



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**Συσχέτιση μεταλλουργικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων σιδηρών συνδέσμων του
ναού του Παρθενώνα**



Διπλωματική Εργασία Διαλεισμάς Ευάγγελος

Επιβλέπων Καθηγητής Φούρλαρης Γεώργιος

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2018

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΑΣΠΑΛΙΑΡΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΦΟΥΡΛΑΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΑΠΑΕΥΘΥΜΙΟΥ ΣΠΥΡΟΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Γεώργιο Φούρλαρη ο οποίος μου εμπιστεύτηκε το συγκεκριμένο θέμα και δέχτηκε να επιβλέψει την διπλωματική μου εργασία.

Ευχαριστώ τον κ. Πέτρο Τσακιρίδη για τη βοήθειά του στη διεξαγωγή αποτελεσμάτων με την τεχνική του XRD, του SEM της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης και για τη γενικότερη βοήθεια που μου προσέφερε απλόχερα όποτε την χρειάστηκα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδακτορικό φοιτητή Σταύρο Δεληγιάννη για την βοήθεια που μου έδωσε σε ζητήματα του εργαστηρίου και το ενδιαφέρον του.

Ευχαριστώ τον κ. Γιάννη Χαρλαμπίτα για τη βοήθειά του στη διεξαγωγή αποτελεσμάτων μικροσκληρομέτρησης και για την αδιάκοπη προθυμία του να βοηθήσει σε θέματα λειτουργίας του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

.....	1
Περίληψη	1
ABSTRACT.....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	3
1.1 Ιστορία Ναού Παρθενώνα	4
1.2 Ιστορία μεταλλουργίας	5
Ιστορία της παραγωγής του σιδήρου	6
Ιστορία σιδηρομεταλλουργίας	7
Κάμινοι.....	8
Διαδικασία παραγωγής σιδήρου στην αρχαιότητα	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	14
2.1 Στερεά διαλύματα	15
2.2 Το διμερές διάγραμμα φάσεων Fe-C	15
2.3 Μετασχηματισμοί φάσεων στους χάλυβες	17
Φερριτικός μετασχηματισμός ($\gamma\text{-Fe}\rightarrow\alpha\text{-Fe}$)	17
Περλιτικός μετασχηματισμός ($\gamma\rightarrow\alpha+\text{Fe}_3\text{C}$)	18
2.4 Διάβρωση.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	22
3.1 Μακροσκοπική Περιγραφή Δειγμάτων	23
3.2 Μεταλλογραφική Προετοιμασία Δοκιμίων	33
Εγκιβωτισμός	33
Λειάνση	33
Στίλβωση.....	34
Χημική προσβολή	34

3.3 Εξέταση Δοκιμίων σε Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο	34
3.4 Σκληρομέτρηση	37
Συμπεράσματα Μεθόδου	40
3.5 Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	41
Αρχή λειτουργίας (XRD)	41
Παράμετροι μετρήσεων (XRD)	42
Συμπεράσματα Μεθόδου	42
3.6 Ποτενσιοδυναμική Διάβρωση.....	43
Αρχή λειτουργίας μεθόδου.....	43
Συμπεράσματα Μεθόδου	46
3.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM).....	48
Συμπεράσματα Μεθόδου	50
Δείγμα Νο 1- Ρωμαϊκή επισκευή του σηκού του Παρθενώνα	50
Δοκίμιο Νο2-Ρωμαϊκή επισκευή του σηκού του Παρθενώνα	55
Δείγματα Νο 3, Νο 4, Νο5 -Αναστηλωτική επέμβαση Μπαλάνου (1923-1930)	57
Δείγμα Νο 6 -Ήμισυ συνδέσμου διπλού Ταυ 5 αί. π.Χ.	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	73
4.1 Σύνοψη αποτελεσμάτων	74
Για τα Ρωμαϊκά δοκίμια και το δοκίμιο του 5ου αι. π.Χ.	74
Για τα εγκλείσματα	75
Για την περιοχή πλούσια σε Ni	76
Μπαλάνιοι	76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	79
Α. ΒΙΒΛΙΑ.....	79
Β. Ηλεκτρονικές διευθύνσεις.....	79

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει στόχο την συγκριτική αξιολόγηση έξι μεταλλικών συνδέσμων από το Ναό του Παρθενώνα. Οι σύνδεσμοι που εξετάστηκαν είναι τριών διακριτών χρονολογικών περιόδων, ένας εξ αυτών αποτελεί σύνδεσμο που κατασκευάστηκε το 5ο αι. π.Χ., δυο μεταλλικά συνδετήρια στοιχεία αρχιτεκτονικών μελών από τη Ρωμαϊκή επισκευή του σηκού του Παρθενώνα, καθώς και τρεις μεταγενέστεροι μεταλλικοί σύνδεσμοι διπλού “Ταυ” από συμπληρώματα κιονόκρανων, τα οποία προέρχονται από την αναστηλωτική επέμβαση του Νικολάου Μπαλάνου (1923-1930). Η ανάλυση τους αφορά στην χημική τους σύσταση, στη μικροδομή τους, στις μηχανικές ιδιότητες αλλά και στη συμπεριφορά τους στη διάβρωση. Στο πρώτο κεφάλαιο δίνεται μια γενική ιστορική ανασκόπηση του Ναού του Παρθενώνα, καθώς και στοιχεία για την ιστορική εξέλιξη της μεταλλουργίας από τα αρχαία χρόνια έως τον προηγούμενο αιώνα. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται βασικές έννοιες της μεταλλογνωσίας και της μεταλλοτεχνίας, που έχουν άμεση σχέση με τους συνδέσμους και είναι απαραίτητες για την πλήρη κατανόηση των αποτελεσμάτων των μεθόδων, που χρησιμοποιήθηκαν. Στο τρίτο κεφάλαιο αναλύεται το σύνολο των μεθόδων, που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της χημική τους σύστασης, τη μικροδομή τους, την σκληρότητα τους και τη διαβρωτική συμπεριφορά των δοκιμίων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δοκιμίων είναι οι παρακάτω:

- Μακροσκοπική μελέτη των συνδέσμων
- Οπτική Μικροσκοπία
- Σκληρομέτρηση
- Περίθλαση ακτίνων X (XRD)
- Ποτενσιοδυναμική Διάβρωση
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM)

Στο τέλος κάθε μεθόδου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και ένας σύντομος σχολιασμός τους. Στο τελευταίο κεφάλαιο γίνεται μια σύνοψη των αποτελεσμάτων των μεθόδων καθώς και σύνδεση αυτών με τα θεωρητικά στοιχεία που περιλήφθηκαν στην παρούσα εργασία.

ABSTRACT

This thesis compares six metal connectors located in the Athens Parthenon. The examined connectors originate from three distinct time periods. In particular, one of the connectors was constructed during the 5th century BC, the other two were part of the Roman repairs of the Parthenon and the last three were iron double tee connectors from additions to capitals which are part of Nikolas Mpalanos' restoration interventions (1923-1930). The analysis focuses on their chemical composition, their microstructure, their mechanical properties, and their corrosion behavior.

In the first chapter, a historical review of the Athens Parthenon is provided. In addition, the history of metallurgy from the ancient to the current times is presented. In the second chapter, we discuss the necessary terminology of physical metallurgy in order to obtain a deeper theoretical understanding of the methods we applied and their results.

In the third chapter, the techniques that were utilized in order to determine the specimens' chemical composition, microstructure, hardness and corrosion behavior are listed. The methods used for the characterization of the specimens include the following:

- Optical observation of the connectors
- Examination in the metallographic microscope
- Hardness measurement
- X-ray diffraction analysis (XRD)
- Potentiodynamic Corrosion Testing
- Examination in the electronic microscopy (S.E.M.)

In the end of each method, we present the results and their significance. Finally, in the last chapter, we connect the results to the underlying theory.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Ιστορία Ναού Παρθενώνα

Η ιστορία της πόλης της Αθήνας είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την Ακρόπολη των Αθηνών. Ήδη από τα Νεολιθικά χρόνια (4000/ 3500-3000 π.Χ.) υπάρχει εγκατάσταση κάτοικων στο λόφο της ακρόπολης, στην περιοχή του Ερεχθείου έχουν βρεθεί κατάλοιπα εγκατάστασης από την πρώιμη και μέση εποχή του χαλκού. Τον 13ο αι. π.Χ. κατασκευάζονται τοίχοι στο λόφο, που γίνεται η βάση του τοπικού ηγεμόνα. Αποκλειστικό ιερό χαρακτήρα με την λατρεία της Αθηνάς Πολιάδος αποκτά τον 8ο αι. π.Χ. και κατασκευάζεται ναός προς τιμήν της στο βορειανατολική πλευρά του λόφου. Τον 6ο αι. π.Χ. χτίζονται τα πρώτα μνημειακά κτήρια και ναοί αφιερωμένα στην θεά Αθηνά μεταξύ των οποίων ο “Αρχαίος ναός” και ο Εκατόμπεδος, πρόδρομος του ναού του Παρθενώνα. Το 490 αι. π.Χ. ξεκινάει η ανέγερση του Προπαρθενώνα, στη θέση που είναι σήμερα ο ναός του Παρθενώνα, δεν ήταν δυνατή όμως η ολοκλήρωση του έργου λόγω της καταστροφής των μνημείων και της Ακρόπολης από τους Πέρσες το 480 αι. π.Χ. κατά την εισβολή τους στην πόλη. Με τον Θεμιστοκλή κατασκευάζεται νέος οχυρωματικός τοίχος στη βόρεια πλευρά του βράχου και επί του Κίμωνα συνεχίζεται η κατασκευή στη νότια. Με την πρωτοβουλία του Περικλή το β' μισό του 5ου αι. π.Χ. ξεκινάει εκ νέου η οικοδόμηση του βράχου, που περιλαμβάνει τα σημαντικότερα μνημεία, που διασώζονται έως σήμερα : Ο Παρθενώνας, τα Προπύλαια, το Ερέχθειο και ο ναός της Αθηνάς Νίκης.

Ο Παρθενώνας ένα από τα σπουδαιότερα αρχιτεκτονικά μνημεία της ανθρωπότητας, είναι για την αρχαία Αθήνα, μετά τους Περσικούς πολέμους, σύμβολο δύναμης πλούτου και κύρους και σ' αυτόν η αρχαία τέχνη, αρχιτεκτονική, γλυπτική και ζωγραφική μαζί φτάνουν στο ψηλότερο σημείο τους. Αλλά ο Παρθενώνας δεν είναι μόνο αξεπέραστο έργο τέχνης, είναι και σπουδαίο τεχνολογικό επίτευγμα, όπου ενσωματώνονται όλες οι γνώσεις και οι τεχνικές δεξιότητες των δημιουργών του.

Ο ναός, αφιερωμένος στη θεά Αθηνά, κατείχε πρωταγωνιστικό ρόλο σε μύθους, σε θρησκευτικές εορτές της αρχαίας Αθήνας και σε ιστορικά γεγονότα, που φτάνουν ως την σύγχρονη ιστορία της πόλης. Το έργο αυτό έμελλε να επηρεάσει την καλλιτεχνική και πνευματική δημιουργία για πολλούς αιώνες μετά την άνθηση του αποτέλεσε και αποτελεί πρότυπο και αντικείμενο συνεχούς μελέτης.

Επί της ρωμαϊκής περιόδου δεν υπήρξαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα μνημεία, ο χώρος εξακολουθούσε να διατηρεί την αίγλη που είχε. Το 27 π.Χ. στα ανατολικά του Παρθενώνα κτίζεται μικρός ναός αφιερωμένος στον Ρωμαίο αυτοκράτορα Αύγουστο και την Ρώμη. Στους μεταγενέστερους αιώνες τα μνημεία του βράχου δέχονται σοβαρές επεμβάσεις και βλάβες από φυσικά ή ανθρώπινα αίτια. Με την επικράτηση του χριστιανισμού τα μνημεία μετατρέπονται σε χριστιανικές εκκλησίες. Ο Παρθενώνας αφιερώνεται στην Παρθένο Μαρία και το 11ο αιώνα αποτέλεσε τη μητρόπολη της Αθήνας. Επί Φραγκοκρατίας (1204-1456) τα Προπύλαια χρησιμοποιήθηκαν ως ανάκτορα των Φράγκων ηγεμόνων, στην Τουρκοκρατία (1456-1833) η Ακρόπολη χρησιμοποιείται και πάλι σαν φρούριο. Μεγάλη ζημία υπέστη ο Παρθενώνας και η Ακρόπολη κατά τη διάρκεια του Β' ενετοτουρκικού πολέμου. Στις 26 Σεπτεμβρίου 1687 οι Ενετοί ανατινάζουν τον Παρθενώνα που είχε μετατραπεί σε αποθήκη πυρομαχικών. Τέλος, σημαντικές ζημιές για τον Παρθενώνα και τα άλλα μνημεία ήταν η διαρπαγή γλυπτών του από τον λόρδο Έλγιν κατά τα έτη 1801-1802 (βιβ.Β1).

1.2 Ιστορία μεταλλουργίας

Τα μέταλλα, λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων τους συνδέθηκαν στενά με την ιστορία του ανθρώπινου πολιτισμού. Ο άνθρωπος τα χρησιμοποίησε στην αρχή για να καλύψει τις αυξανόμενες ανάγκες του σε εργαλεία και όπλα τις οποίες μέχρι τότε κάλυπτε με ξύλα, πέτρες και οστά κατάλληλα διαμορφωμένα. Η πρώτη επαφή του ανθρώπου με τα μέταλλα δεν είναι απόλυτα εξακριβωμένη, αλλά φαίνεται να άρχισε όταν ακόμα ζούσε στη λίθινη εποχή δηλαδή την 8η χιλιετία π.Χ. Τα μέταλλα είναι το μέσο εκείνο, που οδήγησε τον άνθρωπο της λίθινης εποχής μέσα σε λίγες χιλιετίες να αναπτύξει σπουδαίους πολιτισμούς, όπως τον αιγυπτιακό, το μινωικό, το μυκηναϊκό, τον ασσυροβαβυλωνιακό, και αργότερα τον κλασικό και τους μετακλασικούς πολιτισμούς, όταν για δεκάδες χιλιετίες πριν ζούσε σε πρωτόγονες συνθήκες. Τα πρώτα μέταλλα, με τα οποία φυσιολογικά ήρθε σε επαφή ο άνθρωπος ήταν τα αυτοφυή, δηλαδή εκείνα που απαντούνταν σε ελεύθερη κατάσταση στην επιφάνεια της γης (βιβ.Α1 Forbes, 1964 και βιβ.Α2 Tylecote, 1976). Τέτοια μέταλλα ήταν τα ευγενή μέταλλα χρυσός άργυρος και χαλκός, το φυσικό κράμα χρυσού αργύρου και ο χημικά δραστικός σίδηρος. Ο άργυρος σπάνια υπάρχει στη φύση ελεύθερος και για αυτόν το λόγο χρειάστηκαν αρκετοί αιώνες μέχρις ότου ο αρχαίος τεχνίτης μάθει να εφαρμόζει τη μεταλλουργία της αναγωγικής

τήξης των μεταλλευμάτων του, όπως για παράδειγμα τον γαληνίτη, δηλαδή το ορυκτό αργυρούχου μόλυβδου. Μέχρι τότε ο πρωτόγονος άνθρωπος χρησιμοποιούσε τα αυτοφυή μέταλλα, χρυσό και χαλκό. Ο σίδηρος, όπως αναφέρθηκε, βρέθηκε ως αυτοφυής στην επιφάνεια της γης, αλλά και ως μετεωρίτης. Βέβαια, η πραγματική εποχή των μετάλλων δεν αρχίζει με την ανακάλυψη των αυτοφυών μετάλλων, αλλά από την ιστορική εκείνη στιγμή που ο άνθρωπος κατορθώνει να ελευθερώνει τα μέταλλα από τα μεταλλεύματά τους να τα τήκει και να τα αποχύνει σε καλούπια. Η διαδικασία αυτή που σήμερα ονομάζεται εξαγωγική μεταλλουργία είναι το χαρακτηριστικό γνώρισμα της νέας εποχής, της εποχής των μετάλλων. Αυτό φυσικά δεν ισχύει για το σίδηρο, γιατί ο αρχαίος μεταλλουργός μέχρι και την ρωμαϊκή εποχή δεν μπορούσε, για την αναγωγική τήξη των μεταλλευμάτων του σιδήρου, να φθάσει τουλάχιστον τους 1600 °C. Αυτός είναι και ο λόγος, που ο άνθρωπος χρειάστηκε περίπου 2500 χρόνια μετά την ανακάλυψη και χρήση του συγκριτικά ευτηκτότερου χαλκού μέχρι να μπορέσει να παράγει σίδηρο και χάλυβα. Τώρα πότε και πώς έγινε η ανακάλυψη παραγωγής του χαλκού και των κραμάτων του είναι κάπως δύσκολο να προσδιοριστεί επακριβώς. Ένα είναι σίγουρο, ότι ο άνθρωπος της λίθινης εποχής είχε φθάσει σε ένα ανεπτυγμένο επίπεδο κεραμικής τεχνογνωσίας και ήξερε να παίζει με τη φωτιά και τα κλειστά καμίνια για κεραμικά. Κάποια λοιπόν στιγμή, ένα από τα χρώματα των οξειδίων του χαλκού, που χρησιμοποιούσε για τη βαφή των κεραμικών του έδωσε μεταλλικό χαλκό κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Ο έμπειρος τεχνίτης των κεραμικών, όταν θα είδε το θαυμάσιο ερυθρό μέταλλο του χαλκού, θα επανέλαβε το πείραμα κάτω από τις ίδιες συνθήκες, παράγοντας και πάλι χαλκό. Αυτή θα ήταν η αρχή. Κάτι, που δεν μπορούσε ένας απλός άνθρωπος της ίδιας εποχής να επιτύχει, αφού δεν θα είχε την εμπειρία ενός φούρναρη, που καθημερινά θα έπαιζε με τη φωτιά και το καμίνι, όπως ο τεχνίτης των κεραμικών.

Ιστορία της παραγωγής του σιδήρου

Ακριβής χρονική περίοδος της πρώτης συστηματικής και εκ προθέσεως παραγωγής σιδήρου δεν έχει γίνει ακόμη γνωστή. Ίσως αυτό να συνέβη αρχικά στην Ανατολή όπου και βρέθηκαν ένα από τα πρώτα σιδερένια σιλέτα. Σε γενικές γραμμές όμως οι χειροποίητες κατασκευές κατά τη δεύτερη χιλιετία π.Χ. ήταν λίγες, αλλά σταδιακά άρχισαν να αυξάνονται γύρω στο 1200-1000 π.Χ. με την κατασκευή όπλων (βιβ Α3, Α4).

Λόγω της σπανιότητάς του, ο σίδηρος αρχικά χρησιμοποιούνταν σε κοσμήματα. Επίσης φαίνεται να χρησιμοποιείται και σε λεπίδες σιλιέτων κι έτσι έγιναν αντιληπτά πολλά από

τα προτερήματα του μετάλλου. Στη συνέχεια παράχθηκαν σπαθιά από σίδηρο στον 11ο αιώνα π.Χ. Η λεπίδα, η οποία ήταν χάλυβας με χαμηλό ποσοστό σε άνθρακα, ήταν σκληρότερη από το χυτό χαλκό και μακράν πιο όλκιμη (βιβ. A3, A5).

Ο σίδηρος εμφανίστηκε σε μεγάλες ποσότητες τον 8ο αιώνα π.Χ. Στο παλάτι του Khorsabad συγκεκριμένα, βρέθηκαν σε μορφή τετράγωνων σιδεροβεργών. Αυτή η μορφή άρχισε να εξαπλώνεται σε όλη την Ευρώπη γύρω στον 5ο π.Χ. αιώνα, όταν διαφόρων ειδών βέργες χρησιμοποιούνταν σαν αντικείμενα του εμπορίου (βιβ A6).

Έρευνες υπολογίζουν, ότι η γνώση της σιδηρομεταλλουργίας ξεκίνησε γύρω στο 1500-1000π.Χ., στην Ανατολή, για να εξαπλωθεί στη συνέχεια στην Ασία, Αφρική και Ευρώπη. Στην Ελλάδα ξεκίνησε το 900 π.Χ. και μέσω Ελλήνων εμπόρων στη συνέχεια εξαπλώθηκε στην Αίγυπτο, μιας και στη Ναυκρατίδα βρέθηκε σκωρία σιδήρου περίπου του 7ου π.Χ. αιώνα. Στο μεταξύ η Ιταλία και η Ισπανία δέχθηκαν επιρροές από την Ανατολή και την Ελλάδα. Το 500 π.Χ. η σιδηρουργία εξαπλώθηκε ως την Βρετανία (βιβ A7).

Τα περισσότερα στοιχεία χρονολογούνται από την Κλασική ως την Ελληνιστική περίοδο (μετά το 500 π.Χ.). Μία καλή αναπαράσταση του σιδηρουργού στο σιδηρουργείο του να σφυρηλατεί ένα σβώλο μεταλλεύματος έχει διασωθεί σε ένα αγγείο της Ελληνιστικής εποχής. Η κάμινος είναι κατακόρυφη και ονομάζεται 'shaft furnace', δηλαδή φρεατώδης κάμινος (βιβ. A8).

Ανάμεσα στα σιδερένια αντικείμενα που έχουν εξεταστεί είναι οι σύνδεσμοι και γόμφοι του Παρθενώνα και Ερεχθείου, οι οποίοι μάλιστα προστατεύονται μέσα σε μόλυβδο.

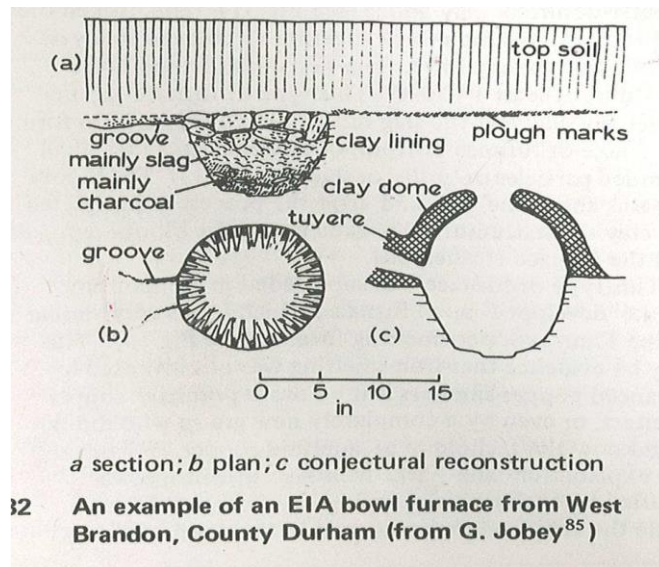
Ιστορία σιδηρομεταλλουργίας

Είναι γεγονός πως ο σίδηρος άργησε να εμφανιστεί αρκετά στην ιστορία του ανθρώπινου γένους συγκριτικά βέβαια και με την εμφάνιση άλλων μετάλλων πριν το σίδηρο. Ένας λόγος είναι η μεγάλη δυσκολία που αντιμετώπιζαν οι αρχαίοι τεχνίτες στην παραγωγή του σιδήρου από τα ίδια τα μεταλλεύματά του, σε αντίθεση με την περίπτωση του χαλκού. Αυτό συνέβη γιατί ο σίδηρος δεν βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο μέταλλο και μπορεί μόνο να ληφθεί με αναγωγή των οξειδωμένων μεταλλευμάτων του, διαδικασία η οποία είναι σημαντικά περίπλοκη και δύσκολη. Τα οξείδια, με τα οποία απαντάται ο σίδηρος στην φύση είναι, κυρίως, ο αιματίτης (Fe_2O_3) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) καθώς και οι ένυδρες μορφές τους. Συναντάται, επίσης, υπό μορφή ανθρακικών ορυκτών συνήθως σε

συνδυασμό με μαγγάνιο. Ο βουστίτης (FeO) δεν συναντάται ελεύθερος στη φύση, αλλά προκύπτει με θέρμανση των προηγούμενων σε αναγωγικές συνθήκες. Συνεπώς έπρεπε να βρεθεί ένας τρόπος για το διαχωρισμό του από το οξυγόνο. Μία άλλη δυσκολία που συναντούσε ο τεχνίτης ήταν η μετατροπή του σιδήρου σε χάλυβα, μιας και αυτός αποκτά ιδιότητες που χειρίζονται δύσκολα.

