

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Παναγιώτα Βασιλείου**

Διπλωματική Εργασία

**‘Μελέτη Διάβρωσης Αργύρου και του Γαλβανικού
Καθαρισμού του’**

**Μικρόνη Σάρα-Ελίζαμπεθ
Ιούνιος 2012**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Α) ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<u>Κεφάλαιο Άργυρος</u>	6
1.1 Γενικά στοιχεία για τον Ag.....	6
1.2 Ιστορικά στοιχεία για τον Ag.....	8
1.3 Η χρήση του Ag σήμερα / Οικονομικά στοιχεία.....	10
<u>Κεφάλαιο 2-Διάβρωση</u>	12
2.1 Γενικά στοιχεία για την διάβρωση.....	12
2.1.1 Ορισμός Διάβρωσης.....	12
2.1.2 Οικονομικές Επιπτώσεις Διάβρωσης	12
2.2 Χημικές Αντιδράσεις.....	14
2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση.....	16
2.4 Η θεωρία των μικτών δυναμικών.....	17
2.5 Είδη Διάβρωσης.....	20
2.5.1. Είδη διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν.....	20
2.5.2. Είδη διάβρωσης ανάλογα με την Μορφή Εμφάνισης.....	21
<u>Κεφάλαιο 3-Προστασία των μετάλλων απο την διάβρωση</u>	26
3.1 Γενικά στοιχεία για την προστασία των μετάλλων απο την διάβρωση.....	26
3.1.1 Προκατεργασία της επιφάνειας.....	26
3.1.2 Επιψευδαργύρωση(ή γαλβανισμός).....	27
3.1.3 Η βαφή με Οργανικές Επικαλύψεις ή Χρώματα.....	28
3.2 Η Επιλογή των Μέτρων Προστασίας.....	28

<u>Κεφάλαιο 4-Μηχανισμοί διάβρωσης του αργύρου.....</u>	29
4.1 Γενικά στοιχεία για τους μηχανισμούς διάβρωσης του αργύρου.....	29
4.1.1 Θαλάσσιο περιβάλλον.....	29
4.1.2 Ατμόσφαιρα.....	30
<u>Κεφάλαιο 5-Αποθήκευση και Συντήρηση αργύρου.....</u>	31
5.1 Γενικά στοιχεία για την αποθήκευση και συντήρηση αργύρου.....	31
5.2 Μέθοδοι Αποθήκευσης αργύρου.....	32
<u>Κεφάλαιο 6-Μέθοδοι καθαρισμού αργύρου.....</u>	34
6.1 Απλοί μέθοδοι καθαρισμού	34
6.2 Εναλλακτικές μέθοδοι καθαρισμού.....	36
6.2.1. Γαλβανικός καθαρισμός.....	37
6.2.2. Ηλεκτρολυτική αναγωγή.....	38
6.2.3 Αλκαλική διθειονώδες επεξεργασία.....	47
6.2.4 Χημικός Καθαρισμός.....	48
6.2.5 Σταθεροποίηση και ενοποίηση(stabilization and consolidation).....	48
6.3 Βασικότερα στοιχεία για τις μεθόδους καθαρισμού αργύρου.....	49
<u>Κεφάλαιο 7-Θεωρητικό υπόβαθρο πειραματικού μέρους.....</u>	50
7.1 Ανακλαστικότητα μετάλλων-Μετρήσεις Gloss.....	50
7.2 Χρωματομετρία-Μετρήσεις χρώματος.....	51
7.3 Ανάλυση στο Φασματόμετρο Περίθλασης Ακτίνων X (XRD).....	52
7.4 Ανάλυση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	54

B) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<u>Κεφάλαιο 8-Γενικά στοιχεία για την πειραματική διαδικασία</u>	56
8.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας.....	56
8.2 Πειραματική διάταξη και υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.....	56
<u>Κεφάλαιο 9-Πειραματική διαδικασία</u>	59
9.1 ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ Na_2CO_3	59
9.1.1 Αρχικός καθαρισμός δοκιμίων (πριν την θείωση).....	59
9.1.2 Ετοιμασία του διαβρωτικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{S-S}$	60
9.1.3 Διάβρωση δοκιμίων αργύρου.....	60
9.1.4 Αρχικές μετρήσεις Gloss(ανακλαστικότητα).....	61
9.1.5 Ετοιμασία του διαλύματος καθαρισμού 10% Na_2CO_3	62
9.1.6 Δοκιμή καθαρισμού -Χημικές αντιδράσεις.....	62
9.1.7 Μετρήσεις.....	63
9.1.8 Αποτελέσματα πρώτης πειραματικής διαδικασίας- Καθαρισμός αργύρου σε διάλυμα Na_2CO_3	64
9.2 ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ NaHCO_3	67
9.2.1 Καθαρισμός δοκιμίων.....	67
9.2.2 Ζύγισμα δοκιμίων αργύρου.....	68
9.2.3 Ετοιμασία του διαβρωτικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{S-S}$	68
9.2.4 Διάβρωση Δοκιμίων αργύρου.....	68
9.2.5 Αρχικές μετρήσεις Gloss(ανακλαστικότητα).....	69
9.2.6 Αρχικές μετρήσεις χρώματος.....	70
9.2.7 Αποτελέσματα ανάλυσης στο Φασματόμετρο Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)	71

9.2.8 Αποτελέσματα ανάλυσης στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	73
9.2.9 Ετοιμασία του διαλύματος 10% NaHCO ₃	78
9.2.10 Μετρήσεις.....	78
9.2.11 Αποτελέσματα δεύτερης πειραματικής διαδικασίας- Καθαρισμός αργύρου σε διάλυμα NaHCO ₃	78
9.3 ΤΡΙΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ 7:1 Na₂CO₃:NaHCO₃.....	81
9.3.1 Προετοιμασία δοκιμίων.....	81
9.3.2 Ετοιμασία του διαλύματος 10% - 7:1 Na ₂ CO ₃ : NaHCO ₃	81
9.3.3 Μετρήσεις.....	81
9.3.4 Αποτελέσματα τρίτης πειραματικής διαδικασίας- Καθαρισμός αργύρου σε διάλυμα 7:1 Na ₂ CO ₃ : NaHCO ₃	82
9.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων-παρατηρήσεις.....	90
9.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	93

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό τη μελέτη του φαινομένου της αμαύρωσης αργύρου παρουσία θείου η οποία πραγματοποιείται με εμβάπτιση δοκιμίων αργύρου σε θερμό υδατικό διάλυμα Na_2S -S καθώς και του μετέπειτα γαλβανικού καθαρισμού των δοκιμίων με χρήση επιφάνειας αλουμινίου 10:1 (Al/Ag) cm^2 και θερμαινόμενου διαλύματος 10% Na_2CO_3 στην πρώτη, 10% NaHCO_3 στην δεύτερη και διάλυμα 10% αναλογίας 7:1 Na_2CO_3 - NaHCO_3 στην τρίτη σειρά πειραμάτων. Μετρήθηκε και αναλύθηκε ο χρόνος παραμονής των δοκιμίων αργύρου στο εκάστοτε καθαριστικό διάλυμα σε σχέση με την ανακλαστικότητα και το χρώμα της επιφάνειας τους και εγινέ σύγκριση των αποτελεσμάτων των μεθόδων. Επίσης περιλαμβάνονται αναφορές σε θέματα που αφορούν την διάβρωση του αργύρου, τις μεθόδους προστασίας που χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό της καθώς και χρήσιμα και απαραίτητα στοιχεία για το θεωρητικό υπόβαθρο του πειραματικού μέρους που ακολουθεί.

A) ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1-Αργυρος

1.1 Γενικά στοιχεία για τον Ag

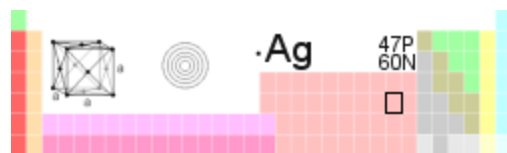
Χρησιμοποιούμε πιο συχνά την λέξη άργυρος, η οποία προέρχεται από την έκφραση «άσημος άργυρος», που σημαίνει άργυρος χωρίς σήμανση. Ως προς την ετυμολογία της λέξης άργυρος, αυτή προέρχεται από την λέξη "αργός" της αρχαίας ελληνικής γλώσσας που είχε την σημασία "λαμπέρως". Από την λέξη άργυρος προήλθε η λατινική λέξη *argentum* (γι' αυτό και το χημικό σύμβολο Ag), και από αυτήν οι αντίστοιχη λέξη σε πολλές ευρωπαϊκές γλώσσες.

Το Αγγλικό όνομα *silver*, για παράδειγμα προέρχεται από την παλαιά Αγγλική λέξη *seolfor* - «silver», η οποία την σειρά της προέρχεται από την λέξη των Ακκαδών *sarapu* - «καθαρίζω ή τήκω».

Ο άργυρος είναι μεταξύ των μετάλλων ο καλύτερος αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού (το μεγαλύτερο κόστος του και η τάση του να θαμπώνει έχουν αποτρέψει την ευρεία χρήση του στη θέση του χαλκού ως αγωγού του ηλεκτρισμού). Το ειδικό του βάρος είναι 10,49 gr/cm^3 , το χρώμα του αργυρόλευκο (το οποίο θαμπώνει και μαυρίζει). Είναι αδιαφανές με μεταλλική, αμβλεία λάμψη, σκληρότητα 2,5-3 και ειδικό βάρος: 9,2 -12. Το 90% των κοιτασμάτων Ag στον κόσμο είναι υδροθερμικής προέλευσης (επιθερμικά), φιλοξενούνται δηλαδή μέσα σε φλέβες οι οποίες διασχίζουν ηφαιστιογενή πετρώματα τριτογενούς ηλικίας. Επιπλέον, ο άργυρος είναι πολύ όλκιμος και ελατός (ελάχιστα σκληρότερος από τον χρυσό). Μπορούμε να τον κάνουμε λεπτότατα φύλλα πάχους ως 0,00025 mm ,ενώ

απο ένα μόνο γραμμάριο αργύρου μπορούμε να κατασκευάσουμε σύρμα μήκους 2000 m.

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



Όταν γυαλιστεί, πέρα από έντονη μεταλλική λάμψη εμφανίζει και την μεγαλύτερη επιφανειακή αντανάκλαστικότητα από όλα τα μέταλλα, γι' αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή καθρεπτών. Δεν οξειδώνεται πολύ κατά την επαφή του με τον αέρα και το νερό, παρά μόνον εμφανίζεται μία επιφανειακή οξείδωση, λόγω της δημιουργίας ενός λεπτού στρώματος θειούχου αργύρου, Ag_2S . Η οξείδωση αυτή δημιουργείται όταν ο άργυρος έρχεται σε επαφή με το θείο (π.χ. SO_2) που υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα. Άπο το στρώμα αυτό, μπορούμε με σύγχρονες μεθόδους να συμπεράνουμε στοιχεία για την χρονολογική προέλευση ιστορικών ευρημάτων.¹



‘Κρύσταλλοι αυτοφυούς αργύρου’



‘ράβδοι αργύρου’

¹ -<http://www.jewelpedia.com>

1.2 Ιστορικά στοιχεία για τον Ag

Είναι γνωστό ότι από αρχαιοτάτων χρόνων, το άργυρος, λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων του, χρησιμοποιούνταν στην κατασκευή νομισμάτων για τις πρώτες οικονομικές συναλλαγές αλλά και στην κατασκευή κοσμημάτων, όπλων η τεχνημάτων για τελετουργική ή καθημερινή χρήση. Είναι ένα από τα 7 γνώστα από την προϊστορία μέταλλα μαζί με τον χρυσό, τον χαλκό, τον υδράργυρο, τον κασσίτερο, τον σίδηρο και τον μόλυβδο. Τα παλαιότερα ασημένια τεχνουργήματα χρονολογούνται στην εποχή των αρχαίων Σουμέριων, περίπου το 4000 π. Χ.

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



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



Υπάρχει επιπλέον αναφορά στην Παλαιά Διαθήκη 23. 16 ότι ο Αβραάμ πλήρωσε τον ντόπιο Χιττίτη αρχηγό σε άργυρο, για να μπορέσει να θάψει την οικογένειά του. (περίπου 2000 π. Χ.)

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



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

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

Παρόλα αυτά, ο άργυρος έχει χρησιμοποιηθεί ιστορικά και στην παραγωγή φαρμάκων. Από την εποχή του Ιπποκράτη, μέχρι τα μέσα του προηγούμενου αιώνα και την ανακάλυψη των αντιβιοτικών, ένα σημαντικό μέρος των φαρμάκων που παρασκεύαζαν οι άνθρωποι είχε ως βάση άλατα ή οξειδία αργύρου. Μεγάλες θεραπευτικές ιδιότητες αποδίδονται στο «νερό αργύρου» το οποίο, όπως διαπιστώθηκε αργότερα, είχε βακτηριοκτόνες ιδιότητες.²

² <http://www.jewelpedia.com>

<http://www.saonl.gr> Σύλλογος Αργυροχρυσοχόων Ωρολογοποιών
-Εργασία “SILVER” από Venice Gouda

1.3 Η χρήση του Ag σήμερα / Οικονομικά στοιχεία

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

Το μεγαλύτερο μέρος του αργύρου παράγεται στο Περού και στο Μεξικό. Για την παραγωγή κοσμημάτων δεν χρησιμοποιείται καθαρός άργυρος, αλλά κράματα που έχουν βελτιωμένες ιδιότητες. Το πιο συνηθισμένο είναι το κράμα sterling silver που περιέχει 925 μέρη καθαρού αργύρου, στα χίλια μέρη κράματος.

Ειδικότερα, πολλά κοιτάσματα υπάρχουν στις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά - στην Αριζόνα (όπου έχουν βρεθεί μάζες αργύρου βάρους μέχρι 1, 35 τόννους ή 1, 5 βραχείς τόννοι), Νεβάδα, Μίτσιγκαν, Αλάσκα καθώς και στο Οντάριο, Βρετανική Κολομβία, Βορειοδυτικό Διαμέρισμα (περιοχή της λίμνης Great Bear). Το Μεξικό αποτελεί χώρα μεγάλης παραγωγής αργύρου από τον 16ο αιώνα με τα φημισμένα κοιτάσματα των περιοχών Guanajuato, El Oro και Batorilas. Άργυρος εξορύσσεται στην Χιλή, την Βολιβία και το Περού, όπου εξόρυξη αργύρου από τα καλύτερα γνωστά κοιτάσματα του Cerro de Pasco γίνεται από τον 17ο αιώνα. Άλλες σημαντικές εμφανίσεις αργύρου βρίσκονται στην Αυστραλία, Ιαπωνία, Ρωσία (όρη Altai) και το Καζακστάν. Πριν από την ανακάλυψη της Αμερικής, σπουδαία ήταν τα Ευρωπαϊκά κοιτάσματα αργύρου.

Γνωστές εμφανίσεις στην Ευρώπη βρίσκονται στις περιοχές Schneeberg (συσσωματώματα αυτοφύους αργύρου μήκους μέχρι 40 εκ.), Freiberg, Mansfeld, St. Andreasberg και Wittichen της Γερμανίας. Στην Δημοκρατία της Τσεχίας γνωστές περιοχές με άργυρο είναι οι Jihlava, Kutna Hora, Jachymov, Pribram, ενώ στη Σλοβακία γνωστή περιοχή είναι η Banska SiJavnica. Στη Νορβηγία η περιοχή Kongsberg έχει δώσει μάζες αργύρου μέχρι 100 κιλά. Άργυρος εξορύσσεται επίσης στην Σουηδία (περιοχή Sala) και Γαλλία (Sainte-Marie-aux-Mines).

Παράλληλα, για την βιομηχανία κατασκευής κοσμημάτων, διακοσμητικών αντικειμένων και για επαργύρωση, συχνά δημιουργούνται κράματα με Cu και Au. χρησιμοποιείται για να κατασκευασθούν στολίδια, κοσμήματα, σκεύη τραπεζιού, μαχαιροπίρουνα (εξ' ου και ο όρος *ασημικά*), και νομίσματα. Σήμερα, ο άργυρος χρησιμοποιείται επίσης σε ηλεκτρικές επαφές και αγωγούς, σε καθρέπτες και στην κατάλυση χημικών αντιδράσεων. Οι ενώσεις χρησιμοποιούνται στο φωτογραφικό φιλμ και το αραιό διάλυμα νιτρικού αργύρου, ενώ άλλες ενώσεις του αργύρου χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά και μικροβιοκτόνα. Παρότι πολλές ιατρικές αντιμικροβιακές χρήσεις του αργύρου έχουν αντικατασταθεί από αντιβιοτικά, η περαιτέρω έρευνα για κλινικές προοπτικές συνεχίζεται.

Τα αποθέματα του αργύρου που υπάρχουν αυτή τη στιγμή σε θησαυροφυλάκια, σπίτια κ. λ. π. είναι 5 δισεκατομμύρια ουγκιές, ενώ τα αποθέματα που υπάρχουν κάτω από το έδαφος σύμφωνα με την Γεωλογική Υπηρεσία των Η.Π.Α. (USGS) είναι 12. 8 εκ. ουγκιές. Το εντυπωσιακό είναι πως με βάση τους σημερινούς ρυθμούς εξόρυξης τα αποθέματα αυτά θα εξαντληθούν σε μόλις 16 χρόνια. Ένας βασικός λόγος γι' αυτό είναι ότι, η ζήτηση του αργύρου από την βιομηχανία παραμένει πολύ ισχυρή, και ανέρχεται σε 600 εκ. ουγκιές ετησίως.

Τις προηγούμενες δεκαετίες η βασική βιομηχανική εφαρμογή του αργύρου ήταν οι φωτογραφικές και ακτινογραφικές πλάκες, οι οποίες στην πράξη καταργήθηκαν. Όμως προέκυψαν εν τω μεταξύ άλλες εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές όπως οι τηλεοράσεις LCD και τα κινητά τηλέφωνα. ο άργυρος, όπως προείπαμε έχει την καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από τα άλλα μέταλλα, οπότε έχει την μεγαλύτερη αξιοπιστία σε ευαίσθητα ηλεκτρικά όργανα και ηλεκτρονικά κυκλώματα. Τα σύγχρονα όπλα επίσης έχουν μεγάλες απαιτήσεις σε άργυρος. Για παράδειγμα τα ηλεκτρονικά συστήματα που περιέχει μία ναυτική торпύλη απαιτούν την απίστευτη ποσότητα 4.161 ουγκιές ασημιού. Είναι αυτονόητο ότι πολλές από αυτές τις εφαρμογές έχουν τον χαρακτήρα του ανελαστικού, που σημαίνει πως για παράδειγμα ο στρατός θα πληρώσει ο άργυρος σε οποιαδήποτε τιμή προκειμένου να αγοράσει τα όπλα που χρειάζεται.

Οι εφαρμογές του αργύρου είναι συνεχώς διευρυνόμενες. Άργυρος υπάρχει σε διακόπτες και κυκλώματα οικιακών συσκευών (φούρνοι μικροκυμάτων, κλιματιστικά). Χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική, στους τηλεπικοινωνιακούς δορυφόρους και τα διαστημόπλοια. Χρησιμοποιείται στην ιατρική για την αντιμικροβιακή του δράση, γνωστή από αιώνες, αλλά και στην προσθετική χειρουργική. Στην αυτοκινητοβιομηχανία χρησιμοποιείται για πολλούς διακόπτες στα αυτοκίνητα. Και βέβαια μία σημαντική ποσότητα του παραγόμενου αργύρου διοχετεύεται στη βιομηχανία κοσμημάτων, ασημένιων σκευών και νομισμάτων για συναλλαγές, για συλλογές ή για αποθησαυτισμό.

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

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



Οι προβλέψεις που δημοσιεύονται κάνουν λόγο στις περισσότερες περιπτώσεις για άνοδο της τιμής του αργύρου (και του χρυσού) ίσως και διπλασιασμό της μέχρι το τέλος του 2011.

Η τιμή του, αυτή την περίοδο κυμαίνεται γύρω στα 669, 22 €/kg.³

Κεφάλαιο 2-Διάβρωση

2.1 Γενικά στοιχεία για την διάβρωση

Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη ηλεκτροχημική ή χημική αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων ή κραμάτων, η οποία οδηγεί σε απώλεια υλικού. Η διάβρωση οφείλεται στις ηλεκτροχημικές ή χημικές αντιδράσεις του μετάλλου ή του κράματος με το περιβάλλον στο οποίο πρόκειται να λειτουργήσει. Το περιβάλλον μπορεί να είναι φυσικό π. χ. θάλασσα, ύπαιθρος ή τεχνητό π. χ. εργαστηριακοί ή βιομηχανικοί χώροι.

2.1.1 Ορισμός Διάβρωσης

Έχουν διατυπωθεί κατά καιρούς διάφοροι ορισμοί της διάβρωσης, από διάφορους οργανισμούς, οι οποίοι δεν είναι κατ'ανάγκη ταυτιζόμενοι μεταξύ τους.

Ο ορισμός της διάβρωσης κατα ISO όπως δίνεται από το ISO 8084 του 1986 είναι ο παρακάτω.

«Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του. »

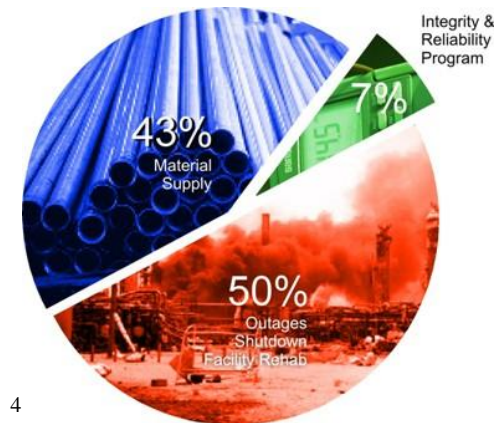
Ένας απο τους πληρέστερους είναι αυτός ο οποίος προέκυψε από συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδριών κατα τον οποίο,

«Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ'επέκταση εκβεβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατ'επέκταση χημικής, κατ'επέκταση μηχανικής, κατ'επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού. »

2.1.2 Οικονομικές Επιπτώσεις Διάβρωσης

Η διάβρωση είναι ένα καταστροφικό φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα μέταλλα και η αποτίμηση των καταστροφών από την διάβρωση είναι, δυστυχώς, πολύ μεγάλη.

³ <http://www.saonl.gr>
www.iraj.gr -<http://www.jewelpedia.com>



4

Το κόστος της διάβρωσης στις Ηνωμένες Πολιτείες και σε άλλες βιομηχανικές χώρες εκτιμήθηκε ότι είναι της τάξης του 4% του ολικού εθνικού προϊόντος. Το κόστος αυτό αντιπροσωπεύει το κόστος αντικατάστασης των κατασκευών ή τμημάτων αυτών, καθώς και το κόστος της μεθόδου προστασίας από την διάβρωση. Οι άμεσες επιπτώσεις, όπως οι παραπάνω, είναι σχετικά εύκολο να υπολογιστούν, σε αντίθεση με τις έμμεσες, οι οποίες περιλαμβάνουν το κόστος του κλεισίματος της επιχείρησης, της απώλειας υλικού ή της αποτελεσματικότητάς του και της μόλυνσης. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις η εξόρυξη μετάλλων που χρησιμοποιούνται για προστασία στην διάβρωση είναι δύσκολη ή ακριβή. Ακόμη πολλές φορές λόγω τοποθεσίας των κύριων πηγών τους(π. χ. Χώρες όπως η Νότια Αφρική ή η Σοβιετική Ένωση) δημιουργείται ανησυχία στις δυτικές χώρες σχετικά με την διανομή των μετάλλων αυτών.

Σύμφωνα με μια μελέτη του Federal Highway Administration των Η. Π. Α. που έχει τον τίτλο “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States” και εκδόθηκε το 2002, έδειξε ότι το άμεσο κόστος σχετικά με την διάβρωση των μετάλλων αφορά σχεδόν όλους τους βιομηχανικούς τομείς. Επίσης εκτίμησε ότι για το έτος 1998, το συνολικό άμεσο κόστος λόγω της διάβρωσης στις Η. Π. Α. ανέρχεται στο ποσό των \$ 276 εκατομμυρίων.

⁴ integrityengineering. wordpress.com “Corrosionomic:Economic Perspective of Iron Rusts and Scales”



«Διάβρωση σε Θαλασσιο Φράγμα στην Αλάσκα»⁵

Δεν υπάρχει μέταλλο ή κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές. Για τον λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στην φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στην φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητές τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπο την μορφή ενώσεων(οξειδία, θειούχα, θειικά, ανθρακικά και χλωριούχα άλατα)και αποτελούν τα ορυκτά. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή(αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών.

2.2 Χημικές Αντιδράσεις

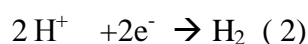
Η ηλεκτρολυτική διάβρωση αποτελείται απο δυο τμηματικές διαδικασίες, μία ανοδική (οξείδωση) και μία καθοδική(αναγωγή) αντίδραση. Απουσία εξωτερικής τάσης, ο ρυθμός διάβρωσης της ανοδικής είναι ίσος με αυτόν της καθοδικής αντίδρασης και υπάρχει ροή εξωτερικού ηλεκτρικού ρεύματος. Η απώλεια της ποσότητας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



⁵ -wsdot. wa. gov “Washington State Department of Transportation”

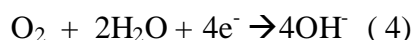
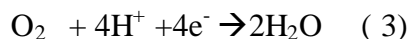
Η παραπάνω αντίδραση αναπαριστά την οξείδωση του μετάλλου (M) από την ουδέτερη κατάστασή του, σε μια οξειδωμένη της μορφής M^{n+} με ταυτόχρονη αποβολή n moles ηλεκτρονίων (ne^-). Η ανοδική αντίδραση μπορεί να εκδηλωθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια ενός μετάλλου ή τοπικά σε μια συγκεκριμένη περιοχή. Αν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

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



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

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



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

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

ανεπιθύμητο φαινόμενο, είναι βασικές σε πολλές εφαρμογές, όπως για την αποθήκευση και παραγωγή ενέργειας.⁶

2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση

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

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

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

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

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

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

⁶ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Θ. Σκουλικίδης-Π. Βασιλείου

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

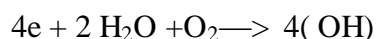
- Τα διαφεύγοντα ρεύματα. Έχει παρατηρηθεί ότι η ύπαρξη διαφυγόντων ρευμάτων αυξάνει γενικά την διάβρωση. Καταρχήν το συνεχές ρεύμα προκαλεί αύξηση της διάβρωσης ενώ το εναλλασσόμενο όχι. Όμως συχνά τα προϊόντα της διάβρωσης είναι ημιαγωγοί και προκαλούν μερική ανόρθωση του ρεύματος με συνέπεια την αύξηση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

2.4 Η θεωρία των μικτών δυναμικών

Η θεωρία των μικτών δυναμικών δίνει μία εξήγηση της διάβρωσης των μετάλλων ή κραμάτων με ένα παραστατικό τρόπο. Η όλη διαδικασία εμφανίζεται στο σχήμα 1. Σύμφωνα με την θεωρία αυτή ένα τμήμα της επιφάνειας του μετάλλου ή κράματος λειτουργεί ως άνοδος ενώ ένα άλλο τμήμα λειτουργεί ως κάθοδος. Αν εξετάσουμε την διάβρωση του χάλυβα, ή δράση στην άνοδο θα είναι η ανοδική διάλυση του σιδήρου:

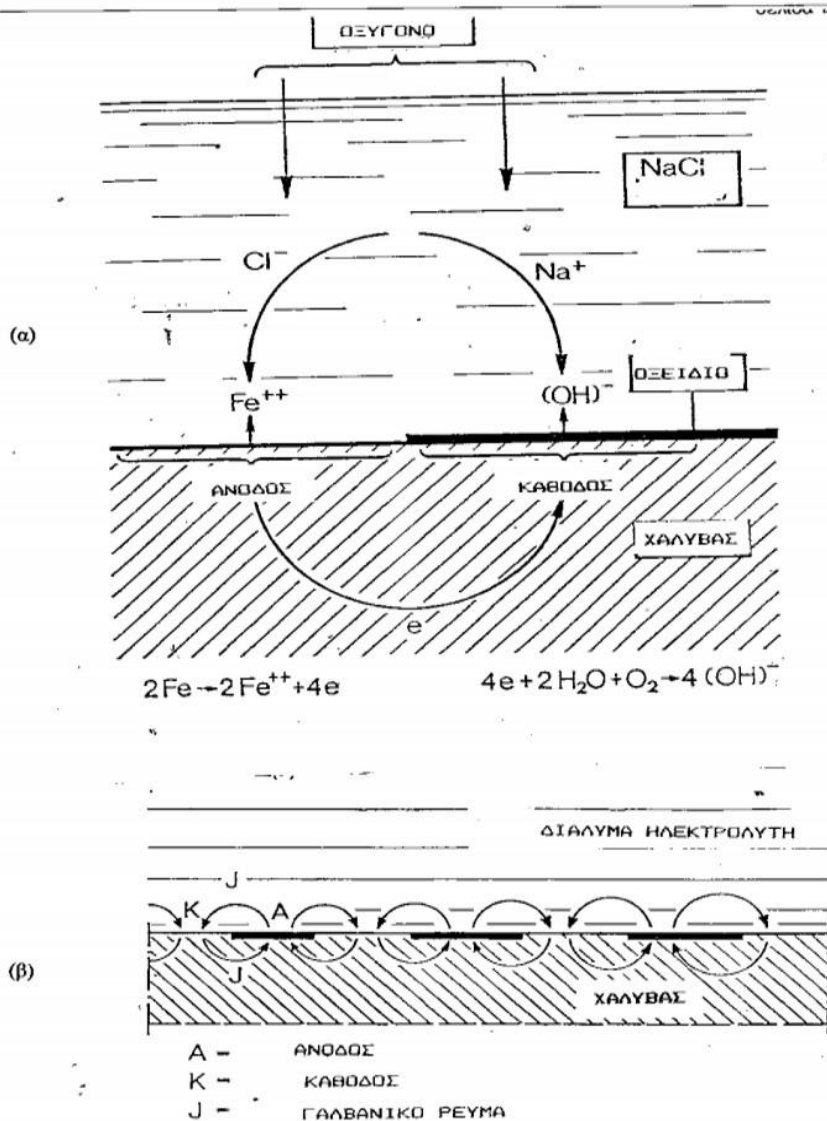


Σε μία διπλανή περιοχή, η οποία συμπεριφέρεται σαν κάθοδος το οξυγόνο, που προέρχεται από την διάχυση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας, μετατρέπεται σε υδροξύλιο κατά την αντίδραση:



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

Φυσικά στην επιφάνεια ενός χαλυβδόφυλλου δεν υπάρχει μόνο μία άνοδος και μία κάθοδος αλλά πολλές, όπως δείχνει το σχήμα 1β.

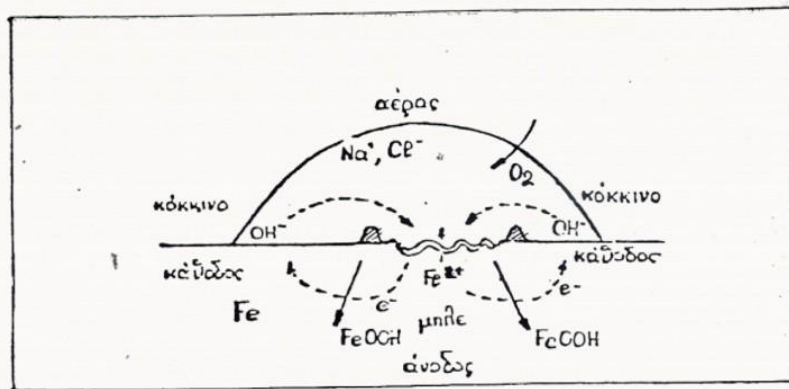


Σχήμα 1 Η διάβρωση του χάλυβα σύμφωνα με την θεωρία των μικτών δυναμικών.

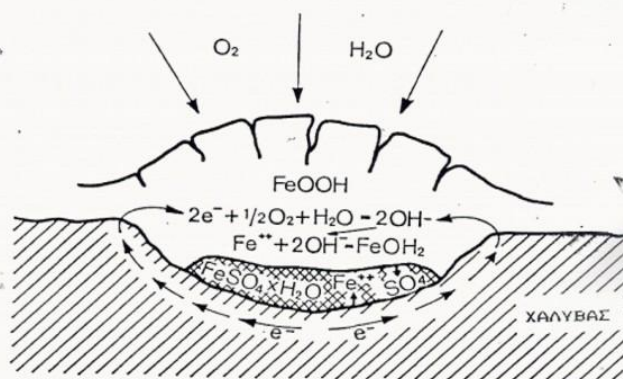
Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται όπου υπάρχει υγρό διαβρωτικό περιβάλλον, ακόμη και σε μία σταγόνα θαλασσινού νερού πάνω στην επιφάνεια χάλυβα όπως δείχνει το σχήμα 2 ή κάτω από την σκουριά στην περίπτωση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης όπως δείχνει το σχήμα 3. Στο σχήμα 2 στην σταγόνα του θαλασσινού νερού έχει προστεθεί δείκτης φαινολοφθαλείνη, η οποία με το ερυθρό της χρώμα δείχνει τον σχηματισμό υδροξυλίων και σιδηροκυανιούχο κάλιο του οποίου ο γαλάζιος χρωματισμός δείχνει την διάλυση του σιδήρου και κατά συνέπεια τον σχηματισμό ιόντων σιδήρου. Μετά την πάροδο μικρού χρόνου από την εναπόθεση της σταγόνας στην επιφάνεια του χαλυβδόφυλλου αρχίζει το εσωτερικό τμήμα της σταγόνας να χρωματίζεται μπλε ενώ το εξωτερικό κόκκινο. Αυτό εξηγείται με την διάλυση του σιδήρου στο εσωτερικό της σταγόνας ενώ στο εξωτερικό τμήμα της σταγόνας επέρχεται κόκκινη χρώση λόγω του σχηματισμού του υδροξυλίου. Στο εσωτερικό του χαλυβδόφυλλου υπάρχει μετατόπιση ηλεκτρονίων από την άνοδο

(κέντρο της σταγόνας) στην κάθοδο (περιφέρεια της σταγόνας). Η όλη διαδικασία επεξηγείτε πλήρως από την θεωρία των μικτών δυναμικών.

