



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών

Εργαστήριο Φυσικοχημείας

**Διερεύνηση της ηλεκτροχημικής διάβρωσης και
αποκραμάτωσης των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων
χαλκού – Μελέτες περιπτώσεων, εργαστηριακές δοκιμές
διάβρωσης και καθαρισμού**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Όλγα Γ. Παπαδοπούλου

Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ, MEng

Επιβλέπουσα: Παναγιώτα Βασιλείου, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2023



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS

School of Chemical Engineering

Department of Materials Science and Engineering

Laboratory of Physical Chemistry

**Investigation on the electrochemical corrosion and dealloying of
archaeometallurgical copper alloys – Case studies, corrosion and
cleaning laboratory tests**

DOCTORAL THESIS

Olga G. Papadopoulou

Chemical Engineer (NTUA), MEng

Under the supervision of: Panayota Vassiliou, Professor Emeritus

ATHENS 2023

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Παναγιώτα Βασιλείου, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα), ΣΧΜ

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ, ΣΧΜ

Κωνσταντίνος Δέρβος, Διατελ. Καθηγητής ΕΜΠ, ΣΗΜΜΥ

Αντώνης Καραντώνης, Καθηγητής ΕΜΠ, ΣΧΜ

Αστέριος Μπακόλας, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ, ΣΧΜ

Δήμητρα Δημοστίκαλη, Διατελ. Καθηγήτρια ΕΜΠ, ΣΧΜ

Δημήτριος Μανωλάκος, Καθηγητής ΕΜΠ, ΣΜΜ

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

Αφιερώνεται στη μνήμη του πατέρα μου Γιώργου
και της γιαγιάς μου Αφροδίτης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή εμπίπτει σε ένα διεπιστημονικό πεδίο που εμπλέκει τις επιστήμες της Διάβρωσης, της Αρχαιομετρίας αλλά και της Συντήρησης των Μετάλλων Πολιτιστικής Κληρονομιάς και αξιοποίησε το θεωρητικό υπόβαθρο και τις πειραματικές τεχνικές της Μεταλλουργίας, της Επιστήμης των Υλικών, της Ηλεκτροχημείας και της Ενόργανης Αναλυτικής Χημείας. Τα αρχαιομεταλλουργικά κράματα – μεταξύ αυτών και τα αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού – διαθέτουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ως προς τη χημική σύσταση και τη μικροδομή τους σε σχέση με τα βιομηχανικά κράματα. Οι ιδιαιτερότητες αυτές και οι σχετικές ιδιότητες προκύπτουν από τις τεχνολογίες παραγωγής και κατεργασιών σε διάφορες ιστορικές περιόδους και γεωγραφικές τοποθεσίες του αρχαίου κόσμου. Είναι γνωστό πως τα κράματα Cu-Sn (μπρούντζοι) και Cu-Zn (ορείχαλκοι) είναι επιρρεπή στην αποχάλκωση και αποψευδαργύρωση - φαινόμενα αποκραμάτωσης που αποτελούν ειδικές μορφές γαλβανικής διάβρωσης. Οι μηχανισμοί αποχάλκωσης έχουν μελετηθεί εκτενώς σε αρχαίους μπρούντζους και οι μηχανισμοί αποψευδαργύρωσης σε βιομηχανικούς ορείχαλκους από πολλούς ερευνητές, χωρίς ωστόσο να έχει επιχειρηθεί έως τώρα η συστηματική αποτύπωσή τους σε ακατέργαστα χυτά αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού.

Το **Γενικό Θεωρητικό Μέρος** περιλαμβάνει βιβλιογραφική επισκόπηση που εστιάζει σε τρεις ενότητες: (i) την αρχαιομεταλλουργική τεχνολογία του χαλκού και των κραμάτων του και τις ιδιότητές τους (ii) τις βασικές αρχές ηλεκτροχημείας και το γενικό θεωρητικό υπόβαθρο της ηλεκτροχημικής διάβρωσης, (iii) την ηλεκτροχημική διάβρωση και τα φαινόμενα αποκραμάτωσης αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων. Το **Γενικό Πειραματικό Μέρος** περιέχει βιβλιογραφικά στοιχεία για τις συνήθεις πειραματικές μεθόδους αρχαιομετρικών ερευνών και έργων συντήρησης σε μεταλλικά υλικά με βάση τις ιδιαιτερότητες της θεματικής περιοχής και παρουσιάζει το σχεδιασμό, τη γενική πειραματική μεθοδολογία και τη διάρθρωση της διατριβής. Επιπλέον, περιγράφονται οι αρχές των μεθόδων, οι εργαστηριακές διατάξεις και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της έρευνας. Ο κύριος κορμός της διατριβής διαρθρώνεται από πέντε αυτοτελή πειραματικά κεφάλαια.

Στο πρώτο πειραματικό κεφάλαιο παρουσιάζονται «**Μελέτες περιπτώσεων μακροχρόνιας διάβρωσης στο έδαφος αρχαιολογικών μπρούντζινων και ορειχάλκινων τεχνουργημάτων**». Τα τέσσερα τυφλά δείγματα που εξετάστηκαν παραχωρήθηκαν από συνεργαζόμενη ερευνητική ομάδα στο Πολυτεχνείο του Τορίνο και προέρχονται από αντικείμενα Ρωμαϊκής περιόδου που βρέθηκαν σε τοποθεσίες στην Ιταλία (στις όχθες του ποταμού Τίβερη στη Ρώμη και στον αρχαιολογικό χώρο της Θάρρου, στις δυτικές ακτές Σαρδηνίας). Επιχειρήθηκε η αναγνώριση της χρηστικής λειτουργίας, η κατά προσέγγιση περιοδολόγηση και η ανασύσταση της μεταλλουργικής τεχνολογίας παραγωγής τους. Η διερεύνηση εστίασε κυρίως στην ανασύσταση του ιστορικού διάβρωσης. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε έναν συνδυασμό καταστρεπτικών και μη καταστρεπτικών τεχνικών που αποσκοπούσε στη χαρτογράφηση (i) των σωζόμενων μεταλλικών πυρήνων για την άντληση πληροφοριών σχετικά με τη σύσταση και τη μικροδομή τους (ii) των πολυστρωματικών φυσικών πατίνων και των τοπικών μοτίβων διάβρωσης. Ο χαρακτηρισμός συμπληρώθηκε με δεδομένα χημικών αναλύσεων των εδαφών από τις τοποθεσίες ανασκαφής και από αρχαιολογικά βιβλιογραφικά δεδομένα. Η αρχική τεκμηρίωση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω μακρο-φωτογράφισης, καταγραφής μαζών και διαστασιολόγησης. Η επιφανειακή χημική ανάλυση των πατίνων έγινε με αναλύσεις φασματομετρίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) σε μικροδείγματα σκόνης και στις περιπτώσεις των επίπεδων δειγμάτων με φθορισμό ακτίνων X (XRF), περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης συζευγμένη με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS). Οι τεχνικές που αξιοποιήθηκαν για τη χημική εξέταση των μεταλλικών υποστρωμάτων ήταν οι στοιχειακές αναλύσεις XRF και EDS, η μεταλλογραφική εξέταση έγινε με χρωματική χημική προσβολή και οπτική μικροσκοπία (OM). Ο μεταλλουργικός χαρακτηρισμός συμπληρώθηκε με μικροσκληρομετρήσεις κατά Vickers. Από τη συσχέτιση των διαγνωστικών μετρήσεων με βιβλιογραφικές πηγές, τα τέσσερα δείγματα αποδόθηκαν σε: (i) ένα ορειχάλκινο νόμισμα -με σύσταση 84.4%Cu, 12.7.%Zn, 2.2% Pb, 0.7%Fe- και περίοδο κατασκευής μεταξύ 23-120 μ.Χ, (ii) μία ορειχάλκινη (82.7%Cu, 17.3%Zn) λαβή εργαλείου χειρός, η κατασκευή του οποίου τοποθετείται μεταξύ 1^{ου} -2^{ου} μ.Χ. αιώνα, (iii) ένα χάλκινο δισκόσχημο σκεύος ή εργαλείο με συχνή χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες, (iv) μία λαβή (ή διακοσμητικό στοιχείο) σκεύους από

ακατέργαστο χυτό μολυβδούχο μπρούντζο πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε Pb (50.4%Cu, 43.2% Pb, 5.3.%Sn και 1.2%Fe), ασαφούς χρονολόγησης. Από τον ενδελεχή μακρο- και μικροσκοπικό χαρακτηρισμό των τομών των δειγμάτων με συνδυασμό αναλυτικών τεχνικών (OM, XRF, SEM-EDS, OM, XRD, Raman, FTIR) αναδείχθηκαν οι παράλληλα εξελισσόμενοι μηχανισμοί της αποψευδαργύρωσης και της αποχάλκωσης στους ορείχαλκους, καθώς και οι διαδικασίες ορυκτοποίησης των εξωτερικών στρωμάτων διάβρωσης όλων των δειγμάτων με την απόθεση πυριτικών και ασβεστιτικών ιζημάτων και ενσωμάτωση κρυστάλλων υλικών του εδάφους (χαλαζία, ασβεστίτης, άστριοι). Επίσης τα τοπικά μοτίβα προσβολής και αποκραμάτωσης που παρατηρήθηκαν ακόμη και σε περιοχές του ίδιου αντικειμένου συσχετίστηκαν με μεταβολές στο μικροπεριβάλλον διάβρωσης αλλά και με ενδογενή χαρακτηριστικά των αντικειμένων. Από τις συστηματικές αναλύσεις SEM-EDS επί της στρωματογραφίας των πατίνων στους δύο α -ορείχαλκους διαπιστώθηκε ότι: Κατά το αρχικό στάδιο της ηλεκτροχημικής προσβολής συντελείται έντονη ή ολική αποψευδαργυροποίηση, ενώ σε μεταγενέστερο στάδιο ο σχηματισμός και μετασχηματισμός των στρωμάτων διάβρωσης προωθείται κατά κύριο λόγο από το μηχανισμό της αποχάλκωσης. Στον ορείχαλκο με το υψηλότερο ποσοστό Zn παρατηρήθηκε έντονη περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική προσβολή, χαρακτηριστική περίπτωση διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (SCC). Στο χάλκινο αντικείμενο εντοπίστηκε επίσης περικρυσταλλική προσβολή των κόκκων και άλλες ασυνήθιστες δομές διάβρωσης, οι οποίες σε συνδυασμό με τα συστατικά που εντοπίστηκαν εντός εσοχών (C, O, N, P, Fe, S, Ca, Si) αποδόθηκαν σε μικροβιακή προσβολή (MIC) του μετάλλου. Ο μολυβδούχος μπρούντζος αποκάλυψε έναν συνδυασμό τυπικών και άτυπων μοτίβων απόθεσης στρωμάτων διάβρωσης: συσσώρευση ομοιόμορφων στρωμάτων, εισχώρηση διαβρωτικών στοιχείων στο κράμα μέσω σύντομων διαδρομών και επιλεκτική διάβρωση της φάσης μολύβδου στην κύρια μάζα του κράματος. Μεταξύ των σπάνια αναφερθέντων στην επιστημονική βιβλιογραφία προϊόντων διάβρωσης Cu, Zn και Pb που ανιχνεύτηκαν από αναλύσεις FTIR και μικροσκοπία Raman στα εξωτερικά στρώματα των πατίνων των τεσσάρων δειγμάτων συγκαταλέγονται υδροξυ-φωσφορικές και υδροξυ-ανθρακικές ενώσεις του χαλκού, μικτές υδροξυ-ανθρακικές ενώσεις Cu-Zn και υδροξυ-φωσφορικές ενώσεις μολύβδου.

Τα επόμενα τέσσερα πειραματικά κεφάλαια χρησιμοποίησαν τρία χυτά αρχαιομεταλλουργικά κράματα αναφοράς, που έχουν παραχθεί με αρχαιομεταλλουργικές πρακτικές. Τα τρία κράματα αναφοράς είναι δύο τριμερείς μπρούντζοι (Cu-Sn-Pb και Cu-Pb-Sn) και ένας τετραμερής ορείχαλκος (Cu-Zn-Sn-Pb), με % κατά βάρος ονομαστική σύσταση 92.3Cu-7.5 Sn- 0.2 Pb, 88.0 Cu-8.0 Pb- 4.0 Sn και 82.5 Cu,-14.0Zn-3.0 Sn- 0.5 Pb, αντίστοιχα.

Στα πλαίσια του «**Μεταλλογραφικού χαρακτηρισμού χυτών κραμάτων Cu παρασκευασμένων με αρχαιομεταλλουργικές πρακτικές**» χρησιμοποιήθηκαν κυρίως μικροσκοπίες και μεταλλογραφικές τεχνικές και δευτερευόντως φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης με ακτίνες X. Στα πλαίσια γενικών αναλύσεων των επιφανειών, έγινε ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων μέσω αναλύσεων XRD και ημι-ποσοτικός χημικός προσδιορισμός της σύστασης με XRF. Οι μεταλλογραφίες πραγματοποιήθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός σε λειασμένες και στιλβωμένες επιφάνειες και τομές, μετά από χρωματική χημική προσβολή με αντιδραστήρια τύπου Klemm και ακολούθησαν μικροσκοπιομετρήσεις κατά Vickers. Αποτυπώθηκαν οι φάσεις (κυρίαρχη φάση στον μπρούντζο και τον μολυβδούχο μπρούντζο η α -(Cu-Sn) και η α -(Cu-Zn-Sn) στον ορείχαλκο, μη αναμίξιμη φάση Pb και στα τρία κράματα) και τα ελαττώματα των χυτών (όπως μικρο-διακενώσεις και ρωγμές λόγω συρρίκνωσης, πόροι, μη μεταλλικά εγκλείσματα). Επιπλέον, οι επιμέρους ζώνες της μικροδομής χαρτογραφήθηκαν με στοχευμένες τοπικές αναλύσεις SEM-EDS. Πιστοποιήθηκε η ανομοιογένεια ως προς τη σύσταση και τη μικροδομή των ακατέργαστων χυτών κραμάτων τόσο στη μικροκλίμακα (δενδριτικός διαφορισμός με βαθμίδες συγκέντρωσης) όσο και μακροσκοπικά (ακτινικός μακροδιαφορισμός και διαχωρισμός λόγω βαρύτητας).

Το κεφάλαιο «**Ηλεκτροχημική διάβρωση και φαινόμενα αποκραμάτωσης χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu σε υδατικά διαλύματα NaCl και συνθετικούς ηλεκτρολύτες**» περιλαμβάνει επιμέρους ενότητες ηλεκτροχημικών πειραμάτων, μέσω των οποίων απαντήθηκαν συγκεκριμένα ερωτήματα εργασίας. Αυτό κατέστη εφικτό με το συνδυασμό κατάλληλων ποτενσιοδυναμικών ηλεκτροχημικών τεχνικών (που εξετάζουν την αρχική ηλεκτροχημική προσβολή, είτε την έντονη ανοδική διάλυση) και ex situ χαρακτηρισμού με μικροσκοπία και φασματοσκοπικές χημικές αναλύσεις. Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα NaCl και μία σειρά υγρών συνθετικών ηλεκτρολυτών που αντιπροσωπεύουν διαβρωτικά

περιβάλλοντα όπως το θαλασσίνο νερό, η παράκτια αστική ατμόσφαιρα, τα παραθαλάσσια εδάφη και τα λιπασμένα εδάφη αγροτικών περιοχών.

Μία σειρά πιλοτικών πειραμάτων στόχευσε στην κατανόηση της προδιάθεσης των τριών χυτών κραμάτων ως προς τη διάβρωση και την ανοδική διάλυση σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες και τον καθορισμό των παραμέτρων και των βέλτιστων συνθηκών διεξαγωγής συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών δοκιμών. Σημαντικά ζητήματα που μελετήθηκαν ήταν: η φύση των ανοδικών και καθοδικών ηλεκτροχημικών δράσεων σε συστήματα διαλυμάτων NaCl και των χαρακτηριστικών της ηλεκτροχημικής προσβολής που προκαλούνται από τη μικροδομή των χυτών, η αντιπροσωπευτικότητα ενός συνθετικού υγρού ηλεκτρολύτη χρώματος ως προς το αντίστοιχο διαβρεγμένο χρώμα για τη χρήση σε εργαστηριακά πειράματα κ.ά.

Η επίδραση των κραματικών στοιχείων (Sn, Zn και Pb), καθώς και της συγκέντρωσης χλωριόντων και του pH των διαλυμάτων NaCl στη συνολική ηλεκτροχημική συμπεριφορά των τριών κραμάτων αναφοράς μελετήθηκε με: καταγραφές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP) διάρκειας 1 ώρας, μετρήσεις ανοδικής πόλωσης, μετρήσεις κυκλικής πόλωσης και δοκιμές βελονισμών. Η επίδραση των κραματικών στοιχείων και της συγκέντρωσης χλωριόντων μελετήθηκε σε συστήματα NaCl (μοριακών συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L) για τον χαλκό και τα τρία κράματα. Η συνολική ηλεκτροχημική συμπεριφορά και οι ηλεκτροχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν από τις ανοδικές καμπύλες αποτιμήθηκαν συγκριτικά και σε σχέση με τον καθαρό χαλκό. Τα πειράματα κυκλικής πόλωσης στις συγκεντρώσεις 0.01 και 0.1 mol/L υπό πέντε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, έδωσαν πρόσθετα στοιχεία για την ηλεκτροχημική προσβολή των κραμάτων. Με βάση τα χαρακτηριστικά των πειραματικών καμπυλών, συζητήθηκε η επίδραση της αύξησης του ρυθμού σάρωσης στη θέση των ανοδικών και καθοδικών κορυφών, στα επίπεδα πυκνότητας ρεύματος και την προδιάθεση εκδήλωσης βελονισμών. Σε όλες συνθήκες, διαφάνηκε η τάση του καθαρού χαλκού για ανάπτυξη βελονισμών. Σε [Cl]⁻=0.1 mol/L ωστόσο, φαίνεται να ευνοείται ο σχηματισμός πιο σταθερών ενώσεων Cu. Τα τρία αρχαιομεταλλουργικά κράματα αναφοράς παρουσίασαν μεγάλη αντοχή στη δημιουργία βελονισμών στη συγκεκριμένη συγκέντρωση, με τον μολυβδόχο *α*-μπρούντζο να παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά. Στη χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων και τα τρία κράματα αποδείχτηκαν πολύ περισσότερο ευπαθή στην εκδήλωση βελονισμών. Οι δοκιμές βελονισμών σε ουδέτερα και οξινισμένα διαλύματα NaCl, επιβεβαίωσαν τη γενική τάση πιο έντονης ανάπτυξης βελονισμών σε χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων (0.01 mol/L) σε όλα τα μέταλλα. Η μείωση του pH από 6.5 σε 4 αυξάνει την τάση εκδήλωσης βελονισμών κυρίως στον *α*-ορείχαλκο. Σε συγκέντρωση 0.1 mol/L και σε ουδέτερο pH, το δυναμικό έναρξης βελονισμών (E_{pit}) στα ηλεκτροχημικά συστήματα που εξετάστηκαν μετατοπίζεται σε πολύ πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά, αλλά η τάση εκδήλωσης βελονισμών ήταν σαφώς μικρότερη.

Οι διαδικασίες αποκραμάτωσης του *α*-μπρούντζου και του *α*-ορείχαλκου σε συνθήκες ανοδικής διάλυσης εντός διαλύματος 0.1 mol/L NaCl αποτυπώθηκαν με μετρήσεις ανοδικής πόλωσης (OCP+1.5 V, 0.25 mV/s) και συνακόλουθο χαρακτηρισμό της τοπογραφίας και στρωματογραφίας των προϊόντων ανοδικής διάλυσης με OM και συστηματικές αναλύσεις SEM-EDS. Με αυτή τη μεθοδολογία, εκτιμήθηκε η επίδραση του μικροδιαφορισμού στην προσβολή των επιφανειών από χλωριόντα, στην εξέλιξη της αποχάλκωσης στον *α*-μπρούντζο και στην παράλληλη εξέλιξη αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης στον *α*-ορείχαλκο. Στον τριμερή *α*-μπρούντζο, οι εμπλουτισμένοι σε Cu δένδριτες λειτουργούν ως τοπικές άνοδοι και σε αυτούς παρατηρήθηκε υψηλότερος ρυθμός αποχάλκωσης. Οι διαβρωμένες διαδενδριτικές περιοχές παραμένουν εμπλουτισμένες σε Sn, συγκριτικά με τη μέση συγκέντρωση της προσβεβλημένης επιφάνειας του κράματος και τα πιο σταθερά προϊόντα διάβρωσης μειώνουν το ρυθμό διάλυσης. Ο τετραμερής *α*-ορείχαλκος υφίσταται επιλεκτική διάλυση Zn, η οποία ξεκινά από το δενδριτικό δίκτυο. Υπήρξαν ενδείξεις για την αντιστροφή της πολικότητας των μικρογαλβανικών στοιχείων σε υψηλές τιμές δυναμικού, εξαιτίας της ραγδαίας απώλειας Zn από τους *α*-δενδρίτες.

Ο χαρακτηρισμός της χημικής σύστασης, της τοπογραφίας και της στρωματογραφίας των προϊόντων διάβρωσης χυτού *α*-μπρούντζου σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες που αντιπροσωπεύουν τυπικά διαβρωτικά μέσα επιχειρήθηκε μετά από: (i) πειράματα εμβάπτισης (λίγων λεπτών έως λίγων ημερών) σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl, (ii) κύκλους πόλωσης στην ανοδική περιοχή σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl, (iii) ανοδική πόλωση (OCP+0.6 V, 1 mV/s), σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες (διαλύματα NaCl, συνθετικός ατμοσφαιρικός ηλεκτρολύτης αστικού περιβάλλοντος Αθήνας, διήθημα χρώματος παραθαλάσσιας περιοχής Πειραιά).

Τα προϊόντα της αυθόρμητης ηλεκτροχημικής διάβρωσης μετά από εμβάπτιση 72 ωρών σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl είναι: (i) Cu_2O και ίχνη CuCl για το χαλκό, (ii) $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$, ενδιάμεσες ενώσεις μετασχηματισμού προς $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ και SnO_2 για τον κασσίτερο, (iii) μίξη μη στοιχειομετρικού Cu_2O με άμορφο SnO_2 και άμορφο CuCl για τον α -μπρούντζο. Στο συμπέρασμα αυτό συντείνει ο *ex situ* χαρακτηρισμός με XRD, μικροσκοπία Raman και καθοδική ηλεκτροχημική πόλωση (OCP \rightarrow -1.5V/OCP). Ο χαρακτηρισμός του στρώματος προϊόντων ανοδικής διάλυσης που παράχθηκε σε διάλυμα 0.1 mol/L μετά από κύκλο πόλωσης στην ανοδική περιοχή ανέδειξε ένα διπλό (duplex) στρώμα, που αποτελείται από ένα συμπαγές εσωτερικό στρώμα και σε ένα πιο λεπτό εξωτερικό στρώμα με πιο ανάγλυφη εξωτερική επιφάνεια. Στο εμπλουτισμένο σε Sn εσωτερικό στρώμα αποδίδεται η αυξημένη πρόσφυση, η μείωση του ρυθμού διάλυσης του ίδιου του στρώματος αλλά και του μεταλλικού υποστρώματος αλλά η μείωση της τάση ανάπτυξης βελονισμών. Ο χαρακτηρισμός της εσωτερικής επιφάνειας των πατίνων που αποκολλήθηκαν μετά την ανοδική διάλυση στα τρία συνθετικά χλωριούχα διαβρωτικά μέσα (θαλασσινό νερό, φιλτραρισμένος ηλεκτρολύτης εδάφους, ατμοσφαιρικός ηλεκτρολύτης) οδήγησε στα εξής ευρήματα: Η διαβρωτική προσβολή δοκιμών ξεκινάει από την εμπλουτισμένη σε Cu περιφέρεια του χυτού και εξελίσσεται προς το κέντρο, εξαιτίας του ακτινικού μακρο-διαφορισμού. Επιπλέον, η διαφορική χημική σύσταση της δενδριτικής μικροδομής (μικροδιαφορισμός) εντός των κόκκων, προκαλεί τη δράση τοπικών μικρο-γαλβανικών στοιχείων, στα οποία ευνοείται ο σχηματισμός διαφορετικών προϊόντων διάβρωσης και καταγράφονται διαφορετικοί ρυθμοί αποκραμάτωσης. Τα κύρια συστατικών των στρωμάτων ανοδικής διάλυσης σε αυτά τα συστήματα ήταν οι ενώσεις $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ και $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Η επίδραση της λίπανσης του χώματος αγροτικών περιοχών (με ανόργανα λιπάσματα τύπου N-P-K) στο ρυθμό διάβρωσης και στην ανοδική διάλυση του μολυβδούχου α -μπρούντζου προσεγγίστηκε με δοκιμές Tafel, μετρήσεις ανοδικής πόλωσης (OCP + 0.6V) σε φιλτραρισμένους ηλεκτρολύτες εδάφους Θεσσαλίας και σε υδατικά διαλύματα δύο τύπων N-P-K λιπασμάτων (συγκεντρώσεων 0.2, 1, 5, 10 % w/w). Τα υδατικά διαλύματα λιπασμάτων με τον υψηλότερο λόγο N/P και N/S οδήγησαν σε ταχύτερη ηλεκτροχημική προσβολή και στον σχηματισμό νιτρικών και φωσφορικών προϊόντων διάβρωσης σε όλη την επιφάνεια του κράματος, με συνέπεια τη μείωση του ρυθμού διάβρωσης σε χαμηλές τιμές δυναμικού. Η προσθήκη λιπασμάτων στο έδαφος αυξάνει τη διαβρωτικότητα του υγρού ηλεκτρολύτη σε δυναμικά κοντά στην περιοχή του OCP, αλλά είναι δυνατό να οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και στην αύξηση της αντίστασης πόλωσης (R_p) του μολυβδούχου α -μπρούντζου σε υψηλά ανοδικά δυναμικά.

Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου «**Χημική σύνθεση τεχνητών προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με την ‘ασθένεια του μπρούντζου’**» διερευνήθηκαν τα προϊόντα οξειδοαναγωγικών δράσεων που αποτίθενται στις επιφάνειες των κραμάτων σε συμπυκνωμένους χλωριούχους ηλεκτρολύτες με υψηλές συγκεντρώσεις κατιόντων χαλκού. Οι χημικά προσβεβλημένες επιφάνειες που παράχθηκαν με εμβάπτιση σε διαλύματα CuCl_2 (συγκεντρώσεων 0.05, 0.1, 0.5 και 1 mol/L και για χρόνους παραμονής 24 και 72 h) χαρακτηρίστηκαν με μεθόδους δονητικής φασματοσκοπίας (FTIR, Raman). Η συγκέντρωση χλωριόντων και το pH του διαλύματος CuCl_2 δεν φάνηκε να επηρεάζει τη φύση των προϊόντων χημικής διάβρωσης χαλκού και κασσιτέρου, μόνο τις ποσότητες των αποτιθέμενων χημικών ειδών. Τα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν χλωρίδια Cu(I) και Sn(II) (κυρίως CuCl και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Επίσης, δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικά πρωτόκολλα επιταχυνόμενης διάβρωσης δύο σταδίων για την παραγωγή πάτινας κυπρίτη (Cu_2O) σε επιφάνειες χαλκού και πάτινας υδροξυχλωριδίων του χαλκού ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) στις επιφάνειες δοκιμών χαλκού και των τριών χυτών κραμάτων αναφοράς. Το δεύτερο εξ αυτών χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή προδιαβρωμένων δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν στα εργαστηριακά πειράματα καθαρισμού. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των συνθετικών πατίνων πραγματοποιήθηκε με συνδυασμό μικροσκοπίας και ενόργανων τεχνικών χημικής ανάλυσης (XRD, SEM-EDS, XPS, TGA, FTIR, Raman), ώστε να πιστοποιηθεί ότι είναι αντιπροσωπευτικά ως προς τα προϊόντα της «ασθένειας του μπρούντζου» και να μελετηθεί η φύση των προϊόντων διάβρωσης των λοιπών κραματικών στοιχείων Sn, Zn και Pb.

Στο κεφάλαιο «**Δοκιμές καθαρισμού επιφανειών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu με χλωριούχες πάτινες – Διερεύνηση δυνατοτήτων και περιορισμών εφαρμογής τεχνικών πλάσματος και λέιζερ**» παρουσιάζονται μικρές σειρές πειραμάτων που διεξήχθησαν σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Φυσικής Πλάσματος (ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») και με την ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου

Οπτοηλεκτρονικής, Λέιζερ και Εφαρμογών τους (ΣΕΜΦΕ-ΕΜΠ). Ο καθαρισμός με τις δύο αυτές μεθόδους έχει δοκιμαστεί τις τελευταίες δεκαετίες από αρκετές επιστημονικές ομάδες εφαρμόζοντας διαφορετικές παραλλαγές διατάξεων και πειραματικών συνθηκών σε δοκίμια αλλά και μουσειακά μεταλλικά αντικείμενα από διάφορα μέταλλα και κράματα

Η επεξεργασία δοκιμίων των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς με τεχνητές πάτινες $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ σε ατμόσφαιρα πλάσματος εκκένωσης αίγλης H_2 : (i) οδήγησε σε μη αποδεκτά αισθητικά αποτελέσματα ως προς το τελικό χρώμα της πάτινας, (ii) ήταν εν μέρει αποτελεσματική στην απομάκρυνση των χλωριόντων και (iii) τελικά κρίθηκε επιβλαβής, καθώς υπό αναγωγικές συνθήκες τα υδροξυχλωρίδια του Cu(II) ανάγονται σε CuCl , παράλληλα με την πλήρη αναγωγή σε μεταλλικό Cu , ενεργοποιώντας ξανά την επιφάνεια και καθιστώντας τη επιρρεπή στη συνέχιση του κυκλικού φαινομένου της «ασθένειας του μπρούντζου». Τα δεδομένα αυτά προέκυψαν από την αξιολόγηση πειραμάτων διάρκειας λίγων ωρών σε θερμοκρασία 200°C και πίεση 0.9 Torr , αλλά και ολιγόλεπτων πειραμάτων χαμηλής θερμοκρασιών (80°C) σε ατμόσφαιρα υδρογόνου και ακολούθως σε ατμοσφαιρικό αέρα. Η παρακολούθηση των φυσικοχημικών μεταβολών πραγματοποιήθηκε με μακροφωτογράφιση, OM, αναλύσεις XRD και SEM-EDS. Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν προτείνεται για εφαρμογές σε επιφάνειες μπρούντζου και ορείχαλκου με ενεργή «ασθένεια του μπρούντζου» και συνιστάται η μελλοντική διερεύνηση του συνδυασμού αναγωγικής και ακολούθως ήπιας οξειδωτικής ατμόσφαιρας. Οι δοκιμές με παλμικό λέιζερ Nd:YAG τύπου Q-switched (nanosecond) ακτινοβολίας 1064 nm πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες τεχνητές χλωριούχες πάτινες $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ σε υποστρώματα α -ορείχαλκου και μολυβδούχου α -μπρούντζου, δοκιμάζοντας διαφορετικές τιμές ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας και αριθμό παλμών διάρκειας 6 ns και λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες του εκάστοτε μεταλλικού υποστρώματος. Η παρακολούθηση των φυσικών και χημικών μεταβολών στις διαβρωμένες επιφάνειες πριν και μετά από κάθε στάδιο τοπικών/σημειακών επεμβάσεων γινόταν με μακρο-φωτογραφική τεκμηρίωση και μικροσκοπική εξέταση (OM, SEM) σε συνδυασμό με στοιχειακές αναλύσεις EDS. Ικανοποιητικός βαθμός αφαίρεσης χλωριόντων και οι ηπιότερες θερμικές και χημικές μεταβολές στο μέταλλο που δεν θίγουν τη δενδριτική μικροδομή επιτεύχθηκαν για τον α -ορείχαλκο σε 1.5 J/cm^2 , ενώ για τον μολυβδόχο μπρούντζο η εφαρμογή 0.2 J/cm^2 κατέληξε σε μερικώς αποδεκτά αποτελέσματα. Ωστόσο, σε υψηλές μεγεθύνσεις πιστοποιήθηκαν επιπτώσεις όπως η τοπική τήξη του κράματος. Επιφανειακές αναλύσεις XPS, σε ενδεικτικές καθαρισμένες επιφάνειες του μολυβδούχου μπρούντζου, εντόπισαν χημικά είδη Cu^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , υποδεικνύοντας έντονη χημική ενεργοποίηση λόγω φαινομένων παραγωγής πλάσματος και sputtering που οδηγούν στην επικάλυψη σωματιδίων Pb . Τα λεπτά φιλμ άνδρων και ένυδρων ενώσεων PbCO_3 , που ταυτοποιήθηκαν, θεωρούνται συνέπεια της χημικής ρόφησης CO_2 και O_2 από τις επικαθίσεις Pb . Η συσσώρευση των ενώσεων αυτών ενισχύθηκε κατά την έκθεση σε συνθήκες $100\%\text{ RH}$. Στη σειρά πειραμάτων με δοκίμια α -ορείχαλκου προδιαβρωμένα με πρωτόκολλο ημι-επιταχυνόμενης διάβρωσης στο έδαφος, οι πιο σκληρές και συμπαγείς χερσογενείς κρούστες επέβαλαν την εφαρμογή πιο υψηλών τιμών πυκνότητας ενέργειας της δέσμης λέιζερ και μεγαλύτερο αριθμό παλμών. Τα αποτελέσματα έδειξαν απουσία εκλεκτικότητας και ελέγχου στην απομάκρυνση επιμέρους στρωμάτων διάβρωσης, ενώ δεν κατέστη εφικτή η αφαίρεση των ανεπιθύμητων κρουστών χωρίς φαινόμενα θερμικών αλλοιώσεων του μεταλλικού υποστρώματος (αμαύρωση και τήξη σε μακρο- και μικρο-κλίμακα αντίστοιχα). Για εφαρμογές σε επιφάνειες με πρόσμιξη κραματικών στοιχείων χαμηλού σημείου τήξης συστήνεται ο σχεδιασμός διάταξης με ενσωματωμένο σύστημα ψύξης των αντικειμένων. Σε κάθε περίπτωση, η μέθοδος δεν ενδείκνυται για τον καθαρισμό μολυβδούχων μπρούντζων.

Η καινοτομία της διατριβής έγκειται: (i) Στην αποτύπωση -για πρώτη φορά- μηχανισμών αποψευδαργύρωσης σε αρχαιομεταλλουργικό α -ορείχαλκο. (ii) Στην περιγραφή αρχικών σταδίων αποχάλκωσης και αποψευδαργύρωσης σε ακατέργαστα χυτά αρχαιομεταλλουργικά κράματα Cu με μακρο- και μικρο-διαφορισμό σε χλωριούχα διαλύματα. (iii) Στα νέα δεδομένα σχετικά με το είδος των προϊόντων διάβρωσης Sn του α -μπρούντζου που αναπτύσσονται σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες, (iv) Στην τεκμηρίωση θερμικών βλαβών και επιφανειακών χημικών μεταβολών σε μολυβδόχο α -μπρούντζο και α -ορείχαλκο στη μικρο-κλίμακα, μετά τον καθαρισμό με παλμικό λέιζερ Nd:YAG (1064 nm , παλμοί της τάξης των λίγων nanosecond).

ABSTRACT

The current dissertation was undertaken in an interdisciplinary field, which involves Corrosion Science, Archaeometry and Cultural Heritage Metals Conservation, in the framework of which both the theoretical background and experimental techniques of Materials Science, Electrochemistry and Instrumental Analytical Chemistry were employed. The archaeometallurgical alloys, and archaeometallurgical copper alloys in particular, are characterized by unique chemical and microstructural features compared to typical industrial alloys. These special characteristics and the relevant alloy properties are attributed to the production and metalworking technologies available in particular historical periods and geographic locations of the ancient world. It is a scientific fact that Cu-Sn alloys (bronzes) και Cu-Zn alloys (brasses) are prone to decuprification and dezincification – dealloying phenomena that represent specific forms of galvanic corrosion. The decuprification mechanisms are well established and studied in ancient bronzes, while dezincification mechanisms have been the subject of many studies on industrial brasses. However, these dealloying mechanisms have never been described in detail in the case of as-cast archaeometallurgical Cu alloys.

The **General Theoretical Background** includes a literature review focused on three sections: (i) the archaeometallurgical technology of copper and Cu alloys production and their properties (ii) the basic principles of electrochemistry and the general background of electrochemical corrosion, (iii) the electrochemical corrosion and dealloying phenomena observed in bronzes and brasses. The **General Experimental Part** includes bibliographic references on typical experimental methods employed in archaeometric studies and metals conservation projects, tailored to meet the particular needs and constraints of this scientific area. The dissertation design, general experimental methodology and structure is presented and all methods principles, laboratory installations and equipment used were described. The main part of the dissertation is comprised of five independent experimental chapters.

In the first experimental chapter entitled ‘**Case studies of longterm soil corrosion of bronze and brass artefacts**’, four blank samples collected from Roman period objects – provided by a collaborating research group from Politecnico di Torino (Italy) – were examined. The original objects have been excavated from two locations in Italy: Tiber riverbanks and the archaeological site of Tharros in the west coast of Sardinia. The recognition of the objects utility, the approximate dating and the reconstruction of their archaeometallurgical production technology was attempted. The investigation was mainly focused on the reconstruction of the corrosion history of these objects and for this purpose adapted a methodology (a combination of destructive and non-destructive analytical techniques) aiming to map: (i) the intact metal cores in order to acquire information on the chemical composition and microstructure (ii) the multi-layered natural patinas and local corrosion patterns. Chemical analyses of soil samples from the excavation sites, as well as available bibliographic archaeological data were also employed to achieve a complete characterization. The initial sample documentation involved macro-photography, weight and dimensions measurements. The patinas surface chemical analysis was conducted by Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) in powder micro-samples and in the case of flat samples with X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The elemental chemical analyses of the metal substrates were performed by XRF and EDS, the metallographic examination was conducted by optical microscopy (OM) after colour etching. The metallurgical characterization was completed by Vickers microhardness testing. The correlation of diagnostic data with literature sources led to the attribution of the four samples to: (i) a brass coin -of chemical composition 84.4%Cu, 12.7.%Zn, 2.2% Pb, 0.7%Fe- manufactured between 23-120 A.D., (ii) a brass (82.7%Cu, 17.3%Zn) handle of a handheld tool, the manufacture of which can be assumed between 1st -2nd century A.D., (iii) a copper disk-shaped utensil or tool frequently used at high temperatures, (iv) an as-cast curved handle (or ornamental element) made of highly leaded bronze 5(0.4%Cu, 43.2% Pb, 5.3.%Sn and 1.2%Fe), of ambiguous dating. The detailed macroscopic and microscopic characterization of the sample cross-sections by a combination of analytical techniques (OM, XRF, SEM-EDS, OM, XRD, Raman, FTIR) revealed: the development of synchronous dezincification and decuprification processes on the two brasses, fossilization processes of the external corrosion layers of all samples that lead to the deposition of silicate and calcareous sediments and the incorporation of soil material

crystals (quartz, calcite, feldspars). Moreover, the observed local corrosion attack and dealloying patterns were correlated with changes of the corrosion micro-environment and with the internal features of the objects. The systematic SEM-EDS examination of the patina stratigraphy on the two α -brasses επί της στρωματογραφίας pointed out the following facts: During the initial stage of electrochemical attack an intense or complete dezincification takes place, while the long-term corrosion layer formation and transformation is mainly promoted by the decuprification mechanism. The brass containing higher Zn content exhibited intense intergranular and transgranular attack, a typical case of stress corrosion cracking (SCC). On the copper object the intergranular corrosion of metal grains was also reported along with a variety of non-typical corrosion structures. These findings combined with the elements detected in crevices (C, O, N, P, Fe, S, Ca, Si) were attributed to microbiologically induced corrosion (MIC). The cross-section of the corroded leaded bronze revealed a combination of typical and non-typical deposition of corrosion layers: accumulation of uniform layers, diffusion of corrosive species into the alloy matrix through short paths and selective corrosion of Pb phase inside the bulk alloy. Among the main Cu, Zn and Pb corrosion products detected on the external corrosion layers of the four samples by FTIR and Raman microscopy - rarely reported in the scientific literature – were Cu hydroxy-phosphate and hydroxy-carbonate compounds, mixed Cu-Zn hydroxy-carbonates, Pb hydroxy-phosphates.

The following experimental chapters utilized specimens from three reference archaeometallurgical copper castings, produced with processes simulating archaeometallurgical practices. The three reference alloys were two ternary bronzes (Cu-Sn-Pb and Cu-Pb-Sn) and a quaternary brass (Cu-Zn-Sn-Pb), with % weight nominal composition 92.3Cu-7.5 Sn- 0.2 Pb, 88.0 Cu-8.0 Pb- 4.0 Sn and 82.5 Cu,-14.0Zn-3.0 Sn- 0.5 Pb, respectively. In the framework of **‘Metallographic characterization of copper alloy castings produced by archaeometallurgical practices’** standard microscopic and metallographic techniques, as well as X ray spectroscopic methods were used. The general chemical analyses of the metal substrates employed XRD for the identification of crystalline phases and XRF for the semi-quantitative determination of the chemical composition. The metallographic study of the ground and polished surfaces and cross-sections was conducted with reflected light OM, after colour etching with Klemm reagents. Afterwards, Vickers microhardness testing was also performed. The alloy phases (predominant α -(Cu-Sn) phase in bronzes and α -(Cu-Zn-Sn) phase in brass, immiscible Pb phase in all three alloys), as well as the casting defects (such as hot-tearing and crack evolution due to shrinkage, pores, non-metallic inclusions) were clearly depicted. The distinct microstructure zones were mapped by local SEM-EDS analyses. The compositional and microstructural inhomogeneity of the as-cast alloys was testified both in the micro-scale (cored dendritic structures) and in the macro-scale (radial macro-segregation and gravity segregation).

The chapter **‘Electrochemical corrosion and dealloying phenomena of archaeometallurgical Cu alloys in aqueous NaCl solutions and synthetic electrolytes’** includes multiple sections addressing different research questions via suitable potentiodynamic electrochemical techniques (approaching the initial electrochemical attack or the intense anodic dissolution) and ex situ characterization using microscopies and spectroscopic analyses. For the purposes of these experiments a series of aqueous NaCl solutions and other synthetic liquid electrolytes – representing corrosive environments such as seawater, coastal urban atmosphere, coastal soil and fertilized soil of agricultural areas - were produced.

A series of pilot experiments aimed in the understanding of the tendency of the three alloys towards corrosion and anodic dissolution in chloride electrolytes and in the determination of test parameters and optimal experimental conditions for the setup of particular tests. The nature of anodic and cathodic electrochemical reactions in NaCl solution systems and the corrosion attack local patterns resulting from the casting microstructure, the representativeness of synthetic liquid soil electrolytes compared to wetted soil for the use in laboratory test etc., were some of the important issues that were investigated.

The effect of the alloying elements (Sn, Zn and Pb), as well as the chloride concentration and the pH of the NaCl media in the overall electrochemical behavior of the three alloys was studied by: 1 h open circuit potential (OCP) recordings, anodic polarization measurements, cyclic polarization measurements and pitting tests. The effect of alloying elements and chloride concentration was studied in NaCl systems (molarities 0.01, 0.06, 0.1, 0.6 mol/L) for Cu and the three alloys. The overall electrochemical behavior and the parameters determined by

the anodic curves were comparatively assessed and in respect to pure copper. The cyclic curves in 0.01 and 0.1 mol/L solutions by applying five different sweep rates, provided with additional data on the electrochemical profile of the alloys. Based on the characteristics of the experimental curves, the influence of the scan rate increase on the position of the anodic and cathodic peaks, the current density levels and the tendency towards pitting was discussed. At all conditions, copper exhibited a clear tendency towards pitting. However, at $[Cl]=0.1$ mol/L the formation of more stable Cu compounds is favored. Higher resistance towards pitting was reported for the three archaeometallurgical alloys at the particular concentration, with the leaded α -bronze exhibiting the best performance. At low chloride concentrations, the three alloys were more vulnerable to pitting evolution. Pitting test in neutral and acidified NaCl solutions, confirmed the general trend of more intense pitting at 0.01 mol/L for all tested metals. The pH decrease from 6.5 to 4 increases the pitting tendency, especially for α -brass. At 0.1 mol/L and neutral pH, the pitting potential (E_{pit}) of the examined systems shifts towards more negative potentials, but the pitting tendency is much lower.

The dealloying processes of α -bronze and α -brass under anodic dissolution conditions in 0.1 mol/L NaCl were approached by anodic polarization tests (OCP+1.5 V, 0.25 mV/s) and subsequent characterization of the topography and stratigraphy of anodic dissolution products by OM and systematic SEM-EDS analyses. Through this setup, the influence of micro-segregation to the surface chloride attack, the development of decuprification of α -bronze and the simultaneous development of dezincification and decuprification of α -brass was assessed. The Cu-enriched dendrites of α -bronze act as local anodes and exhibited a higher decuprification rate. The corroded interdendritic areas remain enriched in Sn compared to the average composition of the attacked surface and the more stable corrosion products decrease their dissolution rate. The quaternary α -brass undergoes selective Zn dissolution, which initiates form the dendritic network. The elemental mapping also indicated a polarity reversal of the local galvanic cells at high anodic potentials, due to rapid Zn dissolution from the α -dendrites.

The characterization of chemical composition, topography and stratigraphy of α -bronze casting corrosion products in chloride electrolytes, -representing typical corrosive media- was attempted after: (i) immersion tests (with duration between few hours and few days) in 0.6 mol/L NaCl solution, (ii) cyclic polarization in the anodic domain in 0.1 mol/L NaCl solution, (iii) anodic polarization (OCP+0.6 V, 1 mV/s) in chloride electrolytes (NaCl solutions, Athens urban atmosphere synthetic electrolyte, Piraeus coastal soil electrolyte). The spontaneous electrochemical corrosion products formed after the 72 h immersion 0.6 mol/L NaCl are: (i) Cu_2O and CuCl traces for copper, (ii) $Sn_{21}Cl_{16}(OH)_{14}O_6$, intermediate transformation products to $Sn_3O_2(OH)_2$ and SnO_2 for tin, (iii) a mixture of non-stoichiometric Cu_2O with amorphous SnO_2 and amorphous CuCl for α -bronze. The ex situ characterization via XRD, Raman microscopy and cathodic electrochemical polarization (OCP \rightarrow -1.5V/OCP) points to this conclusion. The characterization of anodic dissolution layer produced in 0.1 mol/L solution, after a cyclic sweep in the anodic domain highlighted a duplex layer consisting of a compact inner layer and a thinner outer layer characterized by a granular external surface. The increased adhesion, the decreased dissolution rate of the corrosion layer as well as the metal substrate and the decreased pitting tendency are attributed to the Sn-enriched inner layer. The characterization of the detached patina internal surface after the anodic dissolution in three synthetic chloride media (seawater, soil filtrate, atmospheric electrolyte) led to the following findings: The corrosive attack initiates from the Cu-enriched edge of the casting towards the center, due to radial macro-segregation. Moreover, the cored dendritic structure in the grains is responsible for the action of local micro-galvanic cells, corresponding to the formation of different corrosion products and variable dealloying rates. The main chemical species of the anodic dissolution products are $Cu_2(OH)_3Cl$ and $Cu_2(OH)_2CO_3$ compounds.

The influence of inorganic N-P-K fertilizers addition to the corrosion rate and anodic dissolution of leaded α -bronze in soil from agricultural area was approached by Tafel tests, anodic polarization measurements (OCP + 0.6V) Thessaly soil filtrates and in aqueous solutions of two types of N-P-K fertilizers (0.2, 1, 5, 10 % w/w). The fertilizer aqueous solutions with higher N/P and N/S ratios were related to faster electrochemical attack and to the formation of nitrate and phosphate corrosion products at the alloy surface, leading to the decrease of corrosion rate at higher potential domains. The addition of fertilizers increases the corrosivity of the soil

electrolyte at potentials near OCP but could potentially result in the decrease of the corrosion current density and in the increase of polarization resistance (R_p) of leaded α -bronze at high anodic potentials.

In the first part of the chapter entitled '**Chemical synthesis of artificial corrosion products related to bronze disease**' the study of the redox reactions and of the deposited products on alloy surfaces in condensed electrolytes with high Cu cation concentrations was attempted. The chemically attacked surfaces produced by the immersion in CuCl_2 solutions (molarities 0.05, 0.1, 0.5 and 1 mol/L, immersions periods of 24 and 72 h) were characterized by vibrational spectroscopy methods (FTIR, Raman). The chloride concentration and pH of the CuCl_2 did not affect the nature of Cu and Sn corrosion species, but only the quantity of the deposited compounds. The main compounds detected were Cu(I) and Sn(II) chlorides (mainly CuCl and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In the second part, two different accelerated corrosion protocols (two step procedures) were applied for the production of cuprite (Cu_2O) patinas on copper surfaces and Cu(II) hydroxychlorides ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) on copper and the three reference alloy surfaces. The specimens produced by the second protocol were employed for cleaning laboratory tests. The physicochemical characterization of the synthetic patinas was conducted by microscopy and instrumental chemical analyses (XRD, SEM-EDS, XPS, TGA, FTIR, Raman), in order to testify that the artificial products were representative of 'bronze disease' compounds and also study the nature of Sn, Zn and Pb compounds.

In the chapter entitled '**Cleaning tests of chloride patinas on archaeometallurgical Cu alloy surfaces – Investigation of possibilities and limitations in the application of plasma and laser techniques**' small experimental series undertaken with the collaboration of the research groups from the Laboratory of Plasma Physics (NCSR 'Demokritos') and the Laboratory of Optoelectronics, Lasers and their Applications (School of Applied Mathematics and Physical Sciences-NTUA) are presented. Cleaning procedures using these two methods have been tested by several scientific groups during the last decades, by applying variations of experimental setups and experimental conditions on both coupons and metallic museum objects made of various metals and alloys.

The treatment of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ patinas of the three reference alloys in atmosphere of hydrogen (H_2) glow discharge plasma: (i) led to unacceptable aesthetic results concerning the final patina coloration, (ii) was partly effective in removing chlorides and (iii) was finally considered harmful because the Cu(II) hydroxychlorides transformation to CuCl (along with metallic Cu) under reducing conditions, reactivates the surfaces rendering the object vulnerable to the cyclic phenomenon of 'bronze disease'. These data were acquired by the evaluation of few hour exposure at a discharge of 200 ° C temperature and 0.9 Torr pressure, as well as low temperature experiments (80°C) conducted with H_2 and subsequently with atmospheric air. The monitoring of the physicochemical changes was achieved by macrophotography, OM, XRD and SEM-EDS analyses. This procedure is not recommended for the treatment of bronze and brass surfaces with active 'bronze disease'. Future trials investigating the exposure in a reducing and subsequently in mild oxidative atmosphere is encouraged. The cleaning tests with laser ablation using a Q-switched nanosecond Nd:YAG laser (beam of 1064 nm, pulse duration 6ns) were performed on the same artificial $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ patinas formed on α -brass and leaded α -bronze. Different fluence values and number of 6 ns pulses were tested taking into consideration the specific properties of the two alloys. The monitoring of the physical and chemical changes on the corroded surfaces before and after the local interventions was conducted by macro-photographic documentation and microscopic examination (OM, SEM) combined by elemental EDS analyses. For α -brass satisfactory chloride removal levels and milder thermal and chemical side effects were achieved at a fluence of 1.5 J/cm², while for leaded bronze the ablation with 0.2 J/cm² led to partly acceptable results. However, at high magnifications, damages such as local alloy melting were reported. The XPS surface analyses on representative cleaned regions detected Cu^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} chemical species, the presence of which indicates an intense chemical activation due to plasma production and sputtering phenomena resulting Pb particles deposition. The thin films of anhydrous and hydrated PbCO_3 compounds which were identified are attributed to the chemisorption of CO_2 and O_2 by the Pb deposited particles. The accumulation of these products was enhanced during exposure in 100% RH. For the experimental series employing α -brass specimens - pre-corroded via a semi-accelerated corrosion protocol in soil – higher fluence values of the laser beam and multiple pulses were considered necessary, in order to achieve the ablation of compact and hard encrustations. The results indicated the lack of selectivity

and control regarding the removal of particular corrosion layers, while the ablation of unwanted crusts was not possible without thermal side effects on the metal substrate (blackening and melting at the macro- and micro-scale respectively). For applications of laser ablation on alloys containing low melting point elements, the design of a setup incorporating a cooling stage for the metal objects is recommended. In any case, this method is considered unsuitable for cleaning treatments on leaded bronzes.

The innovation of this dissertation is: (i) The documentation for the first time of dezincification mechanisms in archaeometallurgical α -brass. (ii) The description of the initial stages of decuprification and dezincification mechanisms in as-cast archaeometallurgical Cu alloys with macro- and micro-segregation features in chloride media. (iii) The new data regarding the nature of Sn corrosion products evolved in α -bronzes exposed in chloride electrolytes. (iv) The micro-scale documentation of thermal damages and surface chemical changes in leaded α -bronze and α -brass, after laser ablation with Q-switched nanosecond Nd:YAG laser (1064 nm).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	6
1.1 Η Αρχαιομεταλλουργική Τεχνολογία του Χαλκού και των κραμάτων του και οι ιδιότητές τους μέσα από την Σύγχρονη Αρχαιολογική & Αρχαιομετρική Έρευνα	6
1.2 Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας, Χημείας Στερεής Κατάστασης & Γενικό Θεωρητικό Υπόβαθρο Ηλεκτροχημικής Διάβρωσης	48
1.3 Ηλεκτροχημική διάβρωση και φαινόμενα αποκραμάτωσης αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΓΕΝΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	139
2.1 Πειραματικές Μέθοδοι Αρχαιομετρικών Ερευνών & Έργων Συντήρησης σε Μεταλλικά Υλικά (Εργαστηριακές & In-situ στο πεδίο)- Ιδιαιτερότητες της θεματικής περιοχής	139
2.2 Διάρθρωση Πειραματικών Ενοτήτων Διατριβής & Γενική Μεθοδολογία	146
2.3 Γενικό Πειραματικό Μέρος – Τεχνικές/ Διατάξεις/ Όργανα & Πειραματικές Συνθήκες	150
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - Μελέτες περιπτώσεων (case studies) μακροχρόνιας διάβρωσης στο έδαφος αρχαιολογικών μπρούντζινων και ορειχάλκινων τεχνουργημάτων	185
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - Μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός χυτών κραμάτων Cu παρασκευασμένων με αρχαιομεταλλουργικές πρακτικές	258
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - Ηλεκτροχημική διάβρωση και φαινόμενα αποκραμάτωσης χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu σε υδατικά διαλύματα NaCl και συνθετικούς ηλεκτρολύτες	283
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Χημική σύνθεση τεχνητών προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με την «ασθένεια του μπρούντζου»	421
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - Δοκιμές καθαρισμού επιφανειών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu με χλωριούχες πάτινες – Διερεύνηση δυνατοτήτων και περιορισμών εφαρμογής τεχνικών πλάσματος και laser	471
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	511
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	522

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στην παρούσα διατριβή παρουσιάζεται ένα μέρος της ερευνητικής εργασίας μου στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών (Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ), συνολικής διάρκειας δώδεκα ετών. Αυτή αρθρώθηκε σε παράλληλες πειραματικές δραστηριότητες που εμπίπτουν στις θεματικές της διάβρωσης, του καθαρισμού και της προστασίας μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς, με εξειδίκευση στα αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού. Η έρευνα αποτέλεσε – από επιστημονικής σκοπιάς- την συνέχιση και εμπάθυνση πτυχών του έργου που παράχθηκε από το ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα EFESTUS-Tailored strategies for the conservation and restoration of archaeological value Cu-based artefacts from Mediterranean countries (2003-2005). Για τις ανάγκες των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς, μικρο-δείγματα αρχαιολογικού υλικού και φυσικοχημικά δεδομένα εδαφών που παρασκευάστηκαν, συλλέχθηκαν και προσδιορίστηκαν αντίστοιχα στα πλαίσια του συγκεκριμένου προγράμματος.

Πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω είδη πειραμάτων:

- (i) Μελέτες περιπτώσεων τεσσάρων δειγμάτων από αρχαιολογικά αντικείμενα ρωμαϊκής περιόδου που έχουν υποστεί μακροχρόνια φυσική διάβρωση στο έδαφος
- (ii) Ηλεκτροχημικά πειράματα με τεχνικές υγρής ηλεκτροχημείας για την μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και της ανοδικής διάλυσης των κραμάτων αναφοράς
- (iii) Πειράματα επιταχυνόμενης διάβρωσης για τη σύνθεση τεχνητών προϊόντων διάβρωσης που συνδέονται με την «ασθένεια του μπρούντζου» στις επιφάνειες των κραμάτων αναφοράς
- (iv) Δοκιμές και αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με πλάσμα ραδιοσυχνότητας εκκένωσης αίγλης υδρογόνου και παλμικό nanosecond laser Nd:YAG (Q-switched, 1064 nm) σε τεχνητά χλωριούχα στρώματα διάβρωσης που έχουν παραχθεί με χημικά πρωτόκολλα και πρωτόκολλα ημι-επιταχυνόμενης διάβρωσης στο έδαφος

Στον αρχικό σχεδιασμό της διατριβής περιλαμβάνονταν επίσης:

- (v) Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός διαβρωμένων χαλκών και μολύβδινων νομισμάτων από ιδιωτικές συλλογές, η εξέταση της αυθεντικότητά τους, η αξιολόγηση προηγούμενων επεμβάσεων καθαρισμού και δοκιμών καθαρισμού με συνδυασμό υγρού μηχανικού καθαρισμού και χημικού καθαρισμού υποβοηθούμενου με υπερήχους.
- (vi) Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και η μελέτη των ιδιοτήτων πολυμερών επικαλυπτικών – συμβατικών και σύνθετων – και η αξιολόγηση της αντιδιαβρωτικής τους προστασίας σε μεταλλικά υποστρώματα όπως ο ορείχαλκος, το αλουμίνιο κατά την έκθεση σε υγρή ατμόσφαιρα και σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες. Λόγω του πολύ μεγάλου συνολικού πειραματικού όγκου, τα κεφάλαια αυτά δεν συμπεριλήφθηκαν στη διατριβή. Σχετικά αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί σε διεθνή συνέδρια και επιστημονικά περιοδικά.

Σκοπός & Ερωτήματα Εργασίας

Ο αρχικός σχεδιασμός της διατριβής ήταν εστιασμένος στη σύνθεση τεχνητών στρωμάτων διάβρωσης σε αρχαιομεταλλουργικά κράματα αναφοράς και σε εργαστηριακές δοκιμές καθαρισμού με χημικά διαλύματα, πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου και laser. Ως τελικός στόχος είχε τεθεί η δοκιμαστική εφαρμογή σε διαβρωμένες επιφάνειες νομισμάτων ή άλλων δειγμάτων. Ωστόσο, τα νέα ερωτήματα και οι προβληματισμοί που προέκυψαν από την πορεία των πειραμάτων ήταν ίσως σημαντικότερα από τα αρχικά αποτελέσματα. Ζητήματα όπως η αντιπροσωπευτικότητα των τεχνητών πατίνων σε σχέση με τα στρώματα μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης, η δυσκολία χαρακτηρισμού των προϊόντων διάβρωσης κασσιτέρου λόγω περιορισμένης βιβλιογραφίας μέχρι πολύ πρόσφατα, η πολυπλοκότητα των ηλεκτροχημικών και χημικών φαινομένων εξαιτίας της μικροδομής και της ανομοιογενούς σύστασης των χυτών κραμάτων αλλά και ζητήματα που άπτονται της ηθικής της συντήρησης αναδείχθηκαν ως κυρίαρχα.

Ως σκοπός της έρευνας τέθηκε:

- I. η κατανόηση του ρόλου της μικροδομής και των κραματικών στοιχείων των ακατέργαστων χυτών α-μπρούντζων και α-ορείχαλκων στην ηλεκτροχημική προσβολή των επιφανειών τους σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες.
- II. η μελέτη της μακροχρόνιας εξέλιξης των μηχανισμών φυσικής διάβρωσης και μεταλλικής διάλυσης στο έδαφος σε αυθεντικά αρχαιολογικά αντικείμενα.
- III. η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας μεθόδων ξηρού καθαρισμού με πλάσμα υδρογόνου και ακτινοβολία laser ως προς την απομάκρυνση ενώσεων που σχετίζονται με την «ασθένεια του μπρούντζου» από επιφάνειες μολυβδούχου α-μπρούντζου και α-ορείχαλκου και μία πιο συνολική αποτίμηση των μεθόδων υψηλών και πολύ υψηλών θερμοκρασιών.

Η εξέλιξη της πειραματικής δουλειάς και η μελέτη της νεότερης βιβλιογραφίας διαμόρφωσαν εν καιρώ τα ακόλουθα, πιο εξειδικευμένα ερωτήματα εργασίας:

1. Ποια δεδομένα μπορούν να αντληθούν για τους μηχανισμούς μακροχρόνιας διάβρωσης από μελέτες περιπτώσεων αρχαιολογικών αντικειμένων και με ποιο τρόπο η ανασύσταση του ιστορικού διάβρωσης μπορεί να συνεισφέρει στις αρχαιομετρικές έρευνες;
2. Ποια είναι η χημική σύσταση, οι φυσικοχημικές ιδιότητες και ο ρόλος των άμορφων ενώσεων του κασσιτέρου στην ηλεκτροχημική διάβρωση των μπρούντζων σε μικρή και μεγάλη χρονική κλίμακα;
3. Ποια η επίδραση των βασικών κραματικών στοιχείων αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων στην ηλεκτροχημική προσβολή και την ανάπτυξη βελονισμών σε περιβάλλοντα με χλωριόντα (υποθαλάσσια, εδάφη και ατμόσφαιρες παράκτιων περιοχών);
4. Πώς εκκινούν οι διαδικασίες αποκραμάτωσης σε χυτά αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού με έντονα φαινόμενα διαφορισμού; Τι μεσολαβεί μεταξύ της αρχικής ηλεκτροχημικής προσβολής και της διαστρωμάτωσης ορυκτοποιημένων προϊόντων μετά από σχεδόν δύο χιλιετίες έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον;
5. Με ποιο τρόπο επηρεάζει η μικροδομή των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων τη διάβρωση και τα αποτελέσματα καθαρισμού/ σταθεροποίησής τους;
6. Ποια η χρησιμότητα των εργαστηριακών πρωτοκόλλων για τη δημιουργία τεχνητών πατίνων στους μπρούντζους και τι είδους δεδομένα μπορούν να αξιοποιηθούν για την ερμηνεία της μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού; Ποιες άλλες μεθοδολογίες μπορούν να ενταχθούν στο γενικό πλαίσιο των αρχαιομετρικών ερευνών και της έρευνας στο πεδίο του καθαρισμού και συντήρησης αρχαίων και ιστορικών μετάλλων;
7. Ποιες από τις νεότερες μεθόδους καθαρισμού που βρίσκονται υπό δοκιμή τις τελευταίες δεκαετίες - έκθεση σε πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου και παλμικά laser- είναι κατάλληλες για την απομάκρυνση χλωριούχων ενώσεων από επιφάνειες με «ασθένεια του μπρούντζου» σε αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού; Με ποια κριτήρια μπορεί να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα και η καταλληλότητα των συγκεκριμένων μεθόδων; Ποια τα όρια και οι περιορισμοί που προκύπτουν από τις εφαρμογές;

Καινοτομία

Η καινοτομία της έρευνας συνίσταται:

- ❖ Στην αποτύπωση -για πρώτη φορά- μηχανισμών αποψευδαργύρωσης σε αρχαιομεταλλουργικό α-ορείχαλκο και στην παρουσίαση πρωτότυπων αποτελεσμάτων για ασυνήθιστες δομές και προϊόντα διάβρωσης στα πλαίσια της μελέτης πολύ σπάνιων περιπτώσεων φυσικής διάβρωσης ρωμαϊκών αντικειμένων σε έδαφος υψηλής περιεκτικότητας σε φωσφορικά ιόντα.

- ❖ Στην περιγραφή -για πρώτη φορά- των αρχικών σταδίων των μηχανισμών αποχάλκωσης και αποψευδαργύρωσης σε χυτούς αρχαιομεταλλουργικούς α-μπρούντζους και α-ορείχαλκουσε έντονα φαινόμενα διαφορισμού σε χλωριούχα διαλύματα.
- ❖ Στα νέα δεδομένα σχετικά με τη χημική σύσταση και τη δομή των προϊόντων διάβρωσης Sn του α-μπρούντζου που αναπτύσσονται σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες κατά την αρχική ηλεκτροχημική προσβολή αλλά και υπό συνθήκες έντονης ανοδικής διάλυσης.
- ❖ Στην τεκμηρίωση θερμικών βλαβών και επιφανειακών χημικών μεταβολών σε μολυβδούχο α-μπρούντζο και α-ορείχαλκο στη μικρο-κλίμακα, μετά τον καθαρισμό με παλμικό λέιζερ Nd:YAG (1064 nm, παλμοί της τάξης των λίγων nanosecond).

Η γενικότερη συνεισφορά της διατριβής περιλαμβάνει:

- ❖ Τον εμπλουτισμό της βιβλιογραφίας της θεματικής περιοχής με δεδομένα χημικού χαρακτήρισμού προϊόντων διάβρωσης Cu, Sn, Zn και Pb που έχουν παραχθεί ηλεκτροχημικά είτε μέσω επιταχυνόμενης χημικής προσβολής σε μία σειρά συστημάτων κραμάτων χαλκού – χλωριούχων διαλυμάτων.
- ❖ Την παραγωγή και τον πλήρη χαρακτηρισμό με πλήθος αναλυτικών μεθόδων, αντιπροσωπευτικών προϊόντων τεχνητής «ασθένειας του μπρούντζου» σε αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού.
- ❖ Τις διεπιστημονικές προσεγγίσεις – σε επίπεδο αξιοποίησης διαγνωστικών τεχνικών και σχεδιασμού εργαστηριακών πειραμάτων – που προτείνονται για την ουσιαστική ενσωμάτωση και σύνθεση των εργαλείων της επιστήμης της διάβρωσης και της μεταλλουργίας στις αρχαιομετρικές έρευνες και στην πρακτική της συντήρησης των μεταλλικών υλικών.

Απόδοση επιστημονικής ορολογίας & συμβάσεις

Η απόδοση εξειδικευμένων όρων της επιστημονικής περιοχής στην ελληνική γλώσσα συνοδεύεται από τους αντίστοιχους αγγλικούς όρους. Στις περιπτώσεις που υιοθετείται διαφορετική απόδοση από την κυρίαρχη στην ελληνική βιβλιογραφία, γίνεται ειδική επισήμανση.

Σε όλη την έκταση του κειμένου και στα γραφήματα, ως δεκαδικό σύμβολο (υποδιαστολή) χρησιμοποιείται η τελεία (.) κατά το αγγλοσαξονικό σύστημα και όχι το κόμμα (,) – προτεινόμενος τρόπος γραφής κατά ISO στα κείμενα των ευρωπαϊκών χωρών. Η επιλογή αυτή έγινε για να εξασφαλίζεται εναρμόνιση και άμεση σύγκριση με τη μορφή των αριθμών στην διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα, Ομότιμη Καθηγήτρια Παναγιώτα Βασιλείου, για τη πολυετή συνεργασία μας και για τον κοινό βίο μας στο εργαστήριο. Ιδιαίτερα δε, για την εμπιστοσύνη και για την παραχώρηση απόλυτης ελευθερίας να διαχειριστώ αυτοδύναμα την κατεύθυνση και το περιεχόμενο της διατριβής μου. Ήταν ένα σπάνιο δώρο και ταυτόχρονα η πιο απαιτητική πρόκληση προς έναν νέο ερευνητή. Επίσης δεν ξεχνώ ότι μέσα σε αυτά τα χρόνια της απασχόλησής μου στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας, παράλληλα με τη διεξαγωγή της έρευνάς μου, μου έδωσε την ευκαιρία να αποκτήσω σημαντική διδακτική, επιστημονική και συγγραφική εμπειρία σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών που σχετίζονται με τη Διάβρωση και την Προστασία Μετάλλων και να συγκεντρώσω πολύτιμα εφόδια από τη συμμετοχή μου: στο επικουρικό έργο της ΣΧΜ και της ΣΗΜΜΥ, σε διεθνή και εγχώρια συνέδρια, στην συγγραφή και την κρίση άρθρων για επιστημονικά περιοδικά, στη συγγραφή ερευνητικών προτάσεων και στην παροχή υπηρεσιών του εργαστηρίου προς φορείς του δημόσιου και ιδιωτικού τομέα.

Είμαι ευγνώμων στο Ίδρυμα για την χρηματοδότηση της έρευνάς μου, καθώς ως ΥΔ υπήρξα υπότροφος ΕΛΚΕ ΕΜΠ κατά την τετραετία 2011-2015. Η ομαλή συνέχιση των πειραμάτων μου και η καθημερινή μου παρουσία στο ΕΜΠ δεν θα ήταν εφικτή χωρίς αυτή την αρωγή.

Ωστόσο, η διατριβή μου θα ήταν αδύνατο να ωριμάσει και να ολοκληρωθεί με όρους ποιότητας χωρίς την πολυετή και αδιάκοπη ηθική και οικονομική υποστήριξη της οικογένειάς μου. Μέσα στα τελευταία έξι χρόνια πραγματοποιήθηκε ο επανασχεδιασμός και η ολοκλήρωση της πειραματικής μου δουλειάς, η συγγραφή του κειμένου της διατριβής και νέων δημοσιεύσεων. Οι καρποί αυτής της προσπάθειας αφιερώνονται στη μνήμη του πατέρα μου Γιώργου και της γιαγιάς μου Αφροδίτης, δύο ακούραστων, περήφανων, ευφυών και γενναιόδωρων ανθρώπων, που εξακολουθούν να φωτίζουν το δρόμο μου.

Πολλές ευχαριστίες απευθύνονται προς τους συναδέλφους ΥΔ από το εργαστήριο – Μ. Δελαγραμμάτικα, Ε. Γεωργιά, Χ. Τιτάκη και Γ. Παπαλάμπρη– με τους οποίους μοιραστήκαμε σημαντικές στιγμές της ζωής μας, γνώσεις και αλληλεγγύη. Εξίσου θετικές αναμνήσεις έχω και από τη συνεργασία μου με τους/τις πολυάριθμους/ες φοιτητές/ριες στα πλαίσια της εκπόνησης των διπλωματικών και μεταπτυχιακών τους εργασιών. Ευχαριστώ την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Δρ. J. Novakovic για την καθοδήγησή της κατά τον πρώτο χρόνο των πειραμάτων μου. Ιδιαίτερα θα ήθελα να αναγνωρίσω την πολύτιμη συμβολή του συναδέλφου και συνοδοιπόρου μου τα τελευταία χρόνια Μιχάλη Δελαγραμμάτικα, ο οποίος με στήριξε πολύπλευρα και με συντρόφευσε σε πολλά από τα χρονοβόρα πειράματά μου. Οι επιστημονικές συζητήσεις σε κρίσιμες καμπές της έρευνάς μου, η παραχώρηση φωτογραφικού εξοπλισμού αλλά και αρκετές ιδέες του κατά το σχεδιασμό πειραμάτων κυριολεκτικά αναβάθμισαν πολλές πτυχές αυτής της δουλειάς.

Ο κατάλογος των ανθρώπων, με τους οποίους είχα τη χαρά να συνεργαστώ ή που ενεπλάκησαν και συνέβαλλαν με κάποιο τρόπο στην παρούσα διατριβή περιλαμβάνει μέλη ΔΕΠ, ΕΔΠ, ΕΤΕΠ, ΥΔ, επιστημονικούς συνεργάτες και χειριστές οργάνων από τους Τομείς III, I και IV της Σχολής Χημικών Μηχανικών, από εργαστήρια άλλων Σχολών του ΕΜΠ (ΣΕΜΦΕ, Ηλεκτρολόγων, Μηχανολόγων, Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών), ερευνητικό προσωπικό από το ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και ερευνητικές ομάδες από το εξωτερικό. Όντας πρακτικά αδύνατο να αναφερθώ σε όλους όπως θα ήθελα σε αυτή τη σελίδα, επέλεξα να μνημονεύσω την συνεισφορά τους στο εκάστοτε κεφάλαιο.

Σε αυτό το σημείο, ειδική μνεία θα ήθελα να κάνω στους ακόλουθους ανθρώπους:

- Ευχαριστώ από καρδιάς τους καθηγητές μου και μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής Κωνσταντίνο Δέρβο και Κωνσταντίνα Κόλλια για τις συμβουλές, την ηθική υποστήριξή τους και την πρακτική βοήθειά που μου προσέφεραν όποτε τη χρειάστηκα.
- Είμαι ευγνώμων στα μέλη ΔΕΠ του Πολυτεχνείου του Τορίνο, Emma Angelini και Sabrina Grassini για την γενναιόδωρη παραχώρηση δειγμάτων από αρχαιολογικά χαλκά αντικείμενα που έχουν ανασκαφεί στην Ιταλία και δεδομένων από τα πεπραγμένα του ερευνητικού προγράμματος EFESTUS.
- Με συγκίνηση θυμάμαι τις σύντομες αλλά ουσιαστικές επιστημονικές συζητήσεις μου με την εκλιπούσα Venice Gouda, πολύπειρη επιστήμονα διάβρωσης από το Εθνικό Κέντρο Ερευνών της Αιγύπτου (Κάιρο) και αφιερώνω στη μνήμη της το Κεφάλαιο 5, στο οποίο εν αγνοία της είχε καθοριστική συμβολή.
- Ευχαριστώ για την σύντομη πειραματική συνεργασία αλλά πολυετή επιστημονική επικοινωνία τους Ερευνητές στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» Δρ. Ιωάννη Μπασιάκο και Δρ. Ελένη Φιλιππάκη.
- Ομοίως τον Ομότιμο Καθηγητή Αλέξανδρο Σεραφετινίδη και τη Δρ. Λιάνα Δρακάκη για την ευγένεια και την εγκαρδιότητα κατά το διάστημα των πειραματικών δοκιμών στο εργαστήριο τους (Εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής, Λέξηρ και Εφαρμογών τους/Τομέας Φυσικής- ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ).
- Πολλές ευχαριστίες στα μέλη ΕΔΠ Δρ. Πέτρο Σχοινά, Δρ. Παναγιώτη Παπανδρέοπουλο, Δρ. Νίκο Παναγιώτου και Δρ. Βίκυ Δρίτσα που ως χειριστές του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης του Οριζοντίου Εργαστηρίου της ΣΧΜ πέρασαν, επί χρόνια, ατελείωτες ώρες μετρήσεων μαζί μου σε πολύπλοκα δείγματα.

- Θερμές ευχαριστίες στα μέλη ΕΔΙΠ του Τομέα Ι, Δρ. Μπέτυ Τσακανίκα, για την εκπαίδευση στον χειρισμό του φασματόμετρου FTIR και στην επεξεργασία των φασμάτων και Δρ. Πηνελόπη Γύφτου, για τη διεξαγωγή των μετρήσεων με μικροσκοπία Raman. Η συμβολή τους στο χαρακτηρισμό πλήθους δειγμάτων μου ήταν κάτι παραπάνω από καταλυτική.
- Τις ευχαριστίες μου επίσης στα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για την συνολική ενασχόλησή τους και τη συμβολή τους με σχόλια και διορθώσεις επί του κειμένου.

Τέλος, εύχομαι σε όλους/όλες τις συναδέλφους ΥΔ με τους/τις οποίους/ες συμπορευτήκαμε τα προηγούμενα χρόνια στο Σύλλογο Μεταπτυχιακών Σπουδαστών ΕΜΠ καλή σταδιοδρομία όπου κι αν εργάζονται - σε πανεπιστήμια, ερευνητικά κέντρα ή στη βιομηχανία - στην Ελλάδα ή το εξωτερικό και ελπιδοφόρους συλλογικούς αγώνες για αξιοπρεπείς συνθήκες εργασίας των ερευνητών/ ερευνητριών και για προσανατολισμό των κεντρικών ερευνητικών πολιτικών και σχεδιασμών στις ανάγκες της κοινωνίας και στην προστασία του περιβάλλοντος.

Όλγα Γ. Παπαδοπούλου
Απρίλιος 2023

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Η Αρχαιομεταλλουργική Τεχνολογία του Χαλκού και των κραμάτων του και οι ιδιότητές τους μέσα από την Σύγχρονη Αρχαιολογική & Αρχαιομετρική Έρευνα

Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή γίνεται μία επισκόπηση της χαλκούργιας και της χαλκοπλαστικής στους αρχαίους χρόνους μέσα από αρχαιολογικές βιβλιογραφικές πηγές και διεπιστημονικές αρχαιομετρικές μελέτες. Δίνεται έμφαση στην τεχνολογία και τεχνογνωσία διαφόρων περιόδων και πολιτισμών και περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά της μικροδομής των αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων -και κατ' επέκταση και οι αποκτώμενες ιδιότητες τους- ως συνάρτηση συγκεκριμένων τεχνικών παραγωγής και κατεργασιών. Τέλος παρουσιάζονται η εξέλιξη της αρχαιομετρικής έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες ως προ δύο βασικούς άξονες: (α) τις ενόργανες τεχνικές ανάλυσης που επιστρατεύονται για την συλλογή πληροφοριών από αρχαιολογικά ευρήματα σχετικά με τις πρώτες ύλες και την τεχνολογία της χαλκούργιας και το πολιτισμικό πλαίσιο άσκησής της (κοινωνική δομή και λειτουργίες, οικονομική δραστηριότητα, πρότυπα και επιρροές στην τέχνη). (β) τις πειραματικές μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για τη μελέτη συγκεκριμένων παραμέτρων είτε για την πλήρη ανασύσταση ή προσομοίωση των αρχαιομεταλλουργικών τεχνικών και την παραγωγή κραμάτων χαλκού με σύσταση και μικροδομή αντιπροσωπευτική με αυτή των αρχαίων κραμάτων χαλκού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

1.1 Η Αρχαιομεταλλουργική Τεχνολογία του Χαλκού και των κραμάτων του και οι ιδιότητές τους μέσα από την Σύγχρονη Αρχαιολογική & Αρχαιομετρική Έρευνα	6
Εισαγωγή.....	6
1.1.1 Ο χαλκός και τα συνήθη κραματικά στοιχεία των αρχαίων και σύγχρονων κραμάτων του - Βασικές ιδιότητες και χρήσεις	7
1.1.2 Η εξελικτική πορεία των βασικών κατηγοριών κραμάτων χαλκού στην αρχαιότητα και τα μεταλλουργικά τους χαρακτηριστικά	9
1.1.3 Γραπτές πηγές και ζητήματα ορολογίας της θεματικής περιοχής	11
1.1.4 Οι ορυκτές πηγές χαλκού και λοιπών κραματικών στοιχείων – Οι βασικοί τύποι μεταλλευμάτων.....	12
□ Χαλκός.....	12
□ Κασσίτερος	12
□ Ψευδάργυρος	12
□ Μόλυβδος	13
1.1.5 Οι βασικές τεχνολογίες εξαγωγικής πυρομεταλλουργίας, χύτευσης, μορφοποίησης και κατεργασίας των κραμάτων χαλκού στην αρχαιότητα.....	13
□ Εξαγωγική μεταλλουργία του χαλκού από μεταλλεύματα	14
□ Μέθοδοι χύτευσης χαλκού και κραμάτων	15
□ Θερμικές και Μηχανικές Κατεργασίες	18
1.1.6 Τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά και η μικροδομή των αρχαίων προ-βιομηχανικών κραμάτων χαλκού	19
□ Χύτευση - Φαινόμενα διαφορισμού κατά τη στερεοποίηση	19
□ Ιδιαιτερότητες μικροδομής με βάση τη σύσταση	20

□	Ιδιαιτερότητες μικροδομής με βάση τη μέθοδο παραγωγής και κατεργασίας	22
1.1.7	Η επίδραση της σύστασης και της μικροδομής στις τελικές ιδιότητες των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού	23
□	Η επίδραση της σύστασης.....	23
□	Η επίδραση της μικροδομής	25
1.1.8	Οι απαρχές της προϊστορικής χαλκουργίας στον Παλαιό Κόσμο	26
1.1.9	Τα κράματα χαλκού στον Ελλαδικό χώρο και την Ιταλία από τη Χαλκολιθική έως την Ρωμαϊκή Εποχή Error! Bookmark not defined.	
□	Η προέλευση των μεταλλευμάτων χαλκού και κασσιτέρου στη χαλκουργία της Μεσογείου από τη Χαλκολιθική Εποχή έως την Εποχή του Μπρούντζου	27
□	Η χαλκουργία των πολιτισμών του Ελλαδικού χώρου και της Ιταλίας από τη Χαλκολιθική έως τη Ρωμαϊκή Εποχή 28	
□	Σύντομο ιστορικό της μεταλλοτεχνίας του χαλκού και του μπρούντζου στη Μεσόγειο - Σταθμοί στον χρόνο και στο χώρο	34
□	Βασικές τεχνικές της χαλκοπλαστικής στον ελλαδικό χώρο	36
1.1.10	Σύγχρονες πρακτικές της Αρχαιομεταλλουργικής Έρευνας.....	40
□	Σύντομο ιστορικό της εξέλιξης της Αρχαιολογίας και της Αρχαιομετρίας	40
□	Το πεδίο της Αρχαιομεταλλουργίας (Διεπιστημονικές Προσεγγίσεις)	39
□	Τεκμηρίωση της μεταλλουργικής τεχνολογίας των κραμάτων χαλκού με αναλυτικές μεθόδους - Καινοτομίες & σημαντικές έρευνες	39
□	Ανασύσταση αρχαίων πρακτικών χαλκουργίας - Πειραματική Αρχαιομεταλλουργία	43
	Βιβλιογραφία.....	44

1.1.1 Ο χαλκός και τα συνήθη κραματικά στοιχεία των αρχαίων και σύγχρονων κραμάτων του - Βασικές ιδιότητες και χρήσεις

Ο χαλκός ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης και οι βασικές φυσικές και χημικές ιδιότητές του παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Είναι όλκιμο και ελατό μέταλλο, που επιτρέπει καλή κατεργασιμότητα, έχει την καλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των μετάλλων και πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Αποτελεί πρώτη ύλη για υλικά συγκολλησεων και κάθε είδους εξαρτήματα ενώσεων (όπως π.χ. βίδες) με αντοχή στη διάβρωση σε διάφορες περιβαλλοντικές και λειτουργικές συνθήκες [3].

Εξαιτίας αυτής της ευρείας γκάμας ιδιοτήτων τα προϊόντα χαλκού χρησιμοποιούνται σε πλήθος σύγχρονων εφαρμογών, σε τομείς όπως οι ηλεκτρικές εγκαταστάσεις (καλώδια, σύρματα, διακόπτες, επαφές, πλακέτες, ηλεκτρόδια, ακροδέκτες σε όλων των ειδών τα δίκτυα, τα κτίρια, τα οχήματα και τις ηλεκτρικές/ ηλεκτρονικές συσκευές), η αρχιτεκτονική και ο κλάδος των κατασκευών, τα συστήματα ψύξης-θέρμανσης και κλιματισμού (εναλλάκτες θερμότητας, θερμαντικά σώματα μεταφορικών μέσων, ψύκτρες H/Y και υδρόψυκτα συστήματα φούρνων), οι υποθαλάσσιες και παραθαλάσσιες εγκαταστάσεις, οι μεταφορές, η ενέργεια και οι ανανεώσιμες πηγές, τα συστήματα θεμελιακής γείωσης, η καλλιέργεια και η γεωργική παραγωγή, η νομισματοκοπεία, η τέχνη, και φυσικά τα δίκτυα υπέργειων και υπόγειων σωληνώσεων (νερού, αερίων) σε αστικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις [3].

Πίνακας 1: Ατομικές και φυσικές ιδιότητες του χαλκού (Πηγές: [1], [2]).

Cu	
Ατομικός Αριθμός	29

Θέση στον Περιοδικό Πίνακα	11 ^η ομάδα/ 4 ^η περίοδος (μέταλλο μετάπτωσης)
Ηλεκτρονιακή κατανομή	[Ar]3d ¹ 04s ¹
Ατομικές Ιδιότητες	
Ατομικό Βάρος (g/mol)	63.546
Ατομικός Όγκος	7.1
Ατομική ακτίνα (Å)	1.57
Ακτίνα ομοιοπολικού δεσμού (pm)	132 ± 4
Ακτίνα Van der Waals (pm)	140
Βαθμοί οξείδωσης	+1, +2
Ιοντική ακτίνα (Å)	0.96 (Cu ⁺), 0.73 (Cu ²⁺)
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1.9
Ενέργεια 1 ^{ου} ιοντισμού (kJ/mol)	743.5
Ενέργεια 2 ^{ου} ιοντισμού (kJ/mol)	1946.0
Αριθμός ισοτόπων	6
Κρυσταλλικό σύστημα	κυβικό εδροκεντρωμένο (FCC)
Φυσικές Ιδιότητες	
Πυκνότητα (g/cm ³)	8.96 (20°C)
Σημείο Τήξης (°C)	1083
Σημείο Βρασμού (°C)	2595
Ενέργεια τήξης (kJ/mol)	13.26
Μοριακή θερμοχωρητικότητα (J/(mol·K))	
Θερμική Αγωγιμότητα (°C/cm)	0.94
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (10 ⁻⁶ Ω)	0.593
Ηλεκτρική αντίσταση (nΩ·m)	(στους 20°C)
Σκληρότητα (Vickers) [*]	min 40 HV - ανοπτημένος
	min 110 HV - πλήρης εν ψυχρώ σφυρηλάτηση
Μέτρο ελαστικότητας Young	110-128 GPa

Τα μεταλλικά στοιχεία που ήταν γνωστά, με κάθε βεβαιότητα, από την αρχαιότητα σύμφωνα με γραπτές πηγές είναι ο χρυσός (Au), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), ο άργυρος (Ag), ο κασσίτερος (Sn), ο σίδηρος (Fe) και ο υδράργυρος (Hg). Τα κυριότερα κραματικά στοιχεία που συναντώνται σε αρχαία κράματα χαλκού είναι το αρσενικό (As), το αντιμόνιο (Sb), ο κασσίτερος (Sn), ο μόλυβδος (Pb), ο άργυρος (Ag) και ο ψευδάργυρος (Zn). Αν και έχει αποδειχτεί ότι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η πρόσμιξη αυτών των στοιχείων στο χαλκό ήταν ηθελημένη προσθήκη και υπήρχε η γνώση των μεταλλευμάτων που τα περιείχαν -καθώς και η μεταλλευτική και πυρομεταλλουργική τεχνολογία για την αξιοποίησή τους- εντούτοις, η απομόνωση του αρσενικού, του αντιμονίου και του ψευδαργύρου ως μεταλλικών στοιχείων, η κατανόηση της φύσης τους και η μελέτη των ιδιοτήτων τους δεν συνέβη πριν την αλχημιστική περίοδο [4].

Η αναγνώριση του Zn έγινε από τον Ινδό μεταλλουργό Rasaratna Samuchaya περί το 800 π.Χ. και πολύ αργότερα ξανά από τον αλχημιστή Paracelsus (1526 μ.Χ.). Η απομόνωση του στοιχείου πραγματοποιήθηκε από τον Γερμανό χημικό A. S. Marggraf το 1746. Μέχρι τον 18^ο αιώνα, ο μεταλλικός ψευδάργυρος δεν ήταν γνωστός ως μεταλλικό στοιχείο στη Δύση: ο ορείχαλκος θεωρούνταν χαλκός, 'χρωματισμένος' χρυσοκίτρινος μέσω της διαδικασίας επιστοιχείωσης (cementation process), που συνίστατο στην θέρμανση χαλκού μαζί με καλαμίνα (ανθρακικό ψευδάργυρο) [3]. Η ανακάλυψη και απομόνωση του As και του Sb χρονολογείται κατά τον 9^ο μ.Χ. και αποδίδεται στον Άραβα αλχημιστή Abu Musa Jābir ibn Hayyān al azdi (Geber) [4].