Κάμινοι

Το πιο πρωτόγονο είδος καμίνου για την παραγωγή σιδήρου ήταν η λεγόμενη “*bowl furnace*”, ή “κοιλώδης κάμινος” η οποία δεν είναι τίποτα άλλο από μια κοιλότητα μέσα στο έδαφος στην οποία φυσούσαν αέρα μέσω φυσερών τα οποία έφταναν εκεί μέσα από αγωγούς, οι οποίοι ήταν επενδυμένοι εξωτερικά με ένα στρώμα αργίλου. Το θραυσμένο σε μικρά τεμάχια μέταλλευμα είτε φορτωνόταν μαζί με ξυλάνθρακα είτε τοποθετούνται σε εναλλασσόμενα επίπεδα και καίγονταν. Η μέγιστη θερμοκρασία πρέπει να ήταν το λιγότερο 1150°C. Αυτό το είδος καμίνου δεν έχει ειδική έξοδο για τη σκουριά, συνεπώς αυτή κυλά στον βυθό της καμίνου δημιουργώντας είτε ένα μαλακό στερεό στρώμα. Το παραγόμενο μέταλλο στην περίπτωση του χαλκού, παρέμενε στο βυθό του κλιβάνου, ενώ επέπλεε η σκουριά. Ο περαιτέρω διαχωρισμός των δύο ήταν πολύ εύκολη διαδικασία. Είναι γενικά γνωστό ότι κατά την εποχή του σιδήρου στη Ευρώπη χρησιμοποιούνταν κάμινοι χωρίς ειδική έξοδο για την απόχυση της σκουριάς, κάτι που αναπτύχθηκε αργότερα, στην Ρωμαϊκή εποχή. Στη συνέχεια ακολουθεί σκίτσο της κοιλώδους καμίνου (βιβ A4, A9, A10).



Εικόνα 1.1 Κοιλώδης Κάμινος

Εκτός από την κοιλώδη κάμινο όμως, στα πρώιμα χρόνια της μεταλλουργίας του σιδήρου, φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκαν:

- η φρεατώδης κάμινος
- η θολωτή κάμινος

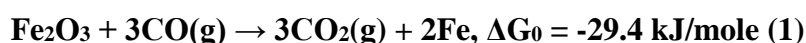
Η φρεατώδης κάμινος ήταν χτισμένη από Λαυρεωτικό σχιστόλιθο και επενδεδυμένη με πυρίμαχο αργιλούχο υλικό. Ήταν όμως πιο χαμηλή, με ύψος 80-120 cm και διάμετρο από 15 cm. Ο πυθμένας της ήταν ελαφρά κοίλος. Όπως και στην κοιλώδη κάμινο ο αέρας χορηγείται με φουσερά, αλλά από το κάτω μέρος της. Σε αντίθεση όμως με την πρώτη, είναι χτισμένη εκτός εδάφους, λόγω του ύψους της. Η φόρτιση γινόταν με τον ίδιο τρόπο όπως στην κοιλώδη κάμινο. Πιθανότατα η φρεατώδης κάμινος να γέμιζε ως επάνω. Μετά από 6-10 ώρες αναγωγικής τήξης το φορτίο κατέβαινε προς τον πυθμένα κι έτσι σχηματιζόταν το μεταλλικό σύντηγμα. Το σχήμα του οφείλεται στη διαφορετική ταχύτητα του φορτίου, από το κέντρο προς τα τοιχώματα της καμίνου όπου η τριβή είναι σημαντική. Στο σύντηγμα δεν δημιουργούταν χυτοσίδηρος, κάτι που δείχνει ότι οι αρχαίοι μεταλλουργοί δεν πετύχαιναν στην κάμινο υψηλές θερμοκρασίες. Μέσα στην κάμινο οι συνθήκες δεν ήταν ιδανικές για την ενανθράκωση του συντήγματος και τη δημιουργία χυτοσιδήρου, ώστε να γίνει η σκωρία αρκετά ρευστή. Συνεπώς η αναγωγή των σιδηρούχων μεταλλευμάτων για την παραγωγή σπογγώδους σιδήρου είναι αρκετά δύσκολη και από διάφορα ευρήματα βλέπουμε πως δεν είναι πάντα επιτυχημένη, καθώς

ορισμένα από αυτά είναι ημιανηγμένα. δηλαδή δεν περιέχουν μεταλλικό σίδηρο, όπως περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο (βιβ A4, A9, A10).

Διαδικασία παραγωγής σιδήρου στην αρχαιότητα

Η διαδικασία που χρησιμοποιούνταν κατά την αρχαιότητα για την παραγωγή σιδήρου καλείται “Άμεση Διαδικασία” (direct process), εξαιτίας του γεγονότος ότι μετά από την αντίδραση αναγωγής σε χαμηλή φρεατώδη κάμινο παράγεται ένα μίγμα ρευστής σκουριάς και σιδήρου σε στερεά κατάσταση (bloom-σπογγώδης σίδηρος), το οποίο πρέπει στη συνέχεια να σφυρηλατηθεί, με στόχο την απομάκρυνση της σκουριάς, ώστε να γίνει συμπαγής ο σίδηρος.

Η παραγωγή του σιδήρου, κατά την αρχαιότητα, βασίζονταν στην αντίδραση αναγωγής, κατά την οποία το μετάλλευμα (οξειδία) του σιδήρου έρχονταν σε επαφή με μονοξειδίο άνθρακα (CO), σε υψηλή θερμοκρασία.



Οι περισσότερες κάμινοι αναγωγής κατά την αρχαιότητα λειτουργούσαν σε θερμοκρασίες μεταξύ 1100 - 1300 °C, πολύ κάτω από το σημείο τήξης του σιδήρου. Το μετάλλευμα άρχισε να ανάγεται περίπου στους 800°C, αλλά το σημείο τήξης του σιδήρου είναι 1534°C και ως εκ τούτου ο σίδηρος δεν απελευθερωνόταν ρευστός, αλλά σε διάπυρη στερεά κατάσταση. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, σχηματίζονταν παράλληλα ρευστή σκουριά, η οποία διαχωρίζονταν σε σημαντικό βαθμό από τον σίδηρο και έρρεε προς τον πυθμένα της καμίνου. Ο σίδηρος μαζί με την υπολειπόμενη σκουριά διαμόρφωναν ένα ημιτελικό προϊόν, το σύντηγμα (bloom - σπογγώδης σίδηρος).

Οι παρακάτω αντιδράσεις περιγράφουν τον τρόπο σχηματισμού σκουριάς κατά τη διάρκεια της αναγωγής του σιδήρου.



Η ανάκτηση του καθαρού σιδήρου από το σύντηγμα πραγματοποιούνταν στην συνέχεια, με σφυρηλάτηση του μίγματος σκουριάς και σιδήρου (bloom) σε υψηλή θερμοκρασία, με στόχο την έκθλιψη της σκουριάς και την τελική απομάκρυνσή της. Η επαναλαμβανόμενη σφυρηλάτηση του θερμού μετάλλου (μετά από θέρμανση), έπρεπε να γίνει σε υψηλή θερμοκρασία, γι' αυτό οι σιδηρουργοί χορηγούσαν ρεύμα αέρα με φουσερά, γεγονός που είχε ως συνέπεια η ατμόσφαιρα της καμίνου να είναι έντονα οξειδωτική και να μην επιτρέπει την συστηματική ενανθράκωση του σιδήρου, που ήταν απαραίτητη για να παραχθεί χάλυβας, αν και αυτή μπορούσε να συμβεί περιστασιακά και κατά τόπους. Με αυτόν τον τρόπο παράγονταν ο σφυρήλατος ή μαλακτός σίδηρος (wrought iron), ο οποίος ήταν ένα κράμα σιδήρου με μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα (της τάξης του 0.1% ή και λιγότερο).

Για τον λόγο αυτό η χαλυβοποίηση, εφόσον ήταν επιθυμητή, γινόταν αναγκαστικά σ' ένα τρίτο στάδιο με ενανθράκωση. Λεπτά ελάσματα σιδήρου που είχαν παραχθεί με σφυρηλάτηση (πάχους 1-3mm) τοποθετούνταν μέσα σε ευμεγέθη κεραμικά αγγεία που περιείχαν άνθρακα σε μορφή σκόνης. Τα αγγεία σφραγίζονταν και τοποθετούνταν μέσα σε μία κάμινο, όπως οι κάμινοι της κεραμικής, όπου θερμαίνονταν στους 800-900 °C περίπου. Η κατεργασία αυτή είχε ως αποτέλεσμα την ενανθράκωση των ελασμάτων του σιδήρου σε όλο τους το βάθος και την μετατροπή τους σε χάλυβα, με επακόλουθο την αύξηση της αντοχής τους και της σκληρότητας. Τα ελάσματα του χάλυβα μπορούσαν εν συνεχεία να συγκολληθούν είτε μεταξύ τους, είτε με ελάσματα σιδήρου, και να διαμορφωθούν στα επιθυμητά σχήματα, για την παραγωγή χρήσιμων αντικειμένων. Η κατεργασία αυτή γινόταν με σφυρηλασία εν θερμώ, όπως γίνεται ακόμη και σήμερα.

Εναλλακτικά, εφόσον απαιτούνταν εξαιρετικά υψηλή σκληρότητα, το ενανθρακωμένο αντικείμενο, δηλαδή ο χάλυβας, ήταν δυνατόν να σκληρυνθεί περαιτέρω με «βαφή». Η διαδικασία ελάμβανε χώρα με θέρμανση στην θερμοκρασιακή περιοχή των 700-900 °C, ενώ ακολουθούσε απότομη ψύξη μέσα σε κρύο νερό ή λάδι. Αυτή η διαδικασία προσέδιδε μεγάλη σκληρότητα στον χάλυβα, αλλά ταυτόχρονα μείωνε την ολκιμότητα του και για τον λόγο αυτό ήταν απαραίτητη η επαναφορά, δηλ. επαναθέρμανση σε μία θερμοκρασία κάτω των 650°C.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, λόγω του υψηλού σημείου τήξεως του σιδήρου ήταν αδύνατη η παραγωγή του σε κατάσταση τήγματος από το μέταλλευμα με αναγωγική

τήξη. Έτσι λοιπόν, μέχρι τον 15^ο αιώνα η παραγωγή του σιδήρου ελάμβανε κυρίως χώρα με την «Άμεση Διαδικασία» και την δημιουργία σπογγώδους σιδήρου.

Όμως οι μεταγενέστεροι μεταλλουργοί, ανακάλυψαν και χρησιμοποίησαν μέχρι και τις αρχές του 20ου αιώνα, την «έμμεση διαδικασία» (indirect process), η οποία συνίσταται στην παραγωγή ενός ενδιάμεσου προϊόντος με υψηλό ποσοστό άνθρακα, δηλ. ένα είδος χυτοσιδήρου (Pig Iron), κράματος Fe-C, με περιεκτικότητα σε άνθρακα μεταξύ 2% και 5%. Το σημείο τήξεως του καθαρού σιδήρου (1534 °C) μειώνεται αισθητά όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του άνθρακα (1148 °C για περιεκτικότητα άνθρακα μεγαλύτερη του 2.1%). Αυτό ανακαλύφθηκε τυχαία γύρω στον 11^ο-12^ο αιώνα μ.Χ., χάρη στη σταδιακή αύξηση των διαστάσεων της φρεατώδους καμίνου, την ενδεχόμενη χρήση λιθάνθρακα ως καυσίμου και αναγωγικού μέσου και τέλος την εμφύσηση αέρα με τη βοήθεια υδραυλικής ενέργειας, που οδήγησαν σταδιακά σε αύξηση των θερμοκρασιών μέσα στην κάμινο. Έτσι μπορούσε να παραχθεί χυτοσίδηρος σε κατάσταση τήγματος και λόγω μη αναμιξιμότητας και διαφορετικού ειδικού βάρους από τη σκουριά, να διαχωρισθεί από αυτήν και να ανακτηθεί με την μορφή τήγματος.

Η εξελικτική αυτή πορεία, στην οποία πολύ αργότερα χρησιμοποιήθηκε κωκ ως καύσιμο και αναγωγικό μέσο σε συνδυασμό με εμφύσηση θερμού αέρα, οδήγησε τελικά στη σύγχρονη μορφή της υψικαμίνου. Όμως, το παραγόμενο προϊόν, μετά την στερεοποίησή του, ήταν σκληρό και εξαιρετικά ψαθυρό. Επειδή οι περισσότερες αστικές εφαρμογές απαιτούσαν όλκιμο σίδηρο, απαιτούνταν να απομακρυνθεί ο άνθρακας μέσω μιας δεύτερης διαδικασίας αναθέρμανσης σε έντονα οξειδωτική ατμόσφαιρα, ώστε να παραχθεί σίδηρος με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (wrought iron). Διάφορες τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν ενδιάμεσως γι' αυτόν τον σκοπό, με οξείδωση-απανθράκωση του χυτοσιδήρου σε στερεά ή ημίρρευστη κατάσταση (π.χ. methode wallone) μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνα και αργότερα.

Αλλά το κρίσιμο βήμα που οδήγησε στη σύγχρονη τεχνολογία έγινε στα μέσα του 19^{ου} αιώνα, όταν το 1855 κατέστη δυνατή η απανθράκωση του ρευστού χυτοσιδήρου σε κατάσταση τήγματος, όπως προέρχονταν κατευθείαν από την υψικάμινο, με εμφύσηση αέρα ή οξυγόνου μέσα στη μάζα του. Πρόκειται για το «άπιον του Bessemer» ή «μεταλλάκτη» που λειτουργούσε με εμφύσηση αέρα ή αέρα εμπλουτισμένου με οξυγόνο από τον πυθμένα του. Το παρεχόμενο οξυγόνο προκαλούσε την καύση του περιεχόμενου άνθρακα προς 'CO', το οποίο με την σειρά του καίγονταν με αποτέλεσμα την αύξηση της

θερμοκρασίας. Παράλληλα καίγονταν και οι άλλες ακαθαρσίες (πυρίτιο, μαγγάνιο, φωσφόρος και θείο). Η απομάκρυνση του άνθρακα έφτανε μέχρι το σημείο όπου το κράμα έμενε με την μορφή τήγματος με την επιθυμητή ποσότητα άνθρακα.

Δέκα χρόνια αργότερα περίπου, ο Siemens επινόησε μια άλλη μέθοδο παραγωγής χάλυβα, κατά την οποία χρησιμοποιούνταν μίγμα χυτοσιδήρου και παλαιοσιδήρου (scrap) το οποίο εκτίθεται επιφανειακά σε φλόγες. Η μέθοδος αυτή, η οποία είναι γνωστή ως μέθοδος Siemens- Martin ή καμίνου ανοικτής εστίας, αποτέλεσε μια από τις κυριότερες μεθόδους παραγωγής μέχρι και το 1952. Από το 1952 και μετά όμως άρχισε να εγκαταλείπεται αφού εμφανίστηκε μια νέα μέθοδος με εμφύσηση οξυγόνου από το άνω μέρος του μεταλλάκτη (μέθοδος LD, OLP, κλπ). Συγκεκριμένα, Αυστριακοί και άλλοι μηχανικοί, στο Linz της Αυστρίας, κατάφεραν να κατασκευάσουν με επιτυχία μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου και να εγκαταστήσουν αντίστοιχες μονάδες παραγωγής στις πόλεις Linz και Donawitz. Η μέθοδος ονομάστηκε LD από τα αρχικά των δύο αυτών πόλεων και έφθασε να καλύπτει σήμερα τα 2/3 της παγκόσμιας παραγωγής.

Τέλος, μία άλλη σημαντική μέθοδος είναι η μέθοδος της ηλεκτρικής καμίνου τόξου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται από το 1900 και εφαρμόστηκε αρχικά για την παραγωγή ειδικών χαλύβων. Όμως στη συνέχεια διευρύνθηκε η εφαρμογή της και κατέληξε στη σημερινή της σημαντική θέση, λόγω της δυνατότητας παραγωγής χάλυβα αποκλειστικά από scrap.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Στερεά διαλύματα

Τα στερεά διαλύματα είναι τελείως ανάλογα με τα αέρια ή υγρά διαλύματα με διαφορά την στερεά κρυσταλλική κατάσταση και τις μεταλλικές ιδιότητες. Τα στερεά διαλύματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες τα στερεά διαλύματα αντικατάστασης και τα στερεά διαλύματα παρεμβολής. Τα στερεά διαλύματα αντικατάστασης είναι εκείνα όπου άτομα δύο ή περισσότερων ειδών μπορούν να αντικατασταθούν αμοιβαία στους κόμβους του πλέγματος μια κρυσταλλικής δομής, ενώ τα στερεά διαλύματα παρεμβολής είναι εκείνα στα οποία άτομα με μικρό ως πολύ μικρό μέγεθος μπορούν να διαλυθούν σε στερεή κατάσταση μέσα σ' ένα μέταλλο με ευμεγέθη άτομα χωρίς να καταλαμβάνουν κόμβους της δομής αλλά εισχωρώντας σε εξωπλεγματικές θέσεις, όπου υπάρχει ένα σχετικό κενό.

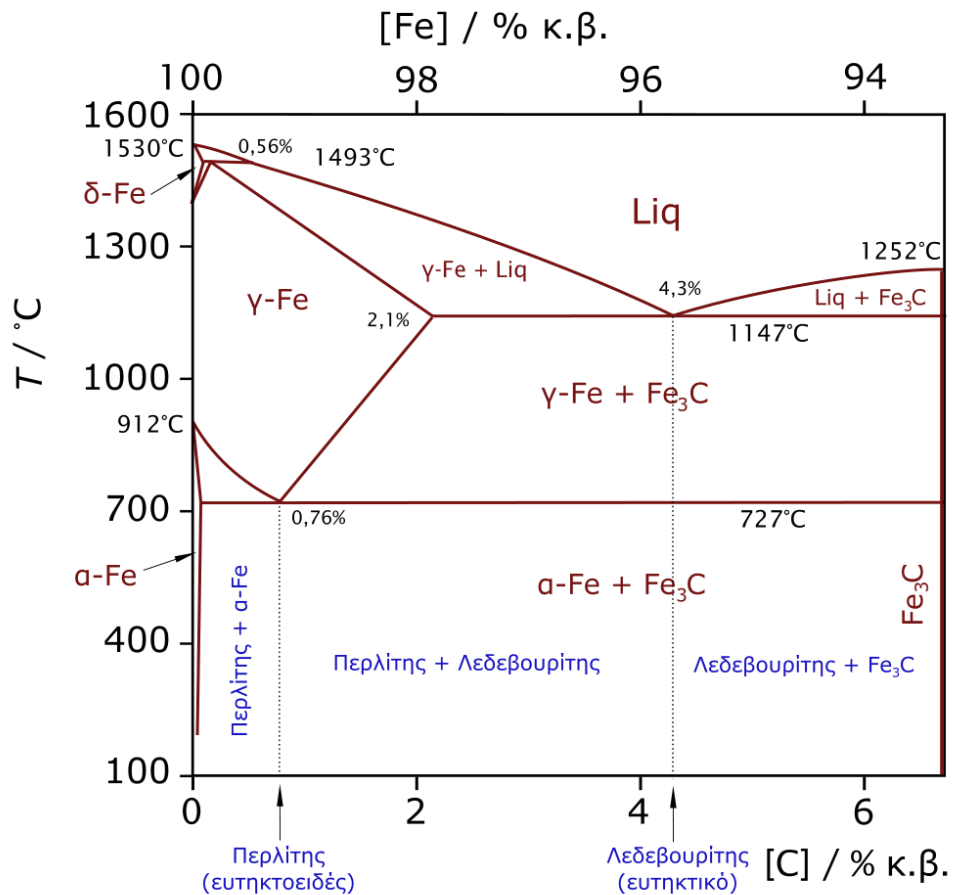
Ειδικότερα για το σίδηρο ένα τέτοιο στερεό διάλυμα παρεμβολής είναι ο C. Η στερεά διαλυτότητα του άνθρακα στον α και στο γ -σίδηρο διαφέρει. Ο ω στενίτης μπορεί να διαλύσει έως 2% κ.β. ενώ ο φερρίτης 0,02%. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο μέγεθος των θέσεων παρεμβολής. Στον ω στενίτη ο C καταλαμβάνει τις οκταεδρικές θέσεις παρεμβολής όπως και στο φερρίτη παρά το γεγονός ότι οι τετραεδρικές είναι πιο ευρύχωρες. Οι οκταεδρικές θέσεις είναι ανισότροπες και ο C πρέπει να μετατοπίσει μόνο δύο άτομα σιδήρου ενώ στις ισότροπες τετραεδρικές θέσεις πρέπει να μετατοπίσει τέσσερα άτομα σιδήρου για να την καταλάβει. Σε αυτή την τοπική τετραγωνική ανισοτροπία οφείλεται η υψηλή αντοχή του φερρίτη, αλλά και του μαρτενσίτη ο οποίος δεσμεύει περισσότερο άνθρακα (βιβ. Α11).

2.2 Το διμερές διάγραμμα φάσεων Fe-C

Τα διαγράμματα φάσεων αποτελούν μια γραφική απεικόνιση της σύστασης των φάσεων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για την κατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Για την ερμηνεία των φάσεων ισορροπίας του σιδήρου με το σεμεντίτη χρησιμοποιούμε το διάγραμμα Fe-C. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι παρακάτω φάσεις και μίγματα φάσεων :

- Φερρίτης (α -Fe)
- Ω στενίτης (γ -Fe)
- Σεμεντίτης Fe₃C
- Λεδεβουρίτης (μείγμα γ +Fe₃C)

- Περλίτης (μείγμα $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$)



Μια σημαντική φάση που δεν παρουσιάζεται στο διάγραμμα Fe-C είναι αυτή του μαρτενσίτη ο λόγος είναι ότι ο μαρτενσίτης αποτελεί μετασταθές μικρογραφικό συστατικό που προκύπτει κατά την απότομη ψύξη βαφή. Βάση του διαγράμματος είναι εύκολο να διακρίνουμε τρεις σημαντικές αντιδράσεις :

- Η περιτηκτική αντίδραση στους 1493°C : $L + \delta \rightarrow \gamma$.
- Η ευτηκτική αντίδραση στους 1147°C : $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$.
- Η ευτηκτοειδής αντίδραση στους 727°C : $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$.

Δυο σημαντικές θερμοκρασιακές ζώνες είναι αυτή των 727°C που λαμβάνει χώρα η ευτηκτοειδής αντίδραση και η δεύτερη είναι η θερμοκρασία που πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός του α σε γ -σίδηρο.

Οι χάλυβες, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: στους ευτηκτοηδείς με $0,8\%$ C, στους υποευτηκτοηδείς με λιγότερο από $0,8\%$

C και στους υπερευθηκτοειδείς με περισσότερο από 0,8% C. Συνεπώς παρατηρώντας το διάγραμμα, όταν ένας ευθηκτοειδής χάλυβας θερμανθεί στην ωστενιτική περιοχή και στη συνέχεια ψυχθεί αργά τότε η ευθηκτοειδής αντίδραση κατά την ψύξη θα τον μετατρέψει σε 100% περλίτη. Ο περλίτης δεν είναι φάση αλλά μείγμα φάσεων φερρίτη και σεμεντίτη.