Στο σχήμα 3 εικονίζεται η διαδικασία διάβρωσης στην περιοχή κάτω από μία ήδη σχηματισμένη ποσότητα σκουριάς. Στον πυθμένα της σκουριάς, μέσα στους πόρους υπάρχει ποσότητα νερού (από τις ώρες χαμηλής θερμοκρασίας της ημέρας) έστω και εάν η σχετική υγρασία είναι χαμηλή. Στον πυθμένα ο σίδηρος διαλύεται ανοδικά ενώ στην περιφέρεια της κοιλότητας σχηματίζονται υδροξύλια. Η παρουσία θεικών ιόντων, από τον ρύπο του διοξειδίου του θείου, διευκολύνει την ανοδική διάλυση με σχηματισμό θεικού σιδήρου ως ενδιάμεσο προϊόν. Στην συνέχεια σχηματίζεται υδροξείδιο του σιδήρου ($Fe(OH)_2$), υδροξύ οξειδίο του σιδήρου ($FeOOH$) και τελικά οξειδίο του σιδήρου. Η διαδικασία της διάβρωσης συνοδεύεται με μετακίνηση ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο.



Σχήμα 2. Η διάβρωση του χάλυβα σε μία σταγόνα διαλύματος NaCl. (δείκτης FerroxyI)



Σχήμα 3 Η ατμοσφαιρική διάβρωση του χάλυβα κάτω από ήδη σχηματισμένη σκουριά.

Η ύπαρξη ανόδου-καθόδου δημιουργεί ένα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου που συχνά αποκαλείται δυναμικό διάβρωσης. Η ύπαρξη του δυναμικού αυτού, που στην ουσία είναι η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης δίνει σε αυτήν τον ηλεκτροχημικό

χαρακτήρα και υποδεικνύει τρόπους προστασίας όπως η καθοδική προστασία. Ακόμη πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι η διάβρωση ενός ατόμου σιδήρου συνοδεύεται από μετακίνηση δύο ηλεκτρονίων. Επομένως το ποσόν της σχηματιζόμενης σκουριάς και η ποσότητα των ηλεκτρονίων δηλαδή το ηλεκτρικό φορτίο αποτελούν ευθέως ανάλογα μεγέθη. Εάν διαιρέσουμε με τον χρόνο προκύπτει ότι η ποσότητα των προϊόντων διάβρωσης προς τον χρόνο που σχηματίστηκαν είναι ανάλογο μέγεθος με το φορτίο δια του χρόνου δηλαδή την ένταση του ρεύματος του γαλβανικού στοιχείου. Όλα αυτά εκφράζονται με τον γνωστό νόμο του Faraday. Σύμφωνα με αυτόν το ποσόν της σχηματιζόμενης σκουριάς σε γραμμάρια β είναι ίσον με :

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

όπου I= ένταση του ρεύματος

M= μοριακό βάρος προϊόντος διάβρωσης

n = αριθμός ανταλλασσομένων ηλεκτρονίων

F= η σταθερά του Faraday.

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

$$V = I \cdot R$$

Επομένως η ένταση του ρεύματος θα είναι μεγαλύτερη όσο το δυναμικό είναι μεγαλύτερο. Αντίθετα όσο η αντίσταση στην ροή των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη τόσο η ένταση του ρεύματος διάβρωσης θα είναι μικρότερη. Όμως η ροή των ηλεκτρονίων θα πρέπει να συσχετισθεί με την κίνηση των ιόντων στο διαβρωτικό περιβάλλον, μια και οι αποδέκτες των ηλεκτρονίων είναι τα ιόντα (σιδήρου και υδροξυλίου στην περίπτωση του χάλυβα). Συνεπώς η παρεμπόδιση της μετακίνησης των ιόντων στο διαβρωτικό περιβάλλον έχει επιβραδυντική επίδραση στην διάβρωση. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την δυνατότητα μετακίνησης των ιόντων και συνήθως αυξάνει την διαλυτότητα των προϊόντων της διάβρωσης. Για τους λόγους αυτούς η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης.⁷

2.5 Είδη Διάβρωσης

2.5.1. Είδη διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν

Ηλεκτροχημική διάβρωση: Είναι το πιο διαδεδομένο είδος διάβρωσης. Χαρακτηριστικό της είναι η παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος και θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό, όπου δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Στην πρώτη περίπτωση η

⁷ http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/METAL_KATASK/me4_2t.htm
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

διαφορά δυναμικού οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Στην δεύτερη περίπτωση τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία μπορεί να προέρχονται από αταξίες δομής, ανωμαλίες κρυσταλλικού πλέγματος κ. τ. λ. Χαρακτηριστικό της ηλεκτροχημικής πορείας της διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων(των ιόντων και των ηλεκτρονίων)διαμέσου της οριακής επιφάνειας του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η δημιουργία διαφοράς δυναμικού και ροής ρεύματος.

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

*Μηχανική (φυσική) διάβρωση:*Η μηχανική καταπόνηση προκαλεί φθορά στην επιφάνεια.

*Βιολογική διάβρωση:*Δημιουργείται από την επίδραση μικροοργανισμών που προσκολλούνται στο μέταλλο και το διαβρώνουν με τις εκκρίσεις τους.

2.5.2. Είδη διάβρωσης ανάλογα με την Μορφή Εμφάνισης

Ομοιόμορφη ή Γενική Διάβρωση(General Corrosion): Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται γενικά απο χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωρά ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας , με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης ή μιας περίπου ομοιόμορφης διάλυσης της επιφάνειας. Τα προϊόντα διάβρωσης παραμένουν συνήθως πάνω στην ομοιόμορφα διαβρωμένη επιφάνεια αλλά μπορούν να αφαιρεθούν κάτω από την επίδραση της ταχύτητας, με μηχανική δράση ή άλλους μηχανισμούς.

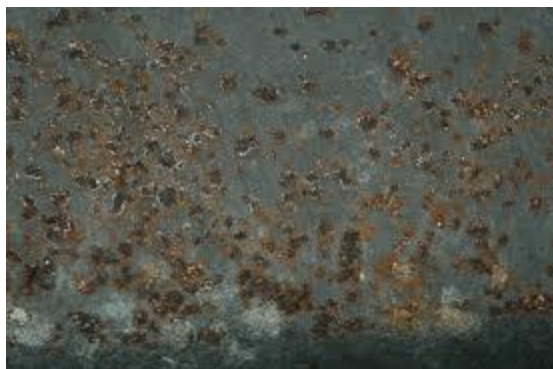


‘General Corrosion patterns’

*Διάβρωση με βελονισμούς(pitting corrosion):*Σε αυτό το είδος διάβρωσης παρουσιάζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή κράμα έχει καλυφθεί με προστατευτικό επίστρωμα, ή εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας. Έστω και αν η διάβρωση έχει ως αρχικό στάδιο τον

εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή τελικά σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες.

Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διατήρησης ακόμα και για πολύ μικρό εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διαρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης. Το περιβάλλον που δημιουργεί κυρίως απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων.



‘Pitting Corrosion on iron surface’

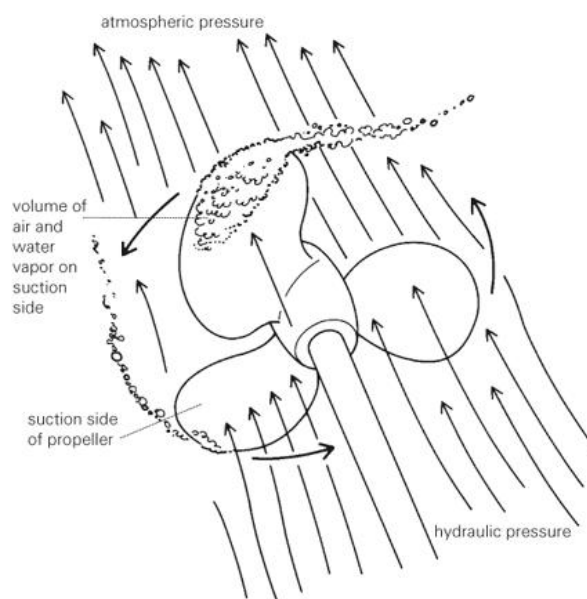
Ψαθνή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking):
Είναι η συνδυασμένη δράση τοπικής διαβρωτικής προσβολής και εσωτερικών ή εξωτερικών μηχανικών τάσεων. Το αποτέλεσμα της είναι η δημιουργία επτών ρωγμών που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου κάθετα στην διεύθυνση της μηχανικής τάσης, ακολουθώντας περικρυσταλλικό ή ενδοκρυσταλλικό (ευθύ ή διακλαδιζόμενο) δρόμο. Μπορεί να συμβεί ψαθνή θραύση της κατασκευής για εφελκυστικό φορτίο μικρότερο του 10% του ορίου θραύσης του τμήματος αυτού.



‘Ψαθνή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε μικροσκόπιο’

Να τονιστεί ότι το είδος αυτό της διάβρωσης είναι το πιο οδυνηρό και πιο επικίνδυνο για κρίσιμα εξαρτήματα μιας εγκατάστασης και οδηγεί σε εξαιρετικά μεγάλες καταστροφές, με αντίστοιχα μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις, για μικρή απώλεια υλικού από διάβρωση.

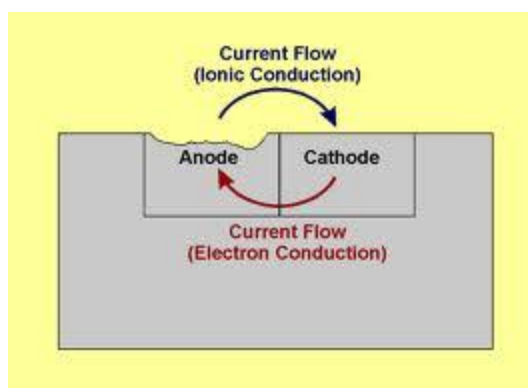
Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (Cavitation Corrosion): Είναι ένα καθαρά μηχανικό είδος διάβρωσης. Κατ' αυτό δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια, κρατήρες από τοπική εξάχνωση υλικού, εξαιτίας δημιουργίας υποπίεσης. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται σε περιστρεφόμενα πτερύγια αντλιών, έλικες πλοίων και αεροπλάνων, οπότε δημιουργείται υποπίεση στα σημεία, (που υποδεικνύονται από τα βέλη στο παρακάτω σχήμα), με αποτέλεσμα την εκλεκτική εξάχνωση μετάλλου από τα ενεργά κέντρα. Μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση πραγματοποιείται και κατά την ροή των ρευστών σε σωλήνες.



‘Cavitation Corrosion’

Διάβρωση χαραγής: Εκδηλώνεται σε περιορισμένες ή έγκλειστες περιοχές και συχνά σχετίζεται με διαλύματα που περιέχουν ιόντα αλογόνου. Συνήθως το είδος αυτό της διάβρωσης πρωτοεμφανίζεται με την εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου στην περιορισμένη περιοχή. Για να συμβεί το φαινόμενο αυτό οι διαστάσεις της περιοχής θα πρέπει να είναι μικρότερες του 1 mm. Καθώς εξαντλείται το οξυγόνο μέσα στην ρωγμή, λόγω της καθοδικής αναγωγής οξυγόνου ενεργοποιείται η μεταλλική επιφάνεια μέσα στην ρωγμή και το ανοδικό ρεύμα εξισορροπείται από την καθοδική αναγωγή οξυγόνου από την γειτονική περιοχή της ρωγμής.

Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Galvanic Corrosion): Μεταξύ δύο σε επαφή ανόμοιων μετάλλων που βρίσκονται σε διαβρωτικό ή γενικά αγώγιμο περιβάλλον υφίσταται διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημά τους. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου (άνοδος) και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού (κάθοδος) . Αυτή η μορφή διάβρωσης επιτίθεται συνήθως στις συνδέσεις των μετάλλων, ή τις περιοχές όπου ένα κατασκευαστικό μέταλλο διαδέχεται από άλλο.

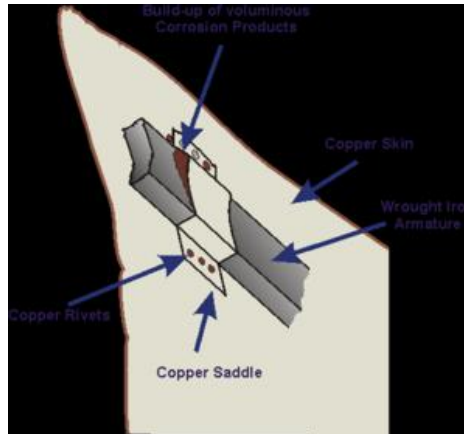


‘Γαλβανική/διμεταλλική διάβρωση’

Για την έναρξη της γαλβανικής διάβρωσης θα πρέπει:

- Τα μέταλλα θα πρέπει να είναι μακριά στην γαλβανική σειρά : Η γαλβανική ή ηλεκτροχημική σειρά (βλ. Παρακάτω Σχημα) ταξινομεί τα μέταλλα σύμφωνα με το δυναμικό τους, που μετριέται με το τυποποιημένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα, Standard Calomel Electrode (S.C.E.). Τα ‘ανοδικά’ ή ‘λιγότερο ευγενή’ μέταλλα , όπως το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο- είναι πιθανότερο να διαβρωθούν από εκείνα στο ‘καθοδικό’ ή ‘ευγενές’ τέλος της σειράς όπως ο χρυσός και ο γραφίτης. Το κρίσιμο σημείο είναι η διαφορά στο δυναμικό των δύο υλικών.
- Τα μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή, πράγμα που συμβαίνει αρκετά συχνά.
- Η σύνδεση μετάλλων πρέπει να γεφυρωθεί από έναν ηλεκτρολύτη: Ένας ηλεκτρολύτης είναι απλά ένα αγώγιμο ρευστό. Σχεδόν οποιοδήποτε ρευστό εμπίπτει σε αυτήν την κατηγορία, με το αποσταγμένο νερό ως εξαίρεση. Ακόμη και το νερό της βροχής είναι πιθανό να γίνει αρκετά αγώγιμο κατο από την επίδραση των κοινών περιβαλλοντικών μολυσματικών παραγόντων. Εάν η αγωγιμότητα του υγρού είναι υψηλή (π.χ. το θαλασσινό νερό) η γαλβανική διάβρωση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου θα είναι εξαπλωμένη σε μια μεγαλύτερη περιοχή ενώ στα υγρά χαμηλής αγωγιμότητας η διάβρωση θα

εντοπιστεί στην περιοχή του λιγότερο ευγενούς μετάλλου κοντά στην σύνδεση.⁸



‘Galvanic corrosion’

Anode (Most Active)	Magnesium
	Zinc
	Aluminum (2S)
	Cadmium
	Aluminum (175T)
	Steel or Iron
	Cast Iron
	Lead - Tin solder
	Lead
	Nickel
	Brass
	Copper
	Bronze
	Stainless Steel (304)
	Monel Metal
	Stainless Steel (316)
	Silver
	Graphite
Cathode (Least Active)	Gold

‘Γαβανική ή ηλεκτροχημική σειρά’⁹

⁸ -ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Θ.Σκουλικίδης- Π. Βασιλείου
 -ΥΛΙΚΑ: ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ, Δ. Κ. Υφαντής

⁹ “Types of corrosion” <http://water.me.vccs.edu/concepts/corrosiontypes.html>

Κεφάλαιο 3-Προστασία των μετάλλων απο την διάβρωση

3.1 Γενικά στοιχεία για την προστασία των μετάλλων απο την διάβρωση

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

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

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

3.1.1 Προκατεργασία της επιφάνειας

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

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

Συνήθως για μικρές επιφάνειες ο καθαρισμός γίνεται με μηχανικό τρόπο (συρματόβουρτσες, γυαλόχαρτα) ενώ για μεγάλες επιφάνειες γίνεται αμμοβολή. Η

αμμοβολή γίνεται με εκτόξευση ειδικών άμμων στην επιφάνεια του μετάλλου με την βοήθεια πεπιεσμένου αέρα και ειδικών επιστομιών. Ανάλογα την κοκκομετρία της άμμου επιτυγχάνεται διαφορετικό αποτέλεσμα. Η όλη διαδικασία της αμμοβολής χαρακτηρίζεται από σημαντικά προβλήματα υγιεινής και ασφάλειας αλλά και από προβλήματα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό πρέπει να γίνεται από εξειδικευμένα συνεργεία.

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

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

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

3.1.2 Επιψευδαργύρωση(ή γαλβανισμός)

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

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

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

Πολλές φορές ο χάλυβας καλύπτεται μετά τον καθαρισμό με χρώμα (αστάρι) που περιέχει σκόνη ψευδαργύρου. Η μέθοδος αυτή συχνά ονομάζεται «ψυχρό

γαλβάνισμα». Στην πραγματικότητα όμως η μέθοδος αυτή συμπεριλαμβάνεται στην μέθοδο με οργανικές επικαλύψεις.

3.1.3 Η βαφή με Οργανικές Επικαλύψεις ή Χρώματα

Εναλλακτική λύση στην επιψευδαργύρωση ή γαλβανισμό αποτελεί η βαφή με οργανικές επικαλύψεις ή χρώματα. Βασικά η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την εφαρμογή ενός χεριού από χρώμα που ονομάζεται αστάρι ή πράϊμερ. Στην συνέχεια εφαρμόζονται δύο χέρια χρώματος. Όπως ήδη έχει λεχθεί μπορεί το αστάρι να έχει εφαρμοσθεί στο εργοστάσιο των χαλύβδινων εξαρτημάτων και τα υπόλοιπα δύο χέρια χρώματος μπορούν να γίνουν στο εργοτάξιο. Ακόμη υπενθυμίζεται ότι η κάλυψη με αστάρι που περιέχει σκόνη ψευδαργύρου στην πράξη ονομάζεται «ψυχρό γαλβάνισμα». Και αυτό το αστάρι πρέπει να καλυφθεί με δύο χέρια χρώματος.

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

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

- Τα χρώματα ενός συστατικού
- Τα χρώματα δύο συστατικών.

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

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

3.2 Η Επιλογή των Μέτρων Προστασίας

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

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

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

10

Κεφάλαιο 4-Μηχανισμοί διάβρωσης του αργύρου

4.1 Γενικά στοιχεία για τους μηχανισμούς διάβρωσης του αργύρου

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

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

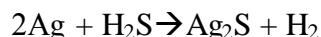
Σε εξωτερικό περιβάλλον η χρήση του αργύρου και των κραμάτων του είναι πιο σπάνια, αν και στο εξωτερικό περιβάλλον η διάβρωση του αργύρου προχωρά με μικρότερη ταχύτητα από την διάβρωση σε εσωτερικό περιβάλλον.

4.1.1 Θαλάσσιο περιβάλλον

Στην περίπτωση θαλάσσιων ευρημάτων, τα οποία εκτίθενται σε αφθονία διαλυτών θεικών, αποσυνθετικών ενώσεων αλλά και αποσυντιθέμενης οργανικής

¹⁰ http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/METAL_KATASK/me4_2t.htm
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

ύλης και με την βοήθεια βακτηρίων κάτω από αναερόβιες συνθήκες κυριότερος λόγος διάβρωσης είναι το H_2S .



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

Σε αερόβιες τώρα συνθήκες θαλασσινού νερό, το συνηθέστερο προϊόν διάβρωσης είναι το $AgBr$. Ποικίλες ποσότητες χλωριούχου αργύρου ($AgCl$) και θειούχου αργύρου (Ag_2S) μπορεί επίσης να είναι παρόντες. Οι ποσότητες χλωριούχου αργύρου που ανακτώνται από το αλμυρό νερό γενικά, δεν είναι εκτεταμένες. Σε τοποθεσίες όπου οι συνθήκες εναλλάσσονται μεταξύ αερόβιων και αναερόβιων, συνδυασμοί όλων των προϊόντων διάβρωσης Ag είναι πιθανό να υπάρχουν. Στην περίπτωση των σχετικά καθαρών αντικειμένων, θα κυριαρχούν Ag_2S και $AgCl$. Στην περίπτωση όμως των κραμάτων με βάση άργυρος και με σημαντικές ποσότητες χαλκού, ο χαλκός διαβρώνεται με τις μορφές του οξειδίου του χαλκού, του ανθρακικού χαλκού, και του χλωριούχου χαλκού και το αντικείμενο πρέπει να αντιμετωπίζονται σαν να ήταν από χαλκό.

4.1.2 Ατμόσφαιρα

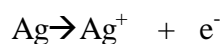
Η διάβρωση του αργύρου στην ατμόσφαιρα πραγματοποιείται μόνο με την παρουσία υγρασίας. Η ποσότητα της υγρασίας που απορροφάται στην επιφάνεια του αργύρου και δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα οξειδίου, εξαρτάται από την σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας (σε περιβάλλοντα με χαμηλότερη υγρασία η ποσότητα του προσροφούμενου νερού θα είναι μικρότερη).

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

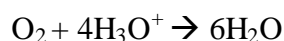
Τα αέρια τα οποία παίρνουν μέρος στην ατμοσφαιρική διάβρωση του αργύρου σε εσωτερικούς χώρους είναι O_2 , O_3 , H_2O_2 , H_2S , COS , SO_2 , HCl , Cl_2 , NH_3 , NO_2 , HNO_3 , CO_2 , $HCHO$, $HCOOH$ και CH_3COOH . Ειδικότερα το COS παίζει σημαντικό ρόλο στην επιτάχυνση της αμαύρωσης ενώ έχει παρατηρηθεί ότι η ατμοσφαιρική διάβρωση από COS ή H_2S εξαρτάται κατά πολύ από την σχετική υγρασία του αέρα. Όπως προαναφέρθηκε, όσο πιο υγρός είναι ο αέρας τόσο πιο γρήγορα συμβαίνει η διάβρωση, αφού τα στρώματα H_2O παρέχουν το μέσο για να απορροφήσει το μέταλλο τα αέρια που θα το μαυρίσουν.¹¹

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

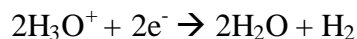
¹¹ -“An Appropriate Method for Silver Tarnish Removal” by V. K. Gouda and A. M. Awad
-Εργασία “SILVER” από Venice Gouda



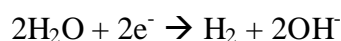
Αυτή η αντίδραση ισορροπείται σε όξινο περιβάλλον:



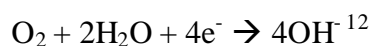
και



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



και



Στον παρακάτω πίνακα περιγράφεται η αμαύρωση στην επιφάνεια αργύρου έπειτα από 60 ημέρες έκθεσης σε εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον.

Table IV Appearance description of samples after 60 days of exposure

Exposure site	Silver coupons	Silver plated over lead frame
Inside clean room	Royal blue coloration in the centre and slightly surrounded by purple in the edges	Light gold coloration surrounded by purple and blue in the edges
Outside clean room	Gray coloration in the centre and slightly surrounded by purple in the edges	Purple and blue coloration in the centre surrounded by squared shaped lines of purple and royal blue. Small stains were observed in the purple centred area
In test chamber	Uniform gray coloration	Gray coloration surrounded by royal blue in the edge. Several purple and dark stains were observed along the silver plated surface

13

Κεφάλαιο 5-Αποθήκευση και Συντήρηση αργύρου

5.1 Γενικά στοιχεία για την αποθήκευση και συντήρηση αργύρου

Οι κυριότερες πηγές H₂S στην ατμόσφαιρα είναι γεωθερμικές και βιογενετικές. Παρόλα αυτά είναι οι ανθρωπογενετικές πηγές που προκαλούν την περισσότερη ανησυχία εξαιτίας της φθοροποιής επίδρασης το H₂S στην ποιότητα του αέρα αλλά και στα ασημένια τεχνουργήματα. Στα μουσεία, H₂S παράγεται από μεταβολικές

¹²CORROSION MECHANISMS FOR SILVER EXPOSED TO THE ATMOSHERE, T.E. Graedel

¹³ 'Emerald Research –Anti Corrosion methods and materials'

<http://www.emeraldinsight.com/journals.htm?articleid=1798799&show=html>

διεργασίες γαστροεντερικής φύσης από τους επισκέπτες και κυμαίνεται από 0.15-0.6 ppb.

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



Έχει αναφερθεί ότι η αμαύρωση των ασημένιων εκθεμάτων σε ένα μουσείο θα έπρεπε να γίνεται εμφανής έπειτα από 5 χρόνια έκθεσής του, όταν η ατμόσφαιρα είναι καθαρή από COS αλλά έπειτα από 2 χρόνια όταν συνδυάζονται H_2S και COS . Τα ποσοστά αντίδρασης στην αμαύρωση αργύρου φαίνεται να είναι παρόμοια και για H_2S και COS . Όμως σε ένα μουσειακό περιβάλλον η συγκέντρωση COS είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή του H_2S και γι' αυτό τον λόγο το COS τελικά προκαλεί μεγαλύτερη διάβρωση στα εκθέματα. Για να προστατευτούν τα εκθέματα αυτά για αρκετά χρόνια, η συγκέντρωση H_2S πρέπει να διατηρείται στο εξαιρετικά χαμηλό όριο των 2 ng/m^3 .

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

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

5.2 Μέθοδοι Αποθήκευσης αργύρου

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

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

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

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



'silvercloth'



'αντι- διαβρωτικές λωρίδες'

Επιπλέον, το διοξείδιο του πυριτίου , πιο γνωστό ως silica gel, αποτελεί το πιο δημοφιλές ξηραντικό από την κυβέρνηση και τη βιομηχανία από τον Β' Παγκόσμιο πόλεμο και μετά. Είναι ασφαλές προς χρήση ακόμη και με τα πιο ευαίσθητα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των τροφίμων και την ιατρικών φαρμάκων-το έχουμε όλοι δει να περιέχεται σε εκείνα τα μικροσκοπικά πακέτα μέσα σε μπουκάλια χαπιών ή κουτιά παπουτσιών για προστασία από την υγρασία. Όσον αφορά τον Ag, εμποδίζει την αμαύρωση και τη διάβρωση του απορροφώντας το H₂O της ατμόσφαιρας μέσα απο κλειστούς χώρους. Παρά το όνομά του , το silica gel δεν συναντάται σε μορφή γέλης, αλλά με τη μορφή χημικά αδρανώς τεχνητών κόκκων που περιέχουν χιλιάδες μικροσκοπικές ρωγμές οι οποίες απορροφούν πάνω τους την υγρασία από τον αέρα μέσω της επιφάνειας απορρόφησης. Μια καλή επιλογή του συγκεκριμένου προϊόντος είναι ένα δοχείο που περιέχει διοξείδιο του πυριτίου που μετατρέπεται από μπλε σε ροζ όταν οι κόκκοι είναι πλέον κορεσμένοι με νερό. Το gel

επανενεργοποιείται με ξήρανση του κανίστρου σε ένα συμβατικό φούρνο. Η διαδικασία ενεργοποίησης μπορεί να επαναληφθεί επ'αορίστων για μια ασφαλής διάρκεια ζωής του προϊόντος.¹⁴



Silica gel σε διάφορα στάδια κορεσμού

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

Κεφάλαιο 6-Μέθοδοι καθαρισμού αργύρου

6.1 Απλοί μέθοδοι καθαρισμού

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

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

Η απομάκρυνση αμαύρωσης περιλαμβάνει γενικά τη χρήση ενός λειαντικού μέσου και γι'αυτό αναφέρεται ως στίλβωση. Ο άργυρος όμως είναι πιο μαλακός από πολλά άλλα μέταλλα , γι' αυτό είναι υψίστης σημασίας η χρήση κατάλληλου λειαντικού-ένα προϊόν που παρασκευάζεται για τον καθαρισμό χαλκού ή ορείχαλκου θα ήταν υπερβολικά ισχυρό για τον άργυρο, θα παραμόρφωνε το μέταλλο και θα άφηνε γρατσουνιές στην επιφάνεια του. Στα μουσεία, σημαντικές συλλογές από άργυρο

¹⁴ <http://www.silversmithing.com/care.htm>

καθαρίζονται με έναν πολτό από ειδικά λειαντικά, όπως κατακρήμνισμα ανθρακικού ασβεστίου (κιμωλία) και νερό, το οποίο εφαρμόζεται με βαμβάκι ή μαλακό ύφασμα. Αυτή η μέθοδος είναι προτιμότερη επειδή η κιμωλία είναι ένα απαλό λειαντικό, και επειδή αποφεύγει τη χρήση εμπορικών προϊόντων που μπορεί να περιέχουν ανεπιθύμητα συστατικά. Ωστόσο, έχουν γίνει μελέτες στο Καναδικό Ινστιτούτο Συντήρησης (Canadian Conservation Institute) για να καθοριστούν ασφαλή εμπορικά προϊόντα για οικιακή χρήση.

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

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

Ειδικά υγρά στα οποία βυθίζεται το άργυρος είναι μια άλλη επιλογή, και παρόλο που ο κίνδυνος του ξυσίματος μειώνεται, δεδομένου ότι δεν περιέχουν λειαντικά, υπάρχει η πιθανότητα να περιέχουν οξέα που δημιουργούν χαραξίες και σκασίματα στο μέταλλο. Θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με μεγάλη προσοχή. Αρχικά, αν ένα αντικείμενο παραμείνει στο υγρό για αρκετή ώρα, θα καθαριστεί υπερβολικά και τελικά θα αλλοιωθεί. Επίσης, χημικές ουσίες που διαρρέουν στο κοίλα σημεία ή στις λαβές μπορούν να δημιουργήσουν πρόβλημα δεδομένου ότι θα εξακολουθούν να δρουν μέσα στο αντικείμενο που καθαρίζεται. Επιπλέον, τα οξέα αυτά είναι επιβλαβή για τα ξύλινα και από ελεφαντόδοντο κομμάτια, όπως και για κάποια άλλα μέταλλα. Είναι πιο συνετό να ρίχνουμε λίγο υγρό πάνω σε ένα κομμάτι ύφασμα, να καθαρίζουμε έτσι τον άργυρο και ύστερα να τον ξεπλένουμε με άφθονο νερό, από ότι να τον βυθίζεται ολόκληρο στον ειδικό αυτό υγρό.

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

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



Σημάδι τύπου firescale(CuO) πάνω σε Ag-Sterling

Όποιο και αν είναι το προϊόν που θα επιλαγεί για τον καθαρισμό του αργύρου, δεν πρέπει να γίνει προσπάθεια αφαίρεσης όλης της αμαύρωσης. Πολλές φορές υπάρχει επίτηδες σε διακοσμητικές περιοχές και έχει ως στόχο να ενισχύσει την υφή και να συμβάλλει στην αισθητική εμφάνιση του αντικειμένου. Τα ασημένια σκεύη θα διατηρήσουν την αξία και την ομορφιά τους αν παίρνουμε πάντα τα κατάλληλα μέτρα για την πρόληψη της αμαύρωσης, και τον καθαρισμό της όταν αυτός είναι απαραίτητος.¹⁵

6.2 Εναλλακτικές μέθοδοι καθαρισμού

Ανεξάρτητα από ποιά διαβρωτικά προϊόντα σχηματίζονται, είναι όλα σταθερά και δεν λαμβάνουν μέρος σε οποιαδήποτε περαιτέρω αντίδραση με τον υπόλοιπο άργυρο. Στην πραγματικότητα, η διάβρωση σε στρώματα παρέχει στο μέταλλο κάποιο βαθμό

¹⁵ -Bishop museum, Art Conservation Handout, “The Care Of Silver” (<http://www.bishopmuseum.org/research/pdfs/cnsv-silver.pdf>)

προστασίας από οποιαδήποτε περαιτέρω διάβρωση. Επίσης, συχνά παρέχει μια καλαίσθητη πατίνα, η οποία είναι συχνά επιθυμητή και δημιουργείται και διατηρείται σκόπιμα. Οι μόνοι λόγοι για να μπούμε στην διαδικασία καθαρισμού του αργυρου είναι η αφαίρεση των παραμορφωτικών μαύρων στρωμάτων για να αποκαλύφθουν λεπτομέρειες, για καθαρά αισθητικούς λόγους, για τη μείωση των ορυκτών προϊόντων(mineral products)της μεταλλικής σύστασης, καθώς και η εξάλειψη των χλωριούχων αλάτων από τον χαλκο, εαν πρόκειται για κράμα με βάση τον άργυρο.

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

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

6.2.1. Γαλβανικός καθαρισμός

Η μέθοδος αυτή μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση κόκκων ψευδαργύρου (‘mossy zinc’ : επιτυγχάνεται όταν το λιωμένο μέταλλο χύνεται σε κρύο νερό) ή αλουμίνιο σε καυστική σόδα, όπως ακριβώς γίνεται και για τον σίδηρο. Για τον σίδηρο η διαδικασία είναι πιο διαδεδομένη και περιλαμβάνει την τοποθέτηση του αντικειμένου απο σίδηρο σε δεξαμενή και γύρω από αυτό ένα πιο ενεργό ανοδικό μέταλλο, όπως π. χ. ο ψευδάργυρος ή το αλουμίνιο, και την πλήρωση ύστερα της δεξαμενης με έναν ηλεκτρολύτη. Σε αυτή τη διαδικασία, το υδρογόνου που παράγεται λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο έτσι όπως δημιουργείται στην επιφάνεια του σιδήρου και ανεβαίνει προς τα πάνω. Τα χλωριόντα απομακρύνονται και απομένει μόνο το διαβρωμένο από την αντίδραση μέταλλο. Για να είναι αποτελεσματική η μέθοδος γαλβανικού καθαρισμού, είναι απαραίτητο να ελέγχεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου στο τεχνούργημα που καθαρίζεται. Αυτό καθορίζεται από το ζεύγος μεταξύ του ανοδικού μετάλλου και το σίδηρο και από τον ηλεκτρολύτη. Όταν όμως το δυναμικό του ηλεκτροδίου του αντικειμένου ενδιαφέροντος έχει σταθεροποιηθεί δεν μπορεί να αλλοιωθεί ή να αλλάξει.