Οι βασικές οικογένειες σύγχρονων βιομηχανικών κραμάτων χαλκού εξακολουθούν να είναι τα κράματα Cu-Zn (ορείχαλκοι), Cu-Ni (χαλκονικέλιο), Cu-Si, Cu-Al, Cu-Be ενώ η χρήση των διμερών κραμάτων Cu-Sn (μπρούντζοι) έχει περιοριστεί σημαντικά σε σχέση με την αρχαιότητα. Εντός αυτών των γενικών κατηγοριών εμπίπτουν και μία σειρά τριμερών ή τετραμερών κραμάτων ειδικών εφαρμογών όπως ο ναυπηγικός ορείχαλκος, ο κόκκινος ορείχαλκος (gunmetal) ο μαγγανιούχος ή μόλυβδούχος μπρούντζος. Στις μέρες μας παράγονται περί τα 400 διαφορετικά βιομηχανικά κράματα χαλκού. Γενικά, τα κράματα χαλκού έχουν όλες τις καλές ιδιότητες του καθαρού χαλκού που προαναφέρθηκαν και ταυτόχρονα αναλόγως με τη σύσταση και

τον τρόπο παραγωγής τους προσφέρουν δυνατότητες ενίσχυσης της μηχανικής τους αντοχής - μέσω εργοσκληύρυνσης, σκληύρυνσης στερεού διαλύματος, σκληύρυνσης καθίζησης είτε σκληύρυνσης διασποράς - και βελτίωσης της αντοχής στη διάβρωση. Οι περισσότεροι τύποι κραμάτων είναι ανθεκτικοί στη διάβρωση σε συστήματα που έχουν επαφή με τρεχούμενο νερό και ατμό περισσότερες θαλάσσιες, αγροτικές και βιομηχανικές ατμόσφαιρες, όπου συνήθως είναι επικτός ο σχηματισμός προστατευτικών οξειδίων που μειώνουν τον αρχικό ρυθμό διάβρωσης. Είναι όμως ευπρόσβλητα από ιόντα αλογόνων, αμμωνία και ανόργανα οξεία [5].

Όπως και ο καθαρός χαλκός, τα κράματα Cu-Zn (ορείχαλκοι) και Cu-Sn (μπρούντζοι), έχουν εξαιρετική θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ορισμένες από τις βιομηχανικές εφαρμογές των σύγχρονων ορείχαλκων και μπρούντζων (κυρίως αλουμινούχων και φωσφορούχων) είναι σε ηλεκτρικούς αγωγούς, σε ηλεκτρικές επαφές και ακροδέκτες, καθώς και εργαλεία που έρχονται σε επαφή με μαγνητικά υλικά και σε εξαρτήματα εναλλακτών θερμότητας. Γενικά, οι ορείχαλκοι είναι λιγότερο ψαθυροί από τους μπρούντζους και η μηχανική κατεργασία τους (μορφοποίηση και κοπή) ευκολότερη και δείχνουν καλή συμπεριφορά κατά την μακροχρόνια ατμοσφαιρική έκθεσή τους. Ειδικά τα κράματα Cu-Sn λόγω της αντοχής τους στη διάβρωση χρησιμοποιούνται σε κατασκευές που έρχονται σε επαφή με θαλασσινό νερό. Επίσης, εξαιτίας της μηχανικής αντοχής σε ακραίες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, ο μπρούντζος αποτελεί πρώτη ύλη για σωληνώσεων και εξαρτημάτων σε κρυογενικές εγκαταστάσεις [6]. Ιδιαίτερα τα κράματα Cu-Ni, που συνήθως περιέχουν και μικρές συγκεντρώσεις σιδήρου και πιθανόν ίχνη χρωμίου ή κασσιτέρου, επιδεικνύουν εξαιρετική αντιδιαβρωτική προστασία και η βασικές τους εφαρμογές είναι σε θαλάσσιες εγκαταστάσεις ή σε συστήματα που λειτουργούν παρουσία νερού (επένδυση κελύφους πλοίων, σωληνώσεις, εναλλάκτες θερμότητας και αντλίες) [5].

1.1.2 Η εξελικτική πορεία των βασικών κατηγοριών κραμάτων χαλκού στην αρχαιότητα και τα μεταλλουργικά τους χαρακτηριστικά

Αυτοφυής χαλκός// Ο αυτοφυής χαλκός αποτελεί την πρώτη ύλη των πιο πρώιμων αντικειμένων με βάση το χαλκό που χρονολογούνται από τη Νεολιθική περίοδο (περί το 9000 π.Χ.), πριν ανακαλυφθεί η τεχνολογία για την επεξεργασία μεταλλευμάτων. Τα αντικείμενα αυτά ήταν σφυρήλατα, καθώς και η τεχνική της χύτευσης προέκυψε κάποιες χιλιετίες αργότερα. Υπάρχουν κοιτάσματα αυτοφυούς χαλκού πολύ μεγάλης καθαρότητας και για το λόγο αυτό υπάρχει η αντίληψη ότι η συγκεκριμένη πρώτη ύλη χαλκού είναι ίσως πιο καθαρής μορφής συγκριτικά με αυτή που εξάγεται από μεταλλεύματα. Ωστόσο η εξέταση αρκετών αντικειμένων κατέδειξε ότι σε κάποιες περιπτώσεις η πρώτη ύλη ήταν πολύ χαμηλής καθαρότητας [7]. Ο αυτοφυής χαλκός συχνά περιέχει μικρές συγκεντρώσεις σιδήρου (Fe), αργύρου (Ag), βισμούθιου (Bi), μολύβδου (Pb), αντιμονίου (Sb) και κασσιτέρου (Sn) και επομένως κάποια προϊστορικά κράματα χαλκού μπορεί να προέκυψαν από μη ηθελημένες τέτοιες προσμίξεις [6]. Μπορεί να αναγνωρίσει κανείς τον αυτοφυή χαλκό σε αντικείμενα, υπό την προϋπόθεση ότι δεν έχει μεσολαβήσει η τήξη του, καθώς διαθέτει πολύ ετερογενή μικροδομή με ανισομεγέθεις κόκκους διαφόρων σχημάτων και εγκλείσματα ορυκτών. Από πειραματικές δοκιμές έχει αποδειχτεί ότι η ανόπτηση θα ήταν επιβεβλημένη για τη μηχανική κατεργασία του αυτοφυούς χαλκού πάνω από ένα όριο. Τα περισσότερα αντικείμενα από αυτοφυή χαλκό που έχουν εξεταστεί και -άρα το μεγαλύτερο μέρος της γνώσης- προέρχεται από το Νέο Κόσμο (Βόρεια και Νότια Αμερική) [7].

Αρσενικούχος χαλκός & Κράματα Cu-As // Με την κατάκτηση τεχνικών εκκαμίνευσης μεταλλεύματος κατά τη Χαλκολιθική περίοδο, κατέστη δυνατή η τήξη μεταλλευμάτων και η πρώτη οικογένεια κραμάτων που εμφανίστηκε ήταν ο αρσενικούχος χαλκός. Θεωρείται βέβαιο ότι αρχικά η προσθήκη αυτή δεν ήταν σκόπιμη αλλά η πρόσμιξη As συνδεόταν με χρήση συγκεκριμένων τύπων μικτού μεταλλεύματος Cu-As. Σύμφωνα με τον Tylecote, η ανακάλυψη του πλήθους τεχνουργημάτων αυτού του είδους σε μεταγενέστερες περιόδους μπορεί να έχει προκύψει με τους εξής τρόπους: (i) με την προσθήκη ορυκτών υψηλής περιεκτικότητας σε As, σε τήγμα χαλκού ή (ii) με την επιλογή ορυκτών αρσενικούχου χαλκού. Τα κράματα με υψηλό ποσοστό ενδέχεται να προέρχονται από κοινή εκκαμίνευση μεταλλευμάτων Cu_2O και AsS (cosmelting) [7]. Ένα από

τα πιο σημαντικά ερωτήματα για τους αρχαιολόγους και τους αρχαιομεταλλουργούς είναι κατά πόσο ήταν επιθυμητές οι ιδιότητες των κραμάτων έναντι του καθαρού χαλκού ή αν ο μεγάλος αριθμός ευρημάτων σχετίζεται με την ευκολία εξόρυξης ορυκτών αρσενικούχου χαλκού. Υπάρχουν ενδείξεις που θα μπορούσαν να επιβεβαιώσουν και τις δύο υποθέσεις. Τα πλεονεκτήματα των κραμάτων Cu-As είναι εμφανή σε σφυρήλατα αντικείμενα, καθώς υφίστανται πολύ πιο γρήγορη εργοσκήρυση. Αντιθέτως οι διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ χυτού χαλκού και Cu-As είναι μηδαμινές. Ούτως ή άλλως όμως σε αυτό το στάδιο της χαλκούργιας, η πλειονότητα των αντικειμένων παράγονταν με ψυχρηλασία ή θερμηλασία. Η μεταλλευτική έρευνα μπορεί να τεκμηριώσει ότι η τυπική διαστρωμάτωση πολλών κοιτασμάτων χαλκού αποτελείται από μία επιφανειακή ζώνη που μπορεί να περιέχει αυτοφυή χαλκό, μία ενδιάμεση εμπλουτισμένη ζώνη με διαλυμένες ενώσεις αρσενικού και αντιμονίου και μία κατώτερη που αποτελεί το κυρίως κοιτάσμα και περιέχει ορυκτές ενώσεις θείουχου χαλκού. Επομένως μία πτυχή της εξέλιξης της χαλκούργιας συμβαδίζει και με τις δυνατότητες εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων χαλκού.

Κράματα Cu-Sn (Μπρούντζος ή Κρατέρωμα) // Η πρώτη εμφάνιση του μπρούντζου στα προϊστορικά κέντρα χαλκούργια της Μεσοποταμίας χρονολογείται μεταξύ 3000 και 2500 π.Χ., σηματοδοτεί την έναρξη της Εποχής του Μπρούντζου και συμπίπτει με την γενικευμένη χρήση της χύτευσης για την παραγωγή κάθε είδους αντικειμένων. Στην Αίγυπτο αντίστοιχα ευρήματα κραμάτων με ποσοστό Sn 8-10% έχουν χρονολογηθεί περί το 2600 π.Χ. [7]. Περίπου την ίδια περίοδο τα κράματα Cu-Sn εμφανίζονται στα μεταλλουργικά κέντρα πολλών πολιτισμών. Έχει προηγηθεί ένα μεταβατικό διάστημα όπου μικρά ποσοστά κασσιτέρου προστίθενται σε χαλκό αλλά και περίοδοι που παρατηρείται προσωρινή επαναφορά στην παραγωγή αντικειμένων από κράματα Cu-As. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι κράματα με μικρή συγκέντρωση Sn έχουν βρεθεί σε όλους τους γνωστούς πολιτισμούς [7]. Πιθανολογείται ότι η μετάβαση από τα κράματα Cu-As στα κράματα Cu-Sn συνέπεσε ή προκλήθηκε από την εξάντληση των ορυκτών κοιτασμάτων αρσενικούχου χαλκού σε πολλά μεταλλεία και την έναρξη εκμετάλλευσης σουλφιδικών μεταλλευμάτων χαλκού. Ως εξίσου πιθανές πηγές κασσιτέρου κατά την πρώιμη εμφάνιση των μπρούντζων έχουν αναφερθεί η κεντρική Ασία και η νοτιοανατολική Ευρώπη. Παρ' όλα αυτά το ερώτημα της προέλευσης του μεταλλεύματος κασσιτέρου παραμένει ανοιχτό [8]. Σε κάθε περίπτωση, η εμφάνιση του μπρούντζου σε περιοχές που δεν υπήρχαν κοντινά κοιτάσματα κασσιτερίτη, τεκμηριώνει αυτομάτως την έντονη εμπορική δραστηριότητα [7].

Κράματα Cu-Zn (Ορείχαλκος) // Κάποια πρώιμα σποραδικά δείγματα ορειχάλκινων τεχνουργημάτων έχουν βρεθεί σε αιγυπτιακούς τύμβους, χρονολογούνται περί το 4500 π.Χ. [6] δηλαδή πολύ νωρίτερα από την ανακάλυψη παραγωγής του μπρούντζου. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν υπάρξει σποραδικές -χρονολογικά και γεωγραφικά- ανακαλύψεις προϊστορικών αντικειμένων από κράματα Cu-Zn και Cu-Zn-Sn στην ευρύτερη περιοχή της νοτιοδυτικής Ασίας. Ο Thornton αναφέρει έξι ομάδες ευρημάτων από τοποθεσίες όπως η Λέσβος, το Ιράκ, η Γεωργία, το Τουρκμενιστάν, το Ουζμπεκιστάν, το Ιράν, τη Συρία, τα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα, το Αζερμπαϊτζάν και η κεντρική Ανατολία που χρονολογούνται μεταξύ της 3^{ης} και της 2^{ης} χιλιετίας π.Χ.. Μεμονωμένα αντικείμενα (3^{ης} - 1^{ης} χιλιετίας π.Χ.) έχουν επίσης ανασκαφεί από την Ινδία, την Κίνα, το Ισραήλ και τις Κυκλάδες. Πιθανολογείται ότι η παραγωγή τους έγινε με χρήση μικτών μεταλλευμάτων χαλκού/ψευδαργύρου, αλλά μέχρι στιγμής δεν υπάρχει μία συστηματική έρευνα για τις συνθήκες παραγωγής αυτής της κατηγορίας κραμάτων και τους λόγους της απουσίας τους για μεγάλες περιόδους της προϊστορίας [8].

Στη συνέχεια, ο ορείχαλκος επανεμφανίζεται στην Αίγυπτο περί το 30 π.Χ και αμέσως μετά ακολουθεί η συστηματική παραγωγή των κραμάτων Cu-Zn στην Ρωμαϊκή επικράτεια από το 45 π.Χ. περίπου. Η παραγωγή ορείχαλκου στους Ρωμαϊκούς χρόνους γινόταν μέσω της διαδικασίας πλινθοποίησης (cementation process), κατά την οποία γινόταν ανάμιξη καλαμίνης (ZnCO₃) με χαλκό μέσα σε ένα χωνευτήριο υπό αναγωγικές συνθήκες. Το αποτέλεσμα ήταν η μερική αναγωγή ψευδαργύρου και η εισχώρηση ατμών στην μάζα του χαλκού, τμήμα του οποίου έλιωνε σε χαμηλότερο σημείο τήξης και οδηγούσε στο σχηματισμό κράματος. Οι ορείχαλκοι δεν αντικατέστησαν τους μπρούντζους αλλά μάλλον χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή συγκεκριμένων τύπων αντικειμένων. Τα διμερή κράματα Cu-Zn χρησιμοποιήθηκαν κυρίως ως

πρώτη ύλη νομισμάτων και πιθανότατα τα ορειχάλκινα νομίσματα είχαν μεγαλύτερη ονομαστική αξία από τα μπρούντζινα. Για τα υπόλοιπα αντικείμενα προτιμήθηκε η χρήση των τριμερών κραμάτων Cu-Zn-Sn, καθώς εκτιμάται ότι η πρόσμιξη κασσίτερου βελτιώνει τα χαρακτηριστικά των χυτών. Όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα και σε επόμενες παραγράφους, σταδιακά καταγράφηκε μία τάση μείωσης της περιεκτικότητας Zn στα ορειχάλκινα νομίσματα. Αν και δεν έχει εξηγηθεί πλήρως αυτή η εξέλιξη, θεωρείται βέβαια ότι αποτελεί μία αντανάκλαση της οικονομικής και πολιτικής παρακμής της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας και της υποτίμηση των αξιών των νομισμάτων [7].

1.1.3 Γραπτές πηγές και ζητήματα ορολογίας της θεματικής περιοχής

Η ονομασία του χαλκού τόσο στην ελληνική όσο και στη λατινική γλώσσα έχει προκύψει από τοπωνύμια που είχαν συνδεθεί κατά την Εποχή του Χαλκού με την μεταλλευτική και τη μεταλλουργική τεχνολογία του μετάλλου (*χαλκός* → Χαλκίς, *cuprum* → Κύπρος) [9].

Στους αρχαίους χρόνους, υπό τη γενική ονομασία *χαλκός* περιγραφόταν τόσο ο καθαρός μεταλλικός χαλκός, όσο και τα κράματά του με άλλα στοιχεία όπως το αρσενικό, ο κασσίτερος, ο μόλυβδος ή ο ψευδάργυρος. Στις γραπτές καταγραφές ιστορικών της τέχνης και αρχαιολόγων, στους καταλόγους και τα επεξηγηματικά κείμενα των εκθεμάτων μουσείων διατηρείται έως τις μέρες μας στην ελληνική γλώσσα η ορολογία αυτή. Όλα τα τεχνουργήματα κατασκευασμένα από κράματα με βασικό στοιχείο τον χαλκό προσδιορίζονται με το επίθετο «χαλκά» ή «χάλκινα», χωρίς να διακρίνονται σε αντικείμενα από καθαρό χαλκό ή σε «μπρούντζινα» (για όσα είναι φτιαγμένα από κράματα Cu-Sn, με ή χωρίς προσμίξεις άλλων κραματικών στοιχείων όπως ο μόλυβδος, το αρσενικό ή το αντιμόνιο). Αυτή η πρακτική βρίσκεται σε αντίθεση με την ξενόγλωσση βιβλιογραφία, στην οποία οι διαφορετικές ονομασίες των κραμάτων επιτρέπουν τη σαφή διάκριση των μεταλλικών πρώτων υλών. Για τα διμερή κράματα Cu-Sn έχει επικρατήσει ο όρος *bronze* (αγγλ. & γαλλ.) – λέξη που συνδέεται ετυμολογικά με τη λατινική ονομασία του λιμανιού *Brundisium* (το σημερινό Brindisi) στην Ιταλία. Για τα διμερή κράματα Cu-Zn χρησιμοποιείται ο όρος *brass* (αγγλ.), *laitons* (γαλλ.). Ανατρέχοντας σε εγχειρίδια της μεταλλουργικής επιστήμης, μπορεί να αποσαφηνίσει κανείς τη σχετική ορολογία και στα ελληνικά. Ο Κ. Κονοφάγος στον τρίτο τόμο της «Μεταλλογνωσίας» αναφέρει το κράμα Cu-Sn ως *κρατέρωμα* (κοινώς *μπρούντζος*) και το κράμα Cu-Zn ως *ορείχαλκο*. Η λέξη *aurichalcum*, σύμφωνα με τον P. Craddock, εμφανίζεται σε γραπτό κείμενο του 7^{ου} π.Χ. αιώνα, ενώ ο όρος μαζί με τεχνικές λεπτομέρειες για την παραγωγή του κράματος από κείμενα του 4^{ου} π.Χ. αιώνα αναπαράγεται και στη «Γεωγραφία» του Στράβωνα. Όλες αυτές οι πηγές προηγούνται της τελειοποίησης και διάδοσης της τεχνογνωσίας για την συστηματική παραγωγή του εν λόγω κράματος, το οποίο ήταν εξαιρετικά ακριβό και σπάνιο πριν τους Ρωμαϊκούς χρόνους.

Φυσικό επακόλουθο της επικρατούσας ελληνικής ορολογίας, σε θεματικές περιοχές όπως η Ιστορία της Τέχνης και η Αρχαιολογία είναι η αναντιστοιχία και άλλων σημαντικών όρων σε σχέση με την ξενόγλωσση βιβλιογραφία όπως:

- η ονομασία συγκεκριμένων περιόδων των προϊστορικών χρόνων (βλέπε *Πρώιμη, Μέση, Ύστερη Εποχή του Χαλκού* σε αντιδιαστολή με την αγγλική ορολογία *Early, Middle, Late Bronze Age*).
- η επιστημονική ορολογία στη θεματική περιοχή της διάβρωσης (βλέπε «*ασθένεια του χαλκού*» σε αντιδιαστολή με την αγγλική ορολογία «*bronze disease*»),

Στην παρούσα διατριβή, προκειμένου να μπορεί να γίνει άμεση αντιπαραβολή με την ξενόγλωσση βιβλιογραφία πολλών διαφορετικών επιστημονικών περιοχών όπως η Αρχαιομετρία, η Φυσική Μεταλλουργία και η Διάβρωση & Προστασία Μετάλλων και προς αποφυγή σύγχυσης ή γενίκευσης υιοθετείται ενιαία η ονομασία *μπρούντζος* για τα κράματα διμερή κράματα Cu-Sn, καθώς και για τριμερή ή τετραμερή κράματα που έχουν ως κύρια κραματικά στοιχεία τον χαλκό και τον κασσίτερο. Ο όρος *χαλκός* χρησιμοποιείται μόνο για την καθαρή μορφή του μετάλλου.

1.1.4 Οι ορυκτές πηγές χαλκού και λοιπών κραματικών στοιχείων – Οι βασικοί τύποι μεταλλευμάτων

❖ Χαλκός

Υπάρχει μία πληθώρα ορυκτών ενώσεων με υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό (οξειδία, υδροξείδια, θειούχα και θειικά, πυριτικά κ.ά.) αλλά και μία σειρά μικτών ορυκτών χαλκού και άλλων μετάλλων. Επίσης στις ορυκτές μορφές πρέπει να συμπεριληφθεί και ο αυτοφυής χαλκός.

Τα πιο διαδεδομένα ορυκτά στα μεταλλεύματα χαλκού είναι: ο χαλκοπυρίτης (chalcopyrite - CuFeS_2) -που αποτελεί το κύριο συστατικό άνω του 70% των μεταλλευμάτων χαλκού-, ο βορνίτης (bornite - Cu_5FeS_4), ο εναργίτης (enargite - Cu_3AsS_4), ο χαλκοσίτης (chalcocite - Cu_2S), ο κοβελλίτης (covellite - CuS), ο κυπρίτης (cuprite - Cu_2O), ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης (malachite - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, azurite - $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$), η χρυσόκολλα (chrysocolla - $\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x\text{H}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $x < 1$)

Τα μεταλλεύματα του χαλκού που μπορούν να αξιοποιηθούν οικονομικά, προέρχονται από διαφορετικούς τύπους κοιτασμάτων. Ενδεικτικά αναφέρονται οι εξής κατηγορίες:

- Συμπαγή θειούχα μεταλλεύματα από περιοχές με ηφαιστειακή δραστηριότητα
- Ιζηματογενή μεταλλεύματα χαλκού εντός ζωνών αργίλου και ψαμμίτη
- Κοιτάσματα εναργίτη -χρυσού (επιθερμικού τύπου)
- Πορφυρικού τύπου μεταλλεύματα χαλκού ή χαλκού-χρυσού

Επίσης μεταλλεύματα χαλκού περιέχονται σε skarn με διεισδύσεις γρανιτοειδών, σε χερσογενή ιζήματα και σε συμπλέγματα πυριγενών πετρωμάτων.

Τα κοιτάσματα εναργίτη και τα μεταλλεύματα πορφυρικού τύπου από την περιοχή των Βαλκανίων εκτιμάται ότι ξεκίνησαν να αξιοποιούνται ήδη από την Εποχή του Μπρούντζου και το ίδιο ισχύει και για τα συμπαγή θειούχα μεταλλεύματα της Κύπρου [10].

❖ Κασσίτερος

Οι ορυκτές μορφές που συναντώνται σε μεταλλεύματα κασσιτέρου είναι ο κασσιτερίτης (cassiterite - SnO_2) και ο σταννίτης (stannite - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Ο γεωλογικός σχηματισμός των μεταλλευμάτων κασσιτέρου εντοπίζεται κυρίως εντός γρανιτικών πετρωμάτων και συναντάται υπό μορφή υδροθερμικής φλέβας. Επίσης προέρχονται από αλλουβιακά κοιτάσματα σε αποξηραμένες κοίτες ποταμών και χειμάρρων. Η πολύ πρόωμη εισαγωγή του κασσιτέρου στη αρχαιομεταλλουργική παραγωγή μπρούντζου κατά την Εποχή του Μπρούντζου εικάζεται ότι έγινε μέσω της χρήσης πολυμεταλλικών κοιτασμάτων [11]. Τα πιο γνωστά κοιτάσματα σύμφωνα με έρευνες για την αρχαία μεταλλευτική τεχνολογία ήταν στο Ιράν, στη Συρία και στις Κασσιτερίδες Νήσους. Στις μέρες μας τα καλύτερης ποιότητας γρανιτικά κοιτάσματα κασσιτερίτη βρίσκονται στη Βολιβία, στην Κορνουάλη (Ηνωμένο Βασίλειο) και στη Ρουάντα, στη Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό. Το μεγαλύτερο μέρος της εξόρυξης κασσιτερίτη προέρχεται από αλλουβιακά κοιτάσματα στη Μαλαισία, την Ταϊλάνδη και τη Ρωσία.

❖ Ψευδάργυρος

Το κύριο ορυκτό των μεταλλευμάτων ψευδαργύρου είναι ο σφαλερίτης (sphalerite - ZnS), ο οποίος ενίοτε έχει προσμίξεις σιδήρου (Fe) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις μαγγάνιο (Mn), ίνδιο (In), γερμάνιο (Ge) και γάλλιο (Ga).

Άλλες ορυκτές πηγές ψευδαργύρου είναι ο σμιθσονίτης (smithsonite - ZnCO_3), ορυκτό ευρύτερα γνωστό υπό τη γενική ονομασία καλαμίνα (calamine) και ο ερμιμορφίτης (hermimorphite - $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Αρκετά από τα κοιτάσματα που χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα περιείχαν προσμίξεις Zn. Ωστόσο, η ανακάλυψη του ψευδαργύρου ως διακριτού μεταλλικού στοιχείου καθυστέρησε πολύ και ως εκ τούτου στην αρχαιότητα δεν ήταν γνωστός τέτοιος, παρά την γνώση μεταλλουργικών πρακτικών για την παραγωγή ορείχαλκου περί τον

2^ο π.Χ. αιώνα από τους Ρωμαίους. Η σύντηξη μεταλλικού χαλκού και μεταλλεύματος ψευδαργύρου για την παραγωγή κραμάτων Cu-Zn, δεν συνεπαγόταν την επιτυχή εξαγωγή και απομόνωση μεταλλικού ψευδαργύρου για την κατασκευή πλινθωμάτων. Η δυσκολία έγκειται στο χαμηλό σημείο τήξης και εξάτμισης του μετάλλου, σε θερμοκρασίες κάτω από τις συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας των καμίνων [12].

❖ Μόλυβδος

Το κύριο ορυκτό των μεταλλευμάτων μολύβδου είναι ο γαληνίτης (galena - PbS)- ένα πρωτογενές θειούχο μέταλλο- το οποίο στην πραγματικότητα περιέχει και πλήθος άλλων μεταλλικών προσμίξεων όπως είναι ο άργυρος (Ag), το αντιμόνιο (Sb) και το βισμούθιο (Bi) [12]. Δευτερογενώς, μπορεί να σχηματιστεί κερουσίτης (cerussite -PbCO₃), λόγω οξείδωσης του γαληνίτη εντός της μεταλλοφόρου ζώνης [12]. Άλλη μία ορυκτή πηγή του μολύβδου είναι ο αγγλεσίτης (PbSO₄) [4].

Ο γαληνίτης ανέκαθεν υπήρξε και η βασική πηγή ανάκτησης αργύρου, ενώ συχνά συνυπάρχει με ορυκτά σφαλερίτη (ZnS) επομένως είναι πολύ συνηθισμένη περίπτωση η συνεκμετάλλευση κοιτασμάτων. Οι κύριες κατηγορίες κοιτασμάτων είναι [13]:

- skarn με διεισδύσεις γρανιτοειδών
- συμπαγή θειούχα μεταλλεύματα που σχετίζονται με υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα
- συμπαγή θειούχα μεταλλεύματα που έχουν προκύψει από αντικατάσταση ανθρακικών πετρωμάτων.

Το μεγαλύτερο κοιτάσμα γαληνίτη που αξιοποιούνταν από τους αρχαίους χρόνους βρισκόταν στο Λαύριο [14]. Η Θάσος και η Λέσβος ήταν επίσης γνωστή για τα κοιτάσματα μολύβδου [15, 16]. Στις μέρες μας τα πιο σημαντικά, υπό εκμετάλλευση, κοιτάσματα γαληνίτη στον ελλαδικό χώρο βρίσκονται στην περιοχή της βορειοανατολικής Χαλκιδικής.

1.1.5 Οι βασικές τεχνολογίες εξαγωγικής πυρομεταλλουργίας, χύτευσης, μορφοποίησης και κατεργασίας των κραμάτων χαλκού στην αρχαιότητα

Μία θεμελιώδης διαπίστωση που προκύπτει για την τεχνολογία της χαλκούργιας, είναι ότι σε γενικές γραμμές ακολούθησε μία φυσική εξέλιξη, που ήταν απόλυτα συνυφασμένη με τη μεταλλευτική τεχνολογία και τα προσβάσιμα μεταλλεύματα, καθώς και τις διαθέσιμες θερμικές διεργασίες της εποχής. Αυτό φαίνεται να ισχύει για όλους τους γεωγραφικούς τόπους όπου αναπτύχθηκαν ανεξάρτητα οι τεχνολογίες αυτές, ενώ μία αντίστοιχη πορεία καταγράφηκε και στην παράγωγής άλλων συνθετικών υλικών, όπως ο πηλός και το γυαλί. [17]. Όλα τα παραπάνω αποτυπώνονται ξεκάθαρα στην σειρά εμφάνισης και διάδοσης συγκεκριμένων τύπων κραμάτων (βλέπε παράγραφο 1.1.2).

Οι βασικές καινοτομίες, με χρονική σειρά, σε αυτή την τεχνολογική εξέλιξη είναι συνοπτικά είναι οι εξής:

Η πιο πρωτόλεια μεταλλουργική διαδικασία, υπήρξε η διαμόρφωση -με σφυρηλάτηση, κοπή, στίλβωση- αυτοφούς χαλκού, ο οποίος βρισκόταν στα πετρώματα με τη μορφή σβώλων ή ψιγμάτων. Παράλληλα, ανακαλύφθηκε η διαδικασία της ανόπτησης (annealing). Τα φύλλα χαλκού θερμαίνονταν μετά από τους κύκλους σφυρηλάτησης, γεγονός που επέτρεπε την συνέχιση της κατεργασίας τους χωρίς τις επιπτώσεις της ψαθυροποίησης του υλικού.

Η εξαγωγική πυρομεταλλουργία – δηλαδή η αναγωγική τήξη μεταλλευμάτων (smelting) χαλκού μέσα σε κοιλάτες στο χώμα αρχικά και σε καμίνους στη συνέχεια – ξεκίνησε αρκετά αργότερα και κατόπιν επέτρεψε την τήξη και τη χύτευση του χαλκού. Η χύτευση στην πιο πρώιμη μορφή της, γινόταν σε ανοιχτά καλούπια και αργότερα σε καλούπια δύο κομματιών που αποσυναρμολογούνταν μετά την στερεοποίηση του μετάλλου [17]. Επόμενη καινοτομία, περί τη 2^η χιλιετία π.Χ., αποτέλεσε η σκόπιμη κραματοποίηση του χαλκού (alloying) με άλλα μέταλλα όπως το αρσενικό και ο κασσίτερος για την παραγωγή μετάλλων με μεγαλύτερη σκληρότητα και μηχανική αντοχή. Πολύ συχνά συναντάται και το αντιμόνιο ως κραματικό στοιχείο, ενώ οι χαλκούργοι της Ύστερης Εποχής του Μπρούντζου (LBA) είχαν ήδη ανακαλύψει τα οφέλη της προσθήκης

μικρής ποσότητας μολύβδου στο τήγμα, κατά τη χύτευση [9, 17]. Το αμέσως επόμενο βήμα ήταν η ανάπτυξη σύνθετων διαδικασιών εξαγωγικής πυρομεταλλουργίας (πολλαπλών σταδίων), που έκαναν εφικτή την αξιοποίηση θειούχων μεταλλευμάτων χαλκού (sulphidic copper ores). Τέλος, εντός του 7^{ου} αιώνα π.Χ. έχει τελειοποιηθεί και διαδοθεί στον Παλαιό Κόσμο η τεχνική του «χαμένου κεριού» και η κατάτμηση σε επιμέρους κατασκευασμένων και τελικά ενοποιημένων καλουπιών, που έδωσε τη δυνατότητα παραγωγής αντικειμένων περίπλοκης γεωμετρίας.

Οι αρχαιολογικές ανασκαφές των τελευταίων δεκαετιών έχουν φέρει στο φως πολύ μεγάλο αριθμό ομάδων αντικειμένων με κύριο συστατικό το χαλκό αλλά και αρχαία χυτήρια ή υπαίθριες εγκαταστάσεις παραγωγής κραμάτων χαλκού βιομηχανικής κλίμακας. Τα πολυάριθμα ευρήματα από αυτές τις έρευνες – όπως για παράδειγμα τα πάνω από 30.000 αντικείμενα (συναρμολογούμενα καλούπια, μοντέλα από πηλό κ.ά.) που ανασύρθηκαν στο Hou-Ma της επαρχίας Shaanxi στην Κίνα από χυτήριο που χρονολογείται περί το 500 π.Χ. ή τα εκατοντάδες καμίνια και ο εξοπλισμός παραγωγής αρσενικούχου χαλκού που εκτιμάται ότι χρησιμοποιούνταν κατά την περίοδο 900-1532 μ.Χ. και αποκαλύφθηκαν από ανασκαφές στην τοποθεσία Batán Grande στους πρόποδες των Κεντρικών Άνδεων στο Περού – κατόπιν συστηματικής μελέτης από ομάδες ειδικών, αλλά και με τη βοήθεια πειραματικών προσομοιώσεων έχουν αποκαλύψει πολύτιμες πληροφορίες για την τεχνολογία των μεθόδων χαλουργίας σε διάφορους τόπους και χρονικές περιόδους του αρχαίου κόσμου [17]. Οι πληροφορίες αυτές σχετικά με τις τεχνικές εξόρυξης, κατασκευής και μορφοποίησης, που προέρχονται τόσο από τα ίδια τα μεταλλικά αντικείμενα όσο και από τις εγκαταστάσεις, σκεύη και υπολείμματα χαλουργίας, αποτελούν βασική προϋπόθεση για την αναγνώριση των διαθέσιμων πόρων, των τεχνολογικών καινοτομιών και των καλλιτεχνικών επιλογών στα αντικείμενα της εκάστοτε εποχής [18]. Πάνω σε αυτή τη βάση, μπορεί να κατανοηθεί το εύρος των μηχανικών, χημικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων που προκύπτουν από συγκεκριμένες αλληλουχίες πρώτων υλών/τεχνικών/κατεργασιών [19]. Στις υποενότητες που ακολουθούν, θα γίνει αναφορά στις πιο διαδεδομένες τεχνικές παραγωγής, μορφοποίησης και κατεργασίας των κραμάτων χαλκού που ξεκίνησαν να αναπτύσσονται στους προϊστορικούς χρόνους.

❖ Εξαγωγική μεταλλουργία του χαλκού από μεταλλεύματα

Όπως επισημαίνεται από τον Craddock υπάρχει ένα κενό μεταξύ των παλαιότερων αντικειμένων που έχουν παραχθεί από πρώτες ύλες που έχουν υποστεί εκκαμίνευση (μέσα 6^{ης} χιλιετίας π.Χ.) και των πιο πρώιμων εγκαταστάσεων εκκαμίνευσης και παραπροϊόντων πυρομεταλλουργίας – κυρίως σκωριών-, τα οποία χρονολογούνται αρκετές χιλιετίες αργότερα [18]. Από τις έως τώρα έρευνες έχουν προκύψει στοιχεία που τεκμηριώνουν, αφενός ότι στα διαστήματα της προϊστορίας πριν την Εποχή του Μπρούντζου οι διαδικασίες εκκαμίνευσης μεταλλεύματος (smelting) ήταν πολύ διαφορετικές από τεχνικής άποψης και δεν παρήγαγαν μεγάλο όγκο σκωριών, και αφετέρου ότι καταγράφεται μία τάση ανεύρεσης όλο και περισσότερων καταλοίπων από τη δραστηριότητα κοινοτήτων της Νεολιθικής και Χαλκολιθικής σε συνδυασμό με προηγμένες δυνατότητες αξιολόγησής τους [18].

Κατά τις περιόδους χρήσης αυτοφυσού χαλκού και άλλων επιφανειακών ορυκτών κοιτασμάτων, η καθαρότητα του παραγόμενου μετάλλου ήταν μάλλον υψηλότερη από τις περιόδους που ακολούθησαν, οπότε και άρχισαν να χρησιμοποιούνται θειούχα μεταλλεύματα με προσμίξεις Fe. Επιπλέον, από την Εποχή του Μπρούντζου και έπειτα η προσθήκη ορυκτών ενώσεων Fe και πυριτίας (SiO₂) ως συλλιπασμάτων (fluxes) – ενώσεων που διευκολύνουν τον διαχωρισμό και την επίπλευση σκωριών στην επιφάνεια του τήγματος- αποτέλεσε συνήθη πρακτική. Η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου (Fe) ως στοιχείου πρόσμιξης στον μπρούντζο συμβαδίζει με την ανάπτυξη διεργασιών σε ολοένα και υψηλότερες θερμοκρασίες -που υπερβαίνουν τους 1000° C- σε αναγωγικές συνθήκες τεκμηριώνεται από αντίστοιχα ευρήματα από διάφορα μεγάλα κέντρα χαλουργίας [18].

Προεργασίες εκκαμίνευσης // Μετά την εξόρυξη των μεταλλευμάτων και πριν την κυρίως πυρομεταλλουργική εξαγωγή υγρού μετάλλου, προηγούνται μία σειρά σταδίων καθαρισμού τόσο στο χώρο του μεταλλείου όσο και στην πυρομεταλλουργική εγκατάσταση, θρυμματισμού/ άλεσης και πλύσης του μεταλλεύματος. Στη συνέχεια, ειδικά για την εκκαμίνευση μεταλλευμάτων ανθρακικού, θειικού και θειούχου χαλκού ήταν απαραίτητη η θέρμανση σε ανοιχτή φωτιά (φρύξη) σε ένα προγενέστερο στάδιο, ώστε να παραληφθεί ένα ενδιάμεσο προϊόν αναγωγής με μεγάλη συγκέντρωση σε οξειδίο του χαλκού [12].

Η καύσιμη ύλη// Οι διαδικασίες εκκαμίνευσης χρησιμοποιούσαν ξυλάνθρακα (charcoal) ως καύσιμη ύλη, ο οποίος είχε ανακαλυφθεί πού νωρίς. Εκτός από την υψηλή ενεργειακή απόδοση που αυτόματα συνεπαγόταν την ευκολία διατήρησης υψηλών θερμοκρασιών, κατά την καύση του οδηγούσε στην έκλυση αερίου μονοξειδίου του άνθρακα (CO) που ήταν απαραίτητο για την επικράτηση αναγωγικών συνθηκών κατά την επεξεργασία του μεταλλεύματος

Η κάμινος // Πριν την εμφάνιση των πυρομεταλλουργικών καμίνων, χρησιμοποιούνταν χωνευτήρια ή και κοιλότητες μέσα στο έδαφος για την επεξεργασία των μεταλλευμάτων. Τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτών των πρωτόλειων εγκαταστάσεων χαλκούργιας ήταν η παραγωγή πολύ μικρών ποσοτήτων μετάλλου με κοπιαστικό και διακοπτόμενο τρόπο και αδυναμία ελέγχου και διατήρησης υψηλών θερμοκρασιών και των αναγωγικών συνθηκών. Στις χιλιετίες που ακολούθησαν, πολλές διαφορετικές παραλλαγές καμινιών έχουν ανακαλυφθεί από διάφορες γεωγραφικές περιοχές, γεγονός που υποδεικνύει αυτόνομη τοπική ανάπτυξη αυτών των τεχνολογιών [7, 18]. Ανεξάρτητα από τις διαστάσεις και τις λεπτομέρειες του σχεδιασμού, τα βασικά μέρη είναι κοινά. Η κατασκευή ήταν πάντα από πέτρα ή πηλό, υπήρχε πρόβλεψη για τροφοδοσία αέρα από τα πλευρικά τοιχώματα, κατακόρυφη απομάκρυνση αερίων καύσης, υπόγειο φρεάτιο για την τροφοδοσία με ξυλάνθρακα και μέταλλευμα και σύστημα απομάκρυνσης τήγματος από τον πυθμένα του χωνευτηρίου και των υγρών σκωριών από την επιφάνεια. Η κυλινδρική φρεατώδης κάμινος (shaft furnace) είναι μία κατασκευή που τελειοποιήθηκε ήδη από το τέλος της Εποχής του Μπρούντζου και τροποποιήθηκε ελάχιστα κατά τις χιλιετίες που ακολούθησαν. Ειδικά στην Αφρική και τη Μέση Ανατολή αλλά και στη Νότια Αμερική τα υπολείμματα καμίνων μεγάλων διαστάσεων κατά την Εποχή του Σιδήρου, φανερόνουν εκλεπτυσμένο βιομηχανικό σχεδιασμό και δυνατότητα λειτουργίας συνεχούς έργου [7].

Τα βασικά συστήματα της καμίνου // Απαραίτητα σύνεργα της πυρομεταλλουργικής διαδικασίας εντός της καμίνου ήταν [7, 12]:

- το χωνευτήρι (smelting crucible) από πυρίμαχο κεραμικό υλικό και
- η εσωτερική αργιλική επένδυση της καμίνου (furnace lining) για την αποφυγή ρωγμάτωσης λόγω θερμικών διαστολών,
- τα χειροκίνητα φουσερά (bellows), που συνήθως ήταν κατασκευασμένα από δέρμα ζώων, για την τροφοδότηση με αέρα προς την καύσιμη ύλη μέσω
- το εξωτερικό σύστημα αγωγών (tuyeres - blowpipes), συνδεδεμένων με τα φουσερά, που κατέληγαν σε ακροφύσια (nozzles) τα οποία εισέρχονταν από σπές εντός της καμίνου.

❖ Μέθοδοι χύτευσης χαλκού και κραμάτων

Ήδη από την Εποχή του Μπρούντζου η χύτευση αποτελούσε την πιο διαδεδομένη τεχνική για την παραγωγή αντικειμένων -χρηστικών και λατρευτικών- από κράματα χαλκού. Οι βασικές αρχές της τεχνολογίας της χύτευσης δεν έχει αλλάξει καθόλου από τους προϊστορικούς χρόνους έως τις μέρες μας, παρόλο που τα τεχνικά μέσα, η γνώση των υλικών και οι πρώτες ύλες των μπρούντζινων γλυπτών έχουν διαφοροποιηθεί σε κάποιο βαθμό. Η μέθοδος βασιζόταν στην απόχυση τήγματος μετάλλου σε καλούπια ή τύπους, που είχαν κατασκευαστεί σε προηγούμενο στάδιο από πυρίμαχα υλικά που αφηνόταν να στερεοποιηθεί με αργό ρυθμό. Οι στερεοποιημένες μάζες μετάλλων – συνήθως πλάκες τυποποιημένης γεωμετρίας και βάρους- που παραγόταν για την εμπορική διαθεσή τους ή για τη φύλαξή τους ως απόθεμα πρώτης ύλης για μελλοντική χρήση στη χύτευση αντικειμένων ονομάζονταν πλινθώματα ή χελώνες.

Η προέλευση του τήγματος // Το τήγμα των χυτηρίων που προοριζόταν για την παραγωγή αντικειμένων μπορούσε να προκύψει με τους εξής τρόπους [19, 64]:

- από την τήξη μεταλλικού χαλκού και μεταλλικού κασσιτέρου
- από την τήξη μεταλλικού χαλκού μαζί με ορυκτό κασσιτερίτη
- Από κοινή εκκαμίνευση (cosmelting) μεταλλευμάτων χαλκού και κασσιτέρου
- από την τήξη έτοιμων πλινθωμάτων μπρούντζου που είχαν εισαχθεί μέσω εμπορικών δικτύων από μακρινούς τόπους παραγωγής,
- από την ανακύκλωση παλιότερων μπρούντζινων αντικειμένων με πιθανή προσθήκη επιπλέον μεταλλικού χαλκού/κασσιτέρου ή μεταλλεύματος χαλκού/κασσιτέρου,
- από ανάμιξη καθαρού χαλκού και μπρούντζου που είχε παραχθεί με έναν από τους παραπάνω τρόπους

Ο μεταλλικός χαλκός και κασσίτερος στις παραπάνω περιπτώσεις θα μπορούσε είτε να έχει παραχθεί με εξαγωγική πυρομεταλλουργία από μεταλλεύματα που εξορύσσονταν σε κοντινή τοποθεσία είτε να προέρχεται από εισαγωγή πρώτων υλών. Η προσθήκη μεταλλεύματος συνήθως προερχόταν από εξόρυξη σε κάποια παρακείμενη τοποθεσία. Όταν το τήγμα ήταν χαμηλότερης =σε σχέση με τα επιθυμητό επίπεδο-περιεκτικότητας σε χαλκό λόγω και άλλων προσμίξεων στο αρχικό μέταλλευμα τότε πολύ συχνά ακολουθούσε μία διαδικασία εξευγενισμού (refinement), κατά την οποία προστίθετο τήγμα καθαρού χαλκού στο τήγμα.

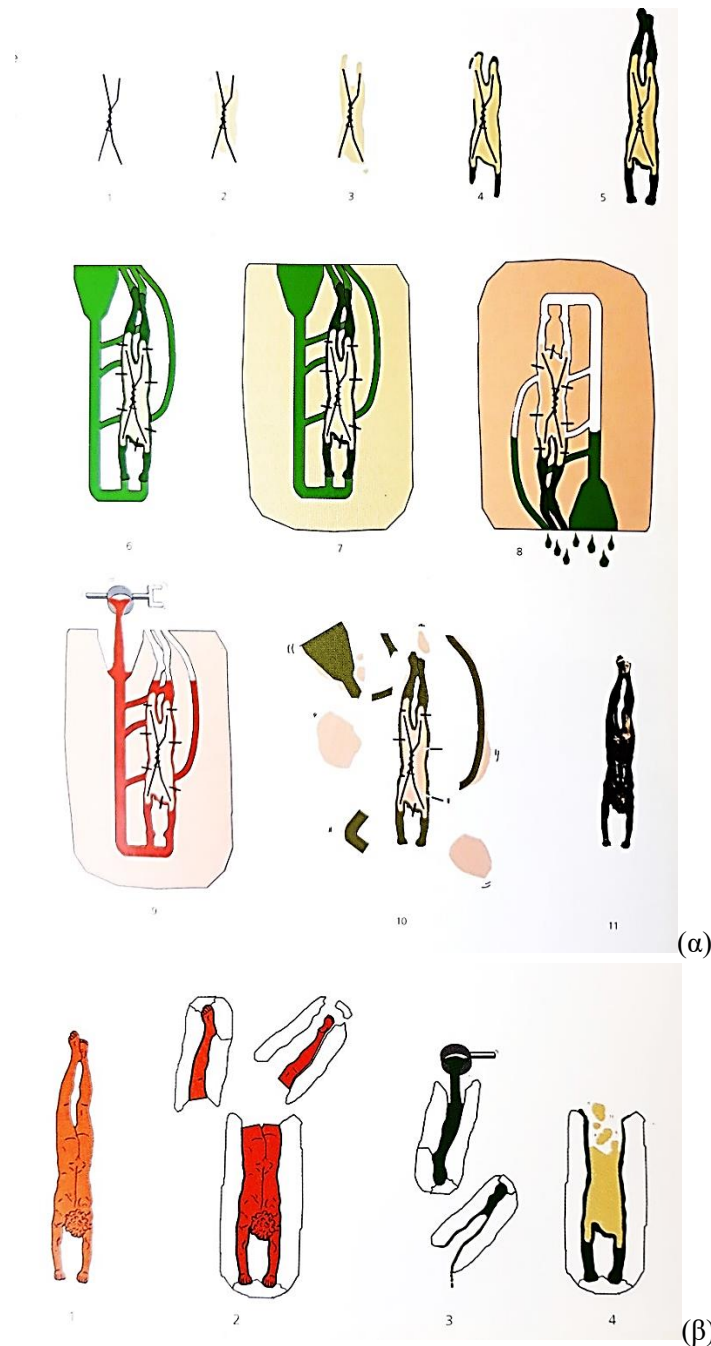
Οι τεχνικές κατασκευής των καλουπιών // Αρχικά η χύτευση γινόταν σε ανοιχτά καλούπια και οι μπρούντζοι που παράγονταν ήταν συμπαγείς. Η εξέλιξη οδήγησε στην ανάπτυξη της **μεθόδου του «χαμένου κεριού» (lost wax method)**, όπου ένα μοντέλο (θετικό) χρησιμοποιείται για να παραχθεί ένα αποτύπωμα (αρνητικό) σε ένα πυρίμαχο υλικό. Το καλούπι που προκύπτει αποτελεί το δοχείο υποδοχής του τηγμένου μετάλλου που στερεοποιείται σε ένα μπρούντζινο αντίγραφο του μοντέλου (θετικό). Η αρχιτεκτονική των καλουπιών είναι πλέον πολύ πιο σύνθετη και επιτρέπει τόσο την εξοικονόμηση μεταλλικής πρώτης ύλης με την παραγωγή κοίλων εσωτερικά (κούφιων) αντικειμένων, όσο και την απόδοση πιο περίπλοκων γεωμετριών. Μία σειρά κέρινων ράβδων (sprues) που καταλήγουν σε χωνιά από κεριό συνδέονται με το μοντέλο και, ως προέκταση του καλουπιού, καλύπτονται με πυρίμαχο υλικό. Η κατασκευή θα αποτελέσει ένα δίκτυο καναλιών που καταλήγει σε στόμια έγχυσης. Οι έμπειροι μεταλλοτεχνίτες ενσωμάτωναν πολύ συχνά στο σχεδιασμό ενός μπρούντζου εικονικά διακοσμητικά στοιχεία, προκειμένου να υποβοηθήσουν την ομαλή ροή του τήγματος. Από τη στιγμή που το καλούπι με το 'διασωληνωμένο' μοντέλο ολοκληρώνεται, αφήνεται να στεγνώσει. Κατόπιν θερμαίνεται, για να λιώσει και να απομακρυνθεί το κεριό και η παραμένουσα υγρασία. Εξασφαλίζεται επίσης ότι το καλούπι έχει αρκετά υψηλή θερμοκρασία -ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος υπερβολικά γρήγορης στερεοποίησης του λιωμένου μετάλλου- και τοποθετείται ανάποδα, με το «ποτήρι» χύτευσης προς τα επάνω, για να διοχετευτεί το τήγμα του κράματος [9, 19].

Η μέθοδος του «χαμένου κεριού» συναντάται σε δύο βασικές παραλλαγές: την **άμεση μέθοδο** ή **χύτευση σε θετικό** και την **έμμεση μέθοδο** ή **χύτευση σε αρνητικό**. Στην άμεση μέθοδο, που εμφανίζεται περί τον 8^ο π.Χ. αιώνα, αρχικά κατασκευάζεται ένας πυρήνας από πηλό και στη συνέχεια επενδύεται εξωτερικά με ένα στρώμα κεριού. Ο μεταλλοτεχνίτης, με τη χρήση κατάλληλων εργαλείων, μορφοποιεί και λαξεύει το κέρινο πρόπλασμα και στη συνέχεια το καλύπτει με παχύ, συμπαγές στρώμα πηλού και τοποθετεί καρφίδες που εισχωρούν έως τον πυρήνα, ώστε να εξασφαλιστεί η συναρμογή των μερών του σύνθετου αυτού καλουπιού. Ακολούθως, το καλούπι θερμαίνεται σε κάμινο έως ότου λιώσει το κεριό και αμέσως μετά διοχετεύεται το λιωμένο κράμα μεταξύ των τοι και απευθείας το καυτό μέταλλο χύνεται στο χώρο μεταξύ κεραμικού πυρήνα και εξωτερικού κεραμικού τοιχώματος. Όταν στερεοποιηθεί το κράμα, αφαιρείται το εξωτερικό πυρίμαχο περίβλημα και απομακρύνεται ένα τμήμα του εσωτερικού πυρήνα. Το μειονέκτημα της άμεσης μεθόδου είναι ότι το μοντέλο είναι μίας χρήσης και οδηγεί στην παραγωγή ενός μοναδικού γλυπτού. Η έμμεση μέθοδος, που ξεκινά να χρησιμοποιείται από τους χαλκουργούς από τα μέσα του 5^{ου} αιώνα π.Χ. και μετά επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση συναρμολογούμενων καλουπιών και συνεπώς επιτρέπει στον καλλιτέχνη να αναθέσει σε άλλους την παραγωγή αντιγράφων και διευκολύνει τη μαζική παραγωγή. Σε αυτή την εκδοχή,

κατασκευάζεται ένα πήλινο πρόπλασμα, από το οποίο παράγεται μία μήτρα (αρνητικό) υπό τη μορφή δύο μισών καλουπιών. Στο εσωτερικό της μήτρας χύνεται ρευστό κερί για το σχηματισμό λεπτού στρώματος ή τοποθετείται λεπτό φύλλο κεριού που μορφοποιείται με τα δάχτυλα. Το καλούπι ολοκληρώνεται με την επίθεση πυρήνα από πηλό και άμμο και αν είναι απαραίτητο ενισχύεται με οπλισμό (καρφίδες ή στεφάνες από σίδηρο ή χαλκό) και συναρμολογείται με το άλλο του μισό. Τέλος, γίνεται η χύτευση ολόκληρου ή επιμέρους τμημάτων του αντικειμένου ή αγάλματος με τη μέθοδο του χαμένου κεριού όπως περιγράφηκε παραπάνω [9]. Είναι άλλωστε γνωστό ότι σε όλες τις τεχνικές χύτευσης, τα περίπλοκα ή μεγάλου μεγέθους μοντέλα μπορούν να διαιρεθούν σε μικρότερα τμήματα, να χυτευτούν ξεχωριστά και στο τέλος να συγκολληθούν μεταξύ τους. Κατ' αυτό τον τρόπο, απλοποιείται η διαδικασία κατασκευής καλουπιού αλλά και το έργο της χύτευσης, μειώνοντας το ρίσκο εμφάνισης ελαττωμάτων στους χυτούς μπρούντζους χύτευσης και των συνεπειών τους. Επιπροσθέτως, η κατάτμηση αυτή είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη χύτευση λεπτότερων τοιχωμάτων σε μεγαλύτερης κλίμακας αγάλματα. Μετά τη στερεοποίηση ενός χυτού αντιγράφου του αρχικού μοντέλου, το εξωτερικό καλούπι θρυμματίζεται, τα μεταλλικά σωληνάκια αποκόπτονται και επιδιορθώνονται ελαττώματα της μεταλλικής επιφάνειας. Οι διαδικασίες φινιρίσματος και λάξευσης -με αποξεστικά υλικά, σφυριά, σκαρπέλα, εργαλεία χαρακτηριστικής, τρυπάνια, φλόγιστρα, βούρτσες, τριβεία- είναι πολύ σημαντικές, γιατί καθορίζουν την υφή, το χρώμα και την στιλπνότητά της και παραδοσιακά συνιστούν μεγάλο μέρος του συνολικού χρόνου και της συνολικής χειρωνακτικής εργασίας που απαιτείται [19].

Τόσο στην αρχαιότητα όσο και στους μεσαιωνικούς χρόνους, εκτός από τη μέθοδο του «χαμένου κεριού» σχεδιάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν και άλλες εναλλακτικές τεχνικές χύτευσης -κυρίως σε σχέση με την τεχνολογία κατασκευής των καλουπιών. Η χύτευση με άμμο (sand-casting) συγκαταλέγεται στην κατηγορία των τεχνικών συναρμολογούμενων καλουπιών (piece-molding). Σε αυτή την εκδοχή, -η οποία χρησιμοποιήθηκε κατά την Αναγέννηση πριν επανεφευρευθεί η μέθοδος του χαμένου κεριού- το μοντέλο φτιάχνεται από ένα μίγμα άμμου-πηλού ή άμμου-συνθετικής ρητίνης και υποστηρίζεται εξωτερικά με άκαμπτα πλαίσια. Για την παραγωγή κούφιων χυτών, αφαιρείται ο πυρήνας από το μορφοποιημένο μοντέλο ώστε να σχηματιστεί η κοιλότητα και, αφού απομειωθεί σε μέγεθος, αναρτάται εκ νέου μέσα στην κοιλότητα με τη βοήθεια συρμάτων και αποστατών [19].

Τα υλικά κατασκευής των μοντέλων // Σε ό,τι αφορά στα υλικά των προπλάσμάτων, το κερί μελισσών ήταν ο συνηθέστερος τύπος κεριού, που συχνά αναμιγνυόταν με λίπος και τερεβινθέλαιο (turpentine) για να γίνει πιο εύπλαστο, είτε με κολοφόνιο (rosin) ή παραφίνη για να γίνει πιο σκληρό. Ο χαλκοπλάστης μορφοποιούσε το κερί με τα δάχτυλα ή με εργαλεία, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις το εφάρμοζε υπό μορφή φύλλων εξασφαλίζοντας λεπτό και ομοιόμορφο πάχος μετάλλου. Η τελευταία αυτή τεχνική εξακολουθεί να χρησιμοποιείται στο Μπενίν και την Ταϊλάνδη στη γλυπτική των σύγχρονων μπρούντζων. Τα πυρίμαχα υλικά των καλουπιών ήταν -επί χιλιετίες- μίγματα πηλού. Μία πιο σύγχρονη εναλλακτική για κατασκευή καλουπιών «κεραμικού κελύφους» ήταν η χρήση μίγματος κεραμικής σκόνης ή άμμου με γύψο. Τη δεκαετία του 1960 πλέον, σχεδιάστηκαν πιο ελαφριά καλούπια που μπορούσαν να αποτυπώσουν με πολύ μεγαλύτερη πιστότητα τις επιφανειακές λεπτομέρειες του μοντέλου, εξαιτίας του πολύ λεπτού πρώτου στρώματος του καλουπιού που ερχόταν σε επαφή με αυτό. Οι συνταγές των πυρίμαχων υλικών πολύ συχνά μάλιστα πατεντάρωνταν από τα καλλιτεχνικά χυτήρια και κρατούνταν μυστικές. Η πιο πρόσφατη εξέλιξη είναι η χρήση εύκαμπτων υλικών όπως η ζελατίνη ή ελαστομερή πολυμερή (λάστιχα). Ένα ήμισυ καλουπιού αποτελείται από δύο ή περισσότερα στρώματα που εφαρμόζουν σαν ένα τριδιάστατο παζλ. Τα εύκαμπτα καλούπια έχουν αντικαταστήσει τα γύψινα συναρμολογούμενα καλούπια στα μοντέρνα χυτήρια, λόγω της ευκολότερης κατασκευής και χρήσης τους. Τέλος, οι καύσιμες ύλες και η τεχνολογία των καμινιών και τα μέσα για την τροφοδοσία αέρα αποτελούν ένα ξεχωριστό κεφάλαιο στην εξέλιξη των μεθόδων χύτευσης, καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις για την τήξη του χαλκού και των κραμάτων του είναι πολύ μεγάλες [19].



Εικόνα 1: (α) Τα στάδια της διαδικασίας χύτευσης με την άμεση μέθοδο του «χαμένου κεριού» και (β) τα πρώτα στάδια κατασκευής του εσωτερικού προπλάσματος κεριού για την εφαρμογή της έμμεσης μεθόδου του «χαμένου κεριού» - Πηγή: Francesca G. Bewer, *Bronze Casting: The Art of Translation*, In: David Ekserdjian (ed.), *BRONZE*, Royal Academy of Arts, London, 2012, ISBN: 978-1-907533-28-0, pp.24-30, **χρήση εικόνας με την άδεια της συγγραφέως.**

Όπως εύστοχα διατυπώνει η F. Bewer [19], τα έργα γλυπτικής σε μπρούντζο είναι το αποτέλεσμα μιας εξαιρετικά περίπλοκης διαδικασίας, όπου η αρχική φόρμα μεταφράζεται διαδοχικά από το ένα υλικό μέσο στο άλλο (μέσω της κατασκευής καλουπιών), έως την τελική της απόδοσή της στη μορφή του στερεοποιημένου και φινιρισμένου μετάλλου.

❖ Θερμικές και Μηχανικές Κατεργασίες

Μία άλλη μέθοδος χαλκοπλαστικής, η οποία προηγήθηκε της χύτευσης, είναι η σφυρηλάτηση αυτοφυούς χαλκού ή αρσενικούχου χαλκού σε μορφή ελασμάτων. Σε μεταγενέστερες εποχές η ψυχρηλασία και η

θερμηλασία πολύ συχνά αποτελούσαν επιπρόσθετη κατεργασία μετά τη χύτευση. Μία συνηθισμένη πρακτική στην παραγωγή των μπρούντζων ήταν οι κύκλοι σφυρηλάτησης (εν θερμώ η εν ψυχρώ) και ανόπτησης –που επέτρεπε την μερική ή ολική ανακρυστάλλωση του μετάλλου- οπότε αποτρεπόταν η ψαθυροποίηση του υλικού λόγω εργοσκληρυνσης και επεκτεινόταν το περιθώριο κατεργασιμότητάς του. Τα αντικείμενα που παράγονταν με αυτό τον τρόπο –δοχεία, πανοπλίες, ξίφη, διακοσμητικά μοτίβα και σε κάποιες σπάνιες περιπτώσεις αγάλματα- ανοιψώνονταν από κάποιο επίπεδο φύλλο μετάλλου και κατά κανόνα είχαν λεπτά τοιχώματα. Το ανάγλυφο στις επιφάνειες αυτές επιτυγχανόταν με επαναλαμβανόμενη σφυρηλάτηση από την εμπρόσθια και την οπίσθια πλευρά το φύλλου (geroussé work ή geroussage) [19]. Σε πλήθος περιπτώσεων συναντώνται διαφορετικές τεχνικές σε επιμέρους τμήματα του ίδιου αντικειμένου, όπως για παράδειγμα δοχεία ή κρατήρες με σφυρήλατο σώμα, χυτά χερούλια και βάση και διάκοσμο από τεχνικές geroussage. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ορισμένες φορές δεν είναι δυνατή η διάκριση των τεχνικών μόνο βάσει μακροσκοπικής εξέτασης των αντικειμένων. Η όποια αρχική εκτίμηση του αρχαιολόγου/αρχαιομέτρη σχετικά με την τεχνική ή την αλληλουχία τεχνικών παραγωγής είναι απαραίτητο να επιβεβαιωθεί από μεταλλογραφική εξέταση τομής του μετάλλου σε οπτικό μικροσκόπιο [17], όπως θα εξηγηθεί παρακάτω.

1.1.6 Τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά και η μικροδομή των αρχαίων προ-βιομηχανικών κραμάτων χαλκού

Τα αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού, παρουσιάζουν πολύ μεγάλες διαφορές και ιδιαιτερότητες σε σχέση με τα σύγχρονα κράματα χαλκού. Ακόμη και για έναν μελετητή με επαρκές υπόβαθρο στην επιστήμη της μεταλλουργίας απαιτούνται ειδικές αρχαιομεταλλουργικές γνώσεις προκειμένου να κατανοήσει τις περίπλοκες και συχνά ασυνήθιστες μικροδομές αυτών των υλικών και να τις συσχετίσει με τις συνθήκες παραγωγής τους. Ορισμένες από τις τυπικές ιδιαιτερότητες των κραμάτων οφείλονται σε ανεπιθύμητες προσμίξεις (από τα αρχικά μεταλλεύματα, τη χρήση συλλιπασμάτων κατά την εκκαμίνευση, ή τη χρήση τήγματος από ανακύκλωση παλαιότερων αντικειμένων), σε ορισμένες περιπτώσεις στις σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες των πυρομεταλλουργικών τεχνικών και των θερμικών κατεργασιών, στις μη ελεγχόμενες και μη βιομηχανοποιημένες συνθήκες παραγωγής. Τα επιστημονικά συγγράμματα μεταλλογνωσίας [20] σε συνδυασμό με εξειδικευμένα μεταλλογραφικά εγχειρίδια για αρχαιομεταλλουργικές μελέτες [21, 22] και την πλούσια επιστημονική βιβλιογραφία προσφέρουν μία πολύ καλή εσοπτεία για πλήθος χαρακτηριστικών δομών σε αρχαιομεταλλουργικά μέταλλα.

Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι αναμενόμενες κρυσταλλικές φάσεις ανά οικογένεια κραμάτων, τα ειδικά χαρακτηριστικά των χυτών αντικειμένων και οι αποκτώμενες μικροδομές μετά από συγκεκριμένες θερμικές και μηχανικές κατεργασίες.

❖ Χύτευση - Φαινόμενα διαφορισμού κατά τη στερεοποίηση

Παρατηρώντας τη μορφολογία των χυτών που διαμορφώνεται συναρτήσει του μετώπου στερεοποίησης -από τα τοιχώματα του καλουπιού προς το κέντρο- διακρίνονται οι εξής χαρακτηριστικές ζώνες:

- η **επιδερμίδα**, μία μικροκρυσταλλική ζώνη μικρού πάχους σε επαφή με τα τοιχώματα του καλουπιού, που σχηματίζεται πρώτη ως αποτέλεσμα της απότομης ψύξης του τήγματος
- η **βασαλτική ζώνη** που χαρακτηρίζεται από την ανάπτυξη επιμηκών κόκκων μεγάλου μεγέθους κάθετα προς το τοίχωμα του καλουπιού και παράλληλα με τις βαθμίδες θερμοκρασίας
- η **κεντρική ζώνη** που χαρακτηρίζεται από την ανάπτυξη ισοαξονικών κόκκων κατά το τελευταίο στάδιο της στερεοποίησης και παρατηρείται στον πυρήνα των χυτών και εντός της οποίας συσσωρεύονται συνήθως οι τυχόν ακαθαρσίες του τήγματος.

Στα αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού η στερεοποίηση ακολουθεί δένδριτική ανάπτυξη, η οποία ξεκινά από μικρό αριθμό πυρήνων κρυστάλλωσης. Κατά την ανάπτυξη του κορμού του δένδριτη παρατηρείται απαγωγή της λανθάνουσας θερμότητας τήξης προς το γειτονικό υποψυχόμενο υγρό, το οποίο υφίσταται

αύξηση της θερμοκρασίας η οποία προσεγγίζει τη θερμοκρασία πήξης. Ακολουθεί ο σχηματισμός δευτερογενών και τριτογενών διακλαδώσεων που επιταχύνει την απαγωγή της λανθάνουσα θερμότητας και καταλήγει στο σχηματισμό της δενδριτικής δομής (dendritic structure) μετά την πλήρη στερεοποίηση [23].

Οι συνθήκες χύτευσης (ο σχεδιασμός καλουπιού, η καθαρότητα, η θερμοκρασία και ρεολογία του μεταλλικού τήγματος, και ο ρυθμός απόψυξης) έχουν καθοριστική επίδραση στη μικροδομή του στερεοποιημένου τήγματος. Στην περίπτωση των κραμάτων χαλκού και ειδικότερα των μπρούντζων- παρατηρούνται μία σειρά φαινομένων ανισοκατανομής του διαλυόμενου κραματικού στοιχείου που αποτελούν την εκδήλωση χημικής ετερογένειας (διαφορισμός) σε μακροσκοπική και μικροσκοπική κλίμακα. Ο διαφορισμός γίνεται εντονότερος για: (i) μεγαλύτερο εύρος μεταξύ των καμπυλών solidus και liquidus στο διάγραμμα φάσεων ενός συστήματος, (ii) μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων (που συνδέεται με τον μικρότερο αριθμό των αρχικών πυρήνων κρυστάλλωσης) και (iii) για χαμηλότερη θερμοκρασία στερεοποίησης [23].

Διαχωρισμός λόγω βαρύτητας// Το φαινόμενο αυτό τρισδιάστατου διαφορισμού παρατηρείται όταν η μεταλλική φάση με πολύ χαμηλότερο σημείο πήξης και μεγαλύτερη ατομική πυκνότητα διαχωρίζεται και καθιζάνει στον πυθμένα του καλουπιού. Η χαρακτηριστική μη αναμιξιμότητα του μολύβδου στο χαλκό θεωρητικά θα μπορούσε να οδηγήσει σε αυτό το διαχωρισμό. Στην πράξη, σε γρήγορο ρυθμό απόψυξης του τήγματος, πολύ σπάνια παρατηρείται ο διαχωρισμός Pb σε κράματα με υψηλό ποσοστό Cu, γιατί παρεμποδίζεται από την δενδριτική ανάπτυξη. Τελικά η φάση του μολύβδου συνήθως κατανέμεται ομοιόμορφα μεταξύ των δενδριτών [22].

Μακρο-διαφορισμός (macro-segregation) // Εξαιτίας της ασύγχρονης στερεοποίησης του δείγματος, προκαλείται η χημική ανομοιογένεια σε όλη την έκταση του χυτού. Αυτό σημαίνει πως διαμορφώνονται βαθμίδες συγκεντρώσεων των κραματικών στοιχείων από την επιδερμίδα προς την κεντρική ζώνη του χυτού. Ο Scott [22] αναφέρει ως διαφορετικά είδη μακρο-διαφορισμού τον κανονικό (normal segregation) και τον αντίστροφο διαφορισμό (inverse segregation).

Μικροδιαφορισμός // Πρόκειται για τη χημική ανομοιογένεια που παρατηρείται σε κλίμακα κόκκου. Ειδικότερα εμφανίζονται βαθμίδες συγκέντρωσης (coiling) από το κεντρικό τμήμα των κλάδων των δενδριτών προς τις διαδενδριτικές περιοχές (interdendritic areas) όπου η συγκέντρωση του διαλυμένου κραματικού στοιχείου αγγίζει τη μέγιστη περιεκτικότητα. Ειδικά στα κράματα Cu-As και Cu-Sn το φαινόμενο αυτό είναι πολύ έντονο.

[23]

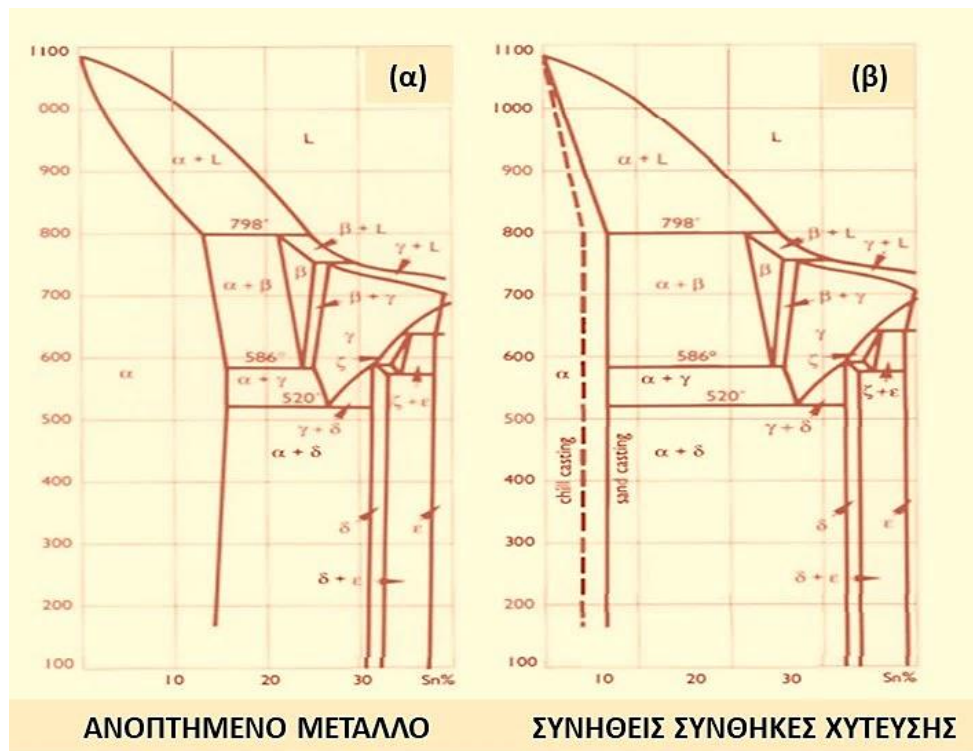
❖ Ιδιαιτερότητες μικροδομής με βάση τη σύσταση

Η γρήγορη απόψυξη του τήγματος διαφοροποιεί την κρυσταλλική δομή που σχηματίζεται κατά τη στερεοποίηση, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται όλες οι προβλεπόμενες φάσεις σύμφωνα με τα διαγράμματα φάσης των κραμάτων σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, είτε να τροποποιούνται σημαντικά τα συστασιακά όρια συγκεκριμένων φάσεων στα στερεά διαλύματα. Οι αναμενόμενες φάσεις σε συνθήκες εκτός ισορροπίας σύμφωνα με εμπειρικά δεδομένα είναι οι ακόλουθες:

Κράματα Cu-As // Οι ατομικές ακτίνες των ατόμων χαλκού και αρσενικού απέχουν κατά 4%. Τα δύο μέταλλα σχηματίζουν στερεό διάλυμα. Η φάση α έχει μέγιστη περιεκτικότητα περί το 8% κ.β. As. Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων ισορροπίας σε συγκεντρώσεις As μεταξύ 7.9 και 20.8% κάνει την εμφάνισή της η γ φάση, η οποία έχει στοιχειομετρία Cu_3As και συγκέντρωση αρσενικού 28.2 % κ.β.

Υπό συνήθεις συνθήκες χύτευσης πλειονότητα των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu-As περιέχει χαμηλά ποσοστά αρσενικού και συνεπώς μία τυπική μικροδομή περιλαμβάνει δενδρίτες α φάσης και συγκέντρωση της ευτηκτοειδούς φάσης $\alpha+\gamma$ στις διαδενδριτικές περιοχές [22].

Κράματα Cu-Sn // Η μεγάλη διαφορά μεγέθους μεταξύ των ατόμων Cu και Sn, το διαφορετικό κρυσταλλικό σύστημα (τετραγωνικό χωροκεντρωμένο για τον χαλκό και κυβικό εδροκεντρωμένο για το χαλκό) αλλά και η μεγάλη απόκλιση των σημείων τήξης τους (232 και 1083°C αντίστοιχα) οδηγεί στο σχηματισμό πολύπλοκων ενδιάμεσων φάσεων κατά την εξέλιξη της στερεοποίησης. Η κύρια κρυσταλλική φάση που ανευρίσκεται στους αρχαιομεταλλουργικούς μπρούντζους με χαμηλή περιεκτικότητα Sn είναι η φάση α , με κρυσταλλικό σύστημα κυβικό εδροκεντρωμένο (FCC) ομοίως με τον καθαρό χαλκό. Η συγκεκριμένη φάση έχει χαμηλή σκληρότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στα αρχαία κράματα η φάση ϵ εμφανίζεται μόνο σε περιεκτικότητες άνω του 28% κ.β. [21]. Η φάση δ είναι μία μεσομεταλλική ένωση που θεωρείται ασταθής υπό συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η στοιχειομετρία που της έχει αποδοθεί αρχικά είναι $Cu_{31}Sn_8$ με μικρές διαφοροποιήσεις ανάλογα με τη θερμοκρασία της. Ωστόσο, πιο πρόσφατα υπολογιστικά δεδομένα προσδιορίζουν μία στοιχειομετρία $Cu_{41}Sn_{11}$, που αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα κασσιτέρου 32.55% κ.β. Η ένωση αυτή παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα στις στερεοποιημένες δομές των κραμάτων και δεν υπάρχουν δεδομένα που να υποδεικνύουν ότι υφίσταται κάποιο μετασχηματισμό με το πέρασμα αιώνων ή ακόμη και χιλιετιών. Στην πράξη, συναντάται ως συστατικό της ευτηκτοειδούς φάσης $\alpha+\delta$, τα όρια σταθερότητας της οποίας ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες απόψυξης του τήγματος όπως φαίνεται από την Εικόνα 2(β). Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται για συγκεντρώσεις κασσιτέρου υψηλότερες από 5% κ.β. [21, 22]. Η μικροδομή των μπρούντζων με περιεκτικότητα Sn μεγαλύτερη του 16% κυριαρχείται από την ευτηκτοειδή φάση $\alpha+\delta$ [21, 22].



Εικόνα 2: Τμήμα διαγράμματος φάσεων κραμάτων Cu-Sn (εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας) που αντιστοιχεί σε (α) κατάσταση πλήρους ανόπτησης και (β) σε συνήθειες συνθήκες χύτευσης (Βασισμένο σε σχήμα του D. A. Scott [21]).

Κράματα Cu-Zn // Τα άτομα χαλκού και ψευδαργύρου έχουν παραπλήσιο μέγεθος και σχηματίζουν στερεό διάλυμα αντικατάστασης. Ως προς τα κρυσταλλικά τους συστήματα παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές, καθώς ο ψευδάργυρος κρυσταλλώνεται σε εξαγωνικό σύστημα μέγιστης πυκνότητας. Παρατηρείται ένα πολύ μεγάλο εύρος διαλυτότητας του ψευδαργύρου στον χαλκό, το μεταξύ τους στερεό διάλυμα αποτελεί τη φάση α , η οποία έχει μέγιστη περιεκτικότητα Zn 39% κ.β. σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Με αυτό το δεδομένο, όλοι οι αρχαίοι ορείχαλκοι είναι μονοφασικοί. Σε αντίθεση με την α φάση στους μπρούντζους, η ελατότητά της α φάσης των ορείχαλκων αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού Zn και η σκλήρυνση είναι λιγότερο απότομη, δίνοντας μεγαλύτερο περιθώριο κατεργασίας. Με βάση το διάγραμμα φάσεων, σε ποσοστά

ψευδαργύρου υψηλότερα του 39% ευνοείται ο σχηματισμός της β φάσης. Στην πράξη, αυτή είναι μπορεί να εμφανιστεί ήδη από περιεκτικότητα 32% Zn. Μία μεγάλη κατηγορία συγχρόνων βιομηχανικών κραμάτων είναι οι (α,β)-ορείχαλκοι.

Στην πραγματικότητα η σύσταση των περισσότερων αρχαιολογικών αντικειμένων από κράματα χαλκού περιλαμβάνει περισσότερα από δύο κραματικά στοιχεία. Τα τριμερή κράματα Cu-Sn-Pb και Cu-Zn-Pb και τα τετραμερή Cu-Zn-Sn-Pb είναι πολύ διαδεδομένα ειδικά στα αντικείμενα και τα νομίσματα που παράγονταν με χύτευση. Επίσης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και όλα τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία που περιέχονται (Fe, As, Sb, Bi) άλλα και εγκλείσματα όπως καρβίδια, CuFeS, Cu₂O [21, 22].

Η παρουσία Pb σε μπρούντζους ή ορείχαλκους // Ο μόλυβδος αν και παρουσιάζει αναμιξιμότητα με το χαλκό σε τετηκυία κατάσταση, κατά την πήξη του χαλκού σε υψηλές θερμοκρασίες διαχωρίζεται εντελώς, και σχηματίζει ξεχωριστή φάση υπό τη μορφή διάσπαρτων σφαιριδίων στη μάζα του κράματος. Συνήθως τείνουν να συγκεντρώνονται στα περατωτικά όρια των κόκκων. Την ίδια συμπεριφορά εμφανίζει και κατά την προσθήκη του στους μπρούντζους και τους ορείχαλκους, καθώς δεν αναμειγνύεται με τον κασσίτερο και τον ψευδάργυρο. Η προσθήκη μολύβδου μειώνει γραμμικά τη θερμοκρασία της καμπύλης liquidus και επομένως βελτιώνει τη ρευστότητα των κραμάτων, μία ιδιότητα που είναι εξαιρετικά σημαντική κατά τη χύτευση. [21, 22]

Τα διαγράμματα φάσεων των διμερών κραμάτων Cu-As, Cu-Sn, Cu-Pb και Cu-Zn σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας δίνονται στο **Παράρτημα Π.1.1**.

❖ **Ιδιαιτερότητες μικροδομής με βάση τη μέθοδο παραγωγής και κατεργασίας**

Σφυρηλάτα αντικείμενα // Η θερμηλασία και η ψυχρηλασία οδηγούν στην πλαστική παραμόρφωση του μετάλλου. Στη μικροκλίμακα αυτό αποτυπώνεται ως παραμόρφωση του σχήματος των κόκκων που προϋπάρχουν, οι οποίοι εμφανίζουν κατευθυντικότητα (εμφανίζονται πεπλατυσμένοι σε διεύθυνση κάθετη από τη φορά της σφυρηλάτησης). Τα όρια των κόκκων στα πολυκρυσταλλικά υλικά παρεμποδίζουν τη διάδοση διαταραχών. Μετά από παρατεταμένη σφυρηλάτηση εμφανίζονται παράλληλες ταινίες ολίσθησης, οι οποίες οφείλονται στη μετακίνηση των διαταραχών σε συγκεκριμένα επίπεδα εντός των κόκκων. Στα περατωτικά όρια των κόκκων διακόπτεται η διάδοση των διαταραχών. Ο προσανατολισμός των επιπέδων ολίσθησης είναι διαφορετικός σε κάθε κόκκο. Η παραμόρφωση των κόκκων και η συγκέντρωση των ταινιών ολίσθησης στο εσωτερικό τους, όπως είναι φυσικό, είναι πιο έντονη στα όρια των υπό κατεργασία επιφανειών και πιο ήπια προς τον πυρήνα των αντικειμένων.

Ακατέργαστα χυτά (as-cast) αντικείμενα // Τα χυτά διατηρούν όλα τα χαρακτηριστικά του μακρο- και μικρο-διαφορισμού. Εμφανίζουν ανισοκατανομή των κραματικών στοιχείων που εκδηλώνεται ακτινικά ως προς τον κεντρικό άξονα του καλουπιού, δενδριτική μικροδομής και βαθμίδες συγκέντρωσης (coring) των κραματικών στοιχείων από το κέντρο των δενδριτών (dendrites) έως τα όρια των διαδενδριτικών περιοχών (interdendritic areas) αλλά και εντός των διαδενδριτικών περιοχών. Τέλος, στη μάζα τους υπάρχουν σε διασπορά εγκλείσματα και ακαθαρσίες, οι οποίες κατά κύριο λόγο τείνουν να συγκεντρώνονται στα όρια των κόκκων.

Χυτά μετά από μερική ή ολική ανόπτηση // Μετά από μερική ανόπτηση συναντώνται μερικώς ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι αλλά κατά τόπους διατηρείται η δενδριτική δομή. Η παρατεταμένη ανόπτηση σε αρκούντως υψηλή θερμοκρασία οδηγεί στο σχηματισμό ομοιόμορφων ισοαξονικών και στη χημική ομογενοποίηση εντός των ορίων τους. Το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται με την χρόνο ανόπτησης. Τα φαινόμενα μακροδιαφορισμού δεν εξομαλύνονται, ούτε αίρονται κατά την ανόπτηση.

Χυτά μετά από σφυρηλάτηση // Σε αυτές τις περιπτώσεις αρχικά εμφανίζονται παραμορφωμένες δενδριτικές δομές και μετά από εκτεταμένη έλαση χαρακτηριστικές οριζόντιες ζώνες (banding) με διεύθυνση κάθετη προς τη φορά της έλασης.

Χυτά μετά μετά από κύκλους σφυρηλάτησης (θερμηλασία ή ψυχρηλασία) και ανόπτησης // Αυτή είναι η πιο συνηθισμένη αλληλουχία κατεργασιών. Οι μικροδομές που προκύπτουν σε κάποιες εκ των περιπτώσεων περιλαμβάνουν ανακρυσταλλωμένους κόκκους με διδυμίες, ενώ κοντά στις επιφάνειες που εφαρμόζονται οι μηχανικές κατεργασίες εντοπίζονται παραμορφωμένοι κόκκοι με ταινίες ολίσθησης. Σε περιπτώσεις ανόπτησης σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται ταυτόχρονα ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι και οριζόντιες ζώνες διαφορετικής χημικής σύστασης (banding) που αντιστοιχούν σε υπολείμματα μικροδιαφορισμού (coring)
[21-23]

1.1.7 Η επίδραση της σύστασης και της μικροδομής στις τελικές ιδιότητες των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού

❖ Η επίδραση της σύστασης

Το σημείο τήξης του χαλκού ανέρχεται στους 1083°C –θερμοκρασία υψηλότερη από τους 960°C και τους 1063°C που είναι τα σημεία τήξης του αργύρου και του χρυσού αντιστοίχως- και συνεπώς η παραγωγή μετάλλου έχει υψηλές απαιτήσεις ως προς τις τεχνικές προδιαγραφές (υλικά και σχεδιασμός καμίνου, τροφοδοσία αέρα), τις ικανότητες του μεταλλουργών (που ήδη κατείχαν την τεχνογνωσία κατεργασίας των δύο πολύτιμων μετάλλων) και τον καταβαλλόμενο κόπο. Ο καθαρός χαλκός –εκτός του ότι υγροποιείται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία- οξειδώνεται εύκολα και είναι πολύ όλκιμος [17, 19]. Η κραματοποίηση του χαλκού με άλλα μεταλλικά στοιχεία όπως το αρσενικό (As), ο κασσίτερος (Sn), ο ψευδάργυρος (Zn) και ο μολύβδος (Pb) οδηγεί στην παραγωγή μίας ποικιλίας κραμάτων με πολύ μεγάλο εύρος επιθυμητών χαρακτηριστικών όπως:

- *οι τελικές ιδιότητες του υλικού με κυριότερες το χρώμα και τις μηχανικές ιδιότητες // Το χρώμα των κραμάτων χαλκού ποικίλει ανάλογα με τη χημική τους σύσταση. Συγκεκριμένα το χρώμα των μπρούντζων κυμαίνεται από το κοκκινωπό έως χρυσοκίτρινο ή ακόμα και αργυρόλευκο όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε κασσίτερο, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται και η μεταλλική λάμψη του κράματος. Το χρυσοκίτρινο χρώμα του κρατήρα του Δερβενίου σχετίζεται με την υψηλή περιεκτικότητα κασσιτέρου (15% Sn). Τυπικό κράμα της αρχαιότητας με περιεκτικότητα 20%Sn χρησιμοποιούνταν για κατασκευή κατόπτρων, ενώ μπρούντζοι αυτής της κατηγορίας, διαθέτοντας το πλεονέκτημα της μεγάλης ρευστότητας, χρησιμοποιήθηκαν σε μεταγενέστερες εποχές για την κατασκευή καμπανών με πολύ καλές ακουστικές ιδιότητες. Αντίστοιχα, η προσθήκη έστω και μικρής ποσότητας ψευδαργύρου προσδίδει κιτρινωπή απόχρωση στους ορείχαλκους και τους μπρούντζους, η οποία γίνεται πιο έντονα χρυσοκίτρινη με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης. Η παρουσία μολύβδου ως κραματικού στοιχείου αμβλύνει την έντονη μεταλλική του λάμψη του χαλκού. Σε ό,τι αφορά στις μηχανικές ιδιότητες των αρσενικούχων και των κασσιτερούχων μπρούντζων, και οι δύο τύποι κραμάτων παρουσιάζουν μεγαλύτερη σκληρότητα και μηχανική αντοχή από τον καθαρό χαλκό, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού Sn ή As έως ενός ορισμένου ορίου. Οι λεπίδες στα προϊστορικά ξίφη και στις λόγχες στην Εγγύς Ανατολή και την Ευρώπη κατασκευάζονταν συστηματικά από μπρούντζο και όχι από χαλκό για να εξασφαλίζεται η λειτουργικότητά τους. Αντιθέτως, η παρουσία του μολύβδου (Pb) και του ψευδαργύρου (Zn) ως προσμίξεων στους μπρούντζους καθιστά τα κράματα πιο μαλακά [17, 19].*
- *η κατεργασιμότητα σε τετηκυία αλλά και σε στερεή κατάσταση // Η προσθήκη αρσενικού ή κασσιτέρου στο χαλκό μπορεί να διευκολύνει την παραγωγή των αντικειμένων, χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία τήξης του κράματος κατά τη χύτευση. Η θερμοκρασία τήξης του χαλκού μπορεί να μειωθεί κατά 100°C περίπου με την προσθήκη 10% Sn και 200°C με την προσθήκη 20% κασσιτέρου. Επομένως η υψηλή συγκέντρωση Sn σχετίζεται άμεσα με την καλύτερη ρευστότητα αλλά και με την αποτροπή*

σχηματισμού φυσαλίδων στο τήγμα που καταλήγουν στο σχηματισμό οπών και διακενώσεων στο στερεοποιημένο κράμα. Λιγότερο ακριβά στοιχεία -όπως ο μόλυβδος- συχνά υποκαθιστούσαν ένα ποσοστό του περιεχόμενου κασσιτέρου. Έχουν καταγραφεί και περιπτώσεις, κατά πάσα πιθανότητα ακούσιας πρόσμιξης βισμούθιου (Bi) αντί του κασσιτέρου. Ο μόλυβδος, με σημείο τήξης στους 327°C, έχει επίσης θετική επίδραση στη διαδικασία της χύτευσης -καθώς μειώνει το εύρος θερμοκρασιών τήξης του κράματος και το κάνει πιο ευκολόρευστο- και η ευρεία χρήση του ως κραματικό στοιχείο τοποθετείται στην Ευρώπη κατά την Ύστερη Εποχή του Χαλκού (LBA). Πιο συστηματική προσθήκη μολύβδου καταγράφεται στους ρωμαϊκούς χρόνους, διευκολύνοντας την κατασκευή μπρούντζων με όσο το δυνατό λεπτότερα τοιχώματα και συνεπώς την αναπαραγωγή όλων των λεπτομερειών του καλουπιού κατά τη χύτευση. Γενικά, αποτελεί το πιο εύκολα κατεργάσιμο μέταλλο σε μορφή ελάσματος ή σύρματος και το πλέον κατάλληλο για κράματα συγκολλήσεων. Εξάγεται με τήξη των μεταλλευμάτων του σε θερμοκρασίες περί τους 800°C [9, 17, 19]. Αλλά και ο Zn με τη σειρά του ενισχύει τη ρευστότητα των μπρούντζων, ενώ βελτιώνει την αντοχή στη διάβρωση, ιδιαίτερα κατά την έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους. Κατά τη διάρκεια κατεργασιών των μπρούντζων σε στερεή κατάσταση, η κραματοποίηση με As και Sn έδινε τη δυνατότητα εκτεταμένων κατεργασιών και μεγαλύτερης [17, 19]. Η ευτηκτοειδής φάση $\alpha+\delta$ εμφανίζεται για περιεκτικότητες Sn μεταξύ 5 και έως και άνω του 30% κ.β. αναλόγως με τι συνθήκες απόψυξης του τήγματος. Λόγω της μεγάλης σκληρότητας και ψαθυρότητας της δ σε σχέση με την α φάση του στερεού διαλύματος, καθίσταται δυσχερής η έλαση του μπρούντζου πέρα από κάποιο επίπεδο εργοσκληρυνσης και γι' απαιτούνταν επαναλαμβανόμενοι κύκλοι έλασης (εν ψυχρώ ή εν θερμώ) και ανόπτησης (ελεγχόμενης θέρμανσης για μερική ή ολική ανακρυστάλλωση του κράματος) [21]. Το χαρακτηριστικό αυτό επίσης έκανε απαγορευτική την προσθήκη κασσιτέρου σε συγκεντρώσεις υψηλότερες του 15% κ.β. για αντικείμενα που επρόκειτο να υποστούν θερμηλασία ή ψυχρηλασία. Στην πράξη υψηλότερες συγκεντρώσεις Sn χρησιμοποιούνταν μόνο για την παραγωγή αντικειμένων που θα παρέμεναν ακατέργαστα μετά τη χύτευση (as cast). Η ιδανική αναλογία του κασσιτέρου ως προς το χαλκό (Sn:Cu), που αντιστοιχεί στη βέλτιστη εξισσορόπιση όλων των παραπάνω ιδιοτήτων, βρίσκεται κοντά στο 1:10, δηλαδή περίπου 9% κατά βάρος περιεκτικότητα Sn στον μπρούντζο [19]. Αλλά και η αύξηση της συγκέντρωσης αρσενικού πέραν του 10%, καθιστούσε το κράμα ψαθυρό και ακατάλληλο για σφυρηλάτηση [24]. Ειδικά για τη γλυπτική των μπρούντζων, οι χαλκουργοί προτιμούσαν μία περιεκτικότητα Sn που κυμαινόταν μεταξύ 5 και 10% Sn. Τα σύγχρονα καλλιτεχνικά χυτήρια εισήγαγαν τη χρήση του πυριτικού μπρούντζου -ενός κράματος χωρίς κασσίτερο ή ψευδάργυρο- με ευρεία εφαρμογή λόγω της χαμηλότερης τοξικότητάς του και της μικρότερης τάσης του για διάβρωση συγκριτικά με τα παραδοσιακά κράματα [19].