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο αν γίνει απόψυξη ενός υποευθηκτοειδούς χάλυβα (0,025-0,8%C) ο γ -σίδηρος μετασχηματίζεται σε α -σίδηρο. Μέχρι τη θερμοκρασία των 727°C συνεχώς μειώνεται ο γ -σίδηρος με ταυτόχρονη αύξηση του άνθρακα σε αυτόν και αυξάνεται ο α -σίδηρος αποβάλλοντας άνθρακα προς τον ωστενίτη. Ο εμπλουτισμός του ωστενίτη σε άνθρακα τον κάνει να έχει ευθηκτοειδή σύσταση οπότε ο υπολειπόμενος ωστενίτης θα μετατραπεί σε 100% περλίτη κάτω από την ευθηκτοειδή θερμοκρασία. Ο φερρίτης που σχηματίζεται μεταξύ των θερμοκρασιών A3 και A1 ονομάζεται προευθηκτοειδής. Οπότε στη θερμοκρασία δωματίου θα έχουμε προευθηκτοειδή φερρίτη και περλίτη.

Κατά την απόψυξη ενός υπερευθηκτοειδούς χάλυβα (0,8-2%C) ο γ -σίδηρος (ωστενίτης) μετασχηματίζεται αρχικά σε γ -σίδηρο και σεμεντίτη, ο οποίος ονομάζεται προευθηκτοειδής σεμεντίτης. Καθώς συνεχίζεται η ψύξη (σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την ευθηκτοειδή) η περιεκτικότητα του ωστενίτη σε άνθρακα μειώνεται ενώ σχηματίζεται περισσότερος σεμεντίτης που αποσπά άνθρακα από τον ωστενίτη. Στη θερμοκρασία A1+θ υπάρχει προευθηκτοειδής σεμεντίτης και ωστενίτης. Με τη μείωση του άνθρακα στον ωστενίτη έχει δημιουργηθεί σε αυτόν η ευθηκτοειδής σύσταση συνεπώς κάτω από την ευθηκτοειδή θερμοκρασία μετασχηματίζεται κατά 100% σε περλίτη. Συνεπώς σε θερμοκρασία δωματίου θα περιέχεται στο χάλυβα προευθηκτοειδής σεμεντίτης και περλίτης (βιβ. A11).

2.3 Μετασχηματισμοί φάσεων στους χάλυβες

Φερριτικός μετασχηματισμός (γ -Fe \rightarrow α -Fe)

Ο γ -Fe μετασχηματίζεται κατά την αργή απόψυξη ενός υποευθηκτοειδούς χάλυβα σε α -Fe μεταξύ των θερμοκρασιών A1 και A3. Επίσης μετασχηματίζεται και με τη γρήγορη απόψυξη του γ -Fe σε θερμοκρασιακό εύρος από τους 727°C έως τους 600°C. Ο μετασχηματισμός αυτός γίνεται με διάχυση. (Διάχυση είναι η μετακίνηση μάζας μέσω μάζας στο κρυσταλλικό πλέγμα σε αποστάσεις σχεδόν ίσες με την παραμόρφωση του

πλέγματος). Ανάλογα τη θερμοκρασία μετασχηματισμού διακρίνουμε στο φερρίτη τις εξής μορφολογίες:

- Τις περικρυσταλλικές ετερόμορφες
- Τα πλακίδια ή λωρίδες Widmanstätten
- Τις διακρυσταλλικές ιδιόμορφες
- Τα διακρυσταλλικά πλακίδια

Οι περικρυσταλλικές ετερόμορφες είναι κρύσταλλοι φερρίτη που σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. Τα πλακίδια Widmanstätten σχηματίζονται στα όρια των κόκκων του ωστενίτη ή στις προϋπάρχουσες φερριτικές ετερόμορφες και δημιουργείται όταν ο χάλυβας ψυχθεί απότομα από την θερμοκρασία ωστενιτοποίησης σε θερμοκρασία κατά λίγο χαμηλότερη. Έχουν βελονοειδή μορφή προσδίδοντας ευθραυστότητα στο χάλυβα. Δημιουργείται κατά τη θερμική κατεργασία του χάλυβα με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στη θερμοκρασία τήξης του. Τότε έχουμε τη λεγόμενη υπερθέρμανση του χάλυβα. Οι διακρυσταλλικές ιδιόμορφες σχηματίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές του φερρίτη Widmanstätten στο εσωτερικό των ωστενιτικών κόκκων και είναι ισοαξονικοί κρύσταλλοι φερρίτη. Σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζονται τα διακρυσταλλικά πλακίδια φερρίτη αντίστοιχα των Widmanstätten με τη διαφορά ότι αυτά σχηματίζονται στα όρια των κόκκων. Τα ίδια ισχύουν όχι μόνο για τους ανθρακοχάλυβες αλλά και για χάλυβες της μορφής Fe-C-X, όπου X ένα κραματικό στοιχείο αντικατάστασης, με τη διαφορά ότι η κινητική του μετασχηματισμού είναι διαφορετική. Σε γενικές γραμμές όμως η ανάπτυξη του φερρίτη στα κράματα είναι πιο αργή από αυτή στους ανθρακοχάλυβες (βιβ. Α11).

Περλιτικός μετασχηματισμός ($\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$)

Ο περλιτικός μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα στους χάλυβες κάτω από την ευτηκτοειδή θερμοκρασία (727°C) καθώς ο $\gamma\text{-Fe}$ μετατρέπεται σε $\alpha\text{-Fe}$ και Fe_3C . Ο μετασχηματισμός αυτός στηρίζεται στις διεργασίες της διάχυσης καθώς επίσης και στη διάχυση του άνθρακα στον ωστενίτη. Η πυρήνωση (ο σχηματισμός πυρήνων της νέας φάσης σε ένα μετασχηματισμό) του περλίτη γίνεται στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. Οι ευτηκτοειδείς χάλυβες μετατρέπουν τον ωστενίτη σε 100% περλίτη. Στους υποευτηκτοειδείς χάλυβες η πυρήνωση πραγματοποιείται στον προευτηκτοειδή φερρίτη

που έχει σχηματιστεί κατά τον φερριτικό μετασχηματισμό, ενώ αντίστοιχα στους υπερευθηκτοειδείς χάλυβες η πυρήνωση πραγματοποιείται στον προευθηκτοειδή σεμεντίτη. Τα κραματικά στοιχεία επιβραδύνουν την ανάπτυξη του περλίτη επειδή είτε συγκεντρώνονται στα όρια των κόκκων και επιβραδύνουν την πυρήνωση του περλίτη, είτε επειδή ενώ διαχωρίζονται στο φερρίτη και το σεμεντίτη πρέπει να διαχυθούν κατά το μετασχηματισμό.

Μορφολογικά ο περλίτης αποτελείται από εναλλασσόμενα πλακίδια φερρίτη και σεμεντίτη. Κύριο χαρακτηριστικό της μικροδομής του είναι το μήκος κύματος της, λ . Τα πλακίδια φερρίτη-σεμεντίτη πολλαπλασιάζονται με την ανάπτυξη του περλίτη, είτε με πλευρική πυρήνωση νέων, είτε με διακλάδωση των ήδη υπαρχόντων. Η περλιτική μικροδομή εξαρτάται από: την υπέρψυξη, το μήκος κύματος λ , το ρυθμό πυρήνώσεως και το μέγεθος του ωστενιτικού κόκκου.

Ο περλίτης στους χάλυβες μειώνει την ολκιμότητα και τη δυσθραυστότητά τους καθώς τα πλακίδια του φερρίτη και του σεμεντίτη λειτουργούν σαν θέσεις ανάπτυξης ρηγμάτων. Έτσι η αύξηση του ποσοστού του περλίτη, (αύξηση του άνθρακα), οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή θραύση, όπως επίσης και σε αύξηση του ορίου διαρροής και της μέγιστης αντοχής εφελκυσμού. Τέλος η μηχανική του αντοχή αυξάνεται με τη μείωση του μήκους κύματος λ (βιβ. Α11).

2.4 Διάβρωση

Στον όρο “διάβρωση” αποδίδονται διάφοροι ορισμοί, είτε σαν συναφή έκφραση της Επιστήμης της Διάβρωσης (Corrosion Science) που διάβρωση θεωρείται η αντίδραση ενός στερεού με το περιβάλλον του, είτε ως συναφή έκφραση της Μηχανικής της Διάβρωσης (Corrosion Engineering): «Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του». Ο όρος «διάβρωση» αφορά τη διεργασία και όχι το αποτέλεσμα, που είναι η «βλάβη από διάβρωση», η φθορά, η ζημιά.

Με την έννοια της διάβρωσης, ως διεργασία είναι συνυφασμένη η ταχύτητα της διαβρωτικής δράσης, της προκαλούμενης φθοράς και η έκταση και η φύση της φθοράς σε σχέση με τη λειτουργία του σχετικού συστήματος. Ως επιφάνεια που διαβρώνεται δεν

εννοείται μόνο η γεωμετρική επιφάνεια, αλλά η πραγματική επιφάνεια, δηλαδή η γεωμετρική που σε αυτή ανήκουν και οι επιφανειακές ανωμαλίες, πόροι, ενεργά κέντρα και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής. Τονίζεται ότι μόνο αυτή η επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και όχι όλη η μάζα του σώματος, που παθαίνει διάβρωση. Θα πρέπει επίσης να διευκρινιστεί ότι η απώλεια υλικού ως συνέπεια της διάβρωσης δεν σημαίνει πάντα ότι το βάρος του σώματος ελαττώνεται. Αντίθετα υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο σχηματισμός στην επιφάνεια ενώσεων με έντονη πρόσφυση σε αυτή, έχει ως συνέπεια την αύξηση του βάρους του υλικού. Ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική του μορφή.

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

- Αδρανής συμπεριφορά : την συναντάμε στα ευγενή μέταλλα (π.χ χρυσός, ασήμι, πλατίνα). Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής σταθερότητας των μετάλλων σε αυτό το περιβάλλον δηλαδή η αντίδραση της διάβρωσης δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα.
- Ενεργή συμπεριφορά : το μέταλλο διαβρώνεται. Η συμπεριφορά ενός μετάλλου σε ένα διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ενεργή όταν το μέταλλο διαβρώνεται εντός του διαλύματος αυτού, δηλαδή διαλύεται μέσα στο διάλυμα και σχηματίζει διαλυτά μη προστατευτικά προϊόντα διάβρωσης. Τα προϊόντα αυτά δεν εμποδίζουν την συνέχιση της διάβρωσης και παρατηρείται μεγάλη απώλεια μάζας του υλικού.
- Παθητική συμπεριφορά: το μέταλλο διαβρώνεται με τη βύθιση του στο διάλυμα αλλά παράλληλα σχηματίζεται ένα αδιάλυτο προϊόν (ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ) που δρα προστατευτικά και επιβραδύνει την αντίδραση της διάβρωσης οδηγώντας την σε χαμηλά επίπεδα. Η αντίσταση στη διάβρωση εξαρτάται από τη σταθερότητα του προστατευτικού στρώματος. Αν το στρώμα διαλυθεί στο διάλυμα ή παρουσιάσει ρωγμές σε κάποια σημεία τότε το μέταλλο μπορεί να αποκτήσει ενεργή συμπεριφορά. Μερικά μέταλλα που εμφανίζουν αυτή τη συμπεριφορά είναι ο σίδηρος, το χρώμιο, το τιτάνιο, το νικέλιο και κράματα τους.

Θερμοδυναμικώς, η αυθόρμητη μετατροπή από μια μορφή σε μια άλλη προαπαιτεί την απελευθέρωση ενέργειας κατά την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης δράσης ή ταυτόσημα όσο αφορά τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs, ΔG , (ή ελεύθερης ενθαλπίας) την ισχύ της σχέσης : $\Delta G < 0$. Οι αντιδράσεις που εμφανίζονται κατά



τη διάβρωση είναι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, δηλαδή εμπεριέχουν μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός ηλεκτρονικού αγωγού (μέταλλο) και ενός ιοντικού (στερεός ή υγρός ηλεκτρολύτης) και έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση του μετάλλου και την αναγωγή ενός οξειδωτικού.

Στην απλούστερη περίπτωση οι ηλεκτροχημικές δράσεις (ανοδική-οξείδωση και καθοδική-αναγωγή) είναι μη ανταγωνιστικές, δηλαδή μπορούν να συμβούν ταυτόχρονα και ανεξάρτητα η μία από την άλλη σε όλα τα σημεία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Τότε, η συνολική πυκνότητα ρεύματος i , που διατρέχει το ηλεκτρόδιο ισούται με το άθροισμα των μερικών πυκνοτήτων ρεύματος i_{ox} και i_{red} που αντιστοιχούν στην ανοδική και καθοδική δράση αντίστοιχα. Αν το σύστημα δεν διαρρέεται από ρεύμα αποκτά το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή δυναμικό διάβρωσης E_{corr} , και είναι το δυναμικό που το μέταλλο αποκτά αυθόρμητα όταν εκτεθεί στο διαβρωτικό περιβάλλον. Το δυναμικό αυτό προσδιορίζεται από την συνθήκη ότι το ανοδικό ρεύμα, i_{ox} , και το καθοδικό ρεύμα, i_{red} , είναι ίσα και αντίθετα (ομοιόμορφη διάβρωση), δηλαδή $i_{ox} = -i_{red}$ (βιβ. Α12).




ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Μακροσκοπική Περιγραφή Δειγμάτων

Τα μεταλλικά δοκίμια του ναού του Παρθενώνα που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία αποτελούσαν συνδεδημένα στοιχεία του ναού σε τρεις διακριτές χρονολογικές περιόδους. Τα δείγματα με νούμερο 1,2 αποτελούσαν συνδεδημένα στοιχεία αρχιτεκτονικών μελών από τη ρωμαϊκή επισκευή του ναού, τα δοκίμια με νούμερο 3, 4, 5 αποτελούσαν συμπληρώματα κιονόκρανων από την αναστηλωτική επέμβαση του Νικόλαου Μπαλάνου και τέλος το δοκίμιο με νούμερο 6 αποτελούσε αρχαίο (5ος αι. π.Χ) σύνδεσμο σε λίθο πλήρωσης.

Δοκίμιο Νο 1	
Προέλευση	Μεταλλικός Γόμφος τετραγωνικής διατομής από την επαναχρησιμοποίηση λίθου στο ρωμαϊκό περίθυρο της δυτικής θύρας του σηκού του Παρθενώνα (Χοινικίδα, Μνημείο Προνάππου).
Αρχικές Διαστάσεις	2cm x 2cm
Διαστάσεις που κόπηκε	1,5 cm
	



Δοκίμιο Νο 2	
Προέλευση	Πιόσχημος σύνδεσμος από το Κατώφλι της Ανατολικής Θύρας. Ο σύνδεσμος προέρχεται από την επαναχρησιμοποίηση λίθων ελληνιστικής στοάς κατά την υστερορωμαϊκή επισκευή του Παρθενώνα. Ο σύνδεσμος αρχικά ήταν εγκιβωτισμένος σε κονίαμα, το οποίο απομακρύνθηκε ώστε να είναι δυνατή η κοπή του.
Αρχικές Διαστάσεις	
Διαστάσεις που κόπηκε	2cm
	
	

Δοκίμιο Νο 3	
Προέλευση	Ήμισυ μεταλλικού συνδέσμου διπλού «Ταυ», από συμπλήρωμα κιονόκρανου κατά την αναστηλωτική επέμβαση Μπαλάνου. Ο σύνδεσμος ήταν εγκιβωτισμένος σε μόλυβδο.
Αρχικές Διαστάσεις	
Διαστάσεις που κόπηκε	3cm
	
	



Δοκίμιο Νο 4	
Προέλευση	Ήμισυ μεταλλικού συνδέσμου διπλού «Ταυ», από συμπλήρωμα κιονόκρανου κατά την αναστηλωτική επέμβαση Μπαλάνου. Ο σύνδεσμος ήταν εγκιβωτισμένος σε μόλυβδο.
Αρχικές Διαστάσεις	
Διαστάσεις που κόπηκε	3cm
 <p>The top row contains two photographs. The left one shows a close-up of a dark, rusted metal joint embedded in a light-colored stone block. The right one shows the same joint being pulled out of the stone block, with a wooden block used as a support. The bottom row contains two photographs. The left one shows a stack of similar stone blocks, with one block in the foreground showing the joint. The right one shows a close-up of the joint being removed from the stone block, with a wooden block used as a support.</p>	



Δοκίμιο Νο 5	
Προέλευση	Ήμισυ μεταλλικού συνδέσμου διπλού «Ταυ», ο οποίος είχε τοποθετηθεί σε συμπλήρωμα του εχίνου του κινοκράνου. Βρίσκονταν εγκιβωτισμένος σε μόλυβδο
Αρχικές Διαστάσεις	
Διαστάσεις που κόπηκε	3cm



Δοκίμιο Νο 6	
Προέλευση	Ήμισυ συνδέσμου διατομής διπλού T στην άνω έδρα του λίθου πλήρωσης από μέλη του άνω θρίγκου της Βόρειας Κιονοστοιχίας.
Αρχικές Διαστάσεις	Συνολικού μήκους 14 cm, μέσου πάχους 5,5cm
Διαστάσεις που κόπηκε	2cm





3.2 Μεταλλογραφική Προετοιμασία Δοκιμίων

Για την μελέτη των δοκιμίων στο οπτικό μικροσκόπιο, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) και το μικροσκληρόμετρο είναι απαραίτητη η κατάλληλη προετοιμασία τους. Απαιτείται η διεκπεραίωση τεσσάρων διεργασιών του εγκιβωτισμού, της λείανσης, της στίλβωσης και της χημικής προσβολής.

Εγκιβωτισμός

Ο εγκιβωτισμός είναι απαραίτητος ώστε αφενός στις διεργασίες λείανσης και στίλβωσης να είναι δυνατή η μεταχείριση των δοκιμίων στα αντίστοιχα μηχανήματα, αφετέρου να μπορούν να εξετασθούν επιτυχώς στις μεθόδους σκληρομέτρησης και στην οπτική μικροσκοπία. Ο εγκιβωτισμός περιλαμβάνει την τοποθέτηση των δειγμάτων σε κυλινδρικά καλούπια και την έκχυση διαλύματος ρητίνης και σκληρυντή.

Λείανση

Η λείανση αποτελεί απαραίτητη διεργασία ώστε η επιφάνεια των δοκιμίων να απαλλαγεί από τυχόν υπολείμματα ρητίνης από την διεργασία του εγκιβωτισμού καθώς και άλλων ξένων σωμάτων, τον καθαρισμό του επιφανειακού στρώματος του υλικού που πιθανόν να έχει αλλοιωθεί από τη κοπή των δοκιμίων καθώς και στην εξάλειψη των γεωμετρικών ανωμαλιών της επιφάνειας του δοκιμίου. Η λείανση έγινε σε συσκευή λείανσης LaboPol-5 της Struers που έχει δυνατότητα περιστροφής με γωνιακή ταχύτητα

από 50 έως και 500 στροφές ανά λεπτό, η ψύξη των δοκιμίων έγινε με νερό. Για την λείανση χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά χαρτιά λείανσης 400 mesh, 800 mesh, 1000 mesh, 2000 mesh.

Στίλβωση

Ακολουθεί η διαδικασία της στίλβωσης που σκοπό έχει την εξάλειψη των ιχνών από την διαδικασία της λείανσης. Χρησιμοποιήθηκαν ενδεδειγμένα πανιά στίλβωσης καθώς και διαμαντόπαστες των 6μm και 3μm αντίστοιχα. Για την λίπανση χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο αλκοολούχο διάλυμα (-).

Χημική προσβολή

Η τελευταία διεργασία είναι αυτή της χημικής προσβολής που σκοπό έχει την αποκάλυψη της μικροδομής των δοκιμίων ώστε να είναι εφικτή η παρακολούθησή τους στο οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα των εξεταζόμενων δοκιμίων κρίθηκε απαραίτητη η προσβολή τους με δυο διαφορετικά αντιδραστήρια Nital 2% και Marhsall για να προκύψουν ικανοποιητικά αποτελέσματα.

3.3 Εξέταση Δοκιμίων σε Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο

Με το πέρας της μεταλλογραφικής προετοιμασίας των δοκιμίων, παρατηρήθηκαν σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο τύπου Jena Vert του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας, της Σχολής ΜΜΜ. Το οπτικό μικροσκόπιο αποτελεί βασικό εργαλείο για την παρατήρηση και ερμηνεία της μικροδομής των υλικών και αποτελεί το βασικό εργαλείο της μεταλλογραφίας. Επίσης χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο των δοκιμίων μετά το πέρας της χημικής προσβολής ώστε να βεβαιωθούμε ότι η προετοιμασία των δοκιμίων ήταν επιτυχής και μπορούσαν να παρατηρηθούν και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

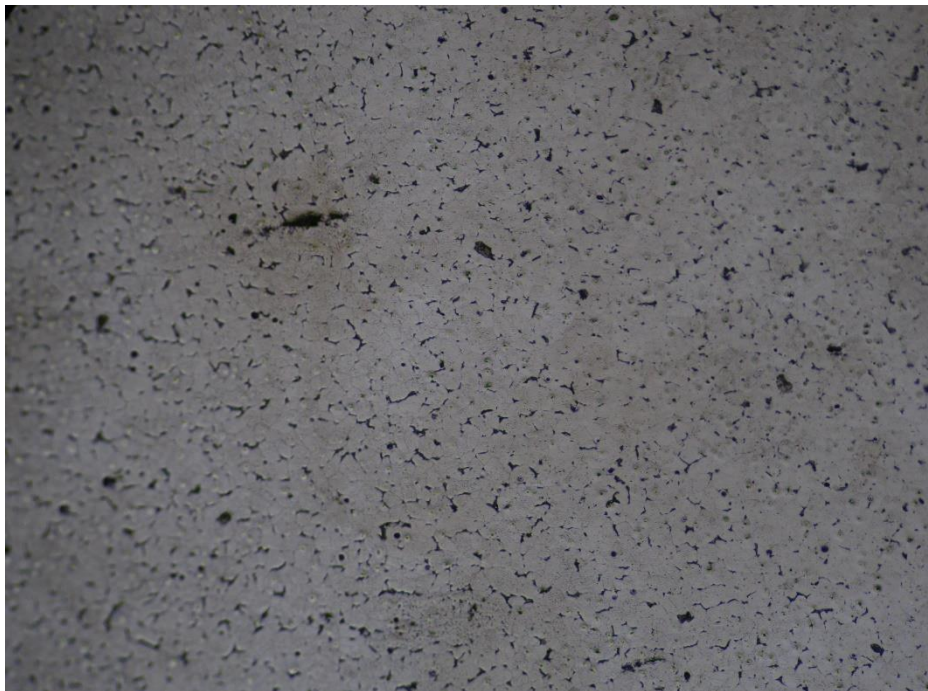
Στην οπτική μικροσκοπία ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται το λευκό φως και η διακριτική ικανότητα του οργάνου κυμαίνεται στο 1μm όπως επίσης και το βάθος πεδίου είναι της ίδιας περίπου τάξης μεγέθους.