Η απλούστερη μέθοδος γαλβανικού καθαρισμού προϋποθέτει χαλαρό τύλιγμα του αντικειμένου σε αλουμινόχαρτο και τοποθέτησή του σε υάλινο ποτήρι ζέσεως με υδροξείδιο του νατρίου 10 %, ή καυστική σόδα (NaOH), ή 10 με 20% διάλυμα ανθρακικού νατρίου, ή ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃) ή με ηλεκτρολύτη μαγειρικής σόδας, (διττανθρακικό νάτριο, NaHCO₃), - δοκιμές όμως έχουν δείξει ότι η μαγειρική σόδα δεν είναι και τόσο αποτελεσματική. Το αντικείμενο αφήνεται στο καυστικό διάλυμα μέχρι το αλουμινόχαρτο να οξειδωθεί εντελώς. Η αντίδραση μπορεί να επιταχυνθεί με θέρμανση του διαλύματος. Το αντικείμενο ξεπλένεται, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθούν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παρόλα αυτά μόνο μικρά και ελαφρώς διαβρωμένα δείγματα μπορούν να αντιμετωπιστούν με αυτό τον τρόπο.

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

Η διαδικασία αυτή απαιτεί εγκαταστάσεις για τη θέρμανση του δοχείου και ένα κατάλληλο σύστημα εξαερισμού, όπως π. χ. ένας απαγωγός ο οποίος θα απομακρύνει τους καυστικούς ατμούς. Κατά τη διεργασία αυτή, το καυστικό διάλυμα σταδιακά εξαντλείται και θα πρέπει να απορροφάται περιοδικά, επίσης σημαντική ποσότητα ψευδάργυρου χάνεται μέσω της οξειδωσης. Η δραστηριότητα του ψευδαργύρου που παραμένει μειώνεται σημαντικά εξαιτίας της συσσώρευσης μιας οξυχλωριούχας και ανθρακικής στρώσης. Για να ανανεωθεί ο ψευδάργυρος θα πρέπει να καθαρίζεται με αραιό υδροχλωρικό οξύ, στη συνέχεια να πλένεται με απεσταγμένο νερό και να στεγνώνεται. Εναλλακτικά, ο ψευδάργυρος μπορεί να λιώσει μέσα σε μια κουτάλα πάνω από μια σιγανή φλόγα και να ξαναδημιουργηθεί με την μορφή κόκκων αφού χυθεί αργά σε νερό για να ψυχθεί. Κάθε φορά που ο ψευδάργυρος αναγεννάται, ο σχηματισμός σκουριάς θα μειώνει περαιτέρω την ποσότητά του.

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

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

6.2.2. Ηλεκτρολυτική αναγωγή

Η μέθοδος καθαρισμού ηλεκτρολυτικής αναγωγής είναι μία από τις πιο αποδοτικές και αποτελεσματικές μεθόδους διατήρησης μεταλλικών αντικειμένων. Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης είναι πολύ αποδοτικές και απλές στην εγκατάσταση και τη συντήρηση. Η διαδικασία καθαρισμού μπορεί να επιλεγεί αποκλειστικά για την μηχανική δράση καθαρισμού της με το παραγόμενο υδρογόνου, για τη διαδικασία διάβρωσης του μέταλλο ή συνδυασμό των δύο. Η αποτελεσματική ηλεκτρολυτική αναγωγή, όμως,

περιλαμβάνει πολύ περισσότερα από την απλή καλωδίωση έργων τέχνης. Η γνώση των διαδικασιών της διάβρωσης και της ηλεκτροχημικής θερμοδυναμικής είναι απαραίτητη. Ο συντηρητής πρέπει να είναι εξοικειωμένος με τις δυνατότητες και το pH του ηλεκτροδίου και να ξέρει πώς αυτές οι μεταβλητές σχετίζονται με τη διάβρωση του μετάλλου. Αυτό δεν σημαίνει ότι ικανοποιητικά αποτελέσματα δεν μπορούν να ληφθούν και από κάποιον αρχάριο, αλλά μάλλον ότι η γνώση και η εμπειρία δίνει τη δυνατότητα στον συντηρητή να κατανοήσει και να ελέγχει καλύτερα το τι συμβαίνει στο ηλεκτρολυτικό κελί και να διορθώσει δυσμενείς συνθήκες.

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

Δύο διαφορετικοί μέθοδοι καθαρισμού ηλεκτρολυτικής αναγωγής έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία διατήρησης Ag, είναι οι μέθοδοι που έχουν αναφερθεί από τον Organ (Organ, Robert M- Περιγράφει τις έρευνες και τις μεθόδους επεξεργασίας που εκτελούνται σε μια λύρα που βρέθηκε κατά τις ανασκαφές στην Ουρ το 1927 από τον CL Wooley. Οι μέθοδοι καθαρισμού του αρχαίου μουσικού οργάνου από άργυρο ήταν ηλεκτρολυτική αναγωγή ενώ η μέθοδος αποκατάστασης της, κάμψη σε εύθραυστο μέταλλο)¹⁶ ως απλή αναγωγή (normal reduction) και αναγωγή στερέωσης (consolidative reduction). Στην απλή ηλεκτρολυτική αναγωγή χρησιμοποιείται ένα πλήρως διορθωμένο (rectified) συνεχές ρεύμα (DC) ενώ στην αναγωγή στερέωσης ένα μερικώς διορθωμένο (ασύμμετρο) εναλλασσόμενο ρεύμα (AC). Και οι δύο τεχνικές απαιτούν να είναι παρόν στο αντικείμενο που καθαρίζεται ένας μεταλλικός πυρήνας μετάλλων. Αναλυτικότερα,

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Δύο ηλεκτρολύτες, μυρμηκικού οξέως (HCOOH) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό αργύρου. Παρά το γεγονός ότι συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών του 5-30 % HCOOH και 2-15 % NaOH σε απιονισμένο νερό έχουν προταθεί (Organ 1956:129? Plenderleith και Werner 1971:222? Pearson 1974:299), διαλύματα 5 % HCOOH ή 2 % NaOH χρησιμοποιούνται γενικά ως ηλεκτρολύτες για τον καθαρισμό ασημιού.

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΕΥΜΑΤΟΣ

Το άργυρος εύκολα διαβρώνεται σε ηλεκτρόλυση, ανεξάρτητα από την τάση ή τον τρόπο εγκατάστασης. Ο North (1987:240) έχει παρατηρήσει ότι καλά αποτελέσματα έχουν ληφθεί κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης Ag με ένα ευρύ φάσμα εφαρμοζόμενης τάσης, και ότι τελικά η τάση που εφαρμόζεται κατά την ηλεκτρόλυση δεν φαίνεται να είναι κρίσιμη. Δεδομένου ότι ο αριθμός και το μέγεθος

¹⁶ :Application of science in examination of works of art. Proceedings of the seminar: September 7-16, 1965, conducted by the Research Laboratory, Museum of Fine Arts, Boston, Massachusetts
Publisher/Distributor: Museum of Fine Arts

των αντικειμένων που υποβάλλονται στην συγκεκριμένη διαδικασία καθαρισμού μπορεί να είναι οποιοσδήποτε, ο Pearson (1974:299) προτείνει να ρυθμίζεται το ρεύμα έτσι ώστε να παράγεται τάση στο ηλεκτροχημικό κελί περίπου τρία βολτ. Οι Plenderleith και Werner (1971:198) αναφέρουν ότι η πυκνότητα ρεύματος δεν πρέπει να πέφτει κάτω από $0,02 \text{ amps/cm}^2$ προκειμένου να μην σχηματιστεί π'νω στην επιφάνεια του τεχνουργήματος μια σομόν/ροζ στρώση χαλκού λόγω των διάβρωτικών ενώσεων. Σε μια σειρά πειραμάτων, ο Organ (1956:134) διαπίστωσε ότι χαμηλή πυκνότητα ρεύματος της τάξης των $30-50 \text{ milliamperes/dm}^2$ ($0,3 - 0,5 \text{ amps/cm}^2$) προκαλεί περισσότερη διάβρωση στο άργυρος από ό,τι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Ακόμη και η εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα ρεύματος της τάξης του $0,01 \text{ amp/cm}^2$ συνιστάται από τον Organ (1956:129) αφού παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, μια πολύ χαμηλή πυκνότητα ρεύματος στις περιοχές που προτείνονται παραπάνω είναι η καλύτερη επιλογή για τη μέγιστη διάβρωση του μετάλλου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής αναγωγής του αργύρου.

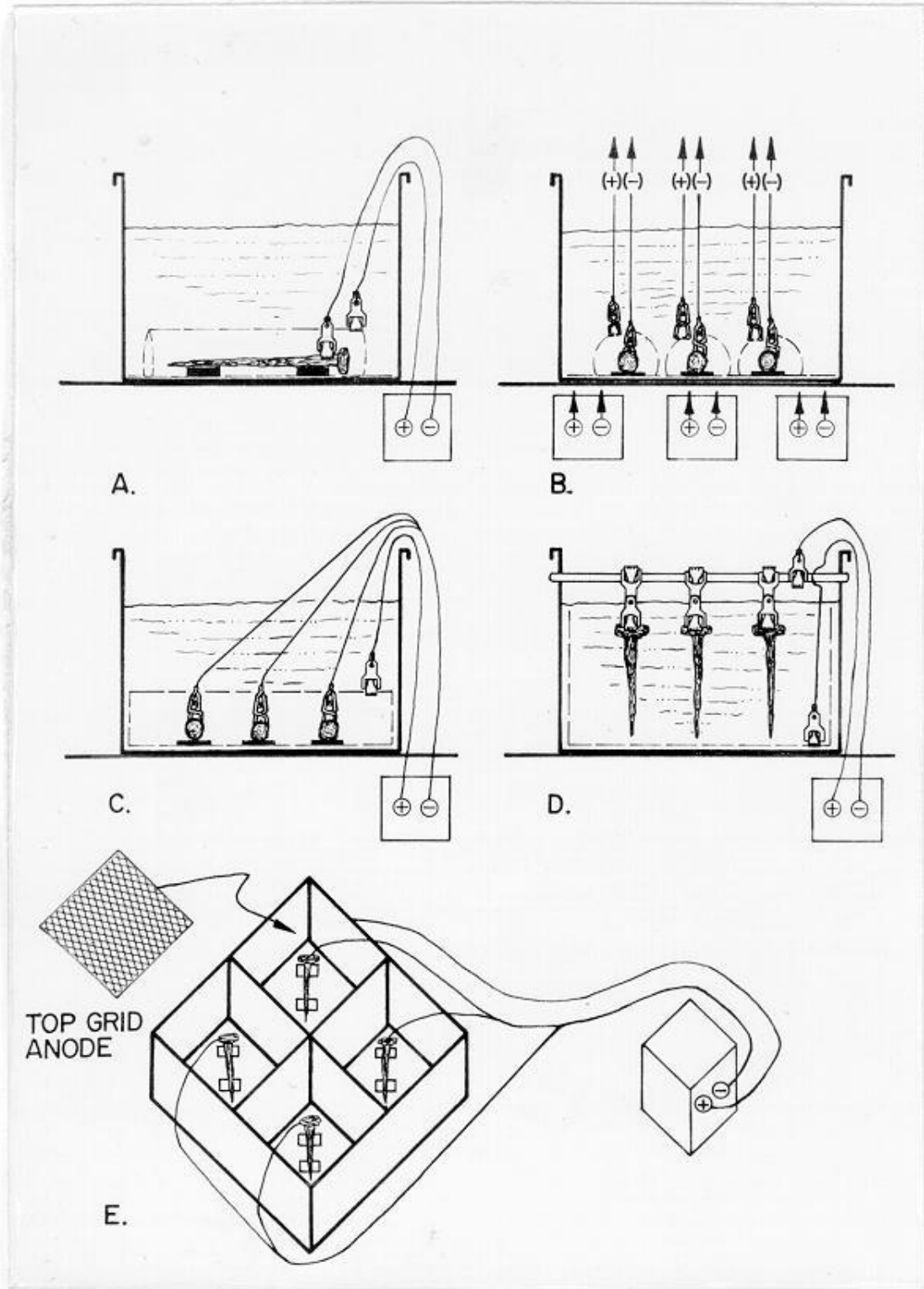
ΥΛΙΚΟ ΤΗΣ ΑΝΟΔΟΥ

Κατά τον καθαρισμό Ag, αδρανής άνοδοι, από υλικά όπως τιτανίο(expanded platinized titanium) και ανοξειδωτος χάλυβας α.ρ. 316, είναι προτιμότερες. Παλαιότερα, χρησιμοποιούνταν και οι άνοδοι από άνθρακα που πλέον δεν συνιστάται, δεδομένου ότι είναι εύκολα διαλυτές στον ηλεκτρολύτη. Ιδιαίτερα οι άνοδοι από τιτανίο(expanded platinized titanium) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε αλκαλικούς και όξινους ηλεκτρολύτες-αν και συνιστώνται ιδιαίτερα για χρήση με όξινους, διότι είναι εντελώς αδρανής και δεν αντιδρούν με τον ηλεκτρολύτη. Το εξαιρετικά υψηλό κόστος τιτανίου αυτού, όμως, εμποδίζει την ευρεία χρήση του. Άνοδοι από ανοξειδωτο χάλυβα α.ρ. 316 είναι ένα καλό υποκατάστατο όσο χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης το μυρμηκικό οξύ. Άνοδοι από ανοξειδωτο χάλυβα οξειδώνονται μετά από παρατεταμένη ηλεκτρόλυση σε υδροξείδιο του νατρίου, με αποτέλεσμα την καταστροφή της ανόδου και την απόθεση σιδήρου πάνω στο άργυρος. Τέλος άνοδοι από μαλακό χάλυβα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρολύτες υδροξείδιου του νατρίου, όχι όμως και σε μυρμηκικό οξύ, αφού ο μαλακός χάλυβας γρήγορα θα καταρρεύσει, γεγονός που θα έχει πάντα ως αποτέλεσμα την εναπόθεση σιδήρου στον άργυρο.

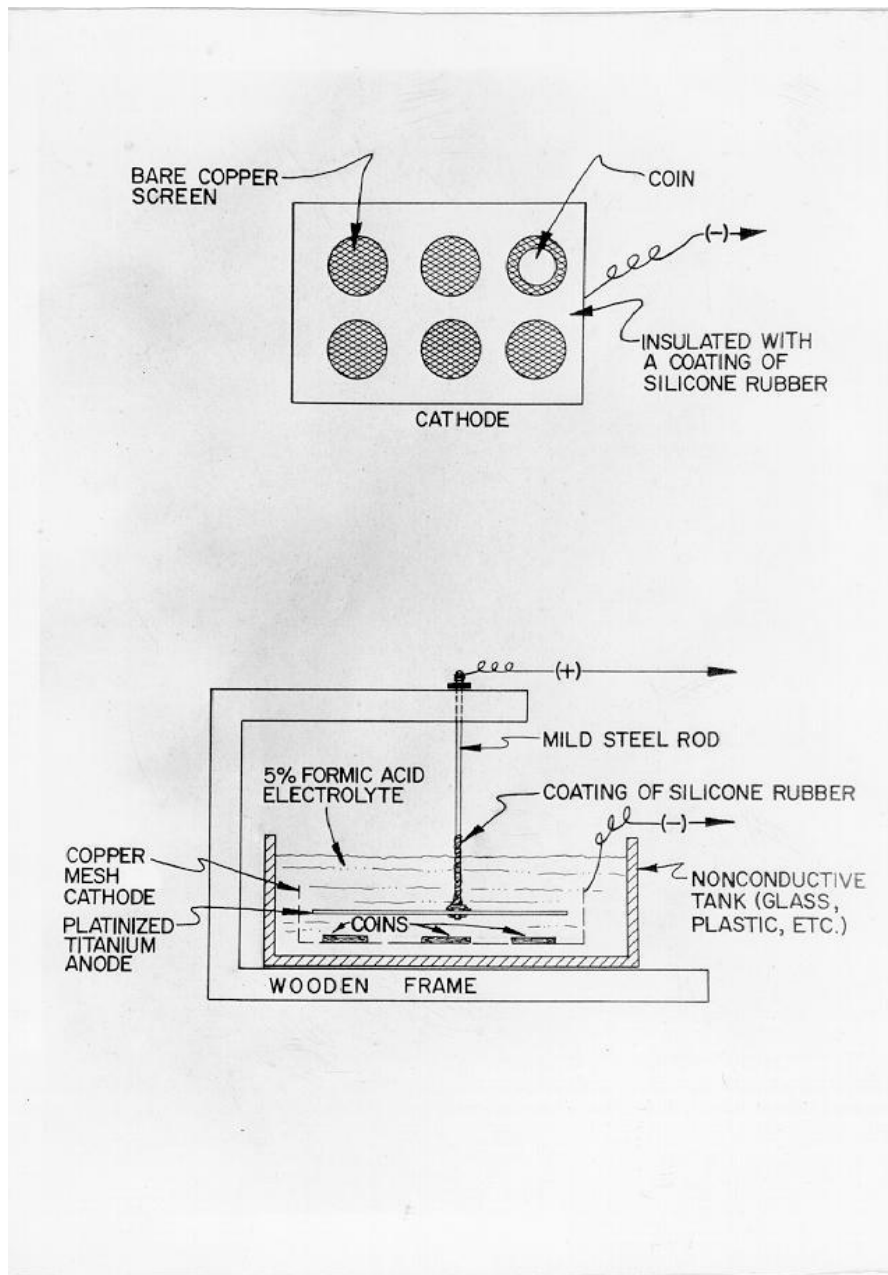
ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΘΟΔΟΥ

Το ηλεκτρολυτικό κελί για τον καθαρισμό Ag μπορεί να ρυθμιστεί χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό σιδήρου. Όσον αφορά το σίδηρο, η ρύθμιση στην οποία τα προς καθαρισμό αντικείμενα επισυνάπτονται με κλιπ σε μια ράβδο καθόδου και τοποθετούνται ανάμεσα σε δύο ανόδους (όπως φαίνεται στο Σχήμα 1) είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη από τους συντηρητές. Αυτή η ηλεκτρολυτική ρύθμιση είναι χρήσιμη για τον καθαρισμό πολλών αντικειμένων ταυτόχρονα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για νομίσματα και άλλα μικρά κομμάτια. Κατά την θεραπεία διαβρωμένου αργύρου με ηλεκτρόλυση, ωστόσο, ο συντηρητής μπορεί να θέλει να αποφεύγει να τοποθετήσει τα κλιπ στα μικρά κομμάτια ασημιού, ώστε να μην αλλοιωθεί ή γρατσουνιστεί η επιφάνεια τους. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για εύθραυστα νομίσματα και λεπτεπίλεπτα κοσμήματα. Οι άμεσες συνδέσεις κλιπ μεταξύ του κοσμήματος και της καθόδου μπορούν να εξαλειφθούν με τη χρήση ενός θωρακισμένου αγωγού καθόδου από πλέγμα χαλκού (βλ. Σχήμα 2). Το προς καθαρισμό δείγμα κάνει ηλεκτρική επαφή με τον αγωγό της καθόδου, ο οποίος συνδέεται με τον αρνητικό πόλο. Οι περιοχές του αγωγού που δεν

χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των επαφών μεταξύ της καθόδου και το αντικείμενο θα πρέπει να είναι καλυμμένες με σιλκόνη. Έτσι τα αντικείμενα διαχωρίζονται, μειώνεται η εκτεθειμένη επιφάνεια χαλκού και ελαχιστοποιείται το πρόβλημα της επιχάλκωσης στο άργυρος.



‘Σχημα 1’



‘Σχήμα 2’

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα ασημένια αντικείμενα είναι έτοιμα να καθαριστούν ηλεκτρολυτικά όταν έχουν αφαιρεθεί από την επιφάνεια τους κάθε είδους αποθέματα με την χρήση πεπιεσμένου αέρα, και στην συνέχεια έχουν επιμελώς ξεπλυθεί. Μικρά δείγματα μπορούν να ρυθμιστεί όπως φαίνεται στο Σχήμα 2. Αυτή η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί για τον καθαρισμό κυρίως νομισμάτων, αλλά μπορεί να εφαρμοστεί για κάθε μικρό σε μέγεθος ασημένιο δείγμα ή άλλο μη σιδηρούχο μεταλλικό αντικείμενο. Η διάταξη αυτή χρειάζεται ένα γυάλινο δοχείο, έναν χάλκινο αγωγό καθόδου, ένα ξύλινο πλαίσιο στήριξης για την άνοδο, και μια άνοδο (από επιλευκόχρυσοποιημένο τιτάνιο ή από ανοξείδωτος χάλυβας α.ρ. 316)συνδεδεμένη με ράβδο απο μαλακό χάλυβα. Η ράβδος είναι καλυμμένη με σιλικόνη για να διασφαλιστεί ότι μόνο το τιτάνιο ή ο

ανοξειδωτος χάλυβας θα λειτουργήσει ως άνοδος. Κατόπιν τα αντικείμενα τοποθετούνται πάνω στην κάθοδο, το ρεύμα εφαρμόζεται, και προστίθεται ένας ηλεκτρολύτης από 5 % μυρμηκικό οξύ. Προκειμένου να αποτραπούν τα άλατα του ηλεκτρολύτη από το να αποθεθούν πάνω στην επιφάνεια των τεχνουργημάτων, το ρεύμα δεν πρέπει ποτέ να απενεργοποιηθεί, ενώ τα αντικείμενα βρίσκονται μέσα στο διάλυμα. Αυτό θα μειώσει σημαντικά το πρόβλημα των ελασμάτων χαλκού στην επιφάνεια του αργύρου. Ενώ το ρεύμα παραμένει ανοιχτό, τα αντικείμενα θα πρέπει να αφαιρούνται περιοδικά, να πλένονται με απιονισμένο νερό, και να βυθίζονται τέλος σε 0,2N διάλυμα νιτρικού αργύρου για την εξάλειψη κάθε αποθέματος χαλκού ή θείου από την επιφάνειά του. Τα αντικείμενα θα πρέπει στη συνέχεια να τοποθετούνται πίσω στην κάθοδο με την αντίθετη πλευρά προς τα επάνω. Η ηλεκτρόλυση συνεχίζεται μέχρι κάθε πλευρά του προς καθαρισμού αντικειμένου να έχει ομοιόμορφη εμφάνιση, και το υδρογόνο είναι να έχει απομακρυνθεί πλήρως από την επιφάνεια του. Μικρά αντικείμενα, όπως νομίσματα, απαιτούν συνήθως μόνο λίγες ώρες ηλεκτρόλυσης, ενώ μεγαλύτερα αντικείμενα από άργυρος ή ακανόνιστου σχήματος κομμάτια μπορούν να καθαριστούν με τον τρόπο που περιγράφεται παραπάνω, με την εξαίρεση ότι το αντικείμενο είναι συνδεδεμένο με το αρνητικό πόλο με ένα κλιπ και όχι μέσω ενός αγωγού καθόδου.

ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΕ ΜΥΡΜΗΓΚΙΚΟ ΟΞΥ (FORMIC ACID)

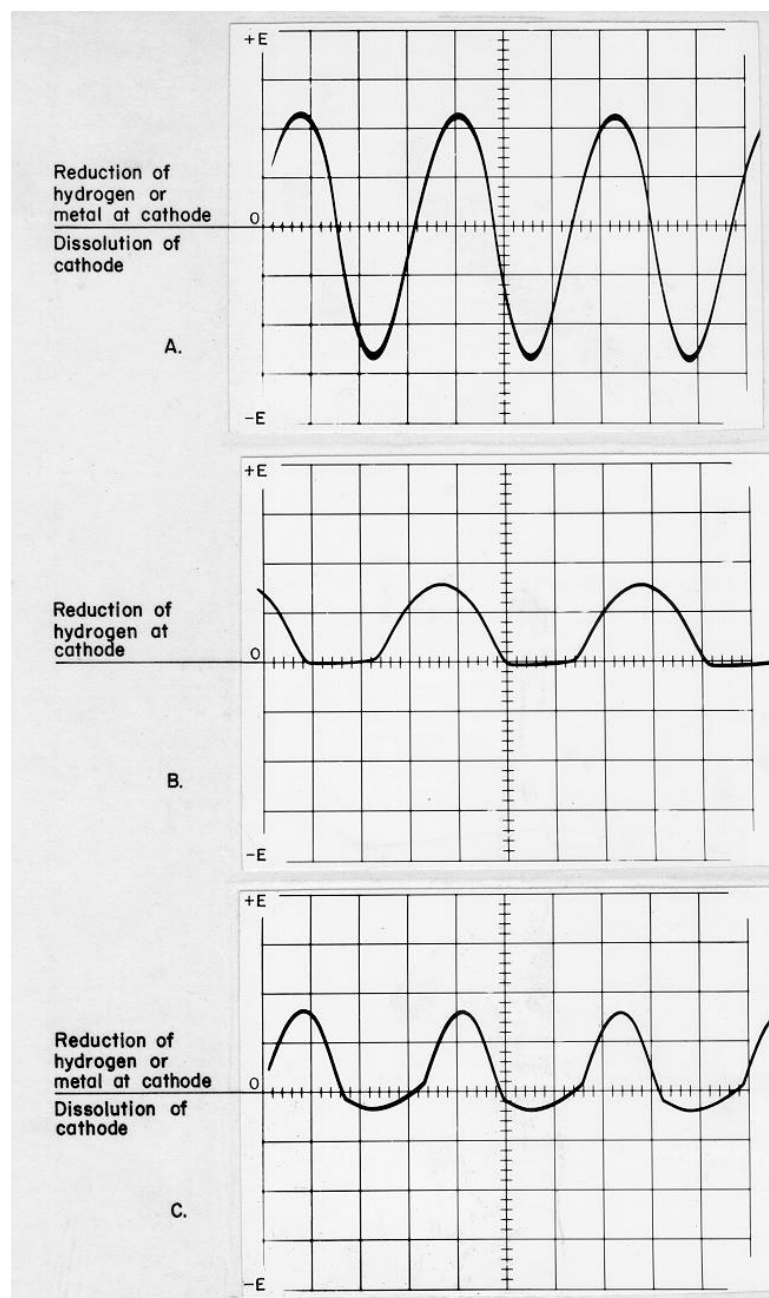
Ο Organ (1956) διεξήγαγε αρκετά αναλυτικά πειράματα πάνω σε διάφορες εναλλακτικές τεχνικές αναγωγής του Ag. Επίσης, προτείνει η ηλεκτρολυτική αναγωγή να διεξαχθεί σε 30 % υδατικό μυρμηκικό οξύ, επειδή έτσι ο ηλεκτρολύτης δεν θα έχει αρνητικές επιπτώσεις στον άργυρο και απαιτεί μόνο ελάχιστο πλύσιμο μετά την ηλεκτρόλυση. (Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο Ερευνητικό Εργαστήριο Συντήρησης του Πανεπιστημίου Texas A & M University έχουν δείξει ότι ένα διάλυμα 5 % μυρμηκικό οξύ είναι επαρκές.) Ο Organ παρατήρησε επίσης ότι το τα προϊόντα της διάβρωσης του αργύρου που αποθέτονται πάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου, υποχωρούν όταν χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης το μυρμηκικό οξύ και η πυκνότητα ρεύματος είναι 1 amp/cm². Ο καθαρισμός είναι αποτελεσματικός για όσο διάστημα παραμένει ένας μεταλλικός ασημένιος πυρήνας. Για να διαφυλαχθούν οι λεπτομέρειες του δείγματος, προτείνεται να εφαρμοστεί στην επιφάνεια του κοσμήματος ακρυλικό βερνίκι για να αποτρέψει την διάβρωση σε στρώματα. Επειδή η διάβρωση του Ag δημιουργείται σε στρώματα, ο άργυρος που μαυρίζει σε μυρμηκικό οξύ έχει την τάση να είναι σκοτεινός, εύθραυστος και άκαμπτος. Ωστόσο, ο άργυρος αυτός είναι σταθερός, καθαρός από προϊόντα διάβρωσης, και έχει όψη «αντίκας». Εάν μια πιο λαμπερή επιφάνεια είναι επιθυμητή, ο άργυρος μπορεί να είναι λειανθεί ελαφρά με μια κόλλα όξινου ανθρακικού νατρίου, ή με μια λεπτή βούρτσα τύπου fiberglass, ή ένα ειδικό πανί τράχυνσης για άργυρο.

ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΕ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ (SODIUM HYDROXIDE)

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

ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ(CONSOLIDATIVE)

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



‘Σχήμα 3’

Υπάρχουν τρία είδη επαγόμενων ρευμάτων ηλεκτρεγερτικής φύσης: εναλλασσόμενο ρεύμα (AC), συνεχές ρεύμα (DC), και ασύμμετρο εναλλασσόμενου ρεύματος (Σχήμα 3). Σε κάθε κύκλο ρεύματος (Σχήμα 3. Α), υπάρχει ένα ποσό ρεύματος από τον αρνητικό στον θετικό πόλο και το αντίστροφο του ρεύμα (από τον θετικό στον αρνητικό). Ως εκ τούτου, το ρεύμα AC έχει μια συμμετρική μορφή ημιτονοειδούς κύματος. Εάν ένα αντικείμενο που βρίσκεται στο στάδιο της ηλεκτρόλυσης είναι συνδεδεμένο με AC ρεύμα, μέταλλο και υδρογόνο θα αποθέτονται, και το μέταλλο θα ανάγεται από τις διάβρωτικές ενώσεις στην κάθοδο κατά τη διάρκεια του πρώτου ήμισυ του κύκλου. Στο επόμενο αντίστροφο μισό του κύκλου, το μέταλλο και το υδρογόνο που δημιουργήθηκαν καθώς και η αναγωγή της καθόδου διαλύονται και δεν λαμβάνει χώρα καμία πρόοδος στην δερμασία.

Επειδή το ρεύμα DC ρέει μόνο προς τα εμπρός, μόνο οι αντιδράσεις της αναγωγής και της εναπόθεσης λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο (βλ. Σχήμα 3. Β). Σε απλές αναγωγές χρησιμοποιώντας DC, το μέταλλο και το υδρογόνο ανάγονται στην επιφάνεια του δείγματος που υποβάλλεται σε καθαρισμό, αλλά στη διαδικασία αυτή, η κάθοδος μπορεί να πολωθεί από την συσσώρευση των φυσαλίδων αερίου υδρογόνου που σχηματίζονται και κατατίθεται στη επιφάνεια της καθόδου. Το αέριο υδρογόνο μπορεί να μονώσει την επιφάνεια σε ορισμένες περιοχές, ενώ άλλες περιοχές είναι σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Η πόλωση αυτή, συνεπώς, θα οδηγήσει σε άνιση απόθεση μετάλλων και μικροσκοπικά κενά στο πρόσφατα αναγόμενο μέταλλο.

Στην αναγωγή στερέωσης, ασύμμετρο εναλλασσόμενο ρεύμα AC της τάξης των 10-20 % ανεστραμένου ρεύματος και 80-90 % κανονικό ρεύμα (από αρνητικό στον θετικό πόλο) χρησιμοποιείται γενικά. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, το καθαρό αποτέλεσμα είναι μια ταχεία διαδοχή της αναγωγής και των κύκλων διάλυσης (βλ. Σχήμα 3. C). Κατά τη διάρκεια του 90 % πρώτου ήμισυ του κύκλου, αναγωγή του μετάλλου λόγω διάβρωτικών ενώσεων καθώς και η απόθεση του μετάλλου διαλύονται στο προηγούμενο μισό ανάστροφο κύκλο μισού ρεύματος που λαμβάνει χώρα. Κατά τη διάρκεια του αντίστροφου μισού κύκλου 10 %, υπάρχει μερική διάλυση των ήδη αναγόμενων αποθεμάτων. Ωστόσο, το 90 % ρεύματος δίνει έμφαση στην αναγωγή και την εναπόθεση ενάντια της διάλυσης, καθώς το ρεύμα αναστρέφεται 120 φορές το δευτερόλεπτο. Κατά τη διαδικασία αυτή, η πόλωση της καθόδου είναι η ελάχιστη δυνατή.

Ο Organ (1956) χρησιμοποίησε το ασύμμετρο ρεύμα AC σε ένα ηλεκτρολύτη υδροξειδίου του νατρίου για τον καθαρισμό των εντελώς διαβρωμένων από Cl⁻ ασημένιων τμημάτων της λύρας του Ουρ (Ur Lyre, Σχήμα 4), διατηρώντας παράλληλα τις λεπτομέρειες στην επιφάνεια της διάβρωσης σε στρώματα. Ο αναγόμενος άργυρος ήταν όλκιμος και πιο ομοιογενής από ότι ο άργυρος που ανάγεται με τις συνήθεις τεχνικές που χρησιμοποιούν για την ηλεκτρόλυση πλήρως αποκατεστημένο DC ρεύμα. Ο Organ χρησιμοποίησε επίσης έναν ηλεκτρολύτη 3 % NaOH, μια ανοδική ράβδο άνθρακα, και πολύ χαμηλή πυκνότητα ρεύματος από 10 milliamps/dm² (1 milliamper/cm²) για την αναγωγή του αργύρου και για να αποτραπεί η ραγδαία παραγωγή υδρογόνου, η οποία θα διαταράξει ενδεχομένως την αναγωγή του Ag.