Αποδεικνύεται πως οι αρχαίοι χαλκουργοί είχαν κατανοήσει από πολύ νωρίς τους τρόπους και τα μέσα με τα οποία μπορούσαν να τροποποιήσουν και να ελέγξουν τις ιδιότητες των παραγόμενων μετάλλων. Για το λόγο αυτό, η σκόπιμη προσθήκη αρσενικού και αργότερα κασσιτέρου ως κραματικών στοιχείων αντιπροσωπεύει μία καινοτομία εξέχουσας σημασίας για την πρακτική της χαλκουργίας. Δεν λείπουν βεβαίως και οι περιπτώσεις αντικειμένων αρσενικούχα χαλκού από τις περιόδους της πρώιμης χαλκουργίας, για την κατασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκαν ακούσια μικτά μεταλλεύματα χαλκού-αρσενικού και η χημική σύστασή τους θεωρείται τυχαία, όπως ήδη αναφέρθηκε. Η μορφοποίηση πρώτης ύλης αυτοφυσούς χαλκού μπορεί να υποτεθεί σε περιπτώσεις απουσίας κραματικών στοιχείων και να τεκμηριωθεί μέσω μεταλλογραφικής εξέτασης του μεταλλικού πυρήνα, όταν δεν προκύψουν χαρακτηριστικά χύτευσης, παρά μόνο ψυχρηλασίας ή θερμηλασίας [17].

Η μεθοδολογία για να διαπιστωθεί κατά πόσο η κραματοποίηση αποτελεί ηθελημένη πρακτική ή τυχαίο γεγονός βασίζεται στην ανάλυση και τον χαρακτηρισμό μίας σειράς αντικειμένων, μέσω της οποίας μπορούν να αναδειχθούν συστηματικά μοτίβα στις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων κραματικών στοιχείων σε αντικείμενα της ίδιας περιόδου, εντοπιότητας και χρηστικής ομάδας (π.χ. όπλα, σκεύη, αγάλματα κλπ.). Δεν υπάρχει τρόπος να απαντηθεί αυτό το ερώτημα για κανένα μεμονωμένο αντικείμενο. Οι ενόργανες μέθοδοι

χημικής ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για να διερευνηθεί η σύσταση του κράματος είναι η φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής (OES) –λιγότερο διαδεδομένη στις μέρες μας- , η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) και ο φθορισμός ακτίνων X (XRF), οι οποίες λόγω της υψηλής τους ευαισθησίας μπορούν να ταυτοποιήσουν ακόμη και ιχνοστοιχεία [17]. Επικουρικά -λόγω του υψηλότερου ορίου ανίχνευσης και του μικρότερου βάθους διείσδυσης της εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων- μπορεί να επιστρατευθεί και η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS), η οποία χρησιμοποιείται συζευγμένη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

❖ Η επίδραση της μικροδομής

Εξίσου σημαντική είναι η σύνδεση τυπικών χαρακτηριστικών ή ατελειών της μικροδομής των αρχαίων μπρούντζων -που έχουν προκύψει από τις συνθήκες χύτευσης και από τις θερμικές/μηχανικές κατεργασίες- με τις τελικές ιδιότητές τους [22, 23]:

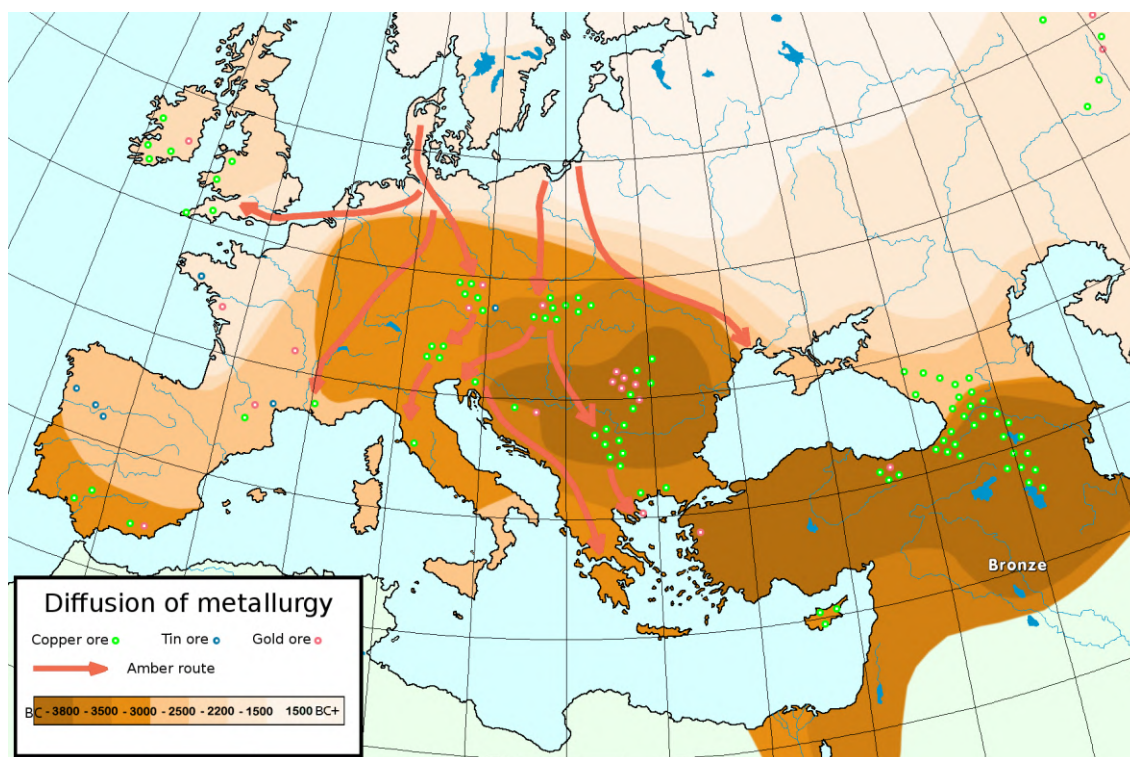
- Η ανακρυστάλλωση έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την άρση του δενδριτικού διαφορισμού και την ομογενοποίηση της σύστασης εντός των κόκκων. Η αύξηση του χρόνου ανόπτησης οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων συνεπάγεται
- Οι εναπομείνουσες τάσεις μετά από μηχανικές κατεργασίες (ταινίες ολίσθησης) που δεν αίρονται με ανόπτηση καθιστούν το αντικείμενο πιο ψαθυρό. Επίσης αποτελούν ενεργειακά αναβαθμισμένα σημεία που υφίστανται επιλεκτική ηλεκτροχημική προσβολή και από όπου μπορεί να εκκινήσει η διάβρωση.
- Οι πόροι που δημιουργούνται στα χυτά λόγω κακής ρευστότητας του τήγματος και φαινομένων μακροδιαφορισμού είναι μία συνήθης ατέλεια. Είναι ένα ανεπιθύμητο χαρακτηριστικό, γιατί εγκλωβίζουν φυσαλίδες αερίων (υδρογόνο και οξυγόνο) και κατά συνέπεια καθιστούν το στερεό εύθραυστο.
- Ένα σοβαρό φυσικό ελάττωμα των χυτών -που ευνοείται από συγκεκριμένες γεωμετρίες καλουπιών- είναι και οι διακενώσεις, οι οποίες προκαλούνται από τη στρωματική πορεία της στερεοποίησης. Το μέγεθός τους είναι συνάρτηση της αρχικής θερμοκρασίας του τήγματος και της απόκλισης μεταξύ των ειδικών όγκων του υγρού και του στερεού διαλύματος. Τα αντικείμενα που φέρουν επιφανειακές διακενώσεις είναι ευάλωτα σε συγκέντρωση ακαθαρσιών και στην εκδήλωση τοπικής διάβρωσης.
- Ένα ακόμη ελάττωμα των χυτών, με πολύ μικρότερες αρνητικές επιπτώσεις, είναι οι μικροδιακενώσεις (συνήθως υπό τη μορφή διαδενδριτικών κενών). Προκύπτουν λόγω του μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους του μετάπου στερεοποίησης. Μεταξύ των δενδριτών συσσωρεύεται υγρό το οποίο υφίσταται συρρίκνωση κατά το μετασχηματισμό σε στερεό, λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας του στερεού σε σχέση με το υγρό. Όταν τα αντικείμενα δεν υφίστανται επιπρόσθετη μηχανική κατεργασία τα μικρά αυτά διάκενα θα λειτουργήσουν ως κοιλότητες συσσώρευσης προϊόντων διάβρωσης κατά την έκθεσή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον.
- Ο μακροδιαφορισμός και οι βαθμίδες συγκέντρωσης εντός των δενδριτικών δομών emπίπτουν στην κατηγορία των χημικών ελαττωμάτων επίσης αναμένεται να έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων και την ανομοιόμορφη ηλεκτροχημική προσβολή όπως θα τεκμηριωθεί βιβλιογραφικά και θα περιγραφεί διεξοδικά στο Κεφάλαιο 5. Τα φαινόμενα μακροδιαφορισμού εκτός από τη διαφοροποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων στις επιμέρους ζώνες του χυτού προκαλούν και διαφοροποίηση της μικροσκληρότητας και άλλων μηχανικών ιδιοτήτων.
- Δευτερεύοντα τυχαία ελαττώματα που οφείλονται στη συστολή κατά την στερεοποίηση (όπως ρωγμές και σχισμές) αλλά και κατασκευαστικές ατέλειες που προκύπτουν από κακή τεχνική εκτέλεση (εγκλείσματα, εξογκώματα, ασυνέχειες, ψυχρές σταγόνες κ.ά) αποτελούν επιπρόσθετες παραμέτρους ανομοιογένειας της κύριας μάζας αλλά και των επιφανειών των χυτών που

συντελούν σε υποβάθμιση των μηχανικών αντοχών και τα καθιστούν ευάλωτα στη διάβρωση. Ειδικότερα, η ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων λόγω συστολής κατά την απόψυξη ακολουθεί ένα συγκεκριμένο μοτίβο: οι περιοχές του χυτού που στερεοποιήθηκαν ταχύτερα από τις γειτονικές τους παρουσιάζουν θλιπτικές τάσεις, ενώ εκείνες που στερεοποιήθηκαν αργότερα εφελκυστικές.

Η συγκεκριμένη θεματική θα εξεταστεί πιο αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.

1.1.8 Οι απαρχές της προϊστορικής χαλκούργιας στον Παλαιό Κόσμο

Σύμφωνα με την επικρατούσα -μέχρι λίγες δεκαετίες πριν- θεωρία, η τεχνολογία παραγωγής και χρήσης των κραμάτων χαλκού, διαδόθηκε σε όλη την έκταση της Μεσογείου από την Ανατολή προς τη Δύση. Όπως όμως προκύπτει από νεότερες μελέτες της πρώιμης ιστορίας παραγωγής χαλκού στον Παλαιό Κόσμο -που βασίζονται σε ραδιοχρονολογήσεις ισοτόπων άνθρακα- υπάρχουν ενδείξεις ανεξάρτητης ανάπτυξης της χαλκούργιας σε τουλάχιστον τρία κέντρα: στην Εγγύς Ανατολή (περιοχές Μεσοποταμίας από το 6500 π.Χ.), στα Βαλκάνια (από το 4500 π.Χ. σε μία περιοχή που ως το 3500 π.Χ. είχε διευρυνθεί και περιλάμβανε πλέον την ηπειρωτική Ελλάδα, την Κρήτη και τις Κυκλάδες) και στην Ιβηρική χερσόνησο και τις Βαlearίδες Νήσους (εδάφη Πορτογαλίας και Ισπανίας από το 3000 π.Χ.). [17, 25]. Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται η γεωγραφική και χρονική εξάπλωση της μεταλλουργίας του μπρούντζου από το 3800 έως το 1500 π.Χ. Στον χάρτη σημειώνονται οι μεταλλευτικές πηγές χαλκού, κασσιτέρου και χρυσού και οι εμπορικοί δρόμοι του κεχριμπαριού



Εικόνα 2: Η γεωγραφική η χρονική εξάπλωση της μεταλλουργίας των κραμάτων χαλκού κατά τους προϊστορικούς χρόνους στον Παλαιό Κόσμο - Πηγή: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metallurgical_diffusion.png (User: Hamelin de Guettelet, Public domain, via Wikimedia Commons).

Στη λεκάνη της Μεσογείου έχουν ανακαλυφθεί εκατοντάδες προϊστορικά μεταλλεία και εγκαταστάσεις εξαγωγικής πυρομεταλλουργίας για την παραγωγή χαλκού και μπρούντζου. Μεταξύ των ευρημάτων των ανασκαφών συγκαταλέγονται υπολείμματα από διαδικασίες εξαγωγικής πυρομεταλλουργίας του χαλκού από ορυκτές πρώτες ύλες [25]. Εστιάζοντας στην περιοχή των Βαλκανίων, αξίζει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με

τους Radivojević et al. [26], τεκμήρια του πρώτου μεταλλουργικού κέντρου βρέθηκαν πρόσφατα στη Σερβία (τοποθεσία Belovode) και χρονολογείται μεταξύ του τέλους της 6^{ης} και των αρχών της 5^{ης} χιλιετίας π.Χ.

Παρακάτω γίνεται επισκόπηση της εξέλιξης της μεταλλευτικής και της μεταλλουργικής τεχνολογίας του χαλκού και του μπρούντζου αλλά και των πρακτικών της χαλκοπλαστικής τέχνης στους πολιτισμούς των αρχαίων Ελλήνων, των Ετρούσκων και των Ρωμαίων. Στο **Παράρτημα 1.1** παρατίθεται αντίστοιχη βιβλιογραφική έρευνα και για άλλους εξίσου σημαντικούς αρχαίους πολιτισμούς του Παλαιού και του Νέου Κόσμου.

❖ Η προέλευση των μεταλλευμάτων χαλκού και κασσιτέρου στη χαλουργία της Μεσογείου από τη Χαλκολιθική Εποχή έως την Εποχή του Μπρούντζου

Στην Ανατολή (Levant) ξεκινά ήδη από τη Χαλκολιθική περίοδο η εκμετάλλευση κοιτασμάτων στην Ιορδανία (στην τοποθεσία Feinan), στη χερσόνησο του Σινά και στο Ισραήλ (στην τοποθεσία Timna) [25]. Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες η πιο πρώιμη μεταλλευτική εξόρυξη αυτοφύσους χαλκού στην Ευρώπη εντοπίζεται σε τοποθεσίες της Σερβίας και της Ρουμανίας κατά την 6^η χιλιετία π.Χ. και της Βουλγαρίας κατά την 5^η χιλιετία π.Χ. [12]. Τα αποθέματα άλλων τύπων μεταλλεύματος χαλκού–οξειδία χαλκού και μαλαχίτης- βρίσκονταν διάσπαρτα σε περιοχές της Τρωάδας (στη βορειοδυτική Μ.Ασία), του Πόντου και της Ανατολίας και στην ανατολική Θράκη [25].

Στη Θάσο, την Κρήτη και σε νησιά των Κυκλάδων, όπως η Άνδρος, η Πάρος, η Σύρος, η Κύθνος και η Σέριφος υπάρχουν επίσης άφθονα κοιτάσματα χαλκού που αξιοποιήθηκαν ήδη από την Πρώιμη Εποχή του Μπρούντζου [16, 25, 27, 28]. Είναι βέβαιο ότι σε μεταγενέστερες περιόδους γινόταν εκμετάλλευση μεταλλευμάτων χαλκού και από την περιοχή της Εύβοιας [16]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική επισκόπηση του Μ. Βαξεβανόπουλου για την αρχαιομεταλλευτική δραστηριότητα στον ελλαδικό χώρο [12], στην ηπειρωτική Ελλάδα κοιτάσματα χαλκού υπό εκμετάλλευση εντοπίζονται σε περιοχές της Μακεδονίας και της Θράκης, ενώ υπάρχουν μελέτες που υποδεικνύουν εξόρυξη μεταλλευμάτων χαλκού στο νομό Φθιώτιδας (Όθρυς) και σε περιορισμένο βαθμό από το Λαύριο στην Αττική. Η Κύπρος, η περιοχή με τα μεγαλύτερα αποθέματα θειούχων μεταλλευμάτων χαλκού, αποτέλεσε την κύρια πηγή τροφοδοσίας σε όλη τη Μεσόγειο από την Ύστερη Εποχή του Μπρούντζου και μετά, αφού αναπτύχθηκε και διαδόθηκε η μεταλλουργική τεχνολογία για την αξιοποίησή τους [25].

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα χαλκού την Ιταλική χερσόνησο είναι αυτά της Τοσκάνης, ενώ και στη Σαρδηνία υπήρχαν μεταλλεύματα χαλκού και κασσιτέρου [9, 25]. Στη Γαλλία το κύριο προϊστορικό κέντρο εξόρυξης μεταλλεύματος χαλκού, σύμφωνα με τις αρχαιολογικές έρευνες είναι η τοποθεσία Cabrières, κοντά στο Montpellier [25]. Αντίστοιχα στην Ιβηρική χερσόνησο, τα σημαντικότερα αποθέματα χαλκού εντοπίζονται σε επαρχίες της Ανδαλουσίας στη Νότια Ισπανία και στις επαρχίες Asturias και León στον ισπανικό βορρά [25]. Η Ταρτησσός (στη σημερινή επαρχία του Cádiz στις ακτές της Ανδαλουσίας) υπήρξε μία σημαντική πηγή χαλκού και κασσιτέρου, σημαντικό λιμάνι της αρχαιότητας και βασικός σταθμός διακίνησης μεταλλευμάτων από τους Φοίνικες [9]. Άλλος ένας τόπος προμήθειας πρώτης ύλης κασσιτέρου στη Δύση υπήρξε η Βρετανία -οι «Κασσιτερίδες νήσοι» όπως αναφέρεται στις ιστορικές πηγές [9]- και συγκεκριμένα η Κορνουάλη. Ο κασσίτερος στα πρώιμα μπρούντζινα τεχνουργήματα του ελλαδικού χώρου έως και τον 6ο αιώνα π.Χ. πάντως, προερχόταν από την Ανατολή, πιθανότατα από το Αφγανιστάν [9, 25].

Αναφορικά με το γενικό χρονικό πλαίσιο των διαθέσιμων τεχνολογιών ανάκτησης του χαλκού από τα μεταλλεύματα στη λεκάνη της Μεσογείου, εκτιμάται ότι: έως τα μέσα της 5^{ης} χιλιετίας π.Χ. η παραγωγή χαλκού βασιζόταν στην αξιοποίηση αυτοφύσους χαλκού, από το 4200 π.Χ. και έπειτα χρησιμοποιήθηκε η ανόπτηση αυτοφύσους χαλκού, ενώ από τα μέσα της 2^{ης} χιλιετίας π.Χ. είχε υιοθετηθεί η τεχνική της εκκαμίνευσης (smelting) θειούχων μεταλλευμάτων χαλκού [16].

Οι πηγές μεταλλικής πρώτης ύλης δεν περιορίζονται όμως στις δραστηριότητες εξόρυξης και εμπορίας μεταλλευμάτων. Σταδιακά, μία άλλη πρακτική, η ανακύκλωση (recycling) των μπρούντζινων αντικειμένων

και η διαχείριση των αποθεμάτων μετάλλου που παράγονται από αυτή αποκτούν πολύ σημαντικό ρόλο στις κοινότητες. Η τάση αυτή καταγράφεται από τα τέλη της 2^{ης} χιλιετίας π.Χ. και υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον από τους μελετητές να κατανοήσουν την αλυσίδα (επανα)χύτευσης, μίξης, κραματοποίησης, επεξεργασίας, απόδοση αξίας, διάθεσης, απόθεσης μετά τη χρήση. Υπάρχουν σημαντικά τεκμήρια από τις αρχαιολογικές έρευνες που εστιάζουν στην Εποχή του Μπρούντζου στην Ευρώπη, χωρίς ωστόσο να μπορούν να αναπτυχθούν λεπτομερή μοντέλα μέχρι στιγμής [29].

❖ Η χαλκουργία των πολιτισμών του Ελλαδικού χώρου και της Ιταλίας από τη Χαλκολιθική έως τη Ρωμαϊκή Εποχή

Κύπρος

Η Κύπρος, εξαιτίας του ορυκτού της πλούτου υπήρξε από τους προϊστορικούς χρόνους αντάρκης σε πρώτη ύλη μεταλλευμάτων χαλκού. Τα λιγιστά πρώιμα χάλκινα ευρήματα ανασκαφών χρονολογούνται από τη Χαλκολιθική Εποχή (3900-2600 π.Χ.) δεν φανερώνουν κάποια τεχνολογική και πολιτισμική πρωτοπορία, σε αντίθεση με τους πολιτισμούς του Αιγαίου. Κατά την Πρώιμη (EBA) και Μέση Εποχή του Μπρούντζου (MBA) στο νησί κυριάρχησαν τα κράματα αρσενικού χαλκού, όπως άλλωστε και στα κέντρα χαλκουργίας της Ανατολής. Κατά την Ύστερη Εποχή του Μπρούντζου (LBA), συντελέστηκαν μία σειρά από τεχνολογικές εξελίξεις –με κυριότερη την εκμετάλλευση των θειούχων κοιτασμάτων χαλκού μέσω προηγμένων μεθόδων πυρομεταλλουργίας- και τότε πλέον το νησί απέκτησε κεντρικό ρόλο στους τομείς της εξόρυξης, της παραγωγής και του εμπορίου. Σε αυτή την εποχή η Κύπρος υπήρξε ο κύριος προμηθευτής μεταλλευμάτων χαλκού και για ολόκληρη την Ανατολική Μεσόγειο [25, 30]. Ένα ναυάγιο, που χρονολογείται από τα τέλη της 2ης χιλιετίας π.Χ. στο ακρωτήριο Χελιδόνια της Λυκίας, γεμάτο με τάλαντα χαλκού αποτελεί αδιάψευστο τεκμήριο. Οι έρευνες των αρχαιολόγων έδειξαν ότι η τήξη των μεταλλευμάτων και η παραγωγή πλινθωμάτων γινόταν σε μικρή απόσταση από τα μεταλλεία. Τα πλινθώματα αυτά είχαν από πολύ νωρίς τυποποιηθεί, ως προς το σχήμα και το ονομαστικό τους βάρος, ώστε να διευκολύνουν τις εμπορικές συναλλαγές. Το βάρος τους προσέγγιζε αυτό του μεταγενέστερου ταλάντου, με αποκλίσεις της τάξης του 10%, ενώ και το σχήμα τους ήταν αυτό του επεξεργασμένου δέρματος βοδιού [9]. Παράλληλα, ο κασσιτερούχος μπρούντζος είναι πλέον το επικρατέστερο κράμα που παράγεται –γεγονός που πιστοποιείται από τα πολυάριθμα ευρήματα σε διάφορες τοποθεσίες. Ήδη από την Εποχή του Μπρούντζου τα κυπριακά τάλαντα είχαν περιεκτικότητα κασσιτέρου περί το 10% κ.β. [9]. Ωστόσο, παραμένει υπό διερεύνηση η πηγή πρώτης ύλης κασσιτέρου, καθώς το νησί δεν διέθετε κοιτάσματα προς αξιοποίηση. Η επικρατέστερη θεωρία για την προέλευση του κασσιτέρου υποστηρίζει την εισαγωγή από την κεντρική Ασία και συγκεκριμένα από το Αφγανιστάν. Μεταξύ άλλων πιθανών τόπων προμήθειας κασσιτέρου στη Δύση συγκαταλέγονται η Σαρδηνία, η Ιβηρική χερσόνησος και η Κορνηυάλη. Προς το τέλος αυτής της περιόδου περί τον 8ο αιώνα π.Χ. -όταν διαταρράχτηκαν οι εμπορικές σχέσεις με την Ανατολή και παρουσιάστηκε έλλειψη μετάλλων στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου- τα κέντρα χαλκουργίας στο νοτιοδυτικό τμήμα του νησιού συνέχισαν να λειτουργούν απρόσκοπτα και τα ευρήματα των οικισμών υποδεικνύουν μία ομαλή μετάβαση στην Εποχή του Σιδήρου. Αυτός ο ισχυρισμός επιβεβαιώνεται απόλυτα από τις ανασκαφές στην νεκρόπολη της Παλαιοπάφου, οι οποίες έφεραν στο φως πλήθος μπρούντζινων αντικειμένων. Πρόσφατη μελέτη που καταπιάστηκε με τις στοιχειακές αναλύσεις ομάδας τεχνουργημάτων [30] απέδειξαν ότι πρόκειται για τριμερή κράματα Cu-Sn-Pb, με γενικά υψηλό ποσοστό κασσιτέρου και σημαντική περιεκτικότητα μολύβδου που κυμαίνεται από 0.1-2.6% κ.β. Η μέση περιεκτικότητα κασσιτέρου προσδιορίστηκε κοντά στο 8%, με εξαίρεση μία ομάδα αντικειμένων πολύ υψηλής περιεκτικότητας (> 18%) με χρυσοκίτρινη μεταλλική λάμψη. Οι μικρές προσμίξεις σιδήρου και ψευδαργύρου δεν θεωρούνται σκόπιμες και σύμφωνα με τους αρχαιολόγους προέρχονται από τα τοπικά σουλφιδικά μεταλλεύματα χαλκού. Επίσης δεν αναφέρθηκαν ενδείξεις ανακύκλωσης αρχαιότερων μετάλλων, εκτός ίσως από το μικρό ποσοστό αρσενικού σε λίγα μεμονωμένα αντικείμενα. Από τη μικροδομή των τεχνουργημάτων προκύπτει επίσης η προηγμένη τεχνογνωσία των χαλκοπλαστών στην Κύπρο, οι οποίοι χρησιμοποιούσαν εξίσου τη χύτευση με τη μέθοδο του «χαμένου κεριού» και συνδυασμούς σφυρηλάτησης/άνοπτης. Πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι στιγμής, δεν έχει γίνει συστηματική ανάλυση της

σύστασης των κυπριακών μπρούντζων (με υποκριτήρια την χρονική περίοδο και τον τόπο παραγωγής, ή την κατηγορία αντικειμένων) ώστε να προκύψει μία ολοκληρωμένη εικόνα για την εξέλιξη της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής τεχνολογίας στην Κύπρο.

Ηπειρωτική Ελλάδα, Κρήτη και νησιά του Αιγαίου

Τα εργαλεία της Πρώιμης (EBA) και Ενδιάμεσης Εποχής του Μπρούντζου (MBA) από τα νησιά του Αιγαίου είναι κατασκευασμένα από χαλκό και πολύ συχνά από αρσενικούχο χαλκό. Παρατηρώντας τις συστάσεις επιμέρους κατηγοριών εργαλείων προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα: σε αντικείμενα -όπως τα τσεκούρια και τα καλέμια- όπου ήταν επιθυμητή η μηχανική αντοχή και η σκληρότητα εντοπίστηκε συστηματικά μεγαλύτερο ποσοστό αρσενικού που αγγίζει κατά μέσο όρο το 2.9% και θεωρείται ότι αποτελεί σκόπιμη προσθήκη στο κράμα, σε αντίθεση με τύπους αντικειμένων όπως τα μαχαίρια που σε πολλές περιπτώσεις περιείχαν κάτω από 1%. Τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν ότι κατά την 3^η χιλιετία π.Χ. αφενός υπάρχει η τεχνογνωσία της κραματοποίησης με αρσενικό, αφετέρου οι χαλκουργοί ήταν σε θέση να ελέγξουν τη σύσταση του τελικού προϊόντος όπου αυτό απαιτούνταν. Από την Πρώιμη Εποχή του Μπρούντζου (EBA) χρονολογούνται και τα πιο πρώιμα ευρήματα που συνδέονται με την παραγωγή κασσιτερούχου μπρούντζου, τα οποία εντοπίζονται σποραδικά σε νησιά του Αιγαίου αλλά και στην Τροία [24].

Κατά την Μέση Εποχή του Μπρούντζου (MBA) τα μπρούντζινα εργαλεία, όπλα και τα διάφορα τελετουργικά αγαλματίδια και σύμβολα από τη Μινωική Κρήτη είναι κατασκευασμένα τόσο από κασσιτερούχο μπρούντζο (με περιεκτικότητα 4-7% κ.β. σε Sn) όσο και από αρσενικούχο χαλκό (με περιεκτικότητα 3-5% κ.β. σε As). Σχεδόν όλοι τα αντικείμενα από κασσιτερούχο μπρούντζο περιέχουν μικρές συγκεντρώσεις μολύβδου. Σε κάποιες περιπτώσεις τα κράματα περιέχουν και τα τρία κραματικά στοιχεία Cu, Sn και As, ενώ μη συστηματικά ανιχνεύονται αξιοσημείωτες ποσότητες μολύβδου (Pb) και βισμούθιου (Bi). Η χρήση των τριμερών αυτών κραμάτων σχετίζεται αναμφίβολα με τη σταδιακή μετάβαση από τη γενικευμένη χρήση του αρσενικούχου χαλκού στην επικράτηση του κασσιτερούχου μπρούντζου ως το πιο διαδεμένο μέταλλο, που έλαβε χώρα στο διάστημα από το τέλος της 3^{ης} έως τις αρχές της 2^{ης} π.Χ. χιλιετίας στην Εγγύς και Μέση Ανατολή αλλά και στην Κρήτη. Η παρουσία αρσενικού στα κράματα Cu-Sn πιθανότατα οφείλεται επίσης στην ανακύκλωση-λιώσιμο από τους χαλκουργούς των παλαιών αρσενικούχων χαλκών για την παραγωγή νέων κραμάτων -κάτι που αποτελούσε πολύ συνηθισμένη πρακτική. Τέλος, όπως επισημαίνεται από ορισμένους ειδικούς, δεν αποκλείεται η χρήση μικρής ποσότητας αρσενικού ως αντιοξειδωτικού παράγοντα στο τήγμα μετάλλου [24].

Από τις χημικές αναλύσεις σε διαφορετικές κατηγορίες μπρούντζινων αντικειμένων της Ύστερης Εποχής του Μπρούντζου (LBA) παρατηρείται σκόπιμη και ελεγχόμενη αύξηση της περιεκτικότητας σε κασσίτερο, ειδικά στα εργαλεία (όπως τσεκούρια, σκέπαρνα, σκαρπέλα, φυτάρια, σφυριά κ.ά.) και στα όπλα (μαχαίρια, σπαθιά, λόγχες κ.ά.). Με μικρές διαφοροποιήσεις ανά είδος, η μέση συγκέντρωση Sn κυμαίνεται μεταξύ 7-8%. Τα υψηλότερα ποσοστά ανιχνεύτηκαν σε κεφαλές σφυριών (~ 11%), σε ξίφη (~ 9%) και σε λόγχες (~8.5%). Φυσικά υπάρχουν μεμονωμένα αντικείμενα που ο κασσίτερος φτάνει ή ξεπερνάει το 12 %. Τα λατρευτικά αγαλματίδια συγκρινόμενα με τις προαναφερθείσες κατηγορίες έχουν πολύ μεγαλύτερη διακύμανση ως προς την περιεκτικότητα Sn (από 1 έως 14% και μεσοσταθμικά ~6%), γεγονός που δείχνει ότι στην περίπτωση των μη χρηστικών αντικειμένων που δεν υπάρχουν συγκεκριμένες προδιαγραφές για μηχανική αντοχή ή σκληρότητα και άρα μπορούσαν να παραχθούν από ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών κραμάτων, ανάλογα με τις πρώτες ύλες που ήταν διαθέσιμες [24].

Αξίζει να αναφερθεί, ότι ειδικά η Κρήτη είναι μία περιοχή στην οποία η ανάπτυξη της βιομηχανίας του μπρούντζου κορυφώθηκε ήταν αξιοσημείωτη παρά το γεγονός ότι δεν υπήρχαν στην περιοχή κοιτάσματα μετάλλων. Αυτό αποδεικνύει ότι όλη ποσότητα χαλκού και κασσιτέρου θα έπρεπε να εισαχθεί μέσω του εμπορίου, κυρίως με περιοχές όπως η Κύπρος και η Μέση Ανατολή. Η μεταλλουργική παραγωγή έφτασε στο απόγειό της κατά την Ύστερη Εποχή του Μπρούντζου (LBA), όπως μαρτυρούν οι 2 τόνοι μπρούντζου που έχουν έως σήμερα βρεθεί -τόσο σε μορφή ingots οξειδίου του χαλκού όσο και μπρούντζινων αντικειμένων [31].

Τα λιγοστά μεταλλικά ευρήματα της «μεταβατικής» περιόδου μεταξύ της Εποχής του Μπρούντζου και των Γεωμετρικών χρόνων – και ενώ στον υπόλοιπο ελλαδικό χώρο καταγράφεται μία παύση του εμπορίου και της χαλκούργιας και αποκοπή από τους λαούς της Ανατολής μετά την παρακμή του Μινωικού και Μυκηναϊκού πολιτισμού – είναι μπρούντζοι και προέρχονται από κάποιες περιοχές της Κρήτης [24]. Κατά τους Γεωμετρικούς χρόνους παρατηρείται επανεκκίνηση της χαλκούργιας. Από αυτή την περίοδο σώζονται πολλά μπρούντζινα τεχνουργήματα μικρών διαστάσεων, κυρίως από τα μεγάλα ιερά της Ελλάδας και από τύμβους. Όπως και παλαιότερα, η μέση περιεκτικότητα κασσιτέρου είναι μεταξύ 7- 10%. Πολύ συχνά σε πολλά από τα λατρευτικά και διακοσμητικά αγαλματίδια ανιχνεύεται μικρή ποσότητα μολύβδου, συνήθως κάτω από 1%, χωρίς ωστόσο να επιδιώκεται κάποια σταθερή περιεκτικότητα. Σπανιότερο κραματικό στοιχείο είναι το αντιμόνιο, το οποίο δεν εμφανιζόταν σε αρχαιότερους μπρούντζους ή σε αρσενικούχο χαλκό. Η παρουσία του μαζί με μικροποσότητες αρσενικού σε μπρούντζους της Γεωμετρικής περιόδου είναι σύμφωνα με τον Craddock ένδειξη χρήσης μεταλλευμάτων Cu με προσμίξεις Sb και As και όχι ανακύκλωσης αρχαιότερων κραμάτων [24].

Η ποιοτική και ποσοτική αναβάθμιση της χαλκούργιας του ελλαδικού χώρου κατά την Αρχαϊκή εποχή είναι απότοκο της οικονομικής ευημερίας και των τεχνολογικών καινοτομιών που κάνουν την εμφανισή τους – με πιο σημαντική την τεχνική χύτευσης κούφιων τεχνουργημάτων (hollow casting). Η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει την εξοικονόμηση μετάλλου και την κατασκευή γλυπτών μεγάλων διαστάσεων. Η μέση περιεκτικότητα κασσιτέρου στα αγαλματίδια είναι 7.4%, ενώ παρατηρείται πολύ συχνότερα η –κατά πάσα πιθανότητα σκόπιμη– προσθήκη μολύβδου που συνήθως δεν ξεπερνά το 10%. Ωστόσο, σε μεμονωμένα αντικείμενα η συγκέντρωση Pb ξεπερνά το 20%. Τα μπρούντζινα διακοσμητικά αντικείμενα έχουν μέση συγκέντρωση Sn 8.9%, με εύρος 5.5-12%. Το ποσοστό Pb είναι σημαντικά μικρότερο από την αντίστοιχη περιεκτικότητα στα λατρευτικά αγαλματίδια της ίδιας εποχής, τα οποία δεν υφίσταντο κάποια κατεργασία μετά τη χύτευση. Ο μολύβδος –όντας εξαιρετικά μαλακό, όλκιμο και ελατό μέταλλο– σε μεγάλες συγκεντρώσεις οπωσδήποτε θα εμπόδιζε την περαιτέρω μηχανική κατεργασία. Σε ό,τι αφορά την τεχντροπία κατασκευής κάτοπτρων (καθρεπτών) και τη χημική τους σύσταση, φαίνεται να παραμένει σταθερή για πολλούς αιώνες έως και την Ελληνιστική περίοδο. Τόσο οι Έλληνες όσο και οι Ετρούσκοι χαλκούργοι χρησιμοποιούσαν κατά προσέγγιση 10% Sn και μικρή ποσότητα Pb. Τα σφυρήλατα μπρούντζινα δοχεία της αρχαϊκής περιόδου δεν περιέχουν μολύβδο, σε αντίθεση με τα χυτά χερούλια τους, τα οποία καρφώνονταν ή συγκολλούνταν στο κύριο σώμα του δοχείου, που είναι κατασκευασμένα από τριμερή κράματα Cu-Sn-Pb με υψηλή συγκέντρωση Pb [32].

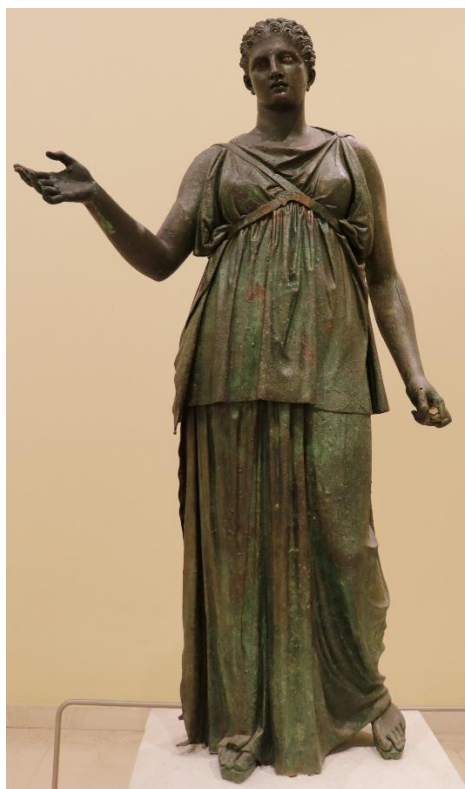
Στη διάρκεια των Κλασικών χρόνων, μετά το τέλος των Περσικών πολέμων, καταγράφεται μεγάλη ευημερία ιδιαίτερα στην Αθήνα. Η επικρατούσα πρακτική στην παραγωγή αγαλματιδίων είναι η χρήση τριμερών κραμάτων Cu-Sn-Pb, με 2.4-13% Sn και μέση περιεκτικότητα Pb κοντά στο 8%. Η σύσταση των δοχείων και των κατόπτρων δεν παρουσιάζει διαφοροποιήσεις σε σχέση με την Αρχαϊκή εποχή [32].

Σε αυτό το σημείο είναι χρήσιμο να αναφερθούν ενδεικτικά στοιχεία από τις αναλύσεις και τις μεταλλογραφικές παρατηρήσεις σε μπρούντζινα αγάλματα μεγάλου μεγέθους, καθώς δεν περιλαμβάνονται σε συστηματικές μελέτες όπως αυτή του Craddock. Τέτοιες περιπτώσεις είναι τα αγάλματα του Απόλλωνα και της Αρτέμιδος που χρονολογούνται από τον 6^ο και 4^ο π.Χ. αιώνα αντιστοίχως (σήμερα εκτίθενται στο Αρχαιολογικό Μουσείο Πειραιά), τα οποία μελετήθηκαν από τον Γ.Ι. Βαρουφάκη στα πλαίσια της διδακτορικής του διατριβής. Και τα δυο αγάλματα – κατασκευαστικές λεπτομέρειες των οποίων απεικονίζονται στις Εικόνες 3 και 4 – στη μικροκλίμακα παρουσιάζουν τυπικό δενδριτικό διαφορισμό και μικροδιακενώσεις. Λόγω της καλύτερης κατάστασης συντήρησης του αγάλματος του Απόλλωνα ήταν εφικτές χημικές αναλύσεις σε δείγματα υγιούς μετάλλου. Πρόκειται για διμερές κράμα Cu-Sn σύστασης 87% Cu, 10% Sn, 3% O, 0.012 % Ni (α- μπρούντζος με νησίδες α+δ ευτηκτοειδούς μίγματος) [33].

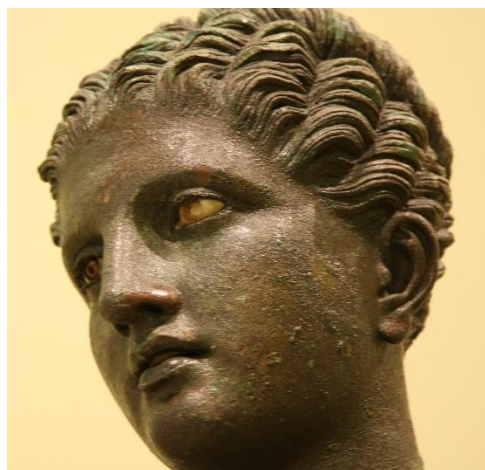


Εικόνα 3: (α) Το μπρούντζινο άγαλμα του Απόλλωνα (Υστερη Αρχαϊκή Περίοδος), που εκτίθεται στο Αρχαιολογικό Μουσείο Πειραιά. Διακρίνονται λεπτομέρειες των ποδιών στο ύψος των γονάτων (β) από την εμπρόσθια και (γ) την οπίσθια πλευρά (φωτογραφίες: Ο. Παπαδοπούλου)

Επί ελληνοιστικής περιόδου, η ελληνικός πολιτισμός εξαπλώθηκε σε όλα τα εδάφη που κατέλαβε η νεοσύστατη αυτοκρατορία του Μ. Αλεξάνδρου. Είναι φυσικό επακόλουθο να συναντώνται στην Εγγύς Ανατολή και την Αίγυπτο προϊόντα χαλκούργιας στα πρότυπα των ελληνικών [32]. Ταυτόχρονα και στην Ελλάδα πολλά κέντρα χαλκούργιας φτάνουν στο ζενίθ της παραγωγικής τους δραστηριότητας. Μία χαρακτηριστική περίπτωση αποτελεί το νησί της Ρόδου. Η εργασία της ερευνητικής ομάδας του Γ. Παπαδημητρίου σε Διεθνές Συνέδριο Αρχαιομεταλλουργίας του 1988, μέσω χημικών αναλύσεων σκωριών από ένα χυτήριο ελληνοιστικής περιόδου, παρέχει μία εποπτεία των πρακτικών της χαλκούργιας εκείνης της εποχής. Οι δύο διακριτοί τύποι σκωριών που μελετήθηκαν αποτελούν κατάλοιπα δύο διαφορετικών διαδικασιών: (α) της τήξης εισαγόμενων σουλφιδικών μεταλλευμάτων χαλκού ή εξευγενισμός (refinement) ενδιάμεσων προϊόντων με μεταλλουργικές τεχνικές –όπως μαρτυρά η περιεκτικότητα σε σίδηρο(Fe), πυρίτιο(Si), κοβάλτιο(Co) και θείο(S) και η απουσία κασσιτέρου(Sn)- και (β) της παραγωγής πλινθωμάτων μπρούντζου –με βασικά χαρακτηριστικά τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα χαλκού, Fe_3O_4 και την παρουσία κασσιτέρου σε μορφή κασσιτερίτη(SnO_2). Ως προς το τελευταίο σκέλος, τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμού των σκωριών με Sn συνηγορούν στην άποψη και άλλων επιστημόνων ότι ο κασσίτερος προστίθεντο στο τήγμα χαλκού υπό μορφή οξειδίου και όχι ως στοιχειακός Sn [34]. Οι αναλύσεις σε μία αντιπροσωπευτική κατηγορία προϊόντων του ελλαδικού χώρου - αυτή των αγαματιδίων- όπως παρουσιάζονται από τον P. Craddock [35] δείχνουν παρόμοια μέση περιεκτικότητα σε Sn σε σχέση με προηγούμενους αιώνες (πολύ κοντά στο 8%) και περαιτέρω αύξηση του μέγιστου ποσοστού μολύβδου (μπορεί να φτάσει έως 30%). Αντίστοιχα ευρήματα προκύπτουν και από ετρουσκικά αγαματιδία της ίδιας εποχής. Μεγάλη αύξηση της περιεκτικότητας μολύβδου ιδιαίτερα κατά την ύστερη Ελληνοιστική περίοδο καταγράφεται και στα χαλκά νομίσματα σε σχέση με τα νομίσματα της κλασικής περιόδου. Τα στοιχεία αυτά συμπληρώνουν παλαιότερες αρχαιολογικές μελέτες που απέδιδαν την έναρξη χρήσης των τριμερών κραμάτων Cu-Pb-Sn στους Ρωμαίους.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 4: Το μπρούντζινο άγαλμα της μεγάλης Αρτέμιδος (Κλασική Περίοδος), που εκτίθεται στο Αρχαιολογικό Μουσείο Πειραιά. Διακρίνονται: (β) λεπτομέρειες και ένθετα υλικά στο κεφάλι και (γ) το δεξί χέρι του αγάλματος (φωτογραφίες: Ο. Παπαδοπούλου)

Ελληνικές αποικίες της Κάτω Ιταλίας

Στις ελληνικές αποικίες της νότιας Ιταλίας λειτουργούσαν από τον 8^ο αιώνα π.Χ. πολλά εργαστήρια μεταλλοτεχνίας, αλλά η τεχνοτροπία και τα διακοσμητικά μοτίβα ήταν σαφώς επηρεασμένα από τη μητροπολιτική ελληνική τέχνη. Οι αναλύσεις αγαλματιδίων αλλά και αγαλμάτων μεγάλης κλίμακας παράγονταν τυπικά από τριμερή κράματα Cu-Sn-Pb με υψηλό ποσοστό μολύβδου. Η σύσταση αυτή είναι πιο κοντά σε αυτή των ετρουσκικών μπρούντζων της ίδιας περιόδου, παρά στις τυπικές περιεκτικότητες των ελληνικών μπρούντζων. Η πρόσμιξη μολύβδου σε υψηλές συγκεντρώσεις θα εμφανιστεί αρκετά αργότερα στη χαλκουργία του ελλαδικό χώρου [35].

Ετρουρία

Ο πολιτισμός των Ετρούσκων (ή Τυρρηνών ή Ρασσίνων) άνθισε στην Κεντρική Ιταλία, όπου ιδρύθηκαν μία σειρά από πόλεις-κράτη καταλαμβάνοντας αρχικά εδάφη της σημερινής Τοσκάνης. Αργότερα τα όρια επεκτάθηκαν προς βορρά και νότο, από την Εμίλια Ρομάνια και το Βένετο στις ακτές της Αδριατικής ως τις ακτές της Καμπανίας και την Κορσική στην Τυρρηνική Θάλασσα. Οι ρίζες του χρονολογούνται από την Εποχή του Σιδήρου περί το 900 π.Χ. και διαρκεί έως το 300 π.Χ. Από τον 7^ο έως τον 4^ο αιώνα π.Χ. οι Ετρούσκοι, αξιοποιώντας τον ορυκτό τους πλούτο, ανέπτυξαν έντονη εμπορική δραστηριότητα και συνακόλουθα δέχτηκαν επιρροές από τον πολιτισμό των Κελτών στο βορρά και τον Ελλήνων στο νότο. Οι διάφορες φάσεις του πολιτισμού τους μάλιστα συμπίπτουν με την «ανατολίζουσα», την Αρχαϊκή, Κλασική και Ελληνιστική περίοδο του αρχαίου ελληνικού πολιτισμού [35, 36].

Τα μοτίβα που συναντώνται στην τέχνη των Ετρούσκων, αποτελούν αποτέλεσμα ζύμωσης των θρησκευτικών τους παραδόσεων με την ελληνική μυθολογία. Είναι γνωστό ότι εισήγαγαν κεραμικά είδη από την Κόρινθο, τη δυτική Ελλάδα και αργότερα από την Αθήνα και ότι αρκετοί Έλληνες μετοίκησαν και δραστηριοποιήθηκαν σε πόλεις-κράτη της Ετρουρίας. Ο πολιτισμός τους χαρακτηρίζεται από επιτεύγματα στην αρχιτεκτονική, την τέχνη της τοιχογραφίας, και φυσικά στη μεταλλοτεχνία. Ειδικά σε ό,τι αφορά στη χαλκουργία είχαν υιοθετήσει τις πιο εξελιγμένες πρακτικές της χύτευσης όπως η μέθοδος του χαμένου κεριού. Οι ετρουσκικοί μπρούντζοι περιλαμβάνουν λατρευτικά ειδώλια, δοχεία, καθρέπτες, έπιπλα, όπλα αλλά και αριστουργηματικά γλυπτά μεγάλης κλίμακας [36-38]. Οι Ετρούσκοι χαλκουργοί, κατά τους Αρχαίους χρόνους, χρησιμοποιούσαν κυρίως τριμερή κράματα Cu-Sn-Pb που περιείχαν κατά προσέγγιση 10% Sn και μικρή ποσότητα Pb [35]. Το 100 π.Χ. κατακτούνται οι τελευταίες πόλεις-κράτη από τους Ρωμαίους, οπότε στοιχεία της ιστορίας και την τέχνης των Ετρούσκων είτε εξαλείφονται είτε αφομοιώνονται σταδιακά από το ρωμαϊκό πολιτισμό.

Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία

Στα μέσα του 1^{ου} αιώνα π.Χ. -στους Ύστερους Ελληνιστικούς χρόνους- οι Ρωμαίοι ξεκινούν τη συστηματική παραγωγή ορειχάλκου. Οι αρχαιολογικές μελέτες και οι αρχαίες γραπτές πηγές συγκλίνουν στο συμπέρασμα ότι ο ορειχάλκος παραγόταν με τη μέθοδο της μεταστοιχείωσης (cementation process) –αν και με μεγάλες απώλειες ψευδαργύρου μέσω ατμών κατά την τήξη. Οι αναφορές του Πλίνιου και του Διοσκουρίδη πάντως δεν παρέχουν επαρκείς τεχνικές λεπτομέρειες για τη διαδικασία παραγωγής του κράματος. Οι συνθήκες της διαδικασίας μεταστοιχείωσης και η εν δυνάμει περιεκτικότητα σε Zn που θα μπορούσε να επιτευχθεί με αυτή, διερευνήθηκαν από τους Werner και Haedecke τη δεκαετία του 1970 μέσω μίας σειράς πειραματικών δοκιμών [32]. Σε ό,τι αφορά τις μεταλλευτικές πηγές ψευδαργύρου, οι ανασκαφές κοντά στο σημερινό Aachen στη Γερμανία αποκάλυψαν ορυχεία καλαμίνας. Ο ψευδάργυρος ήταν διαθέσιμος σε μεγαλύτερη αφθονία και σε χαμηλότερη τιμή συγκριτικά με τον κασσίτερο και αυτός ήταν ο βασικός λόγος της γενικευμένης χρήσης του ορειχάλκου στη θέση του μπρούντζου, σε συνδυασμό φυσικά και με αισθητικά κριτήρια της εποχής. Το νέο κράμα χρησιμοποιήθηκε αρχικά για κατασκευή νομισμάτων και σταδιακά –έως τον 2^ο μ.Χ. αιώνα- είχε καθιερωθεί ως μέταλλο πρώτης επιλογής για διακοσμητικά και χρηστικά αντικείμενα. Ο ορειχάλκος περί τον 1^ο μ.Χ. αιώνα έφτασε μέσω του εμπορίου και στην Άπω Ανατολή και άρχισε να χρησιμοποιείται από τους Κινέζους [32]. Αν αναζητήσει κανείς τα πρώτα τεκμήρια εμφάνισης του νέου αυτού κράματος τότε πρέπει να στραφεί στην Κύπρο της Πρώιμης Εποχής του Μπρούντζου (EBA), όπου εντοπίστηκε η πρώτη ομάδα χαλκών αντικειμένων με περιεκτικότητα ψευδαργύρου. Πρόκειται για μία περίπτωση μη ηθελημένης πρόσμιξης, που οφείλεται στη σύσταση των κυπριακών μεταλλευμάτων χαλκού –κυρίως των οξειδίων και των ανθρακικών ορυκτών- που χρησιμοποιούνταν από τους μεταλλουργούς της περιόδου. Τα σποραδικά ορειχάλκινα ευρήματα μεταγενέστερων αιώνων –κυρίως από τη Φρυγία στη Μικρά Ασία - υποδεικνύουν ότι το κράμα αυτό ήταν γνωστό μεν αλλά πολύ σπάνιο και η παραγωγή του κοστοβόρα. Σύμφωνα με γραπτές πηγές η χρήση του έως τους Ρωμαϊκούς χρόνους ήταν περιστασιακή και προοριζόταν μόνο για πολυτελή διακόσμηση [32]. Η συνήθης πρακτική των Ρωμαίων συνοψίζεται ως εξής: Από τα χαλκουργία παράγονταν πλινθώματα ορειχάλκου με αρχική περιεκτικότητα Zn 22-28%. Τα μικρά εμπορικά εργαστήρια αραίωναν το κράμα Cu-Zn με μπρούντζο χαμηλής ποιότητας –επομένως τα υπόλοιπα κραατικά στοιχεία όπως ο κασσίτερος και ο μόλυβδος δεν προστίθεντο σε υπολογισμένες ποσότητες- και όχι με καθαρό χαλκό, για λόγους οικονομίας. Στα νομισματοκοπεία, αντιθέτως, η μείωση του σχετικού ποσοστού ψευδαργύρου γινόταν με προσθήκη καθαρού χαλκού. Η γενική τάση που παρατηρείται από τον 1^ο έως τον 4^ο μ.Χ. αιώνα αναφορικά με την συγκέντρωση ψευδαργύρου είναι: μικρή μείωση της τάξης του 3% στην κατηγορία των διακοσμητικών αντικειμένων και μεγάλη μείωση, πάνω από 10%, στην κατηγορία των νομισμάτων (σιστέρσια και ντουπόντια). Για πρακτικούς κυρίως λόγους, οι ορειχάλκοι υψηλής περιεκτικότητας σε Zn παύουν να παραγονται μετά τον 1^ο αιώνα μ.Χ. και αναπτύσσονται τετραμερή κράματα Cu-Zn-Sn-Pb γενικών χρήσεων (κοινώς gunmetal), τα οποία περιέχουν μικρές ποσότητες Sn και Pb και εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες ως προς τη χυτευσιμότητα, την ολκιμότητα και την αντοχή στη διάβρωση[16]. Σύμφωνα με το αναλυτικό έργο του Craddock [32], η μέση περιεκτικότητα Zn στα ορειχάλκινα αντικείμενα της συγκεκριμένης περιόδου ήταν

κοντά στο 12-13%. Πιο συγκεκριμένα, τα ορειχάλκινα αντικείμενα εμπίπτουν σε τρεις ομάδες: (α) με χαμηλό ποσοστό ψευδαργύρου ($Zn < 4\%$), προερχόμενοι από ανακύκλωση κραμάτων Cu-Zn, (β) με συγκεντρωση ψευδαργύρου από 4-20% -συνήθως περί το 13%- που έχουν παραχθεί κατά πάσα πιθανότητα από αναμιξη φρέσκου ορείχαλκου περιεκτικότητας 22-28% και ανακυκλωμένου μετάλλου και (γ) με ποσοστό 22-28%, από μέταλλο παρασκευασμένο πρωτογενώς από τον χαλκουργό με τη μέθοδο της επιστοιχείωσης, χωρίς ανάμιξη με άλλες ποιότητες [32].

Παράλληλα με τον ορείχαλκο, εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται και πλήθος άλλων μπρούντζων αλλά και τεχνικών επιμετάλλωσης με χρυσό για συγκεκριμένες κατηγορίες αντικειμένων. Η ανάλυση αγαλματιδίων υστερο-ελληνιστικής περιόδου από την Αίγυπτο αποκάλυψε μεγάλες ομοιότητες ως προς τη χημική σύσταση με τεχνουργήματα και νομίσματα της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας του 1^{ου} π.Χ. αιώνα. Τα κάτοπτρα της συγκεκριμένης εποχής είναι κατασκευασμένα με δύο διαφορετικές τεχνοτροπίες. Η συνήθης αρχαία τεχνική συνίστατο στην παραγωγή μίας πολύ καλά στιλβωμένης επιφάνεια κράματος Cu-Sn, ενώ έχει καθιερωθεί και η επικασσιτέρωση επιφανειών από τριμερή κράματα Cu-Sn-Pb, με μέση περιεκτικότητα κασσιτέρου κοντά στο 9%. Η μεγάλη πλειοψηφία των διακοσμητικών μπρούντζων περιέχουν μικρό ποσοστό κασσιτέρου και ακόμη μικρότερο ποσοστό μολύβδου και πολύ συχνά φέρουν επίστρωση υδραργύρου (mercury gilded). Η τεχνική αυτή θα διαδοθεί ευρύτερα κατά τους ρωμαϊκούς χρόνους και εφαρμόζεται σε υπόστρωμα καθαρού χαλκού ή μπρούντζου με πολύ μικρή περιεκτικότητα κασσιτέρου. Φαίνεται ότι οι μεταλλοτεχνίτες είχαν διαπιστώσει από πολύ νωρίς τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα της ανάμιξης κραματικών στοιχείων όπως ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος και ο μολύβδος με τον υδράργυρο κατά τη θέρμανση, λόγω σχηματισμού αμαλγάματος [35]

❖ **Σύντομο ιστορικό της μεταλλοτεχνίας του χαλκού και του μπρούντζου στη Μεσόγειο - Σταθμοί στον χρόνο και στο χώρο**

Η έναρξη της χαλκοπλαστικής στον ελλαδικό χώρο τοποθετείται στις αρχές της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ. Η τεχνογνωσία εισάγεται από τη Μικρά Ασία, αν και σύμφωνα με αρκετές αρχαιολογικές έρευνες πιθανότατα προϋπήρχε στα Βαλκάνια ένα αυτόνομο κέντρο ανάπτυξης μεταλλουργικών δραστηριοτήτων και χαλκοπλαστικής κάποιες χιλιετίες νωρίτερα [9, 17, 25]. Λόγω της προνομιακής γεωγραφικής τους θέσης -σε άμεση επικοινωνία με την Ανατολή- οι Κυκλάδες, η Κρήτη και η Κύπρος ανέπτυξαν δραστηριότητα νωρίτερα από την ηπειρωτική Ελλάδα, με πρώτη κορύφωση κατά τη 2^η χιλιετία π.Χ. στην Κρήτη και την Κύπρο.

Από το τέλος της Εποχής του Μπρούντζου έως τα μέσα του 8^{ου} αιώνα π.Χ. (στην Πρώιμη Εποχή του Σιδήρου) - στο διάστημα 1025-950 π.Χ.- οι περισσότερες περιοχές του ελληνικού κόσμου στη λεκάνη της Μεσογείου αποκόβονται από τα μεγάλα κέντρα παραγωγής χαλκού και τις περιοχές εξόρυξης κασσιτέρου στην Ανατολή, οπότε σημειώνεται μία εκτεταμένη έλλειψη πρώτων υλών της χαλκουργίας. Το γεγονός αυτό είχε άμεση αντανάκλαση στην πορεία της μεταλλοτεχνίας των κραμάτων χαλκού.

Εστιάζοντας ειδικότερα στην Ελλάδα μετά το τέλος της μυκηναϊκής περιόδου και της παρακμής του ακμάζοντος πολιτισμού, παρατηρείται μία σαφής οικονομική και καλλιτεχνική οπισθοδρόμηση (πρώιμη Γεωμετρική Περίοδος). Στην Κρήτη, την Εύβοια και πρωτίστως στην Κύπρο η χαλκουργία δεν διακόπτεται. Η Κρήτη μάλιστα δέχεται από νωρίς έντονες επιρροές από την Ανατολή και μπορεί να πει κανείς ότι διανύει την «ανατολίζουσα περίοδο» ενάμιση αιώνα πριν από την υπόλοιπη Ελλάδα [9].

Κατά την επανεκκίνηση της χαλκοπλαστικής στη Μεσόγειο, περί το 900 π.Χ. κάνουν την εμφάνισή τους τα πρώτα δείγματα γλυπτικής μικρών διαστάσεων σε μπρούντζο, τα οποία συνδέονται με τελετές και ταφικά έθιμα. Τα ζωόμορφα αγαλματίδια γεωμετρικής λιτότητας δίνουν κάποιους αιώνες αργότερα τη θέση τους σε ειδώλια θεών, ανθρώπων και μυθολογικών παραστάσεων. Όλα αυτά τα μικρά αγάλματα έχουν παραχθεί με χύτευση, με τη μέθοδο του χαμένου κεριού [38]. Έναν αιώνα αργότερα εμφανίστηκαν οι τρίποδοι λέβητες. Περί τα τέλη του 8^{ου} π.Χ. αιώνα παράλληλα με την αποικιακή εξάπλωση των Ελλήνων στην Κάτω Ιταλία και την εμπορική δραστηριότητα με την Κύπρο, την Αίγυπτο, τη Φοινίκη, τη Συρία και τη Φρυγία παρατηρήθηκε η εισαγωγή τεχνολογικών καινοτομιών και καλλιτεχνικών επιδράσεων από την Ανατολή. Τα νέα θέματα και διακοσμητικά μοτίβα που υιοθετήθηκαν, προσαρμόστηκαν με εξαιρετικά δημιουργικό και καινοτόμο τρόπο στην ελληνική χαλκουργία και χαλκοπλαστική από τη Γεωμετρικής έως και την ύστερη Ελληνιστική περίοδο.

Αξίζει να αναφερθεί πως διακοσμητικά μοτίβα όπως οι σειρήνες, οι γρύπες και οι λέοντες έχουν ανατολίτικη προέλευση [9, 38].

Οι μεταβολές στην πολιτική και οικονομική οργάνωση σε μεγάλες πόλεις της Ελλάδας και της Μικράς έχουν άμεση επίπτωση στην εξέλιξη και την πορεία της χαλκούργιας:

Η εγκαθίδρυση αριστοκρατικών πολιτευμάτων και τυραννίδων συχνά συνδέθηκε με μεγάλα έργα και συσσώρευση πλούτου. Προς τα τέλη του 7^{ου} π.Χ. αιώνα, τα εργαστήρια πόλεων-κρατών (Κόρινθος, Άργος, Σικυών, Αττική, Λακωνία) αλλά και πόλεων της περιοχής της Ιωνίας (Σάμος και πόλεις στα παράλια της Μ. Ασίας) αναπτύχθηκαν ταχύτερα από αυτά της Κρήτης, τα οποία μετά από πέντε αιώνες πρωτοπορίας αρχίζει να υστερεί τεχνολογικά και καλλιτεχνικά.

Η θεμελίωση της δημοκρατίας στην Αθήνα - προς το τέλος της Αρχαϊκής Περιόδου (600-480 π.Χ.) - συνδέθηκε με μία τεράστια πρόοδο στη χαλκούργια της περιοχής. Στην Αττική, τα εργαστήρια χαλκοπλαστικής κοντά στους τόπους λατρείας ξεκίνησαν να παράγουν και να διακινούν έναν τεράστιο όγκο μπρούντζινων αγγείων και άλλων αναθημάτων, τα οποία κατέληγαν στα ιερά. Σε πολλές περιπτώσεις βέβαια τα λατρευτικά τεχνουργήματα προέρχονταν από μακρινές ελληνικές πόλεις ή ξένα βασίλεια [9].

Μία διακριτή σχολή της ελληνικής χαλκούργιας, θεμελιωμένη στο τεχνολογικό υπόβαθρο και τις τεχνοτροπίες κυρίως κορινθιακών και λακωνικών εργαστηρίων, είναι αυτή των ελληνικών αποικιών στην νότια Ιταλία. Σε πολλές πόλεις της Σικελίας όπως ο Τάραντας και το Μετάποντο, αλλά και της Καμπανίας και της Καλαβρίας –όπως η Κύμη και το Ρήγιο- ιδρύονται εργαστήρια χαλκοπλαστικής, τα οποία με την πάροδο του χρόνου αναπτύσσουν τα ιδιαίτερα ιταλιώτικα χαρακτηριστικά τους, ενσωματώνοντας και ντόπια στοιχεία. Ξεχωρίζουν κυρίως η έντονη διακόσμηση των μπρούντζινων αγγείων και κατόπτρων, που είναι πιο «φλύαρη» σε αντίθεση με τη λιτότητα των τεχνουργημάτων της κεντρικής Ελλάδας, αλλά και η πιο χαλαρή απόδοση των αναλογιών στα σώματα των αγαλμάτων [9].

Η βασική τεχνογνωσία για τη χύτευση κούλων εσωτερικά μπρούντζων μεγάλης κλίμακας ήρθε στην Μεγάλη Ελλάδα (Magna Grecia) από την Αίγυπτο ή την Εγγύς Ανατολή (Levant) τον 6^ο π.Χ. αιώνα. Στα μέσα του 6^{ου} αιώνα π.Χ. έζησαν και οι πρώτοι επώνυμοι χαλκούργοι που αναφέρονται σε γραπτές πηγές, ο Ροίκος και ο Θεόδωρος από τη Σάμο. Με βάση τα αρχαιολογικά τεκμήρια, οι συγκεκριμένοι τεχνίτες προφανώς δεν είναι δυνατό να ανακάλυψαν τη συγκεκριμένη μέθοδο χύτευσης από μηδενική βάση και σίγουρα δεν είναι οι πρώτοι που κατασκεύασαν καλουπιού με τη μέθοδο της επένδυσης, πιθανώς όμως να συνέβαλαν στην τελειοποίηση των τεχνικών αυτών [24]. Μετά από μικρές τροποποιήσεις και προσαρμογές στις τεχνικές οι χαλκοπλάστες της αρχαϊκής περιόδου κατασκευάζουν μεγαλοπρεπή αγάλματα, που στην αρχή τουλάχιστον μοιάζουν με μεταγραφή των μαρμάρινων αγαλμάτων σε άλλο υλικό, χωρίς να αξιοποιούν τις νέες δυνατότητες που προσφέρει ο μπρούντζος. Οι γλύπτες του 5^{ου} και κυρίως του 4^{ου} π.Χ. αιώνα, κατέχουν την τεχνική της κατασκευής καλουπιών και της χύτευσης και οδηγούν την γλυπτική σε άλλα επίπεδα τελειότητας. Επικρατεί η φυσιοκρατική αντίληψη του σώματος και πλέον κατασκευάζονται αγάλματα με φυσική κίνηση και χαρακτηριστικά που αποπνέουν ζωή (life-like statues) [38]. Η τεχνοτροπία αυτή –θα μπορούσε να πει κανείς- χαρακτηρίζεται από τη νατουραλιστική και ταυτόχρονα εξιδανικευμένη απόδοση των ανθρώπινων μορφών. Σωζόμενα μπρούντζινα αριστουργήματα μεγάλης κλίμακας όπως ο Ηνίοχος των Δελφών (474 π.Χ.), ο Ποσειδώνας ή Δίας από το Σούνιο (460 π.Χ.) και οι πολεμιστές από το Ρήγιο (Riace warriors, 460-430 π.Χ.) αποτελούν τα πιο έξοχα δείγματα της γλυπτικής της Κλασικής περιόδου. Εξετάζοντας τους πολεμιστές του Riace, οι μελετητές συμπεράναν ότι προέρχονται από το ίδιο βασικό μοντέλο, το οποίο μορφοποιήθηκε κατάλληλα για να χυτευτούν δύο διαφορετικά αγάλματα, πιθανότατα όχι ταυτόχρονα ή στο ίδιο εργαστήριο [38]. Όπως μαρτυρούν γραπτές πηγές κυρίως Ρωμαίων ιστορικών όπως ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος, εκτός από περιπτώσεις πορτρέτων όπου έπρεπε να αποδοθούν τα χαρακτηριστικά συγκεκριμένων προσώπων και σωμάτων, οι ονομαστοί γλύπτες έδιναν τα μοντέλα τους σε χυτήρια, τα οποία έκαναν κυριολεκτικά μαζική παραγωγή αγαλμάτων που προορίζονταν για να διακοσμήσουν δημόσιους χώρους, ανάκτορα, να αποδώσουν τιμές σε κάποια στρατιωτικό είτε αθλητικό επίτευγμα και ως αφιερώματα σε ιερά και σε μαντεία. Έτσι εξηγείται ο εξωπραγματικός αριθμός αγαλμάτων για τα οποία γίνεται αναφορά από την κλασική εποχή έως την περίοδο της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας [38]. Οι καινοτομίες στη χαλκοπλαστική επιτρέπουν επίσης και τη μαζική παραγωγή αγγείων, κατόπτρων και άλλων σκευών με μικρότερο κόστος. Η παραδοσιακή

μικροπλαστική ακολουθεί φθίνουσα πορεία, με την παραγωγή της να περιορίζεται σημαντικά. Τα μικρά αγαλματίδια παύουν να ακολουθούν τα τοπικά μοτίβα και φέρουν τα χαρακτηριστικά των μεγάλων αγαλμάτων σε ότι αφορά στην απόδοση των αναλογιών του σώματος, την κίνηση, την έκφραση του προσώπου. Περί τον 4^ο αιώνα π.Χ. η Μακεδονία αποτελεί πλέον σημαντικό κέντρο μεταλλοτεχνίας, με πιο αντιπροσωπευτικό δείγμα μεταλλοτεχνίας σε μπρούντζο τον κρατήρα του Δερβενίου [9].

Εκτός από τη διάδοση της τεχνογνωσίας, το εμπόριο κατά τους Κλασσικούς χρόνους διευκολύνει τη διακίνηση και πώληση διαφόρων ειδών μπρούντζινων τεχνουργημάτων (αγγείων, ειδωλίων, σκευών καθημερινής χρήσης, όπλων) ως βασικής κατηγορίας προϊόντων εντός των ορίων του ελληνικού χώρου και των αποικιών. Στη διάρκεια των ελληνιστικών χρόνων (τέλος 4^{ου}-2^{ου} αιώνας π.Χ.) δημιουργούνται νέα κέντρα χαλκούργιας στις κατακτημένες από τον Μ. Αλέξανδρο περιοχές και στις νεοϊδρυθείσες πόλεις. Το μεγαλύτερο κέντρο αυτής της περιόδου είναι η Αλεξάνδρεια επί της δυναστείας των Πτολεμαίων. Η διακίνηση των προϊόντων χαλκούργιας εξαπλώνεται πλέον σε όλη την επικράτεια των κατακτήσεων του Μ. Αλεξάνδρου. Κάποιες πόλεις μάλιστα, φημίζονταν για την ποιότητα ενός συγκεκριμένου είδους (όπως π.χ. τα κάτοπτρα και οι υδρίες από την Ερέτρια και οι λυχνοστάτες από τον Τάραντα) [38]. Τα εμπορικά αυτά δίκτυα διατηρούνται και επεκτείνονται αργότερα και στα εδάφη της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας.

Η συνέχιση της χαλκούργιας επί ρωμαϊκής αυτοκρατορίας βασίστηκε στη δεξιοτεχνία των Ελλήνων μεταλλοτεχνιτών, αλλά από πολύ νωρίς διακρίνονται οι ιδιαίτερες προτιμήσεις των Ρωμαίων στην απεικόνιση τοπίων, σκηνών από τη φύση και από τον κόσμο των ζώων [9]. Τα ευρήματα αυτής της περιόδου τεκμηριώνουν επίσης μία στροφή στη θεματολογία των μπρούντζινων τεχνουργημάτων αλλά και την εξάπλωσή των μπρούντζινων αντικειμένων γενικότερα ως χρηστικά ή διακοσμητικά είδη στις κατοικίες των αστών και των αριστοκρατών, με εξαίρεση τα χαλκά αγγεία –υδρίες, οινοχόες και αμφορείς- που σταματούν να παράγονται προς τα τέλη του 4^{ου} μ.Χ. αιώνα δίνοντας τη θέση τους σε αργυρά και χρυσά σκεύη. Πολλά από τα έργα χαλκούργιας αυτής της περιόδου κατασκευάστηκαν από πρότυπα καλούπια προηγούμενων δεκαετιών ή αιώνων που θα μπορούσαν να χρονολογηθούν έως και την κλασσική περίοδο [9]. Η κατάκτηση της Ελλάδας από τους Ρωμαίους είχε ως συνέπεια την απώλεια πολλών έργων τέχνης, τα οποία μεταφέρθηκαν ως τρόπαια θριάμβου στη Ρώμη και πολλά από αυτά πουλήθηκαν σε αριστοκράτες συλλέκτες. Το γεγονός ότι ελάχιστα από αυτά τα χιλιάδες αγάλματα έχουν διασωθεί έως τις μέρες μας οφείλεται κυρίως στους εξής λόγους: (α) στην επικράτηση του χριστιανισμού και των νέων θρησκευτικών προτύπων, με επακόλουθο την υποβάθμιση και την παραμέληση ή ακόμη και την μαζική καταστροφή των γλυπτών που συνδέονταν με μία παγανιστική θρησκεία, (β) την υφαρπαγή τους ως λαφύρων πολέμων με άλλους λαούς. Σε κάθε περίπτωση, τόνοι μετάλλου για διοχετεύτηκαν σε διαδικασίες ανακύκλωσης και επανάχρησης. Παραδόξως, ορισμένα αρχαία ναυάγια στον ελλαδικό και ιταλικό χώρο (στο ακρωτήριο του Αρτεμισίου στην Εύβοια και κοντά στο λιμάνι του Brindisi στην Αδριατική), όπως επίσης και η έκρηξη του Βεζούβιου το 79 μ.Χ., που έθαψε κάτω από ηφαιστειακή τέφρα τις πόλεις της Πομπήιας και το Ερκαλάνο, συνέβαλαν στη διατήρηση αρκετών μπρούντζινων αρχαιοτήτων της Κλασσικής, Ελληνιστικής και Ρωμαϊκής περιόδου [38].

❖ Βασικές τεχνικές της χαλκοπλαστικής στον ελλαδικό χώρο

Οι δύο βασικές τεχνικές που συναντώνται στη μεταλλοτεχνία των κραμάτων χαλκού του ελλαδικού χώρου είναι η **χύτευση** με βάση ένα πρόπλασμα από άλλο υλικό και η **σφυρηλάτηση**. Όλα τα αγαλματίδια μικρών διαστάσεων, με μορφές θεών, ανθρώπων και ζώων για μερικούς αιώνες από την εμφάνισή τους είναι ολόχυτα –από συμπαγές μέταλλο. Η βασική τεχνολογική καινοτομία περιλάμβανε σε πρώτο στάδιο την επένδυση ενός κέρινου προπλάσματος του αντικειμένου με πηλό, ενώ στη συνέχεια η προσθήκη τήγματος μπρούντζου στο καλούπι έπαιρνε τη θέση του κεριού, το οποίο έλιωνε και απομακρυνόταν. Η μέθοδος της χύτευσης σταδιακά εξελίχθηκε και περί τα μέσα του 7^{ου} π.Χ. αιώνα καθίσταται εφικτή η χύτευση κοίλων εσωτερικά τεχνουργημάτων με δύο τρόπους: την άμεση μέθοδο και τη μέθοδο του χαμένου κεριού (που θα περιγραφούν αναλυτικά σε επόμενη ενότητα). Στα μεγάλης κλίμακας έργα, τα επιμέρους κομμάτια που είχαν φτιαχτεί από συναρμολογούμενα καλούπια, συνενώνονταν και με κατάλληλα εργαλεία διαμορφώνονταν εν ψυχρώ όλες οι λεπτομέρειες. Στη συνέχεια, με διαδοχικά στάδια λείανσης επιτυγχανόταν στιλπνότητα και λάμψη και

επιδιορθώνονταν οι ατέλειες της επιφάνειας (όπως η άμβλυση προεξοχών και η σφράγιση των οπών). Οι ένθετες λεπτομέρειες για την απόδοση των ματιών, των δοντιών, των χειλιών κ.ά. σε αγάλματα μεγάλης κλίμακας, είχαν ως βάση υλικά όπως ο καθαρός χαλκός, ο άργυρος, το ελεφαντόδοντο ή το γυαλί.

Η **σφυρηλάτηση** ελασμάτων από κράματα χαλκού υπήρξε αρκετά διαδεδομένη τεχνική τον 8^ο και τον 7^ο αιώνα π.Χ. για την κατασκευή όπλων και γλυπτών μέσου μεγέθους. Κατά την Κλασική Εποχή εξακολούθησε να χρησιμοποιείται στην οπλοποιεία και στην κατασκευή των αγγείων. Η κατεργασία των επιμέρους ελασμάτων γίνονταν συνηθέστερα πάνω σε ξύλινο υπόβαθρο που είχε διαμορφωμένο πλαστικό όγκο και κατόπιν συνενώνονταν μεταξύ τους με καρφίδες και λαξούνταν εξωτερικά λεπτομέρειες των μοτίβων. Υπάρχουν δείγματα έργων, στα οποία το έλασμα τοποθετούνταν πάνω σε πίσσα και τα εξώγλυφα φτιάχνονταν με κρούση από την εσωτερική επιφάνειά του και άλλα όπου το φύλλο χαλκού πιεζόταν πάνω σε λίθινη μήτρα [9]. Σε αντίθεση με συνήθειες πρακτικές των Ρωμαίων μεταλλοτεχνιτών, οι αρχαίοι Έλληνες δεν προκαλούσαν τεχνητή πάτινα στα μπρούντζινα τεχνουργήματα, ούτε προτιμούσαν την επιχρύσωση αγαλμάτων και διακοσμητικών αντικειμένων. Η επάλειψη με προστατευτικό στρώμα λαδιού, ρητίνης ή πίσσας εφαρμοζόταν στα γλυπτά που εκτίθονταν στο ύπαιθρο [39]. Ειδικά για την κατηγορία των μπρούντζινων αγγείων ήταν σύνηθες να συνδυάζονται μία σειρά διαφορετικών τεχνικών. Το σώμα του αγγείου ήταν χυτό και σχηματοποιούνταν με σφυρηλάτηση ή σε κάποιες περιπτώσεις ήταν αμιγώς σφυρήλατο. Η βάση και οι λαβές -ολόχυτες από συμπαγή μπρούντζο- συγκολλούνταν στο σώμα με κασσίτερο ή ασήμι ή στερεώνονταν με χάλκινα καρφιά κάτω από το χεῖλος [39].

1.1.10 Σύγχρονες πρακτικές της Αρχαιομεταλλουργικής Έρευνας

❖ Σύντομο ιστορικό της εξέλιξης της Αρχαιολογίας και της Αρχαιομετρίας

Οι απαρχές της Παραδοσιακής Αρχαιολογίας εντοπίζονται από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα και οι πρακτικές που σχετίζονται, τόσο η διαδικασία των ανασκαφών όσο οι τρόποι καταγραφής και διαχείρισης των ευρημάτων, φτάνουν έως και τα τέλη της δεκαετίας του 1950 περίπου

Από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα, περί το 1960, οι πρακτικές της παραδοσιακής αρχαιολογίας αρχίζουν να αμφισβητούνται, με πρώτους τους αρχαιολόγους L. Binford στις ΗΠΑ και D. L. Clarke στο Ηνωμένο Βασίλειο, που ασκούν κριτική στον εμπειρικό χαρακτήρα και τις αυθαίρετες, μη τεκμηριωμένες θεωρίες που συχνά διατυπώνονται. Το αντικείμενο σταδιακά επαναθεμελιώνεται και επεκτείνεται τόσο στον τομέα των θετικών όσο και των ανθρωπιστικών επιστημών [17, 40]. Επιπλέον, οι αρχαιολογικές ανασκαφές δεν αποτελούν ιδιωτική πρωτοβουλία εύπορων εξερευνητών. Το ενδιαφέρον των αρχαιολόγων προχωρά πέρα από την απλή περιγραφή, κατηγοριοποίηση και χρονολόγηση των ευρημάτων και γίνεται μία προσπάθεια να τεθούν και άλλα ερωτήματα εργασίας που αφορούν σε ένα συγκεκριμένο γεωγραφικό και χρονικό πλαίσιο όπως: «Πώς ήταν οργανωμένες οι κοινωνίες και ποιες ήταν οι πτυχές της οικονομικής δραστηριότητας», «Ποια ήταν η διαθέσιμη τεχνολογία και ποιες οι πηγές των πρώτων υλών», «Πώς ήταν το φυσικό και ανθρωπογενές περιβάλλον», «Τι έτρωγαν οι άνθρωποι», «Τι ξέρουμε για τη θρησκεία και τον πολιτισμό μίας κοινότητας» κ.ά. Η απάντησή τους οφείλει να βασιστεί σε συγκεκριμένες μεθοδολογίες, αξιοποιώντας και αναλύοντας όλες τις διαθέσιμες πληροφορίες από τις αρχαιολογικές τοποθεσίες και τα ευρήματα (υπολείμματα εγκαταστάσεων και αντικειμένων). Διατυπώνονται υποθέσεις και μοντέλα, τα οποία τεκμηριώνονται και εξηγούνται ή απορρίπτονται μέσα από ενδελεχείς αναλύσεις υλικών, ερμηνευτικές θεωρίες και λογικά επιχειρήματα. Όλα τα παραπάνω σηματοδοτούν τη θεμελίωση της Νέας Αρχαιολογίας και τουλάχιστον κατά την πρώιμη φάση της, επικρατεί η *‘Διαδικαστική προσέγγιση’* (functional – processual approach). Τις δεκαετίες που ακολούθησαν, εν μέσω κριτικής για την υπερβολική στεγανοποίηση του αντικειμένου εντός του πλαισίου του *Θετικισμού* και της *Θεωρίας των Συστημάτων* (που εν ολίγοις αντιμετωπίζουν όλες τις ιστορικές αλλαγές ως σ εξωγενών παραγόντων), εμφανίζονται και άλλα ρεύματα σκέψης που αντιμετωπίζουν με διαλεκτικό τρόπο τη δράση των ανθρώπων σε σχέση με τις συνθήκες που αντιμετωπίζουν και που έχουν ως υπόβαθρο τόσο τον υλισμό όσο και τον ιδεαλισμό. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις είναι:

- Η ‘*Μαρξιστική προσέγγιση*’ που διαπνέεται από τις αρχές της *Μαρξιστικής σκέψης* και του *Ιστορικού Υλισμού*, θέτει στο επίκεντρο την παραγωγή και αναπαραγωγή της ανθρώπινης ζωής, λαμβάνει υπόψη τη δυναμική των κοινωνιών και αντιμετωπίζει τον άνθρωπο των αρχαίων κοινωνιών ως γνωστικό υποκείμενο της ιστορικής εξέλιξης. Μία από τις βασικές αδυναμίες αυτής της προσέγγισης είναι η απουσία συγκεκριμένων μεθοδολογιών για την ερμηνεία των αρχαιολογικών δεδομένων [41, 43] .
- Μία σειρά άλλων ιδεαλιστικών ερμηνευτικών προσεγγίσεων που εμφανίζονται κατά τις δεκαετίες 1980 και 1990 και εντάσσονται σε αυτό που ονομάστηκε ‘*Μεταδιαδικαστική Αρχαιολογία*’. Οι εν λόγω προσεγγίσεις είναι επηρεασμένες από τον Μεταμοντερνισμό και επιχειρήσαν να δώσουν μεγαλύτερο βάρος στην υποκειμενική πρόσληψη και νοηματοδότηση των αντικειμένων -σε κοινωνικό και πολιτισμικό επίπεδο- σε μία δεδομένη περίοδο και γενικότερα στην ερμηνεία του παρελθόντος και του υλικού πολιτισμού μέσα από ένα ανθρωπολογικό και φιλοσοφικό πρίσμα [17, 42]. Σε ακραίες περιπτώσεις εφαρμογής σχετικιστικών και ατομοκεντρικών αντιλήψεων για την ερμηνεία των αρχαιολογικών δεδομένων, η μεταδιαδικαστική προσέγγιση, μπορεί να οδηγήσει σε αντιεπιστημονικά και αυθαίρετα συμπεράσματα.

Στις μέρες μας, δεν μπορεί να εντοπιστεί μία κυρίαρχη σχολή σκέψης σε παγκόσμιο επίπεδο στην αρχαιολογική επιστήμη, αλλά μάλλον μία διαρκής σύνθεση παλαιότερων και νέων θεωρητικών ρευμάτων. Ειδικά σε περιπτώσεις που υπάρχει αφθονία ιστορικών πηγών, πολύ συχνά η έρευνα καταπιάνεται με ερμηνευτικά θέματα που αφορούν στην εξέλιξη της ανθρώπινης γνωστικής ικανότητας και του συμβολικού ρόλου των αντικειμένων στις ανθρώπινες κοινωνίες. Σε κάθε περίπτωση, ο βασικός πυρήνας της σύγχρονης αρχαιολογίας παραμένει εντός του γενικού πλαισίου της διαδικαστικής υλιστικής προσέγγισης [17, 40].