Παρακάτω παρουσιάζονται χαρακτηριστικές εικόνες των δοκιμίων από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο



Εικόνα 3.1 Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου Δοκιμίου Νο 1 μεταλλικός Γόμφος ρωμαϊκής εποχής

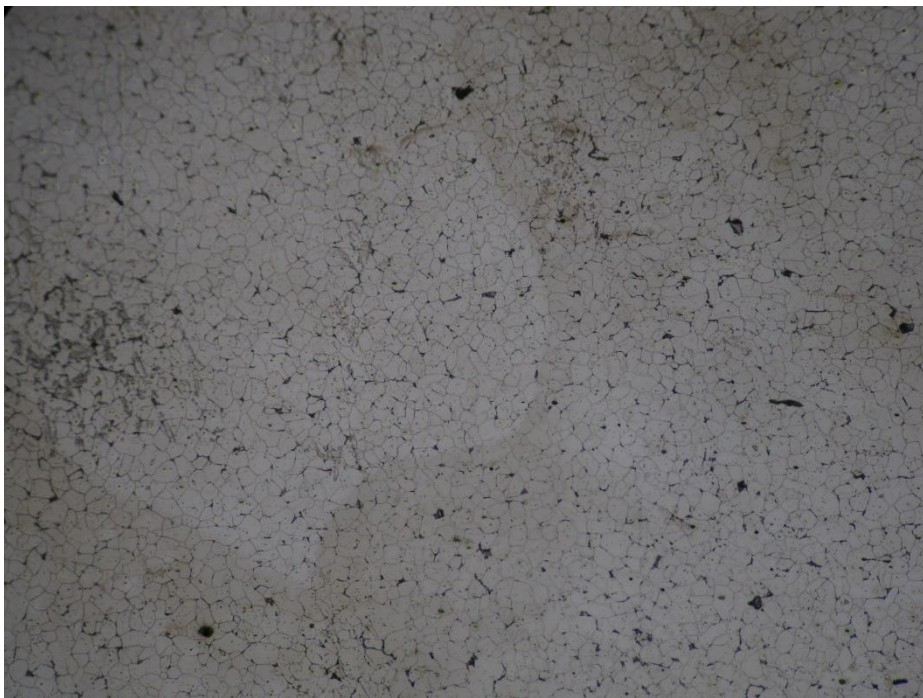
Εικόνα 3.2 Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου Δοκιμίου Νο 2 Πιόσχημος σύνδεσμος κατά την υστερορωμαϊκή επισκευή του Παρθενώνα



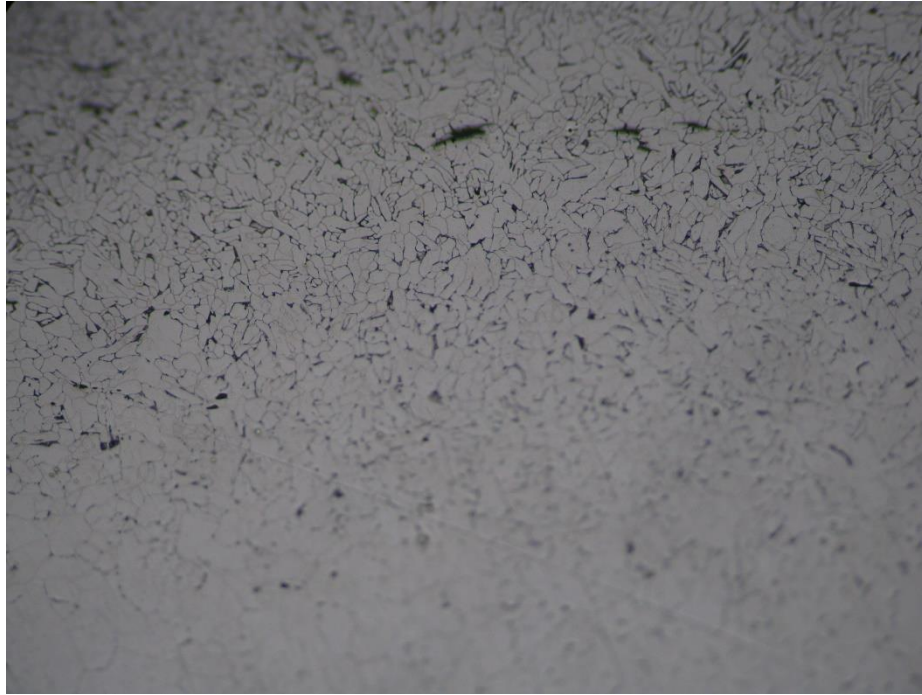
Εικόνα 3.3 Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου Δοκιμίου 3 Ήμισυ μεταλλικού συνδέσμου διπλού «Ταυ», από συμπλήρωμα κιονόκρανου κατά την αναστηλωτική επέμβαση Μπαλάνου



Εικόνα 3.4 Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου Δοκιμίου 4 Ήμισυ μεταλλικού συνδέσμου διπλού «Ταυ», από συμπλήρωμα κιονόκρανου κατά την αναστηλωτική επέμβαση Μπαλάνου



Εικόνα 3.5 Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου Δοκιμίου 5 Ήμισυ μεταλλικού συνδέσμου διπλού «Ταυ»



Εικόνα 3.6 Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου Δοκιμίου 6 Ήμισυ συνδέσμου διατομής διπλού T

Συμπεράσματα Μεθόδου

Με το οπτικό μικροσκόπιο δεν ήταν δυνατό να δοθούν ολοκληρωμένα συμπεράσματα για τα δοκίμια. Για αυτό επιλέχθηκε να παρατηρηθούν και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

3.4 Σκληρομέτρηση

Η επίδραση μηχανικών ή θερμικών φορτίων επιφέρει αλλαγές στις ιδιότητες του υλικού κοντά στην επιφάνεια, από τις σημαντικότερες των οποίων είναι η αλλαγή της σκληρότητας. Με τον όρο σκληρότητα εκφράζουμε το μέτρο αντίστασης ενός υλικού σε μόνιμη ή πλαστική παραμόρφωση.

Επιλέχθηκε οι σκληρομέτρησεις των έξι δοκιμίων να γίνουν κατά Vickers. Η μέθοδος Vickers προϋποθέτει την εφαρμογή δύναμης “F” για συγκεκριμένο χρόνο στην επιφάνεια του δοκιμίου από αδαμαντοπυραμίδα τετραγωνικής βάσης και γωνίας κορυφής 136° που αφήνει αποτύπωμα τετραγωνικού σχήματος στο δοκίμιο. Ύστερα με το μικροσκόπιο που περιλαμβάνει το όργανο σκληρομέτρησης μετράμε τις διαγώνιες d_1, d_2 του αποτυπώματος (σχήματος τετραγώνου) και υπολογίζουμε τον μέσο όρο των διαγώνιων L.

$$L = \frac{d1 + d2}{2}$$

Τέλος με τον παρακάτω τύπο υπολογίζουμε τις σκληρότητες για κάθε μέτρηση.

$$HV = 1.8544 \frac{F}{L^2}$$

Συνολικά για κάθε δοκίμιο πήραμε 20 μετρήσεις από τις οποίες υπολογίσαμε τον μέσο όρο των τιμών αυτών. Για την εξασφάλιση σωστών αποτελεσμάτων το κάθε αποτύπωμα απείχε από το προηγούμενο αποτύπωμα 2d απόσταση, όπου d το μήκος μιας εκ των δυο διαγώνιων.

Επιπλέον εκτός από μετρήσεις σκληρομέτρησης έγιναν και μετρήσεις μικροσκληρομέτρησης. Η μικροσκληρομέτρηση μας παρέχει την δυνατότητα μελέτης της κατανομής της σκληρότητας στο δοκίμιο. Ανάλογα με τις φάσεις και τα εγκλείσματα που υπάρχουν στο δοκίμιο οι τιμές της σκληρότητάς διαφοροποιούνται.

Η αρχή λειτουργίας της μικροσκληρομέτρησης είναι όμοια με αυτή την σκληρομέτρησης. Γίνεται εφαρμογή δύναμης (1gr - 1Kg) για ορισμένο χρόνο, οι δυνάμεις που ασκούνται στη μέθοδο της μικροσκληρομέτρησης είναι πολύ μικρότερες από αυτές που ασκούνται στην μέθοδο της σκληρομετρησης, καθώς απαιτείται το αποτύπωμα να είναι πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο της σκληρομέτρησης. Στη συνέχεια παρατηρείται το αποτύπωμα στο οπτικό μικροσκόπιο του οργάνου και υπολογίζεται η σκληρότητα με τον ίδιο τυπο που αναφέρθηκε και πριν.

$$HV = 1.8544 \frac{F}{L^2}$$

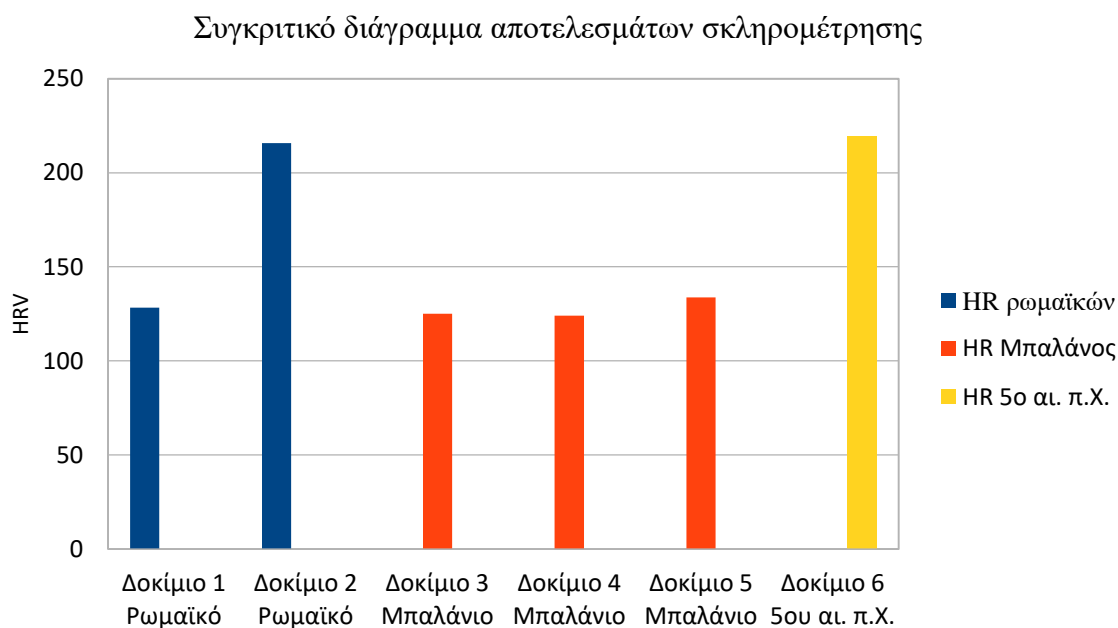
Στην περίπτωση της μικροσκληρομέτρησης πήραμε 12 μετρήσεις για κάθε δοκίμιο οι μετρήσεις έγιναν με εφαρμογή 50gr και για χρόνο 5sec. Τα αποτελέσματα των δυο μεθόδων παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3	Δοκίμιο 4	Δοκίμιο 5	Δοκίμιο 6
Σκληρομέτρηση	128,35	215,68	125,05	124,05	133,75	219,5
Μικροσκοπήση	81,9	155	106	102	116 (Γ.Φ)*	116
	78,6	189 (Π.Κ)	107	106	116 (Γ.Φ)*	122
	82,5	217 (Π.Κ)	114	98,7	118	117
	663 (Σ)	210 (Π.Κ)	108	108 (Σ)	116	622 (Σ)
	96 (Γ.Φ.)*	145	104	119 (Π.Μ.)	126 (Π.Μ.)	127(Π.Μ)
	127(Φ.Γ.) *	155	108	110	102	108
	118(Γ.Φ.) *	142	98,7	99,1	104	115
	133 (Π.Μ.)	287 (Σ)	103	93,7	105	118
	117	558 (Σ)	117	102	120	107
	122	125	108	99,9	306 (Σ)	132(Π.Μ.)
	133 (Π.Μ.)	133	104	95,6	133 (Π.Μ.)	107

- Γ.Φ. : γωνία φερρίτης (*μετρήσεις στην άκρη του δοκιμίου)
- Π.Μ. : περλιτική μορφή

- Π.Κ : πεπλατυσμένος κόκκος
- Σ : σκωρία

Συμπεράσματα Μελέτης



Διάγραμμα 3.1 Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων μεθόδου σκληρομέτρησης

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται σαφές ότι οι σκληρότητες των δοκιμίων από την αναστήλωση του Μπαλάνου (δοκίμια 3,4,5) έχουν παραπλήσιες τιμές. Η σύμπτωση των τιμών οφείλεται πιθανόν στο ότι οι Μπαλάνιοι χάλυβες παράχθηκαν με την Έμμεση διαδικασία, η μέθοδος αυτή παρείχε την δυνατότητα παραγωγής χαλύβων με σταθερή και ομοιόμορφη σύσταση. Η μέση τιμή της σκληρότητας και των τριών συνδέσμων είναι της τάξης των 130 Vickers, τιμές οι οποίες υποδεικνύουν σίδηρο, ή χάλυβα πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα.

Τα ρωμαϊκά δείγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές, η αύξηση αυτή οφείλεται στην μέθοδο παραγωγής (σπογγώδους) σιδήρου εκείνης της εποχής, με την “Άμεση Διαδικασία” (direct process). Η διαφοροποίηση στην τιμή της σκληρότητας μεταξύ των παλαιότερων Ρωμαϊκών και των μεταγενέστερων θα πρέπει να αποδοθεί στην ελαφρώς μεγαλύτερη περιεκτικότητα άνθρακα στους πρώτους, αλλά και στις παραμένουσες τάσεις

(ενδοτράχυνση) λόγω της διαδικασίας της διαμόρφωσης, οι οποίες δεν απομακρύνθηκαν πλήρως κατά την διαδικασία της αναθέρμανσης. Επίσης από τα αποτελέσματα της μικροσκληρομέτρησης συμπεραίνουμε την έντονη διαφοροποίηση των τιμών ανάλογα με την θέση των μετρήσεων στην επιφάνεια του δοκιμίου, αυτό οφείλεται στην παρουσία εγκλεισμάτων σκουριάς, αλλά και της διαφοροποίησης του μεγέθους των κόκκων φερρίτη (μικρότερο μέγεθος κόκκου-αύξηση σκληρότητας) στα δείγματα. Στο δοκίμιο του 5ου π.Χ. έχουμε παρόμοια αποτελέσματα με τα ρωμαϊκά δοκίμια αυτό οφείλεται στην μέθοδο παραγωγής με την “Άμεση Διαδικασία” (direct process).

3.5 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (X-ray Diffraction) αποτελεί μια μέθοδο, που μας δίνει την δυνατότητα ανίχνευσης της κρυσταλλικής δομής στερεών υλικών, την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων, ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού καθώς και τον προσδιορισμό των τάσεων στο υλικό. Τα κύρια μέρη που αποτελούν ένα όργανο XRD είναι τα παρακάτω :

- Πηγή εκπομπής ακτίνων X
- Δειγματοφορέας
- Γωνιόμετρο
- Συλλέκτης περιθλώμενων ακτίνων X

Αρχή λειτουργίας (XRD)

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, που είναι γνωστό το μήκος κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού προς εξέταση.

Μέσω λυχνιών κατάλληλης ανόδου και κάθοδο νήματος βολφραμίου W επιτυγχάνεται η παραγωγή των ακτίνων X. Εφαρμόζοντας τάση στο νήμα βολφραμίου επιτυγχάνουμε την θέρμανση του με αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων και με συνδυασμό υψηλής τάσης υπό κενό τα ηλεκτρόνια προσκρούουν στην άνοδο. Με τον τρόπο αυτό τα

ηλεκτρόνια της ανόδου διεγείρονται με τη σειρά τους μεταπηδώντας σε εξωτερικές στοιβάδες και κατά την επαναφορά τους στην θεμελιώδη στοιβάδα παράγουν φωτόνια με μήκος κύματος αυτό των ακτίνων X.

Το δείγμα και ο ανιχνευτής περιστρέφονται ώστε ο ανιχνευτής να είναι σε θέση να λαμβάνει όλη την ακτινοβολία ανά πάσα στιγμή, κατά γωνία 2θ και θ αντίστοιχα. Όλοι οι παράμετροι δηλαδή μήκος κύματος λ , γωνίας θ , των ακτίνων X και τη πλεγματική απόσταση d , συσχετίζονται με την γνωστή εξίσωση Bragg:

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

n : ακέραιος αριθμός

λ : μήκος κύματος ακτίνων X

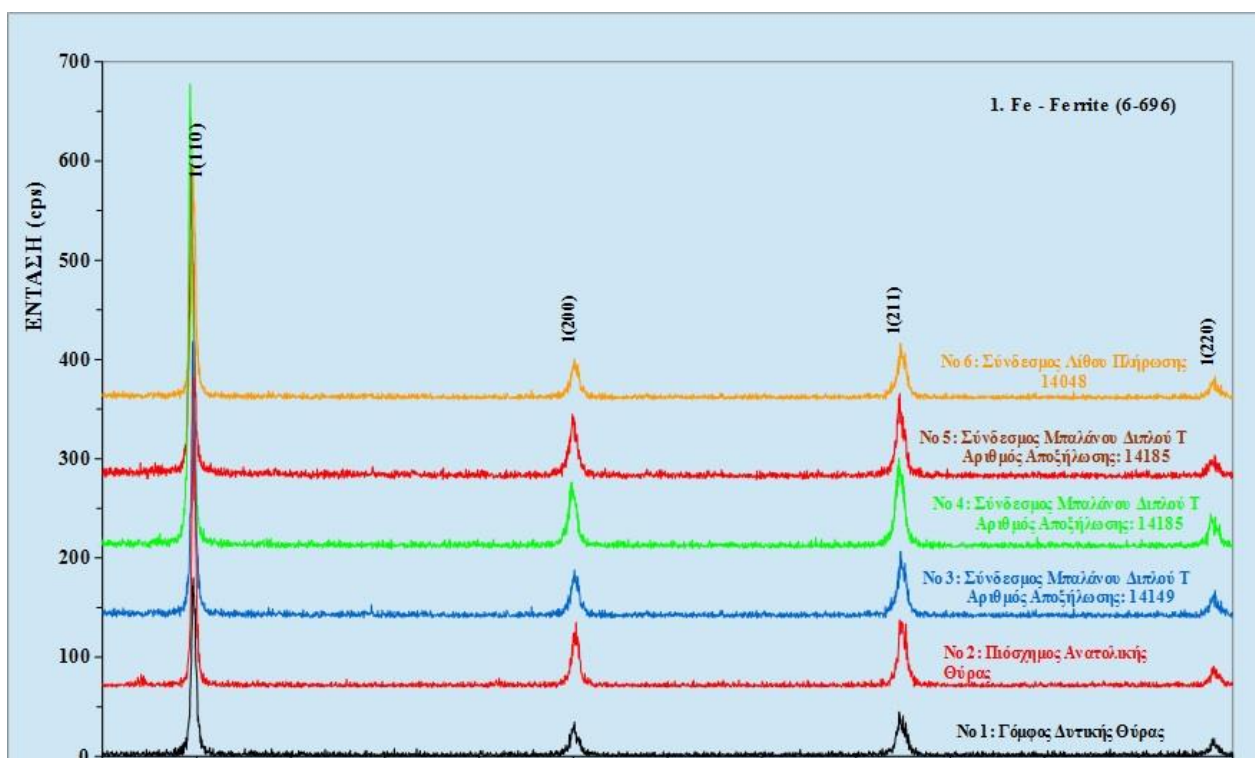
d : πλεγματική απόσταση

Παράμετροι μετρήσεων (XRD)

Οι μετρήσεις έγιναν με το περιθλασίμετρο ακτίνων X της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών τύπου Bruker D8-Focus, με λυχνία Cu ακτινοβολίας Ka μήκους κύματος $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, ένταση ρεύματος 40 mA και τάση 40kV, η σάρωση πραγματοποιήθηκε με εφαρμοζόμενη γωνία 2θ από $40^\circ - 100^\circ$ με βήμα $0,02^\circ/\text{sec}$.

Συμπεράσματα Μεθόδου

Τα αποτελέσματα της εξέτασης των έξι δοκιμίων με τη μέθοδο του XRD παρουσιάζονται στο παρακάτω συγκριτικό διάγραμμα

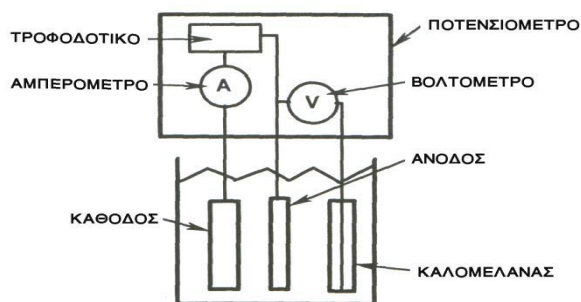


Διάγραμμα 3.2 Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων περιθλασιμετρίας ακτίνων X XRD

Η εξέταση των δοκιμίων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X μας υπέδειξε ότι η μικροδομή των έξι δοκιμίων (5^{ου} αι. π.Χ., Ρωμαϊκά, αναστήλωσης Μπαλάνου) αποτελείται από σίδηρο-α (χωροκεντρωμένου κυβικού, bcc). Κορυφές του σεμεντίτη και κορυφές που να αποδίδονται στα περιεχόμενα εγκλείσματα της σκουριάς που δεν απομακρύνθηκαν κατά την κάθαρση του συντήγματος δεν ανιχνεύονται, καθώς ευρίσκεται σε μικρά ποσοστά και συνεπώς εκτός των ορίων ανίχνευσης του οργάνου ($\approx 3\%$).

3.6 Ποτενσιοδυναμική Διάβρωση

Για τον χαρακτηρισμό της διαβρωτικής συμπεριφοράς των έξι δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται με την παρακάτω διάταξη γνωστή και ως γαλβανικό κελί.

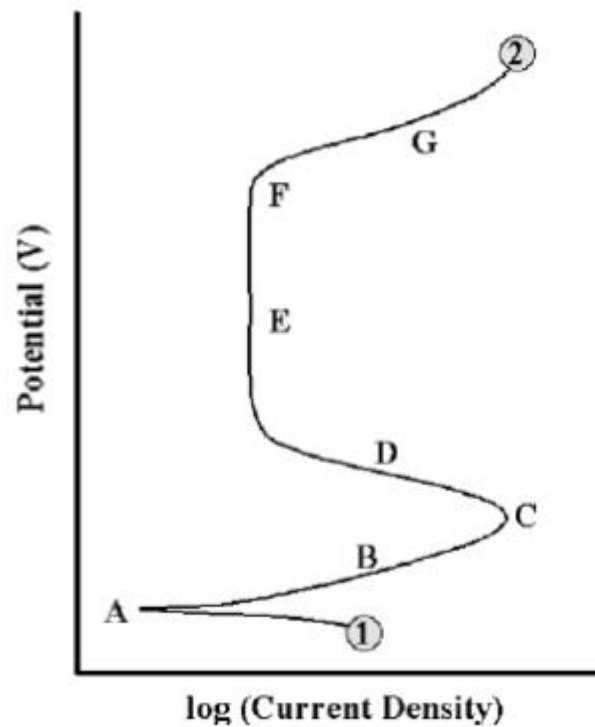


Εικόνα 3.7 Διάταξη μεθόδου ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης

Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Στην ποτενσιοδυναμική διάβρωση το ρεύμα αναπαριστά το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης στην άνοδο ή αναγωγής στην κάθοδο και εκφράζεται είτε ως το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, είτε ως πυκνότητα ρεύματος.

Μία τυπική καμπύλη I – V ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 3.8 Τυπική καμπύλη I-V ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης

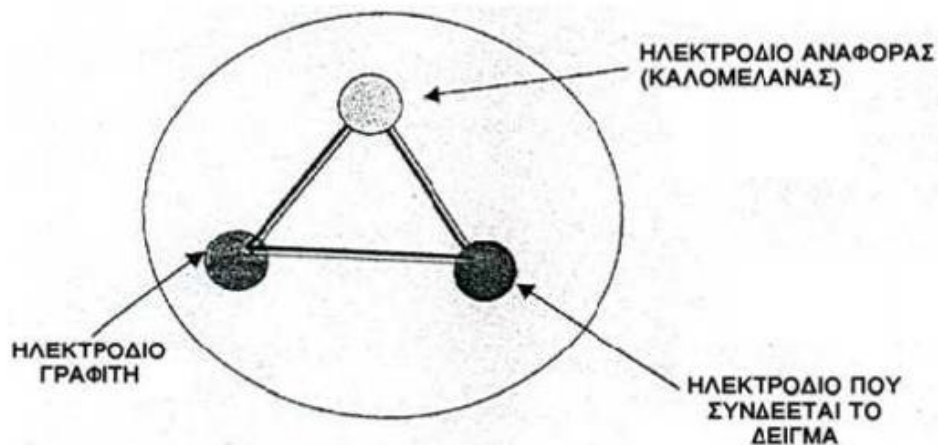
Τα σημεία τα οποία χαρακτηρίζουν την συμπεριφορά του υλικού στην διάβρωση, με βάση την καμπύλη του Σχήματος είναι τα εξής:

- Το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP), που βρίσκεται στο σημείο A. Σε αυτό το δυναμικό το δείγμα βρίσκεται σε ηλεκτρική ουδετερότητα και συνεπώς το ρεύμα διάβρωσης είναι κοντά στο μηδέν.
- Το καθοδικό τμήμα, η καμπύλη για δυναμικά μικρότερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις περιοχές δυναμικού το προς διάβρωση δοκίμιο είναι αρνητικά φορτισμένο και πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής. Ακόμη γίνεται εισδοχή κατιόντων υδρογόνου (H^+) σε αυτό.
- Το ανοδικό τμήμα, η καμπύλη για δυναμικά μεγαλύτερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις περιοχές του δυναμικού, το προς διάβρωση δοκίμιο είναι θετικά φορτισμένο και πραγματοποιείται αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου.

Στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης διακρίνονται:

- Η περιοχή AB: σε αυτήν την περιοχή η τιμή του ρεύματος αυξάνει απότομα για μικρή αύξηση της τιμής του δυναμικού. Συνεπώς, λαμβάνει χώρα έντονη διάβρωση του μετάλλου.
- Το σημείο C: το σημείο αυτό είναι γνωστό ως δυναμικό παθητικοποίησης και καθώς το δυναμικό αυξάνεται, η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται (σημείο D) μέχρι να φτάσει σε μια χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος (παθητική περιοχή – περιοχή E). Αυτό ερμηνεύεται ως εξής: το ρεύμα διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον, φτάνει σε πολύ υψηλές τιμές με αποτέλεσμα να δημιουργείται στην επιφάνεια του μετάλλου ένα στρώμα προϊόντων διάβρωσης (οξειδίων), το οποίο εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση του μετάλλου και έτσι το μέταλλο παθητικοποιείται. Αν το στρώμα αυτό καταστραφεί, τότε η διάβρωση του μετάλλου συνεχίζεται.
- Μόλις το δυναμικό φτάσει το σημείο F, το οποίο ονομάζεται και δυναμικό διάσπασης, το εφαρμοζόμενο ρεύμα αυξάνεται ραγδαία (περιοχή G). Αυτή η αύξηση μπορεί να οφείλεται στην τοπική ή και ολική διάσπαση των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου, που ως εκείνο το σημείο δρούσαν προστατευτικά.

Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης πραγματοποιείται με τη χρήση ηλεκτροδίου αναφοράς καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode – SCE). Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδιο γραφίτη, ηλεκτρόδιο αναφοράς και το δείγμα) συνδέεται με διάταξη Γαλβανοστάτη-Ποτενσιοστάτη (Galvanostat-Potentiostat) της EG&G Instruments Princeton applied research, μέσω της οποίας εφαρμόζεται δεδομένη διαφορά δυναμικού (-250mV από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης έως +1600 mV vs SCE). Κατά τη διάρκεια του πειράματος καταγράφονται το δυναμικό του δοκιμίου ως προς τον καλομέλανα και το ρεύμα διάβρωσης που διέρχεται από το δοκίμιο προς τον γραφίτη. Τα τρία ηλεκτρόδια πρέπει να τοποθετούνται στις κορυφές ενός νοητού ισόπλευρου τριγώνου όπως φαίνεται στην εικόνα 3.9.



Εικόνα 3.9 Κάτοψη των ηλεκτροδίων κατά τη διαδικασία της διάβρωσης

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης πρέπει το δοκίμιο να εμβαπτιστεί στο διαβρωτικό διάλυμα για 30 λεπτά, έτσι ώστε να ισορροπήσει το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης του δοκιμίου στο διάλυμα και να αποκτήσει μια σχετικά σταθερή τιμή.

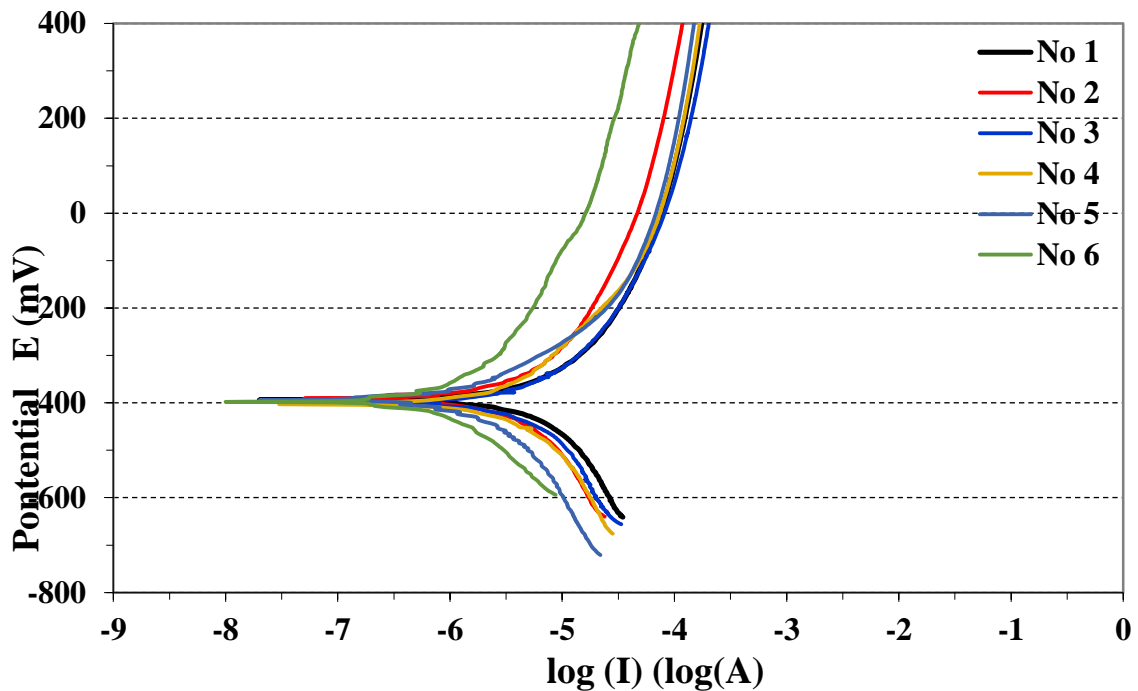
Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης ήταν διάλυμα α 40:60 HNO_3 : H_2SO_4 σε $\text{pH } 5.0 \pm 0.05$ (προσομοίωση όξινης βροχής), ενώ δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων διάβρωσης ήταν ηλεκτρόδιο καλομέλινα KCl .

Κατά τις δοκιμές της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης πραγματοποιήθηκε σάρωση του δυναμικού σε εύρος από -250mV vs SCE από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης έως $+1600\text{ mV vs SCE}$, και ο ρυθμός σάρωσης του δυναμικού ήταν 0.1 mV/sec .

=

Συμπεράσματα Μεθόδου

Τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής διαβρωσης των δοκιμίων παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.3.



Διάγραμμα 3.3 Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων μεθόδου ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης

Από τα αποτελέσματα της μεθόδου και τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις τα δοκίμια παρουσιάζουν παραπλήσια αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Αυτό συμπεραίνεται από το γεγονός σε όλες τις περιπτώσεις τα δοκίμια παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές ανοιχτού δυναμικού διάβρωσης. Παρόλα αυτά, όσον αφορά στο ρεύμα διάβρωσης θα πρέπει να επισημανθεί ότι στην περίπτωση του προγενέστερου συνδέσμου αλλά και των ρωμαϊκών παρατηρούνται σχετικά μικρές διαφοροποιήσεις (μικρότερες τιμές), γεγονός το οποίο θα πρέπει να αποδοθεί στο σχετικά μικρότερο μέγεθος κόκκων. Το όρια των μεγαλύτερων κόκκων (μπαλάνιοι) αποτελούν διόδους (easy paths) για τη διάχυση των ιόντων του διαβρωτικού μέσου και κατά συνέπεια διευκολύνεται η διάχυση των νιτρικών και θεικών ανιόντων, τα οποία είναι και η κύρια αιτία διάβρωσης του υλικού. Ταυτόχρονα η παρουσία θείου στην περίπτωση των μπαλάνιων (παρουσία θειούχου σιδήρου (FeS), ο οποίος εντοπίζεται κυρίως στα περατωτικά άκρα των κόκκων επιδρά αρνητικά στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του υλικού.

3.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM μας προσφέρει την δυνατότητα παρατήρησης επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για την τοπική στοιχειακή ανάλυση της υπό παρατήρησης εικόνας. Η λειτουργία του βασίζεται στην αλληλεπίδραση του προς εξέταση δείγματος με την προσπίπτουσα σε αυτό δέσμη ηλεκτρονίων.

Τα βασικά μέρη, από τα οποία αποτελείται ένα SEM είναι τα ακόλουθα:

1. στήλη παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
2. σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης
3. θάλαμος, εντός του οποίου τοποθετείται το δείγμα
4. αντλία κενού
5. σύστημα ανιχνευτών και παρουσίασης

Τα ηλεκτρόνια παράγονται εντός της στήλης παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία λειτουργεί υπό κενό ($<10^{-3}$ Pa), από ένα σύρμα βολφραμίου (κάθοδος) και επιταχύνονται προς την άνοδο, όπου εφαρμόζεται δυναμικό 0-30kV. Η στήλη λειτουργεί υπό κενό για δύο κυρίως λόγους, πρώτον, διότι το νήμα W υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες θα καιγόταν και δεύτερον, διότι σε αντίθετη περίπτωση θα συγκρούονταν τα ηλεκτρόνια με τα μόρια του αέρα και η δέσμη θα παρουσίαζε σκέδαση.

Η παραγόμενη δέσμη των ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), διερχόμενη μέσα από μια σειρά μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια του δοκιμίου. Η εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, περνώντας μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης, τα οποία την εκτρέπουν οριζόντια και κάθετα, σαρώνει μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Τα πηνία είναι τοποθετημένα σε ζεύγη γύρω από τη δέσμη, με το ένα ζεύγος να ελέγχει την κίνησή της στην κατεύθυνση x και το άλλο στην κατεύθυνση y. Τα πηνία ελέγχονται μέσω της γεννήτριας σάρωσης, η οποία συνδέεται με την οθόνη και τον έλεγχο μεγέθυνσης.

Τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται, έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα. Το είδος της εκπεμπόμενης

ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα του υλικού και μπορεί να είναι:

- Ηλεκτρόνια Auger: είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων, σε βάθος έως και 1nm. Το φάσμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού.
- Δευτερογενή Ηλεκτρόνια: τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων, σε βάθος 1-10nm. Έχουν ενέργεια 50eV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν στην τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας του δείγματος.
- Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια: είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων, βάθους 0,1-1μm. Η ενέργειά τους κυμαίνεται από 5keV έως 50keV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (Z) των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Συγκεκριμένα, οι φωτεινές περιοχές της εικόνας που λαμβάνεται αντιστοιχούν σε βαριά στοιχεία, οι σκοτεινές σε ελαφριά στοιχεία και οι απόλυτα μαύρες περιοχές απεικονίζουν οπές. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται μέσω των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αφορούν στη χημική σύσταση, τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας.
- Ακτίνες X: παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος σε βάθος έως 2μm. Όταν ένα ηλεκτρόνιο φεύγει από την εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα άλλο προερχόμενο από ενεργειακά υψηλότερη στοιβάδα καλύπτει το κενό, εκπέμποντας ακτινοβολία (ακτίνες - X). Η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου.

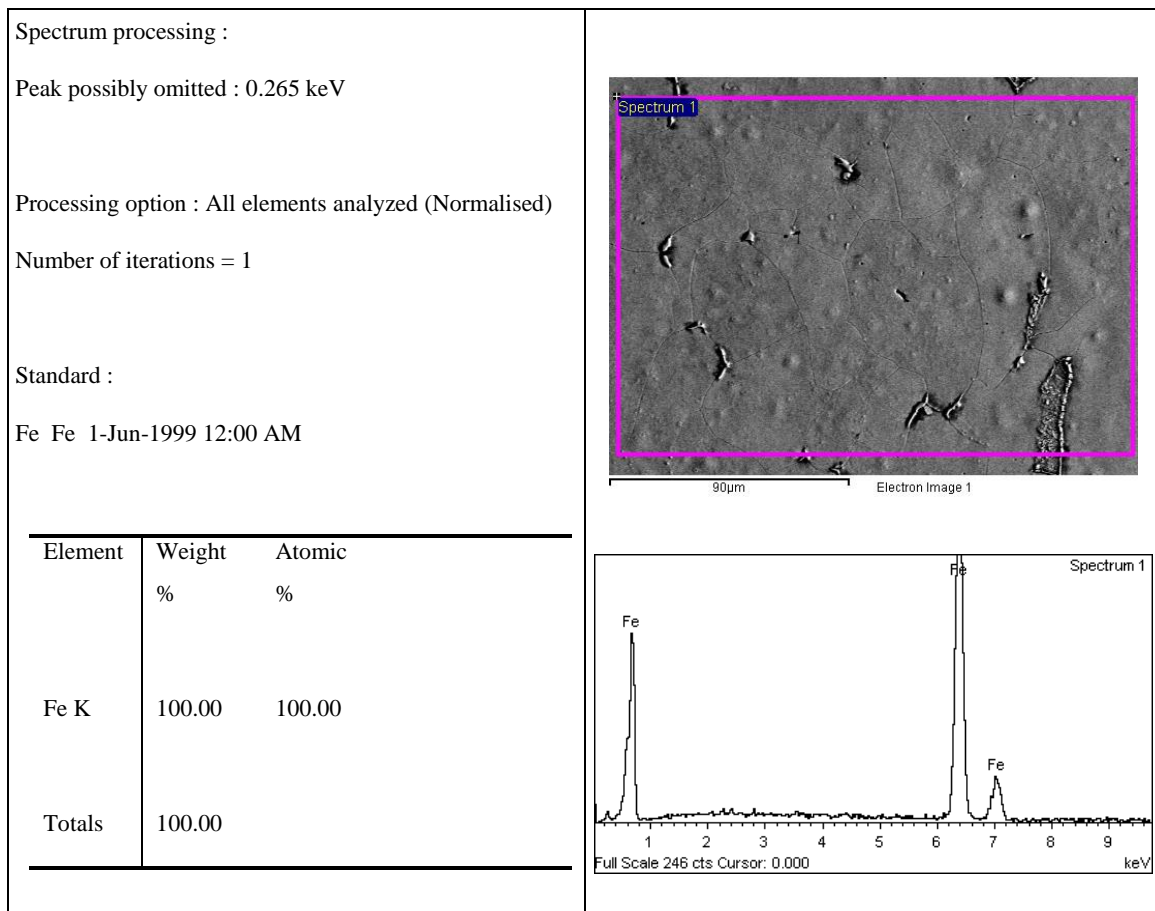
Το βάθος πεδίου και η διακριτική ικανότητα του SEM είναι πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα στο οπτικό μικροσκόπιο. Το SEM μπορεί να φτάσει σε μεγεθύνσεις της τάξης x10.000-30.000, ενώ λόγω του μεγάλου βάθους πεδίου τα δοκίμια απαιτούν μικρότερη

προετοιμασία. Ωστόσο, η χημική προσβολή είναι απαραίτητη, ώστε να είναι πιο έντονη η τοπογραφία της επιφάνειας και η ένταση του σήματος που προέρχεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια να είναι αυξημένη. Μη αγώγιμα υλικά, όπως τα πολυμερή (π.χ. ρητίνη), επικαλύπτονται με λεπτά επιστρώματα Au, Cu ή γραφίτη για την επίτευξη αγωγιμότητας στην επιφάνεια.

Συμπεράσματα Μελέτης

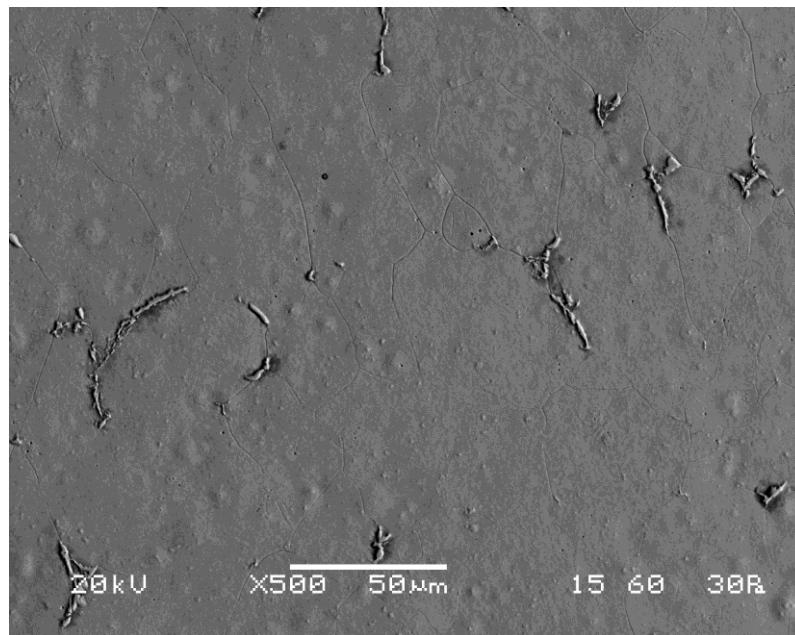
Δείγμα Νο 1- Ρωμαϊκή επισκευή του σηκού του Παρθενώνα

Πρόκειται για χάλυβα με πολύ χαμηλό ποσοστό άνθρακα της τάξης του 0.1%, ο οποίος έχει παραχθεί με την “Άμεση Διαδικασία”. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που έγινε στο αμιγές μέταλλο, οι οποίες έδειξαν ότι δεν περιέχονται άλλα στοιχεία, αλλά και από την έντονη παρουσία εγκλεισμάτων σκουριάς (slag).



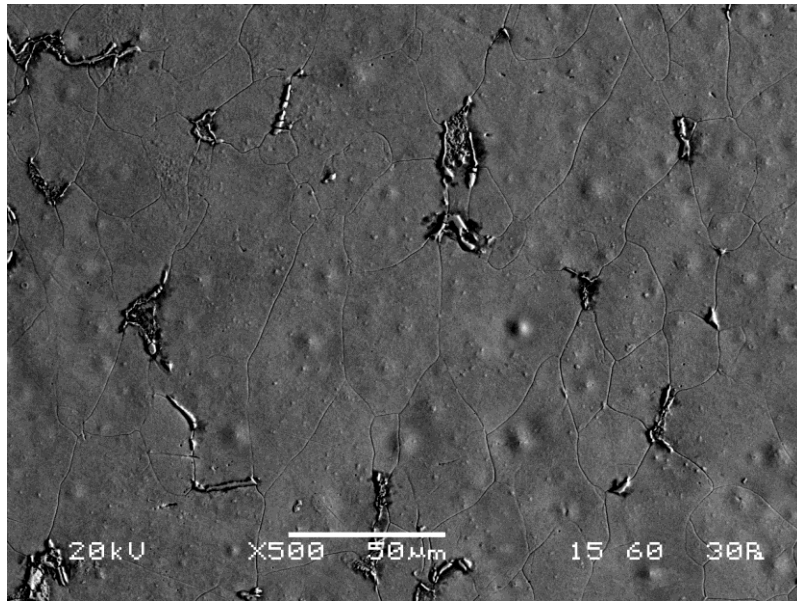
1. Στοιχειακή ανάλυση Δοκμίου Νο 1

Ο σίδηρος βρίσκεται σε μορφή φερρίτη, του οποίου το μέγεθος κόκκου διαφοροποιείται έντονα από θέση σε θέση και κυμαίνεται μεταξύ 20 και 100 μm , αν και ο κύριος όγκος είναι της τάξης των 50 μm -70 μm . Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



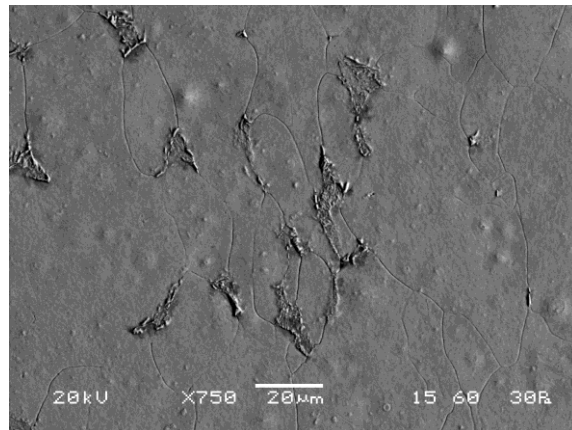
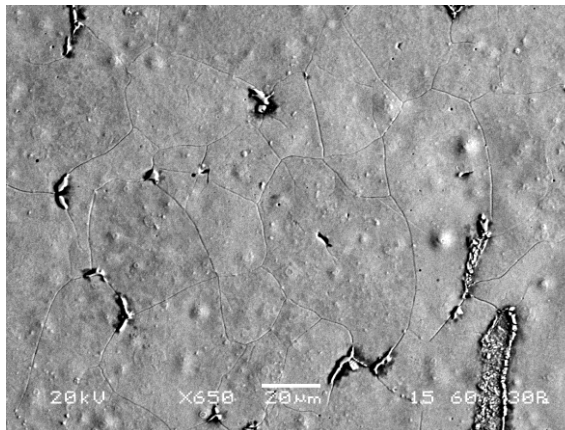
Εικόνα 3.10 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης Φερριτικοί κόκκοι μεγέθους 50-70 μm δοκιμίου No 1

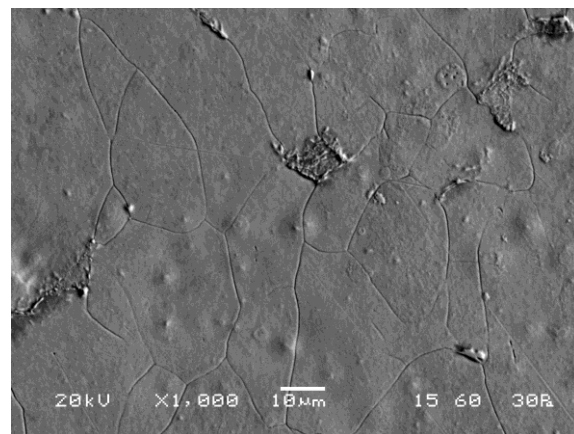
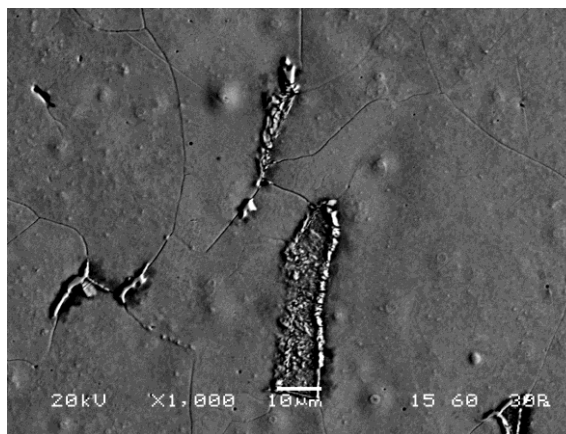
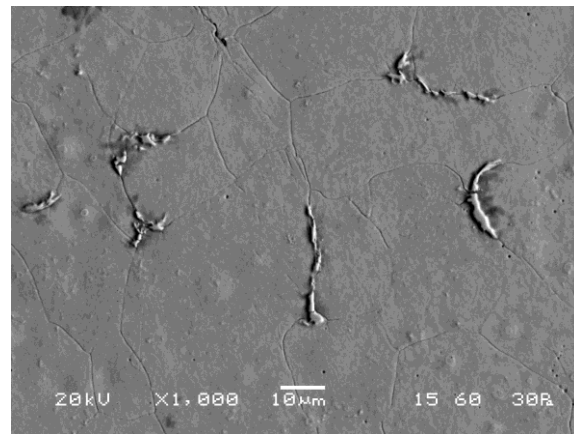
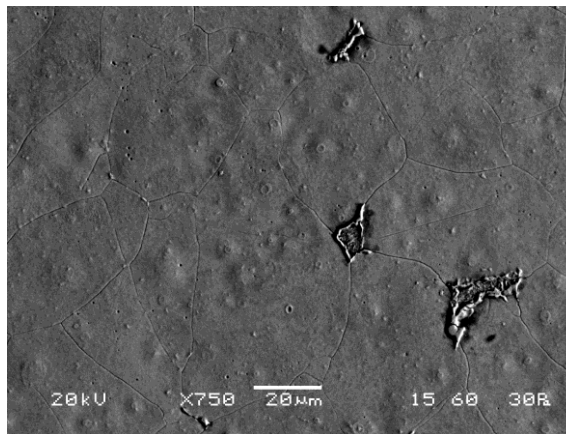
Ο φερρίτης ($\alpha\text{-Fe}$) είναι σχεδόν καθαρός σίδηρος με χωροκεντρωμένη δομή (bcc). Αν και ο φερρίτης ανιχνεύεται κυρίως με την μορφή ευμεγεθών κόκκων, φαίνεται να είναι προσανατολισμένος, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην διαδικασία διαμόρφωσης με σφυρηλασία εν θερμώ. Λόγω της σφυρηλασίας, οι κόκκοι έχουν αποκτήσει κοινό ή παραπλήσιο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό.



