantino II. VIRTVS AVGVSTI

Το νόμισμα C2 –στο οποίο ο καθαρισμός ήταν αποτελεσματικότερος και τα γράμματα ήταν πιο ευανάγνωστα- βρέθηκε ότι πρόκειται για το νόμισμα: AE4 de Teodora. PIETAS ROMANA. Trier. (περίπου 340 μ.Χ.). Απεικονίζει την Αυτοκράτειρα Θεοδώρα να στέκεται κρατώντας ένα παιδί στην αγκαλιά της. [25]

Εικόνα 34: φωτογραφία του νομίσματος AE4 de Teodora. PIETAS ROMANA

Στο νόμισμα C2 έγινε μετά τον καθαρισμό μία ανάλυση με SEM/EDS προκειμένου να διερευνηθεί η συμπεριφορά του μετάλλου, της πάτινας και της κρούστας χώματος μετά τη χρήση του καθαριστικού διαλύματος.

Πίνακας 17: Αποτελέσματα EDS του νομίσματος C2

Elements	C	O	Mg	Al	Si	Sn	Fe	Cu	Pb
% weight	6,9	22,1	0,2	0,3	7,2	3,5	0,4	49,8	6,1
% atomic	17,7	43,3	0,3	0,4	7,8	1,9	0,2	27,5	1,0

Το αποτέλεσμα του EDS επιβεβαιώνουν το οπτικό αποτέλεσμα, καθώς το μέταλλο έχει αποκαλυφθεί τα επίπεδα του χαλκού και του μολύβδου είναι αυξημένα ενώ αυτά του πυριτίου έχουν μειωθεί (αφού η κρούστα χώματος έχει απομακρυνθεί).

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

13.1 ΜΕΡΟΣ Α': Ηλεκτροχημική Μελέτη της διάβρωσης τριμερούς κράματος Cu-Sn-Pb στο χώμα – Η επίδραση της προσθήκης λιπασμάτων

Επιχειρήθηκε η προσομοίωση των ηλεκτροχημικών διαδικασιών που εμπλέκονται στη διάβρωση των χαλκών αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς κατά την παραμονή και εκθεσή τους σε εδάφη επιβαρυμένα από την εντατική χρήση λιπασμάτων.

Το τριμερές κράμα, που χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας για τις δοκιμές Tafel και τις ανοδικές πολώσεις που πραγματοποιηθηκαν είναι ένας χυτός μολυβδούχος μπρούντζος, χωρίς περαιτέρω επεξεργασίες ή ανόπτηση.

Τα εκτεταμένα φαινόμενα μακρο- και μικρο- διαφορισμού αποκαλύπτονται μέσω μεταλλογραφικών παρατηρήσεων μετά από χημική προσβολή. Μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών διηθημένων υδατικών διαλυμάτων χώματος τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρολύτες, το S2F2 κατατάσσεται ως το λιγότερο διαβρωτικό μέσο, ενώ το S2 (το διήθημα εδάφους χωρίς λιπάσματα) προκαλεί τον υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης στο κράμα. Οι πιο κρίσιμες παράμετροι για τη διαβρωτική συμπεριφορά του κράματος, σε μια ορισμένη συγκέντρωση, φαίνεται να είναι περισσότερο οι σχετικές κινητικότητες των φωσφορικών και νιτρικών ανιονικών ειδών, αντί του pH και της αγωγιμότητας, τα οποία δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά τις δύο λιπάσματα F1 και F2. Το τριμερές κράμα έχει παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά στον S1 και τον S2F1 ηλεκτρολύτη, όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τις καμπύλες Tafel.

Έτσι, το χώμα S1 θα μπορούσε πιθανώς να έχει λιπανθεί με ένα προϊόν με παρόμοια χημική σύνθεση με το F1 (πλούσιο σε νιτρικά άλατα) και η συγκέντρωση του μπορεί να εκτιμηθεί κάτω από 1% w/v.