Μέσα στο σύγχρονο αυτό το θεωρητικό πλαίσιο και με την καθοριστική τεχνολογική πρόοδο στο πεδίο των ενόργανων αναλύσεων έχει συντελεστεί η εξέλιξη και στις εφαρμοσμένες επιστήμες της Αρχαιομετρίας και της Αρχαιολογικής Χημείας.

Το επιστημονικό πλαίσιο της Αρχαιολογικής Χημείας είναι εξαιρετικά ευρύ και εδράζεται τόσο στις θετικές όσο και στις κοινωνικές επιστήμες. Προκειμένου να οριοθετηθεί πρέπει να ληφθούν υπόψη όλα τα πιθανά είδη αρχαιολογικού υλικού προς εξέταση, τα είδη των αναλυτικών μεθόδων και των επιμέρους τεχνικών που προσφέρονται για την εξέταση των διαφόρων τύπων δειγμάτων και φυσικά τα ερωτήματα της σύγχρονης αρχαιολογικής έρευνας και τις ιδιαιτερότητες των υλικών και των κοινωνιών του αρχαίου κόσμου.

Οι γενικές κατηγορίες υλικών που εξετάζονται συνήθως είναι: πέτρα, χώμα και ιζήματα, κεραμικά, μέταλλα, μεταλλεύματα, γυαλί, τσιμέντα, κονιάματα και επιχρίσματα, δέρμα, πιγμέντα και χρωστικές, ξύλο, χαρτί, ύφασμα, οστά, βιολογικά δείγματα (φυτικά και ζωικά), ρητίνες, υπολείμματα τροφών, πρωτεΐνες, γενετικό υλικό (DNA και RNA) κ.ά. Οι γενικές κατηγορίες αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την εξέτασή τους περιλαμβάνουν: μικροσκοπική εξέταση (οπτικά μικροσκόπια ανακλώμενου και διερχόμενου φωτός για μεταλλογραφικές και πετρογραφικές παρατηρήσεις, στερεομικροσκόπιο, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο), στοιχειακές χημικές αναλύσεις (AAS, ICP-OES, XRF, EDS) , αναλύσεις ισοτόπων (C, N, O, Sr, Pb, Sn) και φασματομετρία μάζας δειγμάτων, υγρή και αέρια χρωματογραφία για την ανάλυση οργανικών δειγμάτων, φασματοσκοπικές αναλύσεις ανόργανων και οργανικών υλικών (περίθλαση ακτίνων X, φασματοσκοπίες IR και Raman) και πολλές ακόμη τεχνικές [44].

Τα πιο θεμελιώδη ερωτήματα εργασίας που ανακύπτουν μέσα από την αρχαιολογική έρευνα και μπορούν να απαντηθούν μέσω ειδικών μεθοδολογιών και επιτόπιων ή εργαστηριακών μετρήσεων και ενόργανων αναλύσεων [44-46]:

- Η τεχνολογία παραγωγής των αντικειμένων
- Η προέλευση των πρώτων υλών
- Η αυθεντικότητα των ευρημάτων και ταυτοποίηση δειγμάτων
- Το περιβάλλον και η δραστηριότητες των κοινωνιών και τα είδη διατροφής της

❖ Το πεδίο της Αρχαιομεταλλουργίας (Διεπιστημονικές Προσεγγίσεις)

Αν και η μεταλλουργική τεχνολογία στην αρχαιότητα ήταν ανέκαθεν μέσα στα ενδιαφέροντα των αρχαιολόγων, η Αρχαιομεταλλουργία έχει αναπτυχθεί τα τελευταία πενήντα χρόνια ως διακριτό και εξειδικευμένο επιστημονικό πεδίο της Αρχαιομετρίας.

Οι πληροφορίες για την τεχνολογία και τεχνοτροπία κατασκευής των μπρούντζινων τεχνουργημάτων του αρχαίου κόσμου μπορούν να αντληθούν από τις εξής πηγές:

1. τις αρχαιολογικές έρευνες πεδίου που περιλαμβάνουν τις ανασκαφές και καταγραφές-μετρήσεις-ψηφιοποιήσεις συνόλων ευρημάτων (αντικειμένων και εγκαταστάσεων) : κατηγοριοποίηση, ομαδοποίηση και χρονολόγηση ευρημάτων, ανασύσταση του περιβάλλοντος χώρου, της οικονομικής και κοινωνικής οργάνωσης, ενδείξεις της τεχνολογικής εξέλιξης (μεταλλευτικές και μεταλλουργικές μέθοδοι) και της καλλιτεχνικής δραστηριότητας (πρακτικές και παραδόσεις των εργαστήριων μεταλλοτεχνίας)
2. τις αρχαιομετρικές μελέτες που περιλαμβάνουν:
 - i. την εφαρμογή ενόργανων μεθόδων για την εξέταση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από κατηγορίες ευρημάτων των ανασκαφών όπως: μεταλλεύματα, σκωρίες, σβώλοι μετάλλου εντός σκωριών, πλινθώματα, αποτυχημένες χυτεύσεις, χωνευτήρια τήξης, πήλινα καλούπια, υπολείμματα καμινιών και φυσικά μεταλλικών τεχνουργημάτων. Ειδικότερα χρησιμοποιούνται (α) μέθοδοι χρονολόγησης όπως η ραδιοχρονολόγηση ισοτόπων άνθρακα, η ανάλυση ισοτόπων μολύβδου και η πιο καινούρια μέθοδος της ανάλυσης ισοτόπων κασσιτέρου (β) φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης (XRF, AAS, ICP-OES, ICP-MS, EDS, PIXE) για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των κραμάτων και περιεχόμενων ιχνοστοιχείων, (γ) μεταλλογραφικές αναλύσεις δειγμάτων με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) κατόπιν χημικής προσβολής για τη μελέτη της μικροδομής των κραμάτων, (δ) τομογραφία ακτίνων X ή νετρονίων για τη τρισδιάστατη αποτύπωση της δομής αντικειμένων περίπλοκης γεωμετρίας (ιδιαίτερα του εσωτερικού τους) και για τη μελέτη κατασκευαστικών στοιχείων και ατελειών και (ε) μετρήσεις μικροσκληρότητας στους μεταλλικούς πυρήνες
 - ii. την πειραματική προσομοίωση, ανασύσταση τεχνικών (δοκιμές παραγωγής πλινθωμάτων με τήξη μεταλλευμάτων, δοκιμές χύτευσης σε διάφορες πειραματικές συνθήκες, μοντελοποίηση κατεργασιών η επιχρύσωση, η συγκόλληση) και σύγκριση των αποκτώμενων μικροδομών με αυτή αυθεντικών ευρημάτων.
3. τις διαθέσιμες ιστορικές και αρχαιολογικές πηγές και εθνογραφικές μελέτες, από αρχαιολογικό υλικό, βάσεις δεδομένων και εκδόσεις κρατικών φορέων και φυσικά τη διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία (δημοσιευμένες μελέτες σε περιοδικά, βιβλία και πρακτικά πρακτικά επιστημονικών συνεδρίων).

[17, 22, 29, 33]

❖ Τεκμηρίωση της μεταλλουργικής τεχνολογίας των κραμάτων χαλκού με αναλυτικές μεθόδους -Καινοτομίες & σημαντικές έρευνες

Όπως αναδείχτηκε από την ιστορική αναδρομή της παραγράφου 1.1.9 η πρόσβαση σε μεταλλικές πρώτες ύλες και το τεχνολογικό επίπεδο της χαλουργίας υπήρξαν καθοριστικοί παράγοντες για την πρόοδο και την εξέλιξη μίας σειράς πολιτισμών τόσο από την Εποχή του Μπρούντζου έως αρκετούς αιώνες μ.Χ. Ειδικότερα όμως κατά τους προϊστορικούς χρόνους, το σύστημα παραγωγής, διάθεσης και ανακύκλωσης κραμάτων χαλκού και ο κύκλος των μεταλλικών αποθεμάτων εκτιμάται ότι αποτέλεσε θεμέλιο της ίδιας της ύπαρξης και κάθε πτυχής οικονομικής/πολιτικής/ κοινωνικής δραστηριότητας των κοινοτήτων [31]. Για το λόγο αυτό, η

κατανόηση των συστημάτων αυτών είναι μεγάλης σημασίας. Η αρχαιομεταλλουργική έρευνα έχει εστιάσει στη γεωλογική προέλευση (provenance) του χαλκού και του κασσιτέρου αλλά και στην επίπτωση της χρονικής και χωρικής ανακύκλωση (recycling) μετάλλου στη χημική σύσταση των αποθεμάτων μπρούντζου που βρισκόταν σε κυκλοφορία [47].

Η τεκμηρίωση της διαθέσιμης τεχνολογίας και τεχνογνωσίας που σχετίζεται με την παραγωγή και την κατεργασία του μπρούντζου αποτελεί βασική προϋπόθεση για να απαντηθούν αυτού του είδους τα ερωτήματα εργασίας.

Αξίζει να γίνει μία επιγραμματική αναφορά σε έρευνες-ορόσημα των τελευταίων δεκαετιών στην κατανόηση και τεκμηρίωση των τεχνολογιών χαλκούργιας με βάση την κύρια αναλυτική τους μεθοδολογία. Αυτό δεν σημαίνει ότι οι συγκεκριμένες δεν περιλάμβαναν και άλλες μεθόδους τεκμηρίωσης και ανάλυσης. Φυσικά όλες ανεξαιρέτως αξιοποίησαν όλες τις διαθέσιμες γραπτές πηγές – ιστορικές και αρχαιολογικές- και τις μεθόδους φυσικής και χημικής ανάλυσης.

Συστηματικές Βαρυμετρικές αναλύσεις

Αυτή η προσέγγιση, που περιλάμβανε μεθόδους υγρής χημείας για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των κραματικών στοιχείων στα αρχαιομεταλλουργικά κράματα, κυριάρχησε έως και τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Ο A.M. Pollard σε σχετικές δημοσιεύσεις τους συνοψίζει τις επιστημονικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν κατά τις περιόδους 1790-1869 [48] και 1870-1920 [49] και τη συνεισφορά των διαπρεπών ερευνητών της εποχής στο αντικείμενο της αρχαιομεταλλουργικής χημείας. Η ανάπτυξη των ενόργανων τεχνικών χημικής ανάλυσης άρχισε να κερδίζει έδαφος τις επόμενες δεκαετίες αν και οι βαρυμετρικές αναλύσεις εξακολουθούσαν να θεωρούνται πιο αντιπροσωπευτικές και συνέχισαν να χρησιμοποιούνται από έμπειρους επιστήμονες αρχαιομεταλλουργίας έως και τη δεκαετία του 1960 [49].

Συστηματικές ενόργανες χημικές αναλύσεις & αναλύσεις ισοτόπων Pb προϊόντων και άλλων υπολειμμάτων χαλκούργιας

Από τη δεκαετία του 1950 και μετά έχουν οργανωθεί προγράμματα και μελέτες μεγάλης κλίμακας για την συστηματική καταγραφή και τη δημιουργία βάσεων δεδομένων από αναλύσεις αρχαιολογικών μπρούντζων. Οι Radivojević et al. [47] συνοψίζοντας τα κυριότερα ερευνητικά έργα που έχουν πραγματοποιηθεί έως σήμερα, αναφέρουν μεταξύ άλλων το πρόγραμμα SAM (Studies on the beginnings of metallurgy, 1947-1974) από την Ομάδα της Στουτγκάρδης -στα πλαίσια του οποίου πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις σε ένα σύνολο 22000 χάλκινων και μπρούντζινων αντικειμένων - [15] και τη συνέχισή του ως πρόγραμμα SMAP (τέλη δεκαετίας του 1970 -1997) από το Ινστιτούτο Πυρηνικής Φυσικής Max Planck στη Χαϊδελβέργη, τον E. Pernicka και άλλους, το οποίο ψηφιοποίησε έναν τεράστιο όγκο δεδομένων (35000 αναλύσεις) περιλαμβάνοντας παλαιότερες και νεότερες χημικές αναλύσεις.

Επιπλέον, το πρωτοπόρο έργο ορισμένων μεμονωμένων ερευνητών έχει δώσει μεγάλη ώθηση στην εξέλιξη της αρχαιομεταλλουργικής επιστήμης.

Ο P. Craddock (Βρετανικό Μουσείο) δημοσίευσε μέσα στη δεκαετία του 1970 τα αποτελέσματα από ένα μεγάλης κλίμακας αναλυτικό έργο σε ένα σύνολο αντιπροσωπευτικών αρχαίων αντικειμένων με βάση το χαλκό, που αποδίδονται στους πολιτισμούς της Βόρειας Μεσογείου και χρονολογούνται από την Εποχή του Μπρούντζου έως τους Ρωμαϊκούς χρόνους. Ένας εκ των βασικών σκοπών της εκτενούς έρευνας, ήταν να τυποποιήσει με βάση τη σύστασή τους τα είδη των κραμάτων που χρησιμοποιούνταν από τους αρχαίους χαλκούργους για την παραγωγή συγκεκριμένων κατηγοριών αντικειμένων. Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με φασματοσκοπικές τεχνικές (φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής για ποιοτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων και φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης για ποσοτική ανάλυση). Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη δειγματοληψία, την σωστή ανίχνευση όλων των κραματικών στοιχείων από τις ενόργανες αναλύσεις αλλά και η στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων είναι η απολύτως ενδεδειγμένη και αποτελεί ακόμη και σήμερα πρότυπο για έρευνες αυτού του είδους [34]. Μία αντίστοιχη έκτασης ερευνητική δουλειά –περισσότερο προσανατολισμένη βέβαια στις πυρομεταλλουργικές τεχνικές και

τις πρώτες ύλες μεταλλευμάτων για τα κράματα χαλκού των αρχαίων πολιτισμών των Άνδων στο Νέο Κόσμο- έχει εκπονήσει από τη δεκαετία του 1970-1980 η H. Lechtman [50].

Η Z. Stos-Gale (Πανεπιστήμιο της Οξφόρδης) ήταν η πρώτη που δημιούργησε ένα on-line αποθετήριο (OXALID) για την καταχώρηση δεδομένων από μετρήσεις ισοτόπων μολύβδου [47].

Σύμφωνα με τις μελέτες του P. Craddock [14-16] για τα αρχαία μεταλλουργικά κέντρα του Παλαιού Κόσμου, βασισμένες κατά κύριο λόγο σε χημικές και μεταλλογραφικές αναλύσεις πλήθους ευρημάτων από κράματα χαλκού, στις περισσότερες περιπτώσεις η τήξη των μεταλλευμάτων γινόταν πολύ κοντά στους τόπους εξόρυξης. Σε πρώτη φάση παράγονταν πλινθώματα μετάλλου, τα οποία μεταφέρονταν στα αστικά μεταλλουργικά κέντρα και οι μεταλλοτεχνίτες τα επεξεργάζονταν περαιτέρω χρησιμοποιώντας κατάλληλες διαδικασίες εξευγενισμού (refinement) που ανταποκρίνονταν στις ειδικές ανάγκες της παραγωγής μπρούντζινων αντικειμένων. Ωστόσο, δε φαίνεται να ισχύει σε απόλυτο βαθμό αυτός ο κανόνας. Στον αντίποδα αυτής της πρακτικής, όπως πιστοποιούν μελέτες της H. Lechtman [50], στον Νέο Κόσμο συχνά τα μεταλλεύματα διακινούνταν σε μεγάλες αποστάσεις μακριά από τα ορυχεία πριν καταλήξουν σε μεγάλα μεταλλουργικά κέντρα των Άνδων.

Η πιο πρόσφατη βιβλιογραφία εξακολουθεί να περιλαμβάνει δημοσιεύσεις με δεδομένα στοιχειακών αναλύσεων (κυρίως αναλύσεις από φορητό XRF) που επιδιώκουν να προσδιορίσουν την πηγή των συστατικών του τήγματος και τις πρακτικές της χαλουργίας σε συγκεκριμένες κοινότητες [51]. Ωστόσο το βάρος πέφτει κυρίως σε μελέτες περιπτώσεων που εφαρμόζουν κυρίως αναλύσεις ισοτόπων σε μεταλλεύματα, σκωρίες, πλινθώματα μπρούντζου και μπρούντζινα αντικείμενα σε σύνολα ευρημάτων με κοινό γεωγραφικό υπόβαθρο με στόχο την ταυτοποίηση της προέλευσης πρώτων υλών (provenance) [52, 53].

Μεταλλογραφική εξέταση προϊόντων και άλλων υπολειμμάτων χαλουργίας

Η μεταλλογραφική εξέταση δειγμάτων μετάλλου -σε συνδυασμό με χημικές αναλύσεις ή/και με μικροσκοπικές μετρήσεις- αποτελεί την κυρίαρχη μεθοδολογία για την τεκμηρίωση της τεχνολογίας κατασκευής των χυτών μπρούντζων και αντιπροσωπεύει ένα πολύ μεγάλο πεδίο έρευνας. Εκτός από τα ίδια τα μπρούντζινα τεχνουργήματα, αρχαιολογικά τεκμήρια αποτελούν και όλα τα υπολείμματα ή παραπροϊόντα των διαδικασιών χύτευσης ή των εγκαταστάσεων στους χώρους παραγωγής, από την εξέταση των οποίων μπορεί να κατανοηθεί το τεχνολογικό επίπεδο και οι πρακτικές της χαλουργίας μίας δεδομένης εποχής σε έναν τόπο. Συνεπώς, πλινθώματα (ingots)- χαλκού ή κραμάτων, σκωρίες (slags), θραύσματα καλουπιών (molds) και χωνευτηρίων (crucibles) -με ή χωρίς υπολείμματα-, σπασμένα ακροφύσια αεραγωγών (tuyères), αποτυχημένες χυτεύσεις και μεταλλικά υπολείμματα που προορίζονται για ανακύκλωση (scrap metal) αποτελούν αντικείμενο αναλύσεων. Στις σκωρίες των χωνευτηρίων χύτευσης (crucible slags) εντοπίζονται κατά κανόνα υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού και συνεπώς μπορούν να διαχωριστούν από τις σκωρίες τήξης μεταλλεύματος (smelting slags) μέσω στοιχειακών χημικών αναλύσεων [17]. Τα περισσότερα αρχαιολογικά τεκμήρια αυτού του είδους, σώζονται από τοποθεσίες στη Ν. Αμερική καθώς συνδέονται με πρακτικές χαλουργίας, οι οποίες συνεχίστηκαν έως και την εισβολή των αποικιοκρατών στο Νέο Κόσμο. Μεταξύ των σωζόμενων ευρημάτων, που έχουν ανασυρθεί από τύμβο στην Κολομβία, υπάρχουν και δείγματα αχρησιμοποίητων καλουπιών [17]. Ειδικά στην περίπτωση των μπρούντζινων τεχνουργημάτων, επικουρικά των μεταλλογραφικών αναλύσεων, ορισμένες πληροφορίες για τη μέθοδο παραγωγής του μπορούν να προκύψουν από μία απλή μακροσκοπική εξέταση. Ενδείξεις χύτευσης σε όλες τις επιφάνειες -μπροστά και πίσω, πάνω και κάτω- συνηγορούν στη χρήση συναρμολογούμενου καλουπιού δύο κομματιών. Οι πιο περίπλοκες γεωμετρικές παραπέμπουν συνήθως στη χρήση της μεθόδου του «χαμένου κεριού», η οποία έφτασε υψηλό βαθμό τελειότητας όχι μόνο στον Παλαιό Κόσμο αλλά και στους αρχαίους πολιτισμούς της Αμερικής [17]. Μέσα στα τελευταία είκοσι χρόνια έχει παραχθεί μία εντυπωσιακή επιστημονική βιβλιογραφία στη συγκεκριμένη θεματική με δεδομένα από αρχαιομεταλλουργικά κέντρα της Ευρώπης, της Μέσης Ανατολής, της Κίνας και της Αμερικής [54-61].

Ορισμένες τυπικές μελέτες που εφαρμόζουν αυτή τη μεθοδολογία σε σύνολα ευρημάτων (assemblages) διαφόρων περιόδων και γεωγραφικών περιοχών είναι και οι ακόλουθες:

Οι Philip et al. [54] εξέτασαν με μεταλλογραφικές και χημικές (EDXRF) αναλύσεις και με αναλύσεις ραδιοϊσοτόπων Pb μπρούντζινα αντικείμενα (εργαλεία, όπλα, κοσμήματα) από την Ιορδανία, για να βγάλουν συμπεράσματα για το τεχνολογικό, κοινωνικό και οικονομικό υπόβαθρο της Εποχής του Μπρούντζου και του Σιδήρου στην Ανατολία (Levant). Μεταξύ των πιο σημαντικών ευρημάτων από την μεταλλογραφική εξέταση ήταν η γενικευμένη παρουσία ανακρυσταλλωμένων δομών και η διαπίστωση ότι τα περισσότερα αντικείμενα ήταν σφυρήλατα και όχι χυτά. Μάλιστα ο τελευταίος κύκλος κατεργασίας αποδείχτηκε ότι γινόταν σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες από την απαιτούμενη θερμοκρασία για την πλήρη ομογενοποίηση των κραμάτων, με αποτέλεσμα να συνυπάρχουν μοτίβα διαφορισμού και ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι.

Οι Liu et al. [58] ανέλυσαν υπολείμματα παραγωγής μπρούντζου (σκωρίες και δείγματα χωνευτηρίων) από δύο τοποθεσίες στο βορειοδυτικό τμήμα της Αραβικής χερσονήσου -οάσεις Qurayyah και Tayma- στις οποίες υπήρξε χαλκουργική δραστηριότητα κατά την ύστερη Εποχή του Μπρούντζου και Ρωμαϊκή περίοδο αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της μεταλλογραφικής εξέτασης και χημικής ανάλυσης με SEM/EDS έδειξαν ότι και στις δύο χρονικές περιόδους η συνήθης πρακτική ήταν να χρησιμοποιούνται φρέσκα μέταλλα που προμηθεύονταν μέσω εμπορίου και όχι η ανακύκλωση του μπρούντζου. Τα περισσότερα ευρήματα σχετίζονται με κράματα Cu- Sn και Cu- Sn Pb ενώ ένα πολύ σημαντικό για την αρχαιολογική έρευνα εύρημα είναι η σταθερά υψηλή περιεκτικότητα όλων των κραμάτων σε As (υπερβαίνει το 3% κ.β.). Τα ποσοστά αρσενικού βρίσκονται σε αναντιστοιχία με τις πρακτικές όλων των μεγάλων μεταλλουργικών κέντρων των δύο περιόδων, όπου το συγκεκριμένο στοιχείο είχε πάψει να χρησιμοποιείται πολύ νωρίτερα.

Άλλες σημαντικές σύγχρονες μελέτες

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθούν και ορισμένες πρωτοποριακές εργασίες που εισάγουν νέες μεθοδολογικές προσεγγίσεις ή νέες ενόργανες τεχνικές στην αρχαιομετρική και αρχαιομεταλλουργική έρευνα των κραμάτων χαλκού.

Η μεθοδολογική καινοτομία που εισάχθηκε από την L. Hakulin [31] στην Αρχαιολογία των πολιτισμών του Αιγαίου είναι η ποσοτικοποίηση της μάζας του μετάλλου σε ομάδες ευρημάτων (assemblages) αντί της επικρατούσας προσέγγισης να καταγράφεται ο αριθμός των ευρημάτων. Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόστηκε σε αρχαιολογικά ευρήματα με βάση το χαλκό από την Νεοανακτορική περίοδο (LBA) στην Μινωνική Κρήτη, τα οποία εξετάστηκαν και καταγράφηκαν με κριτήρια τη χρήση (function), το πλαίσιο ανεύρεσης (context) και το βάρος τους (weight). Οι πτυχές που εξετάστηκαν κατά την ανάλυση των επιμέρους ομάδων ευρημάτων ήταν η χωρική κατανομή, το ποσοστό χρήσης και το ποσοστό απόθεσης των ποσοτήτων μπρούντζου. Υπό αυτό το πρίσμα, μπορούν να καταρτιστούν ισοζύγια μάζας και να αποτυπωθεί ο κύκλος των μετάλλων (metal cycles) σε συγκεκριμένες χρονολογικές περιόδους για μία γεωγραφική περιοχή. Η περιγραφή του συστήματος μετάλλων (προμήθεια πρώτων υλών, πρόσβαση, προτεραιότητες χρήσης, παραγωγή αντικειμένων, κυκλοφορία, απόθεση, ανακύκλωση μετάλλου) σε συγκεκριμένες περιόδους ενός πολιτισμού προσφέρει δεδομένα που μπορούν να αξιοποιηθούν σε ερμηνευτικό επίπεδο από τους αρχαιολόγους. Εξετάζοντας το ρόλο των μετάλλων (υλικό και συμβολικό), μπορούν σε τελική ανάλυση να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τις πολιτικοοικονομικές συνθήκες, την οργάνωση της κοινωνίας και της παραγωγής, τις αξίες και τις πολιτισμικές συνήθειες.

Οι Thoury et al. [62] σε μία καινοτόμο μελέτη, αξιοποίησαν τις δυνατότητες της υψηλής χωρικής δυναμικής απεικόνισης φωτοφωταύγειας (high spatial dynamics-photoluminescence imaging) για να μελετήσουν ένα φυλαχτό σε σχήμα τροχού από την τοποθεσία Mehrgrah στο Πακιστάν που χρονολογείται από την πρώιμη Νεολιθική περίοδο, αποδεικνύοντας ότι αποτελεί -μέχρι στιγμής- το πιο πρώιμο χυτό μπρούντζινο αντικείμενο που παράχθηκε με τη μέθοδο του χαμένου κεριού. Οι ερευνητές κατέδειξαν πως η εν λόγω τεχνική προσφέρει τη δυνατότητα απεικόνισης περιοχών με ανάλυση που ξεκινάει από τη μικροκλίμακα (υπο-στοιχειομετρικό επίπεδο) και φτάνει έως τη μακροκλίμακα (περιοχές της τάξης κάποιων εκατοστών). Συνεπώς, είναι εφικτή

η καταγραφή της διακύμανσης κρυσταλλικών ατελειών στην κύρια μάζα αντικειμένων με ετερογενή μικροδομή, καθιστώντας τη μέθοδο ιδανική για εφαρμογές όπως η αρχαιομετρική ανάλυση και η διάβρωση των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων. Στη μελέτη τους αυτή, χρησιμοποίησαν ραδιογραφία ακτίνων Χ, απεικονίσεις φωτοφωταύγειας, κατά τόπους μικροσκοπικές απεικονίσεις και στοιχειακές μικροανάλυσεις (χαρτογράφηση περιοχών) καθώς και φάσματα Raman σε μεταλλογραφικές τομές για να περιγράψουν τη διαδικασία παραγωγής του αντικειμένου και υποδείξουν μοτίβα διάβρωσης του ετερογενούς αυτού μεταλλικού υλικού [62].

❖ Ανασύσταση αρχαίων πρακτικών χαλκουργίας - Πειραματική Αρχαιομεταλλουργία

Η πειραματική αρχαιομεταλλουργία είναι ένα ξεχωριστό πεδίο της αρχαιομεταλλουργικής έρευνας που τροφοδοτείται άμεσα από τα ευρήματα και τα ερωτήματα που ανακύπτουν από τις αναλυτικές μελέτες που προαναφέρθηκαν και με τη σειρά του τροφοδοτεί με δεδομένα τις υποθέσεις της αρχαιολογικής έρευνας. Ειδικά στην περίπτωση των κραμάτων χαλκού, η επιστημονική βιβλιογραφία των τελευταίων δεκαετιών περιλαμβάνει προσπάθειες πειραματικής ανασύστασης πυρομεταλλουργικών τεχνικών για την εξαγωγή χαλκού από μεταλλεύματα, τεχνικών χύτευσης μπρούντζου αλλά και πειραματική μελέτη της επίδρασης συγκεκριμένων παραμέτρων κατά την εφαρμογή θερμικών και μηχανικών κατεργασιών σε χυτούς μπρούντζους.

Σε ένα οδοιπορικό του περιοδικού National Geographic σε συνεργασία με ομάδα Αμερικανών, Ισραηλινών, Ιορδανών και Γερμανών επιστημόνων το 1999 επιχειρήθηκε και καταγράφηκε η αναβίωση της διαδικασίας εξόρυξης μεταλλεύματος χαλκού, μεταφοράς και εξαγωγικής πυρομεταλλουργίας της Χαλκολιθικής Εποχής με τη χρήση των μέσων και των εμπορικών δρόμων εκείνης της περιόδου [63]. Με αυτό τον τρόπο έγινε μία προσπάθεια να συνδεθεί η τεχνολογία παραγωγής χάλκινων ευρημάτων του προϊστορικού οικισμού Shikmim στο Νότιο Ισραήλ με τις πηγές μεταλλευμάτων από την περιοχή Ouadi Feynan της Δ. Ιορδανίας [63]. Επίσης, οι Renfrew και Bahn [17] αναφέρουν ότι έχουν πραγματοποιηθεί ορισμένα πειράματα χρησιμοποιώντας αυθεντικά, μη θραυσμένα καλούπια που βρέθηκαν σε ανασκαφές, τα αποτελέσματα των οποίων πιστοποιούν την αποτελεσματικότητα της χύτευσης με τη μέθοδο του «χαμένου κεριού».

Ενδεικτικά παρατίθενται ορισμένες αντιπροσωπευτικές μελέτες περιπτώσεων που συγκαταλέγονται στις παραπάνω κατηγορίες:

Οι Rademakers et al. [64] μέσω μίας σειράς πειραμάτων τήξης μπρούντζου, μεταλλικού κασσιτέρου και κασσιτερίτη σε διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες προσπάθησαν να συσχετίσουν τις πρώτες ύλες και τις συνθήκες παραγωγής τήγματος με τη μορφολογία των προϊόντων στον πυθμένα των χωνευτηρίων μετά τη στερεοποίηση (χαρακτηρισμός με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο). Με αυτό τον τρόπο επιδίωξαν να συμβάλλουν στην ευκολότερη αναγνώριση και κατανόηση της εκάστοτε μεθόδου παραγωγής μπρούντζου από αντίστοιχες αναλύσεις αρχαιολογικών ευρημάτων.

Οι Berger et al. [65] πραγματοποίησαν πέντε διαφορετικές δοκιμές θερμικής διάσπασης κασσιτερίτη (σε μορφή μεταλλεύματος, προϊόντων διάβρωσης και συνθετικού οξειδίου). Οι συνθήκες των πειραμάτων αντιστοιχούν σε διαφορετικές πυρομεταλλουργικές συνθήκες. Από τον χαρακτηρισμό των προϊόντων εκκαμίνευσής με SEM, XRD και από τις αναλύσεις ισοτόπων Sn σε αυτά με φασματογράφο μάζας, έδειξαν ότι μπορούν να προκύψουν χρήσιμες συσχετίσεις και συγκρίσεις με αυθεντικά προϊόντα πυρομεταλλουργίας που θα βοηθήσουν στην κατανόηση της επίδρασης συγκεκριμένων πυρομεταλλουργικών διαδικασιών στα είδη των ισοτόπων που ανιχνεύονται.

Ο Dungworth [66] πραγματοποίησε μία σειρά πειραμάτων χύτευσης και ανόπτησης για να κατανοήσει υπό ποιες συνθήκες κατεργασιών παράγονταν χαρακτηριστικές μικροδομές σε χυτούς μπρούντζους της Εποχής του Μπρούντζου (αντικείμενα με ανακρυσταλλωμένους κόκκους με υπολείμματα διαφορισμού). Δοκιμάζοντας διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους ανόπτησης κατέγραψε μέσω μεταλλογραφικών παρατηρήσεων και μικροσκληρομετρήσεων τις μεταβολές της μικροδομής και το βαθμό ανακρυστάλλωσης σε ένα διμερές κράμα Cu-Sn περιεκτικότητας 2.2% κ.β. Sn. Επιβεβαίωσε με αυτό τον τρόπο πειραματικά, την υπόθεση προγενέστερων αρχαιομεταλλουργικών μελετών, ότι η διαδικασία ανόπτησης στους προϊστορικούς

χρόνους πραγματοποιούνταν σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (της τάξης των 500-700 °C) συγκριτικά με τα σύγχρονα χυτήρια.

Βιβλιογραφία

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Copper>
- [2] https://chemglobe.org/ptoe/_/29.php
- [3] European Copper Institute, URL: <https://copperalliance.eu/about-copper/copper-and-its-alloys/properties/>, accessed in 21/06/2021
- [4] Στάθης Ν. Τσοτσόρος, Στάθης Ε. Λιδωρίκης «Τεχνολογική Αλλαγή και Οικονομική Ανάπτυξη», Τόμος Β: Η ιστορία της χημικής τεχνολογίας από την προϊστορική περίοδο έως το 19^ο αιώνα, Εκδόσεις Παπαζήση, 2014, σελ. 615-631.
- [5] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=216>
- [6] CRC Handbook of Metal Etching, 1991, pp. 194, 202
- [7] R. F. Tylecote, History of Metallurgy, 2nd Edition, Maney Publishing for the Institute of Materials, London, 1992, pp.1-6, 18-33, 69-71
- [8] C. P. Thornton (2007), Of brass and bronze in prehistoric Southwest Asia, pp. 123-135, διαθέσιμο στον ιστότοπο:
https://www.researchgate.net/publication/239932569_Of_brass_and_bronze_in_prehistoric_Southwest_Asia
- [9] Ι. Βοκοτοπούλου, «Ελληνική Τέχνη – Αργυρά και Χάλκινα Έργα Τέχνης», Εκδοτική Αθηνών, σελ. 11-16.
- [10] <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/130-halkopyritis>
- [11] Μ. Γατίδου, Οι πηγές και τα δίκτυα κασσιτέρου, για την Εγγύς Ανατολή, κατά τη 2^η χιλιετία π.Χ., Μεταπτυχιακή εργασία, Ρόδος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, 2019, <https://hellenicus.lib.aegean.gr/bitstream/handle/11610/20152/Διπλωματική%20Γατίδου%20Μαρία.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [12] Μ. Βαξεβανόπουλος, Καταγραφή και μελέτη της αρχαίας μεταλλευτικής δραστηριότητας στο όρος Παγγαίο, Α. Μακεδονία, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2017, <https://ikee.lib.auth.gr/record/294213/files/GRI-2017-20233.pdf>
- [13] <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/128-galinitis>
- [14] Κ. Κονοφάγος, Το Αρχαίο Λαύριο και η Ελληνική Τεχνική Παραγωγής Αργύρου, Εκδοτική Ελλάδος Α.Ε., 1980, Αθήνα
- [15] E. Pernicka, W. Gentner, G.A.Wagner, M. Vavelidis, N.H. Gale (1980), Ancient lead and silver production on Thasos, Rev., Archeomet., III, pp. 217-227.
- [16] <https://www.orykta.gr/istoria/istoria-ellinikis-metalleias/41-proistoria-kai-prwtoistoria>
- [17] C. Renfrew, P. Bahn, 'ARCHAEOLOGY: Theories, Methods and Practice', 5th Edition, Thames & Hudson, pp. 345-356.
- [18] P. T. Craddock (2000), From hearth to furnace: evidences for the earliest metal smelting technologies in the Eastern Mediterranean, Paléorient, 26, No.2, pp.151-165, DOI:10.3406/paleo.2000.4716
- [19] Francesca G. Bewer, 'Bronze Casting: The Art of Translation, In: David Ekserdjian (ed.), BRONZE, Royal Academy of Arts, London, 2012, ISBN: 978-1-907533-28-0, pp.24-30.
- [20] Κ. Κονοφάγος, Μεταλλογνωσία, Τόμος ΙΙ: Τα κράματα, Αθήνα, 1965
- [21] D. A. Scott, Metallography and microstructure of ancient and historic metals, 1991, The Getty Conservation Institute and The J. Paul Getty Museum in association with Archetype Books, ISBN 0-89236-195-6, pp. 1-30, 51-56.
- [22] D.A. Scott, Roland Schwab, Metallography in archaeology and art, Springer Nature, 2019, Cham, Switzerland, ISBN 978-3-030-11265-3, DOI: 10.1007/978-3-030-11265-3, pp. 69-87
- [23] Δ. Ι. Παντελής, Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2007, Αθήνα, σελ. 119-136, 347-381
- [24] P. T. Craddock (1976), 'The Composition of Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations – 1. The Greeks before the Arcaic Period', Journal of Archaeological Science, Vol.3, pp. 93-113.

- [25] V. Kassianidou, A. Bernard Knapp, 'Archaeometallurgy in the Mediterranean: The Social Context of Mining, Technology and Trade' In: 'The Archaeology of Mediterranean Prehistory', (Eds.) Emma Blake, A. Bernard Knapp, Blackwell Publishing, 2005, DOI:10.1002/9780470773536
- [26] M. Radivojevic, Th. Rehren, E. Pernicka, D. Sliivar, M. Brauns, D. Boric (2010), On the origins of extractive metallurgy: new evidence from Europe, *Journal of Archaeological Science*, 37, pp. 2775-2787.
- [27] N. Nerantzis, Y. Bassiakos, S. Papadopoulos, (2016), Copper metallurgy of the Early Bronze Age in Thassos, North Aegean, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 7, pp. 574-580.
- [28] M. Georgakopoulou, Y. Bassiakos, O. Philaniotou, (2011), Seriphos surfaces: a study of copper slag heaps and copper sources in the context of Early Bronze Age Aegean metal production, *Archaeometry*, 53(1), pp. 123-145.
- [29] F. W. Rademakers, C. Farci (2018), Reconstructing bronze production technology from ancient crucible slag: experimental perspectives on tin oxide identification, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 18, pp.343-355, DOI:10.1016/j.asrep.2018.01.020
- [30] A. Charalambous, V. Kassianidou, G. Pappasavvas (2014), 'A compositional study of Cypriot bronzes dating to the Early Iron Age using portable X-ray Fluorescence Spectroscopy (pXRF)', *Journal of Archaeological Science*, 46, pp.205-216.
- [31] L. Hakulin (2016), Weight and context: A new approach to the role of metals in LBA societies on Crete, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 7, pp.581-587.
- [32] P. T. Craddock (1978), 'The Composition of Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations – 3. The Origins and Early Use of Brass', *Journal of Archaeological Science*, Vol.5, pp. 1-16.
- [33] Γ. Ι. Βαρουφάκης, Συμβολή εις την έρευναν της διαβρώσεως αρχαίων βρούνζων, Διατριβή επί διδακτορία, Αθήνα 1965
- [34] G. Papadimitriou, C. Tsaimou, M. Vardavoulias, 'Bronze Production during the Hellenistic Period in the Rhodes Island' In: *Atti del Colloquio Internazionale di Archeometallurgia 'ARCHEOMETALLURGIA RICERCH E PROSPETTIVE'*, Bologna, October 1988, pp. 227-237.
- [35] Paul T. Craddock (1977), 'The Composition of Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations – 2. The Arcaic, Classical and Hellenistic Greeks', *Journal of Archaeological Science*, Vol.4, pp. 103-123.
- [36] https://www.ancient.eu/Etruscan_Civilization/
- [37] https://en.wikipedia.org/wiki/Etruscan_civilization
- [38] C.C. Mattusch, 'Greece, Etruria and Rome' in *BRONZE* (ed. David Ekserdjian), Exhibition Catalogue, Royal Academy of Arts, London 2012, ISBN: 978-1-907533-28-0, pp. 47-54.
- [39] J. Picton, 'West Africa: The Lower Niger Region' in *BRONZE* (ed. David Ekserdjian), Exhibition Catalogue, Royal Academy of Arts, London 2012, pp. 62-68.
- [40] <https://www.archaiologia.gr> , τελευταία επίσκεψη στις 31/08/2022
- [41] Α. Βάργκας Εσκομπάρ, Οι προϊστορικές κοινωνίες και η Νέα Αρχαιολογία, Διδακτορική διατριβή, ΑΠΘ, Φιλοσοφική Σχολή- Τμήμα Ιστορίας και Αρχαιολογίας, Θεσσαλονίκη, 2000, <https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/25598?lang=el#page/1/mode/2up>
- [42] I. Hodder, Scott Hutson, Διαβάζοντας το παρελθόν – Τρέχουσες ερμηνευτικές προσεγγίσεις στην αρχαιολογία, 2010, μετάφραση: Κ. Κωστάκης, Εκδόσεις του 21^{ου}, Αθήνα
- [43] Χριστίνα Κολιπέτσα, Θεωρητική Αρχαιολογία / Μαρξισμός και Αρχαιολογία- Η συνεισφορά της μαρξιστικής σκέψης στην αρχαιολογική επιστήμη, αναρτημένο στο site https://www.academia.edu/36920854/ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ_ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑ_Μαρξισμός_και_Αρχαιολογία_Η_συνεισφορά_της_μαρξιστικής_σκέψης_στην_αρχαιολογική_επιστήμη?email_work_card=view-paper, τελευταία επίσκεψη στις 31/08/2022.
- [44] T. Douglas Price, James H. Burton, *An Introduction to Archaeological Chemistry*, Springer, New York Dordrecht Heidelberg London, 2011, ISBN: 978-1-4419-6375-8
- [45] A. M. Pollard, C. Heron, *Archaeological Chemistry (RSC Paperbacks Series)*, The Royal Society of Chemistry, 1996, Cambridge, ISBN: 0-85404-523-6

- [46] Z. Goffer, *Archaeological Chemistry*, 2nd Edition, Wiley, 2007, New Jersey, Canada, ISBN: 978-0-471-25288-7
- [47] M. Radivojevic, B. W. Roberts, E. Pernicka, Z. Stos-Gale, M. Martín-Torres, T. Rehren, P. Bray, D. Brandherm, J. Ling, J. Mei, H. Vandkilde, K. Kristiansen, S. J. Shennan, C. Broodbank (2019), The provenance, use, and circulation of metals in the European Bronze Age: The state of debate, *Journal of Archaeological Research*, 27, pp. 131-185, DOI: 10.1007/s10814-018-9123-9
- [48] A. M. Pollard (2015), 'The first hundred years of archaeometallurgical chemistry: Pownall (1775) to von Bibra (1869)', *Historical Metallurgy* 49(1), pp. 37–49.
- [49] A. M. Pollard (2018) *Archaeometallurgical chemistry 1870- 1920: the high point of gravimetric analysis*, *Historical Metallurgy* 52(2) for 2018 (published 2020), pp.110–117
- [50] H. Lechtman (1991), 'The production of copper-arsenic alloys in the Central Andes: Highland ores and coastal smelters?', *Journal of Field Archaeology*, Vol.18, pp.43-76
- [51] A. Charalambous, V. Kassianidou, G. Pappasavvas (2014), A compositional study of Cypriot bronzes dating to the Early Iron Age using portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF), *Journal of Archaeological Science*, 46, pp.205-216, DOI: 10.1016/j.jas.2014.03.006
- [52] M. Mehofer, *Metallurgy during the Chalcolithic and the Beginning of the Early Bronze Age in Western Anatolia*, In: B. Horejs, M. Mehofer (eds.), *Western Anatolia before Troy. Proto-Urbanisation in the 4th Millennium BC ?*, Proceedings of the International Symposium held at the Kunsthistorisches Museum Wien Vienna, Austrian Academy of Sciences Press, 2014, διαθέσιμο στον ιστότοπο: <https://www.jstor.org/stable/j.ctv5vdd0s.26>
- [53] L. Chiarantinia, M. Benvenuti, P. Costagliola, A. Dinib, M. Firmatic, S. Guiderid, I.M. Villae, A. Corretti (2018), Copper metallurgy in ancient Etruria (southern Tuscany, Italy) at the Bronze-Iron Age transition: a lead isotope provenance study, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 19, pp. 11-23, DOI:10.1016/j.jasrep.2018.02.005
- [54] G. Philip, P.W. Clogg, D. Dungworth (2003), Copper Metallurgy in the Jordan Valley from the Third to the First Millennia BC: Chemical, Metallographic and Lead Isotope Analyses of Artefacts from Pella, Levant, 35, pp. 71–100, DOI: 10.1016/j.matchar.2012.02.020
- [55] Z. El Morr, M. Pernot (2011), Middle Bronze Age metallurgy in the Levant: evidence from the weapons of Byblos, *Journal of Archaeological Science*, 38, pp.2613-2624, DOI: 10.1016/j.jas.2011.05.015
- [56] P. Valerio, R.J. C. Silva, M.F. Araújo, A. M. M. Soares, L. Barros (2012), A multianalytical approach to study the Phoenician bronze technology in the Iberian Peninsula – A view from Quina do Almaraz, *Materials Characterization*, 67, pp.74-82,
- [57] M. Cohen, D. Ashkenazi, Y. Kahanov, A. Stern, S. Klein, D. Cvikel (2015), The Brass Nails of the Akko Tower Wreck (Israel): Archaeometallurgical Analyses, *Metallogr. Microstruct. Anal.*, 4, pp.188–206, DOI: 10.1007/s13632-015-0203-7
- [58] S. Liu, Th. Rehren, E. Pernicka, A. Hausleiter (2015), Copper processing in the oases of northwest Arabia: technology, alloys and provenance, *Journal of Archaeological Science*, 53, pp. 492-503, DOI: 10.1016/j.jas.2014.10.030
- [59] C. Bottaini, R. Vilaca, N. Schiavon, J. Mirão, A. Candeias, R. Bordalo, G. Paternoster, I. Montero-Ruiz (2016), New insights on Late Bronze Age Cu-metallurgy from Coles de Samuel hoard (Central Portugal): A combined multi-analytical approach, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 7, pp.344-357, DOI: 10.1016/j.jasrep.2016.05.009
- [60] L. Van Brempt, V. Kassianidou (2016), Facing the complexity of copper-sulphide ore smelting and assessing the role of copper in south-central Cyprus: A comparative study of the slag assemblage from Late Bronze Age Kalavassos-Ayios Dhimitrios, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 7, pp.539-553, DOI: 10.1016/j.jasrep.2015.08.022
- [61] Y. Yun, David A. Scott (2020), Characteristic features of metal artifacts excavated in western Yunnan in the Bronze Age, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12: 127, 10.1007/s12520-020-01074-6
- [62] M. Thoury, B. Mille, T. Séverin-Fabiani, L. Robbiola, M. Réfrégiers, J.-F. Jarrige, L. Bertrand, 2016, High spatial dynamics-photoluminescence imaging reveals the metallurgy of the earliest lost-wax cast object, *Nature Communications*, 7, 13356, DOI: 10.1038/ncomms13356

- [63] K. Ozment, K. Garrett, C.A. Klein, ‘Ταξίδι στην Εποχή του Χαλκού – Η πρόιμη Εποχή του Χαλκού στη Μέση Ανατολή’, Περιοδικό NATIONAL GEOGRAPHIC ΕΛΛΑΔΑ, Τόμος 2, Νο.4, Απρίλιος 1999, σελ.132-141.
- [64] F. W. Rademakers, C. Farci (2018), Reconstructing bronze production technology from ancient crucible slag: experimental perspectives on tin oxide identification, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 18, pp343-355, DOI:10.1016/j.asrep.2018.01.020
- [65] D. Berger, G. Brüggemann E. Pernicka (2019), On smelting cassiterite in geological and archaeological samples: preparation and implications for provenance studies on metal artefacts with tin isotopes, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 11, pp.293–319, DOI: 10.1007/s12520-017-0544-z
- [66] D. Dungworth (2013), An experimental study of early bronze smithing techniques, In: D. Dungworth and R. C. P. Doonan (eds) *Accidental and Experimental Archaeometallurgy*, London, pp.149-152.

1.2 Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας, Χημείας Στερεής Κατάστασης & Γενικό Θεωρητικό Υπόβαθρο Ηλεκτροχημικής Διάβρωσης

Εισαγωγή

Παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της υγρής ηλεκτροχημείας και τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου και μάζας που εκδηλώνονται στα πλαίσια των ηλεκτροδιακών δράσεων αλλά και θεμελιώδεις έννοιες και φαινόμενα που εμπίπτουν στο πεδίο της χημείας στερεής κατάστασης. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στο γενικό θεωρητικό υπόβαθρο της ηλεκτροχημικής διάβρωσης μετάλλων σε υγρό μέσο, από θερμοδυναμική και κινητική σκοπιά. Περιγράφονται οι διαθέσιμες πειραματικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης. Τέλος, αναδεικνύονται οι βασικοί μηχανισμοί ηλεκτροχημικής προσβολής με βάση το τοπικό μικροπεριβάλλον διάβρωσης, τα ειδικά χαρακτηριστικά της διάβρωσης που παρατηρούνται σε διαφορετικά διαβρωτικά μέσα και περιγράφεται η θεωρία της παθητικοποίησης. Αυτή η σύντομη επισκόπηση κρίνεται αναγκαία για την κατανόηση του φαινομένου της διάβρωσης -τόσο της εμφάνισης όσο και του περιορισμού της- και ταυτόχρονα αποτελεί μία εισαγωγή για να γίνουν κατανοητές οι αρχές λειτουργίας των διαθέσιμων πειραματικών ηλεκτροχημικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται στο ερευνητικό πεδίο της διάβρωσης και προστασίας μετάλλων και κραμάτων (οι περισσότερες εξ αυτών περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας διατριβής, καθώς χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια μίας ενότητας ηλεκτροχημικών μετρήσεων σε αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 5).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

1.2 Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας, Χημείας Στερεής Κατάστασης & Γενικό Θεωρητικό Υπόβαθρο Ηλεκτροχημικής Διάβρωσης.....	48
Εισαγωγή.....	48
1.2.1 Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας	49
□ Γενικά χαρακτηριστικά ηλεκτροχημικών δράσεων	49
□ Ο ρόλος της διπλοστοιβάδας στην ηλεκτρική φόρτιση μίας μεταλλικής επιφάνειας	49
□ Θερμοδυναμική και κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων	51
1.2.2 Χημεία Στερεής Κατάστασης σε μέταλλα, κράματα και συστήματα διάβρωσης	60
□ Βασικές έννοιες.....	60
□ Φάσεις και δομικοί μετασχηματισμοί.....	62
□ Κινητική χημικών αντιδράσεων σε στερεές επιφάνειες – Συνήθη φαινόμενα.....	62
1.2.3 Ηλεκτροχημική Διάβρωση	63
□ Θερμοδυναμική και Κινητική Προσέγγιση Ηλεκτροχημικής Διάβρωσης.....	63
□ Θεωρία Μικτού Δυναμικού	67
□ Συνήθεις μορφές προσβολής συναρτήσει του μικρο-περιβάλλοντος και της μικροδομής της μεταλλική επιφάνειας	68
□ Βασικοί Μηχανισμοί Διάβρωσης με Βελονισμούς.....	72
□ Διαβρωτικά Μέσα (Corrosion Context) και αντίστοιχοι τύποι διάβρωσης	73
1.2.4 Μέθοδοι Προσδιορισμού Ρυθμού Διάβρωσης	74
Πειραματικός Υπολογισμός Ρυθμού Διάβρωσης.....	75
1.2.5 Παθητικοποίηση/ Σχηματισμός και διάλυση του παθητικού στρώματος – Γενική Θεωρία.....	80
Βιβλιογραφία.....	84

1.2.1 Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας

❖ Γενικά χαρακτηριστικά ηλεκτροχημικών δράσεων

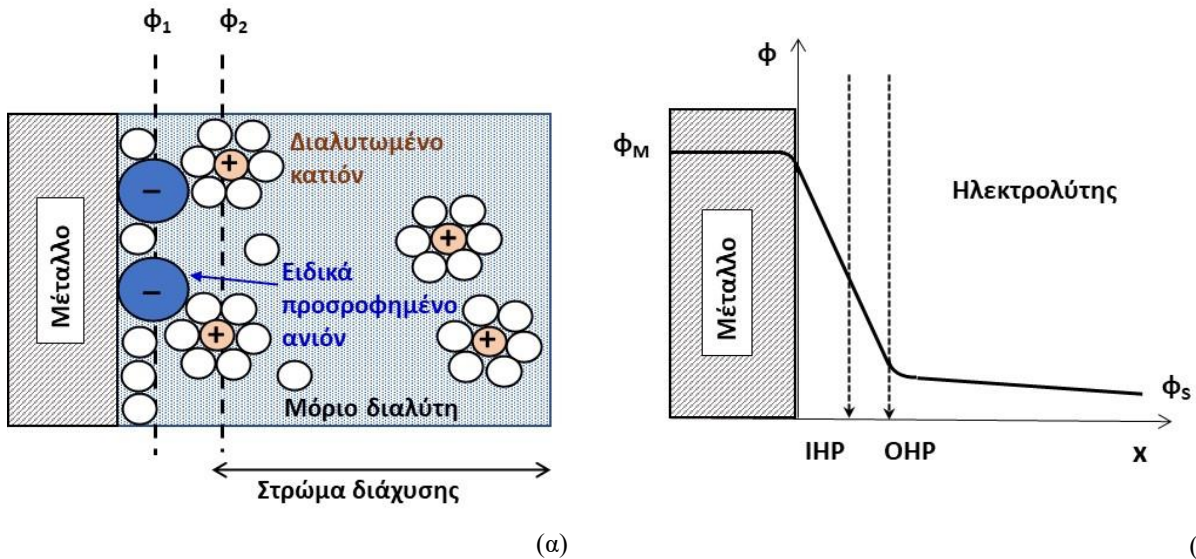
Οι ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου περιλαμβάνουν πάντα την μεταφορά ηλεκτρονίων και ως εκ τούτου είναι εξ ορισμού οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Η κινητική των αντιδράσεων αυτών εξαρτάται από τις ίδιες παραμέτρους που επηρεάζουν τις χημικές αντιδράσεις (συγκέντρωση χημικών ειδών, θερμοκρασία κλπ.) και επιπροσθέτως από τις μεταβολές στην τιμή δυναμικού που επιβάλλεται στο ηλεκτρόδιο. Ο ρυθμός μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης αντιστοιχεί απόλυτα με την τιμή του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα [1].

Η απρόσκοπτη ροή ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα (γαλβανικό στοιχείο είτε ηλεκτρολυτικό κελί) εξασφαλίζεται από τη μετάβαση από την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα διαμέσου των μεταλλικών αγωγών (ηλεκτρική επαφή ηλεκτροδίου και καλωδίων συνδεσμολογίας ποτενσιοστάτη) στην ιοντική αγωγιμότητα εντός του διαλύματος λόγω της κατευθυνόμενης κίνησης των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Η ροή του ρεύματος επηρεάζεται αφενός από την αντίσταση του διαλύματος και αφετέρου από τις διάφορες μορφές εμπέδησης στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Κατά συνέπεια, σε όλα τα ηλεκτροχημικά συστήματα που σχετίζονται με διαδικασίες διάβρωσης, αντιμετωπίζονται αλληλένδετα και μελετώνται η φύση και ο ρυθμός των οξειδοαναγωγικών δράσεων, η ηλεκτρική συμπεριφορά των ιόντων στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη και οι περιορισμοί ή οι ειδικές συνθήκες που δημιουργούνται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας (διάχυση) πολύ κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου [1].

❖ Ο ρόλος της διπλοστοιβάδας στην ηλεκτρική φόρτιση μίας μεταλλικής επιφάνειας

Σε συνθήκες ισορροπίας οι δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα που βρίσκονται στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη είναι ομογενείς και ισότροπες και άρα δεν μπορούν να προκαλέσουν την εμφάνιση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Αντιθέτως, σε μια διεπιφάνεια μετάλλου-ηλεκτρολύτη προκαλείται διαχωρισμός των φορτίων και δημιουργείται μία διαφορά δυναμικού. Η απώλεια ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του μετάλλου οδηγεί στην θετική της φόρτιση, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία στοιβάδα αρνητικά φορτισμένων ιόντων σε επαφή με την επιφάνεια, ενώ τα θετικά ιόντα απωθούνται σε μία δεύτερη εξωτερική στοιβάδα. Η δομή της ιοντικής διπλοστοιβάδας (ionic double-layer) έχει άμεση σχέση με την ηλεκτρική συμπεριφορά των συστημάτων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και έχουν διατυπωθεί θεωρητικά μοντέλα που προσπαθούν να προσεγγίσουν τη φύση και το ρόλο της διπλοστοιβάδας στα ηλεκτροχημικά συστήματα. Το **μοντέλο Helmholtz**, αντιμετωπίζει την ιοντική διπλοστοιβάδα ως έναν πυκνωτή χαρακτηρίζεται από δύο διακριτά επίπεδα: το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP) και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP). Κατά την πόλωση τα δυο αυτά συμπαγή στρώματα φορτίζονται με αντίθετα φορτία και συνεπώς η χωρητικότητα (capacitance) της διπλοστοιβάδας επηρεάζει το φορτίο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το εν λόγω μοντέλο είναι απλό στη σύλληψη και αποτελεί ικανοποιητική προσέγγιση για περιπτώσεις συστημάτων με ηλεκτρολύτες υψηλής συγκέντρωσης. Ωστόσο, δεν μπορεί να περιγράψει την εξάρτηση της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας από το δυναμικό και από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Το **μοντέλο Gouy-Chapman** υποθέτει μία διαφορετικού τύπου κατανομή του πλεονάσματος φορτίου, σύμφωνα με την οποία η ιοντική συγκέντρωση εξαρτάται από την απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το ηλεκτρόδιο σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη συμπεριφέρεται παρόμοια με ένα «μακροσκοπικό ιόν» και το πάχος της ιοντικής διπλοστοιβάδας εξαρτάται από το ιοντικό νέφος που περιβάλλει ένα ιόν. Αυτή η προσέγγιση είναι πιο ρεαλιστική σε ό,τι αφορά στη σχέση εφαρμοζόμενου δυναμικού και ιοντικής συγκέντρωσης με τη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας. Ωστόσο, οι θεωρητικές τιμές χωρητικότητας φαίνεται να επαληθεύονται πειραματικά μόνο σε περιπτώσεις πολύ αραιών ηλεκτρολυτών.



Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση (α) της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας η οποία αποτελείται από το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP), το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP) και το στρώμα διάχυσης Gouy-Charman όπου $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ η διαφορά δυναμικού Galvani (Βασισμένο σε σχήμα του Z. Ahmad [2]), (β) του αντίστοιχου προφίλ δυναμικού στις επιμέρους ζώνες της διπλοστοιβάδας που διαμορφώνεται σε ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο (Βασισμένο σε σχήμα του F. Scholz [3]).

Στην πραγματικότητα, το μοντέλο Stern -το οποίο συνδυάζει το συμπαγές στρώμα του μοντέλου Helmholtz και το στρώμα διάχυσης από Gouy-Charman- θεωρείται το πιο ρεαλιστικό. Σύμφωνα με αυτό, τα ιόντα που βρίσκονται πολύ κοντά στο μέταλλο σχηματίζουν ένα συμπαγές επίπεδο ενώ τα ιόντα που βρίσκονται εκτός αυτού διαχέονται Σχήμα 1(α). Η συνολική χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας μπορεί να οριστεί ως το άθροισμα χωρητικότητας δύο πυκνωτών συνδεδεμένων σε σειρά (η χωρητικότητα του συμπαγούς στρώματος υπολογίζεται από την σχέση του μοντέλου Helmholtz και η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας διάχυσης προκύπτει από την μαθηματική σχέση του μοντέλου Gouy-Charman).

Μεταγενέστερες μελέτες έλαβαν υπόψη τους και την ειδική προσρόφηση ιόντων στη μεταλλική επιφάνεια αλλά και τη διαλύτωση από μόρια του διαλύτη. Ειδικά στην περίπτωση του νερού, τα δίπολα μόριά του αλληλεπιδρούν με τη φορτισμένη μεταλλική επιφάνεια και προσανατολίζονται ως προς αυτή ανάλογα με το φορτίο αυτής. Κατ' αυτό τον τρόπο συνεισφέρουν στη διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διπλοστοιβάδας. Υπό ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, τα ιόντα από την υγρή φάση προσεγγίζουν το ηλεκτρόδιο όσο τους επιτρέπουν τα μόρια διαλύτωσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα μόρια νερού περικλείουν τα ειδικά προσροφημένα ανιόντα. Συνοψίζοντας:

- το εσωτερικό στρώμα Helmholtz αποτελείται από ροφημένα μόρια νερού και κάποιες φορές τα ειδικά προσροφημένα ανιόντα, ενώ το εξωτερικό στρώμα Helmholtz αποτελείται από ενυδατωμένα κατιόντα. Και στα δύο το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά συναρτήσει της απόστασης (Σχήμα 1(β)).
- το εξωτερικό στρώμα διάχυσης περιέχει πλεόνασμα ανιόντων ή κατιόντων κατανεμημένων στη συγκεκριμένη ζώνη και το δυναμικό μεταβάλλεται εκθετικά συναρτήσει της απόστασης (Σχήμα 1(β)).

Το πάχος της διπλοστοιβάδας θεωρείται ότι προσεγγίζει την τιμή $1.5\kappa^{-1}$. Ως $(1/\kappa)$ ορίζεται το μήκος Debye-Hückel, το οποίο δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}{2c^0 \cdot z_i^2 \cdot e_0^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Όπου c^0 : συγκέντρωση στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη

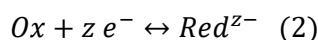
ϵ : σχετική διηλεκτρική διαπερατότητα του ηλεκτρολύτη
 ϵ_0 : διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού
 z_i : φορτίο του ιόντος i
 e_0 : το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου
 k : η σταθερά Boltzman
 T : η θερμοκρασία.

Το πάχος της διπλοστοιβάδας εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη όσο και από και από τη διαφορά δυναμικού.

Να σημειωθεί ότι η έννοια της ενεργότητας των οξειδοαναγωγικών ειδών του διαλύματος δεν βρίσκει εφαρμογή πολύ κοντά στο ηλεκτρόδιο και εντός της διπλοστοιβάδας. Η επιβολή δυναμικού σ' ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο από έναν ποτενσιοστάτη οδηγεί στη δημιουργία φορτίου στο διάλυμα αλλά και στην επιφάνεια του μετάλλου. Η λειτουργία της διπλοστοιβάδας επηρεάζει καθοριστικά το δυναμικό κοντά στο ηλεκτρόδιο [1, 3, 4].

❖ Θερμοδυναμική και κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων

Ένα ηλεκτροχημικό σύστημα που περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο (ή και περισσότερα) εμβαπτισμένο σε έναν υγρό ηλεκτρολύτη. Σε καθένα από τα ηλεκτρόδια λαμβάνει χώρα η γενική οξειδοαναγωγική αντίδραση ημιστοιχείου



η οποία θεωρείται αντιστρεπτή και ισοθερμοκρασιακή και όπου Ox και Red είναι η οξειδωμένη και η ανηγμένη μορφή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους.

Για να κινηθεί ένα ιόν μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου (ως αποτέλεσμα της επιβολής μίας διαφοράς δυναμικού) συμμετέχοντας στη μεταφορά φορτίου, απαιτείται ηλεκτρική ενέργεια προκειμένου να υπερνικήθουν οι τριβές μέσα στο διάλυμα, οι δυνάμεις που συγκρατούν επιδιαλυτώμενα μόρια γύρω από αυτό και αυτές που ασκούνται από τα άλλα ιόντα εντός της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας:

$$W_{el} = -Q \cdot \Delta E = -z \cdot F \cdot \Delta E \quad (3)$$

Η ηλεκτρική αυτή ενέργεια επί της ουσίας ισούται με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την μεταφορά φορτίου:

$$W_{el} = \Delta G_{T,P} \quad (4)$$

Συνθήκες Ηλεκτροχημικής Ισορροπίας

Απουσία εξωτερικά επιβαλλόμενου ηλεκτρικού ρεύματος, η αντίδραση (2) θα πραγματοποιηθεί μόνο αν είναι αυθόρμητη. Θα πρέπει δηλαδή να ικανοποιείται ο περιορισμός $\Delta G < 0$.

Για σταθερή πίεση και θερμοκρασία ισχύει η σχέση:

$$\Delta G_{T,P} = -z \cdot F \cdot E_{T,P} \quad (5)$$

Επίσης η ελεύθερη ενέργεια Gibbs συνδέεται με το χημικό δυναμικό μέσω της σχέσης

$$\Delta G = \sum (\mu_i \cdot n_i) = \sum (\mu_i^0 \cdot n_i) + \left(R \cdot T \sum (n_i \cdot \ln \alpha_i) \right) = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{\alpha_{red}}{\alpha_{ox}} \quad (6)$$

Όταν οι ενεργότητες των συστατικών της ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι ίσες με 1 τότε η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (7)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (5) στην εξίσωση (4) προκύπτει η σχέση:

$$E = \frac{R \cdot T \cdot \ln K}{z \cdot F} - \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\alpha_{red}}{\alpha_{ox}} \right) \quad (8)$$

Εισάγοντας τον ορισμό του πρότυπου δυναμικού

$$\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln K = E^0 \quad (9)$$

στην εξίσωση (8) προκύπτει η εξίσωση του Nernst:

$$\Delta \phi = \phi_{metal} - \phi_{solution} = E = E^0 + \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} \right) \quad (10)$$

Σύμφωνα με τη σύμβαση κατά IUPAC η δράση μεταφοράς φορτίου κατά τον προσδιορισμό του πρότυπου δυναμικού ημιστοιχείου είναι πάντα η αναγωγική δράση. Επομένως η εξίσωση του Nernst, για κάθε ημιστοιχείο εκφράζεται από την σχέση (8), ανεξάρτητα από τη φορά των οξειδοαναγωγικών δράσεων.

Το συνολικό ρεύμα που περνάει μέσα από τη διπλοστοιβάδα είναι το άθροισμα ρευμάτων των δύο ημιστοιχείων. Στην κατάσταση ισορροπίας –που το ρεύμα είναι μηδενικό- ισχύει:

$$I = I_{ox} + I_{red} = 0 \quad (11)$$

που αυτομάτως σημαίνει πως το ρεύμα της ανόδου ισούται με το ρεύμα της καθόδου:

$$I_A = I_C \quad (12)$$

Η ίση ταχύτητα ανοδικής και καθοδικής δράσης έχει ως συνέπεια ότι τόσο το ηλεκτρόδιο όσο και ο ηλεκτρολύτης παραμένουν αμετάβλητα ως προς τη χημική τους σύνθεση [5, 6].

Επεξήγηση συμβόλων στις σχέσεις (1)-(12):

W_{el} : έργο ηλεκτρεγερτικής δύναμης

Q : φορτίο

μ_i : το χημικό δυναμικό του στοιχείου i

n_i : το στοιχειομετρικό κλάσμα του στοιχείου i

F : σταθερά Faraday

E^0 : πρότυπο δυναμικό

K : σταθερά ισορροπίας

$\Delta_r G_{T,P}^0$: πρότυπη μεταβολή ενέργειας Gibbs και συγκεκριμένα η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης (υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση)

$\Delta \phi$: το ηλεκτροστατικό δυναμικό ή δυναμικό Galvani¹ - mV

E : το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου ή κράματος - mV

E_0 : το πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου – mV

¹ Περιλαμβάνει και τη διαφορά δυναμικού του ηλεκτροδίου αναφοράς

R : παγκόσμια σταθερά των αερίων (= $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T : απόλυτη θερμοκρασία- K

z : αριθμός ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων

F : σταθερά Faraday (= $96500 \text{ Coulomb/γραμμοϊσοδύναμο}^2$)

α_{ox} : η ενεργότητα των χημικών ειδών που οξειδώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου³

α_{red} : η ενεργότητα των χημικών ειδών που ανάγονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

Ηλεκτροχημική Πόλωση

Στις περιπτώσεις αυθόρμητης ηλεκτροχημικής διάβρωσης (γαλβανικό στοιχείο) και εκβιασμένης οξείδωσης ή αναγωγής (ηλεκτρολυτικό κελί) οι δράσεις πραγματοποιούνται σε συνθήκες εκτός ισορροπίας, με αποτέλεσμα τη μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του συστήματος και της χημικής σύνθεσης του ηλεκτρολύτη. Τα συστήματα αυτά θεωρούνται αναντίστρεπτα. Η απόκλιση μεταξύ του δυναμικού λειτουργίας και του δυναμικού ισορροπίας ονομάζεται υπέρταση.

$$\eta = E - E_{eq} \quad (13)$$

Σε συνθήκες εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας εμφανίζονται υπερτάσεις στα ηλεκτρόδια του ηλεκτροχημικού συστήματος, που μπορεί να οφείλεται σε αρκετούς τύπους φαινομένων. Οι κυριότερες μορφές είναι:

- Υπέρταση μεταφοράς φορτίου (charge transfer overpotential) / Αφορά στην ηλεκτροδιακή δράση αυτή καθεαυτή και οφείλεται στη δυσκολία μεταφοράς φορτίου. Σε αυτή την περίπτωση απαιτείται συγκεκριμένη ενέργεια ενεργοποίησης για την πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής δράσης.
- Υπέρταση κρυστάλλωσης (crystallization overpotential)/ Εμφανίζεται σε διαδικασίες ηλεκτροαπόθεσης ή ηλεκτροδιάλυσης και οφείλεται στην ενσωμάτωση ή απομάκρυνση ατόμων στο/από το κρυσταλλικό πλέγμα ενός στερεού.
- Υπέρταση διάχυσης (diffusion overpotential) / Σχετίζεται με τοπικές διαφοροποιήσεις συγκέντρωσης αντιδρώντων ή προϊόντων και του ρυθμού διάχυσής τους κατά τη μεταφορά τους προς ή από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Οφείλεται στην πεπερασμένη ταχύτητα διάχυσης των ηλεκτροχημικών ειδών σε συστήματα με αντιστρεπτές λοιπές δράσεις.
- Υπέρταση χημικής αντίδρασης (reaction overpotential)/ Παρατηρείται όταν χημικές δράσεις που συμβαίνουν στο διάλυμα ή μεταξύ των ροφημένων χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μεταβάλλουν την ταχύτητα των συνολικών ηλεκτροδιακών δράσεων και τις καθιστούν αναντίστρεπτες.
- Υπέρταση πόλωσης (polarization overpotential)/ Εμφανίζεται κατά την ωμική πτώση δυναμικού λόγω σχηματισμού κάποιου συμπαγούς στρώματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Η **πόλωση ενεργοποίησης** περιλαμβάνει την υπέρταση μεταφοράς φορτίου και την υπέρταση κρυστάλλωσης που σχετίζονται με τη μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης.

Ως **πόλωση συγκέντρωσης** ορίζεται ο συνδυασμός υπέρτασης διάχυσης και υπέρτασης χημικής αντίδρασης που συνδέονται με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη κοντά στο ηλεκτρόδιο [5].

² Το γραμμοϊσοδύναμο (gequív) είναι ο αριθμός των γραμμομορίων (moles) που δίστανται/διασπώνται από τον αριθμό ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στη δράση

³ Η έννοια της ενεργότητας χρησιμοποιείται αντί της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης σε περιπτώσεις μη ιδανικών διαλυμάτων (όπου λαμβάνονται υπ' όψη αλληλεπιδράσεις όπως ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ ιόντων/ βαθμός ενυδάτωσης ιόντων από μόρια διαλύτη κ.ά.) και μπορεί να θεωρηθεί ως το μέτρο της πραγματικής επίδρασης των χημικών ειδών σε ένα διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας.

Περιορισμοί από φαινόμενα μεταφοράς μάζας

Σε αρκετά υψηλές τιμές δυναμικού η κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη ροή φορτίου, αλλά μπορεί να ελέγχεται από τη ροή μάζας. Τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας περιλαμβάνουν τη διάχυση (diffusion), τη μετανάστευση ή όδευση (migration) και τη συναγωγή (convection) χημικών ειδών [3, 7].

- Η διάχυση η αυθόρμητη κίνηση χημικών ειδών από μία περιοχή όπου παρατηρείται υψηλότερη συγκέντρωσή τους προς μία άλλη χαμηλότερης συγκέντρωσης. Ο ρυθμός διάχυσης εξαρτάται από τον συντελεστή διάχυσης και τη βαθμίδα συγκέντρωσης μεταξύ δύο σημείων.
- Η όδευση ή ηλεκτρική αγωγή είναι η κίνηση ιόντων ή άλλων φορτισμένων σωματιδίων σε απόκριση ως αποτέλεσμα της ύπαρξης ενός ηλεκτρικού πεδίου. Η συνεισφορά της όδευσης στην συνολική ροή μάζας σε ένα δεδομένο σύστημα είναι ανάλογη του φορτίου και της συγκέντρωσης των ιόντων, του συντελεστή διάχυσης και της ισχύος του ηλεκτρικού πεδίου.
- Η συναγωγή είναι η εκβιασμένη κίνηση χημικών ειδών μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα εξαιτίας μηχανικής ανάδευσης ή άλλου τρόπου ανακίνησης του υγρού. Η συνεισφορά της συναγωγής σε μία διάσταση εξαρτάται από την υδροδυναμική ταχύτητα [7].

Η συνολική ροή μάζας ενός υλικού προς την επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου σε μία διάσταση περιγράφεται από την εξίσωση Nernst-Planck:

$$J_{(x,t)} = - \left[D \cdot \left(\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} \right) \right] - \left[\left(\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \right) \cdot D \cdot C_{(x,t)} \right] \cdot \left(\frac{\partial \varphi_{(x,t)}}{\partial x} \right) + [C_{(x,t)} \cdot v_{(x,t)}] \quad (14)$$

J: συνολική ροή μάζας – mol/cm²

C: συγκέντρωση χημικού είδους– mol/cm³

v_x: υδροδυναμική ταχύτητα

φ: ηλεκτροστατικό δυναμικό

Η εξίσωση (14) συνδυάζει τις επιμέρους συνεισφορές των φαινομένων διάχυσης, όδευσης και συναγωγής που οφείλονται στην βαθμίδα συγκέντρωσης, το ηλεκτρικό πεδίο και την υδροδυναμική ταχύτητα αντιστοίχως. Ως εκ τούτου, η συνολική ροή μάζας είναι ανάλογη των παραγώγων της συγκέντρωσης, του ηλεκτροστατικού δυναμικού και της υδροδυναμικής ταχύτητας. Και οι τρεις αυτές παράμετροι είναι συναρτήσεις του χρόνου και της απόστασης από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Σε φυσικά ηλεκτροχημικά συστήματα αλλά και πειραματικές διατάξεις όπου εμπλέκεται δραστήσιμος ηλεκτρολύτης σε επαρκή ποσότητα (10-100 φορές περίσσεια μέσα στο διάλυμα σε σχέση με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος που εξετάζεται) και στάσιμο διάλυμα (χωρίς ανάδευση), η επίδραση της όδευσης και της συναγωγής μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα και να γίνει η παραδοχή πως η μεταφορά μάζας γίνεται αποκλειστικά μέσω διάχυσης [7].

Έλεγχος από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου

Είναι φανερό ότι το $\Delta_r G_{T,P}^\circ$ -και συνεπώς η ροή ρεύματος- εξαρτάται από το είδος του ιόντος, τη διαφορά δυναμικού που επιβάλλεται στο ηλεκτροχημικό σύστημα και τη θερμοκρασία.

Η σχέση που εκφράζει την εξάρτηση του ολικού ρεύματος από την υπέρταση μεταφοράς φορτίου είναι η εξίσωση Butler-Volmer :

$$i = |i_a| - |i_c| = i_0 \cdot \left[e^{\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{-\frac{(1-\beta) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right] \quad (15)$$

Πρόκειται για τη βασική κινητική εξίσωση που περιγράφει τις περιπτώσεις όπου οι δράσεις ελέγχονται από τη μεταφορά φορτίου.

Επεξήγηση συμβόλων στις σχέσεις (13)-(15):

i : ολική πυκνότητα ρεύματος

i_a : ανοδική πυκνότητα ρεύμα

i_c : καθοδικό ρεύμα

i_0 : ρεύμα ανταλλαγής⁴

η : υπέρταση

β : παράγοντας συμμετρίας ανοδικής δράσης ($0 \leq \beta \leq 1$)⁵

$(1-\beta)$: παράγοντας συμμετρίας καθοδικής δράσης ($0 \leq (1-\beta) \leq 1$)

z : αριθμός ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων

F : σταθερά Faraday

Η επίλυση της εξίσωσης Butler-Volmer σε συνθήκες ισορροπίας οδηγεί στην εξίσωση του Nernst. Σε όλες τις υπόλοιπες περιοχές δυναμικού λαμβάνονται υπόψη οι οριακές συνθήκες και οι ειδικές παραδοχές που ισχύουν για το σύστημα, ώστε καταλήγουμε σε διαφορετικές σχέσεις που περιγράφουν την εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από την τιμή της εφαρμοζόμενης υπέρτασης σε ένα ηλεκτρόδιο.

Χαμηλή υπέρταση

Για τιμές υπερτάσεων με πολύ μικρή απόκλιση από την κατάσταση ισορροπίας

$$i = i_0 \cdot \left[1 + \left(\frac{\beta \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) - 1 + \left(\frac{(1 - \beta) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \right] \quad (16)$$

Κατ' αναλογία με τον ορισμό της αντίστασης από το νόμο του Ohm για ηλεκτρικούς αγωγούς, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου ορίζεται από τη σχέση:

$$R_{ct} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left(\frac{1}{i_0} \right) \cdot \left(\frac{1}{S} \right) \quad (17)$$

όπου S : εμβαδό επιφάνειας του ηλεκτροδίου

Υψηλή υπέρταση

Όταν το σύστημα διαρρέεται από υψηλή πυκνότητα ρεύματος τότε είτε $i_{red} \gg i_{ox}$ οπότε επικρατεί η αναγωγική δράση είτε $i_{ox} \gg i_{red}$ οπότε επικρατεί η οξειδωτική δράση. Και στις δύο περιπτώσεις, από την επίλυση της εξίσωσης (15) προκύπτει η γραμμική σχέση Tafel:

$$\eta = a + b \cdot \log|i| \quad (18)$$

όπου a και b οι σταθερές Tafel με

$$a_a = -\left(\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\beta \cdot z \cdot F} \right) \cdot \log i_0 \quad \text{και} \quad b_a = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\beta \cdot z \cdot F} \quad \text{για την ανοδική δράση (οξειδωση)}$$

⁴ Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής εκφράζει τις ισοσταθμισμένες ταχύτητες μεταφοράς φορτίου των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής

⁵ Το άθροισμα των παραγόντων συμμετρίας ενός ζεύγους οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων Συνήθως, ο παράγοντας συμμετρίας του κάθε ημιστοιχείου συνήθως παίρνει τιμή 0.5

και

$$a_c = \left(\frac{2.3 \cdot R \cdot T}{(1-\beta) \cdot z \cdot F} \right) \cdot \log i_0 \quad \text{και} \quad b_c = - \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{(1-\beta) \cdot z \cdot F} \quad \text{για την καθοδική δράση (αναγωγή)}$$

Έλεγχος από την ταχύτητα διάχυσης

Η κίνηση ενός χημικού είδους υπό την επίδραση μίας βαθμίδας συγκέντρωσης περιγράφεται από τον γνωστό 1^ο Νόμο του Fick για τη διάχυση:

$$J_i = -D_i \cdot \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (19)$$

όπου $\partial C_i / \partial x$: βαθμίδα συγκέντρωσης του χημικού είδους i ως προς x

D_i : συντελεστής διάχυσης χημικού είδους i

Η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης C_i ακολουθεί το 2^ο Νόμο του Fick:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (20)$$

Ειδικά για $x=0$, δηλαδή πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου έχουν ισχύ οι παρακάτω σχέσεις:

Οι χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολυτικού διαλύματος εξαιτίας της μεταφοράς φορτίου σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης μπορούν να περιγραφούν από τους πειραματικούς Νόμους του Faraday. Η γενική έκφραση του Νόμου του Faraday έχει ισχύ τόσο σε περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών κελιών (εκβιασμένες ηλεκτροχημικές δράσεις) όσο και γαλβανικών στοιχείων (αυθόρμητες ηλεκτροχημικές δράσεις):

$$\Delta m = \frac{M_r \cdot Q}{z \cdot F} \quad (21)$$

Δm : ποσότητα μάζας που καταναλώθηκε από χημική αντίδραση – g

Q : φορτίο που καταναλώθηκε - Cb

M_r : μοριακή μάζα του παραγόμενου ή διαλυόμενου προϊόντος – g/mol

Αν εκφραστεί ως ροή μάζας στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου δίνεται από τη σχέση:

$$J = \frac{i}{z \cdot F} = \frac{dQ}{dt} \quad (22)$$

Επίσης η γενική εξίσωση (14) απλοποιείται στη μορφή:

$$I = z \cdot F \cdot S \cdot D \cdot \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0,t} \quad (23)$$

I : χρονική συνάρτηση ρεύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

S : εμβαδό επιφάνειας του ηλεκτροδίου

Η σχέση (23) μπορεί να εξειδικευτεί ώστε να εκφράσει την πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο σε μία δεδομένη χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια της ανοδικής ή καθοδικής δράσης:

$$i = -z \cdot F \cdot D \left[\frac{(C_i^b - C_{i,x=0})}{x} \right] \quad (24)$$

C_i^b : συγκέντρωση είδους i στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη
 $C_{i,x=0}$: συγκέντρωση είδους i στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

Η παραπάνω εξίσωση προκύπτει από την εξίσωση του Νόμου του Fick (σχέση(19)) με το Νόμο του Faraday (σχέση (21)) και εκφράζει πως σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος το ρεύμα λόγω μεταφοράς φορτίου ισούται με το ρεύμα λόγω μεταφοράς μάζας [2, 5, 6].

Η επίλυση των κινητικών εξισώσεων που ελέγχονται από το ρυθμό διάχυσης οδηγεί σε ειδικές σχέσεις εφαρμόζοντας διαφορετικές οριακές συνθήκες που σχετίζονται αφενός με το ακολουθούμενο μοντέλο διάχυσης (ημι-άπειρη γραμμική διάχυση, άπειρη διάχυση, περιορισμένη διάχυση) και αφετέρου με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων (τοπική συγκέντρωση ειδών Ox και Red ανάλογα με τη διαλυτότητα ή μη διαλυτότά τους). Μία βασική συνθήκη που αφορά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχετίζεται με την αρχή διατήρησης της μάζας και είναι η εξής:

$$J_{ox}(x = 0, t) = -J_{red}(x = 0, t) \quad (25)$$

Παρακάτω αναφέρονται επιγραμματικά ορισμένες από τις πιο συνηθισμένες περιπτώσεις

Συστήματα χωρίς ανάδευση

Το πιο απλό μοντέλο μεταφοράς μάζας είναι αυτό της ημι-άπειρης γραμμικής διάχυσης. Από την επίλυση των εξισώσεων (19) και (20) με τις κατάλληλες οριακές συνθήκες [0] για μία ηλεκτροδιακή δράση οξειδωσης ή αναγωγής προκύπτει η κατανομή συγκέντρωσης $C_i(x,t)$ του καταναλισκόμενου ηλεκτροχημικού είδους i :

$$C_i(x,t) = C_i^b \operatorname{erf} Z \quad (26)$$

όπου

$$Z = \frac{X}{2 \cdot (\sqrt{D_i}) \cdot \sqrt{t}}, \quad \text{με } Z < 1 \quad (27)$$

Για $x=0$ η συγκέντρωση $C_i(x,t)$ παίρνει τη μορφή:

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_i^b}{(\sqrt{\pi}) \cdot (\sqrt{D_i} \cdot t)} \quad (28)$$

Σε συνδυασμό με την (24) καταλήγουμε στη σχέση που δίνει την οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης της ανοδικής ή της καθοδικής δράσης:

$$i_d = -\frac{z \cdot F \cdot \sqrt{D_i} \cdot C_i^b}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{t}} \quad (29)$$

Το μέγεθος αυτό αφορά περιπτώσεις όπου η μεταφορά φορτίου είναι πολύ εύκολη με αποτέλεσμα κάθε αντιδρόν που φτάνει στο ηλεκτρόδιο να αντιδρά αμέσως. Αυτό συνεπάγεται ότι η συγκέντρωση αυτού του ηλεκτροχημικού είδους μηδενίζεται στο επίπεδο $x=0$ και η πυκνότητα ρεύματος φτάνει σε μία μέγιστη τιμή - ανεξάρτητη του δυναμικού-, η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τις πραγματικές υδροδυναμικές συνθήκες του συστήματος.

Θεωρώντας πολύ γρήγορη μεταφορά φορτίου και υπό την παραδοχή ότι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου τα ηλεκτροχημικά είδη Ox και Red βρίσκονται σε ισορροπία και ο λόγος συγκεντρώσεων δίνεται από την εξίσωση του Nernst, τότε η κινητική ενός συστήματος που βρίσκεται υπό τον έλεγχο της γραμμικής διάχυσης είναι η ακόλουθη:

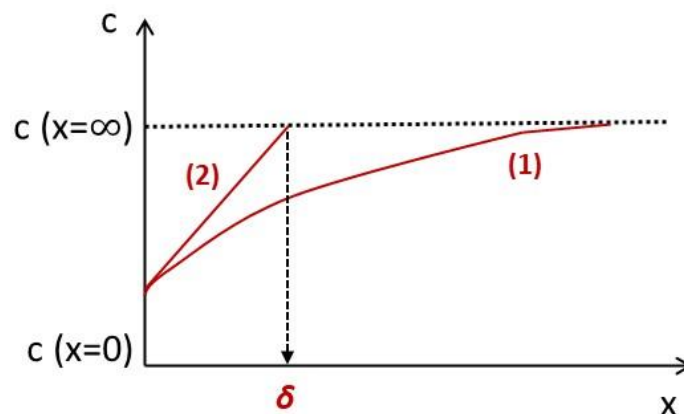
$$E_{1/2} = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}\right) \cdot \left(\sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}}\right) \quad (30)$$

Η αντίσταση διάχυσης R_d δίνεται από τη σχέση:

$$R_d = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left(\frac{1}{i_d}\right) \cdot \left(\frac{1}{S}\right) \quad (31)$$

Συστήματα με ανάδευση

Η μελέτη της συγκεκριμένης κατηγορίας συστημάτων από τον Nernst οδήγησε σε μία θεωρία που προβλέπει πως υπάρχει μία στοιβάδα πάχους δ - που ξεκινάει από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και εκτείνεται έως κάποια απόσταση από αυτήν - εντός της οποίας ο υγρός ηλεκτρολύτης είναι ακίνητος. Η μεταφορά των αντιδρώντων που φτάνουν στο όριο αυτής της στοιβάδας ως αποτέλεσμα της ανάδευσης



Σχήμα 2: Κατανομές συγκέντρωσης συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και συγκεκριμένα (1) η καμπύλη που αντιστοιχεί στην πραγματική κατανομή και (2) η καμπύλη σύμφωνα με το μοντέλο του Nernst, όπου δ : πάχος στοιβάδας διάχυσης (Βασισμένο σε σχήμα του Scholz [3]).

Η μεταβολή του πάχους δ συναρτήσει του χρόνου απουσία ανάδευσης εξαρτάται από το συντελεστή διάχυσης και από τις συνθήκες πρόκλησης μίας εκβιασμένης δράσης. Σε πιο έντονη ανάδευση, το πάχος δ μειώνεται. Η οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης ορίζεται από τη σχέση:

$$i_d = -z \cdot F \cdot D_i \cdot \left(\frac{C_i^b}{\delta_i}\right) \quad (32)$$

i_a : οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης (της καθοδικής ή ανοδικής δράσης)

D_i : συντελεστής διάχυσης του καταναλισκόμενου είδους i (Ox κατά την αναγωγική αντίδραση και Red κατά την οξειδωτική αντίδραση)

C_i^b : συγκέντρωση καταναλισκόμενου είδους i στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη

δ_i : πάχος στοιβάδας διάχυσης στη διεπιφάνεια με το καταναλισκόμενο είδος i

Σε συνθήκες ανάδευσης η τιμή του $i_{a,c}$ αυξάνεται για εντονότερη ανάδευση.