Εικόνα 3.11 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης
Επιμηκνόμενοι κόκκοι φερρίτη δοκιμίου Νο1

Στα όρια των κόκκων του φερρίτη ανιχνεύονται αποικίες λεπτόκοκκου περλίτη και σε μικρότερο βαθμό αλλοτριόμορφος τριτογενής σεμεντίτης (Fe_3C). Ο περλίτης ($\text{Fe-}\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$) είναι ευτηκτοειδής δομή εναλλασσόμενων πλακιδίων φερρίτη και σεμεντίτη (δεν αποτελεί ο ίδιος φάση αλλά μίγμα φάσεων). Όπως φαίνεται στις παρακάτω φωτογραφίες





Περλιτική μορφή στα όρια των κόκκων φερρίτη

Τέλος ανιχνεύτηκαν εγκλείσματα, οι στοιχειακές αναλύσεις των οποίων έδειξαν ότι πρόκειται για εγκλείσματα σκουριάς (slag). Ο λόγος παρουσίας των εγκλεισμάτων σκουριάς στο μέταλλο οφείλεται στο τρόπο παραγωγής του που ήταν η άμεση διαδικασία και δεν επέτρεπε τον πλήρη διαχωρισμό μετάλλου και σκουριάς.

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 2

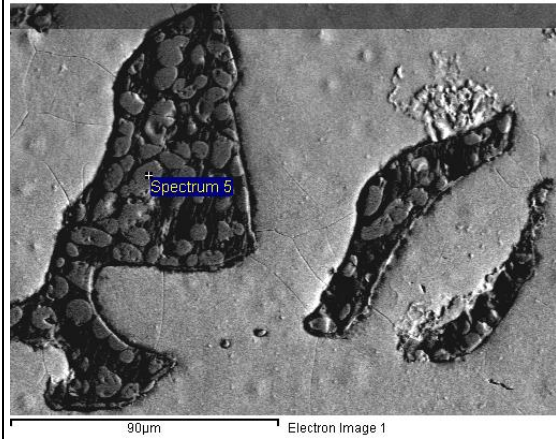
Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

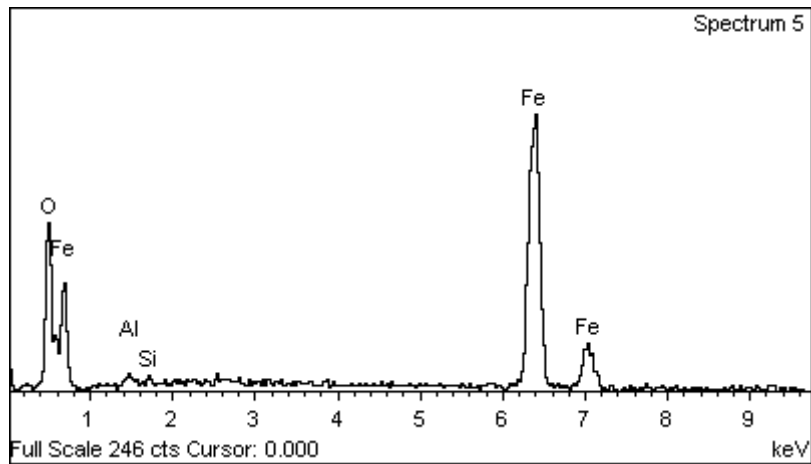
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

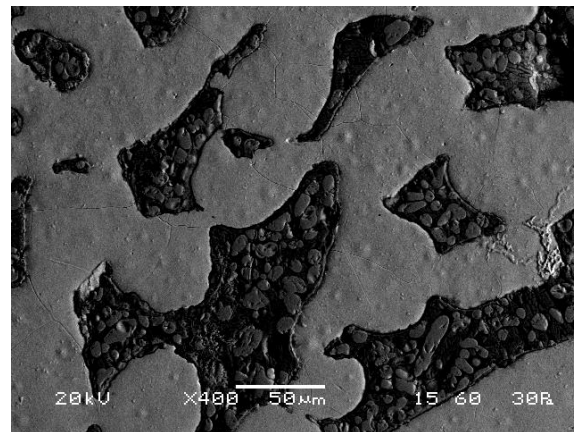
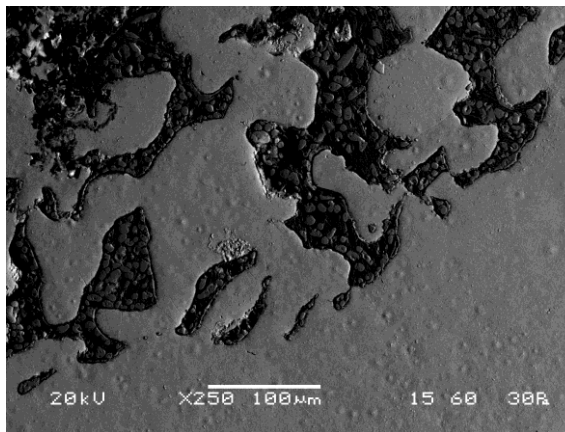
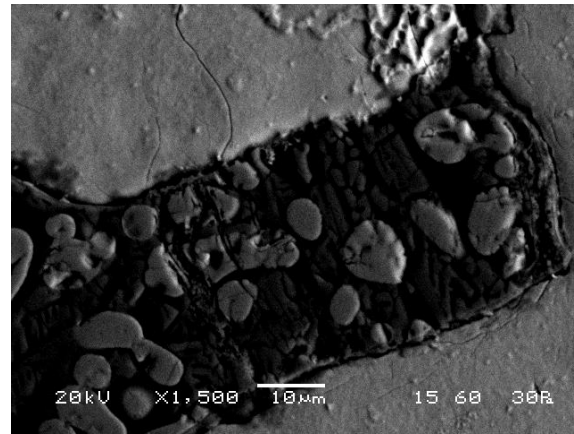
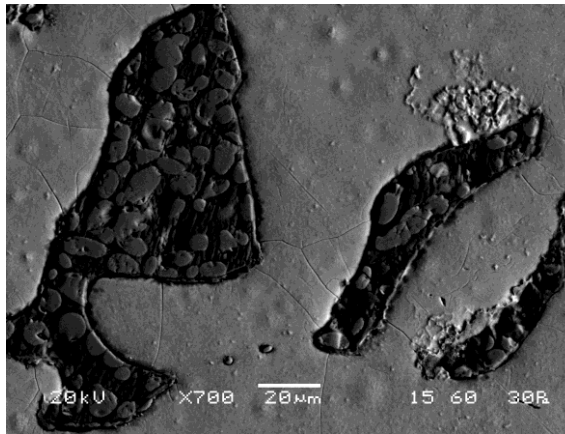
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%



2. Στοιχειακή ανάλυση σε έγκλεισμα σκουριάς



Εγκλείσματα σκουριάς μέσα στη μήτρα φερρίτη

Δοκίμιο Νο2-Ρωμαϊκή επισκευή του σηκού του Παρθενώνα

Το δοκίμιο Νο2 παρουσιάζει αρκετά κοινά με το δοκίμιο Νο 1. Με τη διάφορα ότι στην στοιχειακή ανάλυση που έγινε στο αμιγές μέταλλο εντοπίστηκε ποσοστό νικελίου. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 0.272 keV

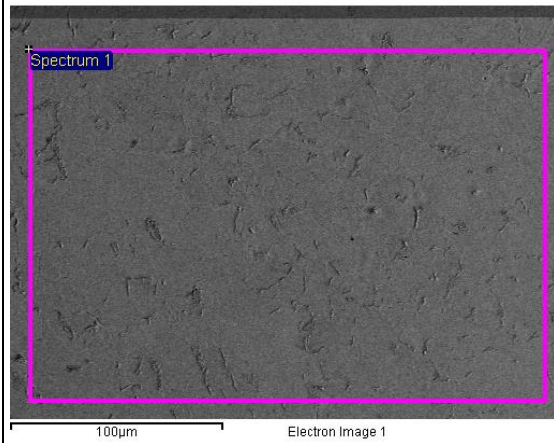
Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 2

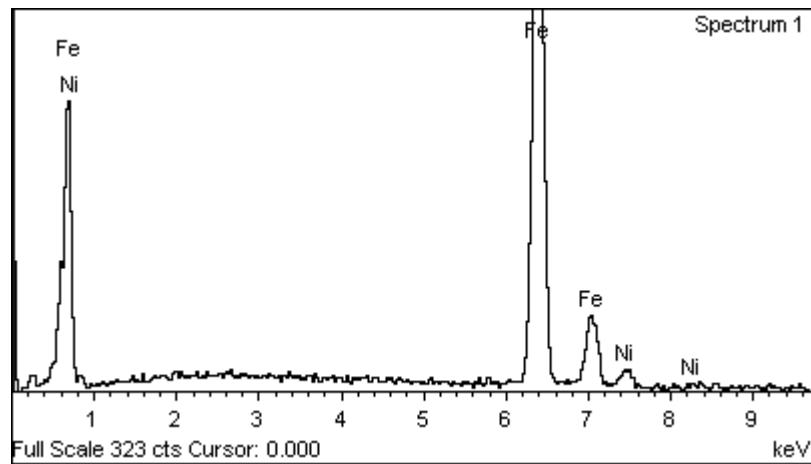
Standard :

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
Fe K	95.64	95.85
Ni K	4.36	4.15



3.Στοιχειακή ανάλυση στο δοκίμιο No2

Τέλος στο δοκίμιο Νο 2 ανιχνεύτηκε η παρουσία μαρτενσίτη, ο οποίος εντοπίζεται στο αμιγές μέταλλο σε περιοχές πλούσιες σε νικέλιο. Το νικέλιο έχει την ιδιότητα να διευκολύνει τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό (μειώνοντας δραστικά την κρίσιμη ταχύτητα βαφής), ώστε να προκαλείται μαρτενσιτικός μετασχηματισμός ακόμα και με αργή απόψυξη στον αέρα. Πρόκειται για μια ζώνη σιδήρου με περίπου 30% σε νικέλιο, η οποία δεν έχει διαλυθεί στο υπόλοιπο μέταλλο (Fe), αλλά παραμένει ως ετερογένεια μέσα στη μήτρα του σιδήρου. Στις περιοχές όπου εντοπίστηκε μαρτενσίτης τα εγκλείσματα σκουριάς είναι επίσης πλούσια σε νικέλιο και περιέχουν και αρκετό πυρίτιο, πράγμα που υποδηλώνει ότι στο φορτίο της καμίνου τήξης υπήρχαν και πυριτικά ορυκτά νικελίου-σιδήρου. Ωστόσο το φαινόμενο αυτό είναι τυχαίο και μικρής έκτασης, χωρίς κάποια ιδιαίτερη σημασία.

Δείγματα Νο 3, Νο 4, Νο5 -Αναστηλωτική επέμβαση Μπαλάνου (1923-1930)

Και στις τρεις περιπτώσεις πρόκειται για χάλυβα με πολύ χαμηλό ποσοστό άνθρακα της τάξης του 0.05% (wrought iron), ο οποίος έχει παραχθεί πιθανότητα με την “Έμμεση Διαδικασία” (δημιουργία Pig Iron και εξευγενισμός). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τις στοιχειακές αναλύσεις στο αμιγές μέταλλο, οι οποίες έδειξαν ότι δεν περιέχονται διαλυμένα στον σίδηρο άλλα στοιχεία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Spectrum processing :

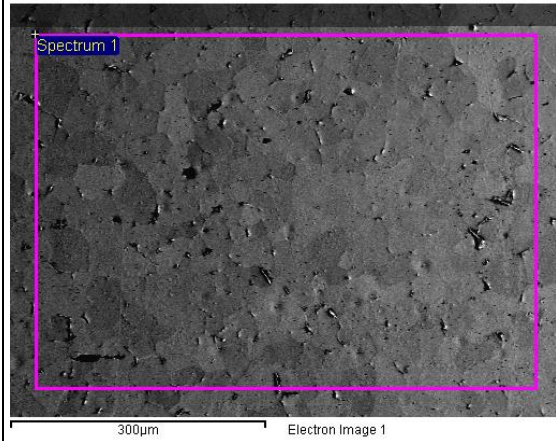
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

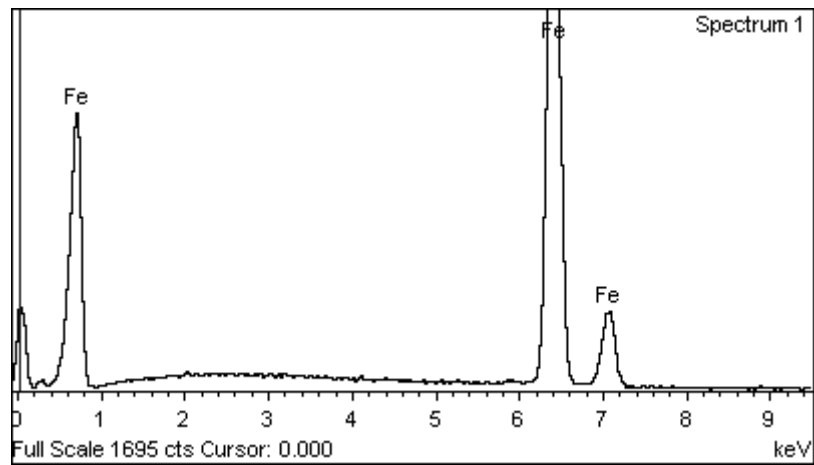
Number of iterations = 1

Standard :

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
Fe K	100.00	100.00
Totals	100.00	



4. Στοιχειακή ανάλυση δείγματος Νο3

Spectrum processing :

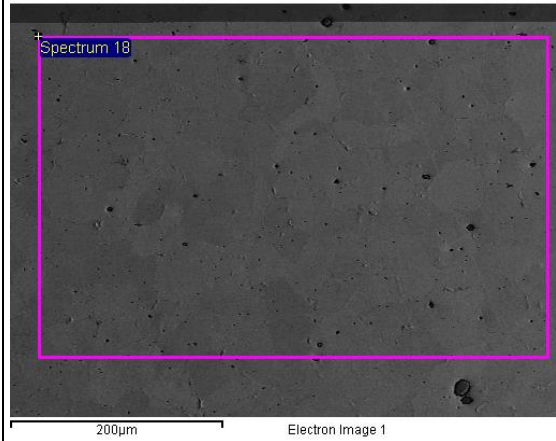
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

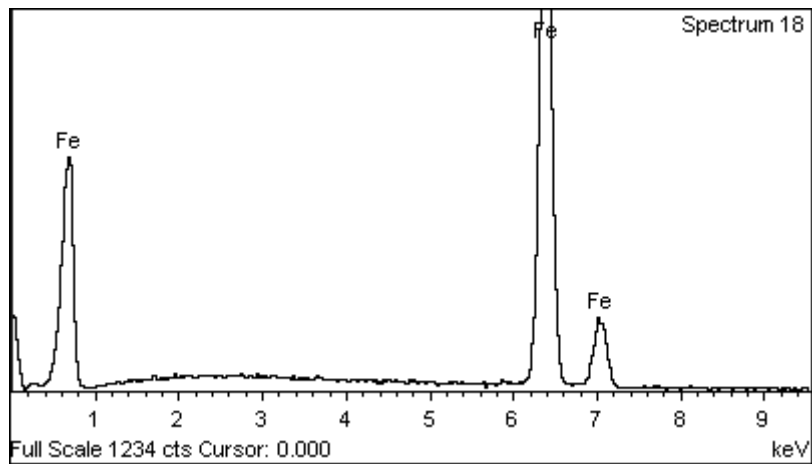
Number of iterations = 1

Standard :

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
Fe K	100.00	100.00
Totals	100.00	



5. Στοιχειακή ανάλυση δείγματος Νο4

Spectrum processing :

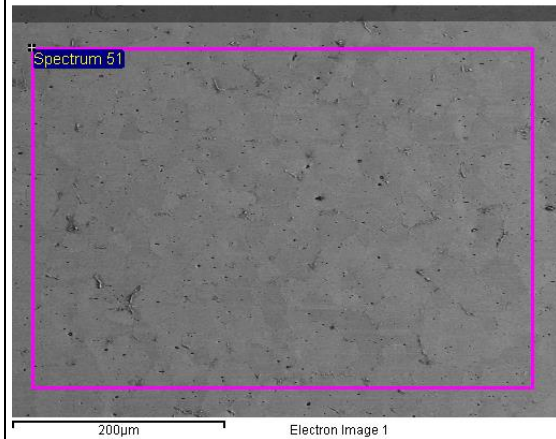
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

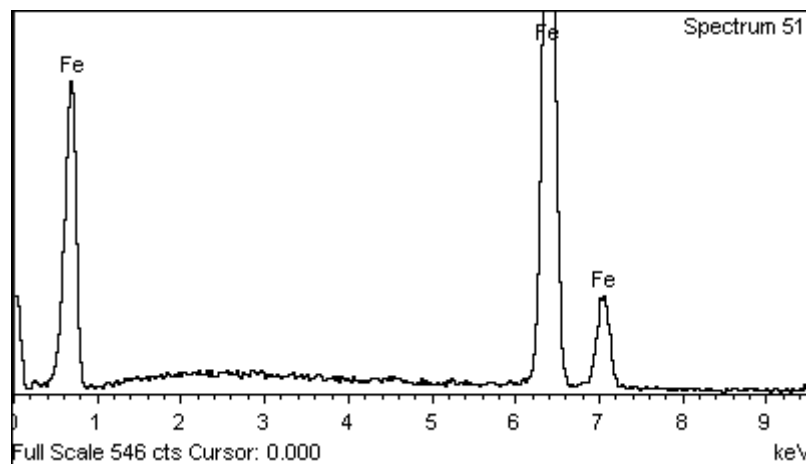
Number of iterations = 1

Standard :

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
Fe K	100.00	100.00
Totals	100.00	

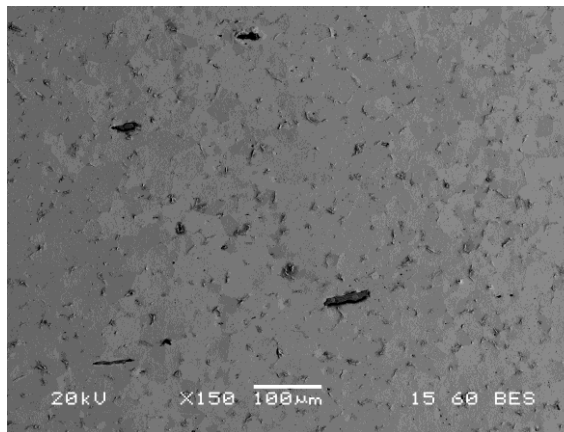


6. Στοιχειακή ανάλυση δείγματος Νο5

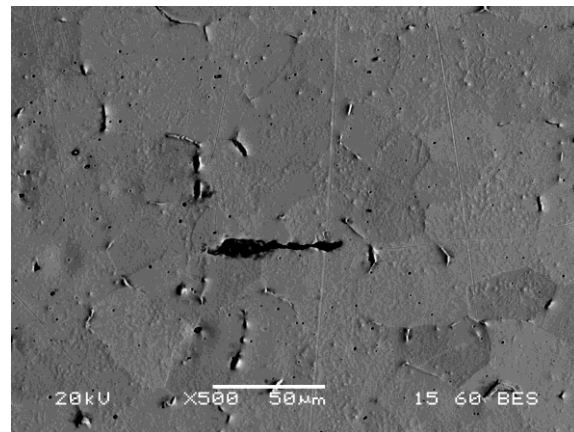
Η μήτρα του υλικού είναι φερρίτης, του οποίου το μέσο μέγεθος δεν διαφοροποιείται έντονα και είναι της τάξης των 50 µm, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει επίσης την παρατήρηση ότι οι εν λόγω χάλυβες προέρχονται από μία σχετικά αυτοματοποιημένη διαδικασία (χαλυβουργείο), όπου η ποιότητα διατηρείται σχετικά σταθερή. Εκτός του ότι ο φερρίτης ανιχνεύεται με την μορφή ομοιόμορφων ευμεγεθών κόκκων, δεν φαίνεται να

είναι προσανατολισμένοι, αν και έχει υποστεί διαμόρφωση (σε ελάσματα συγκεκριμένης διατομής). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει καταρχήν η διαδικασία της διαμόρφωσης έλαβε χώρα σε υψηλή θερμοκρασία (με θερμή έλαση), αλλά και ότι το υλικό έχει ανακρυσταλλωθεί πλήρως. Όμως, μία ισχυρή ένδειξη ότι το υλικό έχει υποστεί παραμόρφωση εν θερμώ είναι η μορφολογία των μη μεταλλικών εγκλεισμάτων σκουριάς, τα οποία εμφανίζονται επιμηκυμένα, ακολουθώντας τη διεύθυνση διαρροής του υλικού και άρα δείχνοντας την φορά της έλασης-διαμόρφωσης. Τα εν λόγω εγκλείσματα, τα οποία είναι μη μεταλλικά, δεν μπορούν να ανακρυσταλλωθούν, όπως οι κόκκοι του φερριτή, και για τον λόγο αυτό διατηρούν την αρχική τους μορφολογία, την οποία απέκτησαν κατά την θερμή έλαση.

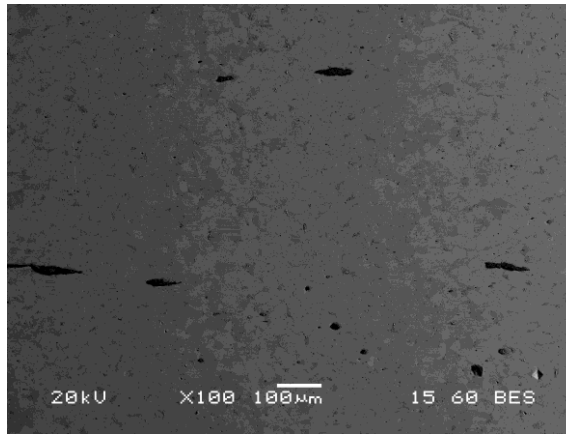
Τα ανιχνευόμενα μη μεταλλικά εγκλείσματα στην περίπτωση των τριών μεταγενέστερων συνδέσμων είναι αισθητώς λιγότερα και μικρότερα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων είναι εγκλείσματα σκουριάς (slag). Ο χάλυβας προέκυψε μέσω της έμμεσης διαδικασίας, δηλαδή με παραγωγή χυτοσιδήρου στην υψικάμινο και στην συνέχεια με απομάκρυνση(οξειδωση) του άνθρακα σε κάμινο όπου επικρατούσε έντονα οξειδωτικό περιβάλλον. Στις παρακάτω εικόνες βλέπουμε επιμηκυμένα εγκλείσματα σκουριάς σε μήτρα φερριτή.