‘Σχήμα 4 (Ur Lyre)’

Για τα έργα τέχνης από άργυροπου είναι διαβρωμένα σε μεγάλο βαθμό, πιο ολοκληρωμένη αναγωγή επιτυγχάνεται αν το καλώδιο καθόδου τοποθετείται από την μια πλευρά του κοσμήματος και αν το εκτεθειμένο σύρμα είναι καλυμμένο με κεριά ή πολυμεθακρυλικό υλικό (polymethacrylate). Αυτό εξασφαλίζει ότι το ρεύμα περνά μέσα από τα οξειδωμένα μέταλλα, κατά την διαδρομή του από τον ηλεκτρολύτη στην κάθοδο. Το υδρογόνο καταλείγει στην επιφάνεια του ανοργανοποιημένου μετάλλου και το ανάγει. Και πάλι ο Organ (1956) που χρησιμοποίησε αυτή την τεχνική για να δημιουργήσει ηλεκτρική επαφή μεταξύ του μη μεταλλικού, όχι διεξαγμένου χλωριούχου αργύρου και του εντελώς ανοργανοποιημένου ασημιού. Αυτή η ρύθμιση είναι επωφελής, ακόμη και όταν παραμένει μόνο ένας λεπτός, μεταλλικός πυρήνας από ασημί. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, η οποία μπορεί να διαρκέσει πολλές εβδομάδες, η διάβρωση των στρωμάτων εξωτερικά της αρχικής επιφάνειας ελαττώνεται ‘in situ’, με αποτέλεσμα να διατηρούνται όλες οι αρχικές λεπτομέρειες του τεχνουργήματος. Δεδομένου ότι η τεχνική αυτή διατηρεί την διάβρωση της εξωτερικής επιφάνειας, δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε δείγματα που η αρχική επιφάνειά τους διατηρείται στο εσωτερικό μιας κρούστας από διάβρωση. Μετά την αναγωγή, το τεχνουργήμα ξεπλένεται με κρύο απιονισμένο νερό για να αφαιρεθούν όλα τα αλκάλια και στη συνέχεια επικαλύπτεται με ένα κατάλληλο σφραγιστικό.

Πρόσθετες λεπτομέρειες σχετικά με την ανάπτυξη και την εφαρμογή της αναγωγής στερέωσης μπορούν να βρεθούν στον Organ (1956:137-144). Οι Plenderleith και Werner (1971:223-226), παρέχουν μια χρήσιμη περίληψη των τεχνικών της αναγωγής αυτής, και επιπλέον έρευνα παρουσιάζεται στους Charalambous και Oddy (1975). Η περιγραφή του κυκλώματος για τη μερική διόρθωση του ρεύματος παρέχεται και στις δύο πηγές. Το ασύμμετρο εναλλασσόμενο ρεύμα φαίνεται να έχει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με το συνεχές ρεύμα, και μπορεί να αποδειχθεί ότι είναι καλύτερο για τον καθαρισμό όλων των αντικειμένων από μέταλλο, συμπεριλαμβανομένου και του σιδήρου. Παρόλα αυτά, ηλεκτρολυτικές τεχνικές αναγωγής που να χρησιμοποιούν ασύμμετρο εναλλασσόμενο ρεύμα δεν έχουν ευρέως υιοθετηθεί από τα εργαστήρια συντήρησης, αφού αποτελεσματική μείωση της διάβρωσης αργύρου μπορεί να επιτευχθεί και με πολύ χαμηλές πυκνότητες ρεύματος σε συνεχές ρεύμα με ηλεκτρολύτη υδροξείδιο του νατρίου.

6.2.3 Αλκαλική διθειονώδες επεξεργασία

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

1. Το προς καθαρισμό αντικείμενο βυθίζεται σε 10-12 % υδροχλωρικό οξύ για να αφαιρεθεί οποιοσδήποτε σχηματισμός αποθεμάτων που μπορεί να αποτελείται από άμμο, ανθρακικό ασβέστιο, και διαβρωτικές ενώσεις από χαλκό ή σίδηρο. Αυτό το βήμα μπορεί να διαρκέσει από 12 ώρες έως μια εβδομάδα, ή έως ότου η συνολική δράση καθαρισμού να σταματήσει και να μην δημιουργούνται πια φυσαλίδες αερίου στο αντικείμενο. Σε αυτό το βήμα, είναι επίσης απαραίτητο το διάλυμα να παραμένει όξινο. Εάν είναι απαραίτητο, συμπυκνωμένο υδροχλωρικό οξύ προστίθεται στο διάλυμα για να διατηρείται ικανοποιητικά όξινο.
2. Το αντικείμενο ξεπλένεται καλά με νερό βρύσης για να αφαιρεθούν τα υπολείμματα οξέως και τα αποθέματα που σχηματίστηκαν. Πεπιεσμένος αέρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αφαιρεθεί μηχανικά οποιαδήποτε ανθεκτική κρούστα.
3. Ετοιμάζεται ένα αλκαλικό διθειονώδες διάλυμα: διαλύονται 40 g υδροξειδίου του νατρίου σε ένα λίτρο νερό, προστίθενται 60 g υδροθειώδους νατρίου (Hydrosulfite sodium), το ποσό του διαλύματος υδροθειώδους νατρίου δεν είναι κρίσιμο, καθώς και κάθε ποσότητα εντός των 55 – 65 g θα είναι αποτελεσματική. Το αντικείμενο από Ag βυθίζεται γρήγορα στο αλκαλικό διθειονώδες διάλυμα προκειμένου να εξαλειφθεί η οξείδωση του διαλύματος στο δοχείο. Το δοχείο θα πρέπει να είναι εντελώς γεμάτο με διάλυμα και να είναι κλεισμένο αεροστεγώς.
4. Το δοχείο πρέπει να ανακινείται καθημερινά για να διατηρείται το διάλυμα αναμειγμένο και για να εκτεθούν όλες τις επιφάνειες του αντικειμένου στο διάλυμα.
5. Μετά από μία εβδομάδα, το αντικείμενο(α) αφαιρούνται και ξεπλένονται με νερό έως ότου το pH των υδάτων έκπλυσης να παραμένει αμετάβλητο.
6. Τα προϊόντα της διάβρωσης στην επιφάνεια του τεχνουργήματος θα γίνουν μια γκρίζα, μεταλλική στρώση, η οποία μπορεί να γυαλιστεί με κάποιο ειδικό υγρό(π. χ. μαγειρική σόδα και νερό)ή με μια βούρτσα fiberglass.

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

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

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

6.2.4 Χημικός Καθαρισμός

Η πλειοψηφία των ασημένιων αντικειμένων που ανακτώνται από αρχαιολογικούς χώρους χρειάζονται μόνο περιορισμένο καθαρισμό. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα διάφορα προϊόντα διάβρωσης μπορούν να αφαιρεθούν με απλά χημικά διαλύματα (Plenderleith και Werner 1971). Η κοινή αμαύρωση που προκαλείται από ενώσεις θείου μπορεί να εξαλειφθεί εύκολα με εμπορικά διαλύματα καθαρισμού αργύρου. Εναλλακτικά, η τοποθέτηση του τεχνουργήματος σε ένα ήπιο διάλυμα που να αποτελείται από 5 % θειουρία και 1 % μη ιοντικό απορρυπαντικό σε αποσταγμένο νερό μπορεί να είναι ικανοποιητική. Ένα διάλυμα 15% θειοθειικό αμμώνιο ($\text{ammonium thiosulfate}$) σε απεσταγμένο νερό με 1 % μη ιονικό διαβρεκτικό (non-ionic wetting agent) είναι ισχυρότερο από ό,τι τα καθαριστικά για άργυρο καθώς είναι αποτελεσματικό για την αφαίρεση και της κοινής αμαύρωσης και του χλωριούχου αργύρου. Για άργυρο με που έχει υποστεί διάβρωση από ενώσεις χαλκού, η αμμωνία θα τις καθαρίσει αποτελεσματικά. Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όμως ότι η αμμωνία διαλύει τον χλωριούχο αργύρο και θα αποδυναμώσει ουσιαστικά το διαβρωμένο σε μεγάλο βαθμό άργυρο. Ένα διάλυμα 50-30% μυρμηκικό οξύ σε απιονισμένο νερό είναι αποτελεσματικό για τη διάλυση των ενώσεων χαλκού, χωρίς να επηρεάζονται τα χλωριούχα άλατα του αργύρου. Μυρμηκικό οξύ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να αυξήσει την λαμπρότητα αργύρου που έχει ήδη καθαριστεί με κάποιο άλλο διάλυμα ή τεχνική. Μεταλλικές στρώσεις χαλκού μπορούν να αφαιρεθούν με διάλυμα νιτρικού αργύρου. Σε γενικές γραμμές, πάντως, το απλό πλύσιμο με σαπούνη και νερό ή το τρίψιμο του ασημένιου αντικειμένου με ένα ήπιο λειαντικό στίλβωσης συνήθως αρκεί.

6.2.5 Σταθεροποίηση και ενοποίηση (stabilization and consolidation)

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

Όταν ένα τεχνούργημα έχει σχεδόν ή εντελώς μετατραπεί σε συμπαγές, συνεκτικό, θειούχο άργυρο (silver sulfide), η μορφή και όλες οι λεπτομέρειες του αρχικού

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

6.3 Βασικότερα στοιχεία για τις μέθοδους καθαρισμού αργύρου

Συμπτύσσοντας τα παραπάνω, δεδομένου ότι τα προϊόντα διάβρωσης του αργύρου είναι σταθερά, η μεταχείριση ασημένιων αντικειμένων είναι πιο εύκολη από ό,τι για άλλα μεταλλικά αντικείμενα, κυρίως από σίδηρο. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ωστόσο, κατά τον καθαρισμό κραμμάτων χαλκού/αργύρου που περιέχουν ένα σημαντικό ποσό χαλκού, είναι ο χαλκός και τα προϊόντα διάβρωσής του που μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το τεχνούργημα θα πρέπει να αντιμετωπίζεται ως χαλκός. Πολλές φορές, ο άργυρος μπορεί να καθαρίζεται με αποκλειστικά και μόνο μηχανικές ή χημικές επεξεργασίες και μέσα. Λόγω της ευαισθησίας του αργύρου όμως, στη διάβρωση σε αναερόβιες συνθήκες που είναι χαρακτηριστικές του θαλάσσιου περιβάλλοντος, ένας πιο περίπλοκος μηχανισμός καθαρισμού θα χρειαστεί για να επαναφέρει τον διαβρωμένο Ag πίσω στην μεταλλική φάση. Εάν η αναγωγή αποτελεί τον στόχο, μόνο η ηλεκτρολυτική αναγωγή και η αλκαλική διθειονώδες επεξεργασία είναι αποτελεσματικές μέθοδοι. Για αυτό το λόγο οι θεραπείες αυτές χρησιμοποιούνται συχνότερα για την διατήρηση χειροποίητων αντικειμένων απο άργυρο που βρέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον. Κάθε μία είναι αποτελεσματική με το δικό της τρόπο, και η απόφαση για το ποιά απο τις 2 θα επιλεγεί, θα πρέπει να βασίζεται στις γνώσεις που διακατέχονται και στον αριθμό των προς καθαρισμό αντικειμένων.¹⁷

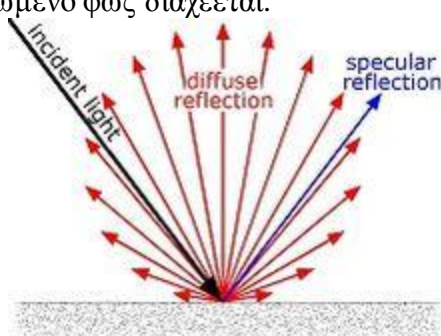
¹⁷ -Conservation Research Laboratory - Silver Conservation (<http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/File13.htm>)

Κεφάλαιο 7-Θεωρητικό υπόβαθρο πειραματικού μέρους

Για την καλύτερη κατανόηση του πειραματικού μέρους της διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται παρακάτω στοιχεία θεωρίας για τις μεθόδους διεξαγωγής των μετρήσεων που έγιναν.

7.1 Ανακλαστικότητα μετάλλων-Μετρήσεις Gloss

Το Glossmeter είναι ένα όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση στιλπνότητας των υλικών όπως τα πλαστικά χρώματα και χαρτί. Ως 'Gloss' (στιλπνότητα) ορίζεται το μέτρο του ποσοστού του φωτός που έχει κατοπτρική ανάκλαση από την επιφάνεια ενός υλικού. Μια επιφάνεια, όπως ένα καθρέφτης εμφανίζει υψηλό gloss, ενώ μια επιφάνεια, όπως η κιμωλία έχει πολύ χαμηλότερες τιμές επειδή το ανακλώμενο φως διαχέεται.



Το κατοπτρικό στιλπνόμετρο (glossmeter) παρέχει ένα ποσοτικό τρόπο μέτρησης της έντασης της ανακλαστικότητας και εξασφαλίζει την συνοχή των μετρήσεων μέσω καθορισμού των συνθηκών φωτισμού και θέασης. Η εξασφάλιση της πηγής φωτισμού και της γωνίας λήψης παρατηρητή επιτρέπει τη μέτρηση σε ένα μικρό εύρος της συνολικής γωνία ανάκλασης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σχετίζονται με το ποσοστό αντανάκλασης του φωτός από ένα μαύρο πρότυπο γυαλί με καθορισμένο δείκτη διάθλασης. Η αναλογία του ανακλώμενου φωτός στο δείγμα, σε σύγκριση με την αντίστοιχη αναλογία στο πρότυπο γυαλί, καταγράφεται ως Gloss Units (GU-μονάδες ανακλαστικότητας).

Τρεις γωνίες μέτρησης προσδιορίζονται για να καλυφθεί το μεγαλύτερο μέρος των βιομηχανικών εφαρμογών των διαφόρων επιχρισμάτων. Η γωνία επιλέγεται για μια συγκεκριμένη εφαρμογή με βάση το αναμενόμενο φάσμα στιλπνότητας :

Gloss Range	60° Value	Angle
High Gloss	>70 GU	20°
Medium Gloss	10 - 70 GU	60°
Low Gloss	<10 GU	85°

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

Η κλίμακα μέτρησης, Gloss Units (GU), ενός στιλπνόμετρου είναι, όπως προαναφέρθηκε μια κλιμάκωση που βασίζεται σε ένα γυαλισμένο μαύρο πρότυπο γυαλί αναφοράς με καθορισμένο δείκτη διάθλασης και κατοπτρική ανακλαστικότητα 100GU υπό καθορισμένη γωνία. Το πρότυπο αυτό χρησιμοποιείται για τον καθορισμό ενός ανώτερου σημείου βαθμονόμησης στα 100 GU και ενός χαμηλότερου σημείου στα GU (ματ επιφάνεια). Αυτή η κλιμάκωση

είναι κατάλληλη για τα περισσότερα μη μεταλλικά υλικά και επιχρίσματα (χρώματα και πλαστικά), δεδομένου ότι συνήθως εμπίπτει εντός αυτού του εύρους. Για άλλα υλικά, πολύ ανακλαστικών στην εμφάνιση (καθρέφτες, μέταλλα), υψηλότερες τιμές μπορούν να επιτευχθούν φτάνοντας μέχρι και τις 2000 μονάδες GU.

7.2 Χρωματομετρία-Μετρήσεις χρώματος

Χρωματομετρία (colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Η χρωματομετρία ως επιστήμη εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής. Τα χρωματομετρικά συστήματα της CIE είναι τα μόνα παγκοσμίως αποδεκτά για την μέτρηση του χρώματος με συνέπεια όλα τα διεθνή πρότυπα να είναι βασισμένα σε αυτά που ορίζονται από αυτή. Το χρώμα εκφράζεται από την CIE με μαθηματικές τιμές οι οποίες προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις.

Το χρωματικό μοντέλο CIELab ή L^* , a^* , b^* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (uniform color space) ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες που ονομάζονται L^* , a^* και b^* , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων.

Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0(μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου. Αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.

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

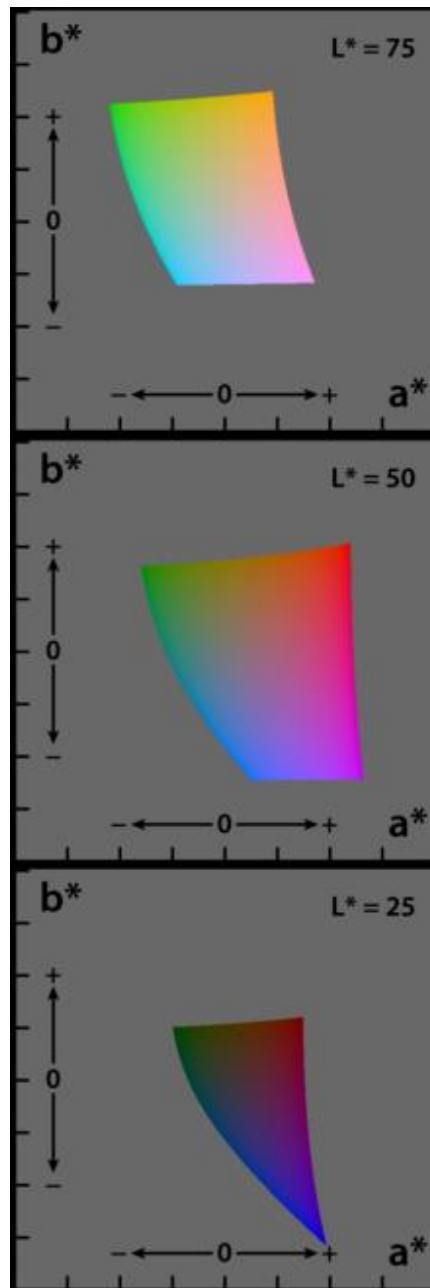
Οι μετρήσεις των χρωματικών συνιστωσών έγιναν με τη χρήση χρωματομέτρου Micromatch™ Plus Ref.181 (Sheen Instruments). Σύμφωνα με το σύστημα μέτρησης η πρότυπη πηγή φωτισμού είναι D65(daylight), ο πρότυπος παρατηρητής είναι καθορισμένος στις 100, και όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι συντεταγμένες που απαιτούνται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

L : μαύρο (0) - άσπρο (100)

a : πράσινο (-) – κόκκινο (+)

b : μπλε (-) – κίτρινο (+)¹⁸

¹⁸ www.wikipedia.com



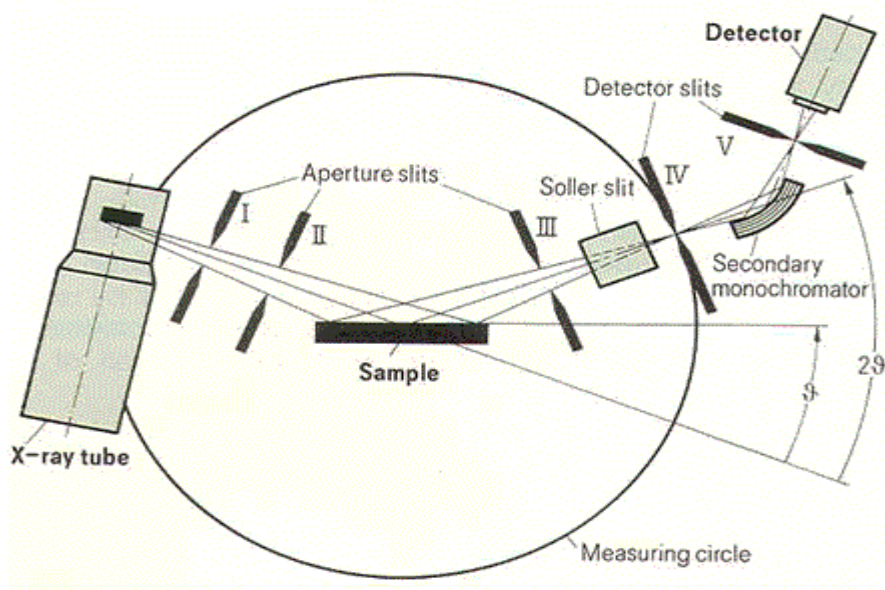
‘The CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) color space (CIELAB), (displayed on a typical computer display). Each axis of each square ranges from -128 to 128.’

7.3 Ανάλυση στο Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD)

Το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ ή X.R.D (X-Ray power Diffraction) είναι ένα όργανο προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης δείγματος. Η λειτουργία του βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων Χ που προκαλείται από τα περιθλαστικά κέντρα του κρυστάλλου (τη θέση των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα).

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με εύρος μηκών κύματος από 10 nm έως 0,1 nm (από τα 10 nm έως το 1 nm ονομάζονται μαλακές ακτίνες Χ διότι είναι μικρής διευσδυτικής ικανότητας). Παράγονται όταν ηλεκτρόνια από ένα

θερμαινόμενο νήμα επιταχυνθούν με διαφορά δυναμικού V και συγκρουσθούν σε μεταλλικό στόχο, συνήθως από χαλκό, βολφράμιο ή μολυβδένιο (παρακάτω σχήμα).



‘Διάταξη παραγωγής ακτίνων X’

Όπως προαναφέρθηκε οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης του $0,1 \text{ nm}$ έως 10 nm , δηλαδή της ίδια τάξης μεγέθους με τις διατομικές αποστάσεις στους κρυστάλλους.

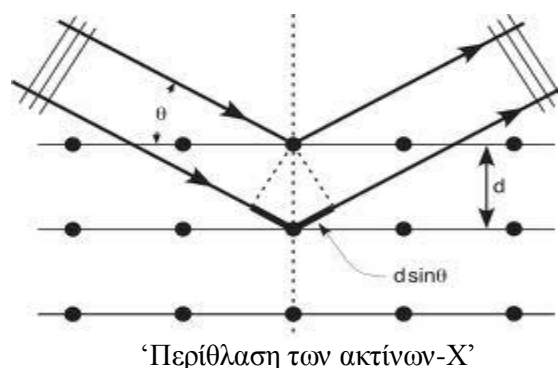
Η δομική μονάδα του κρυστάλλου είναι η *μοναδιαία κυψελίδα*. Αυτή είναι η μικρότερη μονάδα από την οποία μπορεί να οικοδομηθεί ο κρύσταλλος με την επανάληψη της σε τρεις διαστάσεις. Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελεί τη θεμελιώδη οπτικού φράγματος. Οι διευθύνσεις όλων των δεσμών των ακτίνων X που υφίστανται περίθλαση και μπορούν να βγουν από μία συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή, για συγκεκριμένη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης καθορίζονται από τη γεωμετρία του τρισδιάστατου πλέγματος των περιθλαστικών κέντρων.

Αντίστοιχα, οι εντάσεις όλων των ακτίνων X που υφίστανται περίθλαση και μπορούν να εξέλθουν από τον κρύσταλλο, εξαρτώνται από τα περιθλαστικά χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας.

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

Η περίθλαση των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους ερμηνεύεται ως ανάκλαση των ακτίνων-X οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρείται ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d . Η ανάκλαση στην προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, στο ότι λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης η προσπίπτουσα στον

κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων-X διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν απορροφηθεί.



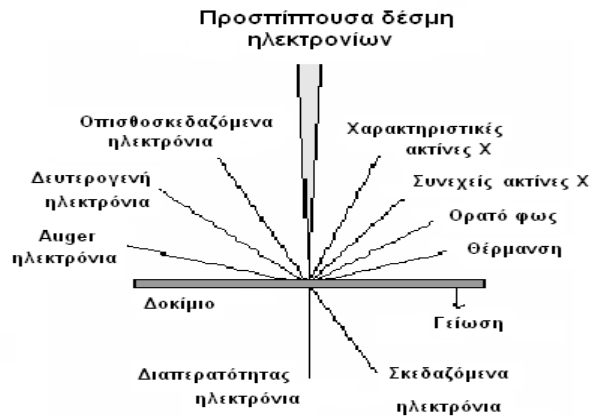
Συγκεκριμένο δοκίμιο αργύρου τοποθετείται σε δισκία από Plexi-glass και εισάγεται στο περιθλασίμετρο. Τα αποτελέσματα σε μορφή διαγραμμάτων εμφανίζονται στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή. Με τη βοήθεια κλειδας, κατά την οποία, για κάθε γωνία περίθλασης αντιστοιχεί και μια χημική ένωση γίνεται η αναγνώριση της σύστασης των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του αργύρου.¹⁹

7.4 Ανάλυση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγενθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγενθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

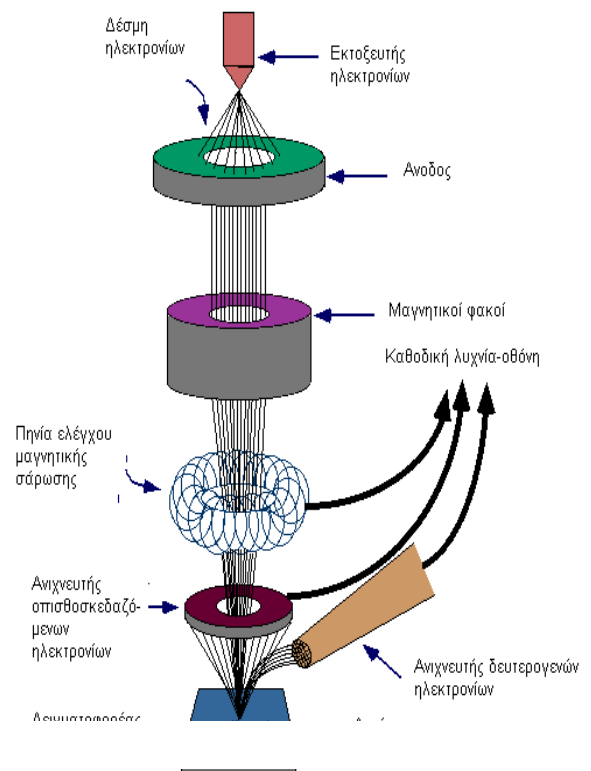
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

¹⁹ Pei – Yuan Chen, (1977), Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks



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

- 1) Σχηματίζεται μιά δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού (συνήθως η πηγή ηλεκτρονίων είναι ένα νήμα βολφραμίου το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος)
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μιά λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.²⁰



Επομένως το SEM χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση μικροδομής του ίδιου δοκιμίου αργύρου που αναλύθηκε και στο XRD για να δοθούν εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

²⁰ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X-M.Κουή Αναπλ.Καθ Ε.Μ.Π. – Θ.Λυμπεροπούλου Δρ Χημικός Ε.Ε.ΔΙ.Π.

B) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 8-Γενικά στοιχεία για την πειραματική διαδικασία

8.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας

Για να μελετηθεί η διαδικασία αμαύρωσης/καθαρισμού του αργύρου, χρησιμοποιήθηκαν 8 ορθογώνια κομμάτια καθαρού αργύρου. Στην πρώτη σειρά πειραμάτων τα δοκίμια αυτά αφέθηκαν να διαβρωθούν σε θερμό υδατικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$ σε διαφορετικούς χρόνους το καθένα και στην συνέχεια για την αφαίρεση της αμαύρωσης έγινε γαλβανικός καθαρισμός του αργύρου με επιφάνεια αλουμινίου 10:1 cm^2 σε θερμαινόμενο διάλυμα 10% Na_2CO_3 . Ανά τακτά χρονικά διαστήματα στην διάρκεια του καθαρισμού γίνονταν μετρήσεις της ανακλαστικότητας (Gloss) της επιφάνειας των δειγμάτων με την βοήθεια κατοπτρικού στιλπνόμετρου (Gloss-meter). Στην συνέχεια τα δοκίμια αργύρου και αλουμινίου καθαρίστηκαν για να ακολουθήσει η δεύτερη σειρά πειραμάτων, η οποία είχε σκοπό αφού ο άργυρος διαβρωθεί ξανά σε διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$, να καθαριστεί όπως και στην πρώτη πειραματική διαδικασία με τις εξής όμως διαφορές:

- Το διάλυμα 10% Na_2CO_3 αντικαθίσταται από διάλυμα 10% NaHCO_3

- Εκτός από τις μετρήσεις Gloss θα γίνονται και μετρήσεις του χρώματος (Χρωματομέτρο- L^* , a^* , b^*) στην επιφάνεια των δειγμάτων

Δυστυχώς όμως δεν παρατηρήθηκε εμφανής διαφορά στις μετρήσεις των οργάνων και η διαδικασία καθαρισμού αργύρου με NaHCO_3 απορρίφθηκε για να ακολουθήσει η τρίτη σειρά πειραμάτων, όμοια με τις παραπάνω μόνο που αυτή την φορά ο γαλβανικός καθαρισμός συμβαίνει σε διάλυμα αναλογίας 7:1 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε διαγράμματα για να είναι ευκολότερη η σύγκριση των μεθόδων καθαρισμού αργύρου ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα.

8.2 Πειραματική διάταξη και υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής χημικές ουσίες:

- Na_2S ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 32-38%)

- S (solid)

- Na_2CO_3 (ανθρακικό νάτριο)

- NaHCO_3 (διτανθρακικό νάτριο)

Και τα εξής υλικά:

- Απιονισμένο νερό

- Ακετόνη

- Τα δοκίμια αργύρου ήταν ίδιου μεγέθους 2,2x5 cm (ενεργή επιφάνεια μέσα στο διάλυμα 2,2x4 cm = 8,8 cm^2) και πριν ξεκινήσει η διαδικασία καθαρίστηκαν σε ακετόνη, μαρκαρίστηκαν και ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας ως εξής:

Αρχικό βάρος(gr):

- Δοκίμιο 1 - 3,2392 gr

- Δοκίμιο 2 - 5,0749 gr

- Δοκίμιο 3 - 3,2887 gr

- Δοκίμιο 4 - 3,2558 gr

- Δοκίμιο 5 - 4,8674 gr

- Δοκίμιο 6 - 4,9302 gr

-Δοκίμιο 7 - 5,1678 gr

-Δοκίμιο 8 - 2,6895 gr



‘Ενδεικτικά το καθαρό δοκίμιο 1 και το δοκίμιο 2 ύστερα από την εμφάνιση του στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$ ’

-Επιφάνεια αλουμινίου 600 cm^2 περίπου , η οποία στην συνέχεια κόπηκε σε 7 ίδια κομμάτια διαστάσεων $17,6 \times 5 \text{ cm}$ (συνολικής επιφάνειας το καθένα 88 cm^2) για να τηρηθεί η αναλογία Al-Ag 10:1 .

Για τις μετρήσεις ανακλαστικότητας χρησιμοποιήθηκε κατοπτρικό στυλνόμετρο ‘Tri-microgloss 20,60,85 degrees ‘ , ενώ για τις μετρήσεις επιφανειακού χρώματος (L^* , a^* , b^*) χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο ‘Spectromatch Gloss-color hand held’ (Sheen Instruments) ’ , που λειτουργεί σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.



‘Gloss meter’



‘Spectromatch-color hand held’

Επίσης συγκεκριμένο δοκίμιο αργύρου, μετά την διάβρωση του, αναλύθηκε σε Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) συζευγμένο με Στοιχειακό Μικροαναλυτή (EDAX). Η σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. διαθέτει τα παρακάτω μοντέλα:



‘Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) - Μοντέλο:Quanta 200-Μελέτη μικροδομής της επιφάνειας στερεών δειγμάτων και ημιποσοτικός προσδιορισμός στοιχειακής σύστασης σημείου και επιφάνειας (EDX analysis) (συγκέντρωση $\geq 0.5\%$)’



‘Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) -Μοντέλο:D5000 (με λυχνία, Cu $ka1$, μήκος κύματος $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, και μονοχρωμάτορα γραφίτη)-Κρυσταλλογραφική / ορυκτολογική ανάλυση στερεών (συγκέντρωση $> 2\%$)’

Τέλος η πειραματική διάταξη στο εργαστήριο περιλάμβανε μαγνητικό αναδευτήρα, θερμόμετρο, pH-μετρο και θερμαινόμενο υδατόλουτρο. Στο αριστερό μέρος της παρακάτω εικόνα βλέπουμε την διεργασία ανάμειξης του διαλύματος Na_2CO_3 , το χρησιμοποιημένο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$ (κίτρινο υγρό στο ποτήρι ζέσεως που είναι σκεπασμένο με την ζελατίνα για την αποφυγή κακοσμίας λόγω H_2S) και στο δεξί μέρος, την διάταξη του υδατόλουτρου.



‘πειραματική διάταξη στο εργαστήριο’

Κεφάλαιο 9-Πειραματική διαδικασία

9.1 ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ Na_2CO_3

9.1.1 Αρχικός καθαρισμός δοκιμίων (πριν την θείωση)

Πριν την χρησιμοποίηση των δοκιμίων αργύρου αλλά και των κομματιών αλουμινίου σε πειραματικές διατάξεις πρέπει να προηγηθεί ο καθαρισμός τους, μια βασικότερη διαδικασία που έγινε ως ακολούθως :

Αρχικά τα μέταλλα πλένονται με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα για την απομάκρυνση σκόνης και λιπαρών ουσιών. Έπειτα ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τέλος πλένονται με ακετόνη για να φύγει το νερό και να στεγνώσουν τα δοκίμια πιο γρήγορα. Ύστερα από την έκπλυση με ακετόνη θα πρέπει να δοκίμια αργύρου και τα κομμάτια αλουμινίου να μην αγγίζονται με γυμνά χέρια για να μην προσβάλλεται η επιφάνειά τους με περεταίρω λιπαρές ουσίες.