Η επίδραση της αναλογίας N / P των δύο τύπων λιπασμάτων ερευνήθηκε από τη σύγκριση των υδατικών διαλυμάτων με F1 και F2 λίπασμα σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις (0,2, 1, 5 και 10% w/v). Το λίπασμα F1, με αυξημένη περιεκτικότητα σε νιτρικά άλατα, ενισχύει τη παθητικοποίηση του κράματος και ευνοεί τη συσσώρευση των αδιάλυτων προϊόντων διάβρωσης των φωσφορικών, ενώ τα νιτρικά ιόντα εξακολουθούν να μην μπορούν να καθιζάνουν ως προϊόντα διάβρωσης λόγω της υψηλής διαλυτότητας τους. Για τους δύο τύπους, οι μετρήσεις pH, αγωγιμότητας και του ρυθμού διάβρωσης υποδηλώνουν ότι πάνω από 1% w/v οι ηλεκτρολύτες γίνονται κορεσμένοι στα διαλυμένα ιόντα και υπό αυτές τις συνθήκες η χημική προσβολή ευνοείται έναντι της μεταφοράς φορτίου.

Κανένα από τα, σπάνια αναφερθέντα στη βιβλιογραφία, είδη νιτρικών και φωσφορικών εντοπίστηκαν ανάμεσα προϊόντα διάβρωσης που αναλύθηκαν μετά τις ποτενσιοδυναμικές σαρώσεις, επειδή τα προϊόντα που δημιουργήθηκαν κατά την έντονη διάλυση του κράματος δεν θα μπορούσαν να έχουν διατηρήσει μια σταθερή στοιχειομετρία και σε πολλές περιπτώσεις είναι άμορφα ή μερικώς κρυσταλλωμένα. Ωστόσο, η εξέλιξη των καταβυθισμένων ενώσεων βασίζεται στην ανάπτυξη, με επιταξία πάνω στις δενδριτικές δομές του μεταλλικού υποστρώματος.

13.2 ΜΕΡΟΣ Β': Η περίπτωση φυσικής διάβρωσης νομισμάτων σε χώμα καλλιεργούμενων περιοχών – Χαρακτηρισμός πριν και μετά από απόπειρα καθαρισμού

- Τα αποτελέσματα του SEM/EDS και XRD στα δείγματα χώματος Δ1 και Δ2 δείχνουν πως πρόκειται για ασβεστικό χώμα με ίχνη από αργιλοπυριτικές ενώσεις. Οι αντίστοιχες μετρήσεις στην κρούστα χώματος πάνω στα νομίσματα παρουσιάζουν προέλευση από αργιλοπυριτικό χώμα και επομένως δεν υπάρχει ταύτιση και δεν πρόκειται για τα ίδια χώματα.

- Παρατηρώντας το διάγραμμα με τις κανονικοποιημένες τιμές των ποσοστών χαλκού/μολύβδου στην τομή του νομίσματος προκύπτει ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μόλυβδο παρατηρείται στην αρχή του μεταλλικού

πυρήνα. Αυτό είναι ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα αφού το νόμισμα φαίνεται να έχει εξωτερική επιμετάλλωση με μόλυβδο. Το συμπέρασμα λοιπόν που προκύπτει είναι πως τα νομίσματα αυτά δεν αποτελούν περίπτωση Fourées μιας και αυτά εμφανίζουν πυρήνα από μόλυβδο. Μια πρόχειρη υπόθεση είναι πως η επιλογή της επιμολύβδωσης έγινε όχι για να προστεθεί βάρος ώστε να θεωρηθεί αυθεντικό το νόμισμα αλλά αυτή η τεχνοτροπία θα μπορούσε να έχει χρησιμοποιηθεί ώστε την περίοδο που κατασκευάστηκε – και διατηρούσε τη μεταλλική του λάμψη- να φαίνεται σαν επαργυρωμένο.

- Για τα 2 νομίσματα απαιτήθηκε διαφορετικός χρόνος παραμονής στο καθαριστικό διάλυμα καθώς η συμπεριφορά τους αποδείχθηκε διαφορετική σε αυτό. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό (sodium sesquicarbonate) αν και από τη βιβλιογραφία προορίζεται για καθαρισμό μπρούντζων εκτεθειμένων σε περιβάλλοντα πλούσια σε χλωριόντα, αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην περίπτωση αυτή.