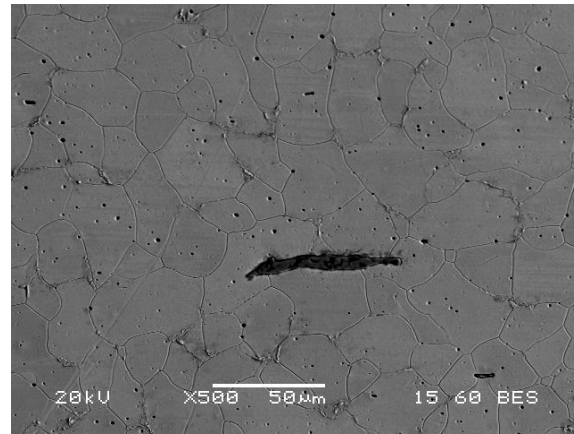
. a



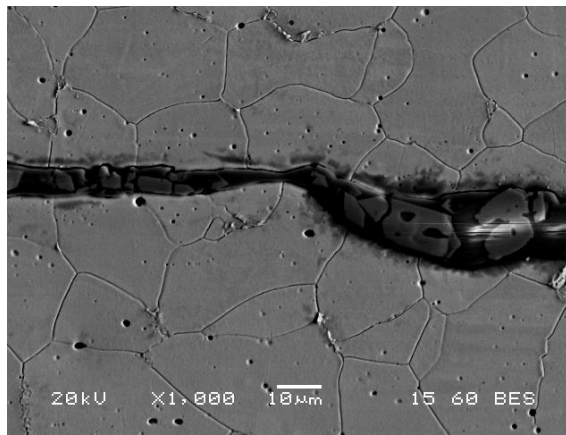
. b



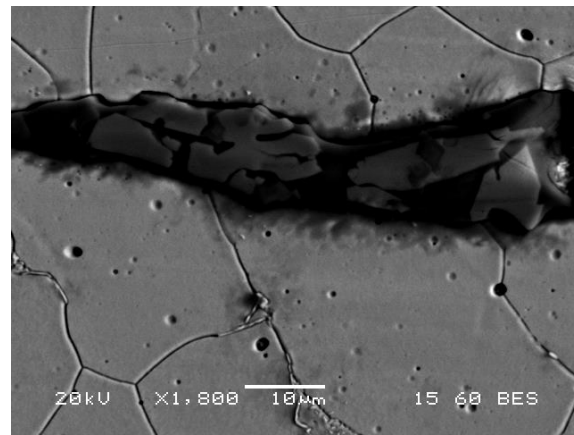
.c



.d



.e



.f

Μήτρα φερρίτη με επιμηκυσμένα εγκλείσματα σκουριάς δοκίμιο Νο3 (a,b) δοκίμιο Νο 5 (c,d,e,f)

Ακολουθούν πίνακες από στοιχειακές αναλύσεις σε εγκλείσματα σκουριάς στα δείγματα Νο 3,4,5

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

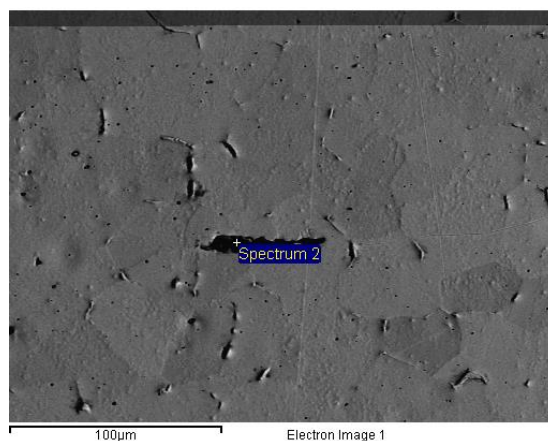
P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM

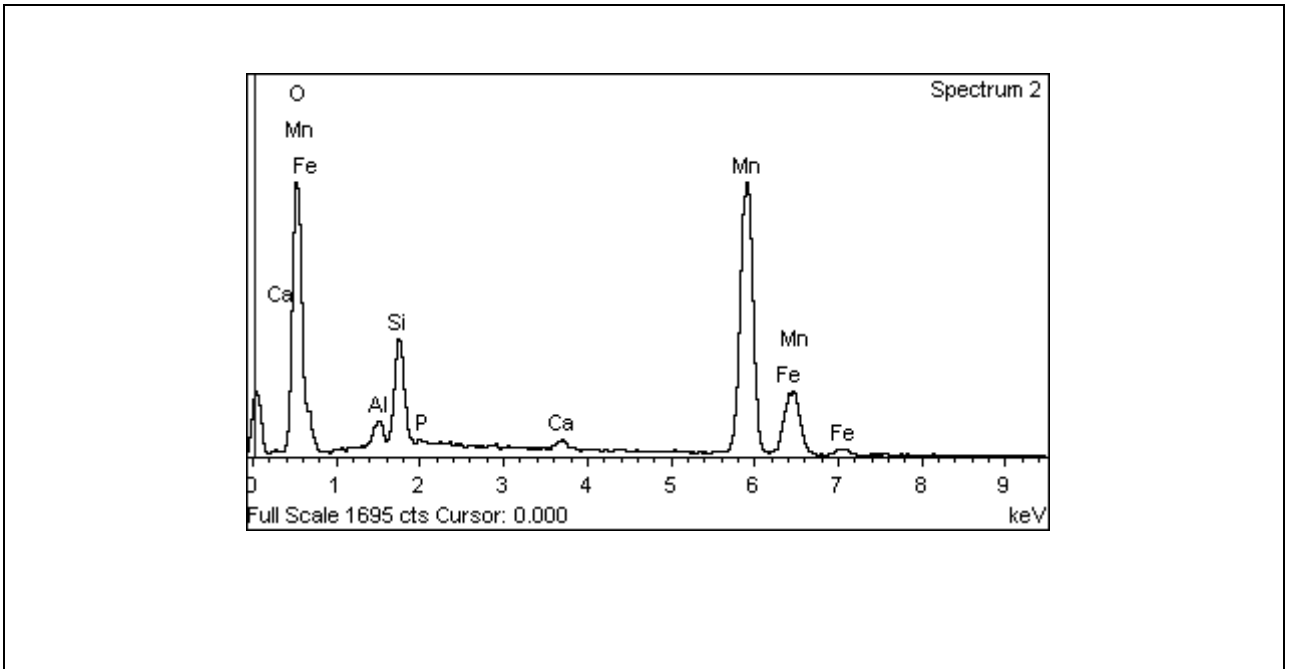
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%	
O K	33.76	60.67	
Al K	1.76	1.87	
Si K	7.04	7.20	
P K	0.34	0.32	
Ca K	0.62	0.44	
Mn K	47.94	25.09	
Fe K	8.55	4.40	
Totals	100.00		





7. Στοιχειακή ανάλυση σε έγκλεισμα σκουριάς στο δείγμα Νο3

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

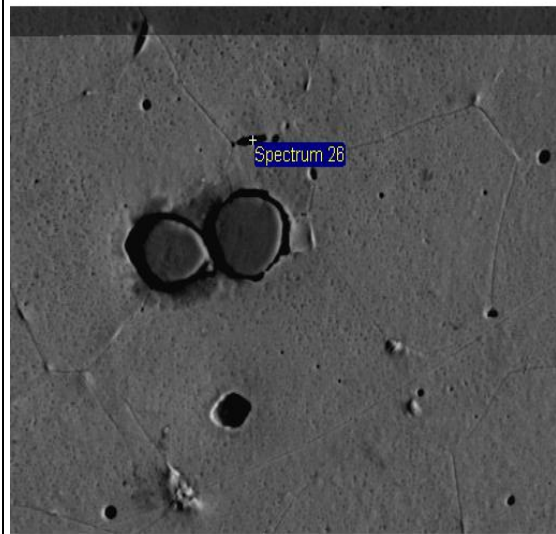
Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

S FeS₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

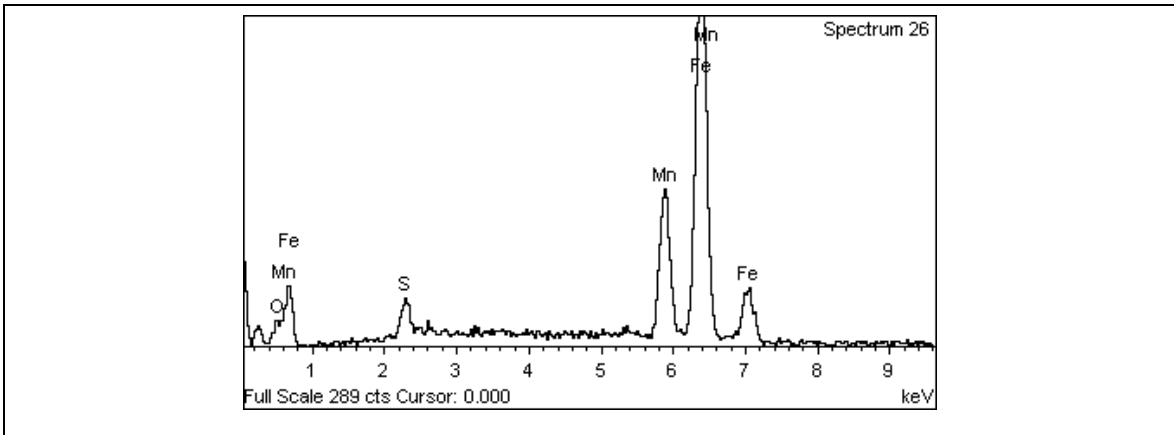
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



40µm

Electron Image 1

Element	Weight%	Atomic%
O K	3.46	10.89
S K	2.51	3.95
Mn K	24.08	22.08
Fe K	69.94	63.08



8. Στοιχειακή ανάλυση σε έγκλεισμα σκουριάς στο δείγμα Νο4

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

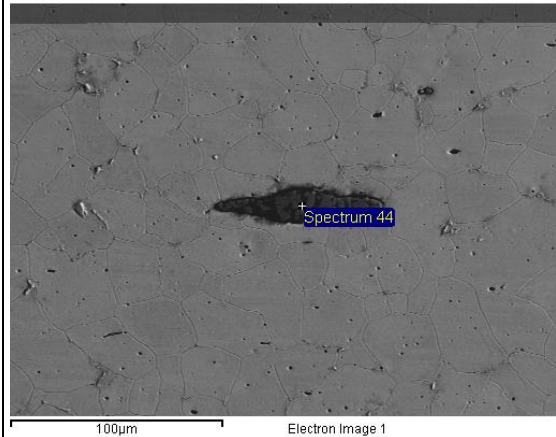
Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

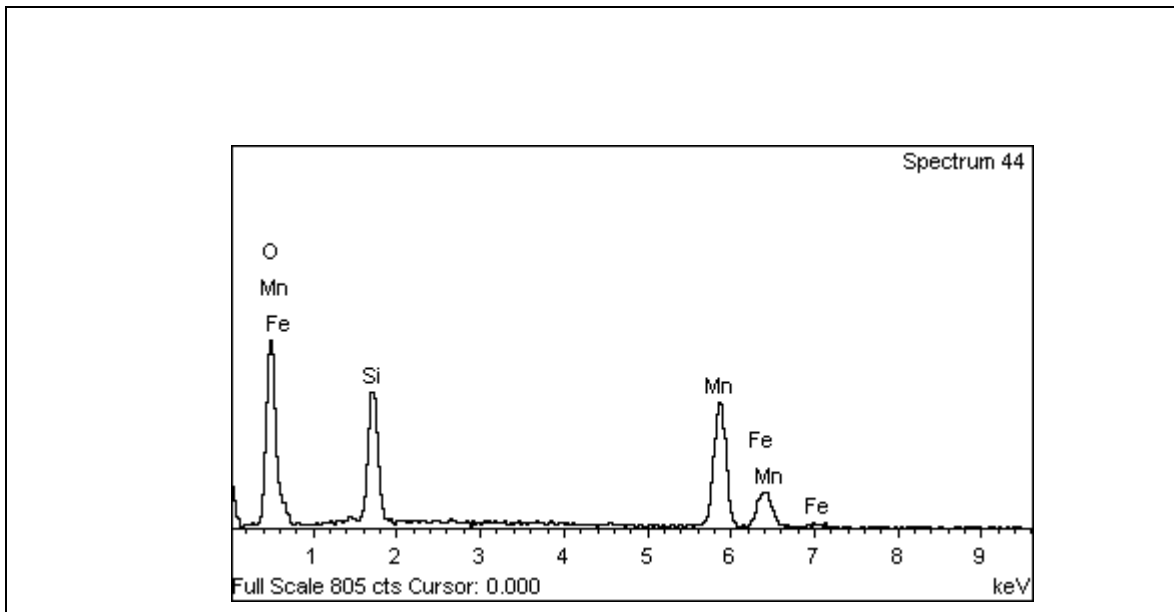
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



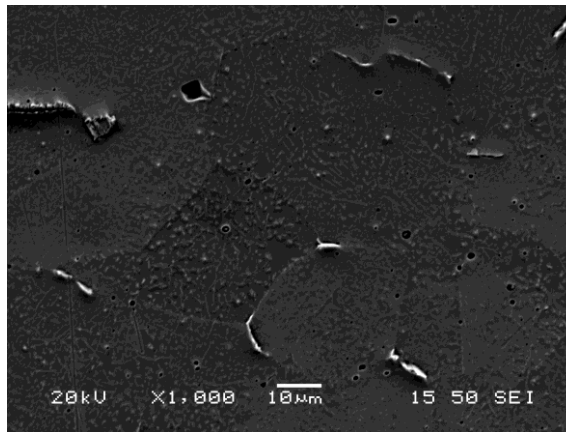
Element	Weight%	Atomic%
O K	39.96	65.18
Si K	14.04	13.05
Mn K	36.43	17.31
Fe K	9.57	4.47
Totals	100.00	



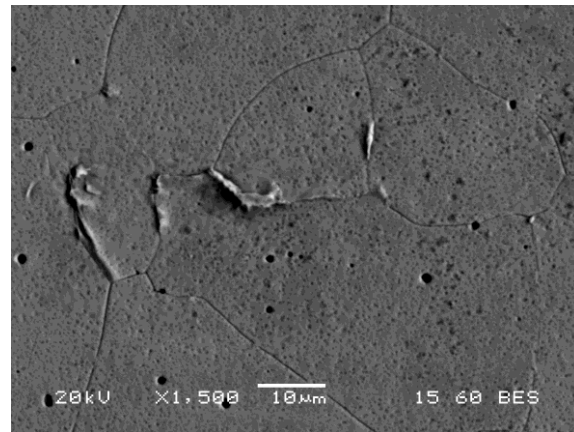
9. Στοιχειακή ανάλυση σε έγκλεισμα σκουριάς στο δείγμα Νο5

Η παρουσία σφαιροποιημένων εγκλεισμάτων πλούσιων σε θείο οφείλονται ενδεχομένως στην παρουσία του τελευταίου στο σιδηρομετάλλευμα, αλλά κυρίως στο χρησιμοποιούμενο καύσιμο, το οποίο δεν είναι πλέον ξυλάνθρακας (όπως στην αρχαία εποχή), αλλά γαιάνθρακας ή κωκ. Το θείον είναι δυνατόν να δημιουργήσει προβλήματα κατά την διαμόρφωση, αλλά και αντίστοιχα διάβρωσης στο τελικό προϊόν. Ο θειούχος σίδηρος παρουσιάζει χαμηλό σημείο τήξεως (960 °C), δεν απομακρύνεται πλήρως από το τήγμα και στις υψηλές θερμοκρασίες της διαμόρφωσης με έλαση ή με σφυρηλάτηση (1100 °C) τήκεται, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ρωγμές στο προϊόν (θερμή ρηγμάτωση-hot shortness). Για τον λόγο αυτό στα χαλυβουργεία του 19 αιώνα για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων επιλέγονταν ως λύση η προσθήκη μαγγανίου (Mn), το οποίο δεσμευόταν με το θείο εκλεκτικά δημιουργώντας ενώσεις MnS, ή μεικτές θειούχες ενώσεις σιδήρου μαγγανίου. Τα εν λόγω σουλφίδια σε σχέση με το αντίστοιχο του σιδήρου ήταν ελαφρύτερα από το τήγμα και μπορούσαν να διαχωριστούν και να εγκλωβιστούν στην σκουριά. Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν και για την περίπτωση των συνδέσμων Μπαλάνου από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης, μέσω της οποίας εντοπίστηκε η παρουσία εγκλεισμάτων σουλφιδίων πλούσιων σε μαγγάνιο και σίδηρο σε όλη την επιφάνεια των μεταλλικών συνδέσμων.

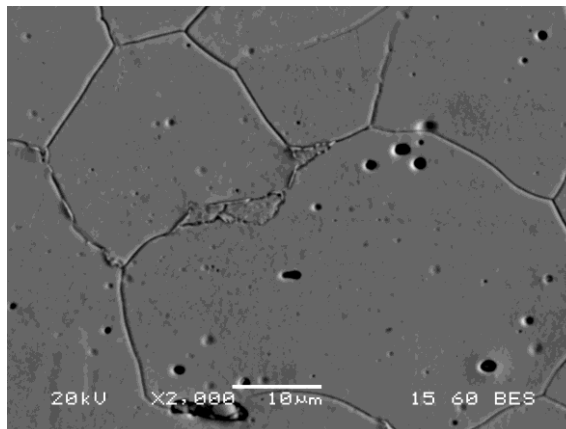
Τέλος, και στις τρεις περιπτώσεις στα όρια των κόκκων του φερρίτη ανιχνεύονται αποικίες λεπτόκοκκου περλίτη και αλλοτριόμορφου σεμεντίτη (Fe_3C). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, όταν το ποσοστό του άνθρακα βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, δεν ανιχνεύεται μόνο περλιτικός σχηματισμός (εναλλαγή πλακιδίων φερρίτη και σεμεντίτη), αλλά και σχηματισμοί σεμεντίτη, οι οποίοι παραμένουν στα όρια των κόκκων.



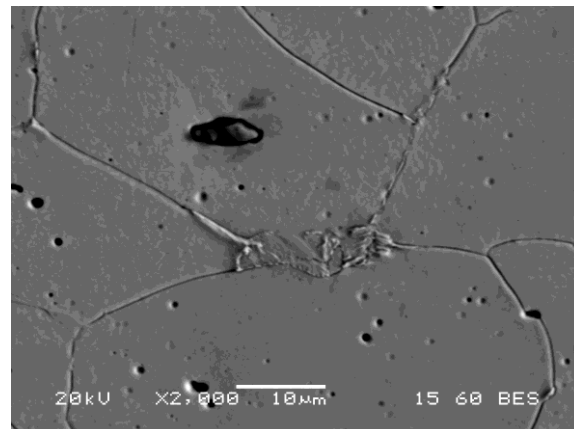
. a



. b



. c



. d

Περλιτική μορφή στα όρια κόκκων φερρίτη δοκίμιο No3(a) δοκίμιο No4 (b) δοκίμιο No5(c,d)

Δείγμα No 6 -Ημισυ συνδέσμου διπλού Ταυ 5 αί. π.Χ.

Η στοιχειακή ανάλυση που έγινε στο αμιγές μέταλλο έδειξαν ότι πρόκειται για χάλυβα με πολύ χαμηλό ποσοστό άνθρακα και την μη ύπαρξη άλλων στοιχείων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Spectrum processing :

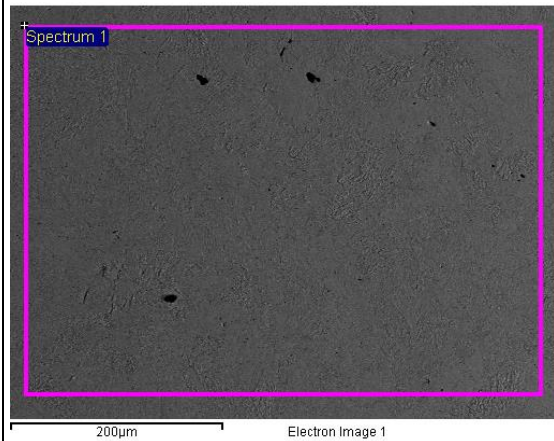
Peak possibly omitted : 0.265 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

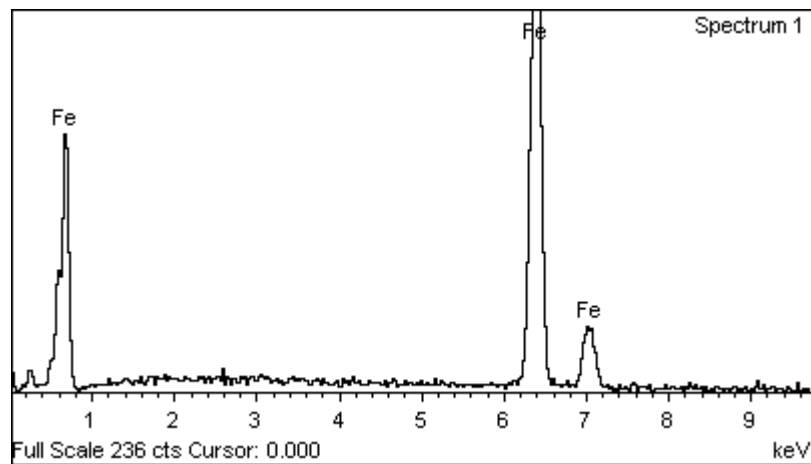
Number of iterations = 1

Standard :

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

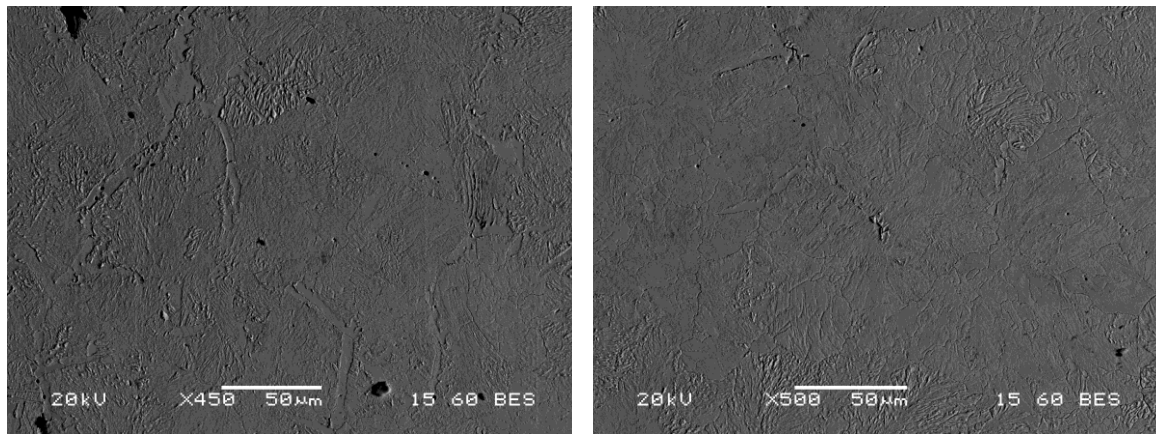


Element	Weight%	Atomic%
Fe K	100.00	100.00
Totals	100.00	



10. Στοιχειακή ανάλυση δείγμα Νο6

Ο σίδηρος βρίσκεται σε μορφή φερρίτη, του οποίου το μέγεθος κόκκου διαφοροποιείται έντονα από θέση σε θέση και, με μέση τιμή τα 50µm. Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Κόκκοι φερρίτη στο δοκίμιο No 6

Επίσης εντοπίστηκαν εγκλείσματα διαφορετικής σύστασης, οπύ με την στοιχειακή ανάλυση διαπιστώθηκε ότι είναι εγκλείσματα σκουριάς τα οποία δεν απομακρύνθηκαν πλήρως κατά την μορφοποίηση του. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

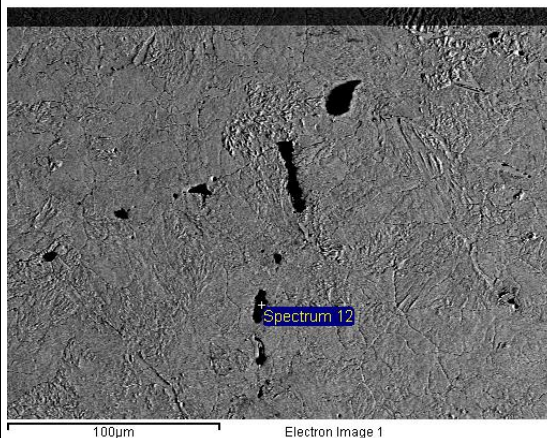
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