Επίσης οποιαδήποτε άλλα όργανα και εργαλεία έχουν σκοπό να χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διάταξη (π.χ. τσιμπίδες, θερμόμετρο, ποτήρια ζέσεως , συνδετικά μεταλλικά τμήματα- ‘κροκοδειλάκια’) θα πρέπει πάντα να πλένονται με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα και να ξεπλένονται με απιονισμένο νερό.

9.1.2 Ετοιμασία του διαβρωτικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{S-S}$

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 21 gr Na_2S και 2 gr S τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 1 lt . Στην συνέχεια το ποτήρι γεμίζεται με απιονισμένο νερό μέχρι τα 500 ml αφήνεται σε μαγνητική ανάδευση υπό θέρμανση στους 60 C ° για μερικά λεπτά και μέχρι το διάλυμα να αναμιχτεί πλήρως.

Το pH του διαλύματος μετρήθηκε με πεχάμετρο και βρέθηκε ίσο με 12,5 .(πολύ αλκαλικό)

Όσο χρησιμοποιείται το διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$,πρέπει να φυλάσσεται κάτω από απαγωγό αερίων διότι παράγεται υδρόθειο (H_2S) το οποίο έχει την δυσάρεστη, χαρακτηριστική οσμή κλούβιων αυγών.

9.1.3 Διάβρωση δοκιμίων αργύρου

Όταν το διαβρωτικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$ αναμιχθεί πλήρως , όλα τα δοκίμια αργύρου , εκτός από το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 1 το οποίο θα παραμείνει ως έχει για χάριν συγκρίσεων , ρίχνονται στο θερμαινόμενο διάλυμα την ίδια χρονική στιγμή ($t=0$ s) και η ανάδευση συνεχίζεται μηχανικά.

Με την βοήθεια εργαστηριακής λαβίδας, τα δοκίμια αργύρου αφαιρούνται από το διάλυμα σε διαφορετικούς χρόνους, ξεπλένονται αμέσως με άφθονο νερό βρύσης αρχικά και στην συνέχεια με απιονισμένο και αφήνονται να στεγνώσουν. Τα δοκίμια αφαιρέθηκαν ως εξής :

-Ύστερα από 5 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 2 στο οποίο ,για χάριν ευκολίας, θα αναφερόμαστε από δω και στο εξής ως : → δοκίμιο no 1

-Ύστερα από 10 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 3: → δοκίμιο no 2

-Ύστερα από 20 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 5: → δοκιμαστικό δοκίμιο (δοκίμιο no 3)

-Ύστερα από 30 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 6 : → δοκίμιο no 4

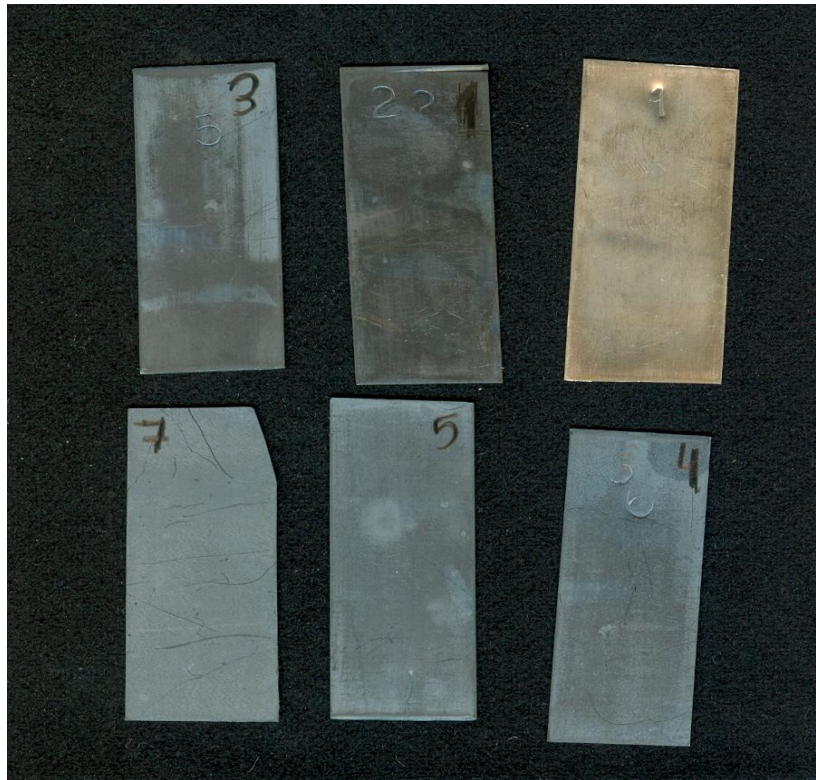
-Ύστερα από 40 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 7: → δοκίμιο no 5

-Ύστερα από 50 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 4: → δοκίμιο no 6

-Ύστερα από 60 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 8: → δοκίμιο no7



‘Διαβρωμένο δοκίμιο αργύρου’



‘Σάρωση των δοκιμίων μετά την διάβρωσή τους στην πρώτη πειραματική διαδικασία’

Στην παραπάνω σάρωση φαίνονται οι διαφορετικές αποχρώσεις που έχει δημιουργήσει η διάβρωση στα δοκίμια σε σχέση με τον χρόνο παραμονής τους στο διαβρωτικό διάλυμα και σε σχέση με το δείγμα που δεν υπέστη διάβρωση (πάνω δεξιά) . Οι χρωματισμοί είναι όπως περιμέναμε : με το που εισέρχονται τα δοκίμια αργύρου στο θερμό διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$ παίρνουν ένα καφέ/κόκκινο χρώμα το οποίο πολύ γρήγορα γίνεται μωβ /γκρι χρώμα που σταδιακά σκουραίνει.

Επίσης φαίνονται τα αρχικά μαρκαρίσματα και οι μετέπειτα αριθμίσεις που έγιναν με μολυβί. (αυτές χρησιμοποιούνται από δώ και κάτω, εκτός αν αναφέρεται το αντίθετο).

9.1.4 Αρχικές μετρήσεις Gloss(ανακλαστικότητα)

Με την βοήθεια του κατοπτρικού στιλπνόμετρου, γίνονται μετρήσεις Gloss(ανακλαστικότητα ,στιλπνότητα) σε 2 σημεία της επιφάνειας του και από την μια και από την άλλη πλευρά. Για να γίνει κατανοητό σε ποια από τις 2 πλευρές του δοκιμίου αναφερόμαστε , ονομάζεται θηλυκή η πλευρά στην οποία το δοκίμιο είχε αρχικά μαρκαριστεί και αρσενική η ανάποδη πλευρά του μαρκαρίσματος.

Το κατοπτρικό στιλπνόμετρο ‘Tri-microgloss 20,60,85 degrees’ ρυθμίζεται να μετρά κάθε φορά την ανακλαστικότητα στις 20 και τις 60 μοίρες. Η γωνία των 60° είναι η πλέον συνήθης γωνία για την μέτρηση της στιλπνότητας σε περίπου λείες επιφάνειες ενώ η γωνία μέτρησης 20°, είναι πιο κατάλληλη για μετρήσεις υψηλής στιλπνότητας, όπως σε λείες και γυαλισμένες επιφάνειες.

Μέση τιμή αρχικής ανακλαστικότητας στις 20°(GU)

Δοκίμιο	Θηλυκή πλευρά δοκιμίου	Αρσενική πλευρά δοκιμίου
καθαρό	22,15	17,3
1	25,8	10,65
2*	10,7	10,75
4	1,7	1,4
5	4,7	2,85
6	0,7	0,9
7	1,1	0,9

Μέση τιμή αρχικής ανακλαστικότητας στις 60°(GU)

Δοκίμιο	Θηλυκή πλευρά δοκιμίου	Αρσενική πλευρά δοκιμίου
καθαρό	60,15	59,85
1	81,1	52,3
2*	38,45	12,5
4	12,6	8,4
5	17,55	12,3
6	3,7	4,1
7	3,9	5,35

*Το δοκίμιο no 3 επιλέχτηκε ως δοκιμαστικό δοκίμιο ,όπως θα αναφερθεί και παρακάτω γι' αυτό τον λόγο δεν υπάρχουν μετρήσεις.

→ Παρατηρούμε ότι οι τιμές ανακλαστικότητας μειώνονται σταθερά όσο περισσότερο παραμένει το δοκίμιο αργύρου στο θειούχο διάλυμα.

9.1.5 Ετοιμασία του διαλύματος καθαρισμού 10% Na₂CO₃

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 50gr Na₂CO₃ τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας τουλάχιστον 500 ml το οποίο γεμίζει με απιονισμένο νερό μέχρι τα 500 ml ακριβώς. Στην συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται υπό μαγνητική ανάδευση στην θερμοκρασία περιβάλλοντος (21 C °) μέχρι να διαλυθεί όλη η ποσότητα Na₂CO₃ και το διάλυμα να γίνει αδιαφανές.(περίπου 45 min)

Το pH του διαλύματος βρέθηκε ίσο με 11, 27 με χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου.

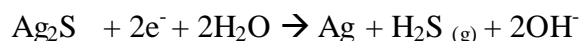
9.1.6 Δοκιμή καθαρισμού -Χημικές αντιδράσεις

Σε αυτό το σημείο, πραγματοποιήθηκε μια δοκιμή με το δοκίμιο αργύρου που αναφέρεται παραπάνω ως 'δοκιμαστικό δοκίμιο' (αφαιρέθηκε από το διαβρωτικό διάλυμα ύστερα από 10 λεπτά) με σκοπό να αναλυθούν οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, ο καλύτερος τρόπος σύνδεσης Al/Ag καθώς και η πιο αποτελεσματική θερμοκρασία διεκπεραίωσης της διαδικασίας.

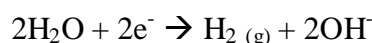
Όσον αφορά τον τρόπο σύνδεσης Al/Ag , είναι προφανές ότι ο όσο μεγαλύτερη επιφάνεια αλουμινίου βρίσκονταν σε επαφή με τον άργυρο ,τόσο πιο αποτελεσματικός ήταν ο καθαρισμός του . Γι' αυτόν τον λόγο ,το αλουμίνιο διπλώνεται στην μέση και ο άργυρος μπαίνει μέσα σε αυτήν την 'τσέπη' με τέτοιον τρόπο ώστε οι επιφάνειες να βρίσκονται σε πλήρη επαφή. Στερεώνονται μεταξύ τους με μεταλλικούς συνδέσμους και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως το οποίο γεμίζει με το διάλυμα καθαρισμού 10% Na₂CO₃ μέχρι να καλυφθεί όλο το αλουμίνιο.

Για να είναι όμως δυνατή η σύνδεση με αυτό τον τρόπο θα πρέπει 1cm από το πάνω μέρος του αργύρου να μένει έξω από το διάλυμα και χωρίς να έρχεται σε επαφή με το αλουμίνιο, άρα και χωρίς να παίρνει μέρος στις χημικές αντιδράσεις. Αυτός είναι και ο λόγος που ως ενεργή επιφάνεια αργύρου για τον υπολογισμό της επιφάνειας αλουμινίου μετρήθηκε 2,2x4 (8,8 cm²) αντί της πραγματικής επιφάνειας 2,2x5 (11cm²). Έτσι τα κομμάτια αλουμινίου τα οποία έπρεπε να είναι σε αναλογία μάζας 10:1 με τον άργυρο, κόπηκαν σε διαστάσεις 17,6 x 5 (88 cm²).

Η χημική αντίδραση που συμβαίνουν στην επιφάνεια του Ag, που λειτουργεί ως κάθοδος είναι :



Ενώ στην επιφάνεια του Al, που λειτουργεί ως κάθοδος, συμβαίνουν ταυτόχρονα οι αντιδράσεις :



Τα αέρια H₂S και H₂ που εκλύονται κατά τις αντιδράσεις παρατηρούνται ως μικρές φυσαλίδες που δημιουργούνται στην επιφάνεια του μετάλλου και ανεβαίνουν προς τα πάνω. Επιπλέον το αέριο H₂S έχει και την χαρακτηριστική κακοσμία που προαναφέρθηκε.

Στην θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στο χρώμα του διαβρωμένου αργύρου παρά μόνο ύστερα από 40 λεπτά, ενώ ουσιαστικός καθαρισμός άρχισε να συμβαίνει ύστερα από 3 σχεδόν ώρες. Σε αυτούς τους ρυθμούς η λήψη μετρήσεων θα ήταν δύσκολη γι' αυτό και αποφασίστηκε ο γαλβανικός καθαρισμός να συμβαίνει μέσα σε λουτρό θερμαινόμενο στους 30 C°.

9.1.7 Μετρήσεις

Τα δοκίμια αργύρου συνδέονται, σύμφωνα με τον τρόπο που προαναφέρθηκε, με νέο για κάθε πείραμα κομμάτι αλουμινίου και το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα Na₂CO₃ τοποθετείται τον χρόνο t=0 min στο θερμό λουτρό.(30 C°).

Ανά περίπου 5-15 min, το δοκίμιο αργύρου αποσυνδέεται από την διάταξη, πλένεται με απιονισμένο νερό, στεγνώνεται καλά με θερμό αέρα και γίνονται μετρήσεις Gloss(ανακλαστικότητα, στιλπνότητα) σε 2 σημεία της επιφάνειας του και από την μια και από την άλλη πλευρά.(θηλυκή και αρσενική πλευρά).

Το κατοπτρικό στιλπνόμετρο 'Tri-microgloss 20,60,85 degrees' ρυθμίζεται να μετρά κάθε φορά την ανακλαστικότητα στις 20 και τις 60 μοίρες

Πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία έχουν παρθεί οι αρχικές τιμές στιλπνότητας, που αναγράφονται στους παραπάνω πίνακες.(t=0 min)

Παράλληλα, στο τέλος κάθε επιμέρους πειράματος το κάθε δοκίμιο αργύρου στεγνώνονταν και ξανά ζυγίζονταν με σκοπό να μελετηθεί το ποσοστό μάζας που χάθηκε από την επιφάνεια του δοκιμίου λόγω καθαρισμού της επιφανειακής διάβρωσης. Σύμφωνα με τις αριθμήσεις των μαρκαρισμάτων η μάζα των δοκιμίων αργύρου στο τέλος του καθαρισμού τους με διάλυμα Na₂CO₃ είναι:

Βάρος δοκιμίων μετά τον καθαρισμό τους σε διάλυμα Na_2CO_3 (gr)

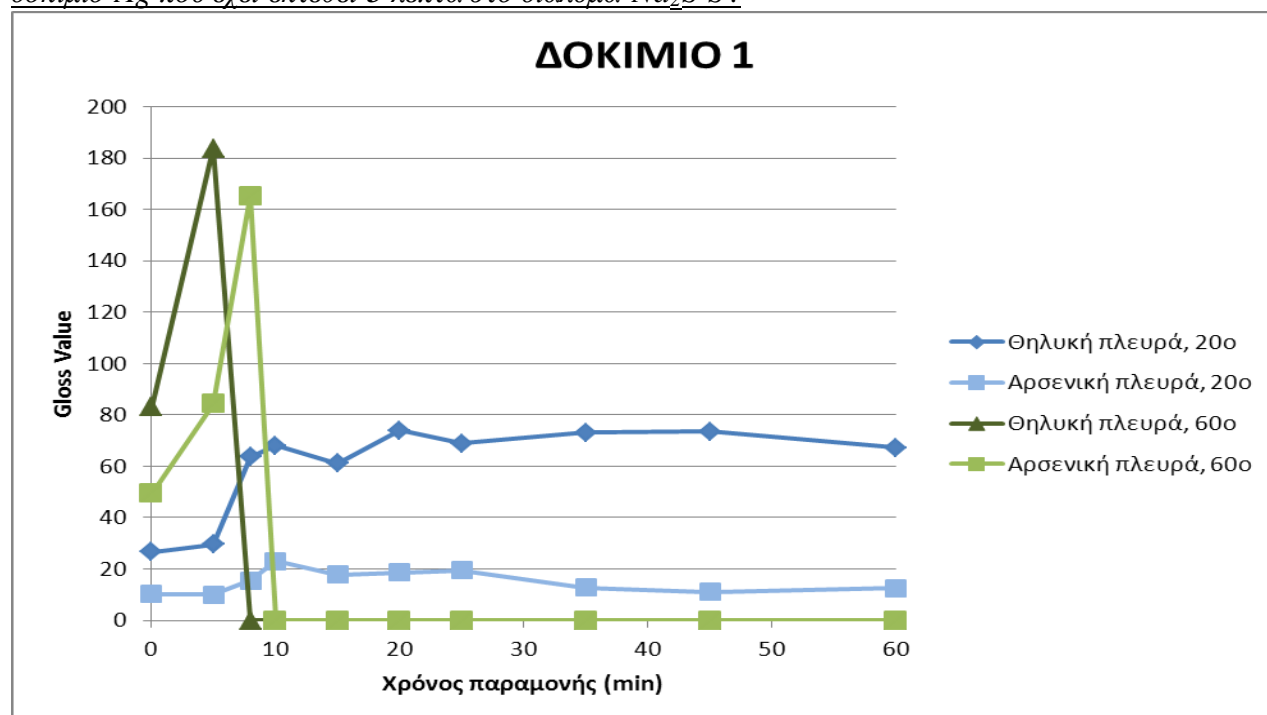
- Δοκίμιο 1 - 3,2392 gr (καθαρό δοκίμιο-δεν υπέστη καν διάβρωση)
- Δοκίμιο 2 - 5,0730gr
- Δοκίμιο 3 - ---- (ήταν το δοκιμαστικό δοκίμιο και δεν υπάρχει μέτρηση)
- Δοκίμιο 4 - 3,2362 gr
- Δοκίμιο 5 - 4,8634gr
- Δοκίμιο 6 - 4,9222gr
- Δοκίμιο 7 - 5,1590 gr
- Δοκίμιο 8 - 2,6675 gr

9.1.8 Αποτελέσματα πρώτης πειραματικής διαδικασίας- Καθαρισμός αργύρου σε διάλυμα Na_2CO_3

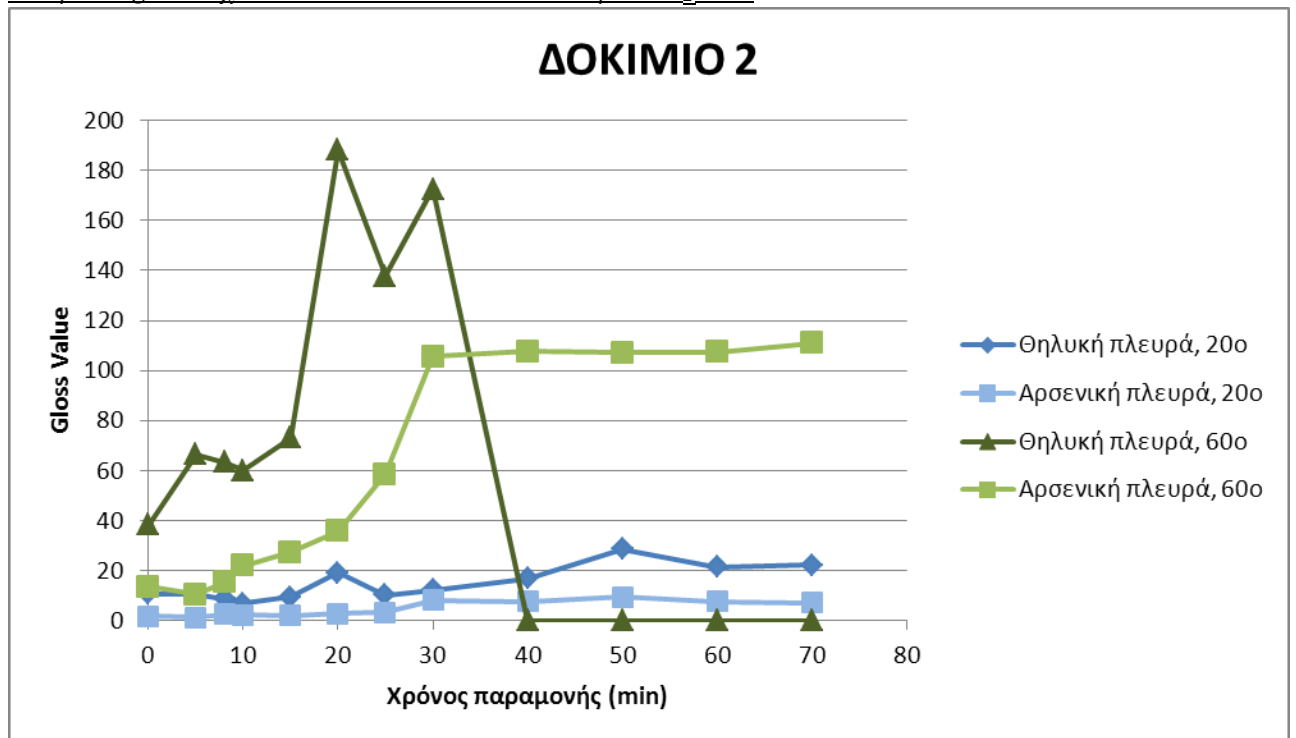
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται παρακάτω με την μορφή πινάκων, ξεχωριστά δοκίμιο.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων Gloss φαίνονται σε πίνακες Gloss value (GU) – χρόνου παραμονής στο αντιδιαβρωτικό διάλυμα(min) με το πράσινο χρώμα να αντιπροσωπεύει τις μετρήσεις που είναι παρμένες στις 60 μοίρες και το μπλέ χρώμα τις 20 μοίρες αντίστοιχα, ενώ η σκούρα και ανοιχτή απόχρωση κάθε χρώματος αντιπροσωπεύουν την θηλυκή και αρσενική πλευρά του δοκιμίου αντίστοιχα.

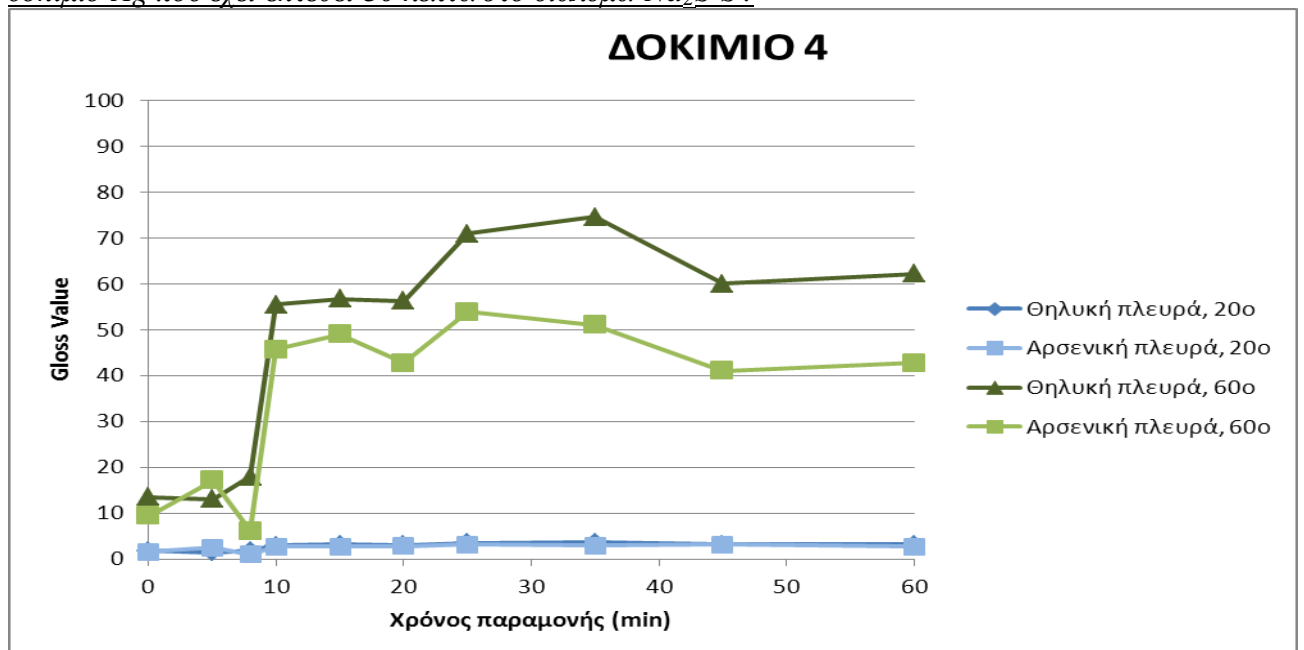
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα Na_2CO_3 , για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 5 λεπτά στο διάλυμα Na_2S-S :



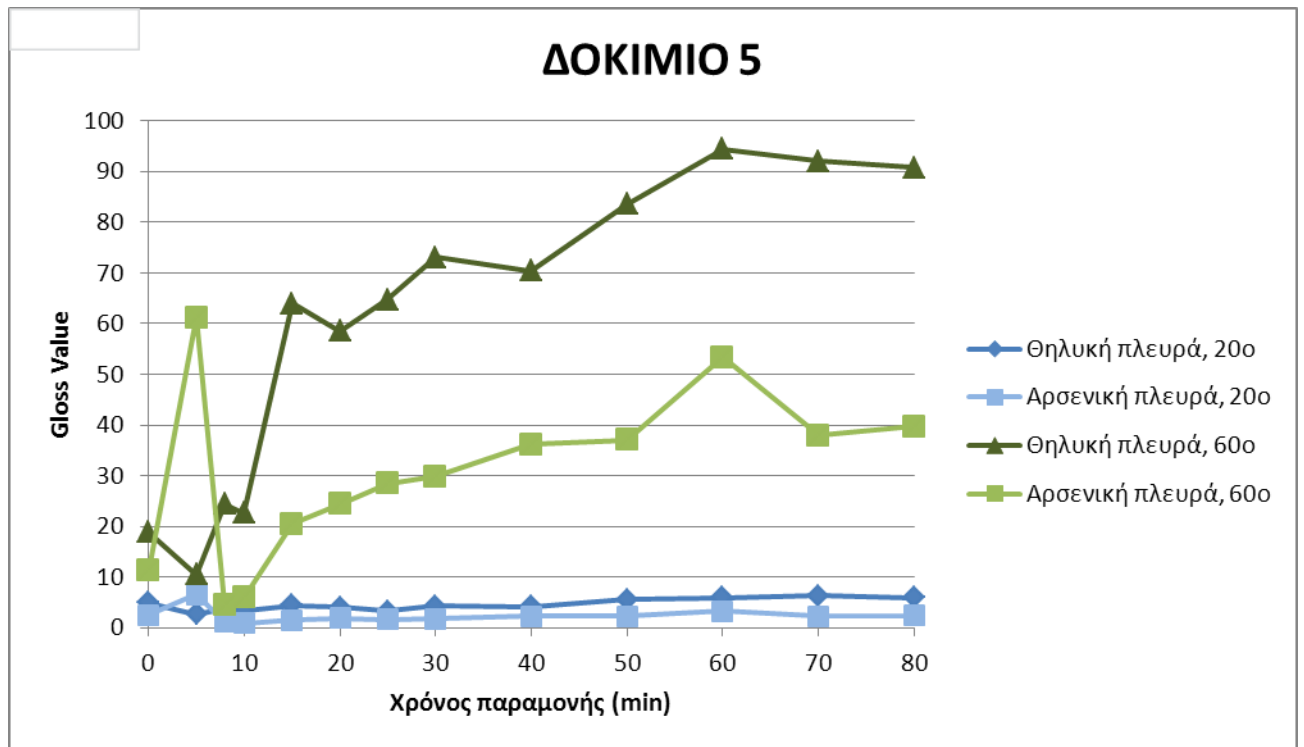
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα Na_2CO_3 , για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 10 λεπτά στο διάλυμα Na_2S-S :



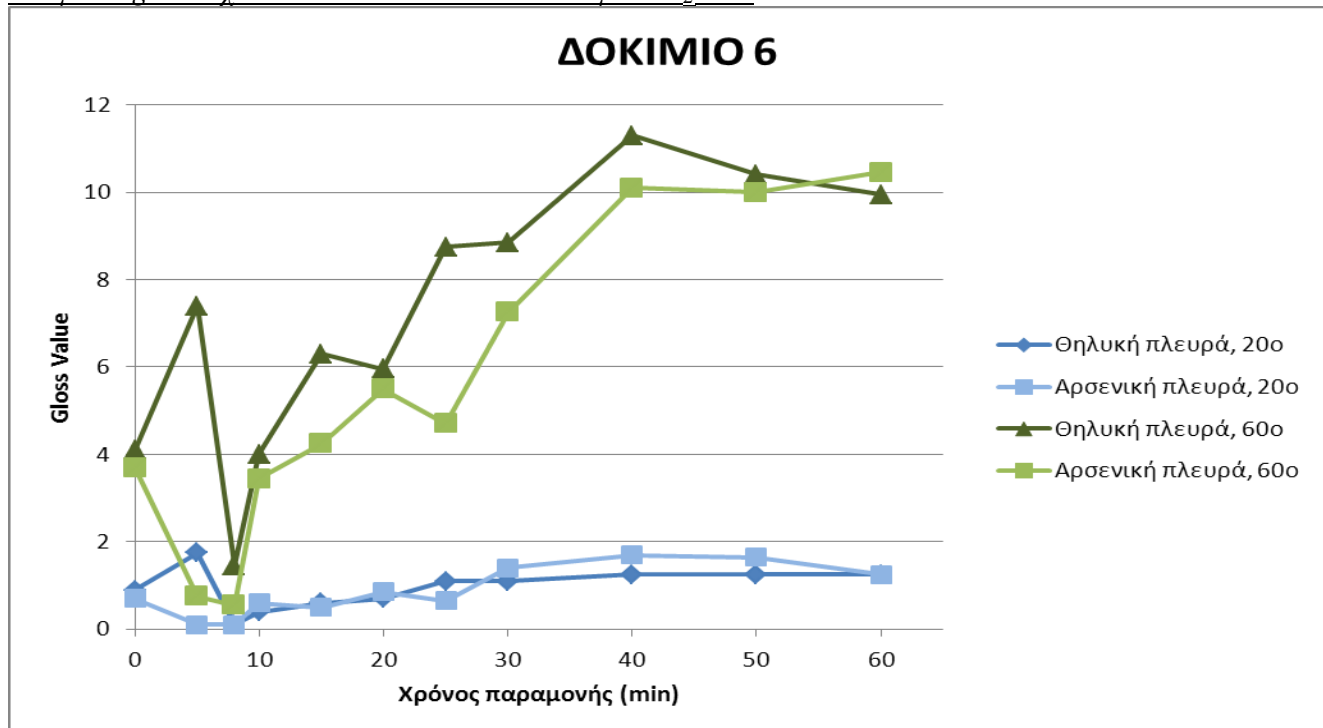
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα Na_2CO_3 , για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 30 λεπτά στο διάλυμα Na_2S-S :



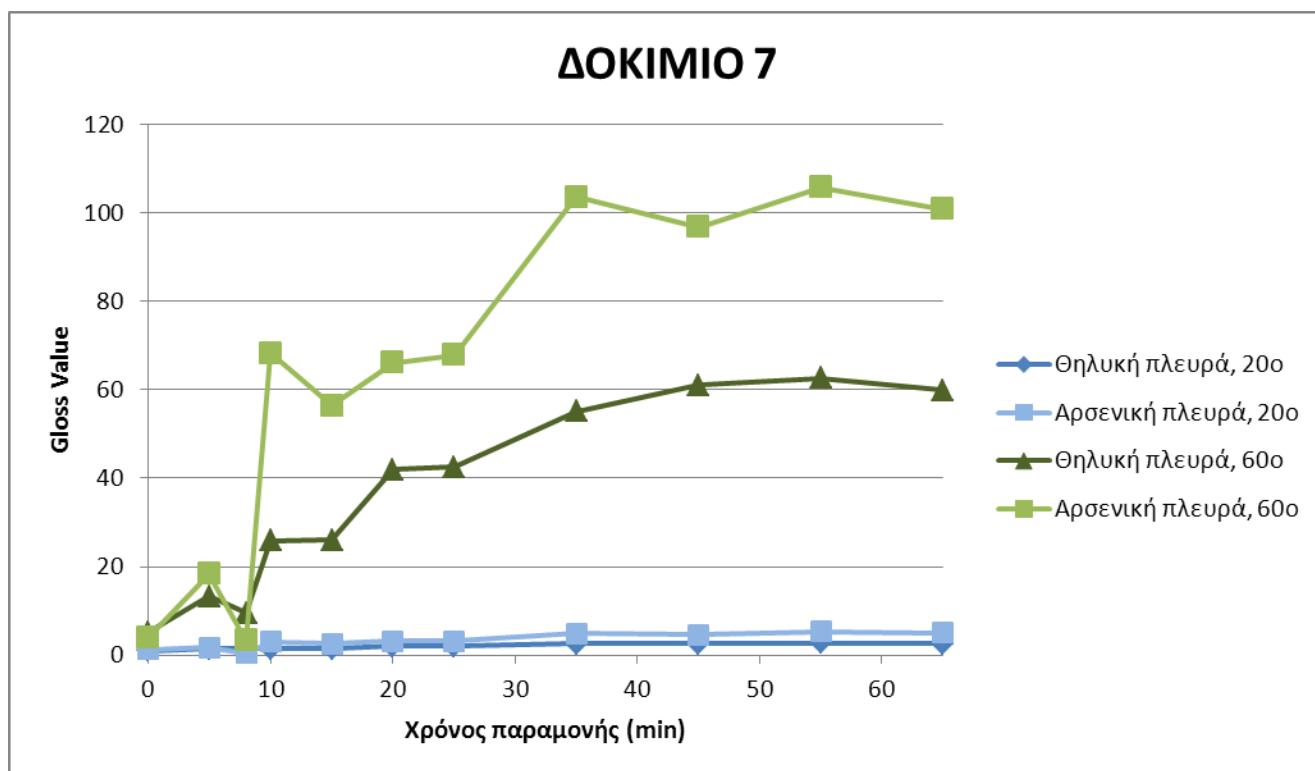
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα Na_2CO_3 , για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 40 λεπτά στο διάλυμα Na_2S-S :



Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα Na_2CO_3 , για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 50 λεπτά στο διάλυμα Na_2S-S :



Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα Na_2CO_3 , για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 60 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



Παρατηρήσεις

→ Γενικά, για όλα τα δοκίμια παρατηρείται απότομη αύξηση της ανακλαστικότητας, άρα και γρηγορότερος καθαρισμός του αργύρου στα πρώτα 10 με 20 λεπτά παραμονής τους στο διάλυμα Na_2CO_3 .