- Μετά την παραμονή των νομισμάτων στο καθαριστικό διάλυμα έγινε προσπάθεια προέκυψε ότι και τα 2 νομίσματα ανήκουν πιθανότατα στη ρωμαϊκή περίοδο και συγκεκριμένα στα χρόνια μετά το Μεγάλο Κωνσταντίνο. Συγκεκριμένα το νόμισμα C1 εκτιμάται πως πρόκειται για το AE4 de Constantino II. VIRTVS AVGVSTI (το οποίο απεικονίζει τον αυτοκράτορα με στρατιωτική αμφίεση, να στέκεται όρθιος και να κοιτάζει μπροστά και δεξιά κρατώντας δόρυ και ασπίδα στην οποία στηρίζεται). Αντίστοιχα το νόμισμα C2 βρέθηκε ότι πρόκειται για το νόμισμα: AE4 de Teodora. PIETAS ROMANA. (το οποίο απεικονίζει την Αυτοκράτειρα Θεοδώρα να στέκεται κρατώντας ένα παιδί στην αγκαλιά της.)

- Το αποτέλεσμα του EDS στο καθαρισμένο νόμισμα C2 επιβεβαιώνουν το οπτικό αποτέλεσμα, καθώς το μέταλλο έχει αποκαλυφθεί τα επίπεδα του χαλκού και του μολύβδου είναι αυξημένα ενώ αυτά του πυριτίου έχουν μειωθεί (αφού η κρούστα χώματος έχει απομακρυνθεί).

Βιβλιογραφία

1. Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, «Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Β έκδοση, Εκδόσεις Συμεών», Αθήνα (2007)
2. D. A. Scott, «Copper and Bronze in Art- Corrosion, Colorants, Conservation», Getty Publications, California (2002)
3. W.D.Callister, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», Έκδοση 5η, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2008)
4. Ν. Θ. Σκουληκίδης, «Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (2000)
5. Γ.Χρυσουλάκης, Δ. Παντελής, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», Εκδ. Παπασωτηρίου (2008)
6. Κ.Σαμαρά, «Μελέτη της Πάτινας Αρχαίων Κραμάτων Χαλκού, Καθαρισμός και Συντήρηση», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2008)
7. L.Robbiola, J.M.Blengino, C.Fiaud, « Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archeological Cu_Sn Alloys », Corrosion Science\ Vol 39\ No 01\ pp 1972_1000\ 0887 (1998)
8. L.Robbiola, R.Portier, «A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy–patina–environment system», Journal of Cultural Heritage 7 (2006) 1–12
9. J.R.Myers, A.Cohen, «Conditions Contributing to Underground Copper Corrosion», AWWA Journal, (August 1984)
10. Tommesani L., Brunoro G., Garagnani G. L., Montanari R. and Volterri R., Revue d' Archeometrie, 21:131 (1997)
11. Remazeilles C. and Conforto E., Stud. Conserv., 53:110 (2008)
12. Romanoff, M., Underground Corrosion, Washington, D.C, National Bureau of Standards, 1957, circ. 479
13. A.G.Nord, E. Mattsson and K. Tronner, (2005), Factors Influencing the Long-term Corrosion of Bronze Artefacts in Soil

14. EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH - Applied Instruments Group (1982), Application Note CORR-1 'Basics of Corrosion Measurements', pp.1-12

15. EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH - Electrochemical Instruments Division (1987), Application Note CORR-4 'Electrochemistry and Corosion Overview and Techniques, pp.1-14.

16. Pierre R. Roberge, 'Handbook of Corrosion Engineering' (2000), McGraw-Hill, pp.524-554

17. Herodotus, Book II, Euterpe – Bubastis: ancient city name by Herodotus.

18. Greek Coinage (2007), The Collection of Alpha Bank, Athens.

19. M. Ghonein and M. Megahed, 'Treatment and conservation of a group of roman coins discovered in Tell Basta, Egypt', Proceedings of 4th Internatinal Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin, Cairo, 6-8 December 2009, Ed Angelo Ferrari.

20. C. E. King (1977), 'The alloy content of folles and imitations from the Woodeaton Hoard, X-ray microfluorescence analysis applied to archaeology, Vol.1, pp.86-100.

21. A. Deraisme, L. Beck, F.Pilon and J.N. Barrandon (2006), J.N. Barrandon, J.P. Callu and C. Brenot (1977), Archaeometry, Vol. 19, pp.173- 186.

22. http://www.forumancientcoins.com/dougsmith/fourreer1.html

23. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Φασματομετρικές Μέθοδοι», Β' έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (2008)

24. http://www.baldwin.co.uk/media/cms/auction-archive/auction-65/Auction%2065%20-%20part%202-%20Ancient%20+%20British%20Coins.pdf

25. http://www.persee.fr/web/revues/home/prescript/article/efr_0000-0000_1974_ant_22_1_1670