Η κινητική εξίσωση διαφέρει στις περιπτώσεις διαλυτού και μη διαλυτού προϊόντος (της καθοδικής είτε της ανοδικής δράσης). Όταν το προϊόν αυτό - π.χ. της αναγωγικής δράσης - είναι διαλυτό, η επίλυση των κινητικών εξισώσεων οδηγεί σε μία σχέση της μορφής:

$$E_{1/2} = E^0 + \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{D_{red}}{D_{ox}} \cdot \frac{\delta_{ox}}{\delta_{red}} \cdot \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} \right) \quad (33)$$

Η αντίστοιχη έκφραση για περίπτωση παραγωγής αδιάλυτου είδους κατά την καθοδική ή ανοδική δράση είναι:

$$E = E^0 + \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\gamma_i \cdot \delta_i}{D_i} \right) + \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(i_a - i) \right) \quad (34)$$

όπου

γ_i : συντελεστής ενεργότητας ⁶ του καταναλισκόμενου είδους i (Ox κατά την αναγωγική αντίδραση και Red κατά την οξειδωτική αντίδραση)

δ_i : πάχος στοιβάδας διάχυσης στη διεπιφάνεια με το καταναλισκόμενο είδος i

D_i : συντελεστής διάχυσης του καταναλισκόμενου είδους i

i_a : οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης (της καθοδικής ή ανοδικής δράσης)

Μικτός έλεγχος από μεταφορά φορτίου και μεταφορά μάζας

Σε αρκετά συστήματα με ηλεκτροδιακές δράσεις πολλών σταδίων που λαμβάνουν χώρα σε ένα μεγάλο εύρος δυναμικού, σε ενδιάμεσες περιοχές δυναμικού παρατηρείται ότι η μεταφορά φορτίου και μάζας επηρεάζουν εξίσου το ρυθμό των ηλεκτροχημικών δράσεων. Η κινητική εξίσωση για αυτές τις περιπτώσεις παίρνει τη μορφή:

$$i = i_0 \cdot \left[\left(1 - \frac{i}{i_{d,a}} \right) e^{\beta z F \eta / RT} - \left(1 - \frac{i}{i_{d,c}} \right) e^{-(1-\beta) z F \eta / RT} \right] \quad (35)$$

Για χαμηλές τιμές υπερτάσεων, ο γραμμικό μετασχηματισμός της εξίσωσης (35) οδηγεί στη σχέση:

$$\eta = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{d,a}} - \frac{1}{i_{d,c}} \right) \cdot i \quad (36)$$

Οι όροι της εξίσωσης (36) κατ' αναλογία με το Νόμο του Ohm μπορούν να εκφραστούν ως:

⁶ Ως συντελεστής ενεργότητας ορίζεται το κλάσμα της ενεργότητας ενός χημικού είδους ως προς τη στοιχειομετρική του συγκέντρωση ($\gamma = a/C$) και σχετίζεται με το επιπλέον έργο που πρέπει να καταναλωθεί ανά γραμμομόριο, προκειμένου να υπερνικηθούν οι αλληλεπιδράσεις που υφίστανται σε ένα πραγματικό διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης με ένα ιδανικό διάλυμα.

$$R_p = R_{ct} + R_d \quad (37)$$

όπου R_p η αντίσταση πόλωσης του ηλεκτροδίου, R_{ct} η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και R_d η αντίσταση διάχυσης.

[2, 5]

1.2.2 Χημεία Στερεής Κατάστασης σε μέταλλα, κράματα και συστήματα διάβρωσης

Αμέσως μετά την παρουσίαση των υγρών ηλεκτροχημικών δράσεων και πριν την ανάπτυξη της θεωρίας ηλεκτροχημικής διάβρωσης, κρίνεται σκόπιμο να γίνει μία συνοπτική αναφορά σε πολύ βασικές έννοιες και φαινόμενα που εμπλέκονται σε χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στερεής κατάστασης.

Το υπόβαθρό αυτό είναι απαραίτητο τόσο για να γίνει κατανοητή η μικροδομή των μεταλλικών υλικών και των κραμάτων τους όσο και οι ηλεκτροχημικές, χημικές μετατροπές και τα φαινόμενα διάχυσης που παρατηρούνται κατά τη διαβρωτική προσβολή τους και την ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης σε διαβρωτικά μέσα όπου ο ηλεκτρολύτης δεν είναι ένα υγρό διάλυμα εντός του οποίου εκτίθεται όλη η επιφάνεια ενός μετάλλου. Τέτοιες περιπτώσεις συναντώνται κυρίως ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα (σε υψηλές ή συνήθεις θερμοκρασίες, παρουσία ή απουσία υγρασίας) και κατά τον εγκιβωτισμό στο έδαφος.

❖ Βασικές έννοιες

Οι ιδιότητες των στερεών υλικών οφείλονται στο είδος των χημικών δεσμών που συνδέουν τα άτομά τους, στις δομικές μονάδες από τις οποίες αποτελούνται και στον τρόπο οργάνωσής τους στο χώρο. Επιπλέον, τα διάφορα είδη ατελειών προσδίδουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά σε χημικό, ηλεκτρικό και μηχανικό επίπεδο και δύνανται να τροποποιήσουν τις τυπικές ιδιότητες των στερεών [8-10].

Χημικοί δεσμοί – Κρυσταλλικότητα και κρυσταλλικές δομές

Τα μέταλλα και τα κράματα είναι πολυκρυσταλλικά υλικά παρουσιάζουν ένα εύρος φυσικοχημικών ιδιοτήτων (οπτικών, μηχανικών, χημικών, ηλεκτρικών, θερμικών) που απορρέει από τη φύση του μεταλλικού δεσμού. Τα ανόργανα προϊόντα διάβρωσης των μετάλλων (οξείδια, υδροξείδια και πλήθος ανόργανων αλάτων όπως ανθρακικές, θεικές, χλωριούχες, φωσφορικές ενώσεις κ.ά.) και τα αντίστοιχα μεταλλεύματα (ορυκτές μορφές) συνήθως είναι πολυκρυσταλλικά στερεά που συγκροτούνται μέσω ιοντικών δεσμών. Αναλόγως με τις συνθήκες σχηματισμού/παραγωγής τους, σε κάποιες περιπτώσεις συναντώνται και σε νανοκρυσταλλική ή μη κρυσταλλική (άμορφη) κατάσταση. Οι τύποι των κρυσταλλικών πλεγμάτων (η γεωμετρία, πυκνότητα επιστοιβάσης των ατόμων ή ιόντων), οι κρυσταλλικές διευθύνσεις των επιπέδων, οι τιμές συγκεκριμένων πλεγματικών παραμέτρων, το μέσο μέγεθος κόκκων καθώς και οι αταξίες δομής (σημειακές ή γραμμικές) στα κρυσταλλικά υλικά (μεταλλικά και κεραμικά) αποτελούν αντικείμενο μελέτης και διευκολύνουν την κατανόηση των παραγόμενων ιδιοτήτων [8].

Κρυσταλλικές Ατέλειες - Αταξίες Δομής

Σημειακές ατέλειες

Στα κρυσταλλικά πλέγματα των καθαρών μετάλλων οι κατηγορίες των σημειακών ατελειών περιλαμβάνουν:

- τις κενές πλεγματικές θέσεις, όπου επιφανειακά άτομα μεταπηδούν πάνω σε άλλα επιφανειακά άτομα και τα κενά που προκύπτουν διαχέονται στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος. Με αυτή τη διαδικασία διατηρείται ο αριθμός των ατόμων αλλά αυξάνονται οι δομικές θέσεις και τελικά επέρχεται θερμοδυναμική ισορροπία
- τα άτομα αυτοπαραμβολής, όπου ένα άτομο του ίδιου στοιχείου, εισχωρεί σε παραπλεγματική θέση

Επιπλέον, στα στερεά μεταλλικά διαλύματα (κράματα) οι σημειακές ατέλειες αφορούν στην εισαγωγή ατόμων ενός δεύτερου στοιχείου πρόσμιξης σε ένα ήδη υπάρχον κρυσταλλικό πλέγμα στοιχείου. Αυτό γίνεται από την κατάληψη:

- πλεγματικών θέσεων από άτομα αντικατάστασης
- παραπλεγματικών θέσεων από άτομα παρεμβολής

Στα κρυσταλλικά πλέγματα ιοντικών κρυστάλλων, όπου εξ ορισμού πρέπει να πληρείται η συνθήκη της ηλεκτροουδετερότητας, παρατηρούνται:

- ζεύγη αταξιών Schottky, δηλαδή ίσου αριθμών κενών πλεγματικών θέσεων ανιόντων και κατιόντων (σε ιοντικό κρύσταλλο με αναλογία κατιόντων-ανιόντων 1:1)
- ζεύγη αταξιών Frenkel, που αποτελούνται από ένα πλεγματικό κενό και ένα άτομο παρεμβολής. Σε αυτή την περίπτωση, ένα άτομο του κρυσταλλικού πλέγματος προωθείται σε παραπλεγματική θέση [8, 10].

Γραμμικές ατέλειες

Οι γραμμικές ατέλειες περιλαμβάνουν τις διαταραχές ακμής και τις διαταραχές έλικας. Στην πρώτη περίπτωση, ένα ημιεπίπεδο ατόμων παρεμβάλλεται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εισάγεται μία ακμή μέσα στον κρύσταλλο. Σε διαταραχές έλικας, ένα τμήμα του κρυστάλλων μετατοπίζεται (στρέφεται) σε σχέση με το υπόλοιπο τμήμα

Οι γραμμικές ατέλειες συνήθως προκαλούνται από πλαστική παραμόρφωση κατά τη διάρκεια μηχανικής καταπόνησης είτε από θερμικές τάσεις κατά την απότομη στερεοποίηση [8].

Διάχυση

Ο σχηματισμός των προϊόντων οξειδωσης σε αρκετές περιπτώσεις είναι αποτέλεσμα μακροχρόνιων και αργών δράσεων διάχυσης σε στερεή κατάσταση. Σε άλλες περιπτώσεις είναι αποτέλεσμα εκβιασμένων επιταχυνόμενων χημικών αντιδράσεων ή ηλεκτρικής φόρτισης που πραγματοποιούνται στα πλαίσια δοκιμών ή πειραμάτων. Και στα συστήματα στερεών, η διάχυση διέπεται από τους δύο Νόμους του Fick [8-10] που προαναφέρθηκαν στα υγρά ηλεκτροχημικά συστήματα (εξισώσεις (19) και (20)). Είναι μία διαδικασία χωρικά και χρονικά μεταβαλλόμενη και ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και ακολουθεί μία σχέση κατά Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (38)$$

όπου

D_0 : σταθερά - cm^2/s

R: σταθερά των αερίων ($=8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)

Q: ενέργεια ενεργοποίησης - J/mol

Οι εφαρμογές της θεωρίας διάχυσης εκτός από τις διαδικασίες οξειδωσης, αφορούν και σε βιομηχανικές μεταλλουργικές κατεργασίες όπως η ομογενοποίηση κραμάτων [9].

Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Τα μέταλλα έχουν πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία οφείλεται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια (ηλεκτρόνια σθένους). Μάλιστα, το συνολικό πλήθος των ηλεκτρονίων σθένους είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το συνολικό αριθμό των ατόμων ενός μεταλλικού υλικού. Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας εξαρτάται αποκλειστικά από τη φύση του μετάλλου και δεν είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, η ευκινησία των ηλεκτρονίων είναι η ειδική αντίσταση εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τη θερμοκρασία.

Τα προϊόντα διάβρωσης (ανόργανες ιοντικές ενώσεις) μπορεί να έχουν συμπεριφορά μονωτών είτε ημιαγωγών (δέκτες ηλεκτρονίων τύπου p ή δότες ηλεκτρονίων τύπου n). Ειδικά στην περίπτωση των ημιαγωγικών προϊόντων διάβρωσης, πρέπει να διευκρινιστεί ότι οι ιδιότητες των σχηματιζόμενων οξειδίων (βλέπε παράγραφο 1.2.5, ιδιότητες παθητικού στρώματος) - που συχνά είναι αποτέλεσμα αυθόρμητων, μη ελεγχόμενων δράσεων σε ετερογενείς στερεές επιφάνειες (τόσο σε επίπεδο κρυσταλλικού πλέγματος όσο και σε επίπεδο κόκκων) - παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις από τις ιδιότητες των τυπικών ημιαγωγών πρόσμιξης, οι οποίοι περιέχουν ελεγχόμενα ποσοστά και είδη προσμίξεων [-]. Οι χημικές προσμίξεις και οι κρυσταλλικές ατέλειες παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών. Σε ό,τι αφορά τους τυπικούς ημιαγωγούς πρόσμιξης (που συνιστούν μία μεγάλη ειδική κατηγορία βιομηχανικών υλικών), τα συνήθη άτομα πρόσμιξης προέρχονται από την 13^η και 15^η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και λειτουργούν ως δέκτες και δότες ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, και οι κενές πλεγματικές θέσεις (σημειακές ατέλειες) είναι ηλεκτρικά ενεργές. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός ημιαγωγικού υλικού εξαρτάται από την πυκνότητα των φορέων και την ευκινησία τους. Για τον χαρακτηρισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός ημιαγωγού πρόσμιξης είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φορέων (ηλεκτρονίων και οπών). Ο πιο αξιόπιστος τρόπος υπολογισμού είναι μέσω μετρήσεων του φαινομένου Hall [9, 10].

❖ Φάσεις και δομικοί μετασχηματισμοί

Ως φάση ορίζεται ένα χημικά ομοιογενές τμήμα ύλης που βρίσκεται σε συγκεκριμένη φυσική κατάσταση. Οι καθарές ουσίες σε μία συγκεκριμένη φυσική κατάσταση (στερεή, υγρή ή αέρια) θεωρούνται μονοφασικά συστήματα. Σε ετερογενή συστήματα, οι φάσεις αποτελούν ανεξάρτητα συστατικά με διακριτές φυσικοχημικές ιδιότητες.

Θερμοδυναμική Ισορροπία// Σε όλες τις φυσικές καταστάσεις, οι βαθμοί ελευθερίας ενός συστήματος προσδιορίζονται από τον κανόνα των φάσεων. Στα στερεά υλικά, η πρόβλεψη των φάσεων που ευνοούνται θερμοδυναμικά σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και για δεδομένη συγκέντρωση συστατικών γίνεται μέσω των διαγραμμάτων φάσεων.

Μεταβολές φάσεων// Το αρχικό στάδιο κατά τη μεταβολή φάσης είναι η διαδικασία της πυρηνογένεσης (nucleation), όπου κάνουν την εμφάνιση τους οι πρώτοι πυρήνες κρυστάλλωσης. Το πλήθος, το μέγεθος, το σχήμα και η κατανομή των πυρήνων κρυστάλλωσης ενός συστήματος καθορίζεται από εγγενείς θερμοδυναμικές παραμέτρους του συστήματος αλλά και από κινητικούς παράγοντες σε δεδομένες συνθήκες. Το αμέσως επόμενο στάδιο είναι η ανάπτυξη των πυρήνων. Η πυρηνογένεση σε ετερογενή συστήματα, ακολουθεί τους γενικούς κανόνες ανάπτυξης που ισχύουν στα ομογενή συστήματα. Ωστόσο, είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί στα περατωτικά όρια των κρυσταλλικών κόκκων, κατά μήκος γραμμικών ατελειών, γύρω από προσμίξεις και εγκλείσματα και γενικά σε επιφάνειες διαφορετικής σύστασης ή μικροδομής. Γενικά, η παρουσία κρυσταλλικών ατελειών αποτελεί παράγοντα σταθεροποίησης νέων φάσεων [10].

❖ Κινητική χημικών αντιδράσεων σε στερεές επιφάνειες – Συνήθη φαινόμενα

Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων στερεής κατάστασης πραγματοποιείται μέσω καταστατικών συναρτήσεων εκτασιακών ιδιοτήτων. Η χημική ισορροπία έχει άμεση συσχέτιση με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Για αντιδράσεις σε συστήματα μεταβλητής σύστασης που πραγματοποιούνται υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, γίνεται επίλυση της γενικής εξίσωσης:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{\nu} (n_i \cdot \mu_i) \quad (39)$$

όπου

μ_i : χημικό δυναμικό του συστατικού i

n_i : στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού i

Κατά τη μοντελοποίηση του κινητικού μηχανισμού - όπως και σε όλα τα χημικά συστήματα - προσδιορίζεται το βραδύτερο στάδιο που ελέγχει το ρυθμό της αντίδρασης. Τα επιμέρους στάδια των αντιδράσεων σε στερεές επιφάνειες περιλαμβάνουν (i) τη μεταφορά μάζας (αντιδρώντων) προς την διεπιφάνεια, (ii) τη χημική αντίδραση στη διεπιφάνεια και (iii) τη μεταφορά μάζας (προϊόντων) από τη διεπιφάνεια.

Αναφορικά με τους μηχανισμούς ανάπτυξης των προϊόντων των αντιδράσεων επάνω στις επιφάνειες, είναι χρήσιμη μία σύντομη αναφορά στα φαινόμενα της επιταξίας και της τοποταξίας.

- Στις επιτακτικές αντιδράσεις κατά την ανάπτυξη του στερεού προϊόντος, διατηρείται η δομή του στερεού υποστρώματος. Αυτό συνεπάγεται δομική ομοιομορφία στη διεπιφάνεια των δύο στερεών.
- Στις τοποτακτικές αντιδράσεις παρατηρείται δομική ομοιομορφία σε τριδιάστατο χώρο, που περιλαμβάνει το εσωτερικό των κρυστάλλων των δύο στερεών (αντιδρώντος και προϊόντος).

Γενικά, στις αντιδράσεις μεταξύ στερεών η μεταφορά μάζας διευκολύνεται από το μικρό πορώδες, τις μεγάλες επιφάνειες επαφής και τις μικρές διαδρομές διάχυσης.

Σε αντίθεση με τις κινητικές εξισώσεις σε χημικά συστήματα αερίων και υγρών όπου στις αντιδράσεις συμμετέχουν μόρια - και συνεπώς ορίζεται η κινητική τάξη της χημικής αντίδρασης n στη γενική σχέση του ρυθμού μεταβολής συγκέντρωσης $dC/dt = - (k \cdot C^n)$ -, στα συστήματα στερεών ο εκθέτης n στην πράξη αποδεικνύεται πως είναι ένας κλασματικός αριθμός [10].

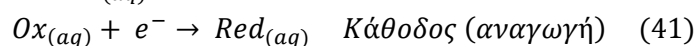
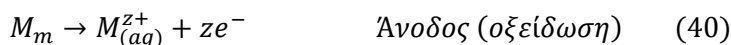
Η αναλυτική περιγραφή των παραπάνω εννοιών παρατίθεται στη γενική επιστημονική βιβλιογραφία της χημείας και επιστήμης των υλικών.

1.2.3 Ηλεκτροχημική Διάβρωση

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι βασικές αρχές που διέπουν τα συστήματα ηλεκτροχημικής διάβρωσης μετάλλων (τα οποία αποτελούν κατηγορία μετρίως πολώσιμων ετερογενών μικτών ηλεκτροδίων), όταν βρίσκονται σε εμβάπτιση σε υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Εξετάζονται οι ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας όσο και η κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων σε συνθήκες πόλωσης.

❖ Θερμοδυναμική και Κινητική Προσέγγιση Ηλεκτροχημικής Διάβρωσης

Έστω οι αντιδράσεις των δύο πόλων ενός γαλβανικού στοιχείου που αντιπροσωπεύει ένα οξειδούμενο μέταλλο που εκτίθεται σε ένα διαβρωτικό μέσο:



Η πολικότητα στην περίπτωση αυθόρμητης οξειδωσης είναι (-) για την άνοδο και (+) για την κάθοδο, με την πραγματική φορά των ηλεκτρονίων να είναι από την άνοδο προς την κάθοδο.

Ελεύθερο Δυναμικό Διάβρωσης

Κατά την έκθεση ενός μετάλλου σε ένα διαβρωτικό διάλυμα αναπτύσσεται μία τιμή δυναμικού που αντιστοιχεί στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης. Η τιμή αυτή μπορεί να προσδιοριστεί, σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας (όπου το ολικό ρεύμα που διαρρέει το σύστημα είναι μηδέν, καθώς το ρεύμα της

ανοδικής δράσης ισούται με το ρεύμα της καθοδικής δράσης), εφαρμόζοντας τον τύπο του Nernst καθώς αποτελεί μία περίπτωση αντιστρεπτού ηλεκτροχημικού συστήματος, όπου συμβαίνουν ταχύτατες οξειδοαναγωγικές δράσεις. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου δίνεται από την εξίσωση (10), η οποία παίρνει τη μορφή:

$$E = E^0 + \left(\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \alpha_{M^{z+}} \right) \quad (42)$$

αφού $\alpha_M=1$ και $\alpha_e=1$

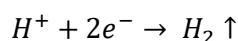
[2]

Η εφαρμογή της εξίσωσης του Nernst σε πολλαπλές ηλεκτροχημικές δράσεις που συναντώνται σε συστήματα μετάλλων- H₂O ή μετάλλων- H₂O-CO₂, αποτελεί το βασικό υπολογιστικό εργαλείο για την κατασκευή των θερμοδυναμικών διαγραμμάτων pH-E. Τα διαγράμματα αυτά αποτελούν επιστημονική καινοτομία του M. Pourbaix [11], ο οποίος καταπιάστηκε με το μακρόχρονο έργο θερμοδυναμικών υπολογισμών -βασισμένων σε πειραματικά δεδομένα- και κατασκευής διαγραμμάτων για όλα τα μέταλλα. Τα διαγράμματα Pourbaix οριοθετούν συγκεκριμένες περιοχές pH και δυναμικού όπου ευνοείται θερμοδυναμικά ο σχηματισμός και η σταθερότητα συγκεκριμένων προϊόντων διάβρωσης και γενικά χημικών ειδών μεταλλικής διάλυσης (όπως μεταλλοκατιόντα με διαφορετικά σθένη κ.ά.). Με διακεκομμένες γραμμές οριοθετείται πάντοτε και η ζώνη σταθερότητας των μορίων νερού. Μέσω αυτών μπορεί να προβλεφθεί η συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση σε συγκεκριμένες συνθήκες, ενώ σε πιο απλοποιημένες εκδοχές τους δίνουν πληροφορίες για το εύρος όπου λαμβάνει χώρα ενεργή διάβρωση, παθητικοποίηση ή για την περιοχή όπου το μέταλλο παραμένει απρόσβλητο. Πολλές σύγχρονες έρευνες έχουν δημοσιεύσει εξειδικευμένα διαγράμματα Pourbaix για συστήματα διάβρωσης που περιέχουν διαλυμένα ιόντα σε διάφορες τιμές συγκεντρώσεων.

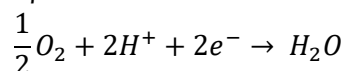
Ο ρυθμός διάβρωσης ελέγχεται είτε από την ανοδική είτε από την καθοδική δράση. Στις περισσότερες περιπτώσεις μεταλλικής διάβρωσης σε όξινα διαλύματα, ο ρυθμός ελέγχεται από την αναγωγή των ιόντων H⁺, ενώ σε ουδέτερα διαλύματα από την αναγωγή αερίου οξυγόνου. Πολύ συχνά ελέγχεται από τη διάχυση οξυγόνου προς την επιφάνεια του μετάλλου.

Καθοδική Αναγωγή Οξειδωτικού Μέσου

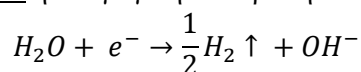
Σε όξινα διαλύματα η καθοδική δράση είναι η αναγωγή ιόντων H⁺, σύμφωνα με την αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (HER):



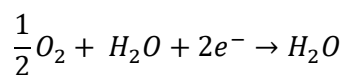
ή η αναγωγή οξυγόνου προς παραγωγή νερού:



Σε ασθενώς όξινα ή ουδέτερα διαλύματα η αναγωγική αντίδραση είναι:



Σε ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα παρατηρείται αναγωγή οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι παραπάνω καθοδικές δράσεις είναι δράσεις μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου και πραγματοποιούνται σε στάδια, αναλόγως με την τιμή δυναμικού και τις υπόλοιπες πειραματικές παραμέτρους του εκάστοτε συστήματος [12]

Ανοδικές Δράσεις υπό τον Έλεγχο της Μεταφοράς Φορτίου/ Πόλωση Ενεργοποίησης

Σε περιοχές δυναμικού -ανοδικές και καθοδικές- κοντά στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης παρατηρείται η πόλωση ενεργοποίησης, η αύξηση της υπέρτασης οδηγεί στην παραγωγή περισσότερων μεταλλοκατιόντων και αντίστοιχη αύξηση του ρεύματος στην επιφάνεια του μετάλλου. Η κίνηση των ιόντων από και προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς τον κύριο όγκο του διαλύματος είναι ταχεία και η συγκέντρωση του διαλύματος παραμένει ομοιόμορφη παντού. Σε αυτές τις περιοχές δυναμικού, η ολική πυκνότητα ρεύματος καθορίζεται σχεδόν εξ ολοκλήρου από την πυκνότητα ρεύματος της ανοδικής ή της καθοδικής δράσης. Συνεπώς, η αναλυτική κινητική εξίσωση για μη αντιστρεπτή ηλεκτροχημική δράση μεταλλικής διάλυσης περιγράφεται από την απλοποιημένη μορφή της εξίσωσης Butler-Volmer (βλέπε εξίσωση (15)), καθώς $\eta/(RT/\beta zF) \gg 1$, και δίνεται από τη γενική σχέση:

$$i = i_0 \cdot e^{(\beta z F \eta / RT)} \quad (43)$$

Οι καμπύλες $\log(i)$ - η παρουσιάζουν ένα γραμμικό τμήμα, γνωστό ως περιοχή Tafel. Η γενική μορφή της εξίσωσης Tafel είναι:

$$\eta = \alpha + b \cdot \log|i| \quad (44)$$

όπου

$$a_\alpha = -\left(\frac{2.3RT}{\beta \cdot z \cdot F}\right) \cdot \log i_0 \quad \text{και} \quad b_\alpha = \left(\frac{2.3RT}{\beta \cdot z \cdot F}\right) \quad \text{η κλίση Tafel (για την ανοδική δράση)}$$

και

$$a_c = \left(\frac{2.3RT}{(1-\beta) \cdot z \cdot F}\right) \cdot \log i_0 \quad \text{και} \quad b_c = -\left(\frac{2.3RT}{(1-\beta) \cdot z \cdot F}\right) \quad \text{η κλίση Tafel (για την καθοδική δράση)}$$

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την πόλωση ενεργοποίησης είναι η πυκνότητα ρεύματος, η φύση του μετάλλου, η τραχύτητα της μεταλλικής επιφάνειας, το pH, η θερμοκρασία, και η προσρόφηση ιόντων. Η ταχύτητα ανάδευσης του ηλεκτρολύτη δεν διαδραματίζει κάποιο ρόλο γιατί αυτό το στάδιο είναι μία διαδικασία μεταφοράς φορτίου [2, 13].

Ανοδικές Δράσεις υπό την Επίδραση της Μεταφοράς Μάζας/ Πόλωση Συγκέντρωσης

Σε υψηλές τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού, παράγεται μεγάλος αριθμός μεταλλοκατιόντων ως προϊόν ηλεκτροδιάλυσης που συσσωρεύονται στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα και αργούν να απομακρυνθούν από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Σε αυτό το σημείο, η διάχυση αρχίζει να επιβραδύνει την αύξηση του ρεύματος (και άρα να ελέγχει το ρυθμό των ηλεκτροχημικών δράσεων) προκαλώντας βαθμίδες συγκέντρωσης απουσία ανάδευσης. Εφαρμόζοντας την εξίσωση Nernst, για τις οριακές συνθήκες συγκέντρωσης που ισχύουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, η υπέρταση δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_{conc} = E_{x=0} - E^b = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left[\frac{C_{x=0}}{C_b} \right] \quad (45)$$

Θεωρούμε ότι σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης στη διεπιφάνεια μετάλλου/ διαλύματος ($x=0$), ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής δράσης μεγιστοποιείται και η συγκέντρωση $C_{x=0}$ μηδενίζεται καθώς καταναλώνονται όλα τα αντιδρώντα από την ηλεκτροχημική δράση. Από την εξίσωση του 1^{ου} Νόμου Διάχυσης του Fick με το Νόμο του Faraday προκύπτει η οριακή τιμή ρεύματος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της βαθμίδας συγκέντρωσης:

$$i_L = -\frac{D \cdot z \cdot F \cdot C^b}{\delta} \quad (46)$$

Για τιμές πυκνότητας ρεύματος χαμηλότερες από i_L εξίσωση η Butler-Volmer εκφράζεται ως:

$$i = -i_0 \cdot \left(\frac{C_{x=0}}{C_b} \right) \cdot e^{-(\beta z F \eta / RT)} \quad (47)$$

καθώς $\eta / (RT / \beta z F) \ll -1$

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, το τελικό αποτέλεσμα της επίλυσης υπέρταση συγκέντρωσης:

$$\eta_{conc} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (48)$$

i_0 : ρεύμα ανταλλαγής

E^b : δυναμικό στον κύριο όγκο του διαλύματος

η_{conc} : υπέρταση συγκέντρωσης (υπέρταση συγκέντρωσης)

C_b : συγκέντρωση στον κύριο όγκο του διαλύματος

$C_{x=0}$: συγκέντρωση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

D : συντελεστής διάχυσης

i_L : περιοριστική πυκνότητα ρεύματος (limiting current density) που αντιστοιχεί στο μέγιστο της βαθμίδας συγκέντρωσης

z : αριθμός αναταλασσόμενων ηλεκτρονίων

F : σταθερά Faraday

δ : το πάχος του στρώματος διάχυσης

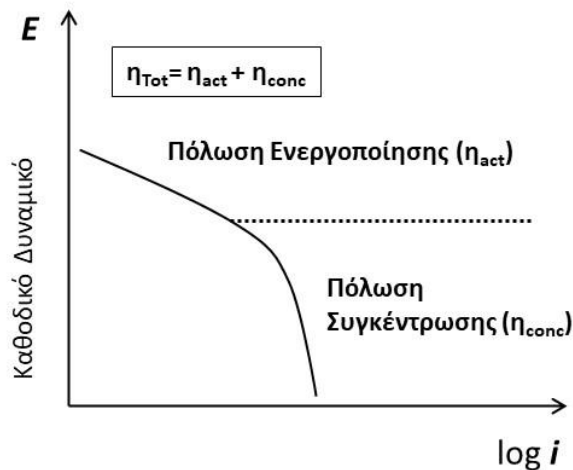
Συνολικά, η ολική υπέρταση κατά την ανοδική πόλωση από το δυναμικό διάβρωσης έως κάποια υψηλή τιμή δυναμικού μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα της υπέρτασης ενεργοποίησης και της υπέρτασης συγκέντρωσης σύμφωνα με τη σχέση:

$$\eta_{Total} = (b_a \cdot \log \frac{i_a}{i_0}) + [2.3 \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \log \left(1 - \frac{i_a}{i_L} \right)] \quad (49)$$

Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται η αντίστοιχη καμπύλη καθοδικής γραμμικής πόλωσης. Η συνολική υπέρταση κατά την καθοδική πόλωση είναι της μορφής:

$$\eta_{Total} = (b_c \cdot \log \frac{i_c}{i_0}) + [2.3 \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \log \left(1 - \frac{i_c}{i_L} \right)] \quad (50)$$

[2, 13]



Σχήμα 3: Το καθοδικό σκέλος μίας καμπύλης γραμμικής πόλωσης της μορφής $\log(i)$ - E , όπου οριοθετούνται οι περιοχές δυναμικού στις οποίες παρατηρείται η πόλωση ενεργοποίησης και η πόλωση συγκέντρωσης (Βασισμένο σε σχήμα του Z. Ahmad [2]).

❖ Θεωρία Μικτού Δυναμικού

Ορόσημο για την εξέλιξη του επιστημονικού αντικειμένου της Διάβρωσης και τη θεμελίωση των βασικών αρχών της Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας και των ηλεκτροχημικών τεχνικών όπως τις γνωρίζουμε σήμερα, υπήρξαν οι μελέτες των C. Wagner και W. Traud [14], οι οποίοι διατύπωσαν τη Θεωρία του Μικτού Δυναμικού, σύμφωνα με την οποία σε οποιοδήποτε δυναμικό η ολική πυκνότητα ρεύματος μίας μεταλλικής επιφάνειας μπορεί να περιγραφεί ως το άθροισμα των επιμέρους ρευμάτων που παράγονται από τις αντιδράσεις επιμέρους οξειδοαναγωγικών συστημάτων. Οι δύο βασικές παραδοχές, στις οποίες στηρίχθηκε αυτό το αξίωμα είναι ότι:

- Οποιαδήποτε ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να χωριστεί σε δύο (ή περισσότερες) μερικές δράσεις (partial processes) οξείδωσης και αναγωγής.
- Δεν μπορεί να υπάρξει συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση.

Αυτό σημαίνει πως το μέταλλο συμπεριφέρεται ταυτόχρονα ως άνοδος και κάθοδος. Οι διαδοχικές καθοδικές και ανοδικές επιμέρους δράσεις λαμβάνουν χώρα εναλλάξ στη διεπιφάνεια μετάλλου/υγρού ηλεκτρολύτη. Οι μεμονωμένες αυτές δράσεις υπόκεινται σε μία τυχαία κατανομή ως προς το σημείο και το χρόνο πραγματοποίησής τους. Όταν δεν υφίσταται εξωτερικά επιβαλλόμενο ρεύμα ($i=0$), τότε το μικτό ηλεκτροδιακό δυναμικό E_m , στην επιφάνεια ενός ετερογενούς ηλεκτροδίου, προκύπτει όταν το ανοδικό ρεύμα γίνεται ίσο με το καθοδικό. Όλα τα παραπάνω έχουν εφαρμογή σε περιοχές δυναμικού όπου απουσιάζει η πόλωση συγκέντρωσης (concentration polarization) και σε συστήματα όπου δε λαμβάνουν χώρα δευτερογενείς ηλεκτροχημικές δράσεις. Η συγκεκριμένη θεωρία αποδείχτηκε πειραματικά σε ένα σύστημα αμαλγάματος ψευδαργύρου που διαλύεται σε οξύ [14].

Οι εξισώσεις της ηλεκτροχημικής κινητικής Butler-Volmer, που περιγράφηκαν νωρίτερα στην παράγραφο 1.2.1 είναι συμβατές με τη θεωρία μικτού δυναμικού. Άμεση συνέπεια όλων των παραπάνω είναι ότι ο ρυθμός των ηλεκτροχημικών δράσεων που προκαλούνται από διαδικασίες φόρτισης κατά την πόλωση μπορεί να υπολογιστεί από την τομή των εφαπτόμενων ευθειών, που φέρονται στα δύο σκέλη (ανοδικό και καθοδικό) της συνολικής ημι-λογαριθμικής καμπύλης $\log i$ - E , στο μικτό δυναμικό E_m για $i=0$.

Υπό αυτό το κοινό γενικό πρίσμα, είναι εφικτή η κινητική εξέταση όλων των περιπτώσεων ηλεκτροχημικής διάβρωσης (ομοιόμορφη ή με βελονισμούς, από μηδενικό έως υψηλό ποσοστό υγρασίας, αυθόρμητη ή εκβιασμένη) και σε ορισμένες περιπτώσεις διάβρωσης μικτής ηλεκτροχημικής/χημικής φύσης [14].

Δουλεύοντας πάνω σε αυτό το υπόβαθρο, οι μεταγενέστεροι ερευνητές όπως οι Stern, Geary αλλά και οι Barnart και Mansfeld. θεμελίωσαν τις ποτενσιοδυναμικές μεθόδους γραμμικής πόλωσης [15].

Ο μηχανισμός των διαδικασιών διάβρωσης μπορεί να προσεγγιστεί πειραματικά με ηλεκτροχημικές μεθόδους, μελετώντας τις ηλεκτροδιακές δράσεις ενός οξειδούμενου μεταλλικού ηλεκτροδίου, απουσία άλλων παράλληλων οξειδοαναγωγικών δράσεων.

Η βασική σχέση που συνδέει τις παραμέτρους του εφαρμοζόμενου δυναμικού E και πυκνότητας ρεύματος i_{app} είναι η ακόλουθη:

$$i_{app} = i_{corr} \cdot \left(\exp \left[\frac{2.3 \cdot (E - E_{corr})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2.3 \cdot (E - E_{corr})}{b_c} \right] \right) \quad (51)$$

όπου

E : το εφαρμοζόμενο δυναμικό (V)

i_{app} : η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος (A/cm²)

E_{corr} : το δυναμικό διάβρωσης (V)

i_{corr} : η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (V) (A/cm²)

b_a : η ανοδική κλίση Tafel

b_c : η καθοδική κλίση Tafel

Η εξίσωση (15) ισχύει υπό την προϋπόθεση της ύπαρξης μίας μόνο ανοδικής και μίας μόνο καθοδικής δράσης μεταφοράς φορτίου

❖ Συνήθεις μορφές προσβολής συναρτήσει του μικρο-περιβάλλοντος και της μικροδομής της μεταλλική επιφάνειας

Ομοιόμορφη Διάβρωση (Uniform Corrosion)

Η ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση εκδηλώνεται ως η ομοιόμορφη απώλεια μετάλλου κατά το σχηματισμό ισόπαχου στρώματος προϊόντων διάβρωσης σε μέταλλα με μικρή προδιάθεση διάβρωσης ή με μικρής έντασης γεωμετρικά ή ενδόκοκκα ενεργά κέντρα. Σε πολύ ειδικές συνθήκες μπορεί να πάρει τη μορφή ομοιόμορφης μεταλλικής διάλυσης κατά τη διάρκεια κατεργασιών επιφανειών. Μπορεί να είναι αυθόρμητη (απουσία ή παρουσία υγρασίας σε χαμηλές θερμοκρασίες) ή εκβιασμένη (σε ελεγχόμενες συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών ή επιβολής δυναμικού στα πλαίσια ανοδίωσης) και ως εκ τούτου εκδηλώνεται σε διάφορα περιβάλλοντα όπως ξηρές και υγρές ατμόσφαιρες και ατμόσφαιρες υψηλών θερμοκρασιών, ισχυρά οξέα, σε υδρογονάνθρακες ή νερό διεργασιών με υδρόθειο και σε πολλά ακόμα βιομηχανικά περιβάλλοντα. Συνιστά τη λιγότερο επικίνδυνη μορφή προσβολής, καθώς δίνει τη δυνατότητα πιο ασφαλούς πρόβλεψης του λειτουργικού χρόνου ζωής μεταλλικών κατασκευών και εξοπλισμού [16, 17].

Διάβρωση με Βελονισμούς (Pitting Corrosion)

Πρόκειται για την πιο συχνή μορφή τοπικής διάβρωσης κατά την οποία σχηματίζονται κοιλότητες ή οπές στις μεταλλικές επιφάνειες. Το θαλάσσιο περιβάλλον αποτελεί ίσως το συνηθέστερο υπόβαθρο για την εμφάνιση αυτού του είδους προσβολής, καθώς και βιομηχανικά περιβάλλοντα όπου χρησιμοποιούνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντα αλογόνων [2]. Μπορεί να προκαλέσει σοβαρές αστοχίες χωρίς να παρατηρείται μεγάλη απώλεια υλικού και τόσο τα μέτρα προστασίας όσο και η διαχείριση του φαινομένου έχουν μεγάλο βαθμό δυσκολίας. Σε αρκετές περιπτώσεις αποτελεί την μετεξέλιξη ομοιόμορφης διάβρωσης λόγω μηχανικών, θερμικών ή χημικών μεταβολών στο σύστημα διάβρωσης ή ενδογενών παραγόντων του μετάλλου (ατέλειες ή αταξίες δομής). Εκ των βασικών προϋποθέσεων για την έναρξη της τοπικής προσβολής είναι το μέταλλο να

βρίσκεται προηγουμένως σε παθητική κατάσταση. Άλλοι παράγοντες που ενδέχεται να συμβάλλουν στην εκδήλωση βελονισμών ή στην επέκτασή τους είναι:

- Γεωμετρικές και χημικές ανομοιομορφίες των μετάλλων
- Τοπική ρήξη προστατευτικού στρώματος διάβρωσης
- Χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και υψηλής συγκέντρωση επιθετικών ανιόντων. Τα ανιόντα αλογόνων – εξαιτίας της ιοντικής τους ακτίνας και της χημικής δραστηρότητάς τους - αποτελούν χημικά είδη που μπορούν να προκαλέσουν με μεγάλη ευκολία τη δημιουργία βελονισμών, όπως έχει τεκμηριωθεί πειραματικά σε πλήθος συστημάτων. Η τοπική δημιουργία βελονισμών, ωστόσο, μπορεί να προκληθεί και από άλλα είδη ανιόντων ιδιαίτερα σε όξινα διαλύματα.
- Τοπική φθορά ή κακή εφαρμογή προστατευτικού επιστρώματος

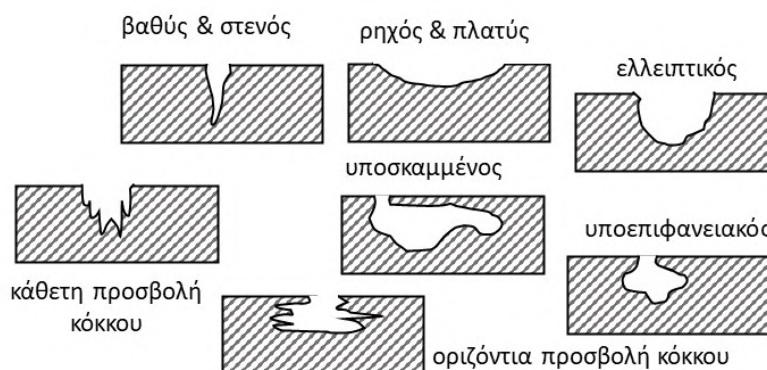
[2, 16, 18]

Πρακτικά, η εμφάνιση των βελονισμών λαμβάνει χώρα σε τιμές δυναμικού που υπερβαίνουν το δυναμικό βελονισμού (E_{pit}), ένα μέγεθος που μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά με κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση όπως θα περιγραφεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2. Η κινητική της μεταλλικής διάλυσης εντός του βελονισμού διαφέρει από την κινητική διάλυσης της επιφάνειας του μετάλλου [12]. Η τιμή E_{pit} εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως η συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων, οι θερμικές και μηχανικές κατεργασίες των μετάλλων, η συγκέντρωση ανιόντων όπως SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , ClO^- , ClO_4^- , NO_3^- στον ηλεκτρολύτη, το pH, η θερμοκρασία, η τραχύτητα της επιφάνειας, η ταχύτητα ροής σε συστήματα με υγρούς ηλεκτρολύτες, η παρουσία ακαθαρσιών στις επιφάνειες.

Η διαδικασία δημιουργίας ενός βελονισμού τυπικά περιλαμβάνει μία σειρά σταδίων: την κατάρρευση της παθητικοποίησης, την αρχική φάση δημιουργίας των βελονισμών (πυρήνωση), τη φάση ανάπτυξης των βελονισμών (αρχικό και προχωρημένο στάδιο) και πιθανόν φαινόμενα επαναπαθητικοποίησης. Η πυρήνωση ενός νέου βελονισμού είναι μία ταχεία διαδικασία και συνολικά η διάβρωση με βελονισμούς είναι μία αυτοκαταλυόμενη διαδικασία.

Η γεωμετρία ενός βελονισμού διαφέρει μόνο ανά ηλεκτροχημικό σύστημα μετάλλου/ηλεκτρολύτη αλλά μεταβάλλεται σημαντικά και κατά τις διάφορες φάσεις ανάπτυξής του. Στο Σχήμα 4 απεικονίζονται τυπικές γεωμετρίες βελονισμών που συναντώνται σε διάφορα συστήματα διάβρωσης.

Η εξέλιξη της μορφολογίας των βελονισμών έχει μελετηθεί σε αρκετά συστήματα *in situ* με τη χρήση μικροσκοπιών σάρωσης σήραγγας (STM) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Κατά την απότομη αύξηση του δυναμικού προκαλούνται ρωγμές στα προστατευτικά στρώματα προϊόντων και οδηγούν στη δημιουργία επιμηκών βελονισμών που στη συνέχεια γίνονται πολυγωνικοί. Έχει παρατηρηθεί ότι στο τελικό στάδιο, σε υψηλές τιμές δυναμικού και όταν το ρεύστηνεπιφάνεια του βελονισμού είναι αρκούντως υψηλό (συνθήκες ηλεκτρολείανσης), τότε ο βελονισμός αποκτά ημισφαιρική γεωμετρία. Χαμηλότερα δυναμικά και τιμές ρεύματος στο βελονισμό διατηρούν τις πολυγωνικές γεωμετρίες βελονισμών. Επομένως, οι ανώμαλες γεωμετρίες βελονισμών υποδεικνύουν διακοπτόμενες διαδικασίες ανάπτυξής τους [18].



Σχήμα 4: Τυπικές γεωμετρίες βελονισμών που συναντώνται σε περιπτώσεις ηλεκτροχημικής διάβρωσης– Κάθετες τομές επιφανειών (Βασισμένο σε σχήμα του P. R. Roberge [17])

Γαλβανική Διάβρωση (Galvanic Corrosion)

Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης αναφέρεται στην αστοχία που μπορεί να προκληθεί όταν δύο ανόμοια μεταλλικά υλικά βρίσκονται σε επαφή μέσα σε ένα διαβρωτικό μέσο. Σε ένα τέτοιο διμεταλλικό ζεύγος, το λιγότερο ευγενές μέταλλο λειτουργεί ως άνοδος και τείνει να διαβρώνεται με πιο γρήγορο ρυθμό συγκριτικά με την αντίστοιχη έκθεσή του στο ίδιο περιβάλλον απουσία σύζευξης. Το ευγενέστερο μέταλλο αποτελεί την κάθοδο του γαλβανικού στοιχείου. Η διαφορά δυναμικού ενός γαλβανικού ζεύγους δίνει αυτομάτως πληροφορίες για την κατεύθυνση του ρεύματος που παράγεται από τη γαλβανική δράση κατά την έκθεση σε ένα δεδομένο διαβρωτικό μέσο. Η τιμή αυτής της διαφοράς δυναμικού δεν αποτελεί ένδειξη του ρυθμού διάβρωσης του συστήματος. Σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την κινητική της γαλβανικής διάβρωσης είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαβρωτικού μέσου, ο λόγος επιφανειών ανόδου/καθόδου, η μεταξύ τους απόσταση και η γεωμετρία του συστήματος. Όσο μικρότερη η επιφάνεια της ανόδου τόσο περισσότερο επιταχύνεται η διάλυση του λιγότερου ευγενούς μετάλλου. Από την γαλβανική σειρά των μετάλλων σε μία σειρά διαβρωτικών μέσων (όπως π.χ. το θαλασσινό νερό, συγκεκριμένοι τύποι εδαφών κλπ.) μπορεί να εκτιμηθεί η συμβατότητα διαφορετικών μετάλλων για σημεία κατασκευών και εξαρτημάτων όπου υπάρχει μεταλλική επαφή [17].

Διάβρωση Εσοχής (Crevice Corrosion)

Η διάβρωση εσοχής εκδηλώνεται εντός ρωγμών, σχισμών ή διακένων μεταξύ συναρμοζόμενων μεταλλικών επιφανειών (του ίδιου ή διαφορετικών μετάλλων) ή μεταλλικής και μη μεταλλικής επιφάνειας και οδηγεί στο σχηματισμό τοπικού γαλβανικού στοιχείου. Η έναρξη του φαινομένου οφείλεται στο διαφορικό αερισμό, εξελίσσεται μέσω της επικράτησης διαφορετικών συνθηκών (διαλυμένο O_2 , pH, δυναμικό) και ρυθμού ηλεκτροχημικών δράσεων στο μικροπεριβάλλον της εσοχής σε σχέση με την εξωτερική επιφάνεια που εκτίθεται στο διαβρωτικό περιβάλλον. Οι ανοδικές δράσεις εντοπίζονται μέσα στην εσοχή και οι καθοδικές στην ανοιχτή επιφάνεια έξω από αυτή. Ο λόγος εμβαδών ανόδου/κάθοδο επιταχύνει την ανοδική δράση και τη μεταλλική διάλυση εντός της εσοχής [17].

Περικρυσταλλική Διάβρωση (Intergranular Corrosion)

Αποτελεί ένα είδος εντοπισμένης ηλεκτροχημικής προσβολής που ξεκινάει από την επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος και εξελίσσεται ως επιλεκτική διάβρωση κατά μήκος των περατωτικών ορίων των κόκκων. Οδηγεί στην απώλεια της αρχικής μηχανικής αντοχής και της ολκιμότητας του μετάλλου. Η κινητήρια δύναμη του φαινομένου είναι η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται ανάμεσα σε στη λεπτή ζώνη των περατωτικών ορίων και στην κύρια μάζα των γειτονικών κόκκων λόγω διαφορών στη χημική σύσταση ή της συγκέντρωσης ακαθαρσιών και στοιχείων πρόσμιξης γύρω από τους κόκκους. Παρατηρείται συχνά σε ανοξειδωτους χάλυβες, κράματα χαλκού, αλουμινίου και νικελίου [17].

Αποκραμάτωση (Dealloying or Selective Leaching)

Αποτελεί μία ειδική μορφή γαλβανικής διάβρωσης. Πρόκειται για φαινόμενο επιλεκτικής προσβολής ή διάλυσης του λιγότερου ευγενούς ή του ηλεκτροχημικά πιο ενεργού κραματικού στοιχείου ενός στερεού μεταλλικού διαλύματος. Τυπικές περιπτώσεις αποκραμάτωσης σε βιομηχανικά κράματα είναι η γραφιτική διάβρωση σε χυτοσίδηρους, η αποψευδαργύρωση σε ορείχαλκους (κράματα Cu-Zn), αποαλουμινοποίηση και απονικελοποίηση σε κράματα Cu-Al-Sn και Cu-Ni αντίστοιχα. Ειδικά η περίπτωση της αποψευδαργύρωσης περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 1.3 [2, 17].

Βιολογική Διάβρωση (Microbiologically Induced Corrosion-MIC)

Η βιολογική διάβρωση μπορεί να εμφανιστεί σε μία σειρά διαβρωτικών μέσων που προαναφέρθηκαν (στο έδαφος, σε ιζήματα ποταμών και λιμνών, σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα, σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις χημικών, καυσίμων και τροφίμων και σε πλήθος διαφορετικών συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας και λοιπών διαβρωτικών παραγόντων) και προκαλείται από μικρόβια όσο και από μακροοργανισμούς όπως όστρακα, στρείδια και μαλάκια που συνήθως αποτελούν αιτίες ρύπανσης ύφαλων πλοίων και υποθαλάσσιων κατασκευών [16]. Οι μεταβολικές δράσεις των μικροβίων καταλύουν σημαντικές ηλεκτροχημικές δράσεις ή/και ευθύνονται για τη δημιουργία τοπικών γαλβανικών κελιών ή την αντιστροφή πολικότητας σε ήδη υπάρχοντα τοπικά γαλβανικά κελιά, ενώ πολλά από τα παραπροϊόντα του μεταβολισμού τους αποπαθητικοποιούν τα μέταλλα. Η καταστροφή του παθητικού στρώματος μπορεί να συντελεστεί από τη μεταβολή της αντίστασής του, από την τοπική μεταβολή στο pH, είτε από την προσβολή των επιφανειών από διαβρωτικά προϊόντα μεταβολισμού των μικροοργανισμών. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της μικροβιακής προσβολής είναι ότι μπορεί να προκαλέσει ενεργή διάβρωση σε συνθήκες που δεν θα εμφανιζόταν -όπως λ.χ. σε ουδέτερο pH και απουσία οξυγόνου-, ενώ συναντάται και σε κάποια πολύ τοξικά και αφιλόξενα περιβάλλοντα όπου δεν θεωρείται αναμενόμενη η παρουσία μικροοργανισμών. Πολλές από τις περιπτώσεις βιολογικής διάβρωσης στο παρελθόν δεν αξιολογούνταν υπό το πρίσμα της δράσης μικροοργανισμών [17]. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην αναγνώριση της προσβολής των συμβατικών μετάλλων αλλά και σύγχρονων βιομηχανικών κραμάτων από μικροοργανισμούς -όπως θειοαναγωγικά βακτήρια (SRB), θειοοξειδωτικά βακτήρια (Thiobacillus), μύκητες κ.ά.- σε αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες και τη μελέτη των μηχανισμών ανάπτυξης του βιολογικού φιλμ με τη βοήθεια εξειδικευμένων ενόργανων τεχνικών χημικής και βιολογικής ανάλυσης αλλά και μικροσκοπίας [19].

Όλα τα μέταλλα και τα κράματά τους μπορούν να αποικιστούν από μικρόβιο, ωστόσο ορισμένα μεταλλικά υποστρώματα μπορεί να είναι περισσότερο ευπρόσβλητα από κάποια είδη μικροοργανισμών. Ο χαλκός και τα κράματά του, επί παραδείγματι, προσβάλλονται σε πολύ μικρότερο βαθμό από αποικίες φυτικών και ζωικών οργανισμών σε υποθαλάσσιο περιβάλλον ή από θειοαναγωγικά βακτήρια σε αναερόβιες συνθήκες, συγκριτικά με το σίδηρο και τους χάλυβες όταν εξετάζονται τα ύφαλα πλοίων. Η μεγαλύτερη οικονομική ζημιά από την ταχεία μείωση πάχους ή διάτρηση εξαιτίας βιολογικής διάβρωσης αντιμετωπίζεται σε συστήματα σωληνώσεων και τμημάτων κατασκευών που είναι θαμμένες σε εδάφη με στάσιμα και ρυπασμένα νερά [2].

Διάβρωση με Μηχανική Καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking-SCC)

Είναι τύπος αστοχίας ενός μετάλλου που προκαλείται από τη συνέργεια ηλεκτροχημικής προσβολής και μηχανικής καταπόνησης (συνηθέστερα προκαλείται από στατική εφελκυστική φόρτιση ή από εσωτερικές εναπομείνουσες τάσεις του μετάλλου). Τα επιμέρους στάδια του φαινομένου είναι η δημιουργία εσοχών, μία περίοδος επώασης (induction period) ρωγμών και τέλος η διάδοσή τους στην κύρια μάζα του μετάλλου έως τη θραύση.

Οι διάφοροι μηχανισμοί διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση που αναφέρονται στη βιβλιογραφία δεν έχουν καθολική εφαρμογή αλλά ισχύουν σε ορισμένες περιπτώσεις. Οι κύριες κατηγορίες μηχανισμών είναι: (i) το μηχανο-ηλεκτροχημικό μοντέλο, (ii) το μοντέλο σχισμού στρώματος διάβρωσης, (iii) το μοντέλο ευθραυστοποίησης και το (iv) μοντέλο προσρόφησης. Τα περιβάλλοντα όπου ευνοείται ο συγκεκριμένος τύπος διάβρωσης χαρακτηρίζονται από κάποιο από τους ακόλουθους παράγοντες: υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων, υψηλές θερμοκρασίες, παρουσία οξυγόνου και $\text{pH} > 2$ και λαμβάνει χώρα σε περιοχές δυναμικού όπου υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ δραστηρότητας και παθητικότητας του μετάλλου. Γενικά, τα πιο πιθανά σημεία για την έναρξη των ρωγμών είναι οι ασυνέχειες της μεταλλικής επιφάνειας, οι προϋπάρχοντες βελονισμοί και τα περατωτικά όρια των κόκκων (ως μετεξέλιξη περικρυσταλλικής διάβρωσης). Όλα τα μέταλλα και κράματα μπορούν να υποστούν SCC, αν βρεθούν σε κατάλληλες συνθήκες, αλλά καθαρός χαλκός και ο καθαρός σίδηρος έχει διαπιστωθεί ότι είναι ιδιαίτερα ευάλωτα μέταλλα [2, 16].

❖ Βασικοί Μηχανισμοί Διάβρωσης με Βελονισμούς

Αναλόγως με τα χημικά χαρακτηριστικά του συστήματος η εμφάνιση βελονισμών σε υγρά μέσα που περιέχουν έντονα διαβρωτικά ανιόντα προηγείται ή ακολουθεί τη ρήξη του παθητικού στρώματος και μπορεί να εξελιχθεί με διαφορετικούς τρόπους. Στις περιπτώσεις όπου το δυναμικό έναρξης βελονισμών είναι υψηλότερα ή εντός της περιοχής παθητικοποίησης ενός μετάλλου η κράματος η εμφάνιση των βελονισμών δύναται να ακολουθεί έναν εκ των τριών παρακάτω μηχανισμών:

- *Μηχανισμός Διείσδυσης (Penetration Mechanism)* // Η εν λόγω θεωρία υποθέτει τη μεταφορά επιθετικών ανιόντων από τον ηλεκτρολύτη προς τη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου, διαμέσου του παθητικού στρώματος, όπου προκαλούν το σχηματισμό βελονισμών. Υπάρχουν ενδείξεις πως η υψηλή συγκέντρωση ατελειών και η ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου εντός ενός παθητικού στρώματος με διαταραγμένη δομή προκαλεί αυτή τη ροή. Ο μηχανισμός αυτός έχει βασιστεί στο μοντέλο των σημειακών πλεγματικών ατελειών (PDM II) που έχει προταθεί από τον Macdonald και τους συνεργάτες του για να περιγράψει την παθητικοποίηση των μετάλλων και τον μηχανισμό κατάρρευσης του παθητικού στρώματος (βλέπε παράγραφο 1.2.4), το οποίο μπορεί να υποδείξει τα δύο πιο πιθανά σενάρια εξέλιξης. Αυτά είναι: (i) η καταλυόμενη από ανιόντα παραγωγή πλεγματικών κενών κατιόντων στη διεπιφάνεια στρώματος φραγμού/διαβρωτικού μέσου και η διείσδυση των ανιόντων μέσα στο στρώμα και (ii) η παραγωγή ζευγών πλεγματικών κενών μεταλλοκατιόντων/οξυγόνου μέσω αντίδρασης τύπου ζεύγους-Schottky και η συνακόλουθη αντίδραση των πλεγματικών κενών οξυγόνου με άλλα διαβρωτικά ανιόντα. Και οι δύο παραπάνω περιπτώσεις είναι αυτοκαταλυόμενες διαδικασίες που καταλήγουν στη συγκέντρωση και συνένωση πλεγματικών κενών που οδηγούν σταδιακά σε τοπική αποκόλληση του στρώματος οξειδίου, ρήξη του και πυρήνωση βελονισμού απ' όπου εκκινεί η μεταλλική διάλυση.
- *Μηχανισμός Ρήξης Επιστρώματος (Film Breaking Mechanism)*//Ο συγκεκριμένος μηχανισμός υποβοηθείται από την ύπαρξη σχισμών εντός του παθητικού στρώματος που μπορούν να προκληθούν σε συνθήκες μη σταθερής κατάστασης. Εν προκειμένω, οιξαφνικές μεταβολές δυναμικού προκαλούν τάσειςκαι σημειακές ατέλειες και οδηγούν στη ρήξη του παθητικού στρώματοςκαι τη δημιουργία διόδου στον υγρό ηλεκτρολύτη. Παρουσία επιθετικών ανιόντων στον ηλεκτρολύτη παρεμποδίζεται η επαναπαθητικοποίηση και αυξάνεται ο ρυθμός πυρήνωσης (nucleation) των νέων βελονισμών
- *Μηχανισμός Προσρόφησης (Adsorption Mechanism)* //Συνδέεται με την κατά τόπους προσρόφηση διαβρωτικών ανιόντων στην εξωτερική επιφάνεια του στρώματος διάβρωσης και τη συμμετοχή τους στο σχηματισμό συμπλόκων που τελικά οδηγούν στη λέπτυνση του παθητικού στρώματος και σε τοπική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος εντός του βελονισμού.

[18]

Οι παράμετροι που μπορούν να προκαλέσουν ή να ενισχύσουν τη δημιουργία τοπικών γαλβανικών επηρεάσουν και συνεπώς να επηρεάσουν το ολικό δυναμικό διάβρωσης μίας μεταλλικής επιφάνειας είναι οι εξής:

- Προσμίξεις λιγότερο ευγενών (πιο ηλεκτραρνητικών) μεταλλικών στοιχείων
- Προσμίξεις πιο ευγενών ή πιο παθητικών (πιο ηλεκτροθετικών) μεταλλικών στοιχείων ή μη μεταλλικές προσμίξεις
- Γεωμετρικές ατέλειες μεταλλικής επιφάνειας επιφάνειας
- Ενδοκρυσταλλικές αταξίες δομής μετάλλου
- Διαφορικός αερισμός περιοχών της μεταλλικής επιφάνειας
- Ποσοστό διαβροχής της επιφάνειας από ηλεκτρολύτη (διαβρωτικοί παράγοντες ή προϊόντα διάβρωσης διαλυτοποιημένα σε υγρασία)

[16]

❖ Διαβρωτικά Μέσα (Corrosion Context) και αντίστοιχοι τύποι διάβρωσης

Έχοντας ως βάση τους κυριότερους μηχανισμούς ηλεκτροχημικής προσβολής – οι οποίοι επηρεάζονται από τη μικροδομή του μετάλλου και το μικρο-περιβάλλον στη διεπιφάνεια μετάλλου/ διαβρωτικού μέσου είναι χρήσιμη η κατηγοριοποίηση κάποιων γενικών τύπων διάβρωσης με βάση το είδος του διαβρωτικού μέσου. Φυσικά, σε ένα δεδομένο διαβρωτικό μέσο μπορούν να εμφανιστούν διαφορετικές μορφές ηλεκτροχημικής προσβολής. Ωστόσο, κατά τη μακροσκοπική εξέταση ενός συστήματος διάβρωσης είναι χρήσιμο να έχει κανείς κατά νου τα γενικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος διάβρωσης – δηλαδή την ποσότητα του υγρού ηλεκτρολύτη και τις παραμέτρους που επηρεάζουν την έναρξη και την εξέλιξη της ηλεκτροχημικής προσβολής - και τις διαδικασίες διάλυσης/ απομάκρυνσης ή χημικής μετατροπής των προϊόντων διάβρωσης στις διαβρωμένες επιφάνειες.

Παρακάτω, αναφέρονται ενδεικτικά συνήθη περιβάλλοντα.

Ατμοσφαιρική Διάβρωση (Atmospheric Corrosion)

Ο ατμοσφαιρικός αέρας τόσο σε εξωτερικούς όσο και σε εσωτερικούς χώρους, ανάλογα με τη γεωγραφική θέση (αστικές, αγροτικές, παραθαλάσσιες, βιομηχανικές περιοχές) περιέχει μία σειρά ρυπαντών υπό μορφή αερίων (όζον, CO₂, NO, NO_x, SO_x), ατμών (υγρασία, ανόργανα οξέα, αμμωνία, πτητικές οργανικές ενώσεις) και αερομεταφερόμενων στερεών μικροσωματιδίων (μικροσωματίδια σκόνης ανόργανων ενώσεων, αιθάλη κ.ά). Όλες οι παραπάνω ουσίες δημιουργούν ειδικές συνθήκες – ηπιότερης ή πολύ έντονης - ηλεκτροχημικής προσβολής και καθορίζουν το ρυθμό διάβρωσης. Επιπλέον οι διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία, τα επίπεδα σχετικής υγρασίας (% RH), ο χρόνος διαβροχής των επιφανειών λόγω συμπύκνωσης υγρασίας και βροχοπτώσεων (time of wetness -TOW) επηρεάζουν εξίσου το ρυθμό διάβρωσης των μετάλλων.

Οι αέριοι ρύποι διαλυτοποιούνται μέσα στα σταγονίδια υγρασίας ή στο λεπτό επιφανειακό φιλμ υγρασίας παράγοντας υπερσυμπυκνωμένους ηλεκτρολύτες με πολύ όξινο ή αλκαλικό pH. Σε παραθαλάσσιο περιβάλλον ο ηλεκτρολύτης είναι εμπλουτισμένος με χλωριόντα και οδηγεί στη δημιουργία βελονισμών. Η καθίζηση στερεών μικρο-σωματιδίων (χημικά δραστικών ή μη) πάνω στις επιφάνειες οδηγεί στο σχηματισμό τοπικών γαλβανικών κελιών ή κελιών διαφορικού αερισμού είτε ευθύνεται για την προσρόφιση αερίων. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η έκπλυση (ή μη) των μεταλλικών επιφανειών. Η βροχόπτωση διευκολύνει την έκπλυση ρύπων και την απομάκρυνση των ευδιάλυτων προϊόντων διάβρωσης από μέταλλα εκτεθειμένα σε εξωτερικούς χώρους, γεγονός που συνήθως οδηγεί σε μείωση του ρυθμού διάβρωσης [16, 19, 20]

Διάβρωση στο Έδαφος (Soil Corrosion)

Η διάβρωση στο χώμα αποτελεί μία εξαιρετικά σύνθετη και πολυπαραμετρική διεργασία, που επηρεάζεται από το μεταλλικό υλικό, τη γεωγραφική τοποθεσία και τις κλιματολογικές συνθήκες, τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του χώματος, τη βλάστηση και τους μικροοργανισμούς, τη χρήση της γης και την παροχή οξυγόνου και νερού. Πιο συγκεκριμένα, οι μεταβλητές που καθορίζουν τη διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος ως προς τα μέταλλα είναι: ο τύπος εδάφους (οικογένεια πετρωμάτων, σύσταση, κοκκομετρία), ο βαθμός αερισμού του χώματος, τα επίπεδα υγρασίας και η συχνότητα έκπλυσης από καιρικά φαινόμενα ή/και τον υδροφόρο ορίζοντα, το pH, η παρουσία οργανικής ύλης και μικροοργανισμών και φυσικά η συγκέντρωση μίας σειράς υδατοδιαλυτών ανόργανων αλάτων και αερίων. Τα χημικά αυτά είδη εμπλουτίζουν τον διαβρεγμένο στερεό ηλεκτρολύτη με πλήθος ιόντων όπως χλωριόντα, θειικά, ανθρακικά, φωσφορικά, νιτρικά ιόντα που εκτός από τη χημική τους δράση έχουν άμεση σχέση και με την ιοντική αγωγιμότητα του εδάφους και συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [16, 20, 21].

Διάβρωση στο Νερό

Μία γενική κατηγοριοποίηση των υδάτινων συστημάτων στα οποία μπορεί να είναι εμβαπτισμένο ένα μεταλλικό υλικό είναι τα φυσικά νερά (γλυκό νερό, θαλασσίνο νερό), πόσιμο νερό (δίκτυα ύδρευσης), απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό. Σε αυτά τα περιβάλλοντα σημαντικές παράμετροι είναι η συγκέντρωση χλωριόντων και διαλυμένων αλάτων (όπως τα ανθρακικά και τα θειικά), η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου, το pH και η ιοντική αγωγιμότητα, η παρουσία βακτηρίων και άλλων μικροοργανισμών και οργανικής ύλης, η θερμοκρασία, τα ρεολογικά χαρακτηριστικά (στάσιμο νερό, ομαλή ή τυρβώδης ροή). Το pH στα φυσικά νερά κυμαίνεται μεταξύ 4.5 και 8.5. Η αλατότητα του θαλασσινού νερού είναι κοντά στο 3% w/v στους ωκεανούς και σε θάλασσες όπως η Μεσόγειος φτάνει το 3.5% w/v. Η πιο σημαντική παράμετρος όμως στα υδατικά συστήματα είναι η παροχή οξυγόνου, καθώς έχει έντονη καθοδική αποπολωτική δράση και επιπροσθέτως εμπλέκεται και με τη μικροβιακή δραστηριότητα σε αρκετές περιπτώσεις. Η αύξηση της θερμοκρασίας και της ταχύτητας συνήθως οδηγεί στην αύξηση του συνολικού ρυθμού διάβρωσης, καθώς η διάχυση οξυγόνου τροφοδοτεί τις καθοδικές δράσεις (οι οποίες στην πλειονότητα των περιπτώσεων Από όλα τα παραπάνω, ίσως τα πιο μελετημένα συστήματα – λόγω του κόστους από τη διάβρωση μεταλλικών κατασκευών ή δικτύων - είναι αυτά της θαλάσσιας διάβρωσης (*Marine Corrosion*). Η διάβρωση σωληνώσεων πόσιμου νερού και εγκαταστάσεων ύδρευσης αποτελεί επίσης ένα σημαντικό πεδίο έρευνας [20].

1.2.4 Μέθοδοι Προσδιορισμού Ρυθμού Διάβρωσης

Όπως επισημαίνεται και από τη συστηματική εξέταση των βασικών μηχανισμών διάβρωσης από τον Θ. Σκουλικίδη [16] ο γενικός ηλεκτροχημικός μηχανισμός κατά Wagner αντιμετωπίζει κάθε μέταλλο ή κράμα εντός του διαβρωτικού του περιβάλλοντος ως ένα βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο –όπου το μέταλλο είναι ο αρνητικός πόλος και το διαβρωτικό περιβάλλον ο θετικός-, όπου οι επιμέρους δράσεις οξειδωσης και αναγωγής λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Οι οξειδοαναγωγικές δράσεις προωθούνται από την κατευθυνόμενη κίνηση ιόντων και ηλεκτρονίων διαμέσου ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματος. Ως εκ τούτου, ο Νόμος του Faraday που περιγράφει την ηλεκτρόλυση (λειτουργία ηλεκτρολυτικού κελιού), μπορεί να περιγράψει και το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής διάβρωσης (λειτουργία γαλβανικού στοιχείου):

$$\Delta m = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot S \cdot M_r}{z \cdot F} \quad (52)$$

Η πυκνότητα ρεύματος και το ειδικό βάρος δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$i_{corr} = \frac{Q}{S \cdot t} \quad (53)$$

$$\rho = \frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta L} \quad (54)$$

όπου

Δm : μάζα διαλυμένου μετάλλου (ή παραχθέντος οξειδίου)– g

i : ένταση πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης – A/ cm²

t : χρόνος – s ή h ή day ή year

S : επιφάνεια ηλεκτροδίου -cm² ή m²

M_r : μοριακή μάζα μετάλλου (ή οξειδίου του)

z : αριθμός ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων ανά ιόν

F : σταθερά Faraday (= 96500 Coulomb/ γραμμοϊσοδύναμο)

Q: ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται -Coulomb

ΔV : όγκος διαλυμένου μετάλλου- cm^3

ρ : ειδικό βάρος - g/cm^3

ΔL :απώλεια πάχους μετάλλου -cm ή mm ή μm

Από την κινητική μελέτη των φαινομένων ηλεκτροχημικής διάβρωσης απορρέουν και οι μέθοδοι υπολογισμού του ρυθμού. Υπάρχουν αρκετοί διαφορετικοί -άμεσοι ή έμμεσοι τρόποι- πειραματικού προσδιορισμού του ρυθμού διάβρωσης όπως:

- η βαρυμετρική μέθοδος απώλειας μάζας μεταλλικών επιφανειών
- η μέτρηση απώλειας μάζας με τη χρήση μικρο-ζυγού χαλαζία,
- η μέτρηση μεταβολής ηλεκτρικής αντίστασης στερεής φάσης με ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα
- ο ποσοτικός προσδιορισμός διαλυμένων μεταλλοκατιόντων στο διάλυμα με μεθόδους όπως η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (AESE)
- μία σειρά ηλεκτροχημικών τεχνικών (Tafel, LPR, EIS κ.ά.)

Από τις παραπάνω, όλες οι μέθοδοι που βασίζονται στη μέτρηση απώλειας μάζας μεταλλικών δοκιμίων ή διαλυμένων ιόντων στον ηλεκτρολύτη απαιτούν τη λήψη μετρήσεων σε πολλούς χρόνους και στην προσαρμογή εξισώσεων συναρτήσεως του χρόνου ή την παραγωγή των σειρών δεδομένων ως προς την χρονική διάρκεια της έκθεσης. Βεβαίως αυτές οι μέθοδοι, αν και πειραματικά χρονοβόρες, έχουν πολύ μεγαλύτερη αξιοπιστία. Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές - αν εκτελεστούν σωστά- δίνουν τη δυνατότητα με μία μοναδική μέτρηση να μετρηθεί ή να υπολογιστεί το ρεύμα διάβρωσης και μέσω του Νόμου Faraday να προκύψει ο ρυθμός διάβρωσης [22, 23].

Πειραματικός Υπολογισμός Ρυθμού Διάβρωσης

Όλες οι παρακάτω μέθοδοι έχουν εφαρμογή σε περιπτώσεις ομοιόμορφης ηλεκτροχημικής διάβρωσης και να δώσουν μία ποσοτική εκτίμηση του ανηγμένου ετήσιου ρυθμού διάβρωσης.

Δοκιμή Tafel – Επιταχυνόμενη Γραμμική Πόλωση

Η πιο διαδεδομένη τεχνική για τον πειραματικό προσδιορισμό της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} είναι η δοκιμή Tafel. Είναι μία ανοδική γραμμική ποτενσιοδυναμική σάρωση σε μία περιοχή δυναμικού περί τα 250mV εκατέρωθεν του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, η οποία προκαλεί την επιταχυνόμενη οξειδωση του μετάλλου. Η γενική πειραματική καμπύλη και ο τρόπος προσδιορισμού του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) και της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2 (§ 2.3.1). Επιπλέον, από τις κλίσεις των δύο εφαιπτόμενων ευθειών (Tafel slopes)προκύπτουν οι πειραματικές παράμετροι β_a και β_c , οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της σταθεράς Stern-Geary:

$$B = \frac{(b_a \cdot b_c)}{2.3 (b_a + b_c)} \quad (55)$$

Η σταθερά B (mV) αποτελεί ένα μέτρο της διαβρωτικότητας του υγρού ή στερεού ηλεκτρολύτη. Μεγαλύτερες τιμές B συνεπάγονται πιο διαβρωτικές συνθήκες [22].

Ηλεκτροχημικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του στιγμιαίου ρυθμού διάβρωσης

Άλλες τεχνικές σάρωσης δυναμικού η συχνοτήτων όπως η γραμμική αντίσταση πόλωσης (LPR), η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS), η ανάλυση ηλεκτροχημικού θορύβου (electrochemical noise analysis) κ.ά., χωρίς να διαταράξουν τη φυσικοχημική κατάσταση του μετάλλου και χωρίς να

προκαλέσουν εκβιασμένη διάβρωση δίνουν τη δυνατότητα μέτρησης της τιμής αντίστασης πόλωσης R_p και κατ' επέκταση – όπως θα καταδειχτεί παρακάτω- του υπολογισμού της τιμής i_{corr} τη στιγμή της μέτρησης [22].

Παχυμετρική Μέθοδος- Μετρήσεις Πάχους Οξειδίου

Ο παχυμετρικός προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης προϋποθέτει την ομοιόμορφη διάβρωση μετάλλων και κραμάτων. Έχει εφαρμογή σε μακροχρόνια πειράματα ατμοσφαιρικής έκθεσης ή εμβάπτισης σε διάλυμα σε κανονικές θερμοκρασίες, διαδικασίες ανοδίωσης επιφανειών, ή πειράματα ξηρής διάβρωσης σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Στη βιβλιογραφία συναντάται μία γκάμα κινητικών εξισώσεων που έχουν προταθεί κατά καιρούς για την περιγραφή της ανάπτυξης οξειδίων που διαφέρουν ανάλογα με το μεταλλικό υπόστρωμα, τις συνθήκες έκθεσης (θερμοκρασία, πίεση, διαβρωτικό μέσο), και το στάδιο ανάπτυξης του αποτιθέμενου οξειδίου (δηλαδή το πάχος). Είναι σαφές ότι καθένα από τα μοντέλα έχει καλύτερη προσαρμογή σε κάποια συστήματα υψηλών θερμοκρασιών ή ενδιάμεσων θερμοκρασιών (χημικά ή ηλεκτροχημικά) και για το λόγο αυτό οι παραδοχές τους και οι προβλεπόμενες οριακές συνθήκες διαφοροποιούνται σημαντικά ανά περίπτωση. Φυσικά, αναλόγως με τις ηλεκτρικές ιδιότητες του σχηματιζόμενου οξειδίου ο ρυθμός αύξησης του πάχους του μπορεί να ελέγχεται είτε από τη διάχυση των ηλεκτρονίων (σε περιπτώσεις ημιαγωγών), είτε από τη διάχυση ιόντων (σε περιπτώσεις μονωτών) [15, 24, 25].

Ο Σκουλικίδης, αποδελτιώνοντας τα επιστημονικά δεδομένα της εποχής του και σε συνδυασμό με την τροφοδότηση και ανάλυση πλήθους πειραματικών δεδομένων προερχόμενων από πραγματικά συστήματα διάβρωσης εργαστηριακής έως βιομηχανικής κλίμακας, περιέγραψε το πεδίο εφαρμογής ορισμένων γενικών μαθηματικών εξισώσεων-με φυσική σημασία- που μπορούν να προσαρμοστούν σε σειρές πειραματικών δεδομένων από συστήματα διάβρωσης με σκοπό την κινητική διερεύνηση των φαινομένων. Καλύπτουν όλες τις περιπτώσεις ομοιόμορφης διάβρωσης (αυθόρμητης είτε εκβιασμένης με επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος, με χημικά μέσα ή με υψηλές θερμοκρασίες) που οδηγούν στο σχηματισμό στρώματος διάβρωσης και γενικά στα φαινόμενα αυθόρμητης διάβρωσης σε συνθήκες μηδενικής έως πολύ υψηλής υγρασίας και χαμηλής θερμοκρασίας. Ανάλογα με το στάδιο της ηλεκτροχημικής διάβρωσης και τα χαρακτηριστικά της ανάπτυξης των προϊόντων διάβρωσης διέκρινε τις εξής περιπτώσεις:

Περίπτωση Ομοιόμορφης διάβρωσης (Αρχικό στάδιο, πάχος οξειδίου $\leq 1000 \text{ \AA}$):

$$L = (K \cdot t)^{1/3} \quad (56)$$

Παραβολή Εξάνθησης (2^ο στάδιο/μικρή συνοχή μεταλλικού πυρήνα λόγω διάβρωσης) σύμφωνα με N. Faraday και την εξίσωση (15):

$$L = (K \cdot t)^{1/2} \quad (57)$$

Περιπτώσεις που δεν παρατηρείται έντονη απώλεια συνοχής:

$$L = K \cdot t \quad (58)$$

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τον συντελεστή k των δράσεων – και συνεπώς την ταχύτητα του φαινομένου- είναι:

- το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr})
- η θερμοκρασία (συσχέτιση κατά Arrhenius)
- η συγκέντρωση και η πίεση του οξυγόνου
- η ιοντική αγωγιμότητα του διαβρωτικού μέσου
- οι αριθμοί μεταφοράς των ιόντων και των ηλεκτρονίων που κινούνται διαμέσου του στρώματος διάβρωσης

- ο αριθμός οξειδωσης του μετάλλου (δηλαδή το σθένος των μεταλλοκατιόντων)
- ο μοριακός όγκος και η ειδική αγωγιμότητα των προϊόντων διάβρωσης
- ο αριθμός και η ένταση των αταξιών δομής (ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος)

[16]

Κάνοντας μία ευρύτερη επισκόπηση των πιο σημαντικών μοντέλων ανάπτυξης οξειδίων που έχουν προταθεί από επιστήμονες από τη δεκαετία του 1930 έως σήμερα, αξίζει να αναφερθούν συνοπτικά ορισμένα στοιχεία που βοηθούν στην κατανόηση των διαδικασιών που εν δυνάμει μπορούν να ελέγχουν το ρυθμό των δράσεων διάβρωσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ή σε συνθήκες πλήρους εμβάπτισης σε υγρά μέσα.

Η ερευνητική δουλειά του Wagner πάνω στην ανάπτυξη παχέων στρωμάτων παθητικών οξειδίων ($L > 1 \mu\text{m}$) [26], εισήγαγε για πρώτη φορά την χρήση παραβολικών εξισώσεων για την περιγραφή της ανάπτυξης στρώματος οξειδίου σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών. Η υπόθεση στην οποία βασίστηκε το μοντέλο του είναι πως η οξειδωση προωθείται από την διάχυση φορτισμένων σωματιδίων σύμφωνα με την εξίσωση:

$$L = (K \cdot t)^{1/2} \quad (59) \text{ Μοντέλο Wagner}$$

όπου L: το πάχος οξειδίου, K: η παραβολική σταθερά ρυθμού και t: ο χρόνος

Όλες οι παραβολικές κινητικές εξισώσεις που ακολούθησαν από άλλους ερευνητές έχουν προκύψει από το Νόμο του Fick για τη διάχυση μη φορτισμένων σωματιδίων. Τα μοντέλα των Cabrera -Mott, και Mott-Fehlner), αφορούν στην ανάπτυξη λεπτών στρωμάτων διάβρωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες που ακολουθεί μία λογαριθμική ανάπτυξη. Το μοντέλο Cabrera -Mott, θεωρεί πως η ανάπτυξη του στρώματος διάβρωσης προωθείται από την όδευση παρένθετων κατιόντων και ότι το ελέγχον στάδιο του μηχανισμού είναι η εισχώρηση μεταλλοκατιόντων στη μέταλλο/ηλεκτρολύτη. Υπό ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο η επίλυσή του οδηγεί στην εξίσωση:

$$\frac{1}{L} = a - (b \cdot \ln t) \quad (60) \text{ Cabrera - Mott}$$

όπου ως a και b ορίζονται σταθερές που σχετίζονται με το ηλεκτρικό πεδίο.

Το εν λόγω μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί και σε περιπτώσεις σχηματισμού οξειδίων μεγαλύτερου πάχους υπό ηλεκτρικό πεδίο μικρότερης ισχύος και η επίλυσή του οδηγεί σε εξίσωση παραβολικής μορφής.

Σύμφωνα με το μοντέλο Mott-Fehlner, ο μηχανισμός ανάπτυξης του στρώματος διάβρωσης είναι η όδευση των παρένθετων ανιόντων (interstitial anions) και η διαδικασία ελέγχεται από τη μεταφορά ανιόντων στη διεπιφάνεια μετάλλου/ οξειδίου [24, 25]:

$$L = c \cdot \ln[1 + (d \cdot t)] \quad (61) \text{ Μοντέλο Mott - Fehlner}$$

όπου c και d σταθερές του ρυθμού ανάπτυξης που εξαρτώνται από τη δομή του οξειδίου.

Ο Fromhold [26] διαπίστωσε πειραματικά ότι το επιφανειακό φορτίο που δημιουργείται εξαιτίας της κίνησης δύο χημικών ειδών ενισχύει τη σταθερά της παραβολικής ανάπτυξη του στρώματος διάβρωσης, ενώ αντίθετα το χωρικό φορτίο οδηγεί σε αποκλίσεις από τον παραβολικό νόμο. Υποθέτοντας ίσα ιοντικά και ηλεκτρονιακά ρεύματα διάχυσης και θεωρώντας η επιφανειακή φόρτιση συνάρτηση του πάχους οξειδίου, προχώρησε στην επίλυση του παραβολικού νόμου με διαφορετικές οριακές συνθήκες και με συζευγμένες εξισώσεις διάχυσης [15]. Το μοντέλο Fromhold θεωρεί ως ελέγχον στάδιο τη μεταφορά των χημικών ειδών χαμηλής κινητικότητας, προβλέπει διαφοροποίηση της σταθεράς ρυθμού από τον παραβολικό νόμο αλλά παραμένει παραβολικής μορφής και μπορεί -υπό προϋποθέσεις- να περιγράψει την ανάπτυξη συνεκτικών οξειδίων σε

περιπτώσεις όπου η κινητικότητα των χημικών ειδών εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση [15, 28].

Τα πιο γνωστά μοντέλα ανάπτυξης στρωμάτων διάβρωσης που έχουν προκύψει τις τελευταίες δεκαετίες από τη μελέτη συστημάτων υγρής ηλεκτροχημείας είναι το Μοντέλο Σημειακών Ατελειών (Point Defect Model) της ερευνητικής ομάδας του D.D. Macdonald και το Μοντέλο Γενικευμένης Ανάπτυξης (Generalized Growth Model) [24, 25], τα οποία έχουν ισχύ σε συνθήκες ανάπτυξης σταθερής και μη σταθερής κατάστασης, αντίστοιχα.

Το μοντέλο σημειακών ατελειών (PDM) θεωρεί ότι η ανάπτυξη του στρώματος διάβρωσης προωθείται από την όδευση πλεγματοκινικών κενών ανιόντων. Η διαδικασία ελέγχεται χωρικά από τη μεταφορά των πλεγματοκινικών κενών οξυγόνου διαμέσου του στρώματος σύμφωνα με τη σχέση

$$L = \frac{1}{2K} \cdot [\ln(2K \cdot a \cdot (b - 1)) + lnt] \quad (62)$$

και επιφανειακά από την εισχώρηση πλεγματοκινικών κενών ανιόντων όπως προκύπτει από την εξίσωση

$$L = L_{t=0} + \frac{1}{b} \ln[1 + (a \cdot b)t \cdot e^{-(b \cdot L_{t=0})}] \quad (63)$$

όπου ως $L_{t=0}$ ορίζεται το αρχικό πάχος του στρώματος διάβρωσης και ως K , a και b σταθερές.

Με τις εξισώσεις του μπορεί να περιγραφεί η ανοδική διάλυση του μετάλλου και η διάλυση του οξειδίου. Εκτενέστερη αναφορά στη θεμελίωση και στα στάδια εξέλιξης, διόρθωσης και προσαρμογής του συγκεκριμένου μοντέλου σε διάφορα συστήματα ηλεκτροχημικής διάβρωσης γίνεται στην παράγραφο 1.2.4, όπου περιγράφεται η θεωρία της παθητικοποίησης μετάλλων.

Τέλος, το μοντέλο γενικευμένης ανάπτυξης υποθέτει ότι η δημιουργία του στρώματος διάβρωσης λαμβάνει χώρα μέσω της όδευσης ηλεκτρικά φορτισμένων χημικών ειδών. Το πεδίο εφαρμογής αυτής της θεωρίας περιλαμβάνει την κινητική ανάπτυξης ηλεκτροχημικού φιλμ σε δυναμικές συνθήκες που δεν εμπίπτουν στις παραδοχές των μοντέλων που προαναφέρθηκαν. Η μαθηματική επίλυση λαμβάνει υπόψη τόσο τα φαινόμενα επιτάξισης στη διεπιφάνεια μεταλλικού υποστρώματος/στρώματος διάβρωσης και την αντίστοιχη πτώση τάσης που προκαλείται, καθώς και την εξάρτηση της πτώσης τάσης στη διεπιφάνεια στρώματος διάβρωσης/ηλεκτρολύτη από το χρόνο και τις χημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη. Οι δράσεις μεταφοράς ελέγχονται από την κίνηση παρένθετων ιόντων και πλεγματοκινικών κενών διαμέσου του στρώματος από την παραβολική εξίσωση:

$$L = [(P + Q) \cdot t]^{1/2} \quad (64)$$

και οι διεπιφανειακές δράσεις από την εισχώρηση κατιόντων στη διεπιφάνεια μετάλλου/στρώματος οξειδίου σύμφωνα με τη γραμμική σχέση:

$$L = A' \cdot C_m^M \cdot t \quad (65)$$

Όπου C_m^M η συγκέντρωση του στοιχείου M στο κράμα m και A' , P , Q σταθερές που σχετίζονται με το εξεταζόμενο διάλυμα [24, 25].

Βαρυμετρική Μέθοδος- Μετρήσεις Απώλειας Μάζας Μετάλλου

Η πειραματική μέτρηση της απώλειας μάζας ανά μονάδα επιφάνειας μετάλλου συναρτήσει του χρόνου αποτελεί την πιο διαδεδομένη και αξιόπιστη μέθοδο για την ποσοτική εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης και

χρησιμοποιείται σε μία πρότυπων δοκιμών διάβρωσης (ατμοσφαιρικής έκθεσης, επιταχυνόμενης διάβρωσης σε θάλαμο αλατονέφωσης ή κύκλους διάβρωσης. Μετά από διάφορους χρόνους έκθεσης, τα προϊόντα διάβρωσης απομακρύνονται με χημικό τρόπο. Η διαδικασία χημικού καθαρισμού επιλέγεται με βάση τη χημική σύσταση του μετάλλου. Όταν η αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης είναι πλήρης χωρίς να προκαλείται περαιτέρω διάλυση υγιούς μετάλλου, τότε η μέθοδος αυτή προσφέρει την μεγαλύτερη πειραματική ακρίβεια και σε αντίθεση με όλες τις προηγούμενες μεθόδους μπορεί να έχει ευρύτερο πεδίο εφαρμογής. Είναι πολύ συνηθισμένη η καταγραφή καμπυλών απώλειας μάζας και σε πειράματα διάβρωσης με βελονισμούς σε συνδυασμό με χρήση οπτικών προτύπων και μικροσκοπίας για την ποιοτική και ποσοτική παρακολούθηση της εξέλιξης του πλήθους, του μεγέθους και της μορφολογίας των βελονισμών. Δεν μπορεί όμως να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις όπου η διάβρωση είναι εξαιρετικά επιλεκτική όπως για παράδειγμα η περίπτωση της περικρυσταλλικής διάβρωσης ή σε περιπτώσεις πολύ βαθέων βελονισμών, όπου είναι αδύνατη η απομάκρυνση όλων των προϊόντων διάβρωσης από τα προσβεβλημένα μέταλλα. Επιπλέον σε αυτούς τους τύπους ηλεκτροχημικής προσβολής ο ρυθμός απώλειας μετάλλου δεν θεωρείται αντιπροσωπευτικός για την τελική αστοχία του υλικού, η οποία συνήθως επέρχεται νωρίτερα από το αναμενόμενο και είναι μηχανικής φύσεως.