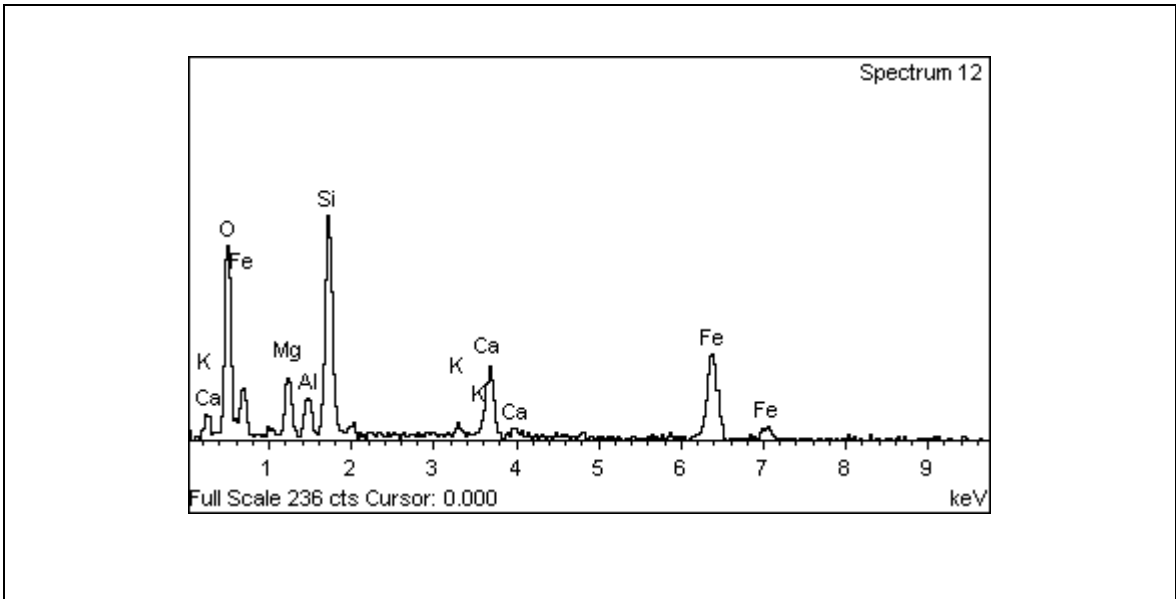
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

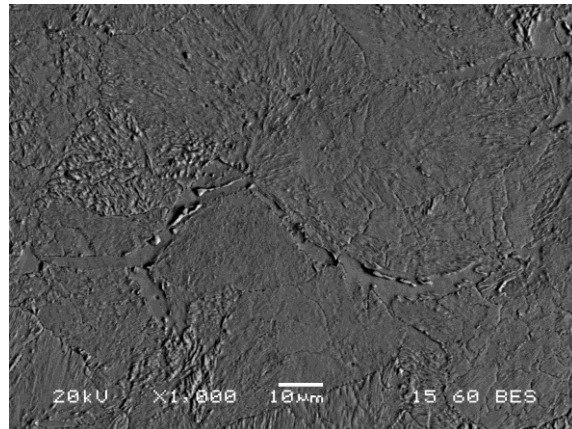
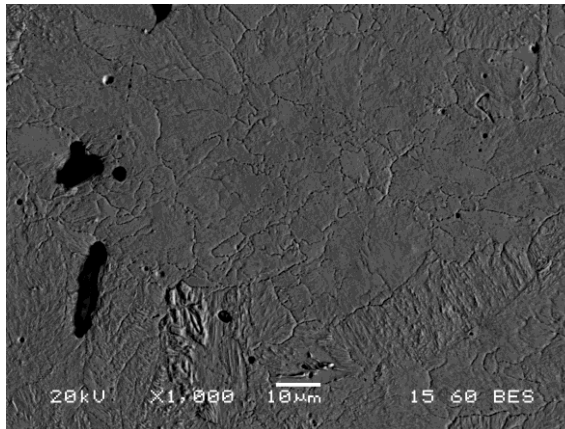


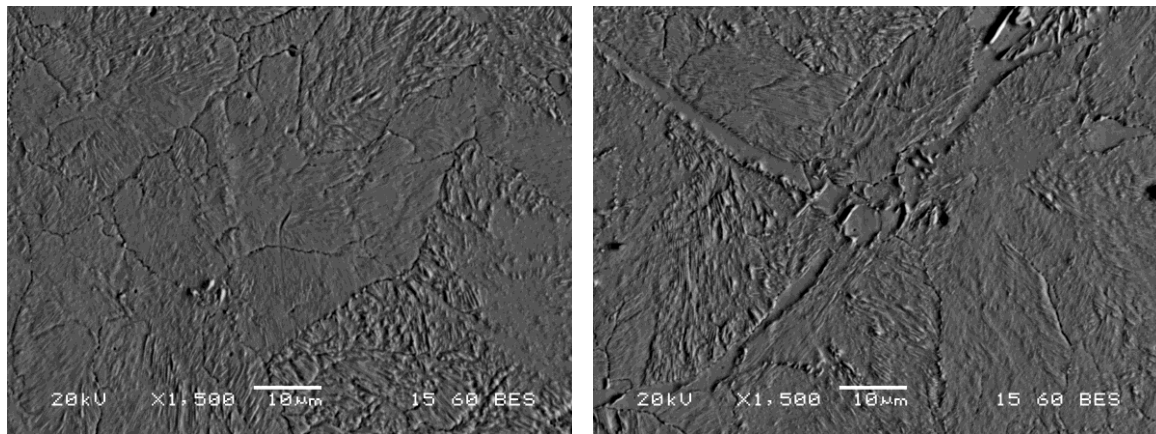
Element	Weight%	Atomic%
O K	45.53	65.34
Mg K	5.37	5.07
Al K	3.35	2.85
Si K	16.27	13.30
K K	1.11	0.65
Ca K	6.92	3.96
Fe K	21.44	8.82
Totals	100.00	



11. Στοιχειακή ανάλυση σκουριας στοδείγμα Νο6

Στα όρια κόκκων του φερρίτη εμφανίζονται αποικίες λεπτόκοκκου περλίτη





Περλιτικές μορφές στα όρια των κόκκων δείγματος Νο6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Σύνοψη αποτελεσμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η σύνοψη των αποτελεσμάτων από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η σύνδεση αυτών με τα θεωρητικά κεφάλαια της εργασίας.

Για τα Ρωμαϊκά δοκίμια και το δοκίμιο του 5ου αι. π.Χ.

Και στις τρεις περιπτώσεις πρόκειται για χάλυβα με πολύ χαμηλό ποσοστό άνθρακα της τάξης του 0.1%, ο οποίος έχει παραχθεί με την “Άμεση Διαδικασία”. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις στοιχειακές αναλύσεις στο αμιγώς μέταλλο, οι οποίες έδειξαν ότι δεν περιέχονται άλλα στοιχεία, αλλά και από την έντονη παρουσία εγκλεισμάτων σκουριάς (slag).

Ανιχνεύεται φερρίτης, του οποίου το μέγεθος διαφοροποιείται έντονα και κυμαίνεται μεταξύ 20 και 100 μm , αν και ο κύριος όγκος είναι της τάξης των 50 μm -70 μm . Ο φερρίτης ($\alpha\text{-Fe}$) είναι σχεδόν καθαρός σίδηρος, ο οποίος έχει χωροκεντρωμένη δομή (bcc). Η μέγιστη διαλυτότητα του C στο φερρίτη (τυχαίο στερεό διάλυμα του C στο πλέγμα του Fe) είναι 0.025% στους 727 °C. Η δημιουργία των κόκκων φερρίτη λαμβάνει χώρα κυρίως κατά τον μετασχηματισμό του $\gamma\text{-Fe}$ (ωστενίτη), κατά την αργή απόψυξη ενός υποευτηκτοειδούς χάλυβα μεταξύ των θερμοκρασιών 910 °C κα22 727 °C (ανάλογα με την περιεκτικότητα σε άνθρακα). Επίσης είναι δυνατόν να σχηματιστεί και με την γρήγορη απόψυξη του $\gamma\text{-Fe}$ στο θερμοκρασιακό εύρος των 727°C - 600°C. Ο μετασχηματισμός αυτός γίνεται μέσω διάχυσης, δηλαδή με την μετακίνηση των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα σε αποστάσεις σχεδόν ίσες με την παραμόρφωση του πλέγματος.

Αν και ο φερρίτης ανιχνεύεται κυρίως με την μορφή ευμεγεθών κόκκων, φαίνεται να είναι προσανατολισμένος, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην διαδικασία διαμόρφωσης-σφυρηλασία σε υψηλή θερμοκρασία. Με τον όρο σφυρηλασία εννοείται η κατηγορία εκείνη των τεχνικών θερμής και ψυχρής διαμόρφωσης των μετάλλων με μάλαξη. Χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι δημιουργούνται παραμορφώσεις, οι οποίες επιβάλλονται με δυνάμεις που δρουν κατά συνεχή τρόπο και διαρκούν λίγο χρόνο.

Η παραμόρφωση φαίνεται να έχει διεισδύει σε βάθος στο αντικείμενο, όπου ανιχνεύονται προσανατολισμένοι κόκκοι και στο κέντρο του δοκιμίου. Επίσης φαίνεται ότι οι κόκκοι του μετάλλου είναι παράλληλοι με τον άξονα του τεμαχίου. Το γεγονός αυτό οδηγούσε

στην αποφυγή του φαινομένου της εγκοπής και άρα σε μειωμένη αντοχή. Λόγω της σφυρηλασίας, οι κόκκοι έχουν αποκτήσει κοινό ή παραπλήσιο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, ενώ παρατηρούνται και επιμηκυμένοι, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι το υλικό δεν έχει ανακρυσταλλωθεί πλήρως κατά την αναθέρμανσή του.

Και στις τρεις περιπτώσεις στα όρια των κόκκων του φερρίτη ανιχνεύονται αποικίες λεπτόκοκκου περλίτη αλλά και βελονοειδής σεμεντίτης (Fe_3C). Ο περλίτης ($Fe-\alpha + Fe_3C$) είναι μία σύνθετη ευτηκτοειδής δομή εναλλασσόμενων πλακιδίων φερρίτη και σεμεντίτη (δεν αποτελεί ο ίδιος φάση αλλά μίγμα φάσεων). Ο περλιτικός μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα στους χάλυβες κάτω από την ευτηκτοειδή θερμοκρασία ($727^\circ C$) καθώς ο $\gamma-Fe$ μετατρέπεται σε $\alpha-Fe$ και Fe_3C . Ο μετασχηματισμός αυτός βασίζεται κυρίως στη διάχυση του άνθρακα στον ωστενίτη. Η πυρήνωση, ο σχηματισμός δηλαδή των πυρήνων της νέας φάσης και ο σχηματισμός του περλίτη στους υποευτηκτοειδείς χάλυβες πραγματοποιείται στα όρια των κόκκων του προευτηκτοειδή φερρίτη που έχει σχηματιστεί κατά τον φερριτικό μετασχηματισμό. Μορφολογικά ο περλίτης αποτελείται από εναλλαγές πλακιδίων φερρίτη και σεμεντίτη, τα οποία πολλαπλασιάζονται με την ανάπτυξη του περλίτη, είτε με πλευρική πυρήνωση νέων, είτε με διακλάδωση των ήδη υπαρχόντων. Στην περίπτωση που το ποσοστό του άνθρακα είναι πολύ χαμηλό δεν ανιχνεύεται μόνο περλιτικός σχηματισμός (εναλλαγή πλακιδίων φερρίτη και σεμεντίτη), αλλά και βελονοειδείς σχηματισμοί σεμεντίτη, ο οποίος παραμένει στα όρια των κόκκων.

Για τα εγκλείσματα

Και στις τρεις περιπτώσεις ανιχνεύτηκαν εγκλείσματα, οι στοιχειακές αναλύσεις των οποίων έδειξαν ότι πρόκειται για εγκλείσματα σκουριάς (slag), τα οποία δεν απομακρύνθηκαν πλήρως κατά την μορφοποίηση του συνδέσμου. Λόγω της διαδικασίας της σφυρηλασίας τα μη μεταλλικά εγκλείσματα, έχουν επιμηκυνθεί έντονα, ακολουθώντας τη διεύθυνση διαρροής του υλικού. Οι ανιχνεύόμενες σκουριές αποτελούνται κυρίως από άμορφο matrix (ύαλο), αλλά και κρυσταλλικές φάσεις. Κατά τη δημιουργία του σπογγώδους σιδήρου τα μη-μεταλλικά ορυκτά με χαμηλό σημείο τήξης ρευστοποιούνται πρώτα και διαμορφώνουν τη ρευστή σκωρία. Εάν η θερμοκρασία δεν είναι αρκετά υψηλή ή δεν έχουν χρησιμοποιηθεί κατάλληλα συλλιπάσματα, ποσότητες της σκουριάς εγκλωβίζονται στο μέταλλο.

Για την περιοχή πλούσια σε Ni

Τέλος θα πρέπει να επισημανθεί ότι στο δοκίμιο No 2 ανιχνεύτηκε η παρουσία βελονοειδή φερρίτη Widmanstätten, ο οποίος εντοπίζεται στο αμιγώς μέταλλο σε περιοχές πλούσιες σε νικέλιο. Πρόκειται για μια ζώνη στερεού διαλύματος σιδήρου-νικελίου, με περίπου 30% σε νικέλιο, η οποία δεν έχει διαλυτοποιηθεί στο υπόλοιπο μέταλλο (Fe), αλλά παραμένει σαν ξεχωριστή φάση μέσα στο matrix του σιδήρου. Ο φερρίτης Widmanstätten σχηματίζεται στα όρια των κόκκων του ωστενίτη ή στις προϋπάρχουσες φερριτικές δομές και δημιουργούνται όταν ο χάλυβας ψυχθεί απότομα από την θερμοκρασία ωστενιτοποίησης σε θερμοκρασία κατά λίγο χαμηλότερη. Η βελονοειδής μορφή τους προσδίδει ευθραυστότητα στο χάλυβα. Στις περιοχές που εντοπίστηκε φερρίτης Widmanstätten, τα εγκλείσματα σκουριάς είναι επίσης πλούσια σε νικέλιο καθώς και σε σίδηρο και πυρίτιο. Η παρουσία της μορφολογίας φάσεων θα πρέπει να αποδοθεί όχι σε παρουσία νικελίου στο αρχικό σιδηρομέταλλευμα, αλλά στην παρουσία ήδη σχηματισμένου σπογγώδους FeNi, το οποίο προστέθηκε σε μικρή ποσότητα ως σιδηρομέταλλευμα. Αν το αρχικό σιδηρομέταλλευμα περιείχε νικέλιο σε τόσο υψηλή περιεκτικότητα, θα έπρεπε να είχε δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο στερεό διάλυμα σε όλη τη μάζα του συνδέσμου με ομοιόμορφη σύσταση σε σίδηρο και νικέλιο και όχι μικροί ξεχωριστοί σχηματισμοί-ζώνες με διαφοροποιημένη σύσταση και μορφολογία.

Μπαλάνιοι

Και στις τρεις περιπτώσεις πρόκειται για χάλυβα με πολύ χαμηλό ποσοστό άνθρακα της τάξης του 0.1% (wrought iron), ο οποίος είναι μεταγενέστερος και κατά πάσα πιθανότητα έχει παραχθεί με την “Εμμεση Διαδικασία” (δημιουργία Pig Iron και εξευγενισμός). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τις στοιχειακές αναλύσεις στο αμιγώς μέταλλο, οι οποίες έδειξαν ότι δεν περιέχονται διαλυμένα άλλα στοιχεία (καθαρός σίδηρος), από την μικρή παρουσία εγκλεισμάτων σκουριάς (διαδικασία διαμόρφωσης), αλλά και από την παρουσία εγκλεισμάτων πλούσια σε S (θείο), τα οποία οφείλονται στην στο αναγωγικού μέσου (χρήση κόκ ή γαιάνθρακα), το οποίο άρχισε να χρησιμοποιείται τους τελευταίους δύο αιώνες.

Και στις τρεις περιπτώσεις, ανιχνεύεται φερρίτης, του οποίου το μέσο μέγεθος δεν διαφοροποιείται έντονα (σε αντίθεση με τους Ρωμαϊκούς συνδέσμους) και είναι της τάξης των 50 μm, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει επίσης την παρατήρηση ότι οι εν λόγω χάλυβες προέρχονται από μία σχετικά αυτοματοποιημένη διαδικασία (χαλυβουργείο), όπου η ποιότητα διατηρείται σχετικά σταθερή. Εκτός του ότι ο φερρίτης ανιχνεύεται με την μορφή ομοιόμορφων ευμεγεθών κόκκων, δεν φαίνεται να είναι προσανατολισμένος, αν και έχει υποστεί διαμόρφωση (λάμες συγκεκριμένης διατομής). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι καταρχήν η διαδικασία της διαμόρφωσης έλαβα χώρα σε υψηλή θερμοκρασία (όχι ψυχρή έλαση), αλλά και ότι το υλικό έχει ανακρυσταλλωθεί πλήρως, αναιρώντας έτσι τις όποιες εσωτερικές τάσεις δημιουργούνται με την διαμόρφωση.

Μία επιπλέον ένδειξη ότι το υλικό έχει υποστεί παραμόρφωση, λόγω διαμόρφωσης, είναι η μορφολογία των μη μεταλλικών εγκλεισμάτων σκουριάς, τα οποία εμφανίζονται επιμηκυμένα, ακολουθώντας τη διεύθυνση διαρροής του υλικού και άρα δείχνοντας την φορά της έλασης-διαμόρφωσης. Τα εν λόγω εγκλείσματα, τα οποία είναι μη μεταλλικά, δεν μπορούν να ανακρυσταλλωθούν, όπως οι κόκκοι του φερριτή με αναθέρμανση, και για τον λόγο αυτό διατηρούν την αρχική τους μορφολογία, την οποία απέκτησαν κατά την θερμή έλαση.

Τα ανιχνευόμενα μη μεταλλικά εγκλείσματα στην περίπτωση των τριών μεταγενέστερων συνδέσμων είναι αισθητά λιγότερα και μικρότερα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων τα εγκλείσματα σκουριάς (slag), τα οποία δεν απομακρύνθηκαν πλήρως κατά την μορφοποίηση των συνδέσμων αποτελούνται κυρίως από άμορφο matrix (ύαλο), αλλά και πλακίδια Φαγιαλίτη (Fe_2SiO_4). Σε αντίθεση με την περίπτωση των Ρωμαϊκών συνδέσμων δεν ανιχνεύτηκαν δένδριτες Βουστίτη (FeO), γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι η αναγωγική διαδικασία έχει προχωρήσει πλήρως, καθώς οι μεταγενέστεροι σύνδεσμοι προέκυψαν μέσω της έμμεσης διαδικασίας, με δημιουργία τήγματος χυτοσιδήρου (πλήρης αναγωγή) και στην συνέχεια απομάκρυνση του άνθρακα σε οξειδωτικές συνθήκες. Παρόλα αυτά η δημιουργία τήγματος χυτοσιδήρου λαμβάνει χώρα στην θερμοκρασιακή περιοχή των 1200 °C, θερμοκρασία στην οποία και η σκουριά βρίσκεται σε ρευστή μορφή, με συνέπεια μικρές ποσότητες να εγκλωβίζονται στο μέταλλο, οι οποίες δεν απομακρύνονται πλήρως κατά την διαδικασία εξευγενισμού.

Η παρουσία σφαιροποιημένων εγκλεισμάτων πλούσιων σε θείο οφείλονται, είτε στην παρουσία του τελευταίου στο σιδηρομέταλλευμα, ή στο χρησιμοποιούμενο καύσιμο, το

οποίο δεν είναι πλέον ξυλάνθρακας (αρχαία εποχή), αλλά γαιάνθρακας ή κωκ. Το στοιχείο αυτό είναι δυνατόν να δημιουργήσει τόσο προβλήματα κατά την διαμόρφωση όσο και αντίστοιχα διάβρωσης στο τελικό προϊόν. Η παρουσία θείου στο αναγωγικό μέσο έχει ως αποτέλεσμα την προσβολή του ρευστού μετάλλου και την δημιουργία θειούχου σιδήρου (FeS), ο οποίος εντοπίζεται κυρίως στα περατωτικά άκρα των κόκκων. Η παρουσία FeS στο τήγμα του Pig Iron, στο πρώτο στάδιο της έμμεσης διαδικασίας, αύξανε το ιξώδες του τετηγμένου χυτοσιδήρου, γεγονός το οποίο προκαλούσε προβλήματα ροής-διαχείρισης του χάλυβα. Επίσης προκαλούνταν προβλήματα και κατά την διαδικασία εξυγενισμού και διαμόρφωσης. Ο θειούχος σίδηρος παρουσιάζει χαμηλό σημείο τήξεως (960 °C), δεν απομακρύνεται πλήρως από το τήγμα και στις υψηλές θερμοκρασίες της διαμόρφωσης με έλαση ή με σφυρηλάτηση (1100 °C) τήκεται, με αποτέλεσμα οι κόκκοι να ολισθαίνουν μεταξύ τους και να οδηγούν σε προβλήματα ρηγματώσεων του χάλυβα. Για το λόγο αυτό στα χαλυβουργεία του 19 αιώνα για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων επιλέγονταν ως λύση η προσθήκη μαγγανίου (Mn), το οποίο δεσμευόταν με το θείο εκλεκτικά δημιουργώντας ενώσεις MnS, ή μεικτές θειούχες ενώσεις σιδήρου μαγγανίου. Τα εν λόγω σουλφίδια σε σχέση με το αντίστοιχο του σιδήρου ήταν ελαφρύτερα από το τήγμα και μπορούσαν να διαχωριστούν και να εγκλωβιστούν στην σκουριά. Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης, μέσω της οποίας εντοπίστηκε η παρουσία εγκλεισμάτων σουλφιδίων πλούσιων σε μαγγάνιο και σίδηρο σε όλη την επιφάνεια των μεταλλικών συνδέσμων.

Τέλος, και στις τρεις περιπτώσεις στα όρια των κόκκων του φερρίτη ανιχνεύονται αποικίες λεπτόκοκκου περλίτη αλλά και βελονοειδής σεμεντίτης (Fe₃C). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, όταν το ποσοστό του άνθρακα βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, δεν ανιχνεύεται μόνο περλιτικός (εναλλαγή πλακιδίων φερρίτη και σεμεντίτη), αλλά και βελονοειδείς μορφολογίες σεμεντίτη, ο οποίος παραμένει στα όρια των κόκκων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A. ΒΙΒΛΙΑ

1. Forbes R.J. 1964 “Studies in ancient technology”, Netherlands.
2. Tylecote R.F., 1987. “The early history of metallurgy in Europe”, Longman, London.
3. R.F. Tylecote, A History of Metallurgy, 1976, London
4. K.R. MAXWELL-HYSLOP and H.W.M. Hodges: Iraq, 1966
5. M.A. FRANCE-LANORD: RHS 19633
6. SIR F. PETRIE: ‘Naukratis, Pt.’ 1866, Third Memoir, London, Egypt Exploration Fund
7. R. PLEINER: ‘Ironworking in ancient Greece’, 1969, Prague, National Technical Museum
8. Τσάιμου Κ.Γ., Αρχαιογνωσία των Μετάλλων, Αρχαία Μεταλλευτική και Μεταλλουργική Τεχνική, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 1997
9. Τσάιμου Κ.Γ. Κατεργασίες των Μετάλλων στην Αρχαιότητα, Αθήνα 1999
10. Χαϊδεμενόπουλος, Γρηγόρης Ν. Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου και Χάλυβα, Εκδόσεις Τζιόλα2007
11. CORROSION ENGINEERING – MARS G. FONTANA, McGraw-Hill Publications (1987)

B. Ηλεκτρονική διεύθυνση

1. Υπουργείο Πολιτισμού http://odysseus.culture.gr/h/3/gh351.jsp?obj_id=2384