→ Τα δοκίμια αργύρου που έμειναν στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$ για λιγότερο από 20 λεπτά καθάρισαν εντελώς και οι τιμές της ανακλαστικότητας έφτασαν πάνω από 180 GU. Στα υπόλοιπα δοκίμια οι τιμές gloss έφτασαν μετά τα 40 περίπου λεπτά το πολύ γύρω στα 100 GU.

9.2 ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ NaHCO_3

Σε αυτό το σημείο αποφασίστηκε να γίνει δεύτερη σειρά πειραμάτων, όμοια με την προηγούμενη με την μόνη αλλαγή ότι το καθαριστικό διάλυμα Na_2CO_3 αντικαθίσταται με NaHCO_3 .

9.2.1 Καθαρισμός δοκιμών

Όλα τα δοκίμια αργύρου αλλά και αλουμινίου ξύνονται προσεχτικά με υαλόχαρτο για να αφαιρεθούν όλα τα προϊόντα διάβρωσης από την επιφάνεια τους πριν πλυθούν με αλκαλικό σαπνοδιάλυμα για την απομάκρυνση σκόνης και λιπαρών ουσιών. Έπειτα ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τέλος πλένονται με ακετόνη για να φύγει το νερό και να στεγνώσουν τα δοκίμια πιο γρήγορα.

9.2.2 Ζύγισμα δοκιμίων αργύρου

Τα δοκίμια ξανά ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας. Σύμφωνα με την αρίθμηση των μαρκαρισμάτων τα αποτελέσματα είναι:

Αρχικό βάρος δοκιμίων κατά την έναρξη της δεύτερης σειράς πειραμάτων (ύστερα από καθαρισμό με Na_2CO_3 , ζύσιμο και εκ νέου πλύση). (gr)

-Δοκίμιο 1 - 3,2392 gr (καθαρό)

-Δοκίμιο 2 - 5,0537 gr

-Δοκίμιο 3 - 3,2583 gr

-Δοκίμιο 4 - 3,2025 gr

-Δοκίμιο 5 - 4,8470 gr

-Δοκίμιο 6 - 4,9085 gr

-Δοκίμιο 7 - 5,1422 gr

-Δοκίμιο 8 - 2,6378 gr

9.2.3 Ετοιμασία του διαβρωτικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{S-S}$

Η διαδικασία ετοιμασίας του διαβρωτικού διαλύματος είναι ακριβώς ίδια με παραπάνω.

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 21 gr Na_2S και 2 gr S τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 1 lt . Στην συνέχεια το ποτήρι γεμίζεται με απιονισμένο νερό μέχρι τα 500 ml αφήνεται σε μαγνητική ανάδευση υπό θέρμανση στους 60 C ° για μερικά λεπτά και μέχρι το διάλυμα να αναδευτεί πλήρως. Το διάλυμα φυλάσσεται κάτω από απαγωγό αερίων διότι παράγεται υδρόθειο (H_2S) που έχει άσχημη οσμή

Το pH του διαλύματος μετρήθηκε με πεχάμετρο και βρέθηκε ίσο με 12,5 .

9.2.4 Διάβρωση Δοκιμίων αργύρου

Όταν το διαβρωτικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$ αναμιχθεί πλήρως , όλα τα δοκίμια αργύρου , εκτός από το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 1 το οποίο θα παραμείνει ,και πάλι ,ως έχει για χάριν συγκρίσεων , ρίχνονται στο θερμαινόμενο διάλυμα την ίδια χρονική στιγμή ($t=0$ s) και η ανάδευση συνεχίζεται μηχανικά.

Με την βοήθεια εργαστηριακής λαβίδας, τα δοκίμια αργύρου αφαιρούνται από το διάλυμα σε διαφορετικούς χρόνους, ξεπλένονται αμέσως με άφθονο νερό βρύσης αρχικά και στην συνέχεια με απιονισμένο και αφήνονται να στεγνώσουν. Τα δοκίμια αφαιρέθηκαν ως εξής :

-Υστερα από 3 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 4 στο οποίο ,για χάριν ευκολίας, θα αναφερόμαστε από δω και στο εξής ως : → δοκίμιο no 1

-Υστερα από 5 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 6: → δοκίμιο no 2

-Υστερα από 10 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 7: → δοκίμιο no 3

-Υστερα από 15 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 3 : → δοκίμιο no 4

-Υστερα από 25 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 5 : → δοκίμιο no 5

-Υστερα από 35 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 8 : → δοκίμιο no 6

-Υστερα από 45 min αφαιρέθηκε το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 2 : → δοκίμιο no 7



‘Σάρωση των δοκιμίων μετά την διάβρωσή τους στην δεύτερη πειραματική διαδικασία’

Στην παραπάνω σάρωση φαίνονται οι διαφορετικές αποχρώσεις που έχει δημιουργήσει η αμαύρωση στα δοκίμια σε σχέση με τον χρόνο παραμονής τους στο διαβρωτικό διάλυμα και σε σχέση με το δείγμα που δεν υπέστη διάβρωση (πάνω δεξιά) . Οι χρωματισμοί είναι όπως περιμέναμε : με το που εισέρχονται τα δοκίμια αργύρου στο θερμό διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$ παίρνουν ένα καφέ/κόκκινο χρώμα το οποίο πολύ γρήγορα γίνεται μωβ /γκρι χρώμα που σταδιακά σκουραίνει.

Επίσης, είναι διακριτά τα αρχικά μαρκαρίσματα και οι μετέπειτα αριθμίσεις που έγιναν με μολυβί. (αυτές χρησιμοποιούνται από δύο και κάτω,εκτός αν αναφέρεται το αντίθετο).

9.2.4 Αρχικές μετρήσεις Gloss(ανακλαστικότητα)

Όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων, με την βοήθεια του κατοπτρικού στιλπνόμετρου, γίνονται μετρήσεις Gloss(ανακλαστικότητα ,στιλπνότητα) στις 20 και τις 60 μοίρες, σε 2 σημεία της επιφάνειας του και από την μια και από την άλλη πλευρά. (θηλυκή/ αρσενική πλευρά)

Μέση τιμή αρχικής ανακλαστικότητας στις 20°(GU)

Δοκίμιο	Θηλυκή πλευρά δοκιμίου	Αρσενική πλευρά δοκιμίου
1	7,05	5,15
2	2,4	7,0
3	9,2	5,35
4	4,7	7,2
5	4,55	5,65
6	1,1	1,6
7	0,8	1,25

Μέση τιμή αρχικής ανακλαστικότητας στις 60°(GU)

Δοκίμιο	Θηλυκή πλευρά δοκιμίου	Αρσενική πλευρά δοκιμίου
1	40,2	33,75
2	29,0	25,9
3	37,7	29,8
4	25,05	33,3
5	21,1	25,2
6	10,35	10,45
7	9,2	8,8

→ Παρατηρούμε ότι οι τιμές ανακλαστικότητας μειώνονται σταθερά όσο περισσότερο παραμένει το δοκίμιο αργύρου στο θειούχο διάλυμα.

9.2.5 Αρχικές μετρήσεις χρώματος

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε επιπλέον χρωματόμετρο που λειτουργεί σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab, το οποίο επερνε τιμές χρώματος (L*-τιμές φωτεινότητας (άσπρο/μαύρο), a*-τιμές απόχρωσης κόκκινου /πράσινου, b*- τιμές απόχρωσης κίτρινου/μπλε) σε 5 σημεία της θυληκής πλευράς του εκάστοτε δοκιμίου αργύρου.

Μέση τιμή χρώματος σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab

Δοκίμιο	L*	a*	b*
1	43,40	29,83	25,94
2	43,65	32,64	27,51
3	50,64	20,28	11,69
4	48,27	20,33	11,92
5	48,49	20,18	10,29
6	48,10	3,64	1,73
7	48,49	4,96	1,89

→ Παρατηρούμε ότι όσο περισσότερο παραμένει το δοκίμιο αργύρου στο θειούχο διάλυμα, οι τιμές L*(φωτεινότητα) αυξάνονται αφού ο άργυρος μαυρίζει, οι τιμές a*(απόχρωση κόκκινου /πράσινου) μειώνονται δηλαδή η απόχρωση κατευθύνεται από το πράσινο στο κόκκινο χρώμα και οι τιμές b*(κίτρινου/μπλε) μειώνονται ιδιαίτερα στους χρόνους παραμονής > 30 λεπτών που σημαίνει ότι τα δοκίμια κιτρινίζουν.

Σε αυτό το σημείο επιλέχθηκε το δοκίμιο αργύρου με το μαρκάρισμα 8 (έκτο σε σειρά που βγήκε από το διάλυμα NaS-S) για να αναλυθεί σε Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) και σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) με σκοπό να αναλυθεί η σύσταση και η εικόνα της πάτινας που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια του αργύρου μετά την διάβρωση των δοκιμίων στο θειούχο διάλυμα.

9.2.6 Αποτελέσματα ανάλυσης στο Φασματοόμετρο Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

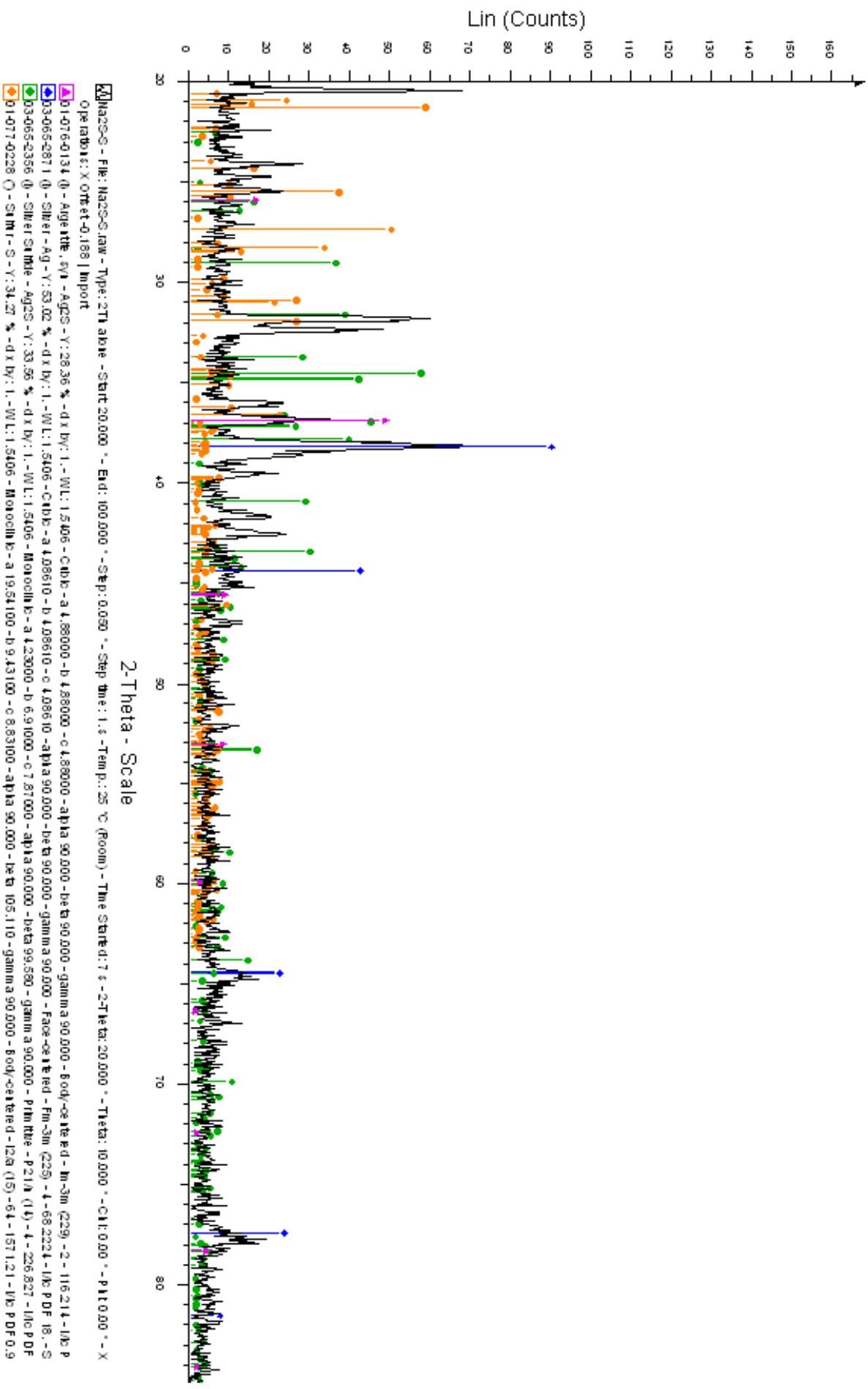
Το δοκίμιο αργύρου με το μαρκάρισμα 8 (έκτο σε σειρά που βγήκε από το διάλυμα NaS-S) τοποθετείται σε δειγματοφορέα και εισάγεται στο περιθλασίμετρο. Τα αποτελέσματα σε μορφή διαγράμματος εμφανίζονται στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή. Με τη βοήθεια κλείδας, κατά την οποία, για κάθε γωνία περίθλασης αντιστοιχεί και μια χημική ένωση γίνεται η αναγνώριση της σύστασης των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του αργύρου.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα ,το δοκίμιο αργύρου αφού διαβρώθηκε στο διάλυμα NaS-S , αναλύθηκε στο φάσμα 20° έως 85° . Παρατηρούνται οι εξής χαρακτηριστικές κορυφές:

- Άργυρος (Ag - μπλε κορυφές) που προφανώς αποτελεί το υπόστρωμα του δοκιμίου
- Αργεντίτης/Θειούχος άργυρος(Ag₂S- ροζ και πράσινες κορυφές)
- Θείο (S-πορτοκαλί κορυφές)

Οι ενώσεις Ag₂S και S ήταν τα προϊόντα διάβρωσης Ag που αναμένονταν.

Na2S-S

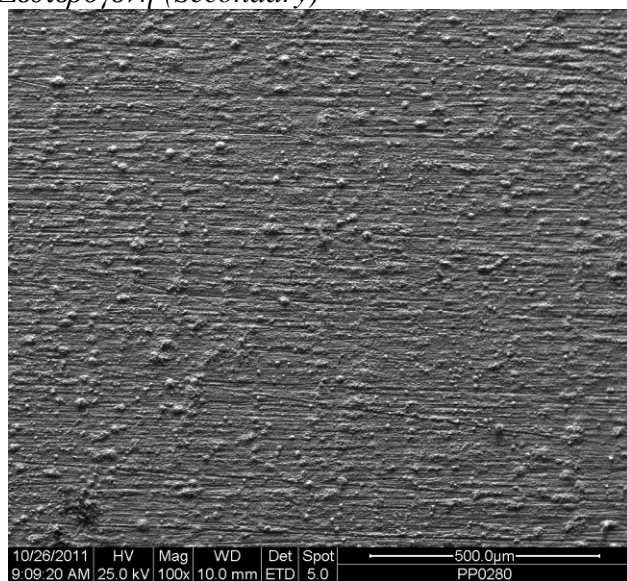


9.2.7 Αποτελέσματα ανάλυσης στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

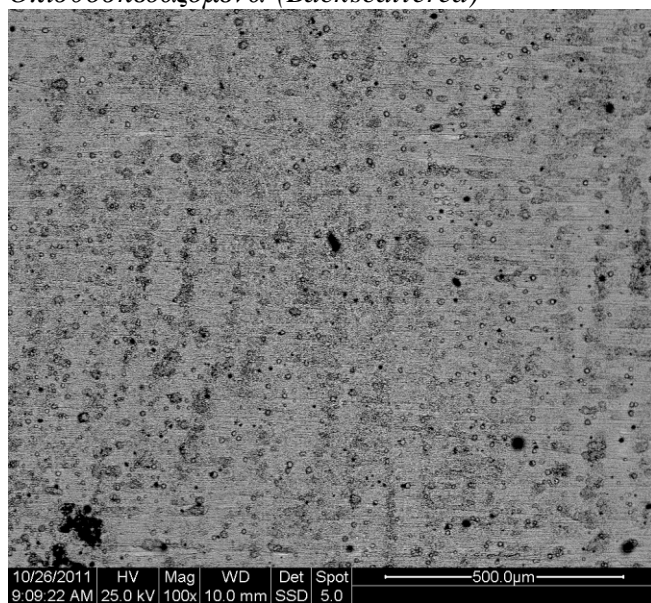
Το SEM χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση μικροδομής του δοκιμίου αργύρου που φέρει το μαρκάρισμα 8 για να δοθούν εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης. Παρακάτω βλέπουμε τις εικόνες από την επιφάνεια του δοκιμίου που δημιουργούνται από εκπομπή δευτερογενών ,οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ταυτοχρόνως ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x100 και x3000.

Μεγέθυνση x100

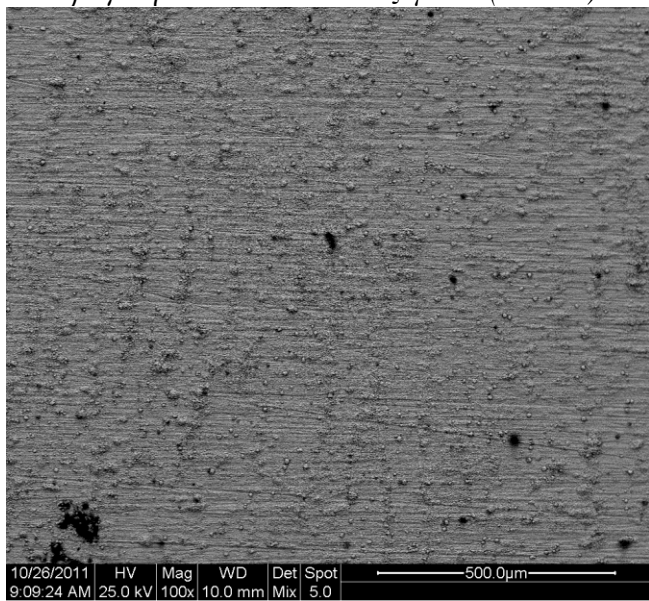
Δευτερογενή (Secondary)



Οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered)



Δευτερογενή και Οπισθοσκεδαζόμενα (Mixed)



→ Για την πρώτη από τις παραπάνω φωτογραφίες , μεγέθυνσης x100 , έχουμε την παρακάτω στοιχειακή ανάλυση (σε όλη την περιοχή της φωτογραφίας) και το αντίστοιχο σε αυτή διάγραμμα ,από την ανάλυση EDS:

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

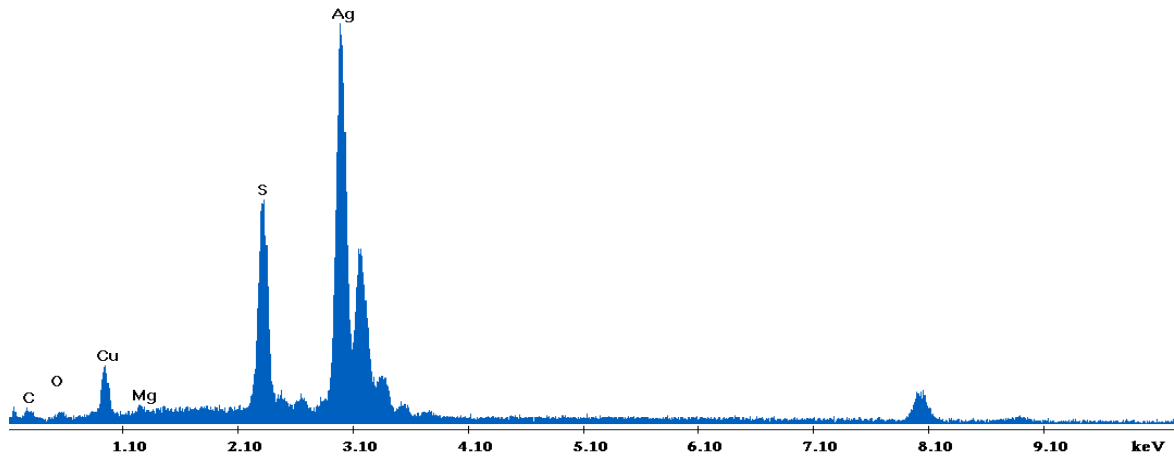
Element Normalized

SEC Table :

Elem	Wt %	At %
C	2.66	13.99
O	1.63	6.46
Cu	11.68	11.63
Mg	0.87	2.27
S	12.14	23.97
Ag	71.02	41.68
Total	100.00	100.00

Στην πρώτη στήλη (Elem) κατονομάζετε το στοιχείο, στην δεύτερη στήλη (Wt %) το ποσοστό κατά βάρους του στοιχείου και στην τρίτη (At %) η ατομική συγκέντρωση του. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στην συνέχεια στα διαγράμματα με την μορφή κορυφών.

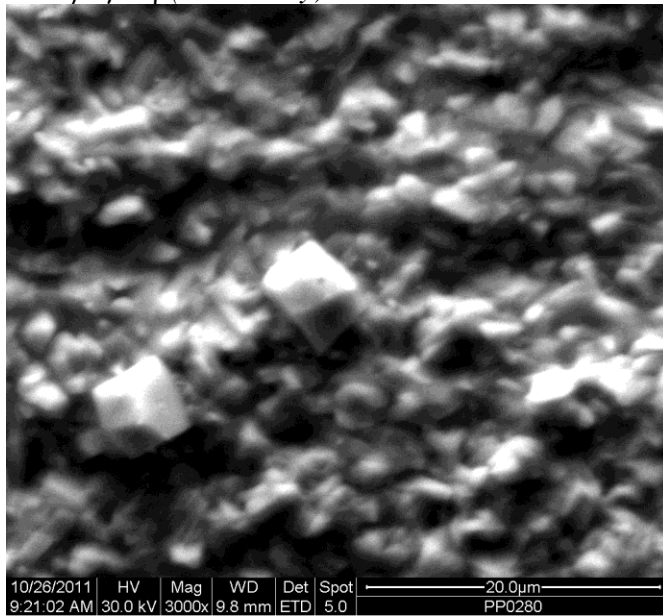
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



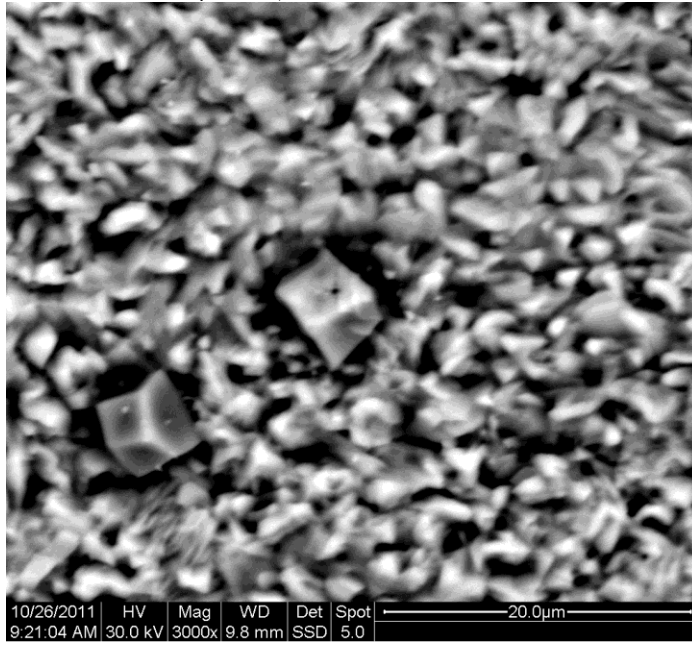
Οι πληροφορίες που συλλέγουμε από τα παραπάνω , εκτός από τα προφανή συμπεράσματα όπως πχ ότι το κύριο διαβρωτικό προϊόν είναι το θείο (12,04% σε όλη την περιοχή ανάλυσης 13,63 % κατά βάρος πάνω στον κρύσταλλο) και ο χαλκός (11,68% κατά βάρος στην περιοχή ανάλυσης) , είναι κυρίως δομικές πληροφορίες. Δηλαδή , από την στήλη At % γίνονται περισσότερο κατανοητές οι δομικές ιδιότητες και η ατομική αναλογία των προϊόντων διάβρωσης του αργύρου.

Μεγέθυνση x3000

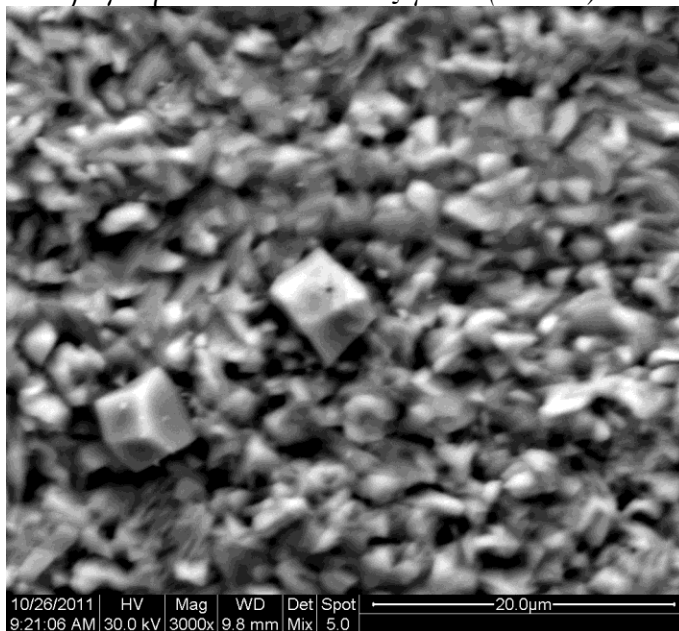
Δευτερογενή (Secondary)



Οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered)



Δευτερογενή και Οπισθοσκεδαζόμενα (Mixed)



→ Για την παραπάνω σημειακή (on spot) φωτογραφία των κρυσταλλικών δομών που παρατηρήθηκαν, μεγέθυνσης x1200, έχουμε την παρακάτω στοιχειακή ανάλυση και το αντίστοιχο σε αυτή διάγραμμα από την ανάλυση EDS:

Όπως και παραπάνω, στην πρώτη στήλη (Elem) κατονομάζετε το στοιχείο, στην δεύτερη στήλη (Wt %) το ποσοστό κατά βάρους του στοιχείου και στην τρίτη (At %) η ατομική συγκέντρωσή του. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στην συνέχεια στα διαγράμματα με την μορφή κορυφών.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

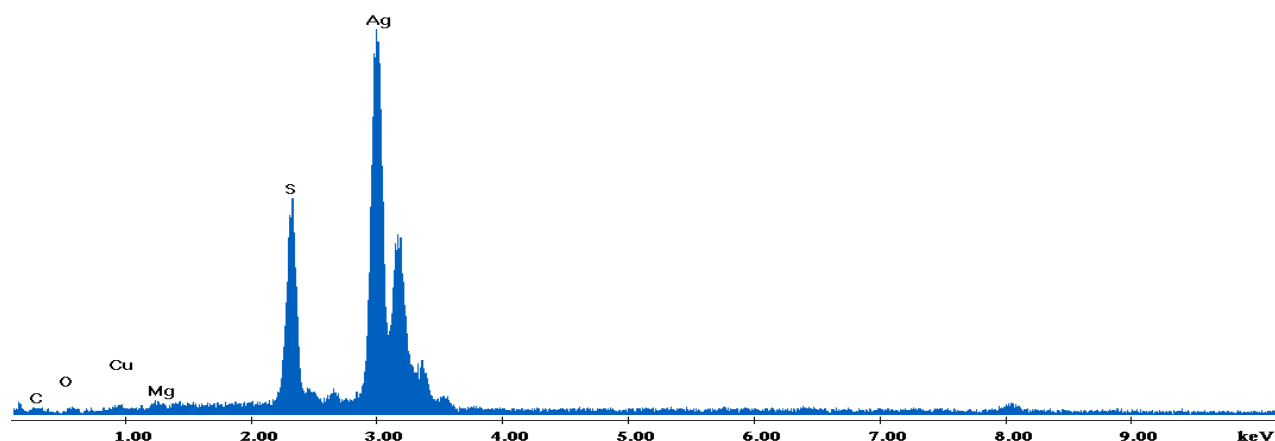
Element Normalized

SEC Table:

Elem	Wt %	At %
C	2.30	12.39
O	1.69	6.81
Cu	3.09	3.15
Mg	1.29	3.43
S	13.63	27.48
Ag	78.00	46.75
Total	100.00	100.00

CAEDSIUSRIVasileiouolga_26102011_edaxAg_x12000_spot_001.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Η επιφάνεια του δοκιμίου αργύρου παρουσιάζει κοκκώδης σχηματισμούς κάθετους στις γραμμές λείανσης (οριζόντιες) με διάφορα μεγέθη κόκκων.

Επίσης στις μεγεθυμένες x100 εικόνες παρατηρούνται μαύρα στίγματα τις τάξης 10-80 μm τα οποία είναι είτε ανομοιομορφίες της επιφάνειας είτε θείο. Είναι γνωστό όμως ότι στις εικόνες κατανομής φάσεων από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, οι λαμπρότερες επιφάνειες δηλώνουν φάσεις με μεγαλύτερο μέσο ατομικό αριθμό. Επομένως καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα μαύρα αυτά στίγματα είναι 'μπαλώματα' θείου, γεγονός που φαίνεται πιο ξεκάθαρα στις μεγεθυμένες x3000 εικόνες λόγω της διαφορετικής κρυσταλλικής μορφής του θείου.

9.2.8 Ετοιμασία του διαλύματος 10% NaHCO_3

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 50gr NaHCO_3 τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας τουλάχιστον 500 ml το οποίο γεμίζει με απιονισμένο νερό μέχρι τα 500 ml ακριβώς. Στην συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 30 C° μέχρι να διαλυθεί όλη η ποσότητα NaHCO_3 και το διάλυμα να γίνει αδιαφανές. (περίπου 60 min)

Το pH του διαλύματος βρέθηκε ίσο με 8,1 με χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου.

9.2.9 Μετρήσεις

Οι μετρήσεις γίνονται ακριβώς όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Δηλαδή, τα δοκίμια αργύρου συνδέονται με νέο για κάθε πείραμα κομμάτι αλουμινίου και το ποτήρι ζέσεως πληρωμένο με διάλυμα NaHCO_3 τοποθετείται τον χρόνο $t=0\text{ min}$ στο θερμό λουτρό. (30 C°).

Ανά περίπου 5-15 min , τα δοκίμια αργύρου (επιλέγεται πρώτο το δοκίμιο 6) αποσυνδέεται από την διάταξη, πλένεται με απιονισμένο νερό ,στεγνώνεται καλά με θερμό αέρα και γίνονται μετρήσεις Gloss(στις 20 και τις 60 μοίρες)σε 2 σημεία της επιφάνειας του και από την μια και από την άλλη πλευρά. (θηλυκή και αρσενική πλευρά του μαρκαρίσματος) αλλά και χρώματος σύμφωνα με το μοντέλο μοντέλο CIELab σε 3 διαφορετικά σημεία της ‘θηλυκής’ πλευράς του δοκιμίου.

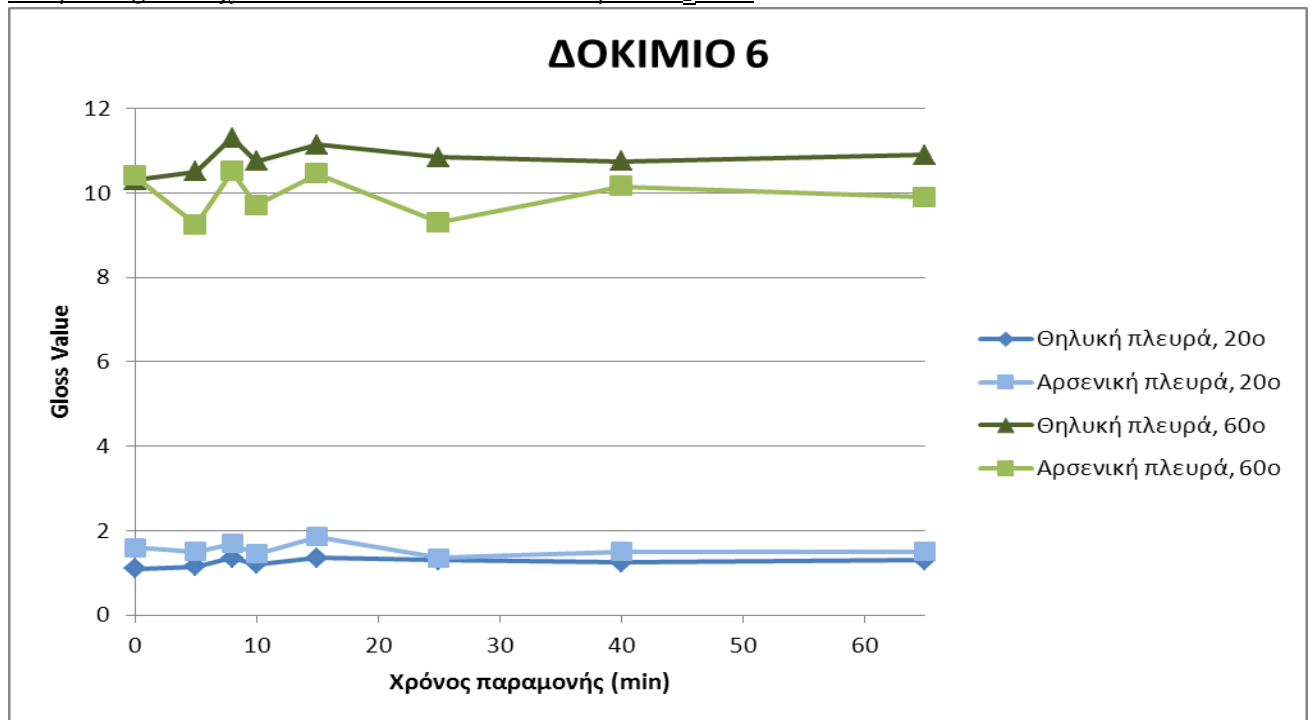
9.2.10 Αποτελέσματα δεύτερης πειραματικής διαδικασίας- Καθαρισμός αργύρου σε διάλυμα NaHCO_3

Τα αποτελέσματα του πειραμάτος παρουσιάζονται παρακάτω με την μορφή πινάκων.