Σε κάθε περίπτωση απαιτείται σχολαστική προετοιμασία των μεταλλικών επιφανειών πριν την έκθεση, ορθός σχεδιασμός των πειραματικών χρόνων, ακριβείς μετρήσεις διαστάσεων και της μάζας των δοκιμίων και σωστός χειρισμός των χημικών μεθόδων καθαρισμού [15, 22].

Εκφράσεις του Ρυθμού Διάβρωσης

Οι παρακάτω σχέσεις διευκολύνουν την πολλαπλή έκφραση του ρυθμού διάβρωσης, διευκολύνοντας τη μετατροπή των εκφράσεων αυτών μεταξύ τους:

$$w = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} = \left(\frac{0.112 \cdot z}{M_r} \right) \cdot i_{corr} \quad (66)$$

$$u = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \left(\frac{0.306 \cdot z \cdot \rho}{M_r} \right) \cdot i_{corr} \quad (67)$$

όπου

w: μάζα διαλυμένου μετάλλου Δm (ή παραχθέντος οξειδίου) ανά μονάδα επιφάνειας ανά ημέρα $-g/(m^2 \cdot day)$

u: απώλεια πάχους μετάλλου ΔL (ή πάχος στρώματος διάβρωσης) ανά μονάδα επιφάνειας $-mm/year$

i_{corr} : πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης $-mA/cm^2$

S: επιφάνεια ηλεκτροδίου $-cm^2$

M_r : μοριακή μάζα μετάλλου

z: αριθμός ανταλασσομένων ηλεκτρονίων ανά ιόν

ρ : ειδικό βάρος $-g/cm^3$

[21, 23]

Η εξίσωση (67) χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης μετάλλων και κραμάτων, αξιοποιώντας τις τιμές i_{corr} που προκύπτουν από μετρήσεις γραμμικής πόλωσης σε ηλεκτροχημικό κελί. Για το σκοπό αυτό, συνήθως χρησιμοποιούνται τεχνικές όπως οι δοκιμές Tafel ή μετρήσεις αντίστασης γραμμικής πόλωσης (LPR).

Η εξίσωση (66) επιτρέπει την μετατροπή ηλεκτροχημικών δεδομένων σε μονάδες άμεσα συγκρίσιμες με αποτελέσματα βαρυμετρικών εργαστηριακών πειραμάτων. Αντιστρόφως πειραματικά δεδομένα τυπικών δοκιμών διάβρωσης, όπως οι βαρυμετρικές ή παχυμετρικές καμπύλες, μπορούν να μεταφραστούν στην αντίστοιχη τιμή ρεύματος διάβρωσης.

Οι πιο εύχρηστες μονάδες για την έκφραση του ρυθμού διάβρωσης είναι με βάση το ρυθμό διεΐσδυσης - $mm/year$ ή $milli-inch\ per\ year\ (mpy)$ - ή με βάση την απώλεια μάζας - $g/m^2 \cdot day$. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πίνακες μετατροπής των διαφόρων μονάδων ρυθμού διάβρωσης [23].

1.2.5 Παθητικοποίηση/ Σχηματισμός και διάλυση του παθητικού στρώματος – Γενική Θεωρία

Η παθητική συμπεριφορά των μεταλλικών επιφανειών έχει αναφερθεί ήδη από το 1790. Εντός των ορίων σταθερότητας της σταθερής κατάστασης ενός μετάλλου, σχηματίζεται το παθητικό στρώμα οξειδίων και η πυκνότητα ρεύματος διάλυσης είναι πολύ χαμηλή, σταθερή και ανεξάρτητη του επιβαλλόμενου δυναμικού. Το παθητικό στρώμα είναι σταθερό όσο το επίπεδο Fermi της μεταλλικής ανόδου – στην οποία επιβάλλεται ένα ανοδικό δυναμικό-είναι εντός του ενεργειακού διακένου μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους του στρώματος οξειδίου [12].

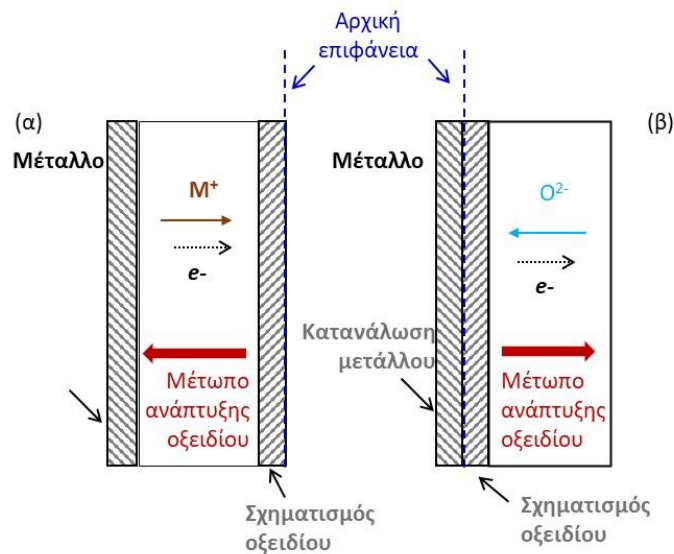
Σύμφωνα με τον πρωταρχικό ορισμό κατά Wagner [26], «στην παθητική κατάσταση η κατανάλωση ενός μετάλλου από χημικές ή ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε δεδομένο χρόνο είναι σημαντικά μικρότερη σε συνθήκες που αντιστοιχούν σε αντιδράσεις μεγαλύτερης συνάφειας συγκριτικά με συνθήκες που αντιστοιχούν σε μικρότερη συνάφεια». Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η μεταλλική επιφάνεια στην παθητική κατάσταση εμφανίζει βελτιωμένη αντίσταση στη διάβρωση ως αποτέλεσμα της παρεμπόδισης των ανοδικών δράσεων από το παθητικό στρώμα.

Ειδικά κατά τις τελευταίες δεκαετίες το φαινόμενο της παθητικοποίησης έχει απασχολήσει πολλούς επιστήμονες και αποτελεί το ερευνητικό αντικείμενο πλήθους πειραματικών ηλεκτροχημικών μελετών, θεωρητικών μοντέλων και υπολογιστικών φυσικοχημικών προσομοιώσεων. Οι δράσεις σχηματισμού και διάλυσης του παθητικού στρώματος σε συνθήκες σταθερής κατάστασης είναι κομβικής σημασίας στην κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης συνολικά. Η παθητικοποίηση ενός μετάλλου επιτυγχάνεται όταν υφίσταται φόρτιση και το δυναμικό του διατηρηθεί σταθερό εντός της περιοχής που παρατηρείται η παθητική του κατάσταση. Η έναρξη του φαινομένου λαμβάνει χώρα σε μία συγκεκριμένη τιμή δυναμικού, το δυναμικό παθητικοποίησης (E_p), οπότε και ξεκινά να σχηματίζεται ένα σταθερό στρώμα οξειδίου. Το παθητικό αυτό στρώμα μπορεί να έχει τη μορφή λεπτού συμπαγούς επιστρώματος πάχους λίγων νανόμετρων (nm), ενώ σε πολλά συστήματα μετάλλων και κραμάτων παρατηρείται παθητικό στρώμα με τυπική μορφή διπλοστοιβάδας ή ακόμη και με πολυστρωματική δομή. Στα παθητικά στρώματα δύο στοιβάδων (duplex passive layer) το εξωτερικό στρώμα περιέχει συνήθως ενώσεις υδροξειδίων και το εσωτερικό στρώμα είναι κάποιο οξείδιο. Από πειραματικές έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι το εσωτερικό οξείδιο είναι αυτό που συνήθως παρουσιάζει ιδιότητες φραγμού, ενώ το εξωτερικό στρώμα είναι πορώδες και δύναται να ανταλλάσσει ιόντα, να σχηματίζει σύμπλοκα ή να απορροφά ανιόντα από τον ηλεκτρολύτη [12, 18]. Το δυναμικό παθητικοποίησης, η δομή, το πάχος και οι ιδιότητες του παθητικού στρώματος επηρεάζονται σημαντικά από το pH του ηλεκτρολύτη. Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και διαβρωτικών ανιόντων και η θερμοκρασία αποτελούν επίσης παραμέτρους που επηρεάζουν όλα τα παραπάνω.

Κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξής τους τα στρώματα αποτελούνται από άμορφες ενώσεις. Όταν φτάσουν σε μεγαλύτερα πάχη είναι δυνατό να μετατραπούν σε κρυσταλλικά. Αναφορικά με τις ιδιότητες των παθητικών στρωμάτων, αυτά συμπεριφέρονται είτε ως μονωτές – όπως π.χ. τα οξείδια Al, Ta, Hf - είτε ως ημιαγωγοί. Ειδικότερα, τα παθητικά στρώματα σε μέταλλα όπως Fe, Ti, Sn, Zn, Nb, W είναι ημιαγωγοί τύπου-n (δότες ηλεκτρονίων σε μεγαλύτερη συγκέντρωση), ενώ σε Ni, Cu, Cr έχουν χαρακτηριστικά ημιαγωγών τύπου-p [12].

Οι δράσεις σχηματισμού και ανάπτυξης των στρωμάτων οξειδίων περιλαμβάνουν τη διάχυση ιόντων O^{2-} προς τη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου και μεταλλοκατιόντων προς τη διεπιφάνεια οξειδίου/διαλύματος. Οι ρυθμοί εξέλιξης των δύο αυτών δράσεων καθορίζουν τον μηχανισμό δημιουργίας, την κατεύθυνση ανάπτυξης και τη δομή του οξειδίου (Σχήμα 5). Το αποτέλεσμα της επικράτησης του μηχανισμού του Σχήματος 5(α) οδηγεί στο

σχηματισμό παθητικού στρώματος μετατροπής δικτύου (network modifiers), το οποίο χαρακτηρίζεται από κάποιο βαθμό ατελειών και στο οποίο μπορούν να ενσωματωθούν και άλλα ιόντα. Τα παθητικά στρώματα σχηματισμού δικτύου (network formers) τυπικά παράγονται σύμφωνα με τον μηχανισμό του Σχήματος 5(β) και ως εκ τούτου είναι συμπαγή, καθαρά οξειδία χωρίς άλλες προσμίξεις ιόντων.



Σχήμα 5: Οι δυο βασικοί μηχανισμοί δημιουργίας στρώματος προϊόντων διάβρωσης: (α) έλεγχος από διάχυση κατιόντων προς το διαβρωτικό μέσο και (β) έλεγχος από διάχυση ανιόντων προς το μέταλλο.

Είναι εύκολα αντιληπτό ότι δεν υπάρχει μία μοναδική θεωρία που μπορεί να περιγράψει όλα τα μέταλλα με τάσεις παθητικοποίησης σε όλα τα είδη ηλεκτρολυτών. Οι φυσικοχημικές και χημικές ιδιότητες του εκάστοτε ηλεκτροχημικού συστήματος. Οι δύο πιο δημοφιλείς θεωρίες της παθητικοποίησης είναι:

- η θεωρία του στρώματος οξειδίου (oxide film theory), σύμφωνα με την οποία η αντοχή στη διάβρωση αποδίδεται στο σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου. Το παθητικό στρώμα αρχικά είχε θεωρηθεί ότι είναι ένα πολύ λεπτό μονό στρώμα χωρίς πορώδες που παρεμποδίζει τη διέλευση ιόντων αλλά επιτρέπει τη ροή ηλεκτρονίων. Επομένως όλες οι οξειδοαναγωγικές δράσεις λαμβάνουν χώρα μόνο στην εξωτερική επιφάνειά του και διαλύεται αργά στον ηλεκτρολύτη.
- η θεωρία παθητικοποίησης μέσω προσρόφησης (adsorption theory of passivity) σύμφωνα με την οποία ο ρυθμός των ανοδικών δράσεων ανακόπτεται από τη χημική ρόφηση μορίων νερού [15].

Ο Sequeira [15] σε άρθρο ανασκόπησης παραθέτει τις πιο κομβικές έρευνες που διαμόρφωσαν τη σύγχρονη θεωρία της παθητικοποίησης και τα μοντέλα που έχουν προταθεί κατά καιρούς για να περιγράψουν την κινητική της ανάπτυξης του παθητικού στρώματος σε διάφορα συστήματα. Οι κινητικές εξισώσεις των μοντέλων ανάπτυξης στρωμάτων οξειδίων, όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 1.2.4, είναι λογαριθμικές, παραβολικές ή γραμμικές [25].

Το πιο σύγχρονο, καθολικής αποδοχής, αναλυτικό μοντέλο που θεμελιώθηκε για να περιγράψει την παθητική κατάσταση των μετάλλων σε συνήθη διαβρωτικά περιβάλλοντα είναι το Μοντέλο Σημειακών Πλεγματικών Ατελειών -γνωστό ως Point Defect Model (PDM)- και παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1980 από τον D.D. Macdonald. Η θεωρία αυτή αποτελεί την εξέλιξη/προσαρμογή του αρχικού μοντέλου του Wagner και των μοντέλων Cabrera -Mott και Mott-Fehlner σε συστήματα μέταλλου/υδατικών ηλεκτρολυτών και αποτελεί τη βάση για την κατανόηση των βασικών μηχανισμών διάβρωσης σε καθαρά μέταλλα αλλά και σε κράματα σε υγρά διαβρωτικά μέσα [25].

Το εν λόγω μοντέλο, από τη δεκαετία του 1980 και έπειτα, δεν έχει πάψει να εξελίσσεται και να εμπλουτίζεται προκειμένου να περιγράψει επαρκώς φυσικά συστήματα υγρής ηλεκτροχημικής διάβρωσης που απαντώνται

σε μία σειρά βιομηχανικών εφαρμογών. Συγκεκριμένα, προέκυψαν τρεις γενιές του μοντέλου αυτού (PDM I, PDMII & PDMIII) ως αποτέλεσμα μίας διαρκούς ανατροφοδότησης από πειραματικά δεδομένα που αφορούν τη διάβρωση πλήθους βιομηχανικών μετάλλων [29-31]. Η αρχική εκδοχή, επηρεασμένη από τη θεωρία του Wagner, υπέθετε ότι το παθητικό στρώμα είναι ένα μονό στρώμα οξειδίου με ατέλειες και δεν περιλάμβανε δράσεις διάλυσής του. Η δεύτερη μορφή του βασίστηκε σε πειραματικά δεδομένα ηλεκτροχημικών μελετών διάβρωσης σε υγρά μέσα, οπότε εισήχθη η δομή της διπλοστοιβάδας που παρατηρείται σε πλήθος συστημάτων μετάλλων, συμπεριλήφθηκαν τα παρένθετα μεταλλοκατιόντα ως ατέλειες και οι δράσεις διάλυσης του στρώματος φραγμού στην επίλυση των εξισώσεων. Επίσης, αποσαφηνίστηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του στρώματος φραγμού. Το μοντέλο τρίτης γενιάς εξελίχθηκε με σκοπό να επεκτείνει το θεωρητικό υπόβαθρο και σε περιπτώσεις όπου το εξωτερικό στρώμα παρουσιάζει μονωτικές ιδιότητες και συνεπώς ελέγχει το ρυθμό διάβρωσης [31].

Το Μοντέλο Σημειακών Πλεγματικών Ατελειών σε συνδυασμό με μετρήσεις Φασματοσκοπίας Mott-Schottky έχει συμβάλει σημαντικά στην κατανόηση των σύνθετων ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των παθητικών στρωμάτων οξειδίων σε μία σειρά συστημάτων, που απέχει πολύ από την τυπική συμπεριφορά των ομοιογενών ημιαγωγών (δίοδοι τύπου p-n) [32]. Τα κυριότερα είδη πλεγματικών ατελειών είναι τα πλεγματικά κενά κατιόντων (cation vacancies), που είναι τύπου p γιατί είναι δέκτες ηλεκτρονίων, τα πλεγματικά κενά ανιόντων (anion vacancies) που είναι τύπου n γιατί είναι δότες ηλεκτρονίων και τα παρένθετα κατιόντα (cation interstitials), που είναι τύπου n γιατί είναι δότες ηλεκτρονίων. Τα πλεγματικά κενά παίζουν το ρόλο των προσμίξεων (dopants) ημιαγωγών [12].

Η δεύτερη επικαιροποιημένη εκδοχή του μοντέλου (PDMII) όπως και διαφορές άλλες θεωρητικές προσεγγίσεις βασίστηκε σε κάποια κοινώς αποδεκτά πειραματικά δεδομένα [1,2]:

(α) Τα παθητικά στρώματα έχουν συνήθως τη μορφή διπλοστοιβάδας, αποτελούμενη από ένα στρώμα φραγμού (barrier layer) – με στρώμα οξειδίου ή υδριδίου με ατέλειες – σε επαφή με το μέταλλο και ένα εξωτερικό πορώδες στρώμα επικαθίσεων όπου προσροφώνται ή ενσωματώνονται ανιόντα ή/και κατιόντα από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Επειδή δεν ευνοείται σε όλες τις συνθήκες η καθίζηση του εξωτερικού στρώματος, η παθητικοποίηση συνδέεται με το στρώμα φραγμού.

(β) Σε συνθήκες σταθερής κατάστασης, το πάχος του στρώματος φραγμού και ο λογάριθμος του ρεύματος έχουν γραμμική εξάρτηση από το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Εξαιρέση σε αυτό, αποτελούν οι περιπτώσεις αλλαγής οξειδωτικής κατάστασης των μεταλλοκατιόντων εντός του στρώματος διάβρωσης όταν αυτές συμβαίνουν σε δυναμικά εντός της παθητικής ενός μετάλλου.

(γ) Η ανάπτυξη του στρώματος φραγμού (barrier layer) γίνεται με κατεύθυνση προς το μεταλλικό υπόστρωμα και το εξωτερικό στρώμα αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια στρώματος φραγμού/διαβρωτικού μέσου με κατεύθυνση προς τα έξω.

Οι βασικές παραδοχές στις οποίες βασίστηκε η ανάπτυξη του αρχικού μοντέλου (PDM I), είναι οι εξής [29, 30]:

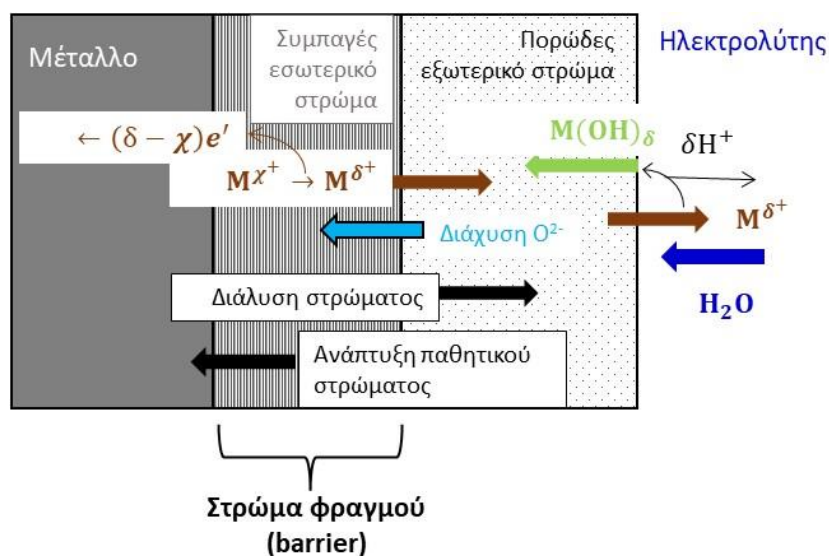
- Το στρώμα οξειδίου είναι μία φάση που χαρακτηρίζεται από σημειακές ατέλειες και περιέχει κενές πλεγματικές θέσεις μεταλλοκατιόντων και ανιόντων οξυγόνου.
- Η συγκέντρωση των σημειακών ατελειών είναι πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με την κύρια μάζα απομονωμένων, από το υπόστρωμα, οξειδίων
- Οι ατέλειες δημιουργούνται και αποσβένονται στις διεπιφάνειες μέταλλου/στρώματος διάβρωσης και στρώματος διάβρωσης / διαλύματος. Οι διεπιφάνειες αυτές βρίσκονται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας.
- Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι ανεξάρτητη από το δυναμικό και το πάχος του στρώματος οξειδίου, λόγω του διαχωρισμού φορτίου που αντιτίθεται στο πεδίο.
- Το ηλεκτροστατικό δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά συναρτήσει του πάχους του στρώματος, ενώ στη διεπιφάνεια μέταλλου/οξειδίου και οξειδίου/ηλεκτρολύτη παρουσιάζει μία κατακόρυφη πτώση,

- Η πτώση του ηλεκτροστατικού δυναμικού στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη είναι γραμμική συνάρτηση του δυναμικού και του pH και δίνεται από τη σχέση:

$$\varphi_{f/s} = \varphi_{f/s}^{\circ} + (\alpha \cdot V) + (\beta \cdot pH) \quad (68)$$

όπου α : η πολωσιμότητα της διεπιφάνειας, β : η εξάρτηση της πτώσης δυναμικού από το pH και $\varphi_{f/s}^{\circ}$: η τιμή του ηλεκτροστατικού δυναμικού για $V=0$ και $pH=0$.

Η μεταφορά των ιόντων διαμέσου του παθητικού στρώματος συντελείται μέσω της διάδοσης πλεγματικών κενών (ατελειών Schottky). Τα πλεγματικά κενά κατιόντων παράγονται στη διεπιφάνεια παθητικού στρώματος/ ηλεκτρολύτη και καταναλώνονται στη διεπιφάνεια μετάλλου/παθητικού στρώματος. Αντιστοίχως, τα πλεγματικά κενά ανιόντων παράγονται στη διεπιφάνεια μετάλλου/παθητικού στρώματος και καταναλώνονται στη διεπιφάνεια παθητικού στρώματος/ ηλεκτρολύτη. Η κατεύθυνση ανάπτυξης και διάλυσης του παθητικού στρώματος και οι κυριότερες δράσεις που λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες σταθερής κατάστασης ή ισορροπίας σταθερής κατάστασης παρουσιάζονται στο Σχήμα 6. Οι δύο γενικές κατηγορίες αντιδράσεων είναι εκείνες που συντηρούν το υπάρχον κρυσταλλικό πλέγμα και διατηρούν τα όρια της διεπιφάνειας και αυτές που προωθούν τη διάλυσή του.



Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών παραγωγής του παθητικού στρώματος με δομή διπλοστοιβάδας σύμφωνα με το μοντέλο σημειακών ατελειών (PDM II) (Βασισμένο σε σχήματα του D.D. Macdonald [30, 31]).

Η επέκταση και αναβάθμιση του παραπάνω γενικού μοντέλου προκειμένου να περιγραφεί το παθητικό στρώμα των κραμάτων εύλογα θεωρείται η επόμενη φάση μελλοντικής του ανάπτυξης. Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν εστιαστεί πρόδρομες πειραματικές έρευνες ομάδων επιστημόνων από το 2000 και έκτοτε [31]. Επιπλέον, ο μηχανισμός του PDM είναι το επικρατέστερο -αν και όχι το μοναδικό- μέχρι στιγμής κινητικό μοντέλο για την περιγραφή της κατάρρευσης του παθητικού στρώματος και την εμφάνιση βελονισμών εξαιτίας της παρουσίας χλωριόντων σε μία σειρά ηλεκτροχημικών συστημάτων [12]. Τέλος, αποτελεί κατάλληλο υπολογιστικό εργαλείο για το σχεδιασμό νέων κραμάτων με επιθυμητές ιδιότητες παθητικοποίησης και για την κατασκευή μοντέλων πρόβλεψης αστοχιών από διάφορα είδη διάβρωσης [30].

Βιβλιογραφία

- [1] I. Rubinstein (ed.), *Physical Electrochemistry/ Principles, Methods and Applications* 1995, Marcel Dekker Inc., (Chapter 1) pp. 1-26
- [2] Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 2006, Elsevier Science & Technology Books, Chapter 3 (pp.57-119)/ Chapter 4(pp.120-270)
- [3] F. Scholz (ed.), *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, 2002, 1st Edition, Springer, pp. 5-27
- [4] P.W. Atkins, 'Φυσικοχημεία', Τόμος III, 2009, 3^η ανατύπωση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, σελ.181-204
- [5] Ν. Κουλουμπή, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Συμμελών, 2005, σελ. 111-327.
- [6] Α. Καραντώνης (2013), 'Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας/ Ιοντικά Διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική' (Σημειώσεις μαθήματος) , σελ. 21-34.
- [7] https://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Kelly_Potentiometry/PDF-5-MassTransport.pdf
- [8] W. D. Callister (Jr.), *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*, 5^η έκδοση, 2008, Εκδόσεις Τζιόλα, σελ. 34-150.
- [9] Κ. Θ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, Εισαγωγή στα Υλικά- Σημειώσεις, 2008, Έκδοση ΕΜΠ, σελ. 13-323
- [10] Μ. Σ. Μπουρουσιάν, "Χημεία Στερεάς Κατάστασης", Έκδοση Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012, σελ.261-302, 307-308, 350-357 και 365-369.
- [11] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, printed by National Association of Corrosion Engineers and CEBELCOR, 1974
- [12] N. Sato, *Basics of Corrosion Chemistry*, In: S. K. Sharma (ed.), *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, 1st Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012, pp.7-13.
- [13] D. Landolt, *Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion*, In: P. Marcus (ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., New York , Basil, 2002, ISBN: 0-8247-0666-8, pp. 1-17.
- [14] C. Wagner, W. Traud (1938), 'On the Interpretation of Corrosion Processes through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed Electrodes' with a Perspective by F. Mansfeld, *CORROSION*, Vol.62, No.10 (2006), pp.843-855.
- [15] C.A.C. Sequeira (2010), Some considerations on the background of passivity, *Corros. Prot. Mater.*, 29 (4), 126-137.
- [16] Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου (2000), 'Διάβρωση και Προστασία Υλικών', Εκδόσεις Συμμελών, 2^η έκδοση, σελ. 61-101
- [17] P.R. Roberge, *Corrosion Inspection and Monitoring*, Wiley-Interscience, New Jersey, Canada, 2007, ISBN: 978-0-471-74248-7, pp.3-22, 45-77
- [18] H.-H. Strehblow, *Mechanisms of Pitting Corrosion*, In: P. Marcus (ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., New York , Basil, 2002, ISBN: 0-8247-0666-8, pp.243-286.
- [19] P. A. Schweitzer, 'Fundamentals of Corrosion- Mechanisms, Causes and Preventative Methods' 2nd Edition, CRC Press(Taylor & Francis Group), 2010, ISBN: 978-1-4200-6770-5, pp. 27-76.
- [20] J.J. Moore, *Corrosion of Metals*, In: *Chemical Metallurgy*, Butterworths, 2nd Edition, 1990, ISBN: 9781483102931, pp.332-394
- [21] L.S. Shelwyn, *Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments*, in S. D. Cramer B. S. Covino, Jr.(eds), *ASM Handbook, Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries*, pp....-....., DOI: 10.31399/asm.hb.v13c.a0004142
- [23] <http://www.corrosion-doctors.org/Principles/Conversion.htm>
- [22] J.R. Scully (2000), Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates, *Corrosion*, 55(2), pp.199-218.
- [24] A.Seyoux, V. Maurice, P.Marcus (2013), Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys: I Physical Model, *J. Electrochem. Soc.* 160, , C189-C196, DOI:

- [25] K. Lutton, J. R. Scully, Kinetics of Oxide Growth of Passive Films on Transition Metals, http://www.numis.northwestern.edu/MURI/Publications/Papers/Lutton_IFCC.pdf, last accessed on 2/10/2022
- [26] C.Wagner (1965), Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures, *Corrosion Science*, 5 (11), pp.751-764, DOI: 10.1016/S0010-938X(65)80003-8
- [27] A.T. Fromhold (1963), Kinetics of Oxide Film Growth on Metal Crystals - I. Formulation and Numerical Solutions, *J. Chem. Phys. Solids*, 24, pp.1081-1-92.
- [28] A.T. Fromhold (1964), Parabolic Growth Law for Coherent Oxides, *J.Chem. Phys.* 41, pp. 509-514,DOI:10.1063/1.1725899
- [29] D.D. Macdonald (1990), Theory of Steady-State Passive Film, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, No.8, pp.2395-2402
- [30] D.D. Macdonald (1992), The Point Defect Model for the Passive State, *Journal of the Electrochemical Society*, **139**, No.12, pp.3434-3449
- [31] D.D. Macdonald (2011), The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects, *Electrochimica Acta*, **56**, pp. 1761–1772, DOI:10.1016/j.electacta.2010.11.005
- [32] E. Sikora, D.D. Macdonald (1997), *Defining the passive state*, *Solid State Ionics*, **94**, pp. 141-150.

1.3 Ηλεκτροχημική διάβρωση και φαινόμενα αποκραμάτωσης αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων

Εισαγωγή

Παρουσιάζεται η γενική ηλεκτροχημική συμπεριφορά, του χαλκού, του κασσιτέρου, των κραμάτων Cu-Sn και Cu-Zn και τα τυπικά προϊόντα διάβρωσής τους σε διάφορα περιβάλλοντα. Ειδικότερα, περιγράφονται: τα φαινόμενα μακροχρόνιας διάβρωσης στους αρχαιομεταλλουργικούς μπρούντζους και ορείχαλκους, με έμφαση στα μοντέλα αποκραμάτωσης τους - αποχάλκωση και αποψευδαργύρωση- και ο μηχανισμός προσβολής των κραμάτων χαλκού από χλωριόντα, γνωστή ως «ασθένεια του μπρούντζου». Τέλος σταχυολογούνται ενδεικτικές μελέτες περιπτώσεων σε διάφορα διαβρωτικά μέσα και έρευνες που αναδεικνύουν την επίδραση της χημικής ανομοιογένειας και της μικροδομής που παράγεται κατά τη χύτευση των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων στους μηχανισμούς διάβρωσής τους. Τέλος, γίνεται μία σύντομη αναφορά σε ζητήματα αυθεντικοποίησης αρχαίων αντικειμένων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

1.3 Ηλεκτροχημική διάβρωση και φαινόμενα αποκραμάτωσης αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων	86
Εισαγωγή.....	86
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΝΟΤΗΤΑΣ	86
1.3.1 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά και προϊόντα διάβρωσης του καθαρού χαλκού, του κασσιτέρου, του μπρούντζου και των ορείχαλκων - Γενικότητες	87
□ Χαλκός.....	87
□ Κασσίτερος.....	89
□ Μόλυβδος & Ψευδάργυρος.....	91
□ Κράματα Cu-Sn (Μπρούντζοι).....	91
□ Κράματα Cu-Zn (Ορείχαλκοι).....	96
1.3.2 Παθητικοποίηση του χαλκού και των κραμάτων του (γενικά) / Ηλεκτρικές & ηλεκτρονικές ιδιότητες παθητικών στρωμάτων σε χλωριούχα διαλύματα/ Διάρρηξη του παθητικού στρώματος παρουσία χλωριόντων.....	99
□ Οι ιδιότητες του παθητικού στρώματος Cu_2O και ο ρόλος του στους μηχανισμούς διάβρωσης....	99
□ Ο μηχανισμός διάλυσης του παθητικού στρώματος Cu_2O από χλωριόντα	99
1.3.3 Διάβρωση Αρχαιομεταλλουργικού Μπρούντζου και Ορείχαλκου - Γενικότητες	100
□ Οι απαρχές της φυσικοχημικής μελέτης των επιφανειών	100
□ Γενικό Υπόβαθρο & Ορολογία της Επιστημονικής Περιοχής.....	101
1.3.4 Οι διαδικασίες της μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης στα κράματα χαλκού.....	102
□ Προϊόντα διάβρωσης & Συνήθεις μετασχηματισμοί στερεής καταστασης	102
□ Συνήθεις Μηχανισμοί Αποκραμάτωσης σε Κράματα Χαλκού.....	103
□ Ζητήματα ορθής χρήσης ορολογίας φαινομένων αποκραμάτωσης	109
□ Αποψευδαργύρωση σε αρχαιομεταλλουργικούς μπρούντζους.....	109
□ Επανεναπόθεση μεταλλικού χαλκού.....	109
□ Φαινόμενα Liesegang	110
□ Προσβολή από χλωριόντα & Διάβρωση με Βελονισμούς -Το φαινόμενο της «Ασθένειας του μπρούντζου» (Bronze disease) στο χαλκό και τα κράματά του	111
1.3.5 Η επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο ρυθμό διάβρωσης του μπρούντζου - Συνήθη προϊόντα διάβρωσης χαλκού & κασσιτέρου	115

□ Ενταφιασμός σε Εδάφη (Burial in Soil).....	115
□ Θαλάσσια περιβάλλοντα (Marine Environments)	117
□ Ατμοσφαιρική Έκθεση σε μουσειακό περιβάλλον (Indoor Museum Environment)	123
□ Εμβάπτιση σε Γλυκό Νερό	125
□ Περιπτώσεις Βιολογικής Προσβολής (Διάβρωση στο έδαφος και στο θαλάσσιο περιβάλλον) ...	125
1.3.6 Η επίδραση της χημικής ανομοιογένειας και της μικροδομής των κραμάτων	127
1.3.7 Τεκμηρίωση αυθεντικότητας χαλκών αρχαιολογικών και ιστορικών αντικειμένων	129
Βιβλιογραφία.....	130

1.3.1 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά και προϊόντα διάβρωσης του καθαρού χαλκού, του κασσιτέρου, του μπρούντζων και των ορείχαλκων - Γενικότητες

❖ Χαλκός

Ο χαλκός είναι σχετικά ευγενές μέταλλο και έχει πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση στα περισσότερα συνήθη διαβρωτικά περιβάλλοντα και με βάση τα διαθέσιμα θερμοδυναμικά δεδομένα, τείνει να παθητικοποιείται σε ένα αρκετά μεγάλο εύρος δυναμικού και pH. Στον Πίνακα 1, παρουσιάζονται τα όρια σταθερότητας σε συνθήκες ισορροπίας των σημαντικότερων χημικών ειδών χαλκού σε ένα σύστημα Cu-O₂-H₂O, συναρτήσει του pH και του δυναμικού. Ειδικά σε συστήματα Cu-H₂O-CO₂, όπως προκύπτει από τα αντίστοιχα διαγράμματα Pourbaix [1, 2], σε ένα εύρος pH από 6 έως 15 ευνοείται θερμοδυναμικά ο σχηματισμός οξειδίων-μονοσθενούς Cu (σε χαμηλά δυναμικά) και δισθενούς Cu (σε υψηλά δυναμικά). Η ανοδική διάλυση μπορεί να συμβεί πιο εύκολα σε όξινο pH.

Πίνακας 1: Θεωρητικός υπολογισμός τιμών pH και δυναμικού που καθορίζουν τον μετασχηματισμό μεταξύ των βασικών οξειδοαναγωγικών ζευγών και τη σταθερότητα συγκεκριμένων χημικών ειδών σε ένα σύστημα Cu-O₂-H₂O σε συνθήκες ισορροπίας [1]. Η επίλυση και αποτύπωση των παρακάτω σχέσεων οδηγούν στην κατασκευή των διαγραμμάτων Pourbaix.

	pH
Cu ²⁺ /HCuO ₂ ⁻	8.91
Cu ²⁺ /CuO ₂ ²⁻	9.97
	E (V/SHE)
Cu ⁺ /Cu ²⁺	+0.153
Cu/Cu ₂ O	+0.471-0.059 pH
Cu ₂ O/CuO	+0.669-0.059 pH
Cu ⁺ /HCuO ₂ ⁻	+1.733 – 0.773 pH
Cu ⁺ /CuO ₂ ²⁻	+2.510 – 0.2364 pH

Ο χαλκός, ως μέταλλο μετάπτωσης, παράγει ιόντα και σύμπλοκα με οξειδωτικές καταστάσεις +1, +2, +3. Ο σχηματισμός ενώσεων Cu(III) όμως είναι εφικτός μόνο σε εργαστηριακό περιβάλλον και δεν συναντάται σε φυσικά συστήματα.

Τα παραμαγνητικά ιόντα και σύμπλοκα Cu(II) οδηγούν στο σχηματισμό πλήθους αλάτων και ορυκτών ενώσεων που -με εξαίρεση το δισθενές οξείδιο CuO και τις θειούχες ενώσεις Cu(II) που είναι μαύρες – είναι μπλε ή πράσινου χρώματος.

Το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu₂O) είναι το πρωταρχικό προϊόν διάβρωσης τόσο του χαλκού -όσο και του μπρούντζου και του ορείχαλκου- και σχηματίζεται σχεδόν σε όλες τις συνθήκες έκθεσης και τα περιβάλλοντα διάβρωσης. Εξαιτίας της φυσικοχημικής σταθερότητάς του, όταν συντελείται ομοιόμορφη

κάλυψη της μεταλλικής επιφάνειας, λειτουργεί προστατευτικά απομονώνοντας το μέταλλο από το διαβρωτικό μέσο και μειώνοντας το ρυθμό διάβρωσης.

Επειδή το Cu_2O - όπως έχει ήδη αναφερθεί- έχει ιδιότητες ημιαγωγού, ευνοείται διαμέσου του αρχικού αυτού στρώματος η όδευση μεταλλοκατιόντων και ανιόντων διαβρωτικών παραγόντων. Η περαιτέρω έκθεση σε διαβρωτικούς παράγοντες όπως χλωριόντα, ανθρακικά, θειικά, νιτρικά, που προέρχονται από το θαλασσινό νερό ή μετά τη διαλυτοποίηση αέριων ρύπων σε υγρασία, ή ανόργανων και οργανικών αλάτων από το έδαφος σε υπόγεια νερά τις περισσότερες φορές δεν επηρεάζει τη σταθερότητα του αρχικού στρώματος και η διάβρωση συνεχίζεται με πολύ αργό ρυθμό. Ακόμη και μετά από αιώνες έκθεσης, σε αρκετές περιπτώσεις οι πάτινες που καλύπτουν τα μπρούντζινα αντικείμενα είναι σταθερές και λείες [3]. Αν και τα θερμοδυναμικά διαγράμματα Pourbaix προβλέπουν ως σταθερή μορφή το οξειδίο του δισθενούς χαλκού (CuO – τενορίτης) σε ένα μεγάλο εύρος συντεταγμένων δυναμικού και pH, στην πράξη σπανίως εντοπίζεται στις πάτινες χάλκινων αντικειμένων ή εγκαταστάσεων ακόμη και μετά από μακροχρόνια διάβρωση, όπως επισημαίνουν ειδικοί που έχουν εξετάσει έναν τεράστιο αριθμό περιπτώσεων διάβρωσης από διάφορα περιβάλλοντα έκθεσης [4, 5]. Η κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων οξείδωσης χημικών ειδών Cu(I) προς Cu(II) , ελέγχεται από πολλές παραμέτρους που τελικά περιορίζουν την εμφάνιση του CuO σε υψηλές θερμοκρασίες και σε πολύ αλκαλικό pH [4].

Ο Mattsson [2] έχει παρουσιάσει θερμοδυναμικά διαγράμματα σταθερότητας σε αεριζόμενα διαλύματα και θερμοκρασία περιβάλλοντος για μία σειρά αλάτων του χαλκού όπως χλωριούχα, ανθρακικά, θειικά και νιτρικά. Με βάση αυτά, προκύπτει ότι ο σχηματισμός υδροξυανθρακικών ενώσεων γενικώς δεν ευνοείται σε ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα, ενώ αντιθέτως είναι το κυρίαρχο χημικό είδος Cu(II) κατά την παραμονή στο έδαφος σε επαφή με υπόγεια νερά. Η ταυτοποίηση βασικών νιτρικών αλάτων χαλκού σε στρώματα διάβρωσης θεωρείται εξαιρετικά σπάνια σε συνήθεις τύπους χώματος και συνήθως σχετίζεται με χρήση οργανικών ή ανόργανων λιπασμάτων σε αγροτικές εκτάσεις ή άλλου είδους χημική ρύπανση [2, 4].

Ο χαλκός είναι επιρρεπής στην τοπική διάβρωση με βελονισμούς. Ειδικότερα, διακρίνονται τρεις διαφορετικές κατηγορίες διάβρωσης με βελονισμούς με βάση εμπειρικά κριτήρια που διατυπώθηκαν από τον Lucey [6] τη δεκαετία του 1960 για να περιγράψουν τις αστοχίες σε συστήματα σωληνώσεων μεταφοράς νερού από χαλκό. Η μορφολογία επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την χημική σύσταση, τη θερμοκρασία και γενικά την ποιότητα του νερού.

- Ο Τύπος I (Cold water pitting) εκδηλώνεται σε συστήματα ψυχρού, σκληρού νερού, με υψηλό λόγο θεικών ιόντων προς χλωριόντα και διττανθρακικά ιόντα και με pH που κυμαίνεται μεταξύ 7 και 8 και έχει ως κύριο χαρακτηριστικό τους βαθείς και στενούς βελονισμούς.
- Ο Τύπος II (Hot water pitting) παρατηρείται σε δίκτυα σωληνώσεων θερμού νερού, σχετικά χαμηλού pH (< 7.4) και με λόγο $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}] < 1$.
- Ο Τύπος III (Soft water pitting) εμφανίζεται σε μαλακό νερό με pH άνω του 8 και χαρακτηρίζεται από ρηχούς βελονισμούς μεγάλου εύρους. [2, 6]

Οι Lytle et al. [7] έχουν ασχοληθεί πιο συστηματικά με τα φαινόμενα διάβρωσης που συνδέονται με βελονισμούς Τύπου I σε οικιακά δίκτυα σωληνώσεων στις ΗΠΑ, περιγράφοντας την μορφολογία των βελονισμών και αναλύοντας τη σύσταση των κατά τόπους προϊόντων διάβρωσης. Ο Mattsson είναι ένας εκ των ερευνητών που μελέτησε σε βάθος τις συνθήκες ανάπτυξης βελονισμών Τύπου II, που είναι ένα πρόβλημα περισσότερο διαδεδομένο στις Σκανδιναβικές χώρες [2].

Τα πειράματα των El Warraky et al. επιβεβαίωσαν ότι η εκδήλωση βελονισμών στο χαλκό σε διαλύματα NaCl συγκέντρωσης 0.01-0.5 mol/L λαμβάνει χώρα όταν προϋπάρχει ένα προστατευτικό στρώμα Cu_2O σε επαφή με το διάλυμα. Τα χλωριόντα προωθούν τον σχηματισμό Cu_2O , αλλά στη συνέχεια είναι αυτά που προωθούν και την έναρξη βελονισμών [8].

Σε ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα ο μηχανισμός διάβρωσης του χαλκού είναι ηλεκτροχημικής φύσης και περιλαμβάνει την οξείδωση χαλκού από το οξυγόνο και την και την ταυτόχρονη αναγωγή οξωνίων H_3O^+ του φιλμ ηλεκτρολύτη (οξέα διαλυτοποιημένα σε υγρασία) προς H_2O . Η περαιτέρω οξείδωση των κατιόντων Cu^+ προς Cu^{2+} οδηγεί στην εναπόθεση αδιάλυτων αλάτων Cu(II) (υδροξειδίων, θεικών, χλωριούχων, ανθρακικών, φωσφορικών κ.ά., ανάλογα με τις πηγές ρύπανσης της περιοχής). Θεωρείται βέβαιο πως τα στερεά

μικροσωματίδια αιθάλης και βαρέων μετάλλων έχουν καταλυτικό ρόλο στην επιτάχυνση της διάβρωσης [1, 10-13]. Ο καθαρός Cu παρουσιάζει υψηλότερο ρυθμό μεταλλικής διάλυσης σε παραθαλάσσιες ατμόσφαιρες, με τις αστικές και αγροτικές να ακολουθούν με φθίνουσα τάση [14]. Τα κυριότερα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού που εντοπίζονται σε διάφορα περιβάλλοντα παρατίθενται στον Πίνακα 2.

❖ Κασσίτερος

Σύμφωνα με θερμοδυναμικά δεδομένα, στην πλειονότητα των ηλεκτρολυτών με τιμές pH μεταξύ 0 και 12 και σε τιμές δυναμικού εντός των ορίων σταθερότητας του νερού, ο κασσίτερος (Sn) δεν διαβρώνεται, αλλά παθητικοποιείται (Εικόνα 1) [1]. Σε πιο έντονα οξειδωτικές συνθήκες ο μεταλλικός κασσίτερος διαλύεται ως Sn^{2+} αλλά στη συνέχεια παθητικοποιείται από ενώσεις της μορφής $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [15].

Αυτό στην πράξη σημαίνει ότι είναι ένα μέταλλο ανθεκτικό στα περισσότερα συνήθη διαβρωτικά περιβάλλοντα παρουσία υγρασίας και οξυγόνου. Η συμπεριφορά αυτή έχει άμεση σχέση με την επαμφοτερίζουσα φύση των οξειδίων και υδροξειδίων του Sn(II) και Sn(IV). Τα εν λόγω είδη τυχαίνει επίσης να είναι ελάχιστα υδατοδιαλυτά, ειδικά σε ηλεκτρολύτες ουδέτερου pH. Οι ενώσεις Sn(II) είναι περισσότερο υδατοδιαλυτές από τις Sn(IV) [15].

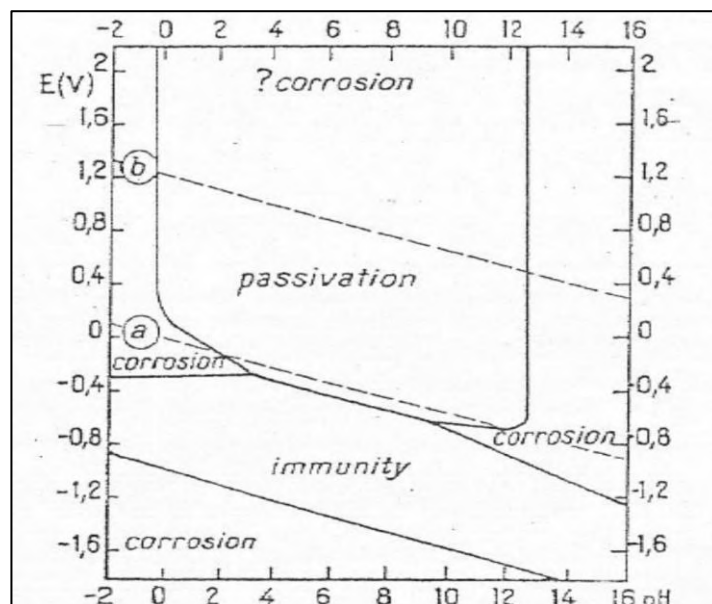
Όπως επισημαίνεται από τους Diaz et al.[16] κατόπιν ανασκόπησης της σχετικής βιβλιογραφίας, τα αρχικά στάδια παθητικοποίησης του Sn σε ήπια αλκαλικά διαλύματα έχουν συνδεθεί με έναν μηχανισμό ανοδικής διάλυσης-εναπόθεσης οξειδίων. Ωστόσο, παρεμβάλλονται πολλά περισσότερα στάδια έως τη μόνιμη παθητικοποίηση της διαβρωμένης επιφάνειας, αναλόγως και με τις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη και τα επιβαλλόμενα δυναμικά. Ενεργή ανοδική διάλυση σε συστήματα Sn-H₂O συμβαίνει μόνο σε πολύ όξινα και σε πολύ αλκαλικά περιβάλλοντα και σε υψηλά δυναμικά.

Ωστόσο, μπορεί να είναι περισσότερο ευπρόσβλητος από ανόργανα και οργανικά οξέα ως αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής έκθεσης. Οι Ryck et al.[17] μελέτησαν αυτές τις περιπτώσεις, προχωρώντας στη δημιουργία τεχνητής πάτινας με χημικές μεθόδους και συγκεκριμένα με ενστάλαξη σταγόνων πυκνών διαλυμάτων οξέων (όπως H₂SO₄, HNO₃, HCl) σε επιφάνειες καθαρού κασσιτέρου και κραμάτων του με χαλκό, μόλυβδο και αντιμόνιο.

Οι μηχανισμοί διάβρωσης του κασσιτέρου, τα ενδιάμεσα στάδια μετατροπής των προϊόντων διάβρωσης Sn(II) σε ενώσεις Sn(IV) και σε πολλές περιπτώσεις η φύση των τελικών προϊόντων που ανιχνεύονται στις διαβρωμένες επιφάνειες δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως έως σήμερα. Σε περιπτώσεις που εξετάζεται η μακροχρόνια φυσική διάβρωση καθαρού Sn και κραμάτων Sn-Sb-Cu ή Sn-Pb-Cu (pewter), συχνά ανιχνεύονται καλά κρυσταλλωμένα οξείδια του Sn(II) και του Sn(IV) -ρομαρχίτης (SnO) και κασσιτερίτης (SnO₂) [5, 18]. Η ατμοσφαιρική έκθεση του κασσιτέρου, σύμφωνα με τους Jouen et al. [19] οδηγεί στο σχηματισμό ελλειπώς κρυσταλλωμένων ενύδρων οξειδίων της μορφής SnO₂·xH₂O. Σε μικρότερη συγκέντρωση ανιχνεύονται χημικές ενώσεις Sn(II), Sn(IV) ή μίξης αυτών υπό τη μορφή (ανθρακικών, χλωριούχων, θειούχων, θειικών και διαφόρων οργανικών ενώσεων).

Υψηλότεροι ρυθμοί διάβρωσης καταγράφηκαν από την εν λόγω ομάδα ερευνητών σε αγροτικές/επαρχιακές τοποθεσίες, με τις βιομηχανικές και αστικές ζώνες να ακολουθούν με φθίνουσα σειρά.

Σημαντική πρόοδος στην κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης του κασσιτέρου έχει επιτευχθεί τις τελευταίες δεκαετίες, καθώς σημειώνεται μεγάλο ενδιαφέρον για πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών του κασσιτέρου και των κραμάτων του ως υλικά συγκολλήσεων που καλούνται να αντικαταστήσουν το παραδοσιακό καλάνι (μέχρι πρότινος είχε ως βασικό συστατικό το μόλυβδο) αλλά και γιατί χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρώτη ύλη ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και σε επιμεταλλώσεις. Επίσης τα οξείδια και τα οξυ-υδροξείδια του κασσιτέρου και οι φυσικοχημικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες βρίσκονται στο επίκεντρο των μελετών λόγω της εφαρμογής που έχουν ως ημιαγωγοί στην ανάπτυξη αισθητήρων αερίων, καταλυτών οξείδωσης και οπτικά αγωγίμων επικαλύψεων [20, 21]. Η ιδιότητα των οξυ-υδροξειδίων του κασσιτέρου να σχηματίζουν πηκτώματα (hydro-gels), με βασικά δομικά στοιχεία αλυσίδες της μορφής SnO_{2-x}(OH)_{2x}, βρίσκει εφαρμογή και στον τομέα της παραγωγής κεραμικών και γυαλιών [22] Όπως είναι φυσικό, οι παραπάνω εφαρμογές έχουν δώσει μεγάλη ώθηση και στη βασική έρευνα μίας σειράς χημικών ενώσεων του Sn.



Εικόνα 1: Απλοποιημένο θερμοδυναμικό διάγραμμα Pourbaix στους 25°C, όπου απεικονίζονται οι θεωρητικές περιοχές ενεργής διάβρωσης, παθητικοποίησης και μη προσβολής του συστήματος Sn-O₂-H₂O.

Πειραματικές μελέτες, όπως αυτή των Chen et al. [23] και Eckold et al.[24] έχουν προσδιορίσει, μέσω της ελεγχόμενης χημικής σύνθεσης, τις αλληλουχίες αντιδράσεων και τη στοιχειομετρία των παραγόμενων ενώσεων κασσιτέρου. Ο χαρακτηρισμός όλων των ενδιάμεσων προϊόντων σε έρευνες που ακολουθούν αυτή την προσέγγιση, διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό τη συσχέτισή τους και με συγκεκριμένες ηλεκτροχημικές δράσεις και συνεπώς ρίχνει φως στους μηχανισμούς και τα προϊόντα διάβρωσης του κασσιτέρου σε διαφορετικές συνθήκες pH και διαβρωτικών μέσων, όπως για παράδειγμα τα διαλύματα NaHCO₃ και NaCl [24].

Τα αποτελέσματα από in situ και ex situ αναλύσεις με φασματοσκοπικές αναλυτικές τεχνικές (όπως Raman, XPS, FTIR, XRD) σε ενώσεις που απομονώνονται από διαλύματα, πηκτώματα ή από διαβρωμένες επιφάνειες πολυκρυσταλλικού ή μονοκρυσταλλικού Sn παρέχουν εξίσου σημαντικές πληροφορίες και για τη φύση των άμορφων ή ναοκρυσταλλικών ενώσεων του κασσιτέρου που παράγονται ηλεκτροχημικά σε διάφορους ηλεκτρολύτες [22-24]. Αμιγώς ηλεκτροχημικές μελέτες που αφορούν στη συμπεριφορά του μεταλλικού κασσιτέρου ως προς τη διάβρωση έχουν παρουσιαστεί, μεταξύ άλλων, από τους Stirrup et al. [25] και Drogowska et al. [26] σε όξινα διαλύματα, από τους Palacios-Padros et al. [27] σε αλκαλικά διαλύματα και από τους Huang et al.[28] σε διαλύματα NaOH, NaCl και ρυθμιστικά φωσφορικά διαλύματα με pH στην όξινη περιοχή. Οι Karusta et al.[29] έχουν μελετήσει εκτενώς τις ηλεκτροχημικές δράσεις οξειδωσης και αναγωγής με κυκλική βολταμετρία σε ελαφρώς αλκαλικά ρυθμιστικά βορικά διαλύματα. Το ίδιο και οι Diaz et al [16]. Οι Akyil et al.[30] ανέπτυξαν συμπαγή στρώματα κολλοειδών υδροξυ-οξειδίων Sn⁴⁺ σε επιφάνειες ηλεκτροδίων κασσιτέρου μέσω ανοδικής πόλωσης σε όξινα διαλύματα με διαλυτοποιημένα κατιόντα Sn²⁺, έχοντας ως απώτερο σκοπό να παράξουν, μετά από κατάλληλη θερμική επεξεργασία, υμένια στοιχειομετρικού SnO₂.

Τα οξειδία του κασσιτέρου -SnO και SnO₂- συγκαταλέγονται στις θερμοδυναμικά πιο σταθερές ενώσεις του κασσιτέρου και έχουν ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων και ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής τους, η οποία καθορίζει αποφασιστικά τη στοιχειομετρία και το βαθμό κρυστάλλωσής τους. Συνεπώς, είναι δυνατό να έχουν συμπεριφορά ημιαγωγού τύπου p ή n [30]. Σε ηλεκτροχημικά συστήματα που έχουν ως άνοδο τον μεταλλικό κασσίτερο, ιδιότητες όπως η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των ενώσεων Sn διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του παθητικού στρώματος και στην εξέλιξη της διάβρωσης. Ως εκ τούτου υπάρχει σημαντική βιβλιογραφία που ασχολείται με τη χημική σύσταση και τη μορφολογία του παθητικού στρώματος. Η παθητικοποίηση του κασσιτέρου σε ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα έχει μελετηθεί εκτενώς με τη χρήση ποτενσιοδυναμικής πόλωσης -κυρίως ανοδικής πόλωσης και κυκλικής βολταμετρίας-, με τις μελέτες των Karusta et al. [29] και Refaey et al. [31] να συγκαταλέγονται μεταξύ αυτών. Ήδη από φυσικοχημικές μελέτες

της δεκαετίας του 1960 (Hampson [32]), είχε διατυπωθεί ένα μοντέλο διπλού (duplex) στρώματος Sn(II)/Sn(IV) για να περιγράψει την μόνιμη παθητικοποίηση που επιτυγχάνεται με γαλβανοστατική πόλωση σε διάλυμα KOH επιβάλλοντας τιμές δυναμικού που εμπίπτουν στην περιοχή έκλυσης υδρογόνου - OER). Παρόμοιες αναφορές υπάρχουν και σε μεταγενέστερες έρευνες των Varsanyi et al.[33], με τη διαφορά ότι η διπλή διαστρωμάτωση του άμορφου στρώματος— Sn(OH)₂ ή ένυδρο SnO και Sn(OH)₄ ή SnO₂ – στην περίπτωση των ελαφρώς αλκαλικών βορικών διαλυμάτων πιστοποιείται για χαμηλότερες τιμές δυναμικού, ενώ σε πιο θετικά δυναμικά το παθητικό στρώμα αποτελείται μόνο από ενώσεις του Sn(IV). Οι A. Palacios-Radros et al.[27] με τις μετρήσεις τους το επιβεβαιώνουν, διερευνώντας περαιτέρω τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν σε συγκεκριμένες περιοχές δυναμικού σε αλκαλικά διαλύματα. Στις εν λόγω πειραματικές συνθήκες, αποδείχτηκε ότι το SnO δε συμβάλλει στην μόνιμη παθητικοποίηση, κάτι που επιτυγχάνεται μόνο με το σχηματισμό στρώματος SnO₂. Επίσης, με ηλεκτροχημικές μετρήσεις Mott-Schottky πιστοποιήθηκε ότι οι ενώσεις του Sn(IV) παρουσιάζουν συμπεριφορά ημιαγωγού τύπου n (ηλεκτρονιακή παθητικοποίηση). Όλες οι συχνά εμφανιζόμενες ενώσεις σε πάτινες κασσιτέρου σε τυπικά διαβρωτικά μέσα συνοψίζονται στον Πίνακα 3.

❖ Μόλυβδος & Ψευδάργυρος

Ο μόλυβδος, με βάση τα θερμοδυναμικά διαγράμματα Pourbaix για το σύστημα Pb-H₂O-CO₂ [1], έχει προδιάθεση για διάβρωση σε όξινους ηλεκτρολύτες με pH κάτω από 5 και σε έντονα αλκαλικούς με pH πάνω από 12 και για δυναμικά θετικότερα από τα -0.4V/SHE περίπου. Στα περισσότερα συνθήκη περιβάλλοντα και διαβρωτικά μέσα (ουδέτερα και ελαφρώς αλκαλικά), ο μόλυβδος εμφανίζει τάση παθητικοποίησης.

Ο ψευδάργυρος βρίσκεται χαμηλά στην ηλεκτροδιακή σειρά των μετάλλων και γενικά υφίσταται μεταλλική διάλυση σε όξινα διαλύματα. Η παθητικοποίηση του ψευδαργύρου ευνοείται θερμοδυναμικά σε ένα εύρος pH μεταξύ 6.5-10.5 και σε δυναμικά υψηλότερα από το -1V/SHE [1].

Κατά την ατμοσφαιρική έκθεση ελασμάτων καθαρού Zn σε μακροχρόνιες έρευνες πεδίου έχει παρατηρηθεί υψηλότερος ρυθμός μεταλλικής διάλυσης σε παραθαλάσσιες ατμόσφαιρες, με τις αστικές και αγροτικές να ακολουθούν με φθίνουσα τάση. Ο ρυθμός μεταλλικής διάλυσης αυξάνεται με την μείωση του pH [34]. Σε εξωτερικούς χώρους η διάβρωση του ψευδαργύρου προωθείται κυρίως από τη διαλυτοποίηση αέριων ρύπων SO₂ και NO_x στο επιφανειακό φιλμ υγρασίας. Σε εσωτερικούς χώρους ο προσβάλλεται κυρίως από θετικά αερομεταφερόμενα σωματίδια και η διάβρωσή του μπορεί να προληφθεί με τον έλεγχο των επιπέδων υγρασίας [35]. Κατά τα αρχικά στάδια της διάβρωσης Zn - σε συνθήκες πλήρους εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl - σχηματίζονται οξείδια ZnO και υδροξείδια Zn(OH)₂, καθώς και ένυδρα υδροξυχλωρίδια Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O. Η συγκέντρωση των ενώσεων Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O στο στρώμα διάβρωσης αυξάνεται με την διάρκεια της εμβάπτισης [36].

Κατά τον Graedel ο ψευδάργυρος είναι το μοναδικό κατασκευαστικό μέταλλο, η διάβρωση του οποίου επηρεάζεται σημαντικά από τα ανθρακικά ιόντα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες [35]. Η ιδιαιτερότητα αυτή μπορεί να εξηγηθεί από τη μικρότερη διαλυτότητα των ενώσεων αυτών συγκριτικά με τα υπόλοιπα άλατα Zn, τα οποία είναι εξαιρετικά υδατοδιαλυτά. Οι χλωριούχες και θεικές ενώσεις που τυπικά ανιχνεύονται στις μεταλλικές επιφάνειες είναι υδροξείδια αλάτων, τα οποία είναι ελάχιστα υδατοδιαλυτά. Αξίζει να σημειωθεί ότι και στην περίπτωση του μολύβδου τα ανθρακικά προϊόντα διάβρωσης είναι αυτά που κυριαρχούν κατά την ατμοσφαιρική έκθεση. Τα πιο συνηθισμένα προϊόντα διάβρωσης των δύο μετάλλων παρατίθενται στον Πίνακα 4. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται ενδεικτικές ρυθμών διάβρωσης για τον καθαρό ψευδάργυρο σε αστικά, βιομηχανικά, παραθαλάσσια και αγροτικά ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα.

❖ Κράματα Cu-Sn (Μπρούντζοι)

Λόγω των σχετικά περιορισμένων τεχνολογικών εφαρμογών των κραμάτων Cu-Sn στη σημερινή εποχή, η κατανόηση των ιδιαιτεροτήτων της διάβρωσης του μπρούντζου σε σχέση με τον καθαρό χαλκό και πιο συγκεκριμένα η μελέτη των μηχανισμών και των προϊόντων διάβρωσης (κυρίως του κασσιτέρου)

συντελέστηκε μέσω της ανάλυσης πατίνων αρχαίων μπρούντζων. Όπως θα φανεί στη συνέχεια, η νέα γνώση για όλα τα παραπάνω επιτάχυνε και την συστηματική έρευνα της διάβρωσης των σύγχρονων βιομηχανικών μπρούντζων και του προσδιορισμού ρυθμών διάβρωσης και μεταλλικής διάλυσης σε πλήθος λειτουργικών συνθηκών.

Επί πολλές δεκαετίες – όπου η επικρατούσα προσέγγιση των αρχαιομετρικών ερευνών ήταν η εξέταση και η χημική ανάλυση των διαβρωμένων επιφανειών – τα προϊόντα διάβρωσης του μπρούντζου και γενικότερα η μορφολογίες των διαβρωμένων μπρούντζινων επιφανειών ταυτίζονταν με αυτά του καθαρού χαλκού. Ο εντοπισμός κρυσταλλωμένων οξειδίων κασσιτέρου σε επιφανειακές επικαθίσεις αρχαίων μπρούντζων αντιμετωπιζόταν ως σπάνια ειδική περίπτωση. Η δυσκολία εντοπισμού και χαρακτηρισμού των προϊόντων διάβρωσης του κασσιτέρου και κατά συνέπεια, η έλλειψη επιστημονικών δεδομένων για τη φύση και τους μηχανισμούς σχηματισμού τους σε διάφορα διαβρωτικά μέσα οφείλεται κυρίως σε δύο αιτίες:

(i) Δεν εξεταζόταν η διαστρωμάτωση των διαβρωμένων αντικειμένων, με αποτέλεσμα να αγνοούνται από τις χημικές και μικροσκοπικές αναλύσεις οι ενώσεις Sn που, όπως θα περιγραφεί παρακάτω, κατά κανόνα συσσωρεύονται στα εσωτερικά στρώματα, στη διεπιφάνεια με το μέταλλο.

(ii) Ο τυπικός χαρακτηρισμός περιλάμβανε την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων, με μεθόδους όπως η περίθλαση ακτίνων X, με αποτέλεσμα να περνούν απαρατήρητες οι άμορφες ή νανοκρυσταλλικές προσμίξεις.

Για ένα μεγάλο διάστημα, θεωρούνταν ως πολύ πιθανή η παρουσία άμορφων ενώσεων με το γενικό χημικό τύπο $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [37], καθότι ο συγκεκριμένος τύπος ενώσεων είχε αναγνωριστεί ως το κυρίαρχο χημικό είδος κατά τα πρώτα στάδια της ατμοσφαιρικής διάβρωσης του καθαρού κασσιτέρου [19]. Όμως, μέχρι αρκετά πρόσφατα υπήρχε δυσκολία στην πειραματική επαλήθευση αυτής της υπόθεσης. Ταυτόχρονα παρέμενε ανοιχτό και δεν είχε αποσαφηνιστεί το ενδεχόμενο σχηματισμού μικτών οξειδίων Cu-Sn κατά τη διάβρωση των μπρούντζων. Σε αυτή τη θεωρία συνηγορούσαν ευρήματα παλαιότερων μελετών όπως επί παραδείγματι οι στοιχειακές αναλύσεις από πάτινες αρχαίων Κινέζικων μπρούντζινων κατόπτρων (κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε Sn) [38-40]. Ενδεικτικές είναι οι χημικές αναλύσεις των Chase et al. που αποκάλυψαν οξείδια με κρυσταλλική δομή κασσιτερίτη και χημικό τύπο $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ όπου $x \sim 0.16$ [39], και μαύρες πάτινες αποτελούμενες από νανοκρυσταλλικές ενώσεις $\text{Sn}_{1-x}(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Si})_x\text{O}_2$ με αντίστοιχες στοιχειομετρικές αναλογίες [40].

Οι Piccardo et al. [41] εργάστηκαν πάνω σε αυτό το ερώτημα και δημοσίευσαν δεδομένα που υποστηρίζουν περισσότερο την πεποίθηση πως κατά τη μακροχρόνια διάβρωση παράγονται μεμονωμένα οξείδια Cu και Sn – μίγματα των οποίων εντοπίζονται στα εσωτερικά στρώματα των προϊόντων διάβρωσης. Με τη βοήθεια σημειακών φασματοσκοπικών αναλύσεων Raman σε συνδυασμό με μικροσκοπικές παρατηρήσεις σκοτεινού πεδίου DF-OM και αναλύσεις SEM-EDS ταυτοποίησαν μίγματα κυπρίτη (Cu_2O) και κασσιτερίτη (SnO_2) σε αρκετές περιπτώσεις δειγμάτων μπρούντζων με υψηλό ποσοστό Sn. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές δεν απέκλεισαν το ενδεχόμενο αντικατάστασης κατιόντων Sn^{4+} από Cu^{2+} στους κρυστάλλους κασσιτερίτη έως ένα μικρό ποσοστό

Οι Saraiva et al. [42] σε μία πρόσφατη δημοσίευσή τους μελέτησαν μία μικρή ομάδα δειγμάτων, που αποτελούνταν από θραύσματα ιστορικών καμπαρών από περιοχές της Πορτογαλίας που χρονολογούνται μεταξύ 13^{ου} και 19^{ου} αιώνα. Όλα τα αντικείμενα είχαν ως πρώτη ύλη διαφασικούς μπρούντζους - κράματα Cu-Sn και Cu-Sn-Pb υψηλής περιεκτικότητας σε Sn (από 19.4 έως 27.3% κ.β)- και είχαν υποστεί διάβρωση σε διαφορετικές συνθήκες και τοποθεσίες. Σε ένα από τα δείγματα εντοπίστηκε μία ακόμη περίπτωση μικτών οξειδίων με στοιχειομετρία $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ ($x = 0.26 \pm 0.06$) και με μικρές προσμίξεις S και Cl. Η παρουσία Cu στο πλέγμα του κασσιτερίτη, οδηγεί σε ατελή κρυσταλλική δομή και συνεπώς σε μείωση της ικανότητας παθητικοποίησης της δ φάσης του μπρούντζου.

Συνολικά, με την ευρεία χρήση δονητικών φασματοσκοπικών τεχνικών όπως η φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR), η φασματοσκοπία Raman (in situ ή ex situ εργαστηριακές εφαρμογές) αλλά και μεθόδων όπως η φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS), η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία Auger και η φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής εκκένωσης αίγλης (GDOES) έχει συντελεστεί σημαντική πρόοδος στον χαρακτηρισμό των συστατικών των στρωμάτων διάβρωσης στο επίπεδο της μικροκλίμακας και έχει

καταγραφεί μία σημαντική παραγωγή σχετικών δημοσιεύσεων τόσο σε αρχαίους [43, 44] όσο και σύγχρονους βιομηχανικούς [45-48] μπρούντζους.

Παρόλα αυτά, σε ό,τι αφορά στο χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία Raman, η ανίχνευση SnO₂ σε σημεία όπου υπάρχει ταυτόχρονα Cu₂O ως κύριο προϊόν διάβρωσης παρουσιάζει δυσκολίες υπό κανονικές συνθήκες λήψης φασμάτων. Συχνά απαιτείται η χρήση πολλαπλών laser διέγερσης (διαφορετικού μήκους κύματος) προκειμένου να ληφθούν αντιπροσωπευτικές μετρήσεις και για τους δύο τύπους οξειδίων [41]. Δονητικό φάσμα Raman ένυδρων οξειδίων Sn(IV) από προϊόντα φυσικής διάβρωσης δημοσιεύτηκε το 2007 [41]. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις η ανίχνευση ένυδρων ενώσεων είναι επίσης δυσχερής εξαιτίας χαμηλού σήματος αλλά και φασμάτων χαμηλής ποιότητας που επηρεάζονται σημαντικά από το βαθμό κρυστάλλωσης, την καθαρότητα, το σχήμα και το μέσο μέγεθος κόκκων [41]. Για τους λόγους αυτούς, και λαμβάνοντας υπόψη την απουσία φασμάτων αναφοράς από φυσικά προϊόντα, συχνά αξιοποιούνται αποτελέσματα πειραμάτων χημικής και ηλεκτροχημικής σύνθεσης και αναλύσεις τεχνητών προϊόντων οι οποίες χρησιμοποιούνται ως ενώσεις αναφοράς και διευκολύνουν την ταυτοποίηση. Στην προκειμένη περίπτωση οι εργασίες των Palacios-Padros [27] και Akyil [30], μεταξύ άλλων που προαναφέρθηκαν στην ενότητα για τον καθαρό κασσίτερο, προσφέρουν χρήσιμα δεδομένα για τις ενδιάμεσες ενώσεις SnO₂·xH₂O ή οξυ-υδροξειδίων Sn, που σχηματίζονται κατά τον σχηματισμό προϊόντων SnO ή SnO₂.

Σε φάσματα επιφανειακών αναλύσεων XPS, παρατηρείται ένα σημαντικό ποσοστό επικάλυψης μεταξύ των ιοντικών ειδών Sn²⁺ και Sn⁴⁺ καθώς και των κατιόντων Cu⁺ και μεταλλικού Cu (ειδικά σε ενώσεις οξειδίων) [43]. Συνεπώς απαιτείται υψηλή εξειδίκευση κατά την επεξεργασία (αποσυνέλιξη καμπυλών) και ερμηνεία των φασμάτων (γνώση του σχήματος των επιμέρους συστατικών κορυφών, πρόσβαση σε βάσεις δεδομένων) για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής κατάστασης των προϊόντων και της σχετικής αναλογίας μεταξύ των διαφόρων ειδών.

Τα πιο διαδεδομένα προϊόντα διάβρωσης χαλκού και κασσιτέρου που ανευρίσκονται σε διαβρωμένα κράματα Cu-Sn έχουν συμπεριληφθεί στους Πίνακες 2 και 3 αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί πως κατά το τελευταίο μισό του αιώνα η ρύπανση των εδαφών και της ατμόσφαιρας με χημικά απόβλητα (στερεές, υγρές και αέριες) που σχετίζονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η αγροτική, κτηνοτροφική παραγωγή, η βαριά βιομηχανία και η αστικοποίηση.

Ιδιαίτερα επιβλαβής είναι η οξίνιση του εδάφους και η εναπόθεση ρύπων με τη μορφή αλάτων [49]. Υπάρχουν συγκεκριμένες αναφορές για απότομη επιτάχυνση της διάβρωσης σε περιοχές που κατά τις τελευταίες δεκαετίες αξιοποιούνται για αγροτικές καλλιέργειες, εξαιτίας της εντατικής χρήσης σύγχρονων λιπασμάτων, με κύρια συστατικά φωσφορικές και νιτρικές ενώσεις και κάλιο [50]. Ενδεικτικά, εκτιμάται ότι η ποσότητα αζωτούχων λιπασμάτων (ένα από τα πολλά είδη βιομηχανικών προϊόντων) που χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες έχει αυξηθεί 15 φορές μέσα στα τελευταία 50 χρόνια [50]. Η παρουσία φωσφορικών και νιτρικών ενώσεων έχει αποδειχτεί εντείνει τη διάβρωση του χαλκού και του μπρούντζου [4]. Επίσης έχει παρατηρηθεί εντονότερη προσβολή χαλκών αντικειμένων σε καμένες εκτάσεις, εμπλουτισμένες με αιθάλη και τέφρα, καθώς και σε περιοχές απόρριψης θειούχων αποβλήτων [4, 49].

Ορισμένες ερευνητικές ομάδες υποστήριξαν πως η ατμοσφαιρική διάβρωση του χαλκού και του μπρούντζου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως περιβαλλοντικός δείκτης ρύπανσης [51]. Σε αστικές/ βιομηχανικές περιοχές οι πιο συχνές ενώσεις Cu(II) είναι θειικά άλατα, κυρίως βροχαντίτης (Cu₄(OH)₆SO₄). Ο σχηματισμός αντλερίτη (Cu₃(OH)₄SO₄) – που λαμβάνει χώρα σε χαμηλό pH- συσχετίστηκε με έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση, ενώ ο ποσντζακίτης (Cu₄(OH)₆SO₄) εντοπίζεται σπάνια και θεωρείται πρόδρομη ένωση του βροχαντίτη.

Σε πόλεις με υψηλά επίπεδα αέριων ρύπων συναντώνται πάτινες μεγάλου πάχους που αποτελούνται από μαύρα και γκριζα στρώματα (αιθάλη, υδροξυ-οξειδία Fe, αντλερίτης) και από πράσινες προϊόντα που περιέχουν κατά κύριο λόγο βροχαντίτη. Σε παράκτιες τοποθεσίες κυριαρχούν οι πράσινες ενώσεις Cu₂(OH)₃Cl [51].

Σε παραθαλάσσιο ατμοσφαιρικό περιβάλλον τα κράματα Cu-Sn καλύπτονται από αλληλουχία στρωμάτων κυπρίτη (Cu₂O), ναντοκίτη (CuCl) και ατακαμίτη/παρατακαμίτη (Cu₂(OH)₃Cl) [45]. Οι Zhang et al. παρατήρησαν ότι μετά από διετή έκθεση μίας σειράς κραμάτων στο πεδίο, οι συγκεκριμένες πάτινες παρουσιάζουν κακή πρόσφυση και έντονη τάση αποφλοιώσης, μεγαλύτερη και από αυτή του καθαρού χαλκού. Το χαρακτηριστικό αυτό οφείλεται στην απότομη μεταβολή του μοριακού όγκου ορισμένων

συστατικών της πάτινας κατά τον μετασχηματισμό CuCl σε $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [45]. Μία πρόσφατη μελέτη των Chang et al.[46] εξέτασε τον μηχανισμό δημιουργίας της διαστρωμάτωσης προϊόντων διάβρωσης του μπρούντζου (Cu_4Sn και Cu_6Sn) σε ατμόσφαιρες εμπλουτισμένες με χλωριόντα μέσω πειραμάτων πεδίου σε τρεις παραθαλάσσιες πόλεις. Μεταξύ των πιο κομβικών ευρημάτων είναι η συσσώρευση μίας επαναλαμβανόμενης αλληλουχίας στρωμάτων Cu_2O , SnO_2 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, μορφολογία που αποδίδεται στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των συμπλόκων Sn-Cl και Cu-Cl μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων. Ειδικότερα, στο μικροπεριβάλλον των εκτεθειμένων μεταλλικών επιφανειών παρουσία συμπυκνωμένου ηλεκτρολυτικού φιλμ εννοείται θερμοδυναμικά η χημική αλληλεπίδραση μεταξύ χλωριούχων ειδών Sn(II) και Cu(II) προς παραγωγή χλωριούχων ειδών Sn(IV) και Cu(I), που τελικά καταλήγουν στον σχηματισμό οξειδίων [46].

Μία εκτενής ερευνητική δουλειά ευρύτερου ενδιαφέροντος για την ατμοσφαιρική έκθεση μπρούντζινων μνημείων σε αστικό περιβάλλον έχει δημοσιευτεί από τους Lins et al.[52]. Η συγκεκριμένη μελέτη παρέχει στοιχεία αντιπροσωπευτικά των συνθηκών στη Φιλαδέλφεια των ΗΠΑ και περιλαμβάνει δειγματοληψία στο πεδίο (από γλυπτά και μνημεία) και εργαστηριακά πειράματα. Οι πάτινες σε γλυπτά της πόλης περιλαμβάνουν οξείδια του χαλκού(κυπρίτη), υδροξυ-θεικό χαλκό (βροχαντίτη και αντλερίτη). Μέσω εργαστηριακών δοκιμών (έκθεση σε ατμούς αραιών διαλυμάτων οξέων, πειράματα διαβροχής υπό μορφή κύκλων υγρασίας-ξηρασίας, πειράματα διάλυσης προϊόντων διάβρωσης παρουσία όξινων διαλυμάτων, πειράματα χημική σύνθεσης μέσω αντιδράσεων καταβύθισης) έγινε απόπειρα προσομοίωσης των δράσεων σχηματισμού θεικών ενώσεων χαλκού σε εξωτερικό περιβάλλον, διερευνήθηκε η στοιχειομετρία τους και η σταθερότητα τους σε διάφορες τιμές pH και η κινητική της διάλυσης πατίνων αυτών σε όξινες συνθήκες [52]. Οι Robbiola et al. εξέτασαν με αναλυτικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους δείγματα πάτινας από ένα άγαλμα από κράμα Cu-Zn-Sn-Pb που υφίσταται ατμοσφαιρική διάβρωση σε εξωτερικό χώρο στις Βερσαλλίες [53]. Διαπίστωσαν εκτεταμένη διάλυση τόσο Cu όσο και Zn στα εξωτερικά στρώματα της πάτινας, η οποία είναι ασταθής και μη προστατευτική στο ολοένα μειούμενο pH της όξινης βροχής. Τα κύρια συστατικά της πάτινας είναι άμορφες πράσινες θεικές ενώσεις, ενώ είναι εμπλουτισμένη και σε ενώσεις Sn. Όλα αυτά τα προϊόντα διάλυσης ήταν δύσκολο να ταυτοποιηθούν μέσω φασμάτων δονητικής φασματοσκοπίας [53]. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν την εκτίμηση και άλλων επιστημόνων ότι η αυξανόμενη ατμοσφαιρική ρύπανση και κατ' επέκταση η κλιμακούμενη οξίνιση του βρόχινου νερού έχει εντείνει τη διάλυση των μπρούντζινων γλυπτών που βρίσκονται σε υπαίθριους χώρους των αστικών κέντρων. Ένα ακόμη σημαντικό συμπέρασμα αυτής της εργασίας ήταν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά παραπλήσιων τεχνητών πατίνων που παράχθηκαν ηλεκτροχημικά σε διάλυμα Na_2SO_4 , οι οποίες παρουσίασαν ημιαγωγιμότητα διπλού τύπου – τύπου p στην καθοδική περιοχή και τύπου n στην ανοδική [53]. Τα ευρήματα αυτά τροφοδότησαν μία σειρά ερευνών μέσα στην επόμενη δεκαετία, οι οποίες ασχολήθηκαν με τη συστηματική διερεύνηση της φύσης και των ιδιοτήτων πολλών άγνωστων προϊόντων διάβρωσης του μπρούντζου.

Μία πολύ πρόσφατη δημοσίευση των Timonchini et al [54] θέτει επί τάπητος το πρόβλημα της αποίκησης των επιφανειών μπρούντζινων και ορειχάλκινων γλυπτών που εκτίθενται σε υπαίθριους χώρους από μικροοργανισμούς, οι οποίοι οδηγούν σε βιολογική διάβρωση και επιτάχυνση της φθοράς τους. Συγκεκριμένα, στις μπρούντζινες επιφάνειες -σε αντίθεση με τις επιφάνειες μαρμάρινων αγαλμάτων όπου ανιχνεύεται ποικιλία βακτηριακών αποικιών - εντοπίζονται μόνο ανθεκτικά στις βιο-τοξικότητα του χαλκού βακτήρια της οικογένειας των πρωτεοβακτηρίων (proteobacteria), τα οποία συγκεντρώνονται σε επιλεκτικές περιοχές της πάτινας και θεωρούνται υπεύθυνα για εκκρίσεις οξαλικού οξέος. Οι περιοχές με πράσινες ενώσεις που έχουν αποθεθεί κατά τη μεταλλική διάλυση παρουσιάζουν βιοκτόνες ιδιότητες, καθώς σε αυτές δεν ανιχνεύονται αποικίες. Η μελέτη των βιολογικών δράσεων που σχετίζονται με συγκεκριμένες οικογένειες βακτηρίων έχει ιδιαίτερη σημασία εν μέσω της ταχύτατα εξελισσόμενης κλιματικής αλλαγής και ανοίγει το δρόμο για το βιολογικό χαρακτηρισμό και τη στοχευμένη μελέτη της δραστηριότητας και άλλων μικροοργανισμών όπως μύκητες και άλγη που προσβάλλουν τα μέταλλα σε αστικά ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα. Οι έρευνες αυτού του είδους έχουν άμεση εφαρμογή στο πεδίο της συντήρησης μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς και στο σχεδιασμό αντιπροσωπευτικών πρωτοκόλλων επιταχυνόμενης γήρανσης [54].

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται ενδεικτικές ρυθμών διάβρωσης (τιμές απώλειας πάχους μετάλλου) για τον μπρούντζο σε σύγκριση με τον καθαρό χαλκό για διαφορετικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Στον Πίνακα 2

παρουσιάζονται τα πιο τυπικά προϊόντα διάβρωσης του χαλκού αλλά και του μπρούντζου, και στον Πίνακα 3 συνήθη προϊόντα διάβρωσης του κασσιτέρου.

Πίνακας 2: Συνήθη προϊόντα διάβρωσης του χαλκού και του μπρούντζου που σχηματίζονται σε διάφορα περιβάλλοντα διάβρωσης..

Γενικό Χημικό Είδος	Χημικός Τύπος - Ονομασία	Χρώμα	Περιβάλλον Διάβρωσης	
Οξειδία	Cu ₂ O	συνήθως κόκκινο/ γενικά κίτρινο έως σκούρο καφέ αναλόγως με τη στοιχειομετρία, το βαθμό κρυσταλλικότητας και το μέγεθος των κόκκων	σταθερό, προστατευτικό οξείδιο, σε όλα τα αερόβια διαβρωτικά μέσα [4, 7, 51, 52, 55, 56]	
	CuO	Μαύρο	ασταθής/ Τυπικά σε υψηλές θερμοκρασίες, σπάνια σε υποθαλάσσιο περιβάλλον & γηρασμένα προϊόντα ατμοσφαιρικής έκθεσης [4, 5, 55, 56, 57]	
Χλωριούχες ενώσεις	CuCl -ναντοκίτης	Διαφανές υποκίτρινο έως υποπράσινο	[5, 55, 58]	
	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	βοταλλακίτης	Απαλό γαλαζοπράσινο	[5]
		ατακαμίτης	Υαλώδες πράσινο	Υποθαλάσσια περιβάλλοντα, Εδάφη και ατμόσφαιρες παράκτιων περιοχών [5, 51, 55, 57]
		κλινοατακαμίτης	Ανοιχτό πράσινο	
Ανθρακικές ενώσεις	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ - μαλαχίτης	Πράσινο	Έδαφος, και σπάνια σε ατμόσφαιρα, υποθαλάσσια [4, 37, 55, 57, 59]	
	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ - αζουρίτης	Υαλώδες μπλε	Ασταθής/ Υπό συνθήκες σε εδάφη με υπόγεια νερά [4, 55, 57]	
Θεικές ενώσεις	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ - βροχαντίτης	Υαλώδες πράσινο	[4, 7, 51, 52, 55, 60]	
	Cu ₃ (OH) ₄ SO ₄ - αντλερίτης		[13, 52]	
	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ - ποσντζακίτης		[60, 7]	
	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ ·2H ₂ O- λανγκίτης	Πράσινο-μπλε	[4, 57]	
Θειούχες ενώσεις	CuS - κοβελλίτης	Γκρι έως μαύρο	Εδάφη και υποθαλάσσια περιβάλλοντα σε αναερόβιες συνθήκες [5, 50, 56, 61]	
	Cu ₂ S - χαλκοσίτης			
	Cu ₅ S ₉ - διγενίτης			
	Cu _{1,96} S- ντζουρλεϊτης			
	Cu _{1-x} S, 0<x<1			
Φωσφορικές ενώσεις	Cu ₂ (OH)(PO ₄)- λιμπεθινίτης	Ανοιχτό έως σκούρο λαδί	Αρκετά σπάνια/ εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό ή ανόργανο P, όπως π.χ. κοντά σε οστά ή κερατίνη που αποσυντίθεται ή παρουσία λιπασμάτων [4, 62]	
	Cu ₃ (OH) ₃ (PO ₄) - κορνετίτης	γαλαζοπράσινο		
	Cu ₅ (OH) ₄ (PO ₄) ₂	λουντζιμπαίτης		Υαλώδες πράσινο
		ψευδομαλαχίτης		Απαλό γαλαζοπράσινο

Πίνακας 3: Συνήθη προϊόντα διάβρωσης του κασσιτέρου που σχηματίζονται σε διάφορα περιβάλλοντα διάβρωσης.

Γενικό Χημικό Είδος	Χημικός Τύπος - Ονομασία	Χρώμα	Περιβάλλον Διάβρωσης
Οξείδια	SnO -ρομαρχίτης	Λευκό	[5, 18, 55, 56]
	SnO ₂ -κασσιτερίτης		Σταθερό οξείδιο/ σε όλα τα αερόβια διαβρωτικά μέσα [5, 18, 44, 55, 59]
Οξυ-υδροξείδια	Sn ₆ O ₄ (OH) ₄ -υδρορομαρχίτης		[5,18]
Ένυδρα οξείδια	SnO ₂ ·xH ₂ O		Άμορφες ενώσεις/ ατμοσφαιρικές συνθήκες & παραμονή στο χώμα [19, 41, 63]
Ένυδρα οξυ-υδροξείδια	SnO _x (OH) _y ·nH ₂ O		[47]
Χλωριούχες ενώσεις	Sn(OH)Cl		Σε όξινους χλωριούχους ηλεκτρολύτες [5, 25]
	Sn ₂₁ Cl ₁₆ (OH) ₁₄ O ₆ -αμπχουρίτης		Θερμοδυναμικά σταθερή σε όξινο pH ~3 και για υψηλές τιμές [Cl ⁻]/ Με βάση βιβλιογραφία, το 1 ^ο προϊόν που σχηματίζεται σε θαλασσινό νερό στα πρώτα στάδια της διάβρωσης του Sn (σταθερή σε pH ~8) [18, 64, 40, 56]
	Sn ₄ (OH) ₆ Cl ₄		[5, 56]
	SnCl ₂		56
Μαγνησιούχες ενώσεις	SnCl ₂ ·nH ₂ O		
	MgSn(OH) ₆	56, 58]	

❖ Κράματα Cu-Zn (Ορείχαλκοι)

Το μεγαλύτερο ποσοστό των ερευνών πάνω στη διάβρωση της οικογένειας των βιομηχανικών ορείχαλκων τις τελευταίες δεκαετίες επικεντρώνεται στην επιλεκτική διάλυση του Zn από το κράμα, που συνιστά την πιο συνηθισμένη μορφή αποκραμάτωσης και ονομάζεται αποψευδαργύρωση [2, 65]. Σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα και για υψηλές περιεκτικότητες Zn στο κράμα οι ορείχαλκοι - υπό συνθήκες - υφίστανται εκτεταμένη αποψευδαργύρωση. Το υπολειπόμενο μέταλλο στις αποψευδαργυρωμένες ζώνες είναι πορώδης χαλκός (σπογγώδης δομή) με υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες. Η αστοχία επέρχεται με διαφορετικούς πιθανούς τρόπους όπως η θραύση, η διαρροή υγρού από τα τοιχώματα ή ο φραγμός στενών διατομών από τη συγκέντρωση προϊόντων διάβρωσης όπως τα υδροξείδια ψευδαργύρου [2].

Οι Zhou και Ogle (2018) [66] δημοσίευσαν πρόσφατα μία ανασκόπηση που παρουσιάζει την κινητική της διάλυσης στα κράματα Cu-Sn και Cu-Zn, τα συνήθη στρώματα διάβρωσης σε διάφορα διαβρωτικά μέσα και εστιάζει κυρίως στις ηλεκτροχημικές δράσεις που εμπλέκονται στους μηχανισμούς αποκραμάτωσης των ορείχαλκων. Σε αυτή παρουσιάζονται όλα τα νέα δεδομένα για τους μηχανισμούς αποψευδαργύρωσης, τα οποία περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο 1.3.5.

Μία από τις πιο διαδεδομένες πρακτικές για τη βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση στα βιομηχανικά κράματα ορείχαλκου είναι η προσθήκη κραματικών στοιχείων όπως ο κασσίτερος, ο μόλυβδος, το αλουμίνιο και το αρσενικό. Ειδικότερα, έχει αποδειχτεί από έρευνες των El-Sherif et al.[67] ότι η προσθήκη μικρών συγκεντρώσεων Sn και Al -της τάξης του 1-2% βελτιώνει την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων Cu-Zn στο θαλασσινό νερό, επιφέροντας αλλαγές τόσο στη μικροδομή του κράματος όσο και στη σύσταση και ιδιότητες του παθητικού στρώματος.

Η προσθήκη κραματικών στοιχείων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις αναλογίες μεταξύ α,β και γ φάσεων που μπορεί να υπάρχουν στα κράματα και γι' αυτό αποτελεί μία πολύ συνηθισμένη πρακτική βελτίωσης των

ιδιοτήτων των σύγχρονων βιομηχανικών κράματων Cu-Zn έναντι της διάβρωσης. Μία σειρά μηχανικών κατεργασιών μπορεί επίσης να συμβάλει προς αυτή την κατεύθυνση. Η προσθήκη -σε μικρές ποσότητες (<0.1%)- αντιμονίου (Sb), αρσενικού (As) και φωσφόρου (P) παρεμποδίζει ως ένα βαθμό την εκδήλωση αποψευδαργύρωσης στους α -ορείχαλκους. Πειραματικά δεδομένα, έχουν δείξει ωστόσο, ότι τα συγκεκριμένα κράματα είναι πιο ευάλωτα στην περικρυσταλλική προσβολή, καθώς οι συγκεκριμένες προσμίξεις κατακρημνίζονται υπό τη μορφή αδιάλυτων φάσεων στα όρια των κόκκων.

Υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία αναφορικά με την θετική επίδραση της προσθήκης κασσιτέρου (Sn) στην ανάσχεση της αποψευδαργύρωσης, τόσο σε α - όσο και σε ($\alpha + \beta$)-ορείχαλκους, αλλά σε διαφορετικό βαθμό και με εντελώς διαφορετικό τρόπο. Είναι αξιοσημείωτο ότι ο Sn φαίνεται να βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό τη συμπεριφορά των διαφασικών κραμάτων σε σχέση με τους α -ορείχαλκους. Παρ'όλα αυτά, μακροχρόνια πειράματα εμβάπτισης σε ορείχαλκο 70-30 έδειξαν ότι, αν και στα κράματα Cu-Zn-Sn η συσσώρευση προϊόντων διάβρωσης είναι πολύ μεγαλύτερη, εντούτοις ο ρυθμός της αποκραμάτωσης μειώνεται αποφασιστικά από τις πρώτες ώρες. Ο συνδυασμός μικρών ποσοστών κασσιτέρου (Sn) και αλουμινίου (Al) στα κράματα (κοντά στο 1% για κάθε στοιχείο), έχει αποδειχτεί ότι βελτιώνει τις ιδιότητες των ορείχαλκων τόσο έναντι της ομοιόμορφης διάβρωσης όσο και έναντι της αποψευδαργύρωσης [68].

Οι αναφορές στη βιβλιογραφία για την επίδραση του μολύβδου (Pb) είναι αντικρουόμενες, μεταξύ αυτών και αποτελέσματα που δείχνουν ότι δεν υπάρχει καμία μεταβολή ως προς την αντοχή στην αποψευδαργύρωση.. Υπάρχουν δεδομένα από αρκετές μελέτες που αποδεικνύουν ότι ο μολύβδος δρα παρεμποδιστικά στην περίπτωση των α -ορείχαλκων. Αντίθετα, σε διαφασικούς ορείχαλκους έχει παρατηρηθεί η επιτάχυνση του φαινομένου εξαιτίας της πρόσμιξης μολύβδου [68]. Η επίδραση του μολύβδου ως κραματικού στοιχείου σε μία σειρά ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των α, β -ορείχαλκων σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες έχει μελετηθεί από τους El-Sherif et al. με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων. Οι ιδιότητες αυτές (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος -OCP, πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης $-i_{corr}$ και δυναμικό κατάρρευσης του παθητικού στρώματος $-E_b$) - έχουν μετρηθεί συναρτήσει διαφόρων παραμέτρων όπως η συγκέντρωση ιόντων χλωρίου και η θερμοκρασία. Υπάρχουν επίσης μελέτες, όπως αυτή των Karagavalli et al. [69], που αξιολόγησαν συγκριτικά την αντίσταση στην αποψευδαργύρωση μίας μεγάλης γκάμας βιομηχανικών ορείχαλκων μέσω δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα $CuCl_2$ και μετρήσεων γραμμικής και κυκλικής πόλωσης σε διάφορους χρόνους έκθεσης. Οι ερευνητές εστίασαν στην επίδραση διαφορετικών συνδυασμών πρόσθετων κραματικών στοιχείων όπως Sn, Pb, As, Sb, P σε ορείχαλκους με υψηλό ποσοστό Zn και στη μεταξύ τους συνέργεια ή ανταγωνιστική δράση. Μία γενική τάση, που ισχύει για όλα τα περισσότερα μέταλλα και κράματα, είναι ότι οι λείες επιφάνειες (ή όσες έχουν χαμηλή τραχύτητα) παρουσιάζουν πολύ καλύτερη αντοχή στη διάβρωση σε σχέση άλλες ίδιας σύστασης αλλά με τραχύ προφίλ. Ειδικότερα, διαπιστώθηκε ότι Sn και As δρουν συνεργικά για το σχηματισμό ενός παθητικού στρώματος στην επιφάνεια. Η αποκλειστική προσθήκη Pb έχει αρνητική επίπτωση στην εξέλιξη της αποψευδαργύρωσης, ενώ η αποκλειστική προσθήκη As παρεμποδίζει την αποψευδαργύρωση σε κράματα Cu-Zn και Cu-Zn-Pb. Ο συνδυασμός As, Sb και P έχει ως επίπτωση την ψαθυροποίηση των ορείχαλκων [69].

Τα πειράματα ατμοσφαιρικής έκθεσης των Goidanich et al. σε τρεις διαφορετικές Ευρωπαϊκές πόλεις έδειξαν ότι τα ελάσματα ορείχαλκου με ποσοστό Zn 15-20% κ.β., παρουσιάζουν 30-40% χαμηλότερο ρυθμό διάλυσης Cu συγκριτικά με τα ελάσματα χαλκού [60]. Σε τοποθεσίες με μεγαλύτερα επίπεδα ετήσιων βροχοπτώσεων καταγράφηκε μεγαλύτερος ρυθμός μεταλλικής διάλυσης Cu και Zn, λόγω της πιο συχνής έκπλυσης των υδατοδιαλυτών προϊόντων από τις επιφάνειες. Στις περιοχές αυτές οι πάτινες ήταν εμπλουτισμένες σε προϊόντα Cu. Σε πιο ρυπασμένες πόλεις, με μικρότερα επίπεδα βροχοπτώσεων ένα μεγάλο ποσοστό των επιφανειών καλύπτεται από ενώσεις εμπλουτισμένες σε ψευδάργυρο. Επίσης βρέθηκε ότι από τον πρώτο χρόνο έκθεσης τα κράματα Cu-Zn υπέστησαν έντονη αποψευδαργύρωση, η οποία ήταν σημαντικά εντονότερη σε λιγότερο ρυπασμένες ατμόσφαιρες και στο κράμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα Zn. Αντίστοιχες έρευνες σε παράκτιες ατμόσφαιρες που εξέτασαν συγκριτικά τη συμπεριφορά στη διάβρωση χαλκού, μπρούντζου (Cu_4Sn) και δύο ορείχαλκων ($Cu_{15}Zn$ και $Cu_{5}Al_{15}Zn$), έδειξαν ότι οι ορείχαλκοι εμφάνισαν σε πολύ μικρότερη έκταση αποφλοιώση της πάτινάς τους κατά τους εποχικούς κύκλους υγρασίας/ξηρασίας. Αυτή η διαφορά σε σχέση με τον χαλκό και τον μπρούντζο αποδίδεται στην καλύτερη πρόσφυση που δημιουργούνται μεταξύ του μετάλλου και των υδροξυ-ανθρακικών ενώσεων Zn και Zn-Al που παράγονται, οι

οποίες φαίνεται να καθυστερούν την ανάπτυξη CuCl [45]. Τα πιο διαδεδομένα προϊόντα διάβρωσης ψευδαργύρου και μολύβδου που ταυτοποιούνται σε διαβρωμένα κράματα χαλκού έχουν συμπεριληφθεί στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Προϊόντα διάβρωσης του μολύβδου και του ψευδαργύρου αλλά και των κραμάτων Cu-Pb, Cu-Sn-Pb, Cu-Zn, Cu-Zn-Pb, Cu-Zn-Sn-Pb, που σχηματίζονται σε συνθήκη περιβάλλοντα διάβρωσης.

Γενικό Χημικό Είδος	Χημικός Τύπος - Ονομασία	Χρώμα	Περιβάλλον Διάβρωσης
Οξειδία	ZnO	Λευκό	[35, 36, 60]
	PbO		[5,57]
	PbO ₂		ασταθή/ Τυπικά σε υψηλές θερμοκρασίες, υπό συνθήκες σε υποθαλάσσιο περιβάλλον [56]
Υδροξείδια	Zn(OH) ₂		[35, 36]
Θειούχες ενώσεις	PbS - γαληνίτης	Μαύρο	[5, 56]
Χλωριούχες ενώσεις	ZnCl ₂	Λευκό	πλήρως υδατοδιαλυτή/ παράκτια ατμόσφαιρα, υποθαλάσσιο περιβάλλον
	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ ·H ₂ O		υποθαλάσσιο περιβάλλον [36], παράκτιο ατμοσφαιρικό περιβάλλον [70]
	Pb(OH)Cl - λαυριονίτης		[56]
	PbCl ₂ - κοτουρνίτης		Υποθαλάσσια περιβάλλοντα [5, 56, 58]
Ανθρακικές ενώσεις	ZnCO ₃ - ζινκίτης		[35, 55]
	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ - υδροζινκίτης		[35, 43]
	(Cu,Zn) ₂ (OH) ₂ CO ₃		[71]
	PbCO ₃ - κερουσίτης		Ατμοσφαιρικά, υποθαλάσσια περιβάλλοντα και εδάφη [55, 57, 58]
	Pb(OH)CO ₃ -υδροκερουσίτης		[5, 56]
Χλωροφωσφορικές ενώσεις	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl - πυρομορφίτης	Γαλάζιο	Αρκετά σπάνια/ εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό ή ανόργανο P, όπως π.χ. κοντά σε οστά ή κερατίνη που αποσυντίθεται ή παρουσία λιπασμάτων [55, 72-76]

Πίνακας 5: Ενδεικτικοί ρυθμοί ατμοσφαιρικής διάβρωσης χαλκού, κραμάτων χαλκού και ψευδαργύρου σε διαφορετικές ατμοσφαιρικές συνθήκες.

	Τύπος Μετάλλου	Αγροτική Ατμόσφαιρα	Θαλάσσια Ατμόσφαιρα	Αστική Ατμόσφαιρα	Βιομηχανική Ατμόσφαιρα
Ρυθμός διάβρωσης (μm/χρόνο)	Cu ⁷	0.5	1.0	1-2	2.5
	Κράματα Cu ⁸	0.3-0.5	0.5-0.9	0.9-1.3	
	Zn ⁹	0.2-3	0.5-8	2-16	2-16

⁷ Ανασκόπηση από Holm/Mattsson (1982)/ πηγή: [2]

⁸ ό.π.

⁹ Ανασκόπηση από Mattsson (1985)/ πηγή: [^]

1.3.2 Παθητικοποίηση του χαλκού και των κραμάτων του (γενικά) /Διάρρηξη του παθητικού στρώματος παρουσία χλωριόντων

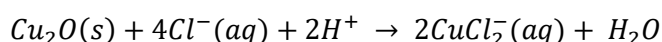
- ❖ Οι ιδιότητες του παθητικού στρώματος Cu_2O και ο ρόλος του στους μηχανισμούς διάβρωσης

Σύμφωνα με την ευρεία βιβλιογραφική ανασκόπηση του Kear [77], ο ρυθμός διάβρωσης του καθαρού χαλκού φαίνεται να καθορίζεται μακροπρόθεσμα απότο συνδυασμό της ηλεκτρονιακής και της ιοντικής αντίστασης των προϊόντων διάβρωσης του χαλκού, σύμφωνα με σχετικές μελέτες. Ήδη από τη δεκαετία του 1970, έχει μελετηθεί η μικροδομή και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού (κυπρίτης- Cu_2O), στις οποίες αποδίδεται ο σχηματισμός προστατευτικών στρωμάτων διάβρωσης. Το συγκεκριμένο οξείδιο κρυσταλλώνεται σε κυβικό σύστημα και έχει συμπεριφορά ελαττωματικού p-ημιαγωγού, λόγω πλείσσειας πλεγματικών κενών Cu^+ (οπές) [77, 78].

Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα προκύπτει από τη μεταφορά ηλεκτρονίων (μεταφορά φορτίου) προς τα έξω (διεπιφάνεια στρώματος διάβρωσης/ηλεκτρολύτη) διαμέσου του οξειδίου, ως αποτέλεσμα της ύπαρξης θετικών οπών στο στρώμα αυτό. Την ίδια στιγμή τα πλεγματικά κενά Cu^+ κινούνται από τη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/οξειδίου-όπου βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση- προς τη διεπιφάνεια οξειδίου/μετάλλου, προκαλώντας την ιοντική αγωγιμότητα, δηλαδή τη διάχυση ιόντων Cu^+ (μεταφορά μάζας) [77]. Ο *in situ* χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία Mott-Schottky, Raman και ηλεκτροχημική μικροσκοπία ατομικής δύναμης ECAFM, στρωμάτων Cu_2O που έχουν παραχθεί ηλεκτροχημικά σε διαφορετικά δυναμικά σε ρυθμιστικά βορικά διαλύματα, έδειξε ότι τα στρώματα που παράγονται υπό χαμηλότερες τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού έχουν μικρότερη σταθερότητα και κατώτερες προστατευτικές ιδιότητες. Επιπλέον, η συγκέντρωση και ακολούθως η κινητικότητα των πλεγματικών κενών Cu^+ φαίνεται να αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού [78].

- ❖ Ο μηχανισμός διάλυσης του παθητικού στρώματος Cu_2O από χλωριόντα

Σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες δημιουργούνται οι συνθήκες για τη διάλυση του παθητικού στρώματος Cu_2O σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:



Τα υδατοδιαλυτά σύμπλοκα μονοσθενούς χαλκού CuCl_2^- - και σε μικρότερο βαθμό το ελάχιστο διαλυτό CuCl - είναι το επικρατέστερο χημικό είδος σε χλωριούχα διαλύματα συγκέντρωσης έως 0.55 mol/L. Με δεδομένο ότι η μέση αλατότητα του θαλασσινού νερού της Μεσογείου υπολογίζεται περί τα 3.5% w/v (δηλαδή 0.6 mol/L), η διάλυση του παθητικοποιητικού στρώματος οξειδίου σε υποθαλάσσιες συνθήκες ακολουθεί αυτό το γενικό μηχανισμό. Σε ηλεκτρολύτες με υψηλότερες συγκεντρώσεις $[\text{Cl}^-]$ κυριαρχούν τα σύμπλοκα του δισθενούς χαλκού (κυρίως CuCl_3^-). Η απομάκρυνση των χλωριούχων συμπλόκων από την επιφάνεια αποτελεί το ελέγχον στάδιο της όλης διαδικασίας

Ωστόσο, η γνώση αυτής της δράσης δεν διευκολύνει την κατανόηση της δυναμικής σταθερότητας του παθητικού στρώματος Cu_2O και των διαδικασιών που συμβάλλουν στην διάρρηξή του σε ατομική κλίμακα [77, 79]. Μία σειρά στοχευμένων μελετών που δημοσιεύτηκαν μέσα στα τελευταία δέκα χρόνια προσεγγίζουν τα θέματα αυτά μέσω ηλεκτροχημικών πειραμάτων και υπολογισμών λειτουργικής θεωρίας πυκνότητας (DFT) και εξετάζουν το ρόλο των σημειακών ατελειών στη δομή του στρώματος Cu_2O σε αυτά. Τα δεδομένα που προέκυψαν ερμηνεύονται με βάση το μοντέλο των σημειακών ατελειών (PDM), που είχε περιγραφεί στην ενότητα 1.2.5 [79-81].

Οι Mao et al. [80] μελέτησαν την κατάρρευση του παθητικού στρώματος και τη διάβρωση με βελονισμούς σε καθαρό χαλκό σε υδατικά συστήματα Cl^- και SO_4^{2-} που προσομοιάζουν υδροφόρο ορίζοντα γρανιτικών πετρωμάτων. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν τη μεγαλύτερη χωρική συγκέντρωση πλεγματικών κενών Cu^+

κοντά στη διεπιφάνεια με την τιμή της κρίσιμης συγκέντρωσής τους που επιβεβαιώνει ποιοτικά και ποσοτικά την αναμενόμενη συμπεριφορά του συστήματος με βάση το γενικό μοντέλο σημειακών ατελειών (PDM) που είχε περιγραφεί στην παράγραφο 1.2.4.

Οι Wei et al. [79] μελέτησαν την αλληλεπίδραση των χλωριόντων με το στρώμα Cu_2O και διαπίστωσαν ότι η λέπτυνση του παθητικού στρώματος χαλκού -που οδηγεί στην κατάρρευσή του- προκαλείται από την προσρόφηση χλωριόντων στην εξωτερική του επιφάνεια και όχι διείσδυση διαμέσου αυτού όπως είχε υποθεθεί από αρκετούς ερευνητές. Οι ίδιοι παρατήρησαν ότι οι κενές πλεγματικές θέσεις κατιόντων Cu^+ (V_{Cu}) διευκολύνουν την προσρόφηση των Cl^- και προσδιόρισαν ότι η προσρόφηση Cl^- μπορεί να αυξήσει το συντελεστή διάχυσης των πλεγματικών κενών κατιόντων Cu^+ (V_{Cu}) έως και τρεις τάξεις μεγέθους, μειώνοντας κατ' επέκταση την αντίσταση στη διάβρωση. Όλα τα παραπάνω υποδεικνύουν μία αμφίδρομη εξάρτηση της συγκέντρωσης Cl^- και σημειακών ατελειών στο παθητικό στρώμα.

Οι Xu et al. [81] μέσω πειραμάτων και χρήσης υπολογιστικών μοντέλων προσπάθησαν περιγράψουν τον επιθετικό ρόλο των χλωριόντων και τη συμβολή τους στη διάρρηξη του παθητικού στρώματος Cu_2O σε επιφάνειες χαλκού. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η παρουσία χλωριόντων στον ηλεκτρολύτη αυξάνει τη συγκέντρωση πλεγματικών κενών στο παθητικό στρώμα. Τα δεδομένα αυτά επιβεβαιώνουν τους υπολογισμούς από το μοντέλο σημειακών ατελειών (PDM), σύμφωνα με τους οποίους η προσρόφηση Cl^- στα πλεγματικά κενά οξυγόνου οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των πλεγματικών κενών κατιόντων. το ενεργειακό διάκενο του παθητικού στρώματος χαμηλώνει και το μέγιστο της ζώνης σθένους αυξάνεται με την προσθήκη ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Παράλληλα παρουσίασαν ενδείξεις ότι τα πλεγματικά κενά κατιόντων Cu^+ είναι αυτά που μπορούν να οδηγήσουν στην αύξηση του μεγίστου της ζώνης σθένους, ενώ τα πλεγματικά κενά οξυγόνου και τα πλεγματικά κενά οξυγόνου κατειλημμένα από χλωριόντα προκαλούν τη μείωση του ελαχίστου της ζώνης αγωγιμότητας.

1.3.3 Διάβρωση Αρχαιομεταλλουργικού Μπρούντζου και Ορείχαλκου - Γενικότητες

❖ Οι απαρχές της φυσικοχημικής μελέτης των επιφανειών

Όπως τεκμηριώνεται από γραπτές πηγές και ιστορικές καταγραφές αρχαίων Ελλήνων και Ρωμαίων συγγραφέων και φιλοσόφων, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των επιφανειών αλλά και πιο συγκεκριμένα το φαινόμενο της διάβρωσης είχαν απασχολήσει τους αρχαίους μελετητές [82]. Η πιο γνωστή περίπτωση, όπως έχει ήδη αναφερθεί και από άλλες διατριβές στο αντικείμενο [83], είναι τα βιβλία του Πλίνιου του Πρεσβύτερου (27-79 μΧ.) υπό τον τίτλο 'Naturalis Historia' [84]. Ωστόσο, έχουν προηγηθεί ο Πλάτωνας, ο Αριστοτέλης και οι Στωικοί φιλόσοφοι.

Ο E. Paparazzo, εξειδικευμένος ερευνητής στην επιστήμη των επιφανειών και σε αναλυτικές τεχνικές όπως η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS) και η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων Auger (SAM), έχει αφιερώσει σειρά δημοσιεύσεων για να αναλύσει αποσπάσματα από πρωτογενείς πηγές και να αναδείξει την πρόσληψη της έννοιας της επιφάνειας τόσο από τη φιλοσοφική οπτική γωνία αρχαίων συγγραφέων όσο και μέσω των σύγχρονων αρχαιομετρικών ερευνών [82, 85, 86]. Το αποτέλεσμα αυτών των εργασιών είναι ότι εντοπίζουν τα πρώτα σπέρματα της σύγχρονης επιστήμης των επιφανειών στις ακατέργαστες αλλά συχνά οξυδερκείς παρατηρήσεις των αρχαίων σχετικά με τη φύση και τις ιδιότητες των επιφανειών. Σε διαφοροποίηση με τους προγενέστερους Στωικούς φιλοσόφους, ο Ποσειδώνιος (135-50 π.Χ.) πίστευε ότι «η επιφάνεια είναι το όριο ενός σώματος ή αυτό που έχει μόνο μήκος και πλάτος και καθόλου βάθος». Ο Paparazzo θεωρεί ξεκάθαρο ότι ο Ποσειδώνιος αποδεχόταν την υλική υπόσταση των επιφανειών, καθώς σύμφωνα και με άλλες ερμηνείες της σκέψης του η ύπαρξη των ορίων ενείχε την έννοια της διαιρετότητας στην περίπτωση των υλικών σωμάτων [82]. Επίσης, θεωρείται πολύ πιθανή η επίδραση των αντιλήψεων του Ποσειδώνιου στις γραπτές μαρτυρίες του Πλίνιου. Κάτι τέτοιο φαίνεται να προκύπτει και από την ερμηνεία αποσπασμάτων, στα βιβλία του τελευταίου, που περιγράφουν εμπειρικά τα διαφορετικά χημικά είδη του μεταλλικού χαλκού, του κράματος χαλκού (μπρούντζος), των διαφόρων οξειδίων και αλάτων του χαλκού και τις μεταβολές που υφίστανται μεταξύ τους στις επιφάνειες [82].

Με δεδομένο ότι οι σύγχρονες τεχνικές έχουν αποκαλύψει πειραματικά τις ιδιαιτερότητες των φυσικοχημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες σε σχέση με τη φυσικοχημική συμπεριφορά της κύριας μάζας των στερεών (bulk) – πολύ συχνά οι δράσεις διεξδύουν ελάχιστα στο υλικό και πραγματοποιούνται εντός ενός ή περισσότερων μονομοριακών στρωμάτων –, είναι πλέον εφικτό οι αρχαιομεταλλουργικές έρευνες να προσπαθήσουν να αντλήσουν πληροφορίες για τις πρώιμες κατεργασίες επιφανειών ή ακόμη και να επαληθεύσουν συγκεκριμένες αναφορές κατεργασιών από γραπτές πηγές [85].

❖ Γενικό Υπόβαθρο & Ορολογία της Επιστημονικής Περιοχής

Πριν την περιγραφή των κυριότερων διαδικασιών μακροχρόνιας διάβρωσης στα κράματα χαλκού, αποσαφηνίζονται συνοπτικά ορισμένες εξειδικευμένες έννοιες και ορολογία που αφορούν στην συγκεκριμένη θεματική περιοχή.

Πάτινα (φυσική & τεχνητή)

Ο όρος, σύμφωνα με μία πιο αυστηρή χρήση της ορολογίας, αναφέρεται στα λεία, ομοιόμορφα και αισθητικά ευχάριστα στρώματα διάβρωσης που καλύπτουν ένα μεταλλικό αντικείμενο, χωρίς να αλλοιώνεται το αρχικό σχήμα του αντικειμένου ή το ανάγλυφο και η διακόσμηση της επιφάνειας [4].

Η πάτινα μπορεί να είναι αποτέλεσμα ήπιας μακροχρόνιας φυσικής έκθεσης σε κάποιο διαβρωτικό περιβάλλον ή σκόπιμης ελεγχόμενης χημικής οξείδωσης της επιφάνειας (deliberate patination) για τη δημιουργία στρώματος συγκεκριμένης ένωσης που θα προσδώσει στην επιφάνεια αυστηρά καθορισμένο χρώμα και υφή (ματ ή γυαλιστερή) ή θα λειτουργήσει προστατευτικά. Η πολυχρωμία στα αρχαία μνημεία και αντικείμενα – και η σημασία που έδιναν στο χρώμα αρχαίοι πολιτισμοί όπως ο Μινωικός, ο Μυκηναϊκός, ο Ρωμαϊκός, ο Κινεζικός και ο Ιαπωνικός- έχει τεκμηριωθεί επιστημονικά. Ειδικά στα μεταλλικά τεχνουργήματα, εκτός από το συνδυασμό διαφορετικών κραμάτων ή μεταλλικών και μη μεταλλικών υλικών από τους χαλκοπλάστες για καλλιτεχνικούς/ αισθητικούς λόγους, ήταν πολύ συνηθισμένη η εφαρμογή κάποιας τεχνητής πάτινας ως τελικό φινίρισμα που παραγόταν βάσει συγκεκριμένων «συνταγών» [87].

Πρέπει να διευκρινιστεί, ωστόσο, ότι η χρήση του όρου «πάτινα» είναι πιο ελεύθερη στη συγκεκριμένη επιστημονική περιοχή και συνήθως χρησιμοποιείται ισοδύναμα με τον όρο «στρώμα διάβρωσης» για να περιγράψει όλων των ειδών τις επιφανειακές αλλοιώσεις και τη συσσώρευση προϊόντων οξείδωσης, ακόμη και σε περιπτώσεις ορυκτοποιημένων κρουστών μεγάλου πάχους, τραχύτητας και ανομοιογενούς δομής [4, 87].

Όριο αρχικής επιφάνειας

Η θέση στο χώρο της επιφάνειας εκείνης, η οποία αντιστοιχεί στην αρχική διεπιφάνεια μετάλλου/διαβρωτικού μέσου από όπου εκκίνησαν οι δράσεις διάβρωσης (πρόκειται για τις αρχικές διαστάσεις του αέριου μεταλλικού υποστρώματος, μέρος του οποίου οξειδώνεται/ορυκτοποιείται όσο εξελίσσεται η διάβρωση). Όσο προχωρούν οι ηλεκτροχημικές δράσεις οξείδωσης του μεταλλικού πυρήνα και η εναπόθεση στρωμάτων διάβρωσης και ανάλογα με το μηχανισμό του φαινομένου (όπως θα περιγραφεί παρακάτω), το όριο αυτό μετατοπίζεται προς τα έξω ή προς τα μέσα.

Ο Bertholon έχει αναδείξει την σημασία αναγνώρισης του αρχικού σχήματος και επιφάνειας των ανεσκαμμένων αντικειμένων, τόσο από τη σκοπιά της καλύτερης δυνατής αρχαιολογικής τεκμηρίωσης όσο και με βάση τη δεοντολογία της συντήρησης. Κατά κανόνα, η βασική επιδίωξη των διαδικασιών καθαρισμού και συντήρησης είναι η απομάκρυνση των στρωμάτων διάβρωσης πάνω από το όριο της αρχικής επιφάνειας – ώστε να αποκαλυφθεί το διακοσμητικό ανάγλυφο ή ενδεχομένως οι επιγραφές του αντικειμένου- και όχι η απογύμνωση του μεταλλικού πυρήνα.

Επιπλέον, όπως αποδεικνύεται από την μακρο- και μικροσκοπική εξέταση διαβρωμένων αρχαίων μπρούντζων (περιπτώσεις που αντιστοιχούν σε διαφορετική κατάσταση συντήρησης) ο εντοπισμός της αρχικής επιφάνειας

και της μετατόπισής της προς τα έξω ή προς τα μέσα είναι πρωταρχικής σημασίας για την κατανόηση των φυσικοχημικών μηχανισμών διάβρωσης σε μεγάλη χρονική κλίμακα [88].

1.3.4 Οι διαδικασίες της μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης στα κράματα χαλκού

Η μακροχρόνια διάβρωση που εκτείνεται σε μία χρονική κλίμακα χιλιετιών ή αιώνων οδηγεί στη συσσώρευση ορυκτοποιημένων προϊόντων διάβρωσης μεγάλου πάχους ή/και τη δημιουργία εξαιρετικά περίπλοκων δομών και μορφολογιών που εντοπίζονται τόσο μέσα στην κύρια μάζα του μεταλλικού υποστρώματος όσο και εντός της διαστρωμάτωσης (εσοχές και ρωγμές, διάβρωση εγκλεισμάτων, ενσωμάτωση κρυστάλλων από το διαβρωτικό μέσο, ιοντοεναλλαγή ή διάχυση ιόντων εντός κρυστάλλων, ψευδομορφική αντικατάσταση μεταλλικών φάσεων από προϊόντα διάβρωσης κ.ά). Οι αλλαγές αυτές είναι αδύνατο να περιγραφούν επαρκώς εξετάζοντας μόνο τις επιφανειακές αλλοιώσεις.

Η μεθοδολογία που αναπτύσσεται για την ανάλυση και την κατανόηση αυτών των συστημάτων, εκτός του πεδίου της αρχαιομετρίας και της συντήρησης μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς, μπορεί να έχει και μία ευρύτερη επιστημονική συμβολή: τη συλλογή δεδομένων και την ερμηνεία φυσικοχημικών μηχανισμών που θα τροφοδοτήσουν τη δημιουργία αξιόπιστων υπολογιστικών μοντέλων μακροχρόνιας διάβρωσης σε συγκεκριμένα διαβρωτικά μέσα.

Μέχρι στιγμής η συστηματική μελέτη της μακροχρόνιας διάβρωσης αρχαιολογικών αντικειμένων από κράματα σιδήρου από ομάδα Γάλλων ερευνητών [89] έχει δημιουργήσει ένα θεωρητικό πλαίσιο με εξειδικευμένη ορολογία και μία αναλυτική προσέγγιση, με κύρια εφαρμογή τον σχεδιασμό και την εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης μεταλλικών κανίστρων από χάλυβα που προορίζονται για την αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων στο έδαφος. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία θα μπορούσε μελλοντικά να επεκταθεί και σε περιπτώσεις κραμάτων χαλκού. Στις υποενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι πιο γνωστοί μηχανισμοί μακροχρόνιας διάλυσης που παρατηρούνται ειδικά στα αρχαιομεταλλουργικά κράματα Cu-Sn και Cu-Zn.

❖ Προϊόντα διάβρωσης & Συνήθεις μετασχηματισμοί στερεής καταστασης

Η κατανόηση όλων των χημικών μετασχηματισμών που συμβαίνουν σε στερεή κατάσταση βασίζεται στις έννοιες που αναφέρθηκαν στην ενότητα 1.2.3. Οι χημικές διαδικασίες στο πλαίσιο της μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης εμπίπτουν σε μία τυπολογία με βάση τη σχέση δομής μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων. Η ανάπτυξη των προϊόντων διάβρωσης πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων:

- **Επιταξίας (epitaxial growth)** // Το προϊόν που αναπτύσσεται πάνω στην αρχική επιφάνεια έχει το ίδιο κρυσταλλική δομή και σε πολλές περιπτώσεις διατηρούνται ψευδομορφικές δομές του αρχικού όταν αυτό καταναλώνεται από τη διάβρωση. Τυπικό παράδειγμα η οξειδωση -σχηματισμός οξειδίων Cu(I) - των δενδριτικών δομών σε χυτά κράματα.
- **Τοποταξίας (topotaxial growth)** // Παρατηρείται κατά τον μετασχηματισμό του ενός προϊόντος διάβρωσης σε άλλο, όπου μπορεί να τροποποιηθεί το αρχικό κρυσταλλικό πλέγμα αλλά διατηρούνται τα τριδιάστατα όρια της αρχικής φάσης. Τυπικά παραδείγματα αποτελούν οι μετασχηματισμοί μεταξύ πολυμορφικών ενώσεων υδροξυχλωριδίων χαλκού $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ή ο μετασχηματισμός οξειδίου μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O) προς οξείδιο δισθενούς χαλκού (CuO) ή του θειούχου χαλκού (CuS) σε θειικό χαλκό (CuSO_4).
- **Ανασχηματισμού (reconstruction)** // Πρόκειται για πλήρη διάλυση της αρχικής ένωσης ή την πλήρη χημική μετατροπή της σε διαφορετικό χημικό είδος. Π.χ. η χημική διάλυση Cu_2O προς σχηματισμό μεταλλικού Cu.

❖ Συνήθεις Μηχανισμοί Αποκραμάτωσης σε Κράματα Χαλκού

Σε πολλά σύγχρονα κράματα συναντάται συχνά το φαινόμενο της επιλεκτικής διάβρωσης συγκεκριμένων κραματικών στοιχείων. Μία από τις πλέον μελετημένες περιπτώσεις αποτελεί η αποψευδαργύρωση (dezincification) των ορειχάλκων. Ωστόσο, η μακροχρόνια φυσική διάβρωση αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού και τα σύγχρονα μοντέλα που περιγράφουν τη διάλυση και την παθητικοποίηση των μετάλλων έδωσαν τη δυνατότητα να διερευνηθούν και άλλοι μηχανισμοί αποκραμάτωσης. Ίσως η πιο επιδραστική θεωρία αυτού του είδους είναι το μοντέλο αποχάλκωσης (decuprification) των μπρούντζων. Μία σειρά μαθηματικών μοντέλων που αναπτύχθηκαν από επιστήμονες διάβρωσης, βοήθησαν στην πρόβλεψη του βαθμού αποκραμάτωσης ανάλογα με τη σύσταση των κραμάτων και κινητικές παραμέτρους ή/και στην επαλήθευση μηχανισμών αποκραμάτωσης που είχαν βασιστεί σε πειραματικά δεδομένα που αφορούν στα κράματα χαλκού.

Αποχάλκωση σε μπρούντζους

Ο μηχανισμός της αποχάλκωσης (decuprification) των α -μπρούντζων, που προτάθηκε από τον Robbiola το 1998 [37], κατέρριψε την προγενέστερη και έως τότε επικρατούσα θεωρία περί «αποκασσιτέρωσης» (destannification) που αποδίδεται στον Cushing [90]. Η «αποκασσιτέρωση» είχε υιοθετηθεί από αρκετές μελέτες μακροχρόνιας διάβρωσης μπρούντζων έως τις αρχές της δεκαετίας του 2000 [4, 5, 50, 91] προκειμένου να ερμηνεύσει τον εμπλουτισμό των διαβρωμένων επιφανειών στους αρχαίους μπρούντζους σε κασσίτερο και σποραδικά εμφανίζεται ακόμη και σε πιο πρόσφατες δημοσιεύσεις λόγω ελλειπών και μη επικαιροποιημένης βιβλιογραφικής τεκμηρίωσης. Ο Meeks [92] είχε επίσης ασχοληθεί με τις εμπλουτισμένες σε Sn διαβρωμένες επιφάνειες αρχαίων χυτών μπρούντζων, προσπαθώντας να προσεγγίσει και να διακρίνει μία σειρά διαφορετικών μεταξύ τους περιπτώσεων, κάποια από τα οποία σχετίζονται με την παρουσία μεταλλικών επικαλύψεων (επιμεταλώσεων), την επιφανειακή συγκέντρωση Sn κατά τη διαδικασία χύτευσης (tin sweat) ή την επιλεκτική διάβρωση κασσιτέρου σε μπρούντζους με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε κασσίτερο.

Οι Robbiola et al. [37] για τους σκοπούς της συστηματικής έρευνάς τους ανέλυσαν μεγάλο αριθμό αρχαιολογικών μπρούντζινων ευρημάτων (από διμερή κράματα Cu-Sn) διαβρωμένων στο έδαφος για διαστήματα έως και 3500 χρόνων, τα οποία είχαν όλα ανασκαφεί από τοποθεσία ενός αρχαίου μεταλλουργικού κέντρου της Εποχής του Μπρούντζου (MBA & LBA) στη Δυτική Γαλλία. Η συγκεκριμένη δουλειά κατέληξε μεταξύ άλλων και σε ένα φαινομενολογικό μοντέλο ευρείας εφαρμογής, που συσχετίζει τη μορφολογία των στρωμάτων διάβρωσης σε κράματα Cu-Sn με την χημική σύσταση των προϊόντων διάβρωσης (και συνεπώς με τους μηχανισμούς διάβρωσης που τα δημιουργούν) και έως σήμερα παραμένει βασικό έργο αναφοράς στη θεματική περιοχή της διάβρωσης και της αρχαιομετρίας.

Όπως φαίνεται συνοπτικά στο Εικόνα 2 σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο αποχάλκωσης, οι διαβρωμένες επιφάνειες σχηματίζονται μέσω ενός εκ των δύο μηχανισμών διάβρωσης και διακρίνονται σε δύο γενικούς τύπους με βάση τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά:

Τύπος I

Τα διαβρωμένα αντικείμενα φέρουν λείες πάτινες (ομοιόμορφα και προστατευτικά στρώματα διάβρωσης), το αρχικό όριο και οι λεπτομέρειες των επιφανειών δεν έχουν καταστραφεί και συνεπώς διατηρούν το αρχικό σχήμα τους και την αισθητική ακεραιότητά τους. Η συνήθης διαστρωμάτωση σε αυτές τις περιπτώσεις αποτελείται από δύο στρώματα:

- (1) ένα εξωτερικό στρώμα προϊόντων στο οποίο κυριαρχούν στοιχεία από το διαβρωτικό περιβάλλον, υψηλό ποσοστό Sn και με ποσοστό Cu πολύ χαμηλότερο συγκριτικά με τον μεταλλικό πυρήνα του αντικειμένου και
- (2) ένα εσωτερικό στρώμα σε επαφή με το κράμα -συνήθως φιλμ οξειδίων ανομοιομόρφου πάχους- στο οποίο επίσης παρατηρείται έλλειψη χαλκού αλλά σε μικρότερο βαθμό.

Η ανάπτυξη μίας πάτινας τύπου I προχωρά από το όριο της αρχικής επιφάνειας προς το μεταλλικό υπόστρωμα (προς τα μέσα) όπως ισχύει γενικά κατά το σχηματισμό παθητικού στρώματος και η δομή αυτή είναι αποτέλεσμα γενικευμένης ομοιόμορφης διάβρωσης. Ο μηχανισμός διάβρωσης που οδηγεί στο σχηματισμό πάτινας τύπου I ελέγχεται από τη διάχυση κατιόντων Cu με κατεύθυνση από την επιφάνεια του κράματος προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Η εξέλιξη της διάβρωσης γίνεται σε τρεις φάσεις:

- i. Φάση μεταλλικής διάλυσης (με αργό ρυθμό) // Εσωτερική οξειδωση του κράματος προς σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων Sn και τη σταδιακή επιλεκτική οξείδωση του χαλκού.
- ii. Φάση που ελέγχεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας // Αύξηση του πάχους της πάτινας μέσω εκτεταμένης διάλυσης χαλκού προς το διαβρωτικό περιβάλλον (έδαφος) και in situ συσσώρευσης ενώσεων Sn. Το στάδιο αυτό ελέγχεται από τη διάχυση των κατιόντων χαλκού διαμέσου των ήδη υπάρχοντων στρωμάτων διάβρωσης. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συνεχίζονται έως την προσέγγιση σταθερής κατάστασης.
- iii. Σε συνθήκες μακροχρόνιας έκθεσης ακολουθεί η γήρανση και ο χημικός μετασχηματισμός των ήδη συσσωρευμένων προϊόντων διάβρωσης, ενώ είναι πιθανή η εμφάνιση/ ενίσχυση τοπικής διάβρωσης (ρωγμές, βελονισμοί) και η μετεξέλιξη σε δομή τύπου II.

Τύπος II

Τα αντικείμενα έχουν τραχιές επιφάνειες και έχουν υποστεί σοβαρές αλλοιώσεις εξαιτίας γρήγορου ρυθμού μεταλλικής διάλυσης που προκύπτει τόσο από γενικευμένη προσβολή όσο και από τοπικά φαινόμενα διάβρωσης (διάβρωση με βελονισμούς ή τοπικά γαλβανικά κελιά). Η αρχική τους επιφάνεια έχει παραμορφωθεί ή καταστραφεί και καλύπτονται από παχιές κρούστες ή άλλους ανομοιόμορφους σχηματισμούς. Η τυπική διαστρωμάτωση περιλαμβάνει:

(1) μία εξωτερική ζώνη επικαθίσεων που συνήθως έχει τη μορφή κρούστας και

(2) εσωτερικές ζώνες όπου παρατηρείται απώλεια υλικού και ασυνεχή στρώματα προϊόντων διάβρωσης που έχουν εξαφανίσει το όριο της αρχικής επιφάνειας. Συνήθως παρατηρείται: (α) ένα στρώμα οξειδίων του χαλκού (κυπρίτης) σε ενδιάμεσο βάθος, (β) ένα εσωτερικό στρώμα που γειτνιάζει με το κράμα -με χαμηλή περιεκτικότητα σε χαλκό, αυξημένη περιεκτικότητα σε κασσίτερο συγκριτικά με το κράμα- που παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση ιόντων χλωρίου και άλλων στοιχείων από διαβρωτικό περιβάλλον.

Ο μηχανισμός διάβρωσης που οδηγεί στο σχηματισμό πάτινας τύπου II ελέγχεται από τη διάχυση ανιόντων με κατεύθυνση από το διαβρωτικό περιβάλλον προς τη διεπιφάνεια εσωτερικού στρώματος διάβρωσης/κράματος. Το μέτωπο της διάβρωσης (δηλαδή η ανάπτυξη της πάτινας) γίνεται με κατεύθυνση προς τη διεπιφάνεια εξωτερικού στρώματος διάβρωσης/περιβάλλοντος (προς τα έξω). Σε όλες τις ζώνες της διαστρωμάτωσης είναι εμφανής η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας. Ο ρυθμός διάβρωσης είναι εξαρχής υψηλός και οι τρεις φάσεις εξέλιξης του φαινομένου είναι:

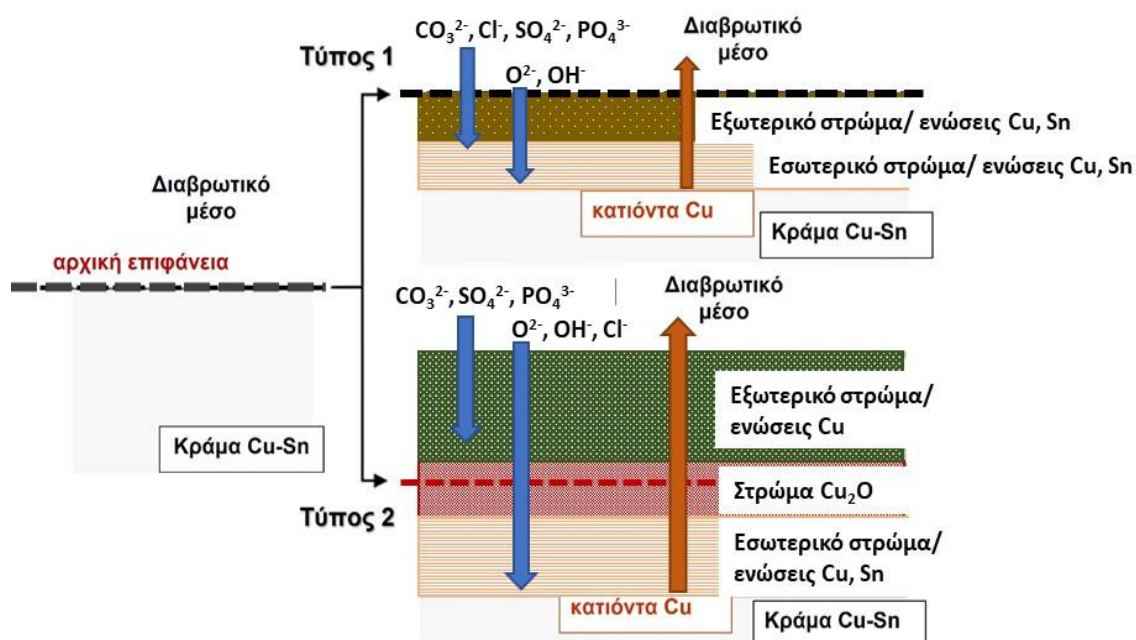
- i. Φάση μεταλλικής διάλυσης (με υψηλό ρυθμό) // Έναρξη μεταλλικής διάλυσης και απόθεση ενώσεων χαλκού (I ή II) υπό μορφή πορώδους, μη-προστατευτικού στρώματος.
- ii. Φάση που ελέγχεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας // Διάχυση επιθετικών ανιόντων από το διαβρωτικό περιβάλλον διαμέσου των στρωμάτων διάβρωσης και σχηματισμός εσωτερικού στρώματος ανάμεσα στο μεταλλικό υπόστρωμα και το αρχικό στρώμα οξειδίου. Συσσώρευση επικαθίσεων και σχηματισμός εξωτερικού στρώματος ως αποτέλεσμα της επιλεκτικής διάλυσης χαλκού.
- iii. Γήρανση, οξείδωση και μετασχηματισμός των προϊόντων διάβρωσης - σε τοπικό επίπεδο ή συνολικά - που μπορεί να οδηγήσουν σε διαφοροποιήσεις/παρεκκλίσεις από την τυπολογία του μοντέλου.

Ορισμένες σημαντικές επισημάνσεις που περιλαμβάνονται στη μελέτη των Robbiola et al. [37] είναι οι εξής:

- Τα προϊόντα διάβρωσης του κασσιτέρου δεν έχουν καμία σημαντική επίδραση στο χρώμα της πάτινας των διαβρωμένων μπρούντζων. Αντιθέτως, τα στοιχεία του χρώματος που ενσωματώνονται στα προϊόντα διάβρωσης και οι ενώσεις του χαλκού (οξειδία, φωσφορικές, θεικές, χλωριούχες ενώσεις) είναι αυτά που προσδίδουν στις επιφάνειες το χρώμα (που μπορεί να είναι σε αποχρώσεις του καφέ, του κόκκινου ή πράσινο, τρκουάζ, μπλε κλπ.).

- Τα δεδομένα που προέκυψαν από την επεξεργασία των στοιχειακών χημικών αναλύσεων σε αυτή την αντιπροσωπευτική ομάδα αντικειμένων (μονοφασικοί α-μπρούντζοι) για πάτινες τύπου I ήταν σε πολύ καλή συμφωνία με τη θεωρία παθητικοποίησης και το μοντέλο σημειακών ατελειών (PDM II) κατά D.D. Macdonald [93], που είχε αναφερθεί προηγούμενα στην ενότητα 1.2.5.
- Πολύ συχνά παρατηρούνται αποκλίσεις από τους δύο βασικούς τύπους του μοντέλου: (α) με τη μορφή πιο σύνθετης στρωματογραφίας προϊόντων διάβρωσης (πορώδες στρώμα πάνω από το εξωτερικό στρώμα σε πάτινες τύπου I ή συσσώρευση αλληπάλληλων στρωμάτων οξειδίων Cu(I) με υδροξυλιωμένες ενώσεις Cu(II) με περιοδικότητα σε πάτινες τύπου II που μπορεί να καταλήγουν σε πλήρως ορυκτοποιημένες δομές, (β) με τη μορφή τοπικής προσβολής και δημιουργίας ρωγμών προς το εσωτερικό του κράματος ή (γ) φαινόμενα εσωτερικής οξείδωσης του κράματος (ενδοκρυσταλλική ή περικρυσταλλική διάβρωση) σε αντικείμενα με έντονη μεταλλουργική κατεργασία.

Όπως αποδείχτηκε από πολυάριθμες μεταγενέστερες έρευνες, η συγκεκριμένη μορφή αποκραμάτωσης δεν αφορά μόνο διμερή κράματα Cu-Sn, αλλά παρατηρείται σε όλα τα κράματα χαλκού με δευτερεύον κραματικό στοιχείο τον κασσίτερο (όπως Cu-Sn-Pb, Cu-Sn-As κ.ά.), επομένως το παραπάνω μοντέλο φαίνεται να έχει καθολική εφαρμογή.



Εικόνα 2: Οι δύο βασικές μορφολογίες διαστρωμάτωσης προϊόντων διάβρωσης σε αρχαίους μπρούντζους σύμφωνα με το φαινομενολογικό μοντέλο Robbiola (Γραφική απεικόνιση βασισμένη σε σχήμα των P. Piccardo et al. [41]).

Αποψευδαργύρωση σε ορείχαλκους

Η αποψευδαργύρωση είναι μία συνήθης μορφή αποκραμάτωσης, δηλαδή ενός τύπου γαλβανικής διάβρωσης, που παρουσιάζεται στους ορείχαλκους (στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται κράματα Cu-Zn, τριμερή Cu-Zn-Sn και Cu-Zn-Pb ή και τετραμερή Cu-Zn-Sn-Pb), και συνίσταται στην επιλεκτική διάλυση του ψευδαργύρου από το κράμα. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι εντονότερο σε μονοφασικούς και διφασικούς ορείχαλκους με ποσοστό Zn που υπερβαίνει το 15% κ.β. Η γενική τάση που παρατηρείται είναι ότι οι διφασικοί (α+β)-ορείχαλκοι είναι πολύ περισσότερο ευάλωτοι από τους μονοφασικούς α-ορείχαλκους. Στους α-ορείχαλκους η αποκραμάτωση καταλήγει σε ένα ομοιόμορφο στρώμα πορώδους Cu, ενώ στους α+β

πλήττεται κυρίως η β φάση και επομένως οι αποψευδαργυρωμένες επιφάνειες φέρουν διακριτές διάτρητες περιοχές [66].

Ιστορικά, το φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης είναι σίγουρο ότι είχε παρατηρηθεί ήδη από τους Ρωμαϊκούς χρόνους. Οι πρώτες επιστημονικές αναφορές, χρονολογούνται στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, ενώ οι σχετικές πειραματικές έρευνες και η διατύπωση των προτεινόμενων θεωριών σχετικά με τη διάλυση των βιομηχανικών ορείχαλκων ξεκινά από τη δεκαετία του 1960. Αργότερα το συγκεκριμένο είδος προσβολής ξεκινά να απασχολεί και την επιστήμη της συντήρησης των αρχαίων και ιστορικών κραμάτων Cu-Zn [4, 94].

Μηχανισμοί

Η δομή και η χημική σύσταση των αποψευδαργυρωποιημένων επιφανειών ποικίλει ανάλογα με τη χημική σύσταση του κράματος Cu-Zn, το είδος και τη σύσταση του διαβρωτικού μέσου και τις συνθήκες της φυσικής έκθεσης ή της εκβιασμένης ανοδικής διάλυσης στα πλαίσια εργαστηριακής δοκιμής. Μεταξύ των πιο τυπικών προϊόντων διάβρωσης συγκαταλέγονται τα υδροξείδια χαλκού και ψευδαργύρου -Cu(OH)₂ και Zn(OH)₂- και τα οξειδία Cu₂O, CuO και ZnO.

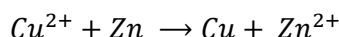
Οι τρεις αρχικές υποθέσεις που τέθηκαν υπό διερεύνηση τις προηγούμενες δεκαετίες γύρω από τους πιθανούς μηχανισμούς της αποψευδαργύρωσης ήταν οι εξής:

- Επιλεκτική διάβρωση Zn από το κράμα
- Ταυτόχρονη διάλυση Zn και Cu & Επανεναπόθεση κατιόντων Cu
- Συνδυασμός δύο παραπάνω περιπτώσεων

[95]

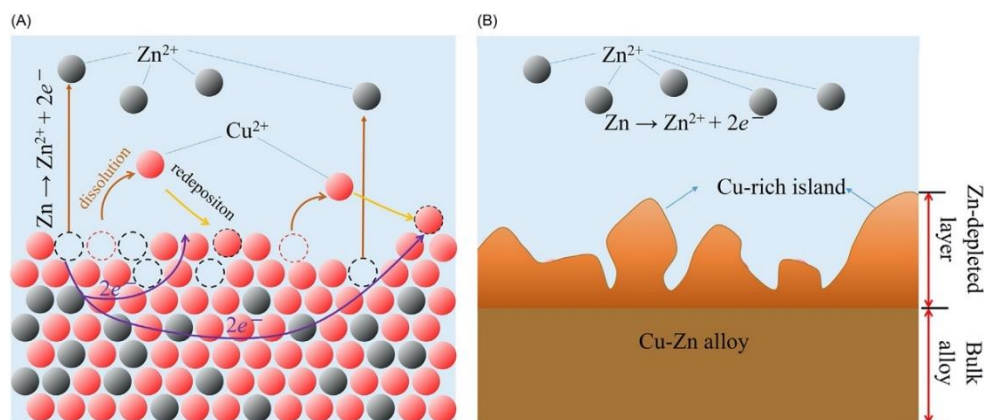
Τα τελευταία χρόνια διάφορα μοντέλα ατομικής μεταφοράς έχουν προταθεί για να ερμηνεύσουν τα είδη των δομικών μεταβολών που συναντώνται κατά τη διάβρωση αυτής της μορφής. Οι Zhou και Ogle [66] πρόσφατα παρουσίασαν την πιο έγκυρη και επικαιροποιημένη επισκόπηση αναφορικά με τα κυριότερα μοντέλα αποψευδαργύρωσης κραμάτων Cu-Zn που έχουν προταθεί έως σήμερα για διάφορα συστήματα διάβρωσης. Στο πόνημά τους έχουν συμπεριληφθεί οι ακόλουθοι μηχανισμοί αποκραμάτωσης:

- ❖ *Μηχανισμός Διάλυσης-Επανεναπόθεσης* (Εικόνα 3) / Ταυτόχρονη ηλεκτροχημική διάλυση Zn και Cu και εκ νέου απόθεση κατιόντων Cu²⁺ στην επιφάνεια σύμφωνα με την αντίδραση αντικατάστασης:

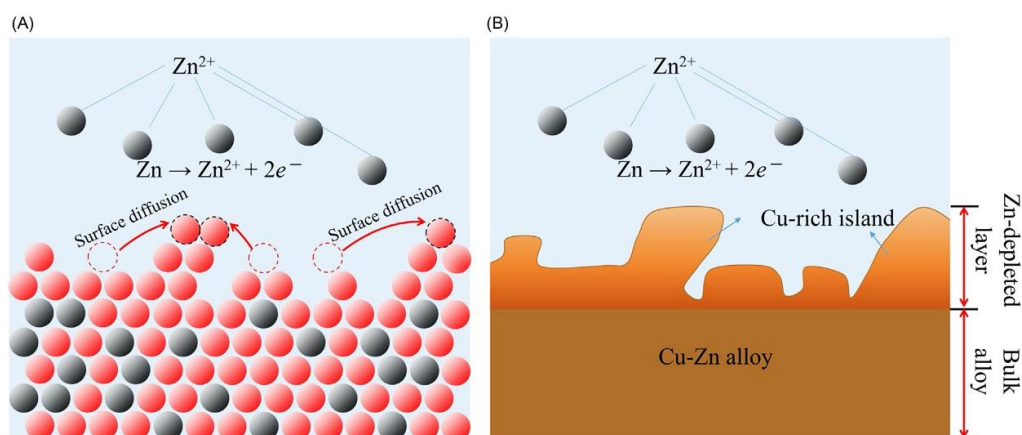


- ❖ *Μηχανισμός Επιφανειακής Διάχυσης* (Εικόνα 4)/ Διαδικασία επιλεκτικής έκπλυσης (selective leaching), κατά την οποία η απώλεια Zn οδηγεί σε επιφανειακές αταξίες και συνακόλουθες αναδιατάξεις μάζας. Δημιουργούνται πλεγματικά κενά, ενώ προκαλούνται και μετακινήσεις ατόμων Cu μέσω επιφανειακής διάχυσης που καταλήγουν στον σχηματισμό μορφολογίας νησίδων (προεξοχών) εμπλουτισμένων σε χαλκό.
- ❖ *Μηχανισμός αποκραμάτωσης βασισμένος στη θεωρία της διήθησης (Percolation Theory)* (Εικόνα 5) / Επιλεκτική διάλυση και απομάκρυνση των κατιόντων Zn²⁺ και αναδιάταξη της επιφάνειας ως αποτέλεσμα της κινητικότητας πολλών γειτονικών ατόμων. Μικρές σειριακές ομάδες Zn²⁺ κοντά στο μέτωπο της ηλεκτροχημικής αντίδρασης διαλύονται, αφήνοντας πίσω τους πορώδεις (σπηλαιώδεις) δομές, οι οποίες διευκολύνουν ακόμη περισσότερο τη συνέχιση της διάχυσης και της επιλεκτικής διάλυσης.
- ❖ *Μηχανισμός διάχυσης σε όλο τον όγκο του κράματος* (Εικόνα 6)/ Ταυτόχρονη διάχυση των κατιόντων Cu και Zn. Τα πιο ευγενή Cu²⁺ υφίστανται μεσοδιάχυση (interdiffusion) που προωθείται από την κίνηση μονών πλεγματικών κενών, ενώ τα πιο δραστικά Zn²⁺ υφίστανται αντιδιάχυση (counterdiffusion) που ρυθμίζεται από την εις βάθος μετατόπιση των διπλών πλεγματικών κενών. Τα

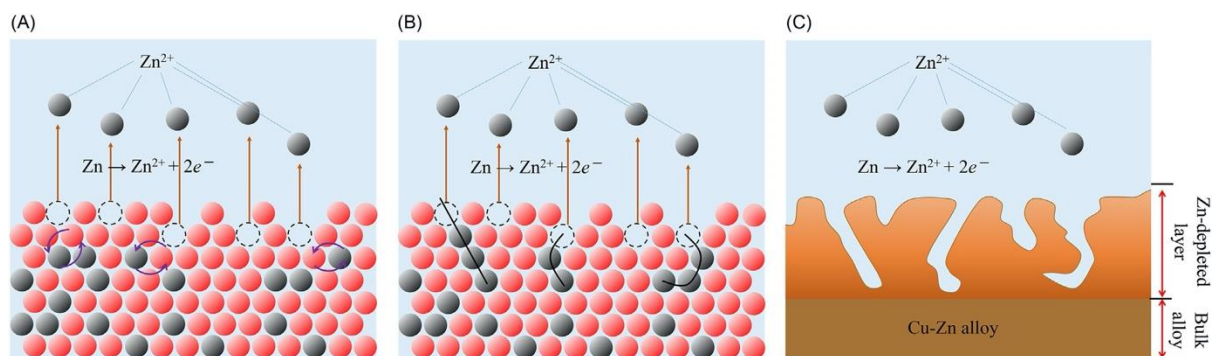
διπλά πλεγματικά κενά εμφανίζουν μεγαλύτερους συντελεστές διάχυσης από τα μονά πλεγματικά προς κενά κινούμενα από την διεπιφάνεια με το διαβρωτικό μέσο προς τον κύριο όγκο του κράματος, συνεπώς ευνοείται η χωρική διάχυση των πιο ενεργών κατιόντων προς τα έξω.
[66]



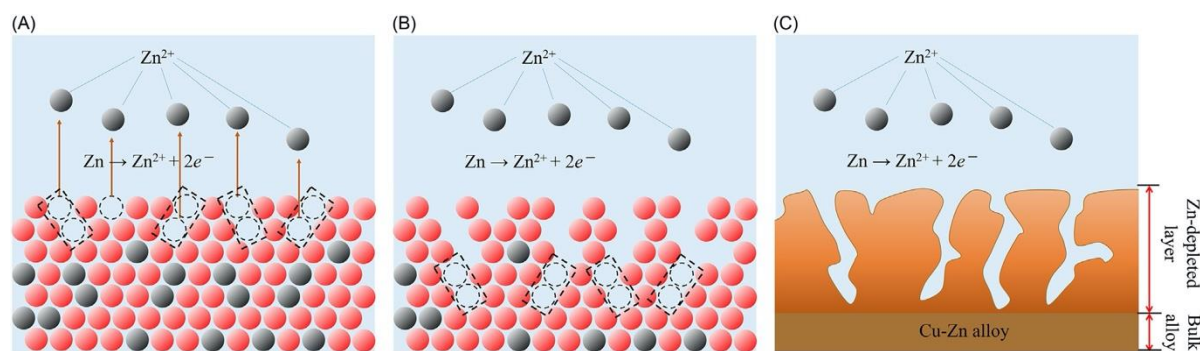
Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αποψευδαργύρωσης μέσω διάλυσης/επανεναπόθεσης (Dissolution-redeposition mechanism) – Πηγή: P. Zhou, K. Ogle (2018), The Corrosion of Copper and Copper Alloys, In: K. Wandelt (ed.) Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, Vol. 6.1, Elsevier, ISBN: 9780128097397, pp. 478-489, Elsevier License Number: 5544100631128).



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αποψευδαργύρωσης με επιφανειακή διάχυση (Surface diffusion mechanism) – Πηγή: P. Zhou, K. Ogle (2018), The Corrosion of Copper and Copper Alloys, In: K. Wandelt (ed.) Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, Vol. 6.1, Elsevier, ISBN: 9780128097397, pp. 478-489, Elsevier License Number: 5544100631128).



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αποψευδαργύρωσης που βασίζεται στη θεωρία διήθησης – Percolation Theory (Πηγή: P. Zhou, K. Ogle (2018), The Corrosion of Copper and Copper Alloys, In: K.



Εικόνα 6: Σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού αποψευδαργύρωσης με διάχυση σε όλο τον όγκο του κράματος (Volume diffusion mechanism) – Πηγή: P. Zhou, K. Ogle (2018), The Corrosion of Copper and Copper Alloys, In: K. Wandelt (ed.) Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, Vol. 6.1, Elsevier, ISBN: 9780128097397, pp. 478-489, Elsevier License Number: 5544100631128.

Οι δύο πρώτοι από τους μηχανισμούς που προαναφέρθηκαν είναι μοντέλα δύο διαστάσεων και εξηγούν με πολύ διαφορετικό τρόπο τη δημιουργία νησίδων εμπλουτισμένων σε χαλκό στις αποψευδαργυρωμένες επιφάνειες. Το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης των δύο κραματικών στοιχείων Cu και Zn διαφέρει αρκετά και επομένως η παράλληλη διάλυση και των δύο στοιχείων δεν αποτελεί την πιο τυπική περίπτωση αυτού του είδους διάβρωσης, παρά μόνο υπό συγκεκριμένες συνθήκες [66]. Ωστόσο, ο μηχανισμός διάλυσης-επαναπόθεσης έχει επαληθευτεί πειραματικά με ηλεκτροχημικές μεθόδους από σημαντικές ερευνητικές εργασίες [96, 97]. Ο μηχανισμός επιφανειακής διάχυσης προτάθηκε από τον Forty (1979) [97] και υποθέτει την επιφανειακή μετακίνηση των κατιόντων χαλκού μετά την επιλεκτική διάλυση του ψευδαργύρου.

Οι δύο τελευταίοι μηχανισμοί αντιστοιχούν σε τριδιάστατα μοντέλα. Εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς δραστηριότητας μεταξύ Cu και Zn, κάποιοι ερευνητές θεώρησαν εύλογη την υπόθεση πως η διαδικασία της διάχυσης στους ορείχαλκους είναι κατά κανόνα τριδιάστατη (3D) και όχι διδιάστατη (2D).

Το μοντέλο αποψευδαργύρωσης που βασίζεται στη θεωρία διήθησης αποτελεί την εξειδίκευση ενός γενικού μοντέλου αποκραμάτωσης που αποδίδεται στον Sieradzki (1989) [98], το οποίο μπορεί να περιγράψει τη διάλυση διαφόρων διμερών κραμάτων εκτός των κραμάτων Cu-Zn. Το πλεονέκτημα αυτής της θεωρίας είναι η εφαρμογή της στο σχεδιασμό συνθέσεων κραμάτων ανθεκτικών στη διάβρωση, καθώς δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού τόσο της ελάχιστης ατομικής συγκέντρωσης του ηλεκτροχημικά πιο ενεργού κραματικού στοιχείου που απαιτείται για να εκδηλωθεί αποκραμάτωση, όσο και η αναγκαία περιεκτικότητα συγκεκριμένων κραματικών στοιχείων που μπορούν να παρεμποδίσουν την επιλεκτική μεταλλική διάλυση [66].

Ο τριδιάστατος μηχανισμός διάχυσης στον οποίο συμμετέχει όλη η μάζα του κράματος, διατυπώθηκε από τον Pickering (1968) για να περιγράψει την ανοδική διάλυση διμερών κραμάτων όπως Cu-Au και Cu-Zn [99]. Το εν λόγω μοντέλο λαμβάνει υπ' όψη τα λεπτά παθητικά στρώματα οξειδίων του πιο ευγενούς κραματικού στοιχείου - τα οξείδια Cu στην περίπτωση των ορείχαλκων [66]. Μεταγενέστερη έρευνα του ίδιου ερευνητή κατέληξε σε μαθηματικό μοντέλο, το οποίο περιγράφει την ανοδική διάλυση διμερών κραμάτων συναρτήσει του δυναμικού, κινητικών παραμέτρων που συνδέονται με ηλεκτροχημικά μεγέθη αλλά και με συντελεστές διάχυσης [100].

Στην πράξη, φαίνεται να επιβεβαιώνεται η συνέργεια κάποιων εκ των παραπάνω μηχανισμών στους ορείχαλκους, καθώς και ο χαλκός -αν και πιο ευγενής- είναι ηλεκτροχημικά ενεργός και παρουσιάζει σημαντική τάση προς διάβρωση στα περισσότερα από τα συνήθη περιβάλλοντα διάβρωσης. Οι συνθήκες φυσικής διάβρωσης ή οι πειραματικές παράμετροι είναι αυτές που καθορίζουν ποιος μηχανισμός θα υπερισχύσει.

❖ Ζητήματα ορθής χρήσης ορολογίας φαινομένων αποκραμάτωσης

Οι παραπάνω μηχανισμοί αποκραμάτωσης παρατηρούνται κατ' αντιστοιχία και σε συνθήκες ηλεκτροδιάλυσης σε υγρό ηλεκτρολύτη (με ποτενσιοδυναμική ανοδική πόλωση ή γαλβανοστατικά). Όπως έχουν καταδείξει ηλεκτροχημικές μελέτες σε συνθήκες ανοδικής διάλυσης ο μηχανισμός επιλεκτικής διάλυσης ψευδαργύρου περιλαμβάνει την επαναναπόθεση χαλκού. Στο θεωρητικό υπόβαθρο του Κεφαλαίου 5, παρατίθεται πιο εξειδικευμένη βιβλιογραφική επισκόπηση των πειραματικών μελετών που διερευνούν τις διαδικασίες ανοδικής διάλυσης των κραμάτων Cu-Zn με χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών.

Ωστόσο, τόσο ο ρυθμός της ανοδικής διάλυσης όσο και η μορφολογία των διαβρωμένων επιφανειών είναι ριζικά διαφοροποιημένες από τις πορώδεις αποψευδαργυρωμένες δομές που παρατηρούνται σε πλήθος βιομηχανικών εξαρτημάτων ή συστημάτων σωληνώσεων ως αποτέλεσμα φυσικής διάβρωσης στο έδαφος ή στην ατμόσφαιρα (υπό συνθήκες αργής διάχυσης σε στερεή κατάσταση). Επομένως δεν μπορεί να προκύψει άμεση σύγκριση μεταξύ περιπτώσεων μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης και πειραματικών δεδομένων από μελέτες υγρής ηλεκτροχημείας.

Σε ό,τι αφορά στην ορολογία, ως ορθότερη προκρίνεται η χρήση των όρων «αποχάλκωση» και «αποψευδαργύρωση» για περιπτώσεις αποκραμάτωσης που προκύπτουν από φυσική ηλεκτροχημική διάβρωση στο έδαφος ή σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ για τις περιπτώσεις εκβιασμένης ηλεκτροδιάλυσης με ηλεκτροχημικές μεθόδους χρησιμοποιείται ο όρος «ανοδική διάλυση» ορειχάλκου και «επιλεκτική διάλυση» χαλκού ή ψευδαργύρου αντίστοιχα.

❖ Αποψευδαργύρωση σε αρχαιομεταλλουργικούς μπρούντζους

Έως πρόσφατα, υπήρχε ένα κενό στην επιστημονική βιβλιογραφία που αφορά στις αποψευδαργυρωμένες δομές αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu-Zn. Η επίδραση της συγκέντρωσης κασσιτέρου στους αρχαίους ορείχαλκους μελετήθηκε από τους Campanella et al. [59]. Οι μη καταστρεπτικές χημικές αναλύσεις και η στατιστική επεξεργασία σε νομίσματα της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας -μέρος ενός θησαυρού που ανασκάφηκε στην πόλη της Ρώμης- ανέδειξαν τη συσχέτιση της χημικής σύστασης διαφορετικών αρχαίων κραμάτων με τις παρατηρούμενες μορφολογίες διάβρωσης και την κατάσταση διατήρησης των αντικειμένων, λαμβάνοντας υπ' όψη ότι όλα τα αντικείμενα ήταν εκτεθειμένα στις ίδιες ακριβώς περιβαλλοντικές συνθήκες και για το ίδιο χρονικό διάστημα. Τα κύρια ευρήματα αυτής της μελέτης ήταν ότι τα νομίσματα με υψηλότερο ποσοστό κασσιτέρου είναι αυτά που είχαν υποστεί τον μικρότερο βαθμό αποψευδαργύρωσης και διατηρούνταν σε καλύτερη κατάσταση συγκριτικά με τα υπόλοιπα κράματα Cu-Zn-Sn-Pb [59]. Στο Κεφάλαιο 3 της παρούσας διατριβής, παρουσιάζονται πρωτότυπες μελέτες περιπτώσεων διάβρωσης στο έδαφος αρχαιομεταλλουργικών ορειχάλκων, που εξετάζουν φαινόμενα αποψευδαργύρωσης.

❖ Επαναναπόθεση μεταλλικού χαλκού

Υπάρχει μία ομάδα παλαιότερων και νεότερων ερευνητικών εργασιών που αναφέρουν την παρουσία εναποθεμιμένου μεταλλικού χαλκού (redeposited copper) σε διαφορετικές δομές, επιφανειακά ή εις βάθος, εντός της πάτινας [91, 101, 102]. Οι πιο διαδεδομένες μορφές εναπόθεσης χαλκού είναι:

- Συμπαγείς ζώνες στα εξωτερικά στρώματα διάβρωσης
- Λωρίδες στο εσωτερικό ρωγμών
- Μικρά σωματίδια μέσα σε στρώματα Cu₂O
- Σφαιρικά σωματίδια που έχουν αντικαταστήσει – μερικώς ή εξ ολοκλήρου- σφαιρίδια της φάσης του μολύβδου, μέσα στην κύρια μάζα των κραμάτων
- Χονδρόκοκκα ή λεπτόκοκκα σωματίδια που έχουν αναπτυχθεί σε διαδενδριτικές περιοχές ακατέργαστων χυτών αντικειμένων

Με δεδομένο ότι δεν υπάρχει μία μοναδική ερμηνεία για αυτό το μοτίβο διάβρωσης, η πιο ενδεδειγμένη επιστημονική προσέγγιση είναι η εκάστοτε περίπτωση να μελετάται εντός του πλαισίου που τίθεται από το διαβρωτικό περιβάλλον (τις φυσικοχημικές ιδιότητες του διαβρωτικού μέσου στη μακροκλίμακα αλλά και το μικροπεριβάλλον στη διεπιφάνεια πάτινας/διαβρωτικού μέσου και εντός εσοχών ή ρωγμών). Στην παράγραφο 1.3.5 γίνεται μία κριτική επισκόπηση ορισμένων δημοσιεύσεων και υπογραμμίζεται η πιθανή συσχέτιση με μικροβιακή δραστηριότητα στις επιφάνειες των μετάλλων, που δεν είχε εξεταστεί από τους ερευνητές.

❖ Φαινόμενα Liesegang

Η επαναλαμβανόμενη εμφάνιση κόκκινων ζωνών κυπρίτη ή άλλων ενώσεων (όπως μαύρων ζωνών σουλφιδίων του χαλκού) ανάμεσα σε άλλα στρώματα διάβρωσης όπως πράσινα στρώματα μαλαχίτη ή ατακαμίτη υποδεικνύει κύκλους διάβρωσης με συγκεκριμένη περιοδικότητα [4].

Η μορφολογία αυτή δεν συνδέεται με εποχικές μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών [4] και εντοπίζεται ιδιαίτερα σε πλήρως ορυκτοποιημένα μπρούντζινα αντικείμενα και έχει αναδειχθεί από ορισμένους συγγραφείς (κυρίως ερευνητές από τους κλάδους της αρχαιομετρίας και της συντήρησης) που αντιμετώπισαν τέτοιες περιπτώσεις κατά τις προηγούμενες δεκαετίες αλλά και πιο πρόσφατα [4, 5, 103, 104]. Για την περιγραφή αυτών των δομών επικράτησε η ορολογία «**φαινόμενα Liesegang**», που είχε αρχικά χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την περιοδική καθίζηση προϊόντων σε ετερογενή χημικά συστήματα στερεών-υγρών φάσεων. Η υιοθέτηση του όρου βασίστηκε σε φαινομενολογικά κριτήρια και χωρίς την απαιτούμενη τεκμηρίωση [4].

Η συγκεκριμένη ορολογία συνέχισε να χρησιμοποιείται έως την εμφάνιση, επικύρωση και ευρεία αποδοχή ενός πιο εξειδικευμένου επιστημονικού υποβάθρου για την ερμηνεία των μακροχρόνιων μηχανισμών διάβρωσης του μπρούντζου.

Η επικράτηση του μοντέλου της αποχάλκωσης των μπρούντζων των Robbiola et al. [37] και η διερεύνηση του μηχανισμού χημικού μετασχηματισμού των διαδοχικών αδιάλυτων στρωμάτων διάβρωσης του μπρούντζου σε ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα από τους Chang et al. [46] επιτρέπουν σήμερα μία πλήρη επιστημονική ερμηνεία τέτοιων μοτίβων διαστρωμάτωσης.

Η εξέλιξη των φυσικών διαδικασιών διάβρωσης επί χιλιετίες ή αιώνες σε ένα επιθετικό διαβρωτικό μέσο, μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη κατανάλωση του μεταλλικού πυρήνα που οδηγεί στο σχηματισμό ενός ορυκτοποιημένου σύνθετου πολυστρωματικού υλικού [4]. Αν ληφθεί υπόψη:

- η διαρκής όδευση κατιόντων Cu προς το διαβρωτικό περιβάλλον (αποκραμάτωση του μεταλλικού πυρήνα αλλά και κινητικότητα των $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ από τα στρώματα διάβρωσης προς την ίδια κατεύθυνση),
- η όδευση των διαβρωτικών χημικών ειδών προς την επιφάνεια του μετάλλου και
- το γεγονός πως σχεδόν όλα τα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού και του κασσιτέρου, όπως έχει ήδη προαναφερθεί, είναι μη υδατοδιαλυτά,

γίνεται αντιληπτό πως η συσσώρευση των διαδοχικών στρωμάτων διάβρωσης και οι οξειδοαναγωγικές δράσεις μεταξύ των ζωνών αυτών παρουσία οξυγόνου και λοιπών διαβρωτικών ιόντων ακολουθεί έναν φυσικοχημικό κύκλο. Ο κύκλος αυτός -όσο οι συνθήκες του διαβρωτικού περιβάλλοντος παραμένουν σταθερές (μακροχρόνια παραμονή σε εδάφη) ή μεταβάλλονται σύμφωνα με έναν σταθερό εποχικό κύκλο (μακροχρόνια έκθεση σε ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα) - εμφανίζει σταθερή περιοδικότητα και αντιστοιχεί σε συγκεκριμένους ρυθμούς κατανάλωσης μεταλλοκατιόντων ανά στρώμα διάβρωσης που αποτίθεται.

❖ Προσβολή από χλωρίοντα & Διάβρωση με Βελονισμούς -Το φαινόμενο της «Ασθένειας του μπρούντζου» (Bronze disease) στο χαλκό και τα κράματά του

Ο χαλκός και τα κράματά του και ειδικότερα η κατηγορία των μπρούντζων (Cu-Sn με ή χωρίς επιπλέον στοιχεία κραμάτωσης) και των ορείχαλκων (Cu-Zn με ή χωρίς επιπλέον στοιχεία κραμάτωσης) είναι ιδιαίτερα ευάλωτοι στην προσβολή από χλωρίοντα. Ανεξάρτητα από το διαβρωτικό μέσο (χόμα ή ατμόσφαιρα παραθαλάσσιας περιοχής, θαλασσινό νερό κλπ.) τα ιόντα χλωρίου ευθύνονται για την δημιουργία βελονισμών και υπό συγκεκριμένες συνθήκες για την εκκίνηση ή επιτάχυνση της διάβρωσης μέσω ενός πολύ γνωστού κυκλικού ηλεκτροχημικού μηχανισμού που ονομάζεται «ασθένεια του μπρούντζου» (*bronze disease*). Στην ελληνική βιβλιογραφία συναντάται συνήθως ο όρος «ασθένεια του χαλκού». Επί της ουσίας, το φαινόμενο αυτό αποτελεί μία ειδική περίπτωση ηλεκτροχημικής διάβρωσης με βελονισμούς.

Σε πολλά διαβρωτικά περιβάλλοντα παρατηρείται ο σχηματισμός και η συσσώρευση χλωριούχων ενώσεων του μονοσθενούς και του δισθενούς χαλκού: χλωρίδια του Cu(I) (CuCl - ναυτοκίτης) και υδροξυ-χλωρίδια του Cu(II) της μορφής $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Ωστόσο, για την εκδήλωση της «ασθένειας του μπρούντζου» απαιτείται η παρουσία μοριακού οξυγόνου και ποσοστό σχετικής υγρασίας μεγαλύτερο από 35%. Αυτές οι συνθήκες συνήθως αντιστοιχούν στην απότομη έκθεση αντικειμένων, που ήταν εμβαπτισμένα σε χλωριούχα υδατικά διαλύματα (π.χ. θαλασσινό νερό) ή σε εδάφη εμπλουτισμένα με χλωρίοντα, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με υψηλή υγρασία [3, 105]. Επίσης, απαραίτητη προϋπόθεση για τη συνέχιση της ενεργής προσβολής είναι η διατήρηση υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων που μπορούν να προσβάλλουν το μέταλλο και να συντηρήσουν τη λειτουργία του γαλβανικού κελιού. Επομένως, αξίζει να τονιστεί ότι η ανίχνευση γαλαζοπράσινων ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ σε επιφάνειες κραμάτων χαλκού που έχουν εκτεθεί σε περιβάλλον με χλωρίοντα δεν συνεπάγεται αυτομάτως ότι αυτά υφίστανται ενεργή διάβρωση.

Η γνώση επί των συνθηκών που επιταχύνουν το φαινόμενο της «ασθένειας του μπρούντζου» βασίζεται σε μεγάλο βαθμό σε εμπειρικά δεδομένα. Πρακτικά, με βάση τις τεχνικές προδιαγραφές των εγκαταστάσεων των μουσείων κάποιες δεκαετίες νωρίτερα, ένα ποσοστό σχετικής υγρασίας μεταξύ 42-46% θεωρούνταν αρκετά ασφαλές για τη φύλαξη της πλειονότητας των αρχαιολογικών/ιστορικών αντικειμένων σε εσωτερικούς χώρους. Ο έλεγχος των κλιματικών συνθηκών στα σύγχρονα μουσεία έχει ασφαλώς αναβαθμιστεί και αυστηροποιηθεί. Πλέον είναι εφικτό η υγρασία των χώρων να ρυθμίζεται πιο κοντά στο 30% και η έκθεση των ευαίσθητων αντικειμένων γίνεται σε ειδικά σχεδιασμένες προθήκες.

Μία κρίσιμη κατωφλική τιμή σχετικής υγρασίας πάντως θεωρείται το 55%RH, ποσοστό πάνω από το οποίο η αντίδραση εξελίσσεται ραγδαία. Ενδεικτικά, σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 60% και 20°C πάνω στις επιφάνειες σχηματίζεται φιλμ δρόσου με πάχος 15 μονομοριακών στρωμάτων νερού. Συμφωνά με τις βασικές αρχές της Χημείας Επιφανειών, 3 μονομοριακά στρώματα νερού επαρκούν ώστε η δρόσος να έχει τις χημικές ιδιότητες που έχει το νερό σε ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεγάλου όγκου [105].

Σύντομη ιστορική ανασκόπηση

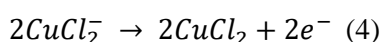
Σε δημοσίευση του 1991 [105], ο Scott κάνει μία αναλυτική αναδρομή στην ερευνητική ενασχόληση διακεκριμένων επιστημόνων με τη χημική φύση των προϊόντων διάβρωσης του μπρούντζου και ειδικότερα των χλωριούχων ενώσεων του χαλκού, ξεκινώντας από τις έρευνες του Davy το 1826 [106] που οδήγησαν στην ταυτοποίηση μίας σειράς ενώσεων σε αρχαιολογικά ευρήματα που ανασύρθηκαν από τη θάλασσα και καταλήγοντας στην πιο σύγχρονη γνώση και ερμηνεία του μηχανισμού του φαινομένου από τον MacLeod [3] και Graedel [10] μέσα στη δεκαετία του 1980.

Ο πρώτος που διατύπωσε την κυκλική αυτοεπιταχυνόμενη φύση της «ασθένειας του μπρούντζου» είναι ο Berthelot [107]. Ο Lucey ήταν εκείνος που μελέτησε τη διάβρωση με βελονισμούς στο χαλκό και ειδικότερα με τις συνθήκες δημιουργίας των βελονισμών και το ρόλο που διαδραματίζει το φιλμ κυπρίτη στον μηχανισμό διάβρωσης [108]. Οι Tennent και Antonio [109], Sharkey και Lewin [110], καθώς και ο Scott [105]

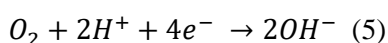
ασχολήθηκαν με πειράματα χημικής σύνθεσης στο εργαστήριο προκειμένου να κατανοήσουν τις ακριβείς συνθήκες που ευνοούν το σχηματισμό και τη σταθερότητα μιας σειράς χλωριούχων ενώσεων του χαλκού, που έχουν συσχετιστεί με την «ασθένεια του μπρούντζου». Ιδιαίτερης μελέτης έτυχαν οι τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές της οικογένειας ενώσεων με χημικό τύπο $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -τα ισομερή βοταλλακίτης, ατακαμίτης και κλινοατακαμίτης ή παρατακαμίτης- οι οποίες είναι οι γαλαζοπράσινες πούδρες που συσσωρεύονται στις επιφάνειες των προσβεβλημένων αντικειμένων. Πιο εκτενείς αναφορές σε μεθόδους σύνθεσης τεχνητών πατίνων υδροξυ-χλωριδίων του χαλκού και χαρακτηρισμό των επιμέρους ενώσεων υπάρχουν στο Κεφ.6 της παρούσας διατριβής. Παρόλο που οι χημικές μελέτες απέφεραν καρπούς ως προς την κατανόηση των χημικών μετασχηματισμών και της σχετικής σταθερότητας των υδροξυχλωριδίων του χαλκού, η κατανόηση του μηχανισμού του φαινομένου προέκυψε μέσω της ηλεκτροχημικής μελέτης των συστημάτων. Η πρώτη συστηματική περιγραφή του μηχανισμού έγινε από τον MacLeod [3] και τα πιο σημαντικά σημεία αυτής της δουλειάς αναφέρονται στην αμέσως επόμενη παράγραφο.

Στάδια & Παράμετροι Κινητικής του ηλεκτροχημικού φαινομένου της «ασθένειας του μπρούντζου»

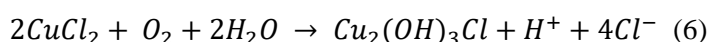
Δημιουργία βελονισμού// Τα ανιόντα χλωρίου-που υπάρχουν σε υψηλότερη συγκέντρωση στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα στον ηλεκτρολύτη συγκριτικά με τα ιόντα υδροξυλίου- εισχωρούν κάτω από το στρώμα κυπρίτη (Cu_2O) επιταχύνοντας την ανοδική διάλυση του μετάλλου. Τα ιόντα Cu^+ από το εσωτερικό του βελονισμού οδεύουν διαμέσου του στρώματος κυπρίτη ή βρίσκουν δίοδο μέσα από δίκτυο ρωγμών και καταλήγουν στην επιφάνεια, όπου οξειδώνονται περαιτέρω (από Cu^+ σε Cu^{2+}). Στο εσωτερικό του βελονισμού σχηματίζεται CuCl . Όσο υπάρχει μεγάλη παροχή/συγκέντρωση Cl^- μέσα στο βελονισμό ευνοείται η παραπέρα αντίδραση και ο σχηματισμός ευδιάλυτων συμπλόκων CuCl_2^- και CuCl_3^{2-} . Τα υδατοδιαλυτά αυτά είδη οξειδώνονται σύμφωνα με την αντίδραση



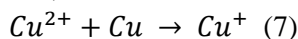
Ταυτόχρονα, η αναγωγική αντίδραση οδηγεί στην παραγωγή ιόντων υδροξυλίων, με αποτέλεσμα την αύξηση του pH στη διεπιφάνεια προϊόντων διάβρωσης/ηλεκτρολύτη



Η χημική αντίδραση του CuCl_2 με μοριακό οξυγόνο και νερό σε αλκαλικό pH, ευνοεί θερμοδυναμικά το σχηματισμό των υδροξυ-χλωριδίων του δισθενούς χαλκού



και την τοπική εναπόθεσή των αλάτων αυτών πάνω από το στρώμα κυπρίτη. Ένα ποσοστό κατιόντων Cu^{2+} διαλύεται και οδεύει προς το διαβρωτικό μέσο, ενώ κάποια Cu^{2+} ανάγονται ξανά σε Cu^+ σύμφωνα με τη δράση



Προφανώς, στα σημεία της επιφάνειας που σχηματίζονται ‘λοφίσκοι’ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -ακριβώς πάνω από τα σημεία δημιουργίας βελονισμών.

Ανάπτυξη βελονισμού // Η συνεχιζόμενη διάχυση και το βάθος των βελονισμών έχει άμεση σχέση με τον σχηματισμό και τη διατήρηση στρώματος ναντοκίτη (CuCl) κάτω από το στρώμα κυπρίτη. Αυτό εξαρτάται από τους σχετικούς ρυθμούς σχηματισμού και υδρόλυσης του CuCl σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις.