Μετρήσεις Gloss

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων Gloss φαίνονται σε πίνακες Gloss value (GU) – χρόνου παραμονής στο αντιδιαβρωτικό διάλυμα(mins) με το πράσινο χρώμα να αντιπροσωπεύει τις μετρήσεις που είναι παρμένες στις 60 μοίρες και το μπλέ χρώμα τις 20 μοίρες αντίστοιχα, ενώ η σκούρα και ανοιχτή απόχρωση κάθε χρώματος αντιπροσωπεύουν την θηλυκή και αρσενική πλευρά του δοκιμίου αντίστοιχα.

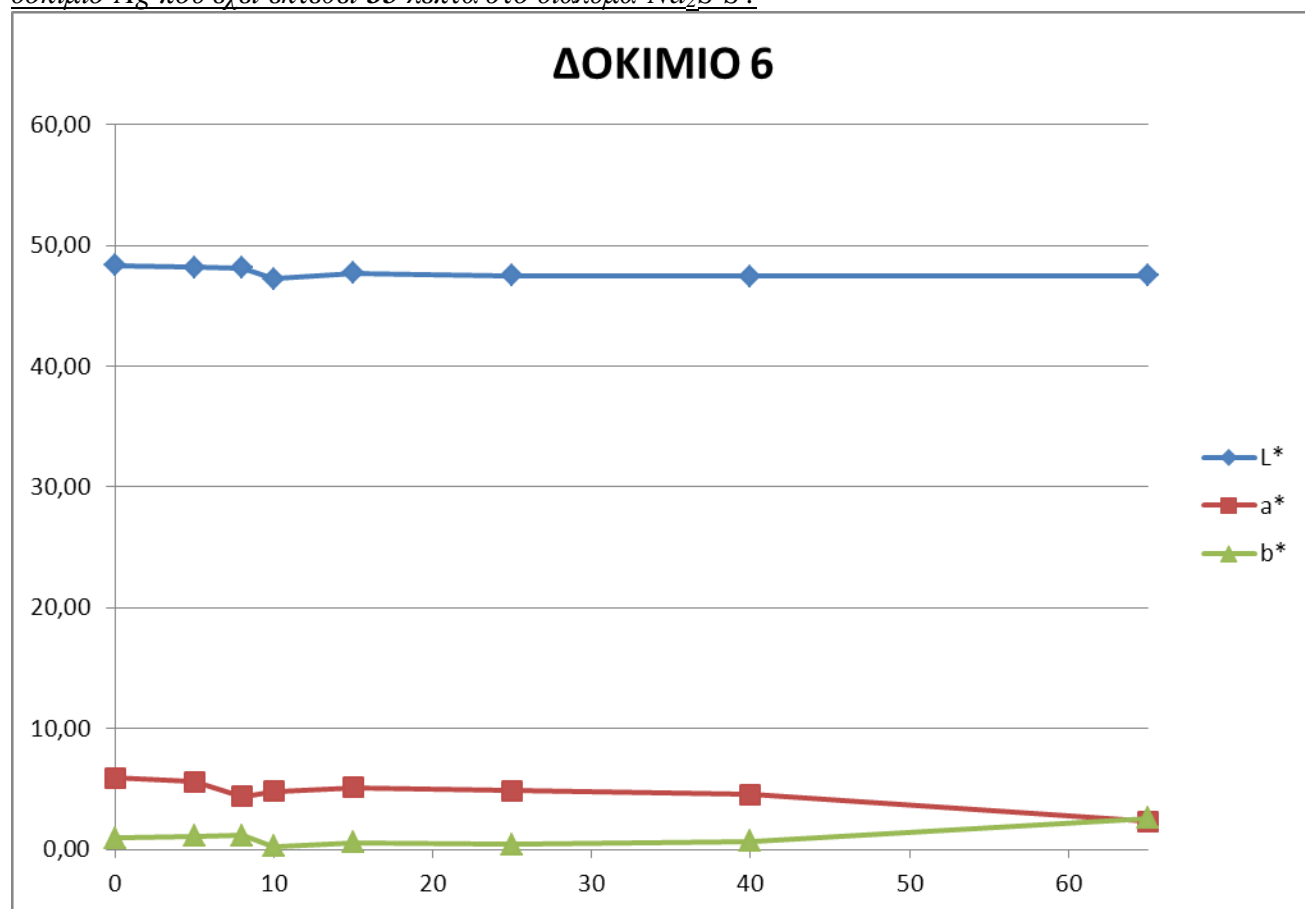
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα NaHCO_3 , για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 35 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



Μετρήσεις Χρώματος

Για τις μετρήσεις χρώματος τα αποτελέσματα φαίνονται σε πίνακες τιμών χρώματος (L^* -τιμές φωτεινότητας (άσπρο/μαύρο), a^* -τιμές απόχρωσης κόκκινου /πράσινου, b^* - τιμές απόχρωσης κίτρινου/μπλε)– χρόνου παραμονής στο αντιδιαβρωτικό διάλυμα (mins). Οι τιμές L^* στα διαγράμματα αντιπροσωπεύονται με μπλε χρώμα και οι τιμές a^* και b^* με κόκκινο και πράσινο χρώμα αντίστοιχα.

Διάγραμμα τιμών χρώματος σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα NaHCO_3 , για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 35 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



Παρατηρήσεις

→ Στο συγκεκριμένο πείραμα, με τις μετρήσεις από αυτό το ένα και μόνο δοκίμιο, παρατηρήθηκε ότι οι τιμές στιλπνότητας και χρώματος παραμένουν σχεδόν σταθερές ακόμα και μετά από 65 λεπτά στο διάλυμα 10 % NaHCO_3 στους $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι υπό αυτές τις συνθήκες το NaHCO_3 δεν είναι ικανό να αφαιρέσει την αμαύρωση από την επιφάνεια του αργύρου και θα πρέπει να παρασκευαστεί ένα διάλυμα με πιο αποτελεσματική δράση και πιο βασικό pH.

Επιλέγεται διάλυμα 10% 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3 και περνάμε στην τρίτη σειρά πειραμάτων.

9.3 ΤΡΙΤΗ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ-ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ 7:1 Na₂CO₃ : NaHCO₃

9.3.1 Προετοιμασία δοκιμίων

Τα δοκίμια αργύρου δεν υπάρχει λόγος να διαβρωθούν ξανά , αφού δεν καθάρισαν στο διάλυμα NaHCO₃ οπότε η μόνη προεργασία που γίνεται στα δοκίμια αργύρου και αλουμινίου είναι πλύση με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα για την απομάκρυνση σκόνης και λιπαρών ουσιών. Έπειτα ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τέλος πλένονται με ακετόνη για να φύγει το νερό και να στεγνώσουν τα δοκίμια πιο γρήγορα.

9.3.2 Ετοιμασία του διαλύματος 10% - 7:1 Na₂CO₃ : NaHCO₃

Σε αυτό το σημείο γίνονται οι παρακάτω υπολογισμοί για τον προσδιορισμό της ακριβούς ποσότητας Na₂CO₃ και NaHCO₃ που θα χρειαστούν:

Για την παρασκευή 1L διαλύματος 10% χρειάζονται 10 gr διαλυμένης ουσίας.

Ισχύει:

$$n = m/M \rightarrow m = n \cdot M$$

Για να τηρηθεί η αναλογία 7:1 , η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$7 \cdot n \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + n \cdot M_{\text{NaHCO}_3} = 100 \text{ gr} \rightarrow$$

$$7 \cdot n \cdot 106 \text{ gr/mol} + n \cdot 84 \text{ gr/mol} = 100 \text{ gr} \rightarrow$$

$$n = 100 \text{ gr} / 742 + 84 \text{ gr/mol} = 0,12 \text{ mol}$$

Άρα :

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 7 \cdot 0,12 \cdot 106 = 89,8 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3$$

και :

$$m_{\text{NaHCO}_3} = 0,12 \cdot 84 = 10,1 \text{ gr NaHCO}_3$$

Επομένως, σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 89,8 gr Na₂CO₃ και 10,1 gr NaHCO₃ τα οποία τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας τουλάχιστον 1L και πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τα 1000ml ακριβώς. Στην συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 30 C ° μέχρι να διαλυθεί όλη η ποσότητα NaHCO₃ και Na₂CO₃ και το διάλυμα να γίνει αδιαφανές. (περίπου 60 min)

Το pH του διαλύματος βρέθηκε ίσο με 10,3 με χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου.

9.3.3 Μετρήσεις

Τα δοκίμια αργύρου συνδέονται , σύμφωνα με τον τρόπο που προαναφέρθηκε, με νέο για κάθε πείραμα κομμάτι αλουμινίου και το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα 10% - 7:1 Na₂CO₃ : NaHCO₃ τοποθετείται τον χρόνο t=0 min στο θερμό λουτρό.(30 C°).

Ανά περίπου 5-15 min ,το δοκίμιο αργύρου αποσυνδέεται από την διάταξη, πλένεται με απιονισμένο νερό ,στεγνώνεται καλά με θερμό αέρα και γίνονται μετρήσεις Gloss(στις 20 και τις 60 μοίρες)σε 2 σημεία της επιφάνειας του και από την μια και από την άλλη πλευρά. (θηλυκή και αρσενική πλευρά του μαρκαρίσματος) αλλά και χρώματος σύμφωνα με το μοντέλο μοντέλο CIELab σε 3 διαφορετικά σημεία της 'θηλυκής' πλευράς του δοκιμίου.

Παράλληλα , στο τέλος κάθε επιμέρους πειράματος το κάθε δοκίμιο αργύρου στεγνώνονταν και ξανά ζυγίζονταν με σκοπό να μελετηθεί το ποσοστό μάζας που χάθηκε από την επιφάνεια του δοκιμίου λόγω καθαρισμού της επιφανειακής διάβρωσης. Σύμφωνα με τις αριθμήσεις των μαρκαρισμάτων η μάζα των δοκιμίων αργύρου στο τέλος του καθαρισμού τους με διάλυμα 7:1 Na₂CO₃ : NaHCO₃ είναι:

Βάρος δοκιμίων στο τέλος της τρίτης σειράς πειραμάτων (ύστερα από καθαρισμό σε διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3). (gr)

- Δοκίμιο 1 - 3,2392 gr (καθαρό δοκίμιο-δεν υπέστη καν διάβρωση)
- Δοκίμιο 2 - 5,0444gr
- Δοκίμιο 3 - 3,2554gr
- Δοκίμιο 4 - 3,2019 gr
- Δοκίμιο 5 - 4,8436gr
- Δοκίμιο 6 - 4,9072gr (δεν συμμετάσχει σε αυτή την σειρά πειραμάτων εφόσον ήταν το δοκίμιο που επιχειρήσαμε να καθαρίσουμε στην προηγούμενη πειραματική διαδικασία με διάλυμα NaHCO_3)
- Δοκίμιο 7 - 5,1422 gr
- Δοκίμιο 8 - 2,6378 gr (δεν υπάρχει νέα μέτρηση για το δοκίμιο αυτό, διότι επιλέχτηκε να αναλυθεί στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) και στο Φασματομέτρο Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) και δεν συμμετάσχει σε αυτή την σειρά πειραμάτων)

Οι αρχικές τιμές ανακλαστικότητας και χρώματος δεν έχουν αλλάξει από την προηγούμενη πειραματική διαδικασία.

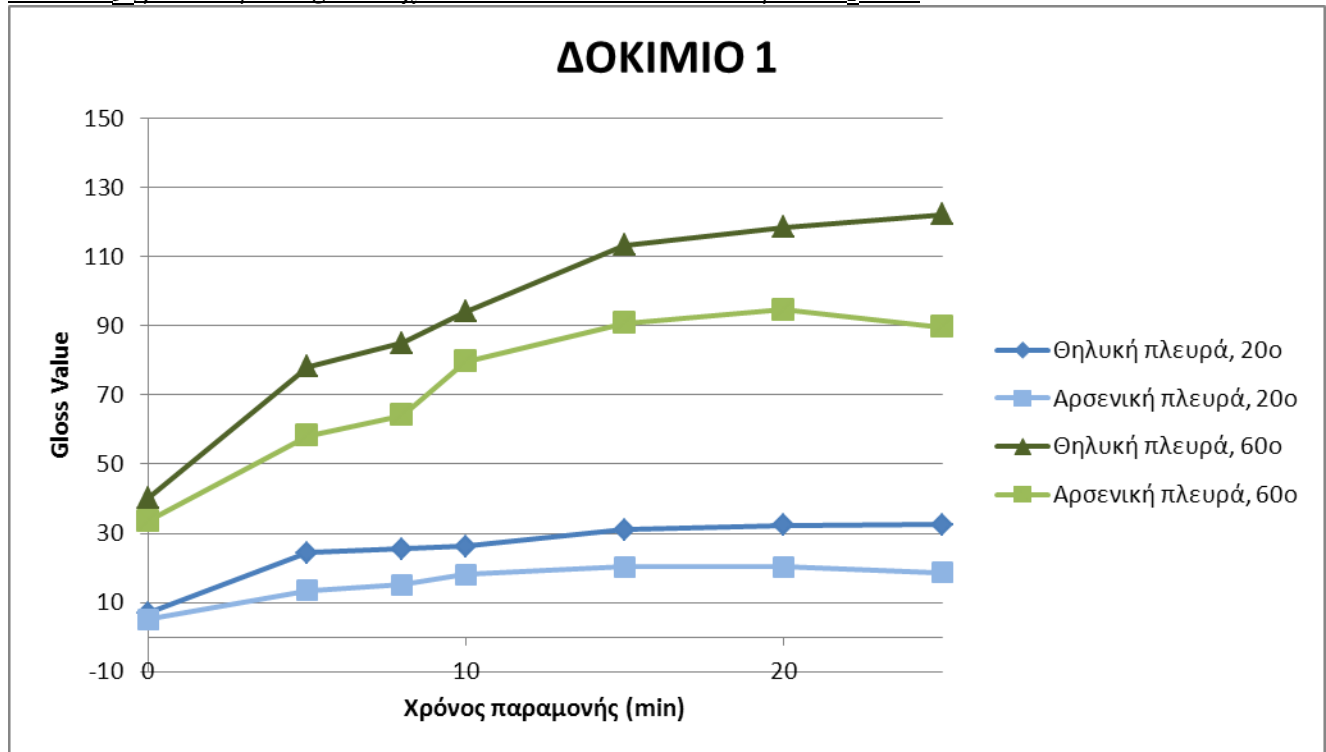
9.3.4 Αποτελέσματα τρίτης πειραματικής διαδικασίας- Καθαρισμός αργύρου σε διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται παρακάτω με την μορφή πινάκων, ξεχωριστά για κάθε πειραματική διαδικασία και δοκίμιο.

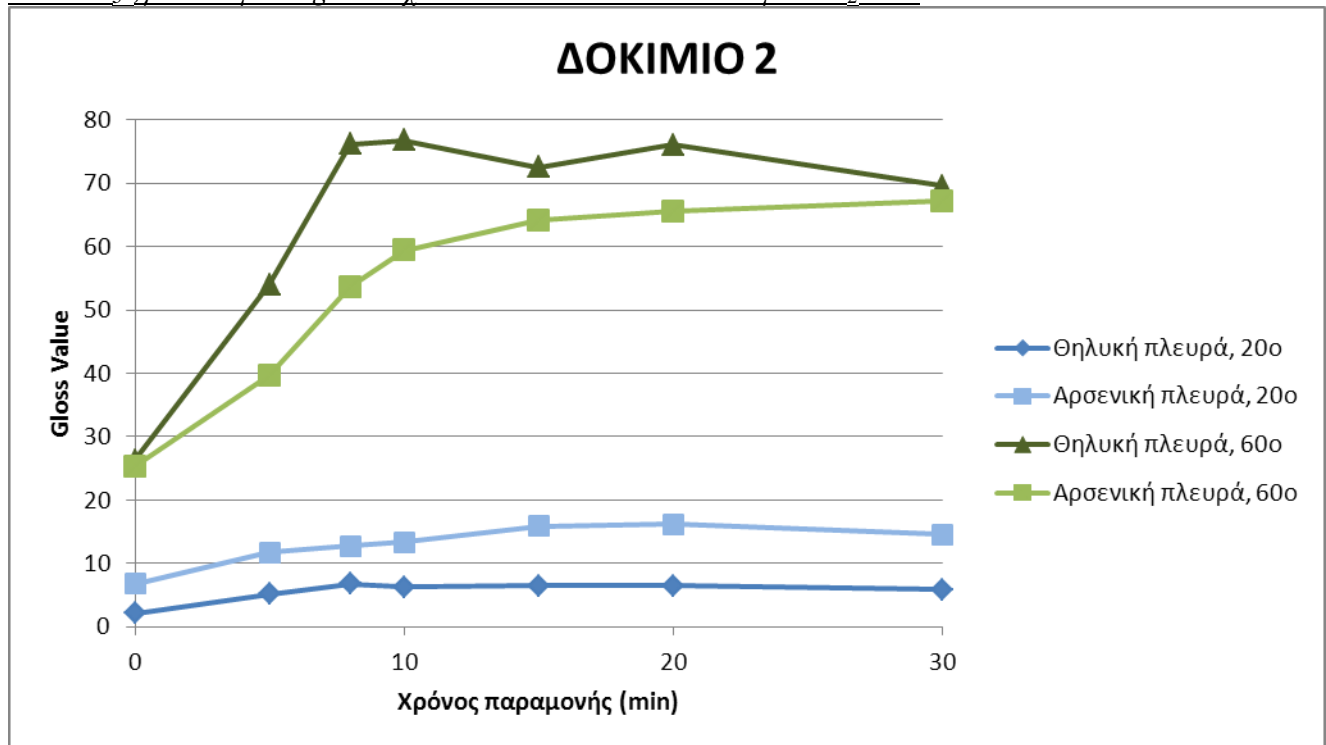
Μετρήσεις Gloss

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων Gloss φαίνονται σε πίνακες Gloss value (GU) – χρόνου παραμονής στο αντιδιαβρωτικό διάλυμα(mins) με το πράσινο χρώμα να αντιπροσωπεύει τις μετρήσεις που είναι παρμένες στις 60 μοίρες και το μπλέ χρώμα τις 20 μοίρες αντίστοιχα, ενώ η σκούρα και ανοιχτή απόχρωση κάθε χρώματος αντιπροσωπεύουν την θηλυκή και αρσενική πλευρά του δοκιμίου αντίστοιχα.

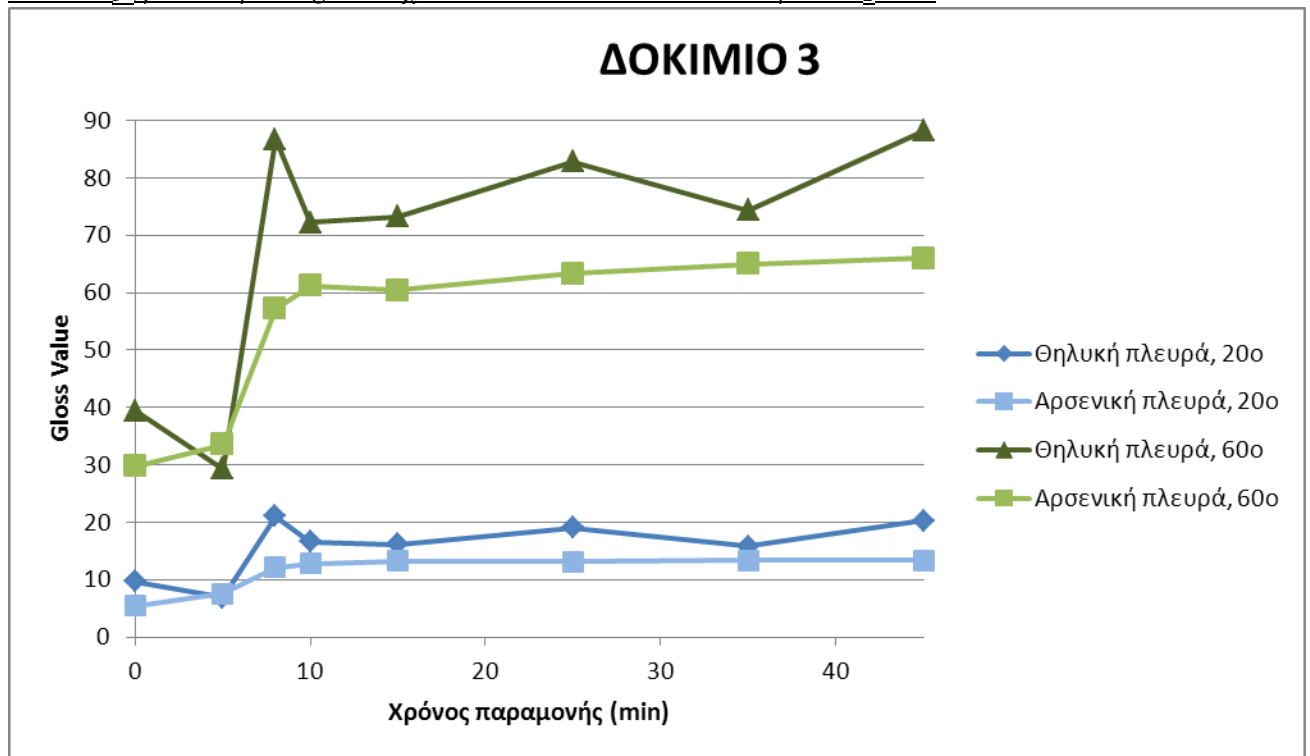
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3 ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 3 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



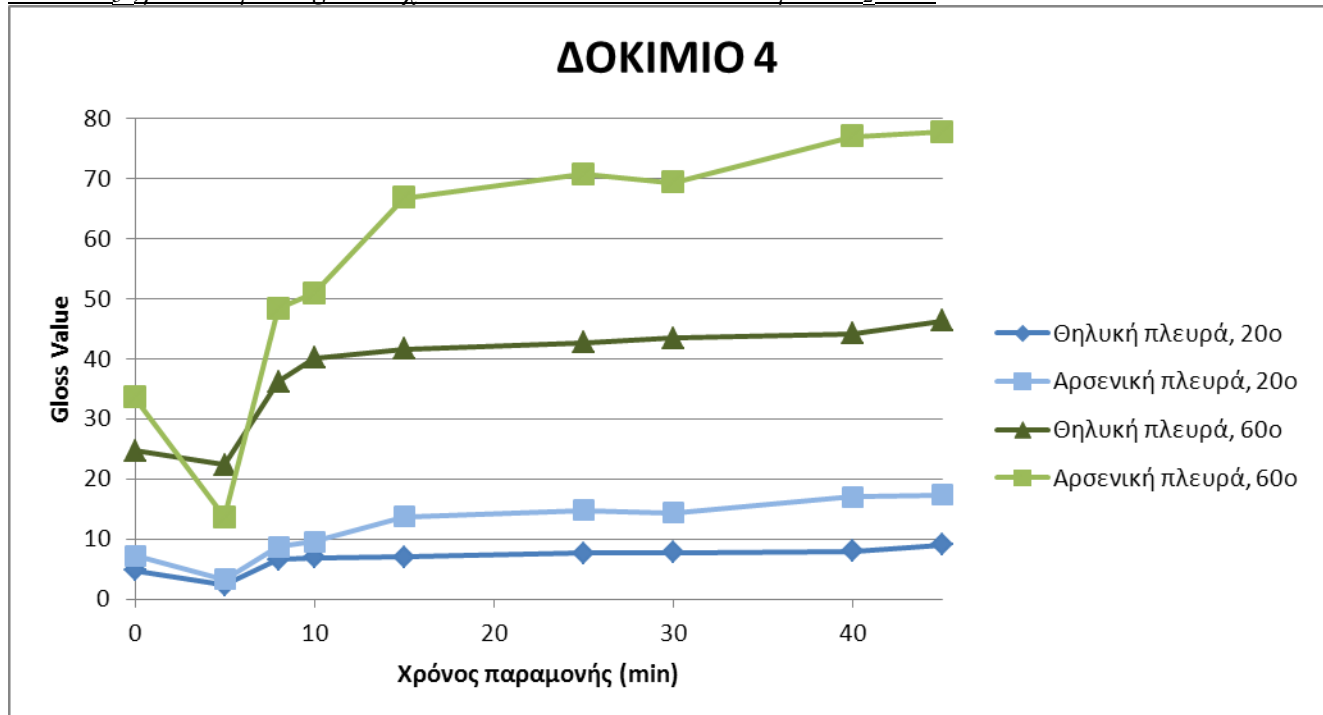
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3 ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 5 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



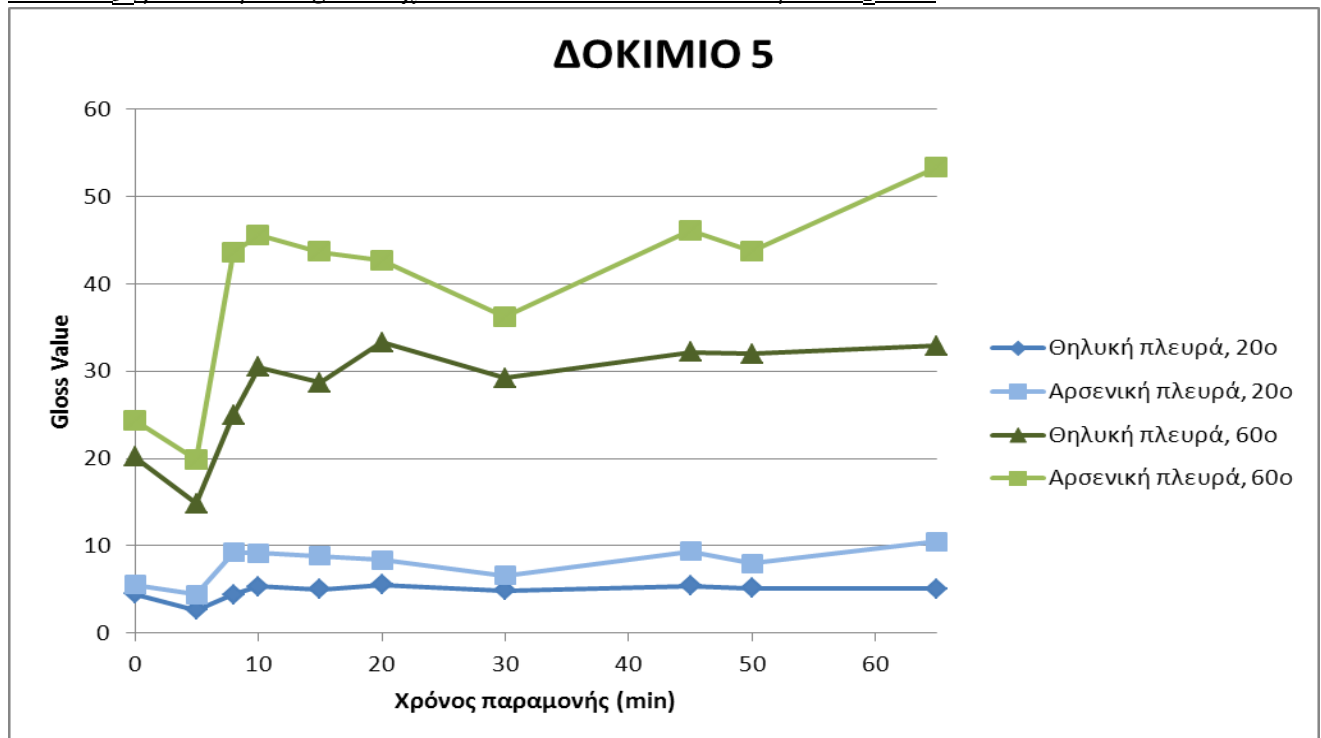
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3 ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 10 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



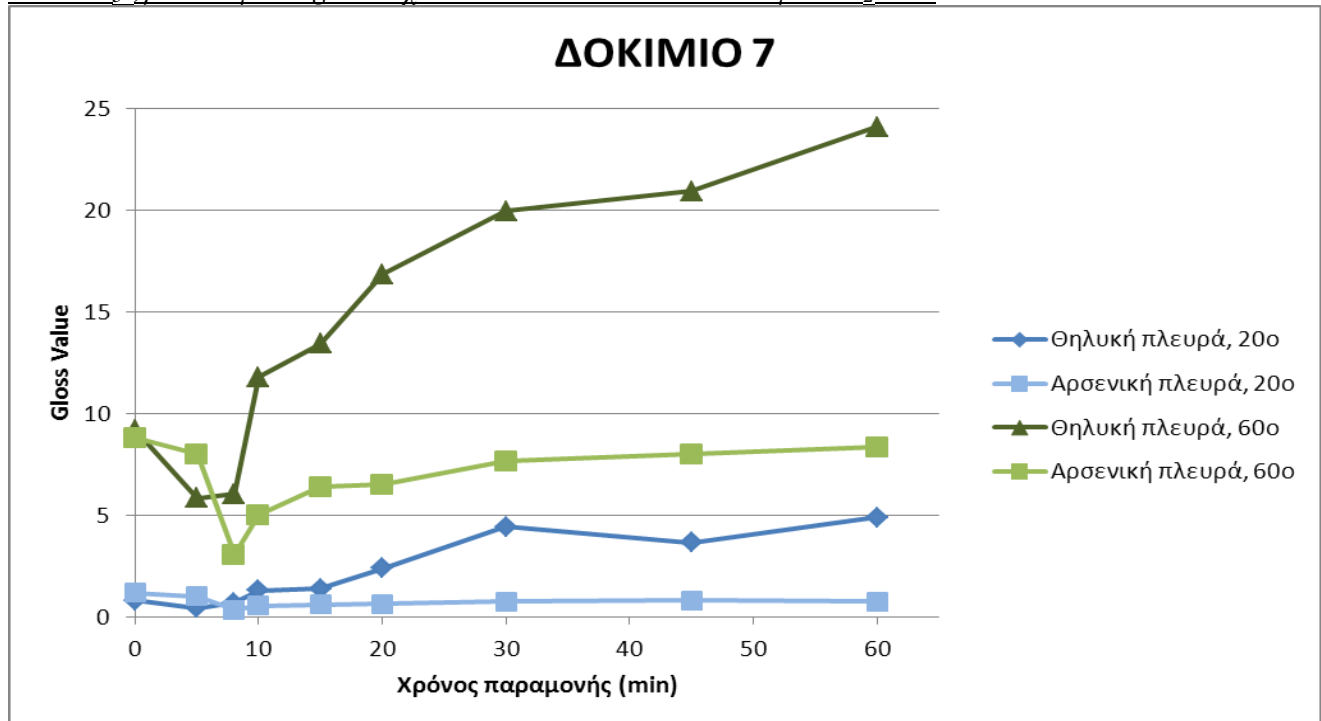
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3 ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 15 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3 ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 25 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



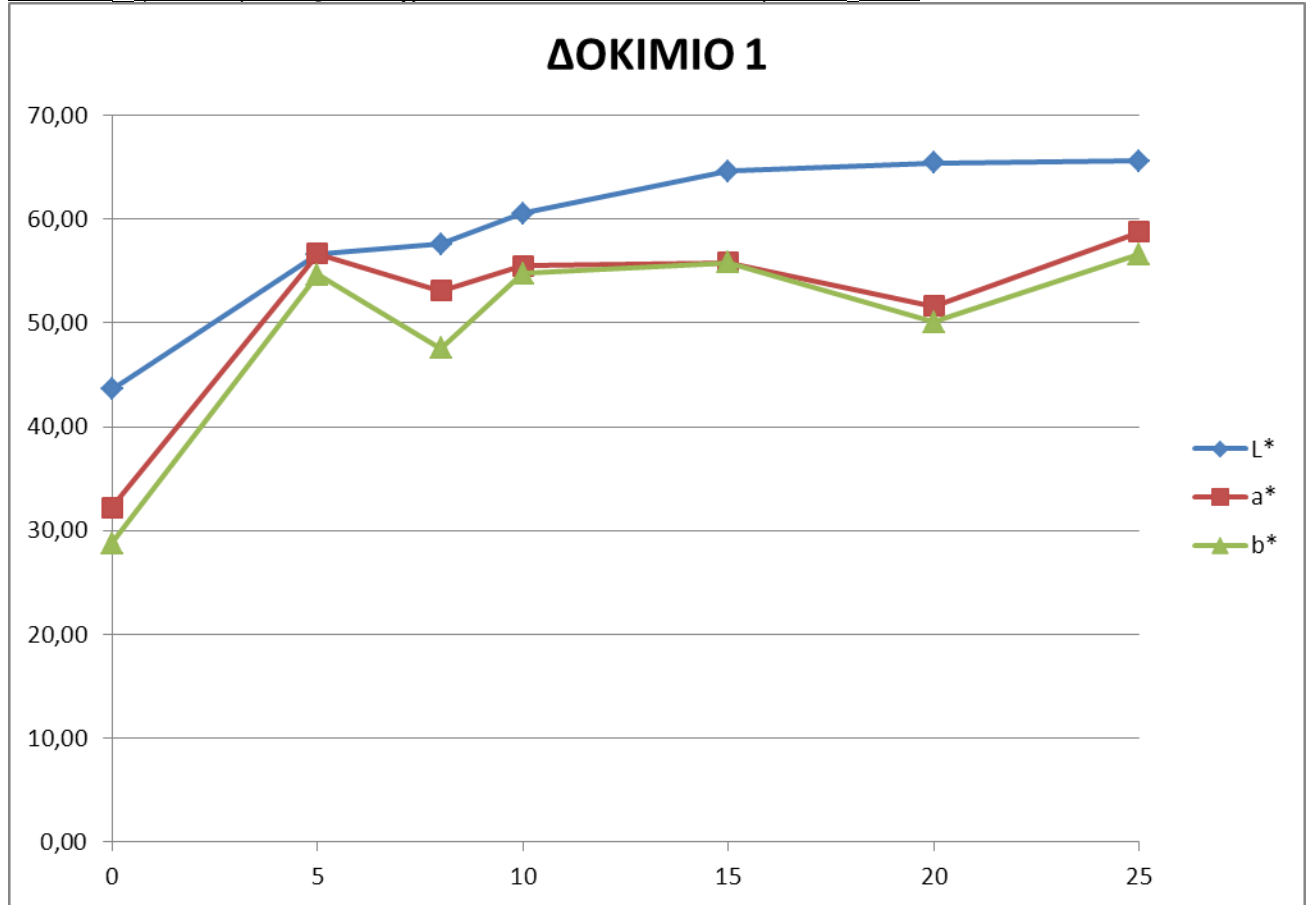
Διάγραμμα ανακλαστικότητας σε σχέση με χρόνο παραμονής στο διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3 ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 45 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



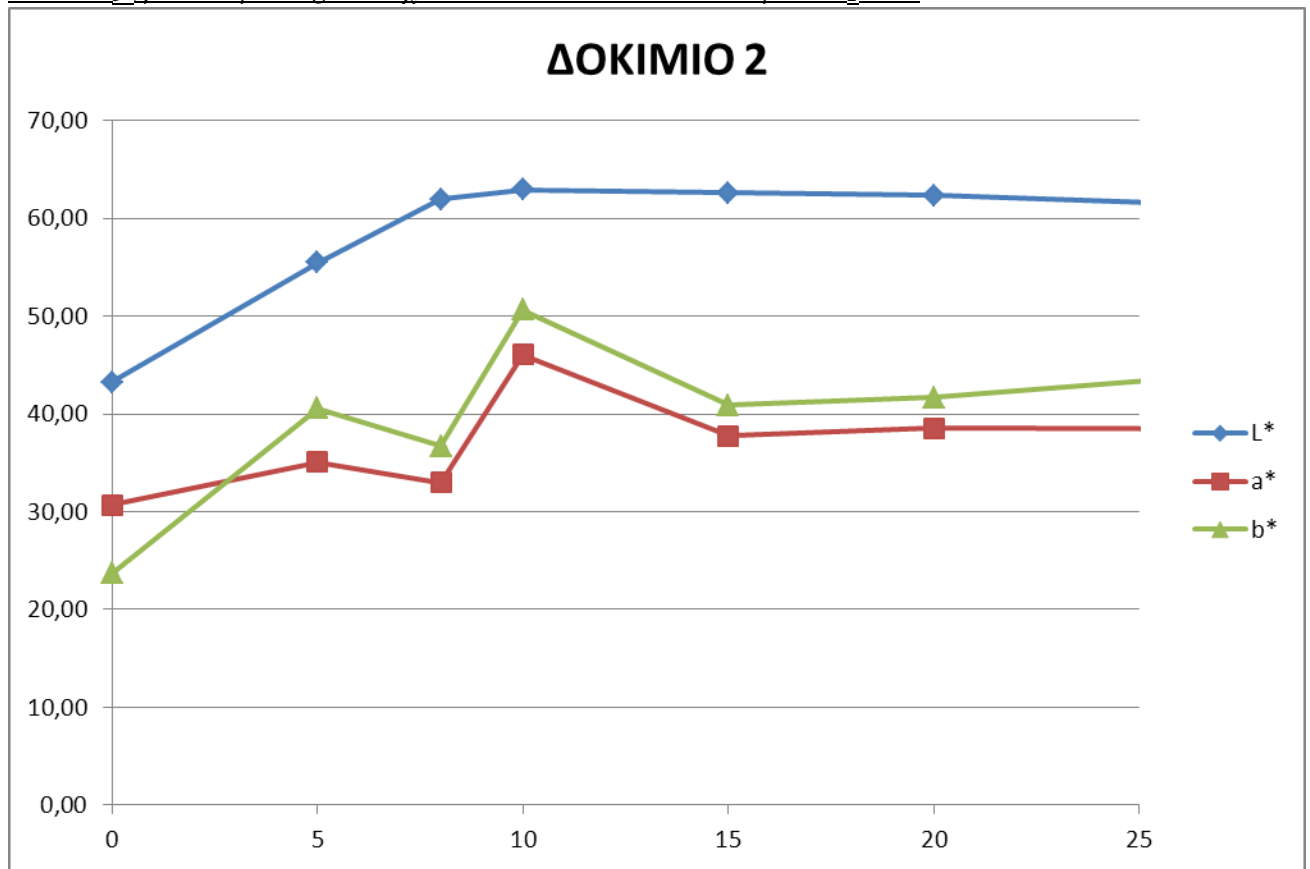
Μετρήσεις Χρώματος

Για τις μετρήσεις χρώματος τα αποτελέσματα φαίνονται σε πίνακες τιμών χρώματος (L*-τιμές φωτεινότητας (άσπρο/μαύρο), a*-τιμές απόχρωσης κόκκινου /πράσινου, b*-τιμές απόχρωσης κίτρινου/μπλε)– χρόνου παραμονής στο αντιδιαβρωτικό διάλυμα (mins). Οι τιμές L* στα διαγράμματα αντιπροσωπεύονται με μπλε χρώμα και οι τιμές a* και b* με κόκκινο και πράσινο χρώμα αντίστοιχα.

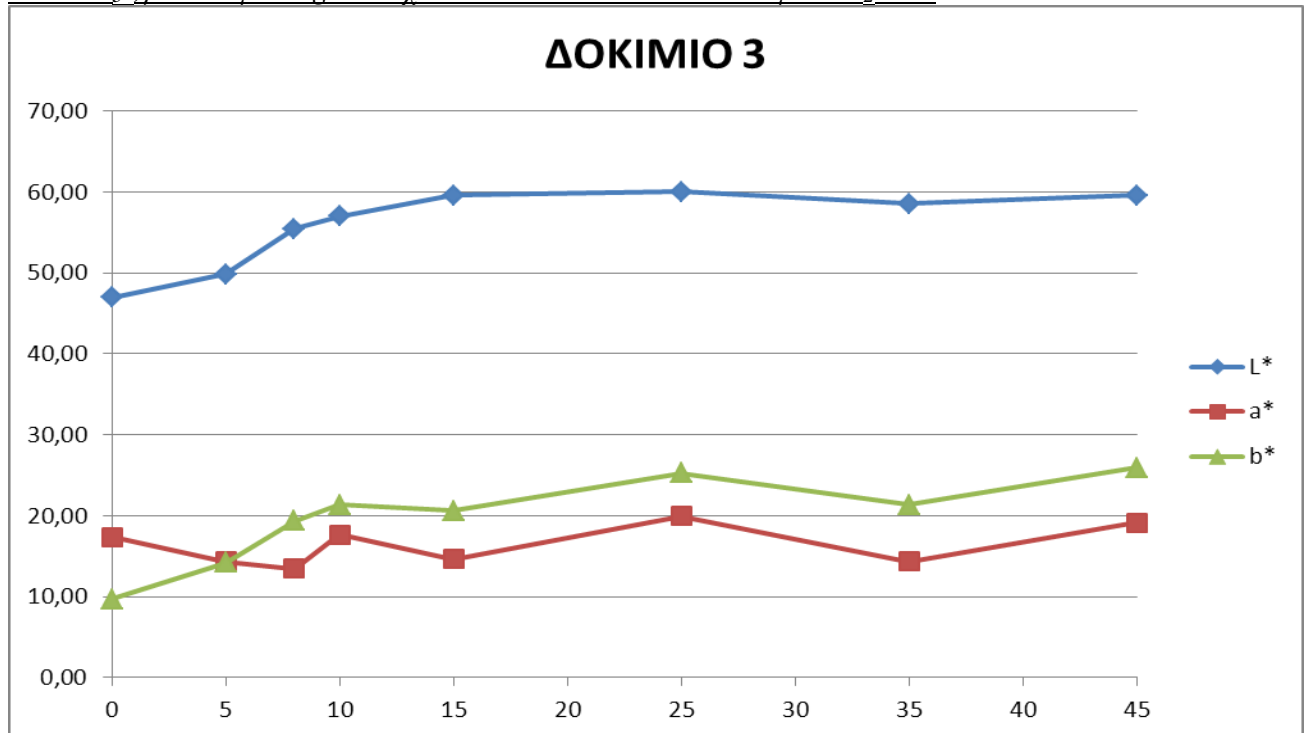
Διάγραμμα τιμών χρώματος σε σχέση με χρόνο παραμονής διάλυμα 7:1 Na₂CO₃: NaHCO₃ ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 3 λεπτά στο διάλυμα Na₂S-S :



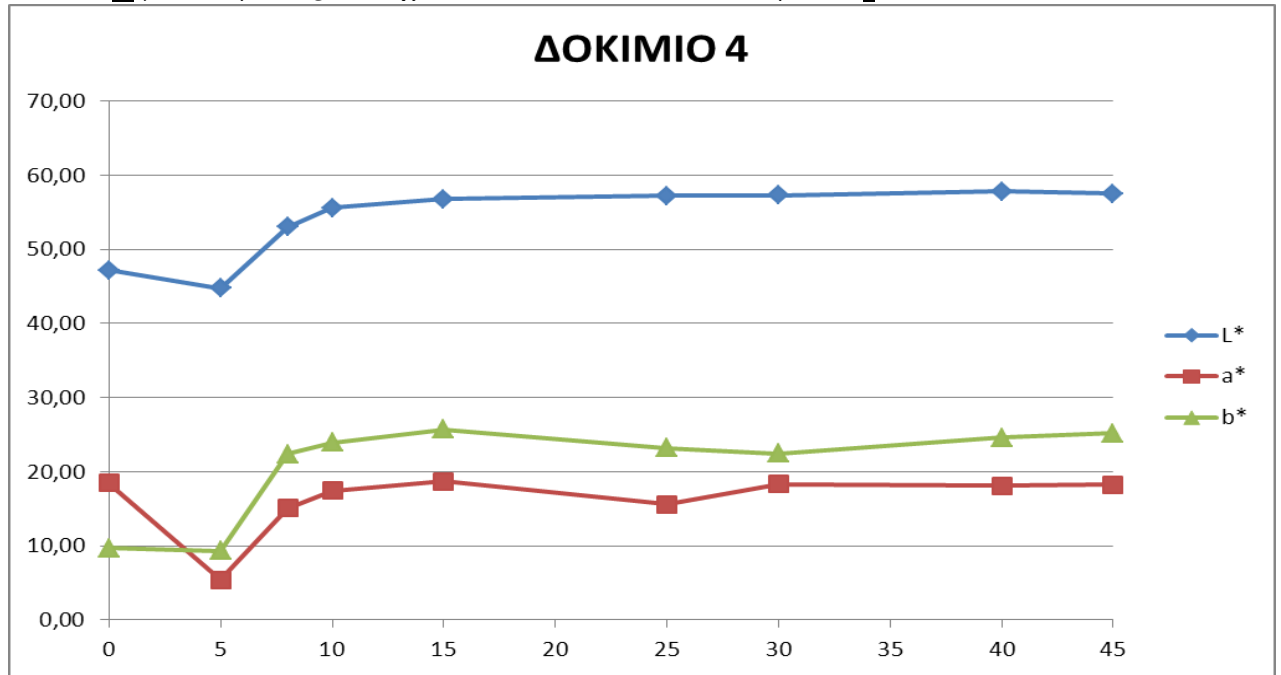
Διάγραμμα τιμών χρώματος σε σχέση με χρόνο παραμονής διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3 ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 5 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



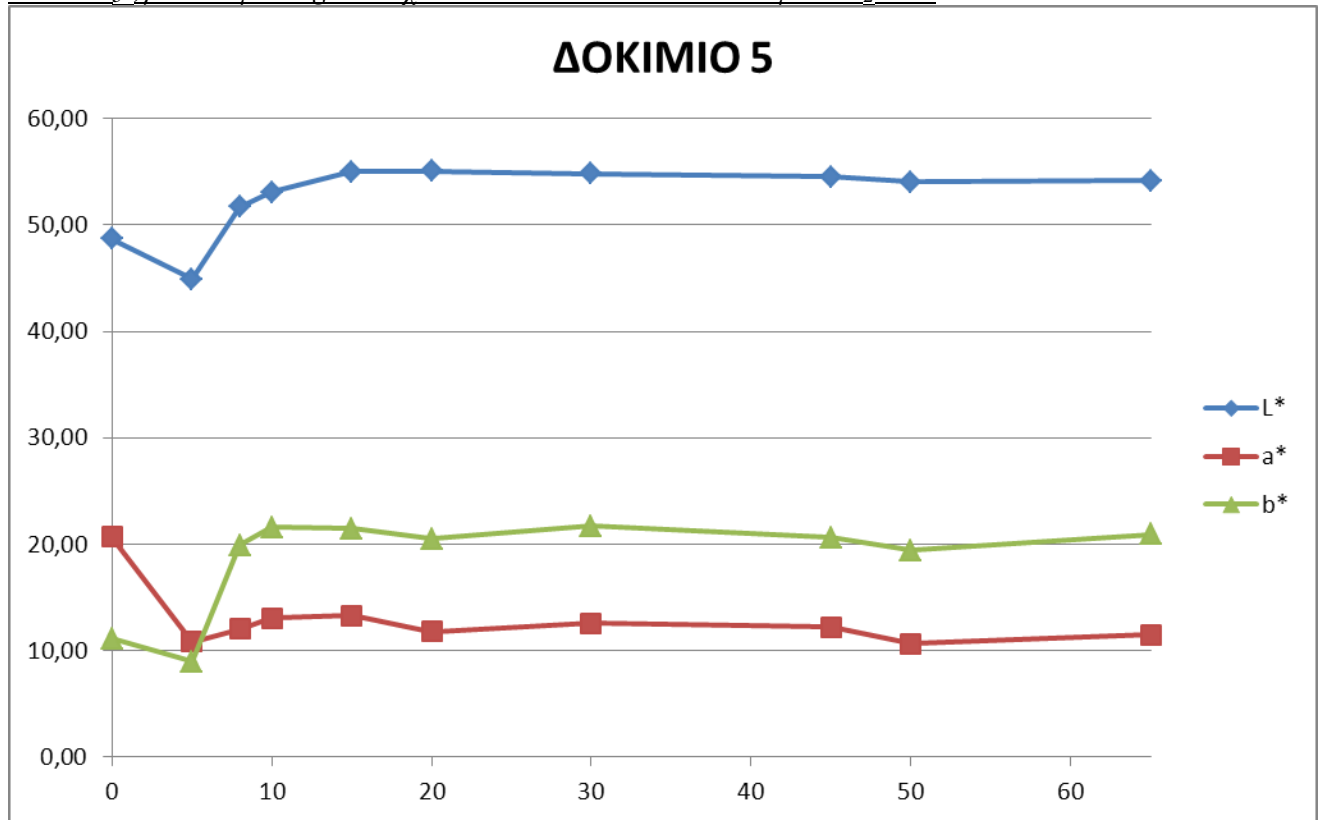
Διάγραμμα τιμών χρώματος σε σχέση με χρόνο παραμονής διάλυμα 7:1 Na_2CO_3 : NaHCO_3 ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 10 λεπτά στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S-S}$:



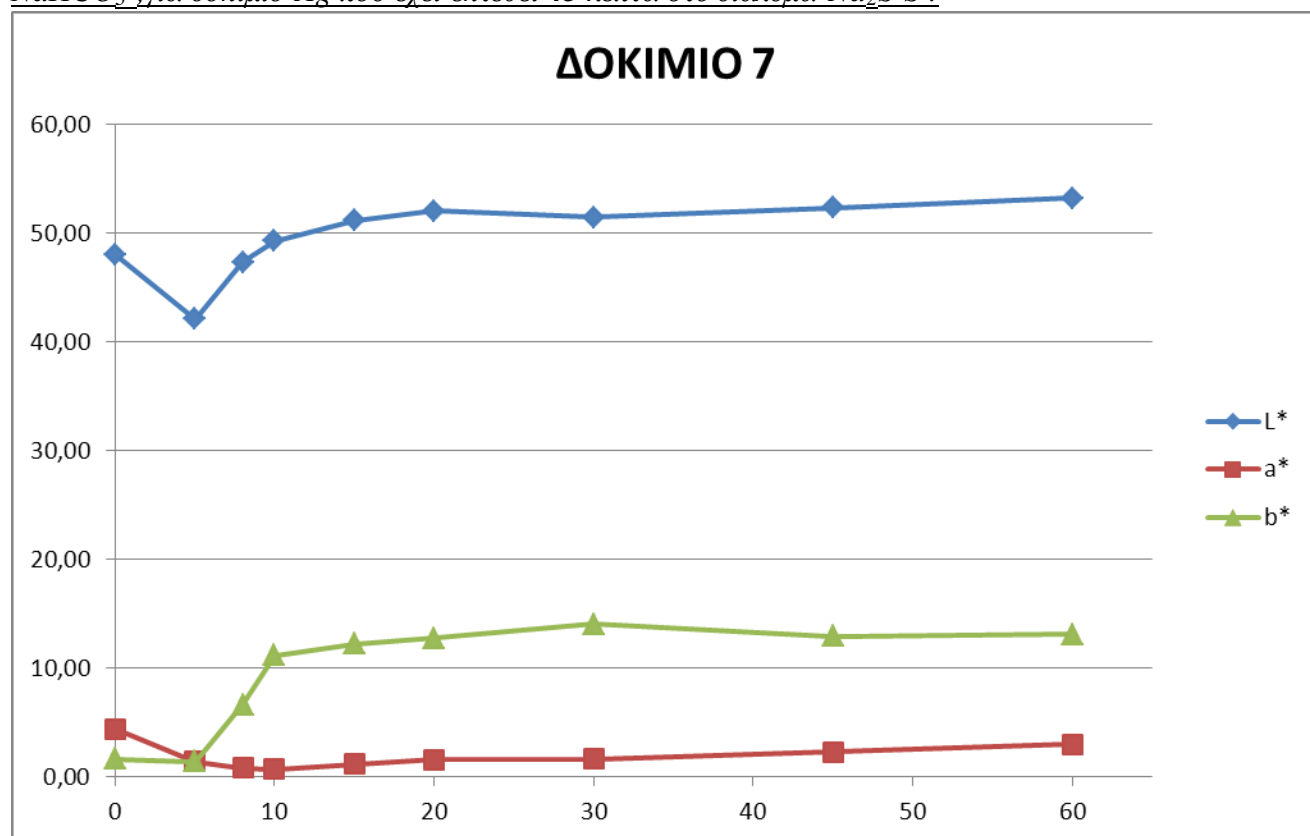
Διάγραμμα τιμών χρώματος σε σχέση με χρόνο παραμονής διάλυμα 7:1 Na₂CO₃: NaHCO₃ ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 15 λεπτά στο διάλυμα Na₂S-S :



Διάγραμμα τιμών χρώματος σε σχέση με χρόνο παραμονής διάλυμα 7:1 Na₂CO₃: NaHCO₃ ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 25 λεπτά στο διάλυμα Na₂S-S :



Διάγραμμα τιμών χρώματος σε σχέση με χρόνο παραμονής διάλυμα 7:1 Na₂CO₃ : NaHCO₃ ,για δοκίμιο Ag που έχει εκτεθεί 45 λεπτά στο διάλυμα Na₂S-S :



Παρατηρήσεις

→Γενικά, για όλα τα δοκίμια παρατηρείται απότομη αύξηση της ανακλαστικότητας, και μεταβολή των τιμών χρώματος άρα και γρηγορότερος καθαρισμός του αργύρου στα πρώτα 8 με 12 λεπτά παραμονής τους στο διάλυμα 7:1 Na₂CO₃ : NaHCO₃.

→Οι τιμές gloss των δοκιμίων αργύρου έφτασαν κατά μέσο όρο τα 10 με 80 GU, και μόνο για τα πρώτα ,τα οποία έμειναν στο διάλυμα Na₂S-S μόνο για λίγα λεπτά, ξεπέρασαν τα 100 GU. Ομοίως οι τιμές L* χρώματος κυμαίνονται γύρω στο 50,00 και μόνο τα πρώτα δοκίμια καθαρίζουν αρκετά ώστε να ξεπεράσουν το 60,00.

→Οι τιμές a* και b* χρώματος παρουσιάζουν αύξηση σε όλα τα δοκίμια, το οποίο σημαίνει ότι η απόχρωση κατευθύνεται προς το πράσινο και το μπλε όσο ο άργυρος καθαρίζει. αυτό παρατηρείται και με γυμνό μάτι.

9.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων-παρατηρήσεις

Συμπυκνώνοντας και συγκρίνοντας τις μεθόδους και όλα τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε τα εξής,

→Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα χρόνου παραμονής δοκιμίων στο διάλυμα Na₂S-S παράλληλα με το στάδιο που έχει προχωρήσει η αμαύρωση, τα πρώτα 20 λεπτά τα δοκίμια αργύρου διαβρώνονται σχετικά γρήγορα, ο χρωματισμός αλλάζει στην επιφάνεια τους και η ανακλαστικότητα τους μειώνεται. Ύστερα όμως

από 20-30 λεπτά και μέχρι τα 60 λεπτά ,στα οποία έλαβαν μέρος τα πειράματα ,τα δοκίμια αργύρου διαβρώνονται σε αργότερους ρυθμούς και δεν παρουσιάζουν χρωματικές διαφορές διακριτές στο γυμνό μάτι.

Πίνακας χρόνου παραμονής δοκιμίων στο διάλυμα Na₂S-S/ στάδιο αμαύρωσης

<i>Χρόνος παραμονής(min)</i>	<i>Στάδιο αμαύρωσης των δοκιμίων</i>	<i>Gloss(GU/60°)</i>
5	Ελαφριά αμαύρωση (κοκκινωπή απόχρωση)	31,7
15	Μέτρια αμαύρωση (μωβ απόχρωση)	25,4
30	Μέτρια αμαύρωση (γκρί απόχρωση)	10,4
60	Προχωρημένη αμαύρωση (σκούρες γκρι αποχρώσεις)	8,8

→ Στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων δεν είναι εφικτός ο καθαρισμός αργύρου με τη μέθοδο γαλβανικού καθαρισμού σε διάλυμα NaHCO₃, αφού ακόμα και μετά από 65 λεπτά δεν παρουσιάστηκαν ουσιαστικές μεταβολές στις τιμές της ανακλαστικότητας και χρώματος στην επιφάνεια των δοκιμίων.

→ Η μέθοδος καθαρισμού με διάλυμα Na₂CO₃ είναι πιο αποτελεσματική από την μέθοδο καθαρισμού με διάλυμα 7:1 Na₂CO₃ : NaHCO₃ αφού η ανακλαστικότητα φτάνει σε υψηλότερες τιμές σε λιγότερο χρόνο.

→ Με pH αντιδιαβρωτικού διαλύματος κάτω από 10 δεν είναι εφικτός ο γαλβανικός καθαρισμός αργύρου, ενώ όσο πιο αλκαλικό είναι το διάλυμα στο οποίο καθαρίζονται τα δοκίμια τόσο πιο αποτελεσματική είναι η αφαίρεση της αμαύρωσης.

Πίνακας pH διαλύματος/ Gloss Units μετά από 30 λεπτά χρόνο παραμονής στο συγκεκριμένο διάλυμα

<i>Διάλυμα</i>	<i>pH διαλύματος</i>	<i>Gloss μετά από 30 min (GU/60°)</i>
Na ₂ S-S	12,5	10,4
Na ₂ CO ₃	11,27	109,21
NaHCO ₃	8,1	10,7
7:1 Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	10,3	32,7

→ Παρακάτω γίνεται ανάλυση του βάρους των δοκιμίων ,πριν και μετά την κάθε πειραματική διαδικασία:

Πίνακας απώλειας βάρους δοκιμίων

Δοκίμιο	Αρχικό Βάρος (gr)	Τέλος της πρώτης πειραματικής διαδικασίας (Na_2CO_3)	Υστερα από ζύσιμο-καθάρισμα και εκ νέου διάβρωση σε $NaS-S$	Τέλος της δεύτερης πειραματικής διαδικασίας ($Na_2CO_3 - NaHCO_3$)
---------	-------------------	--	---	--

1	3,2392	(δεν διαβρώθηκε) --	---	---
2	5,0749	5,0730	5,0537	5,0444
3	3,2887	(Δοκιμή) --	3,2583	3,2554
4	3,2558	3,2362	3,2025	3,2019
5	4,8674	4,8634	4,8470	4,8436
6	4,9302	4,9222	4,9085	4,9072
7	5,1678	5,1590	5,1422	5,1405
8	2,6895	2,6675	2,6378	(αναλύθηκε στο XRD) --

Με βάση τον τύπο : (Αρχικό βάρος-τελικό βάρος/αρχικό βάρος) $\times 100\%$

Π.χ. για το δοκίμιο 2 : $5,0749-5,0730= 0,0019 \text{ gr}$

$$(0,0019/5,0749)\times 100=0,037\%$$

και

$$5,0537-5,0444=0,0093 \text{ gr}$$

$$(0,0093/5,0537) \times 100= 0.184\%$$

Με όμοιο τρόπο και για τα υπόλοιπα δοκίμια οδηγούμαστε στον παρακάτω πίνακα απωλειών βάρους % :

Δοκίμιο	% απώλεια βάρους κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία (Na_2CO_3)	% απώλεια βάρους κατά την δεύτερη πειραματική διαδικασία ($Na_2CO_3 - NaHCO_3$)
---------	---	---

1	--	--
2	0,037	0,184
3	(Δοκιμή) --	0,089
4	0,602	0,018
5	0,082	0,070
6	0,162	0,026
7	0,170	0,033
8	0,817	--

Τα δοκίμια αργύρου έχασαν κατά μέσο όρο 0,311% του βάρους τους κατά την επεξεργασία τους με διάλυμα Na_2CO_3 και μόλις 0,070 % του βάρους τους επεξεργασία τους με διάλυμα $Na_2CO_3-NaHCO_3$. Αυτό σημαίνει ότι στην γαλβανική επεξεργασία αργύρου με διάλυμα Na_2CO_3 αφαιρείται μεγαλύτερη στρώση πάτινας δηλαδή έχουμε αποτελεσματικότερο καθαρισμό από ότι στην επεξεργασία αργύρου με διάλυμα $Na_2CO_3-NaHCO_3$.

Επιπλέον, στον καθαρισμό των δοκιμίων με διάλυμα Na_2CO_3 , το δοκίμιο με την μεγαλύτερη απώλεια βάρους (0,817%) είναι το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 8 το οποίο, όπως αναφέρεται παραπάνω έμεινε στο διαβρωτικό διάλυμα Na_2S-S περισσότερο από τα υπόλοιπα (60 min) ενώ το δοκίμιο με το μαρκάρισμα 2 που υπέστη την μικρότερη απώλεια βάρους (0,037%) ήταν το πρώτο που απομακρύνθηκε από το διαβρωτικό διάλυμα (5min). Ομοίως στον καθαρισμό των δοκιμίων με διάλυμα $Na_2CO_3-NaHCO_3$ το δοκίμιο 2 (μέγιστη απώλεια βάρους 0,184%) αφαιρέθηκε τελευταίο από το διάλυμα Na_2S-S (ύστερα από 45min) ενώ το δοκίμιο 4 (μικρότερη απώλεια βάρους από τα υπόλοιπα 0,018%) ήταν το πρώτο που αφαιρέθηκε(ύστερα από μόλις 5min).Εδώ πρέπει να λάβουμε επιπλέον υπόψη μας ότι όσο περισσότερο μένει το δοκίμιο στο διαβρωτικό διάλυμα, τόσο πιο παχύ στρώμα πάτινας καθιζάνει στην επιφάνεια του άρα και τόσο περισσότερο αυξάνεται το βάρος του.

9.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

→ Σε θερμοκρασίες κάτω των 20 C° δεν υφίσταται καθαρισμός του αργύρου με τη μέθοδο γαλβανικού καθαρισμού σε διάλυμα είτε Na_2CO_3 ή $NaHCO_3$. Επιπλέον, σε θερμοκρασίες 20 -30 C° αναμένεται αύξηση του χρόνου που θα πρέπει τα δοκίμια αργύρου να μείνουν στο διάλυμα καθαρισμού έως ότου καθαρίσουν επαρκώς.

→ Σε θερμοκρασία 30 C° δεν είναι εφικτός ο καθαρισμός αργύρου με τη μέθοδο γαλβανικού καθαρισμού σε διάλυμα $NaHCO_3$, αφού ακόμα και μετά από 65 λεπτά δεν παρουσιάστηκαν ουσιαστικές μεταβολές στις τιμές της ανακλαστικότητας και χρώματος στην επιφάνεια των δοκιμίων.

→ Σε θερμοκρασία 30 C° ,ο γαλβανικός καθαρισμός αργύρου με διάλυμα 10% Na_2CO_3 είναι πιο αποτελεσματικός από τον καθαρισμό με διάλυμα 10% αναλογίας 7:1 $Na_2CO_3-NaHCO_3$ αφού αφαιρείται μεγαλύτερη στρώση πάτινας από τα δοκίμια.

→ Συγκρίνοντας τα παραπάνω συμπεράσματα με τις τιμές pH των καθαριστικών διαλυμάτων (pH=11,27 για Na_2CO_3 , pH=8,1 για $NaHCO_3$ και pH=10,3 για 7:1 $Na_2CO_3-NaHCO_3$) παρατηρούμε ότι δεν είναι εφικτός ο γαλβανικός καθαρισμός αργύρου για τιμές pH καθαριστικού διαλύματος κάτω από 10, ενώ όσο πιο αλκαλικό είναι το διάλυμα στο οποίο καθαρίζονται τα δοκίμια τόσο πιο αποτελεσματική είναι η αφαίρεση της αμαύρωσης.

→ Όπως φάνηκε και με τον πίνακα χρόνου παραμονής δοκιμίων στο διάλυμα Na_2S -S παράλληλα με το στάδιο που έχει προχωρήσει η αμαύρωση που παρουσιάστηκε πιο πάνω, τα πρώτα 20 λεπτά τα δοκίμια αργύρου διαβρώνονται σχετικά γρήγορα, ο χρωματισμός αλλάζει στην επιφάνεια τους και η ανακλαστικότητα τους μειώνεται. Ύστερα όμως από 20-30 λεπτά και μέχρι τα 60 λεπτά, στα οποία έλαβαν μέρος τα πειράματα, τα δοκίμια αργύρου διαβρώνονται σε αργότερους ρυθμούς και δεν παρουσιάζουν χρωματικές διαφορές διακριτές στο γυμνό μάτι.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ -<http://www.jewelpedia.com>
- ² -<http://www.jewelpedia.com>
-<http://www.saonl.gr> Σύλλογος Αργυροχρυσοχόων Ωρολογοποιών
-Εργασία “SILVER” από Venice Gouda
- ³ -<http://www.saonl.gr>
-www.iraj.gr -<http://www.jewelpedia.com>
- ⁴ integrityengineering.wordpress.com “Corrosionomic:Economic Persective of Iron Rusts and Scales”
- ⁵ -wsdot.wa.gov “Washington State Department of Transportation”
- ⁶ -ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Θ. Σκουλικίδης-Π. Βασιλείου
- ⁷ -http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/METAL_KATASK/me4_2t.htm
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ
- ⁸ -ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Θ.Σκουλικίδης- Π. Βασιλείου
-ΥΛΙΚΑ: ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ , Δ. Κ. Υφαντής
- ⁹ -‘Types of corrosion’ <http://water.me.vccs.edu/concepts/corrosiontypes.html>
- ¹⁰ -http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/METAL_KATASK/me4_2t.htm
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ
- ¹¹ -“An Appropriate Method for Silver Tarnish Removal” by V. K. Gouda and A. M. Awad
-Εργασία “SILVER” από Venice Gouda
- ¹² -CORROSION MECHANISMS FOR SILVER EXPOSED TO THE ATMOSHERE, T.E. Graedel
- ¹³ -‘Emerald Research –Anti Corrosion methods and materials’
<http://www.emeraldinsight.com/journals.htm?articleid=1798799&show=html>
- ¹⁴ -<http://www.silversmithing.com/care.htm>
- ¹⁵ -Bishop museum, Art Conservation Handout, “The Care Of Silver” (<http://www.bishopmuseum.org/research/pdfs/cnsv-silver.pdf>)
- ¹⁶ -Application of science in examination of works of art. Proceedings of the seminar: September 7-16, 1965, conducted by the Research Laboratory, Museum of Fine Arts, Boston, Massachusetts
Publisher/Distributor: Museum of Fine Arts
- ¹⁷ -Conservation Research Laboratory - Silver Conservation (<http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/File13.htm>)
- ¹⁸ -www.wikipedia.com
- ¹⁹ -Pei – Yuan Chen, (1977), Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks
- ²⁰ -ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ-Μ.Κουή Αναπλ.Καθ Ε.Μ.Π. – Θ.Λυμπεροπούλου Δρ Χημικός Ε.Ε.ΔΙ.Π.