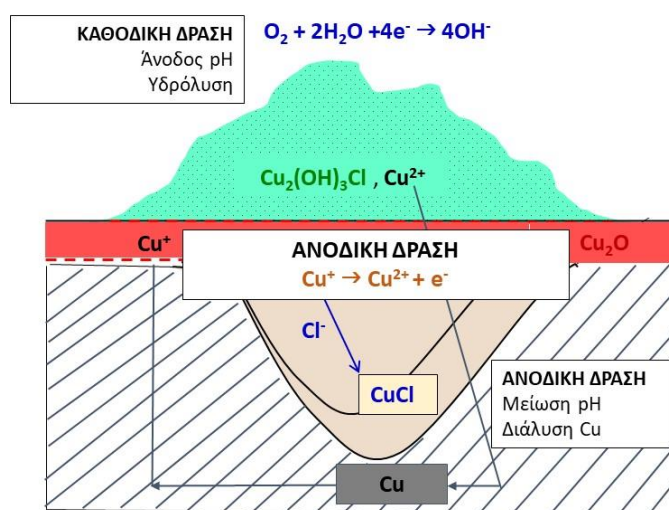


Στην Εικόνα 7 απεικονίζεται σχηματικά η μορφολογία των βελονισμών και κυριότερες ηλεκτροχημικές δράσεις. Η σταθερότητα του ναντοκίτη ή η υδρόλυσή του προς σχηματισμό Cu_2O σύμφωνα με την αντίδραση (8), εξαρτάται από τις τοπικές συνθήκες εντός του βελονισμού, δηλαδή από την τιμή του pH και την τιμή ενεργότητας των Cl^- . Μέσα στους βελονισμούς οι συνθήκες είναι συνήθως όξινες, με το pH να κυμαίνεται μεταξύ 3 και 5. Η πτώση του pH σε τιμές κάτω από 5.3 όμως, δεν ευνοεί την αντίδραση υδρόλυσης και τείνει να σταθεροποιήσει τις χλωριούχες ενώσεις [3, 105].

Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία των χλωριόντων συμβάλει στο να συντηρείται και να τροφοδοτείται ο μηχανισμός αυτός από την διαφορά συγκέντρωσης των χημικών ειδών Cu (I) που δημιουργείται μεταξύ του πυθμένα των βελονισμών και των εξωτερικών προϊόντων στη διεπιφάνεια με το διαβρωτικό μέσο [3]. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά πως η μισή ποσότητα του χαλκού που διαβρώνεται μέσω βελονισμών, παραμένει υπό μορφή κυπρίτη εντός των βελονισμών.

Ο Lucey (1972), εξετάζοντας τον γενικό μηχανισμό δημιουργίας βελονισμών στο χαλκό, αποφάνθηκε όχι μόνο για το είδος των ηλεκτροχημικών δράσεων αλλά και για πού αυτές λαμβάνουν χώρα [108]. Συγκεκριμένα, σε ένα τοπικό γαλβανικό στοιχείο (εντός της διαστρωμάτωσης) που οριοθετείται από τον πυθμένα ενός βελονισμού μέχρι το λοφίσκο με τα επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης:

- η αντίδραση χημικού μετασχηματισμού των προϊόντων διάβρωσης με οξυγόνο και ανιόντα διαλυτοποιημένα σε υγρασία συμβαίνει εντός των τοπικών εξωτερικών επικαθίσεων.
- η καθοδική δράση πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια στρώματος Cu_2O /εξωτερικού στρώματος διάβρωσης ή κυπρίτη/διαβρωτικού μέσου αν η προσβολή βρίσκεται σε αρχικό στάδιο.
- η ανοδική δράση πραγματοποιείται στην εσωτερική διεπιφάνεια στρώματος Cu_2O /μετάλλου.
- η αντίδραση προϊόντων ανοδικής διάλυσης με το χαλκό εντοπίζεται εντός του βελονισμού.



Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση των κύριων κυκλικών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε ένα τοπικό γαλβανικό στοιχείο που εμφανίζεται σε περιπτώσεις ενεργής «ασθένεια του μπρούντζου» (Βασισμένη σε σχήμα του I. D. MacLeod [105]).

Το ημι-αγώγιμο στρώμα κυπρίτη διαχωρίζει τις οξειδωτικές από τις αναγωγικές δράσεις ενός τοπικού γαλβανικού κελιού, λειτουργώντας παράλληλα ως μεμβράνη μεταφορά μάζας και φορτίου, ως αποτέλεσμα της ιοντικής και ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας.

Όπως κατέδειξαν μεταγενέστερες ηλεκτροχημικές μελέτες – τα συμπεράσματα των οποίων θα παρουσιαστούν στο θεωρητικό υπόβαθρο του Κεφαλαίου 5, ο μηχανισμός της διάβρωσης με βελονισμούς σε ηλεκτρολύτες με χλωριόντα στο χαλκό, βρίσκεται υπό τον μικτό έλεγχο της μεταφοράς φορτίου και της διάχυσης διαμέσου του στρώματος διάβρωσης [77]. Η παρουσία των χλωριόντων αποσταθεροποιεί τα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού -εξίσου τις ενώσεις Cu (I) και Cu (II)-και επηρεάζει το ρυθμό πολλών ηλεκτροχημικών δράσεων, με

συνέπεια την διάρρηξη του παθολογικού στρώματος κυπρίτη (Cu_2O), σύμφωνα με τους μηχανισμούς που περιγράφηκαν στην παράγραφο 1.3.2.

Όλα τα παραπάνω δεδομένα διευκολύνουν έως ένα βαθμό την κατανόηση της φύσης και των επιμέρους σταδίων του φαινομένου και επιβεβαιώνουν αρκετές από τις φαινομενολογικές παρατηρήσεις. Μάλιστα οι Grayburn et al. [111] τεκμηρίωσαν πειραματικά την εν εξελίξει αντίδραση υδρόλυσης του ναντοκίτη προς κυπρίτη (αντίδραση (9)) με τη βοήθεια περίθλασης ακτίνων X με ακτινοβολία συγχρότρου (synchrotron XRD). Παρατηρήθηκε ο πλήρης μετασχηματισμός της πάτινας CuCl σε Cu_2O σε συνθήκες πλήρους εμβάπτισης σε νερό εντός πέντε ωρών. Με αυτό το πείραμα αποδείχτηκε ότι εκτός από το τοπικό pH εντός ενός βελονισμού και ο διαθέσιμος όγκος νερού είναι μία σημαντική παράμετρος που καθορίζει τους πιθανούς τρόπους εξέλιξης της «ασθένειας του μπρούντζου» [111]. Επίσης, επιβεβαιώθηκε η εκτίμηση ότι σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον με μεγάλη διαθεσιμότητα οξυγόνου και με μικροσταγονίδια υγρασίας λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός σε $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (ατακαμίτη/κλινοατακαμίτη). Μία προέκταση αυτών των αποτελεσμάτων στο πεδίο του καθαρισμού/συντήρησης ενάλιων αντικειμένων υποδεικνύει πως η εμβάπτιση σε λουτρά νερού κατά τη διάρκεια της αποχλωρίωσης είναι απαραίτητη για τον σχηματισμό σταθερών οξειδίων σε εσοχές και βελονισμούς όπου η εισχώρηση του υγρού είναι δυσχερής και όχι μόνο για τη διάχυση χλωριόντων προς τα λουτρά.

Ωστόσο, είναι αξιοσημείωτο το κενό βιβλιογραφίας των τελευταίων δεκαετιών πάνω στο συγκεκριμένο φαινόμενο. Δεν έχει υπάρξει καμία σύγχρονη μελέτη που να διερευνά διεξοδικά σε ατομικό επίπεδο την κινητική του συγκεκριμένου είδους διάβρωσης με βελονισμούς, που διαφέρει ριζικά από όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις ανάπτυξης βελονισμών που συναντώνται στα κράματα χαλκού σε διάφορα διαβρωτικά μέσα. Επίσης, είναι δεδομένο ότι η ύπαρξη των λουπών κραματικών στοιχείων στους μπρούντζους και τους ορείχαλκους και η ετερογένεια που χαρακτηρίζει τη μικροδομή των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων ενισχύει και περιπλέκει ακόμη περισσότερο την ήδη έντονη τοποχημική φύση των επιμέρους δράσεων. Ούτε σε αυτή την κατεύθυνση έχει σημειωθεί κάποια επιστημονική πρόοδος, με εξαίρεση μία μεμονωμένη και καινοτόμο εργασία των Bozzini et al. [112], στην οποία αναδεικνύουν την προοπτική χρήσης τεχνικών φωτοηλεκτρονικής μικροσκοπίας υψηλής ανάλυσης με ακτινοβολία συγχρότρου για την μελέτη:

- της τοπικής εξέλιξης του φαινομένου της «ασθένειας του μπρούντζου» στις επιμέρους κρυσταλλικές φάσεις των κραμάτων χαλκού και σε περιοχές με συστασιακή ανισοκατανομή λόγω δενδριτικού διαφορισμού και
- την παρακολούθηση των τοπικών αντιδράσεων αναγωγής ενώσεων Cu και Sn στα πλαίσια διαδικασιών καθαρισμού.

Τα δεδομένα από την ανάλυση και αξιολόγηση ενός ενάλιου αντικειμένου με εγκλωβισμένες ενώσεις CuCl στο εσωτερικό βελονισμών κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικού καθαρισμού αποκάλυψαν εξαιρετικά περίπλοκες διαδικασίες διάβρωσης με τοπικό χαρακτήρα. Συγκεκριμένα στις εμπλουτισμένες σε Cu ή Sn περιοχές ανιχνεύτηκαν προϊόντα διάβρωσης με διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις, τα οποία έχουν αναπτυχθεί επί των αρχικών μεταλλουργικών μικροδομών. Παράλληλα στις περιοχές των ενεργών βελονισμών παρατηρήθηκε έντονη ανακατανομή υλικού. Όλα τα παραπάνω φαινόμενα εξελίχθηκαν παράλληλα με μία συνολική τάση αποχλωρίωσης του αντικειμένου [112]. Η φύση και ο ρυθμός εξέλιξης των τοπικών ηλεκτροχημικών δράσεων και των διαδικασιών αποκραμάτωσης και η αλληλεπίδραση με τις ηλεκτροχημικές δράσεις που προωθούν την «ασθένεια του μπρούντζου» σε χυτά κράματα χαλκού με χαρακτηριστικά διαφορισμού χρήζουν ενδελεχούς διερεύνησης στο μέλλον.

1.3.5 Η επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο ρυθμό διάβρωσης του μπρούντζου - Συνήθη προϊόντα διάβρωσης χαλκού & κασσιτέρου

❖ Ενταφιασμός σε Εδάφη (Burial in Soil)

Τα περισσότερα σωζόμενα αντικείμενα από αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού έχουν υποστεί μακροχρόνια φυσική διάβρωση στο έδαφος. Τα εδάφη αποτελούνται από τρεις ορίζοντες: (i) τον ανώτερο ορίζοντα Α όπου λαμβάνουν χώρα η χημική και βιολογική δραστηριότητα και οι διαδικασίες έκπλυσης (leaching), (ii) ο ενδιάμεσος ορίζοντας Β όπου παρατηρείται η επανακαθίζηση των ορυκτών και (iii) ο κατώτερος ορίζοντας Γ που περιέχει μερικώς μεταμορφωμένα και νεοσχηματισθέντα θεμελιακά πετρώματα (bedrock). Η ταχύτητα των διαδικασιών εξάτμισης και η διήθησης ελέγχουν τη δομή και τη σύσταση του κάθε ορίζοντα και διαμορφώνουν τις ιδιότητές τους [4].

Η πολυπλοκότητα των διεργασιών διάβρωσης και η διαφοροποίηση ως προς την κατάσταση διατήρησης των αντικειμένων και την μορφολογία των πατίνων είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το πλήθος φυσικοχημικών ιδιοτήτων και λοιπόν παραμέτρων που επηρεάζουν τη διαβρωτικότητα των εδαφών και οι οποίες έχουν αναφερθεί στην ενότητα 1.2.3.

Η εκδήλωση βελονισμών στο χαλκό και σε κράματά του θεωρείται σπάνια κατά την παραμονή στο χώμα σε σύγκριση με άλλες συνθήκες έκθεσης. Σε μακροχρόνια κλίμακα αιώνων και χιλιετιών τα αντικείμενα από καθαρό χαλκό συνήθως διαβρώνονται με πιο αργό ρυθμό συγκριτικά με τον αρσενικούχο χαλκό, τον μπρούντζο και τον ορείχαλκο και αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στην ανακοπή του ρυθμού διάβρωσης από συμπαγή στρώματα κυπρίτη. Από την άλλη πλευρά, οι μπρούντζοι και οι ορείχαλκοι είναι δυνατό να υποστούν από ελάχιστη επιφανειακή φθορά και απώλεια υλικού έως ολική ορυκτοποίηση του μεταλλικού πυρήνα. Ένα άλλο σύνηθες φαινόμενο είναι η πολύ διαφορετική κατάσταση διατήρησης στην οποία μπορούν να βρεθούν αντικείμενα από μία συγκεκριμένη τοποθεσία ανασκαφής ακόμη και με μικρή απόσταση μεταξύ τους. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανθρώπινη δραστηριότητα και γεγονότα όπως η φωτιά, οι ηφαιστειακές εκρήξεις και κλιματικές μεταβολές ενδέχεται να τροποποιήσουν σημαντικά τις ιδιότητες των εδαφών σε βάθος χρόνου στη μακροκλίμακα. Αντιστοίχως το μικροπεριβάλλον ενός θαμμένου αντικειμένου μπορεί να διαφοροποιηθεί εξαιτίας της εγγύτητας με άλλα ανόργανα, οργανικά ή βιολογικά υλικά που υφίστανται φυσικοχημικές μεταβολές ή από τη διατάραξη του εδάφους κατά τη διάρκεια έργων, ανασκαφών ή φυσικών καταστροφών σε κοντινή απόσταση [4].

Πιο ειδικά, οι μπρούντζοι που έχουν ανασκαφεί από:

- εδάφη που έχουν υποστεί διαδικασίες οξίνισης
- καμένες εκτάσεις με προσμίξεις τέφρας
- καλλιεργήσιμες εκτάσεις όπου γίνεται εντατική χρήση οργανικών και ανόργανων φωσφορικών και νιτρικών λιπασμάτων
- σημεία απόρριψης αποβλήτων οποιασδήποτε μορφής

έχουν υποστεί πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς διάβρωσης.

Ο Tylecote et al. [50] ανέδειξε τη συσχέτιση διαφορετικών τύπων εδαφών και ειδικότερα του pH τους με την προσβολή των μπρούντζινων επιφανειών σε αντικείμενα που χρονολογούνται από την Εποχή του Μπρούντζου και που είχαν ανασυρθεί στα πλαίσια προγραμμάτων ανασκαφών παλαιότερων δεκαετιών στο Ηνωμένο Βασίλειο. Τα αντικείμενα που είχαν ανασκαφεί από όξινα εδάφη είχαν υποστεί μικρότερο βαθμό διάβρωσης συγκριτικά με εκείνα που προέρχονταν από ήπια αλκαλικά εδάφη. Μία εξαίρεση σε αυτή τη γενική τάση φαίνεται ότι είναι τα όξινα τυρφώδη χώματα (peats), που συνδέονται με ήπιας μορφής διάβρωση.

Πάρα πολλά στοιχεία μπορούν να αντληθούν για την διάβρωση μπρούντζινων και ορείχαλκινων αντικειμένων από την εποχή των Βίκινγκς - που παρέμειναν ενταφιασμένα για διαστήματα 300 έως 3000 χρόνων σε τοποθεσίες ανασκαφών στη Σουηδία -, καθώς οι Mattsson et al. [113] στο βιβλίο τους έχουν καταγράψει με

συστηματικό και παραδειγματικό τρόπο τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των εδαφών και αυτά του χαρακτηρισμού των πατίνων. Οι θειικές και φωσφορικές ενώσεις του Cu, οι ανθρακικές ενώσεις Cu, Pb και Zn και φυσικά τα οξείδια Cu και Sn ήταν τα πιο συνηθισμένα προϊόντα διάβρωσης, ενώ τα χλωρίδια και οι θειούχες ενώσεις του χαλκού ήταν πιο σπάνια.

Η ίδια ερευνητική ομάδα, κάποια χρόνια αργότερα δημοσίευσε μία κομβική έρευνα που αξιοποιεί στατιστικά εργαλεία για να προσδιορίσει τις κύριες παραμέτρους που ευθύνονται για την πιο έντονη προσβολή των αντικειμένων των προαναφερθέντων ομάδων μπρούντζων από τη Σουηδία. Οι Nord et al. [49] αφού ανέλυσαν τα δεδομένα που αφορούσαν τις συνθήκες έκθεσης (φυσικοχημικές ιδιότητες εδαφών, κλιματολογικές συνθήκες, επίπεδα ρυπαντών κ.ά), τη σύσταση των κραμάτων και τα προϊόντα διάβρωσης που ταυτοποιήθηκαν στις πάτινες, κωδικοποίησαν 82 μεταβλητές. Με τη βοήθεια πολυπαραμετρικής στατιστικής ανάλυσης (multivariate statistical analysis), ανέδειξαν εκείνες που φαίνεται να επιταχύνουν το ρυθμό διάβρωσης του μπρούντζου. Μεταξύ των πιο σημαντικών συμπερασμάτων είναι ότι το μεγαλύτερο μέρος της ζημιάς που έχουν υποστεί οι αρχαίοι μπρούντζοι έχει συντελεστεί στη διάρκεια του τελευταίου αιώνα, εξαιτίας της επιμόλυνσης εδαφών, υδροφόρου ορίζοντα και ατμόσφαιρας με ρυπαντές που συνδέονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες [49].

Μία μεγάλης έκτασης έρευνα και ανάλυση διαβρωμένων στο έδαφος μπρούντζινων αντικειμένων - ανεσκαμμένων από διάφορες αρχαιολογικές τοποθεσίες σε ακτές της Μεσογείου- αποκάλυψε τις πιο τυπικές μορφολογίες διάβρωσης και τη χημική σύσταση των πατίνων τους, επιτρέποντας συσχετίσεις τόσο με τη σύσταση και τη μικροδομή των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων όσο και με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά διαφορετικών τύπων εδαφών. Η παρουσία Cl στα στρώματα διάβρωσης σχεδόν όλων των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu-Sn-Pb-Fe και η ενσωμάτωση στοιχείων όπως C, Ca, Si, Al, S, P στις εξωτερικές κρούστες των προϊόντων διάβρωσης ήταν κοινός τόπος. Ταυτοποιήθηκαν συνήθη προϊόντα διάβρωσης όπως τα οξείδια Cu_2O , CuO , SnO , SnO_2 και υδροξυ-ανθρακικές ενώσεις όπως ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης, αλλά και πιο σπάνιες ενώσεις που σχετίζονται με τα δευτερεύοντα κραματικά στοιχεία όπως σμιθσονίτης ($ZnCO_3$), κερουσσίτης ($PbCO_3$), πυρομορφίτης ($PbClPb_4(PO_4)_3$) ενώ και το μοτίβο της περικρυσταλλικής διάβρωσης αποτέλεσε πολύ συχνό εύρημα σε αυτή τη συστηματική έρευνα [55].

Οι Mezzi et al. [114] εξέτασαν με ένα συνδυασμό αναλυτικών τεχνικών αντιπροσωπευτικές πάτινες Ρωμαϊκών και Καρχηδονικών μπρούντζων, που δημιουργήθηκαν κατά τη μακρόχρονη παραμονή τους στο έδαφος και δημοσίευσαν μικροχημικές αναλύσεις, δομικές και μορφολογικές παρατηρήσεις επί αυτών. Τα κυριότερα συστατικά των πατίνων αυτών ήταν χλωριούχες ενώσεις Cu(I) και Cu(II) – κυρίως $CuCl$ και $Cu_2(OH)_3Cl$ – και υδροξυ-ανθρακικές ενώσεις Cu(II) – μαλαχίτης και αζουρίτης.

Η ίδια ερευνητική ομάδα [115] δημοσίευσε περιπτώσεις ασυνήθιστων προϊόντων διάβρωσης χαλκού και μολύβδου όπως χαλκοπυρίτης, και ο πυρομορφίτης ($PbCl)Pb_4(PO_4)_3$ που ανιχνεύθηκαν στις πάτινες τεχνουργημάτων ανεσκαμμένων από την κοίτη του Τίβερη και αρχαιολογική τοποθεσία στη Σαρδηνία, συσχετίζοντας το σχηματισμό τους με το ιδιαίτερο μικροπεριβάλλον των δύο αυτών διαβρωτικών μέσων. Ο σχηματισμός του στρώματος χαλκοπυρίτη αποδίδεται στην αναερόβια δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων (SRB) παρά την απουσία σουλφιδίων του χαλκού που αποτελούν τις τυπικές ενώσεις αναφοράς που σχετίζονται με βιολογική διάβρωση από SRB. Ο πυρομορφίτης συσχετίζεται με την αποσύνθεση οστών προβάτων σε κοντινή απόσταση.

Ο Oudbashi [116] παρουσίασε μία μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της διαβρωτικότητας του εδάφους σε αρχαιολογικές τοποθεσίες προκειμένου να είναι εφικτή η κατανόηση των μηχανισμών φυσικής διάβρωσης του μπρούντζου σε αυτές. Για τους σκοπούς αυτής της έρευνας επέλεξε δύο πεδία ανασκαφών στο Ιράν, τα εδάφη των οποίων αποδείχτηκε ότι διαφέρουν σημαντικά ως προς τις ιδιότητες και τη διαβρωτικότητα. Τα διαλυτά άλατα και πιο ειδικά τα ιόντα Cl^- και SO_4^{2-} και η ικανότητα συγκράτησης νερού από το έδαφος ήταν οι πιο σημαντικές παράμετροι που συνδέονται με τις ιδιότητες του πιο διαβρωτικού περιβάλλοντος εκ των δύο (τοποθεσία Haft Tappeh) [116]. Η μελέτη των πολυστρωματικών προϊόντων διάβρωσης σε αρχαίους μπρούντζους από την τοποθεσία Haft Tappeh δημοσιεύονται από τον συγγραφέα σε άλλες εργασίες [117-119]. Ο μηχανισμός δημιουργίας τους είναι η αποχάλκωση σε συνδυασμό με τη εσωτερική οξειδωση του κασσιτέρου in situ. Κάποια από τα αντικείμενα που μελετήθηκαν ήταν πλήρως ορυκτοποιημένα, με λευκά οξείδια Sn να βρίσκονται συσσωρευμένα στη θέση του μεταλλικού πυρήνα, αναμεμιγμένα με ναντοκίτη.

Ακριβώς από πάνω, παρατηρήθηκαν επαναλαμβανόμενες αλληλουχίες: (i) πράσινων στρωμάτων ατακαμίτη/παρατακαμίτη ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), κόκκινων στρωμάτων κυπρίτη (Cu_2O) μεγάλου πάχους, λεπτότερων μαύρα στρώματα τενορίτη (CuO), στρωμάτων κυπρίτη κ.ο.κ, (ii) στρωμάτων τενορίτη, κυπρίτη, ατακαμίτη/παρατακαμίτη κ.ο.κ, είτε (iii) στρωμάτων κυπρίτη μεγάλου πάχους, λεπτών στρωμάτων ατακαμίτη/παρατακαμίτη, στρωμάτων οξειδίων Sn κ.ο.κ. [118, 119].

Οι Manti et al. στην πρόσφατη εργασία τους [120] εξέτασαν μία ομάδα σφυρήλατων μπρούντζων (Κορινθιακές και Ιλλυρικές περικεφαλαίες κατασκευασμένες από κράματα Cu-Sn με περιεκτικότητα Sn<14% κ.β.) ανεσκαμμένων από αρχαιολογικές τοποθεσίες της Μεσογείου. Οι μεταλλογραφικές και χημικές αναλύσεις τομών σε δείγματα αποκάλυψαν στρώματα οξειδίων (κυρίως Cu_2O), ανθρακικών ενώσεων (μαλαχίτη και αζουρίτη με τυπική ή άτυπη μορφολογία) και χερσογενή πυριτικά υλικά. Εκτός του Si, οι στοιχειακές αναλύσεις ανίχνευσαν P, Fe, Al και την πολύ σπάνια συναντώμενη πρόσμιξη Cr. Ως πιθανή πηγή Cr οι συγγραφείς θεωρούν τα υπόγεια νερά που διέρχονται από ορυκτά κοιτάσματα χρωμίου που αφθονούν κοντά στις ανασκαφικές τοποθεσίες. Οι λείες πάτινες γκρι/μαύρου ή κόκκινου/καφέ χρώματος συσχετίζονται με την παρουσία αζουρίτη και ενώσεων Si (σε αρκετές περιπτώσεις ινώδους μορφολογίας) και τη διατήρηση του αρχικού ορίου της επιφάνειας. Οι ανομοιομορφες πάτινες με ενσωματωμένα χερσογενή υλικά, έχουν ως κύριο συστατικών των εξωτερικών στρωμάτων τον μαλαχίτη, που έχει εξαφανίσει το όριο της αρχικής επιφάνειας [120].

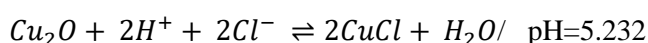
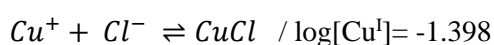
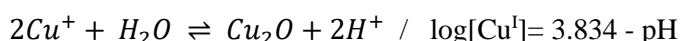
Εκτός από τις προαναφερθείσες επιλεγμένες έρευνες στο αντικείμενο της μακροχρόνιας διάβρωσης αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού στο χώμα, υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία που καλύπτει τόσο αρχαιομετρικές μελέτες μεγάλων συνόλων ευρημάτων από πεδία ανασκαφών όσο και μελέτες περιπτώσεων μεμονωμένων αντικειμένων. Η σχετική ανασκόπηση εντάσσεται στο θεωρητικό υπόβαθρο του Κεφαλαίου 3.

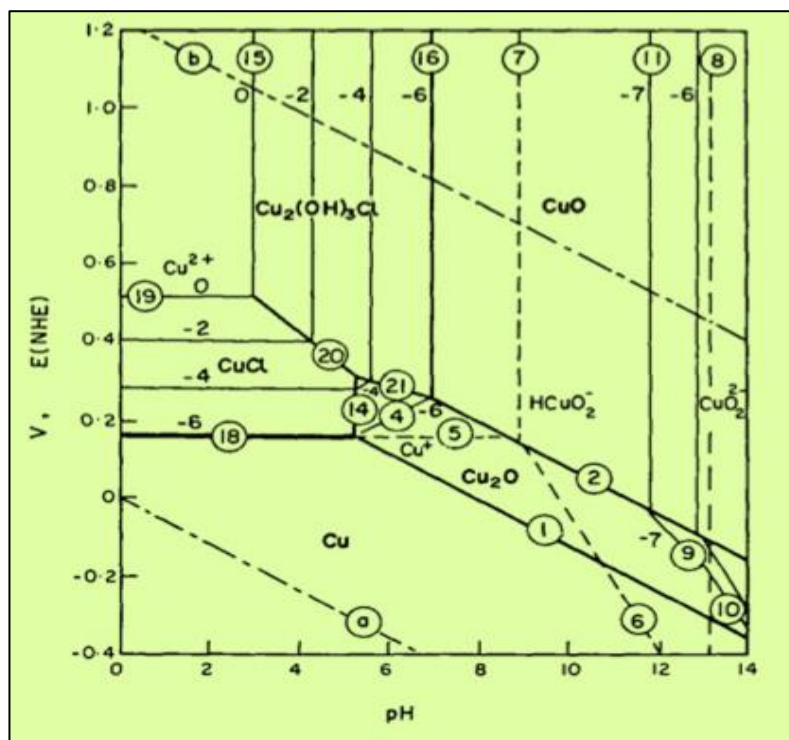
❖ Θαλάσσια περιβάλλοντα (Marine Environments)

Ειδικά για την περίπτωση της εμβάπτισης στο θαλασσινό νερό γίνεται μία εκτενέστερη αναφορά στις θερμοδυναμικά αναμενόμενες ηλεκτροχημικές δράσεις του χαλκού, του κασσιτέρου και του μπρούντζου και στα προϊόντα διάβρωσης των οποίων η δημιουργία έχει αποδειχτεί ότι ευνοείται κινητικά σε ένα εύρος συνθηκών που περιλαμβάνει εμβάπτιση σε ρηχό αεριζόμενο θαλασσινό νερό, σε βαθιά νερά ωκεανών με χαμηλότερη συγκέντρωση $[\text{O}^2]$ και τον ενταφιασμό σε θαλάσσια ιζήματα.

Χαλκός

Η επίδραση των χλωριόντων στη θαλάσσια διάβρωση του χαλκού έχει εξεταστεί από σε από τους McNeil και B. Little [121] αλλά και τους Bianchi και Longhi [122], οι οποίοι κατασκεύασαν θερμοδυναμικά διαγράμματα σταθερότητας σε συστήματα με περιεκτικότητες χλωριόντων που αντιστοιχούν σε αυτή του θαλασσινού νερού. Οι πρώτοι στην εργασία τους έχουν υποθέσει ενεργότητα χλωριόντων (a_{Cl^-}) ίση με 0.319. Οι Bianchi και Longhi [122] έλαβαν υπ' όψη και τις ενεργότητες των χλωριόντων, των ανθρακικών και των θεικών ιόντων που είναι τα κύρια είδη που υπάρχουν διαλυτοποιημένα σε φυσικό θαλασσινό νερό (Εικόνα 8). Στα είδη Cu(I) ενός τέτοιου συστήματος, συγκαταλέγονται τα ελεύθερα κατιόντα Cu^+ και τα υδατοδιαλυτά χλωριούχα σύμπλοκα CuCl_2^- και CuCl_3^{2-} , τα οποία μπορούν να παραχθούν και από την αναδιάλυση του CuCl μετά από αντίδραση με ελεύθερα ιόντα Cl^- . Η συνολική συγκέντρωση ειδών Cu(I) και το pH οριοθετούν τις περιοχές σταθερότητας των ενώσεων μονοσθενούς χαλκού που παράγονται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



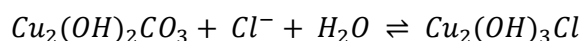
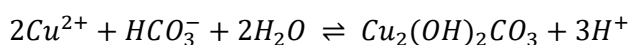
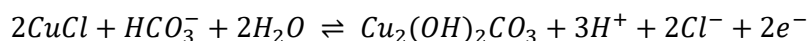
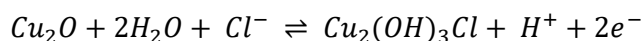
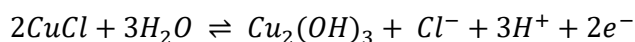
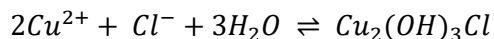


Εικόνα 8: Θερμοδυναμικό διάγραμμα ισορροπίας Pourbaix σε θαλασσινό νερό (αλατότητας 3.5% w/v) στους 25°C (οι στερεές φάσεις Cu, Cu₂O, CuCl, CuO, Cu₂(OH)₃Cl έχουν ληφθεί υπ' όψη) (Πηγή: G. Bianchi & P. Longhi [122]).

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων Cu⁺ ευνοείται ο σχηματισμός υδατοδιαλυτών συμπλόκων CuCl₂⁻, CuCl₃²⁻. Το ανώτατο όριο [Cu⁺], έως το οποίο αυτά παραμένουν σταθερά μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε υψηλές τιμές [Cu⁺] και όξινο pH η σταθερή ένωση Cu(I) είναι το CuCl, ενώ σε ουδέτερο και αλκαλικό pH κυριαρχεί το Cu₂O.

Στα παραγόμενα είδη Cu(II) συγκαταλέγονται χλωριούχες, ανθρακικές και θεικές ενώσεις: Cu₂(OH)₃Cl, Cu(OH)₂ και CuSO₄, καθώς και σύμπλοκα Cu²⁺, HCuO₂⁻, CuO₂²⁻, CuCl_x^{(x-2)-}, Cu(CO₃)_x^{(2x-2)-}, HCuO₂⁻ και CuO₂²⁻. Σε πιο υψηλές συγκεντρώσεις Cu²⁺ και στο διάστημα 4 < pH < 10, σταθεροποιούνται τα τρι-υδροξυχλωρίδια του Cu(II), ενώ σε έντονα αλκαλικό pH είναι σταθερό το Cu(OH)₂ [122].

Οι κυριότερες αντιδράσεις οξείδωσης ενώσεων Cu(I) σε Cu(II) και οι μετασχηματισμοί μεταξύ χλωριούχων και ανθρακικών ενώσεων Cu(II) που ευνοούνται θερμοδυναμικά, είναι οι εξής:



Ανάλογα με τις συνθήκες σχετικής συγκέντρωσης χλωριόντων και ανθρακικών ιόντων αλλά και pH δύναται να ευνοείται ο σχηματισμός μαλαχίτη-Cu₂(OH)₂CO₃ είτε ατακαμίτη-Cu₂(OH)₃Cl. Στην περίπτωση του

θαλασσινού νερού αλατότητας 3.5% ευνοείται ελαφρώς, από θερμοδυναμικής άποψης, ο σχηματισμός ατακαμίτη [122].

Ωστόσο, η κινητική των συγκεκριμένων δράσεων σε συνήθη υποθαλάσσια περιβάλλοντα οδηγεί σε διαφορετικά συμπεράσματα. Ο McLeod [5] έχοντας εξετάσει έναν πολύ μεγάλο αριθμό μεταλλικών αντικειμένων που έχουν ανασυρθεί από ναυάγια, πιστοποίησε ότι τα κυρίαρχα προϊόντα σε αερόβιες συνθήκες είναι τα υδροξυχλωρίδια του χαλκού $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (κυρίως οι κρυσταλλικές μορφές του ατακαμίτη και του κλινοατακαμίτη). Σύμφωνα με τον McLeod, ο σχηματισμός θεικών και ανθρακικών ενώσεων $\text{Cu}(\text{II})$ έχει παρατηρηθεί μόνο σε δευτερογενή προϊόντα (συμπυκνωμένα άλατα που αντέδρασαν χημικά με υγρασία) που ανιχνεύθηκαν σε στεγνές πάτινες πολλές ώρες μετά την απομάκρυνση από το θαλασσινό νερό [5]. Άλλες πηγές αναφέρουν ότι σε θαλάσσια περιβάλλοντα χαμηλού pH οι πράσινες πάτινες έχουν ως κύρια συστατικά το βροχαντίτη και δευτερευόντως τον ατακαμίτη [123].

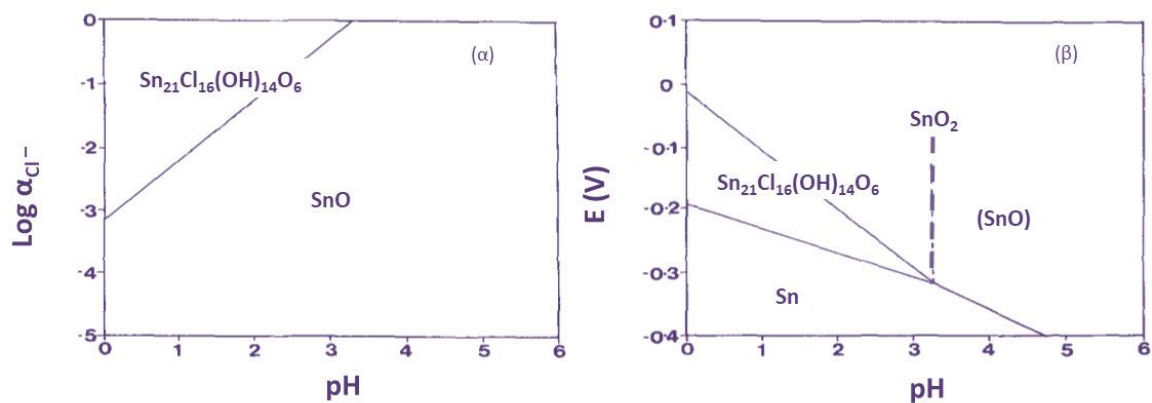
Σε αναερόβιες συνθήκες εντός θαλάσσιων ιζημάτων ευνοείται ο σχηματισμός σουλφιδίων χαλκού και συνήθως εντοπίζεται ένα μίγμα ενώσεων Cu_2S και CuS . Η στοιχειομετρία των θειούχων ορυκτών Ο McLeod διαπίστωσε πως σε περισσότερο οξειδωτικές συνθήκες επικρατεί η μορφή του κοβελίτη (CuS) στο μίγμα [5]. Τα παραπάνω διαγράμματα σταθερότητας αφορούν αποκλειστικά σε συνθήκες εμβάπτισης και δεν αποτελούν σημείο αναφοράς και εργαλείο πρόβλεψης των ηλεκτροχημικών δράσεων που εκδηλώνονται σε περιπτώσεις ενεργής «ασθένειας του μπρούντζου», μετά την απομάκρυνση από το θαλασσινό νερό. Όπως αναπτύχθηκε προηγούμενα στην παράγραφο 1.3.5, ο σχηματισμός βελονισμών σε στεγνά αντικείμενα προσβεβλημένα από χλωριόντα παρουσία υψηλού ποσοστού υγρασίας σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον αποτελεί μία ιδιαίτερη και διακριτή περίπτωση.

Ο Pourbaix έχει δημοσιεύσει θερμοδυναμικά διαγράμματα για συστήματα $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ με συγκέντρωση χλωριόντων 3550 ppm. Οι συνθήκες αυτές ανταποκρίνονται σε διαλύματα κορεσμένα σε CuCl και προσεγγίζουν περισσότερο τις συνθήκες σχηματισμού βελονισμών σε χάλκινες σωληνώσεις συστημάτων υδροδότησης που μεταφέρουν χλωριωμένο νερό, υπό συνθήκες ροής. Όπως επισημαίνεται από τον Scott [105], οι προϋπάρχουσες ενώσεις (μεταλλικός Cu , Cu_2O και CuCl) και το pH (μεταξύ 3 και 5) στο εσωτερικό βελονισμών χαλκού και μπρούντζου με «ασθένεια του μπρούντζου» δεν συμβαδίζουν με τις παραμέτρους αυτών των διαγραμμάτων και τις ηλεκτροχημικές δράσεις που αυτά προβλέπουν στις δεδομένες συνθήκες.

Κασσίτερος

Οι House και Kelsall [124] είναι οι πρώτοι που δημοσίευσαν θερμοδυναμικά διαγράμματα Pourbaix για το σύστημα $\text{Sn}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}$ για διάφορες τιμές ενεργότητας (a) χλωριόντων και διαλυμένων ιόντων Sn . Σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, ο Sn παθητικοποιείται σε αρκετά πυκνά χλωριούχα διαλύματα, λόγω του σχηματισμού και της αναμενόμενης σταθερότητας των ενώσεων $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Σε $\text{pH}<1$, για χαμηλές συγκεντρώσεις $[\text{Cl}^-]$ το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων χημικών ειδών αντιπροσωπεύουν τα SnCl_2 και τα σύμπλοκα SnCl_3^- , ενώ για πολύ υψηλές τιμές $[\text{Cl}^-]$ επικρατούν τα σύμπλοκα SnCl_4^- [124].

Οι συνθήκες σχηματισμού χλωριούχων ενώσεων του δισθενούς Sn , των οξειδίων και οξυ-υδροξειδίων του δισθενούς και τετρασθενούς κασσιτέρου, καθώς και η σχετική σταθερότητά τους διερευνήθηκαν λίγα χρόνια αργότερα, στις αρχές της δεκαετίας του 1990, από τους R. Edwards et al. [125], μελετώντας θερμοδυναμικά το σύστημα $\text{SnO}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$. Από πειράματα τιτλοδότησης οξινισμένου διαλύματος SnCl_2 με NaOH , κατέληξαν πως ο ρομαρχίτης (SnO) ή ο υδρορομαρχίτης ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) αναμένεται να είναι η σταθερή φάση σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις χλωριούχων διαλυμάτων ($[\text{Cl}^-]$ της τάξης του 0.1 mol/L) με pH κοντά στο 8 (Εικόνα 9). Ωστόσο, όπως αποδείχτηκε από τους Seby et al. [126] κάτι τέτοιο είναι εφικτό μόνο για τιμές ενεργότητας διαλυμένου Sn μεταξύ $10^{-6.73}$ και $10^{-6.59}$, καθώς για μικρότερες τιμές ευνοείται ο σχηματισμός $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Το οξυ-υδροξυχλωρίδιο του $\text{Sn}(\text{II})$ – $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ (abhurite) – σχηματίζεται αυθόρμητα σε χλωριούχα διαλύματα με pH από 2.4 έως 3.2 [125], ενώ τα πειράματα των Chen et al. [8] που πραγματοποιήθηκαν για $[\text{Cl}^-]$ κοντά στο 0.7 mol/L έδειξαν ότι η συγκεκριμένη ένωση μπορεί να σχηματιστεί και σε $\text{pH}>4$.



Εικόνα 9: (α) Διάγραμμα περιοχών σταθερότητας του συστήματος SnO-HCl-H₂O στους 25° C και σε πίεση 10⁵ Pa (β) Διάγραμμα Pourbaix του συστήματος SnO-HCl-H₂O για ενεργότητα a_{Cl⁻}=1. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στο όριο σταθερότητας μεταξύ αμψουρίτη και ρομαρχίτη (Βασισμένη σε γράφημα των R. Edwards et al. [125]).

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί, ότι οι πειραματικές συνθήκες των συγκεκριμένων εργασιών χημικής σύνθεσης διαφέρουν κατά πολύ από τις συνθήκες σχηματισμού των ίδιων ενώσεων στην επιφάνεια μεταλλικού κασσιτέρου μέσω μακροχρόνιων, αυθόρμητων ηλεκτροχημικών δράσεων. Στην πράξη, το Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆ μπορεί να μείνει σταθερό σε διαλύματα NaCl υψηλής αλατότητας και pH κοντά στο 8, γεγονός που αποδεικνύεται από πλήθος ευρημάτων διαβρωμένου κασσιτέρου που έχουν εκτεθεί σε θαλάσσιο περιβάλλον [5, 56]. Ο αμψουρίτης μπορεί επίσης να συντεθεί γαλβανοστατικά στην επιφάνεια καθαρού κασσιτέρου με την επιβολή σταθερής πυκνότητας ρεύματος 0.1mA/cm² επί 1ώρα εντός διαλύματος 2 mol/L NaCl σε θερμοκρασία δωματίου (αναφέρεται ότι το pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής δράσης ανεβαίνει από 6.6 σε 11-12 και το προϊόν είναι σκόνη γκρι χρώματος) [19]. Άλλες πηγές αναφέρουν το σχηματισμό Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆ –υπό τη μορφή εξαγωνικών πλακοειδών κρυστάλλων κατά την ανοδική πόλωση επικάλυψης κασσιτέρου σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl (μοριακή συγκέντρωση 0.6 mol/L) [127]. Στην συγκεκριμένη εργασία των Winnicki et al.[127], έγινε ex situ χαρακτηρισμός της επιφάνειας του διαβρωμένου ηλεκτροδίου με XRD μετά την ολοκλήρωση της ποτενσιοδυναμικής δοκιμής σε τιμή δυναμικού περί τα -0.1V/ASE.

Η διάβρωση του κασσιτέρου σε περιβάλλον με χλωριόντα περιλαμβάνει τόσο δράσεις μεταλλικής διάλυσης όσο και σχηματισμού οξειδίων, καθώς επίσης και την εμφάνιση βελονισμών [56]. Συγκεκριμένα, έχει διαπιστωθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων μετατοπίζει το δυναμικό έναρξης βελονισμών (E_{pit}) σε πιο αρνητικά δυναμικά (Refaey [31]).

Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης σε τεχνουργήματα από ιστορικά ναυάγια υποδεικνύει ότι το υδροξυχλωρίδιο του Sn είναι το πρωταρχικό προϊόν διάβρωσης που δημιουργείται στο θαλασσινό νερό [5]. Σταδιακά, το χλώριο αποβάλλεται και η ένωση ανακρυσταλλώνεται προς σχηματισμό ρομαρχίτη και υδρορομαρχίτη, ενώ σε συστήματα με άφθονο διαλυμένο οξυγόνο το τελικό προϊόν της μακροχρόνιας διάβρωσης είναι ο κασσιτερίτης SnO₂. Σύμφωνα με τον McLeod [5], σε μερικώς αερόβιες συνθήκες τα προϊόντα διάβρωσης του Sn²⁺ ενδέχεται να παραμείνουν σταθερά έως την ανασκαφή και ανάσχυση των μεταλλικών αντικειμένων, χωρίς περαιτέρω οξείδωση. Οι πρώτες αναφορές για ανίχνευση υδροξυχλωριδίων του κασσιτέρου μεταξύ προϊόντων διάβρωσης και η ορυκτολογική τους ανάλυση χρονολογούνται από την ανάσχυση πλινθωμάτων κασσιτέρου από ναυάγιο σε περιοχή της Ερυθράς Θάλασσας, βόρεια της Jiddah (Σαουδική Αραβία) τη δεκαετία του 1980. Οι ενώσεις που εντοπίστηκαν είχαν με χημικό τύπο Sn₃O(OH)₂Cl [5]. Στην πραγματικότητα πρόκειται για την ένωση του αμψουρίτη (Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆), η ακριβής στοιχειομετρία της οποίας αποσαφηνίστηκε στις μεταγενέστερες φυσικοχημικές μελέτες που προαναφέρθηκαν [19, 127,125,] . Δύο δεκαετίες αργότερα οι S. E. Dunkle et al.[18] μελέτησαν συστηματικά τα προϊόντα διάβρωσης Sn –με χημικές αναλύσεις σε επιφάνειες και σε μεταλλογραφικές τομές- σε τεχνουργήματα από κράματα κασσιτέρου (pewter) που έχουν βρεθεί σε ναυάγια του 16^{ου} και 18^{ου} αιώνα σε

τοποθεσίες κοντά στις ανατολικές ακτές Β. Αμερικής ή της Καραϊβικής Θάλασσας. Η παρουσία χλωριόντων στον ηλεκτρολύτη φαίνεται να ενισχύει την παθητικοποίηση σε σχετικά όξινο pH καθώς σχηματίζεται $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ [64]. Οι MacLeod και Flecker αναλύοντας μία σειρά πλινθωμάτων και ράβδων από κράματα Sn, που ανασύρθηκαν από ναυάγιο στη Θάλασσα της Ιάβας μετά από μία χιλιετία παραμονής στο βυθό τροπικών νερών του Ισημερινού ανέφεραν διαφοροποιήσεις των προϊόντων διάβρωσης σε σχέση με ευρήματα από πιο κρύες θάλασσες. Συγκεκριμένα, εκτός από $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$, ταυτοποίησαν ενώσεις SnCl_2 και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ρομαρχίτη (SnO) και κάποιες ασυνήθιστες ενώσεις μαγνησίου ($\text{MgSn}(\text{OH})_6$) που μέχρι στιγμής έχουν βρεθεί μόνο σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα [56].

Η ατμοσφαιρική διάβρωση του κασσιτέρου παρουσία χλωριόντων είναι ελάχιστα μελετημένη συγκριτικά με τη διάβρωση σε συνθήκες πλήρους εμβάπτισης. Μία ενδιαφέρουσα μελέτη των Zhong et al. [128] εξέτασε τη διάβρωση του κασσιτέρου όταν καλύπτεται με λεπτό στρώμα χλωριούχου ηλεκτρολύτη (0.5 mol/L NaCl) σε χρόνους έκθεσης που φτάνουν τις 120 ώρες. Κατά την έναρξη της προσβολής, η μείωση πάχους του φιλμ ηλεκτρολύτη οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. Σε πολύ λεπτά στρώματα ηλεκτρολύτη -της τάξης των 50 και 100 μm- οι ανοδικές ηλεκτροχημικές δράσεις παρεμποδίζονται εξαιτίας της δυσκολίας διάχυσης των διαλυμένων μεταλλοκατιόντων, ενώ ο μέγιστος ρυθμός διάβρωσης μετρήθηκε σε πάχος ηλεκτρολύτη 200 μm. Ως αρχικά προϊόντα διάβρωσης θεωρούνται τα οξειδία και υδροξείδια $\text{Sn}(\text{II})$ και $\text{Sn}(\text{IV})$.

Κράματα Cu-Sn

Οι W.T. Chase και M. Notis παρουσίασαν μόλις το 2007 τα διαγράμματα Pourbaix για κράματα Cu-Sn σε περιβάλλοντα με: νερό/διοξείδιο του άνθρακα ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$) και νερό/χλωριόντα ($\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$) [129], με σκοπό τη συμβολή στην κατανόηση της μακροχρόνιας διάβρωσης των αρχαίων κραμάτων χαλκού και στη συντήρησή τους. Θερμοδυναμικά δεδομένα για διάφορες συγκεντρώσεις CO_2 και Cl^- και λοιπών διαλυμένων ιόντων χρησιμοποιήθηκαν για το υπολογιστικό αυτό έργο, το οποίο πραγματοποιήθηκε με χρήση λογισμικού σε συνεργασία με τον A.D. Pelton [130]. Τα νέα αυτά διαγράμματα δυναμικού-pH για τους μπρούντζους αποτελούν σημείο αναφοράς, αφενός για την εκτίμηση της διαβρωτικότητας σε μία σειρά από περιβάλλοντα (υγρή ατμόσφαιρα, εδάφη, ενάλιες και παράκτιες τοποθεσίες) με διαθέσιμες μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων και ελεύθερων δυναμικών διάβρωσης χαλκών αντικειμένων και αφετέρου για την πρόβλεψη έως ένα βαθμό των αναμενόμενων προϊόντων διάβρωσης και της σταθερότητάς τους.

Στα διαγράμματα Pourbaix των συστημάτων Cu-Sn- $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}$ το κάτω όριο σταθερότητας του νερού σχεδόν συμπίπτει με το πάνω όριο σταθερότητας των μεταλλικών κραματικών φάσεων που περιέχουν κασσίτερο. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να θεωρείται δεδομένο ότι σε όλο το εύρος των οξειδωτικών συνθηκών που μπορεί να προκύψουν οι πλούσιες σε κασσίτερο φάσεις θα αντιδράσουν προς σχηματισμό ενός πρωταρχικού στρώματος διάβρωσης πριν ακόμη ξεκινήσει η διάβρωση του χαλκού. Είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον ότι σε όλες τις συγκεντρώσεις $[\text{Cl}^-]$ που εξετάστηκαν από τους συγκεκριμένους ερευνητές και σε όλες σχεδόν τις συνθήκες E-pH, με μόνη εξαίρεση κάποιες μικρές περιοχές σε σχετικά χαμηλά δυναμικά και πολύ όξινα pH (~ -1 έως 2) σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης $[\text{Cl}^-]$ (έως 0.01 mol/kg H_2O), το οξείδιο του $\text{Sn}(\text{IV})$ – ο κασσιτερίτης SnO_2 – παρουσιάζεται ως η θερμοδυναμικά σταθερή ένωση του κασσιτέρου. Σε συνήθεις συνθήκες διάβρωσης των μπρούντζων είναι αρκετά σπάνιο και δύσκολο να ευνοηθεί η διατήρηση των οξειδίων και των βασικών χλωριούχων ενώσεων του $\text{Sn}(\text{II})$ ακόμη και αν αυτά σχηματιστούν. Μία ακόμη σημαντική παρατήρηση είναι ότι το χλώριο φαίνεται να σχηματίζει σταθερές χλωριούχες ενώσεις του χαλκού σε όξινα pH και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωριόντων (από 0.1 mol/kg H_2O και άνω). Σε αραιά διαλύματα ο χαλκός διαλύεται με τη μορφή υδατοδιαλυτών συμπλόκων CuCl_2^- .

Εκτός από την προφανή επίδραση της συγκέντρωσης $[\text{Cl}^-]$ -που αποτελούν τον κύριο διαβρωτικό παράγοντα- στην θερμοδυναμική των ηλεκτροχημικών δράσεων, τεράστιας σημασίας παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι αποτελεί και η η συγκέντρωση των υπόλοιπων διαλυμένων ιόντων και συμπλόκων μέσα στον ηλεκτρολύτη. Η παράμετρος αυτή πρέπει να συνεκτιμάται όχι μόνο κατά τη μελέτη διαφορετικών συστημάτων αλλά και σε διαφορετικές φάσεις εξέλιξης των ηλεκτροδιακών δράσεων στο ίδιο σύστημα, καθώς στα διαλυμένα είδη περιλαμβάνονται και τα προϊόντα ηλεκτροδιάλυσης πλην των ιόντων του διαβρωτικού

μέσου. Η αύξηση της συγκέντρωσης διαλυμένων ειδών από 10^{-6} mol/kgH₂O σε 1 mol/kgH₂O σε ένα σύστημα με περιεκτικότητα χλωριόντων 1 mol/kgH₂O, έχει σημαντική επίπτωση στο εύρος σταθερότητας συγκεκριμένων προϊόντων όπως τα τρι-υδροξυχλωρίδια του χαλκού Cu₂(OH)₃Cl ή στην σταθερότητα ενώσεων όπως ο ναντοκίτης (CuCl) και το Sn(OH)Cl [130].

Με βάση τα θερμοδυναμικά δεδομένα για τα καθαρά μέταλλα και τα κράματα Cu-Sn σε χλωριούχα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, μπορεί να κατανοηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό η κινητική των δράσεων της διάβρωσης όπως αυτές καταγράφονται από ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε πλήθος συνθηκών. Επιπλέον, είναι ευκολότερο να μελετηθεί η επίδραση επιμέρους πειραματικών παραμέτρων στα διάφορα ηλεκτροχημικά συστήματα.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του θαλασσινού νερού είναι αρκετά διαφορετικές από τα υδατικά διαλύματα NaCl ίδιας συγκέντρωσης Cl⁻, καθιστώντας το τις περισσότερες φορές ως λιγότερο επιθετικό ηλεκτρολύτη. Τα υπόλοιπα διαλυμένα ιόντα (SO₄²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K), το υψηλότερο pH (μεταξύ 7.5 και 8.5), η ρυθμιστική του ικανότητα (λόγω της ισορροπίας διαλυμένου CO₂ και ανθρακικών και διττανθρακικών αλάτων), το μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και η κατανομή οξυγόνου ανάλογα με το βάθος, η οργανική ύλη και η βιολογική δραστηριότητα θαλάσσιων ζώων και βακτηρίων, η συγκέντρωση ιζημάτων κ.ά. μπορούν να δημιουργήσουν ένα μεγάλο εύρος συνθηκών και διακριτών ζωνών έκθεσης οι οποίες είναι συνοπτικά οι εξής: ατμοσφαιρική ζώνη (atmospheric), ζώνη διαβροχής (splash), παλιρροιακή ζώνη (tidal), ρηχά νερά (shallow water), υφαλοκρηπίδας (continental shelf), βαθύς ωκεανός (deep ocean), ιζήματα (mud) [4].

Τα δεδομένα της ενάλιας αρχαιολογίας συντείνουν στη διαπίστωση ότι η εμπάπτιση στο θαλασσινό νερό δεν οδηγεί defacto σε ενεργοποίηση των μεταλλικών επιφανειών χαλκού και των κραμάτων του και σε ανεξέλεγκτη διάβρωση με βελονισμούς.

Στα βάθη των ωκεανών το φαινόμενο της διάβρωσης είναι περιορισμένο και η προσβολή των κραμάτων χαλκού δεν θεωρείται έντονη. Στο περιβάλλον της παλιρροιακής ζώνης ο χαλκός εκτιμάται ότι μπορεί να δρα καθοδικά και σε αυτό της υφαλοκρηπίδας να διατηρείται σε καλή κατάσταση. Η παραμονή σε ρηχό νερό και ο μερικός ή ολικός ενταφιασμός σε ιζήματα του βυθού αντιστοιχεί στις πιο επιθετικές διαβρωτικές συνθήκες. Ο υψηλός ρυθμός διάβρωσης μπορεί να ανακοπεί από το σχηματισμό σκληρού ασβεστιτικού κελύφους ως αποτέλεσμα της βιολογικής ρύπανσης (fouling). Η κατάσταση διατήρησης των κραμάτων χαλκού εξαρτάται από τη συγκέντρωση οξυγόνου και την βιολογική δραστηριότητα βακτηρίων. Το οξυγονωμένο θαλασσινό νερό είναι ισχυρά οξειδωτικός ηλεκτρολύτης και οδηγεί σε υψηλό ρυθμό διάβρωσης των κραμάτων χαλκού, ενώ το θαλασσινό νερό με έλλειψη οξυγόνου είναι αναγωγικός και θεωρητικά λειτουργεί προστατευτικά – με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει δραστηριότητα θειοαναγωγικών βακτηρίων.

Η προσβολή από χλωρίοντα στη ζώνη κύματος (splash zone) ή κατά την έκθεση σε παράκτια ατμόσφαιρα προκαλεί πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς διάβρωσης [4] και αντιμετωπίζεται ως ειδικό περιβάλλον ατμοσφαιρικής διάβρωσης.

Ορισμένες περιπτώσεις ομάδων αρχαίων και ιστορικών αντικειμένων από κράματα χαλκού [5, 56, 123 131] αλλά και οι σπάνιες περιπτώσεις αρχαίων μπρούντζινων αγαλμάτων [58, 132,133] που έχουν βρεθεί σε ναυάγια έχουν εξεταστεί και δημοσιευτεί από ειδικούς διάβρωσης και συντηρητές τις τελευταίες δεκαετίες. Ωστόσο, τα αρχαία αντικείμενα που ανασύρονται από τη θάλασσα υπολείπονται αριθμητικά σε σχέση με τα ευρήματα ανασκαφών.

Ο MacLeod [5] έχει καταγράψει αναλυτικά τα προϊόντα διάβρωσης που ταυτοποιήθηκαν σε χάλκινα μπρούντζινα και ορειχάλκινα ευρήματα ναυαγίων και οι παρατηρήσεις του αναφορικά με τις μικροπεριβαλλοντικές συνθήκες υπό τις οποίες δημιουργήθηκαν είχαν καταλυτική συμβολή στην κινητική ερμηνεία των φαινομένων που εξελίσσονται κατά τη μακροχρόνια εμπάπτιση. Οι μολυβδόχοι μπρούντζοι και οι ορείχαλκοι από τα υπό εξέταση ναυάγια φαίνεται να διατηρήθηκαν σε καλή κατάσταση, με εξαίρεση τα αντικείμενα που βρέθηκαν θαμμένα μέσα σε ιζήματα υπό αναερόβιες συνθήκες.

Ο χαρακτηρισμός μίας ομάδας διαβρωμένων νομισμάτων από κράματα Cu-Pb-Sn (με δευτερεύοντα κραματικά στοιχεία Ag, As και Fe) που βρέθηκαν σε ναυάγιο Βυζαντινής περιόδου ταυτοποίησε στις πάτινες τους λανγκίτη, ατακαμίτη, μαλαχίτη, αζουρίτη. Τα εξωτερικά στρώματα ήταν εμπλουτισμένα σε Si, S, C και

Ca, ενώ στα εσωτερικά στρώματα σε ανάμιξη με τις ενώσεις του χαλκού εντοπίστηκαν προϊόντα διάβρωσης μολύβδου (κερουσσίτης και οξείδια Pb) [123].

Οι ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις με φορητό όργανο EDXRF σε πολλαπλά σημεία των πατίνων των «Πολεμιστών του Riace» -που αποτελούν μία από τις λίγες περιπτώσεις σωζόμενων αρχαίων μπρούντζινων αγαλμάτων και μία από τις ελάχιστες που έχουν υποστεί μακροχρόνια θαλάσσια διάβρωση - ανέδειξαν την παρουσία S και Cl από πλευράς διαβρωτικών στοιχείων [134]. Τα δύο αυτά αγάλματα έχουν καθαριστεί, συντηρηθεί αρκετές φορές και εκτίθενται στο Μουσείο Ρηγίου-Καλαβρίας. Επομένως έχουν αφαιρεθεί εντελώς οι αρχικές ορυκτοποιημένες κρούστες που υπήρχαν κατά την ανάσυσή τους από το βυθό της θάλασσας τη δεκαετία του 1970, οι οποίες εκ του αποτελέσματος φαίνεται ότι λειτούργησαν προστατευτικά για τα αγάλματα τα οποία έχουν διατηρηθεί σε εξαιρετική κατάσταση. Παρ' όλα αυτά, οι χημικές αυτές αναλύσεις σε συνδυασμό με τον οπτική εξέταση των πατίνων (μαύρες και τοπικά πράσινες) δίνουν μία γενική εικόνα των υπολειμμάτων των εσωτερικών στρωμάτων διάβρωσης.

Μία από τις πιο πρόσφατες περιπτώσεις ανάσυρσης αρχαίων μπρούντζινων αγαλμάτων από το βυθό της θάλασσας αποτελεί "Ο σάτυρος που χορεύει " που βρέθηκε στη θαλάσσια περιοχή μεταξύ Σικελίας και Τυνησίας στα τέλη της δεκαετίας του 1990 μαζί με άλλα αντικείμενα, που πιθανολογείται ότι σχετίζονται με κάποιο ναυάγιο [133]. Επίσης μία ομάδα μπρούντζινων αντικειμένων βρέθηκαν σε υποθαλάσσιες περιοχές κοντά στην ακτογραμμή της Απουλίας, της Σικελίας και της Σαρδηνίας [58]. Η ερευνητική ομάδα του Ingo που μελέτησε αυτές τις περιπτώσεις ανέφερε έντονη προσβολή από χλωριόντα εις βάθος στα κράματα και εντόπισε χλωριούχες ενώσεις που συνδέονται με τη «ασθένεια του μπρούντζου» (CuCl). Το σύνολο των αντικειμένων που εξετάστηκαν έχουν υποστεί διάβρωση σε αερόβιες συνθήκες με αποτέλεσμα το σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων χαλκού και μολύβδου, ενώ δεν ανιχνεύτηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις θειούχων ενώσεων Cu. Σε αυτά έχουν εντοπιστεί κάποια κοινά μορφολογικά χαρακτηριστικά και παραπλήσιες ασυνήθιστες στοιχειακές προσμίξεις που υποδηλώνουν βιολογική δραστηριότητα μικροοργανισμών. Λεπτομέρειες για αυτά τα ευρήματα δίνονται στη σχετική παράγραφο για τις περιπτώσεις βιολογικής διάβρωσης.

❖ Ατμοσφαιρική Έκθεση σε μουσειακό περιβάλλον (Indoor Museum Environment)

Οι μικροκλιματικές συνθήκες και η ποιότητα της ατμόσφαιρας σε εσωτερικούς χώρους μουσείων όπου εκτίθενται συλλογές αρχαίων και ιστορικών μετάλλων επηρεάζουν καθοριστικά την φυσικοχημική σταθερότητα των αντικειμένων αυτών. Σε μη ελεγχόμενα περιβάλλοντα δημιουργείται σοβαρός κίνδυνος περαιτέρω αποσταθεροποίησης των πατίνων και φθοράς των ήδη διαβρωμένων επιφανειών και αλλά και ηλεκτροχημικής προσβολής ανέπαφων μεταλλικών εκθεμάτων.

Οι τυπικοί αερομεταφερόμενοι ρύποι που συναντώνται σε εσωτερικούς χώρους μουσείων είναι: ανόργανοι και οργανικοί αέριοι ρυπαντές όπως SO_2 , NO , NO_x , O_3 , H_2S , HCl , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_3 , CH_3COOH , HCOOH , HCHO αλλά και μικροσωματίδια σκόνης. Όπως είναι φυσικό, δεν πλήττονται εξίσου όλα τα είδη μετάλλων από τους διάφορους διαβρωτικούς παράγοντες. Ο σίδηρος και οι χάλυβες προσβάλλονται ευκολότερα από τα χλωριόντα, ο χαλκός από το διοξείδιο του θείου, ο άργυρος από το υδρόθειο. Ο μολύβδος είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στην παρουσία ατμών και καρβοξυλικών οξέων. Έχει παρατηρηθεί ότι διαβρώνεται επιταχυνόμενα παρουσία αναθυμιάσεων οξικού και μυρμηκικού οξέος που εκλύονται [4]. Η διατήρηση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας εντός συγκεκριμένων επιπέδων αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στη διαχείριση ενός μουσειακού περιβάλλοντος αλλά δεν επαρκεί για τον έλεγχο και την αποτελεσματική προστασία των μεταλλικών συλλογών. Η χρήση ανιχνευτών αερίων και φίλτρων είναι εξαιρετικά δαπανηρή και δεν μπορεί να εφαρμοστεί εκτεταμένα από τα μουσεία (εκτός από πολύ ειδικές περιπτώσεις).

Από συνεργασίες επιστημόνων διάβρωσης και συντηρητών έχουν προκύψει σειρές μελετών με σκοπό να προσδιοριστεί και να κατηγοριοποιηθεί ο βαθμός διαβρωτικότητας σε μουσειακά περιβάλλοντα, κάνοντας χρήση διεθνών προτύπων ατμοσφαιρικής διάβρωσης όπως το ISO 11844-1, το οποίο έχει τεθεί σε ισχύ από το 2006. Μία αντιπροσωπευτική περίπτωση είναι η δημοσίευση των Knotkova et al. [135] που αφορά το Αποθετήριο του Εθνικού Μουσείου της Πράγας στην Τσεχία.

Ο Hatchfield [136] στο βιβλίο του έχει πραγματοποιήσει μία αναλυτική καταγραφή όλων των συστημάτων ανίχνευσης και καταγραφής επιπέδων ρύπων και ελέγχου των μικροπεριβαλλοντικών συνθηκών στο μουσειακό περιβάλλον. Αντίστοιχα αναφέρονται οι διαδικασίες και όλα τα διαθέσιμα πρότυπα για την πραγματοποίηση εξειδικευμένων μετρήσεων και δοκιμών. Τα τελευταία χρόνια μάλιστα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μεθοδολογίες και συστήματα καταγραφής κλιματικών συνθηκών, με πιλοτικές εφαρμογές σε μουσεία ανά τον κόσμο. Ο Parvis περιγράφει τις γενικές κατευθύνσεις που ακολουθούνται κατά τον μετρολογικό σχεδιασμό συστημάτων καταγραφής με στόχο τη συντήρηση μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς. Οι δύο εναλλακτικές προσεγγίσεις που υιοθετούνται στην πράξη είναι η ψηφιακή ή αναλογική μεταφορά δεδομένων από ένα εγκατεστημένο σύστημα αισθητήρων. Προκειμένου να ξεπεραστούν τα επιμέρους μειονεκτήματα των δύο αυτών τύπων εγκαταστάσεων, προτείνει ένα σύστημα που χρησιμοποιεί κατά τόπους κόμβους μετρήσεων που λειτουργούν με μπαταρία και συνδέονται μέσω ραδιο-συνδέσμου με συσκευή συλλογής δεδομένων [137].

Αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές εστιάζουν στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που παρέχονται από διαφορετικού τύπου αισθητήρων (πιλοτικής εφαρμογής και εμπορικά προϊόντα) Οι εξειδικευμένοι αισθητήρες ηλεκτρικής αντίστασης (ER) υψηλής ευαισθησίας, με δυνατότητα ανίχνευσης έως και μονομοριακών στρωμάτων, καταγράφουν σε πραγματικό χρόνο το ρυθμό διάβρωσης μίας σειράς συνήθων μετάλλων μουσειακών συλλογών -όπως Fe, Ag, Cu, Sn, Zn, Pb, Al, μπρούντζου και ορείχαλκου. Ο συγκεκριμένος τύπος αισθητήρων είναι χαμηλού κόστους και η λειτουργία τους βασίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης ενός ενσωματωμένου μετάλλου που εκτίθεται και διαβρώνεται ενεργά και συνδυάζεται με ταυτόχρονη καταγραφή συνθηκών θερμοκρασίας και υγρασίας [134]. Μία εξειδικευμένη εφαρμογή αισθητήρων ταυτοποίησης ραδιοσυχνότητας (RFID) για την καταγραφή ρύπων H_2S που εκπέμπονται κατά τις χημικές διαδικασίες συντήρηση αρχαιολογικού και ιστορικού ξύλου δημοσιεύτηκαν από τους Rioual et al. [138].

Μία άλλη τακτική, πιο απλή στην εφαρμογή και οικονομική, που έχει ακολουθηθεί από ορισμένα μουσεία είναι η τοποθέτηση μεταλλικών δοκιμών (Ag, Cu ή Pb) μέσα ή/και έξω από προθήκες, δίπλα σε εκθέματα, ακόμη και μέσα σε αποθηκευτικούς χώρους ως δείκτες διάβρωσης στους χώρους εκτιθέμενων αντικειμένων. Η περιοδική αφαίρεση και χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης στις επιφάνειές τους παρέχει έμμεση ταυτοποίηση των ενεργών ρύπων στο χώρο και της διακύμανσης των κλιματικών συνθηκών [139, 140].

Τα χαλκά αντικείμενα – όπως άλλωστε και τα σιδηρά, τα κασσιτερούχα, τα μολύβδινα ακόμη και τα αργυρά και χρυσά εκθέματα - διατρέχουν κίνδυνο ατμοσφαιρικής διάβρωσης όταν εκτίθενται ή φυλάσσονται σε μουσεία ή εγκαταστάσεις όπου δεν υπάρχει διαρκής έλεγχος των περιβαλλοντικών συνθηκών. Οι τύποι αέριων ρύπων που συνήθως προκαλούν μεγαλύτερη ζημιά στο χαλκό, τον μπρούντζο και τον ορείχαλκο είναι το SO_2 , το H_2S , τα χλωριόντα και τα οργανικά οξέα. Επίσης, οι υψηλές τιμές υγρασίας ή/και θερμοκρασίας -καθώς και οι διακυμάνσεις τους - ευθύνονται για την έναρξη ή τη συνέχιση της διαβρωτικής προσβολής. Συνήθως τα χάλκινα και μπρούντζινα αντικείμενα που δεν καλύπτονται από πάτινες κινδυνεύουν με αμαύρωση λόγω του σχηματισμού θειούχων ενώσεων χαλκού (όπως Cu_2S) στις επιφάνειές τους. Σε μη ελεγχόμενα μουσειακά περιβάλλοντα, απουσία κλιματισμού και συστημάτων ελέγχου υγρασίας οι μπρούντζοι με χλωριούχες πάτινες κινδυνεύουν με ενεργοποίηση της «ασθένειας του μπρούντζου».

Πρόσφατα οι Kotlar et al. [141] δημοσίευσαν μία ενδεικτική περίπτωση της εξέλιξης της διάβρωσης ενός μπρούντζινου αντικειμένου, ως αποτέλεσμα της φύλαξής του σε ακατάλληλες συνθήκες μέσα στο διάστημα που μεσολάβησε μεταξύ της ανασκαφής και των εργασιών συντήρησης. Πρόκειται για μία χύτρα, που είχε ανασκαφεί πριν 50 χρόνια από κοίτη ποταμού στην Κροατία. Με χρήση ενός συνδυασμού ενόργανων αναλυτικών μεθόδων η επιστημονική ομάδα κατάφερε να ανασυστήσει το ιστορικό διάβρωσης του αντικειμένου. Το αντικείμενο παρέμεινε θαμμένο επί 2 χιλιετίες μέσα σε λάσπη εμπλουτισμένη σε καρστικά και στην πάτινα του ταυτοποιήθηκαν οξείδια του τετρασθενούς κασσιτέρου (SnO_2), μαλαχίτης ($Cu_2(OH)_2CO_3$), χερσογενείς πυριτικές και ασβεστιτικές ενώσεις και οξείδια του σιδήρου από την πιθανολογούμενη επαφή με . Πάνω από την αρχική στρωματογραφία εντοπίστηκαν μεταγενέστερα προϊόντα διάβρωσης που συσσωρεύτηκαν που σχετίζονται με την παραμονή σε αποθήκη μουσείου. Μεταξύ αυτών, επιφανειακά στρώματα υδροξυ-οξειδίων Sn και Fe και ανόργανες θειικές ενώσεις Cu άγνωστης στοιχειομετρίας [141].

❖ Εμβάπτιση σε Γλυκό Νερό

Ένας σημαντικός αριθμός ανεσκαμμένων μπρούντζων και ορείχαλκων έχει βρεθεί σε στον πυθμένα ή στις όχθες ποταμών και λιμνών ή σε τοποθεσία με άμεση επαφή με τον υδροφόρο ορίζοντα ή με στάσιμα νερά με ή χωρίς ρύπανση. Οι Tylecote et al. [50] κάνουν αναφορά και σε τεχνουργήματα Cu-Sn που είχαν ανασυρθεί σε καλή κατάσταση από την κοίτη του Τάμεση και άλλων ποταμών και φέρουν πάτινες που έχουν δημιουργηθεί σε αερόβιες συνθήκες. Οι Ingo et al. [142], έχουν δημοσιεύσει δεδομένα από την εξέταση διαβρωμένων μπρούντζινων αντικειμένων και νομισμάτων που ανασύρθηκαν από τις όχθες του ποταμού Τίβερη στη Ρώμη, στα οποία παρατηρήθηκαν σπάνιες χρυσοκίτρινες, μεγάλου πάχους, πάτινες χαλκοπυρίτη (CuFeS_2). Μία ακόμη ενδεικτική μελέτη έχει δημοσιευτεί από τον Schweizer [143] και αφορά σε αρχαίους μπρούντζους που έχουν ανασυρθεί από τον πυθμένα λίμνης εντός περιοχής αρχαίου οικισμού στη Δυτική Ελβετία, που χρονολογείται Εποχής του Μπρούντζου. Η εργαστηριακή αυτή έρευνα εξετάζει ενδελεχώς τη σχέση μεταξύ της χημικής σύστασης της πάτινας και της στρωματογραφίας του εδάφους και των λοιπών φυσικοχημικών παραμέτρων στο πεδίο της αρχαιολογικής ανασκαφής. Οι πάτινες που κάλυπταν τα αντικείμενα ήταν σχετικά προστατευτικές, καφέ-κίτρινου χρώματος και περιείχαν επίσης χαλκοπυρίτη. Η εν λόγω ομάδα αντικειμένων παρουσίαζε μεγάλες διαφορές στο χρώμα της πάτινας, καθώς και στη σύσταση και τη διαστρωμάτωση από άλλα αντικείμενα παραπλήσιας σύστασης που βρέθηκαν ενταφιασμένα σε κοντινές χερσαίες τοποθεσίες. Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις [142, 143], διαπιστώθηκε ότι τα στρώματα διάβρωσης προέκυψαν από αναερόβιες δράσεις, υπό την αλληλεπίδραση με ιζήματα πλούσια σε οργανική ύλη και σίδηρο.

❖ Περιπτώσεις Βιολογικής Προσβολής (Διάβρωση στο έδαφος και στο θαλάσσιο περιβάλλον)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 1.2, σε ένα πλήθος φυσικών συστημάτων όπως τα εδάφη, τα ιζήματα ποταμών, λιμνών και θαλασσών και τα υποθαλάσσια περιβάλλοντα, βακτήρια προσκολλώνται και σχηματίζουν αποικίες σε μεταλλικές επιφάνειες, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό βιολογικών επιστρωμάτων (biofilms). Το βιολογικό φιλμ μπορεί να φιλοξενεί ταυτόχρονα πολλά διαφορετικά είδη αερόβιων (μαγγανιοοξειδωτικά και σιδηροοξειδωτικά βακτήρια – MnOB και FeOB), αναερόβιων (θειοαναγωγικά και σιδηροαναγωγικά βακτήρια – SRB και FRB, κλωστηρίδια, βακτήρια παραγωγής μεθανίου, ζυμομύκητες) και προαιρετικά αερόβιων μικροοργανισμών (ζυμομύκητες, απονιτροποιητικά βακτήρια κ.ά.), οι μεταβολικές δραστηριότητες των οποίων είναι συχνά δυναμικές και αλληλένδετες.

Μέσα σε αυτό, δημιουργείται ένα μικροπεριβάλλον εντελώς διαφορετικό από το διαβρωτικό μέσο σε ό,τι αφορά στο pH, τα επίπεδα του διαλυμένου οξυγόνου και τις συγκεντρώσεις οργανικών και ανόργανων ειδών [121, 144].

Η προσβολή του χαλκού σε υγρά περιβάλλοντα όπως ρηγά εδάφη και ρηγά νερά θαλασσών έχει μελετηθεί εκτενώς εδώ και τρεις δεκαετίες από τους McNeil και Little [121], οι οποίοι επισήμαναν τυπικές ηλεκτροχημικές δράσεις σε βιολογικά φιλμ, καθώς και τη θερμοδυναμικά αναμενόμενη χημική σύσταση προϊόντων διάβρωσης παρουσία ή απουσία μικροοργανισμών. Ειδικά τα θειοαναγωγικά βακτήρια (SRB) αναπτύσσονται σε περιοχές των αντικειμένων που είναι απομονωμένες από τις αεριζόμενες διεπιφάνειες μετάλλου/διαβρωτικού μέσου, ή συνυπάρχοντας με αποικίες μικροβίων τα οποία καταναλώνουν πλήρως το οξυγόνο και δημιουργούν τοπικά χαμηλότερου δυναμικού [121].

Συνήθεις ενώσεις που σχετίζονται με φαινόμενα μικροβιακής διάβρωσης από SRB σε χάλκινα και μπρούντζινα αντικείμενα είναι οι θειούχες ενώσεις κοβελίτης (CuS), ντζουρλεϊτης ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) και διγενίτης (Cu_5S_9) και ως δευτερογενές προϊόν ο χαλκοσίτης (Cu_2S) [121, 145]. Σε καθαρό χαλκό η πιο διαδεδομένη ένωση είναι ο χαλκοσίτης, ενώ σε κράματα Cu-Ni οι ενώσεις που θεωρούνται «δακτυλικό αποτύπωμα» μεταβολικών δράσεων SRB είναι ο ντζουρλεϊτης -δεν έχει παραχθεί ποτέ εργαστηριακά σε αβιοτικές συνθήκες και σε θερμοκρασία δωματίου απουσία βακτηρίων – και η εξαγωνική μορφή του χαλκοσίτη. Τα στρώματα θειούχων ενώσεων Cu έχουν ελλιπή πρόσφυση στο μέταλλο και δεν έχουν

προστατευτικές ιδιότητες. Ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2) μπορεί επίσης να σχηματιστεί από μικροβιακές δράσεις παρουσία ιόντων Fe. Γενικά, η αυξημένη συγκέντρωση ιόντων CO_3^{2-} κοντά στην επιφάνεια ενός χάλκινου τεχνουργήματος σε αυτά τα φυσικά συστήματα, σχετίζεται με μικροβιακή αποικοδόμηση οργανικής ύλης. Υπό αυτές τις συνθήκες ευνοείται ο σχηματισμός αζουρίτη $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, χημική ένωση που συναντάται σπάνια σε στρώματα διάβρωσης καθώς είναι πιο ασταθής από τον μαλαχίτη ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) [121].

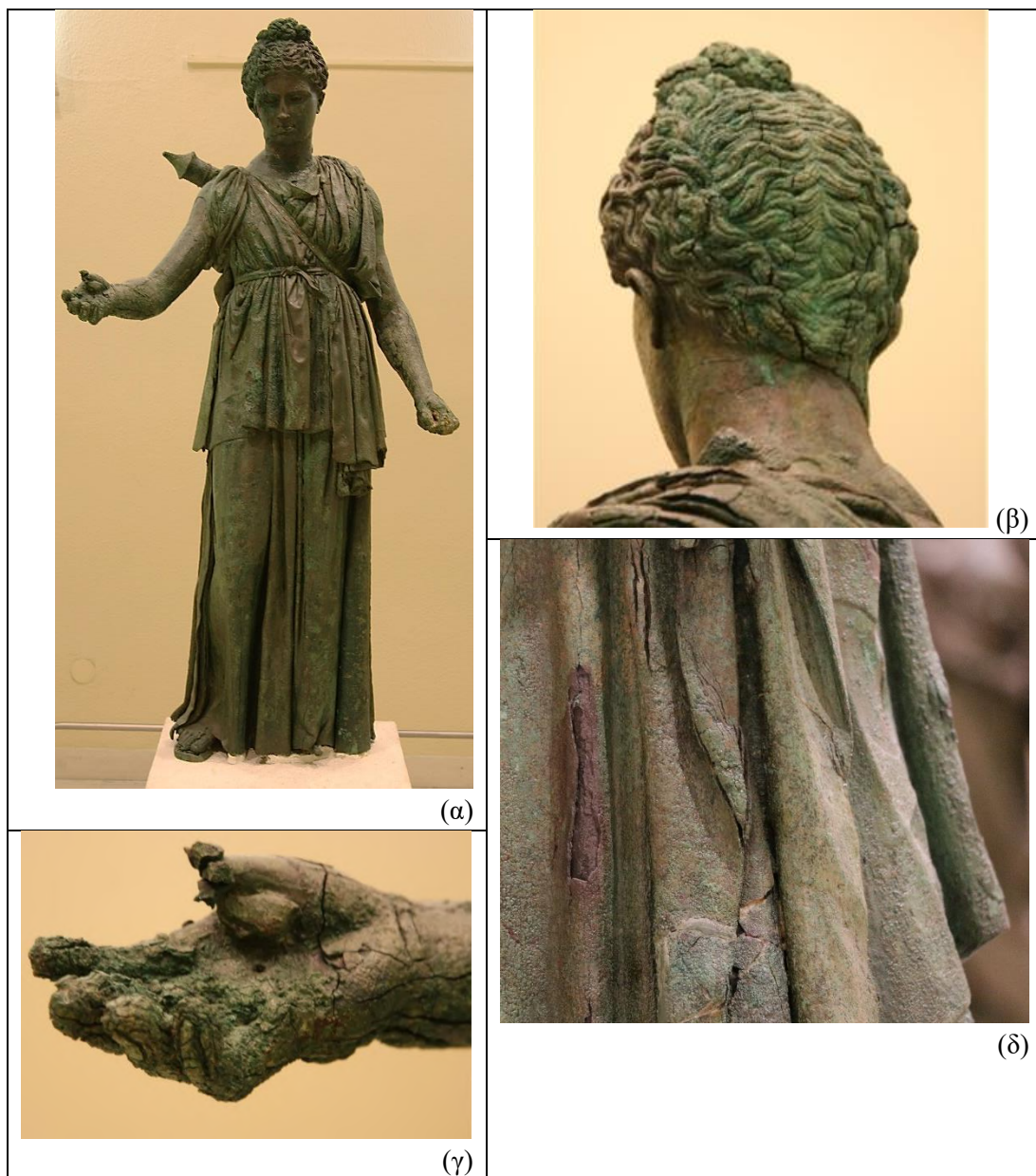
Οι βιβλιογραφικές αναφορές για μικροβιακή διάβρωση σε αρχαιομεταλλουργικά κράματα Cu-Sn και για τους πιθανούς μηχανισμούς βιο-ορυκτοποίησης των προϊόντων ηλεκτροχημικών μεταβολικών δράσεων παραμένουν περιορισμένες [133, 146-148]. Είναι πολύ πιθανό, πλήθος αρχαιολογικών ευρημάτων να μην έχουν εξεταστεί υπό αυτό το πρίσμα κατά τον χαρακτηρισμό των στρωμάτων διάβρωσης σε σχετικές μελέτες. Υπάρχουν βάσιμα στοιχεία που υποδεικνύουν ότι το φαινόμενο της επανεναπόθεσης συμπαγών στρωμάτων και κόκκων στοιχειακού χαλκού (copper redeposition), που έχει επισημανθεί από αρκετούς ερευνητές [5, 91, 102], θα μπορούσε να αποτελεί ένδειξη μικροβιακής δραστηριότητας [121, 148]. Μεταλλικός χαλκός και άμορφες ενώσεις SiO_2 έχουν απομονωθεί από βιολογικά φιλμ που δημιουργήθηκαν σε νερά ορυχείων χαλκού [149]. Τα ευρήματα μελετών, όπως αυτή των Wang et al. [91], που αποδίδουν την ανίχνευση μεταλλικού χαλκού στα προϊόντα διάβρωσης σε τοπικές αναγωγικές αντιδράσεις, θα μπορούσαν να επανεξεταστούν για να αντληθούν επιπρόσθετες πληροφορίες για τον ρόλο των μεταλλοκατιόντων στις μεταβολικές δράσεις.

Οι πιο πρόσφατες έρευνες που εξετάζουν πιο σοβαρά την υπόθεση της προσβολής από μικροοργανισμούς αναδεικνύουν ιδιαίζουσες μορφολογίες και διερευνούν τις συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίστηκαν. Ιάπωνες επιστήμονες ανέλυσαν τη διαστρωμάτωση της πάτινας που αποτέθηκε σε ένα αρχαίο μπρούντζινο κάτοπτρο κατά την μακροχρόνια παραμονή στο έδαφος και ταυτοποίησαν ενώσεις που υποδεικνύουν μικροβιακή προσβολή του κράματος. Τα πιο χαρακτηριστικά ευρήματα ήταν: εξωτερικό στρώμα άμορφων ενώσεων SiO_2 , εσωτερικά στρώματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις Sn, μικτά οξειδία Cu-Sn-Pb, συμπαγή στρώματα αλλά και κόκκους εναποθετημένου χαλκού, και τέλος εξάνθιση ενώσεων Cu_2S σε λειασμένες τομές μετά την ανασκαφή [148]. Οι Riccardo et al. [146] εξέτασαν μία ομάδα προϊστορικών μπρούντζινων αντικειμένων (από την Αυστρία, την Κροατία και τη Βοσνία) που χρονολογούνται από την Εποχή του Μπρούντζου και τα οποία ανασύρθηκαν από διαφορετικά περιβάλλοντα σε νερό ποταμών ή στο έδαφος. Το κοινό γνώρισμα όλων αυτών είναι ότι η διαβρωτική προσβολή έχει το σχήμα «πλοκαμιών» που εισχωρούν εις βάθος στο μεταλλικό υπόστρωμα. Καθώς δεν βρέθηκε προσβολή από χλωρίοντα ούτε η συνήθης μορφολογία βελονισμών, οι συγγραφείς προσανατολίστηκαν στην ερμηνεία της αποίκησης από διάφορους τύπους βακτηρίων. Σε αντίθεση με τυπικές δομές περικρυσταλλικής προσβολής των κόκκων ή δενδριτικών δομών ή επιλεκτικής διάβρωσης φάσεων, το δίκτυο αυλακώσεων δεν ακολουθούσε το περίγραμμα ενεργειακά αναβαθμισμένων περιοχών ή γεωμετρικών ανωμαλιών. Εξίσου αξιοπερίεργη ήταν και η σύσταση κάποιων προϊόντων διάβρωσης. Στην επιφάνεια των αντικειμένων ανιχνεύτηκε μαλαχίτης και αζουρίτης, ενώ μέσα στις εσοχές και τις αυλακώσεις και σε στρώματα πάνω από αυτά ταυτοποιήθηκαν μίξεις κυπρίτη και οργανικών ενώσεων Sn άγνωστης στοιχειομετρίας. Επίσης ανιχνεύτηκαν ασυνήθιστες συγκεντρώσεις στοιχείων όπως πυρίτιο (Si), φώσφορος (P) και αλουμίνιο (Al). Αυτά τα ευρήματα επιβεβαίωσαν ότι τα στοιχεία αυτά, που εντοπίζονται στις εσοχές σε επαφή με το μέταλλο, συνδέονται με τις μεταβολικές δράσεις των μικροοργανισμών και δεν προέρχονται από ορυκτές ύλες ή στοιχεία των εδαφών.

Πολύ σπάνιες προσμίξεις βαναδίου (V) σε πάτινες που πιθανότατα συνδέονται με αποίκηση από μικροοργανισμούς σε υποθαλάσσιο περιβάλλον εντοπίστηκαν από την ερευνητική ομάδα του Ingo σε αρκετά μπρούντζινα τεχνουργήματα που ανασύρθηκαν από το βυθό της Μεσογείου [58, 133]. Πρόκειται για το μπρούντζινο αγάλμα "Ο σάτυρος που χορεύει" που ανασύρθηκε πρόσφατα και για αντικείμενα από κράματα Cu-Sn-Pb που είχαν βρεθεί προ δεκαετιών. Η παρουσία βαναδίου και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις υποδεικνύει την αποίκηση των μεταλλικών επιφανειών από θαλάσσιους οργανισμούς όπως τα ασκίδια (ascidians), που είναι γνωστό ότι το χρησιμοποιούν ως πηγή για τη σύνθεση πρωτεϊνών και ενζύμων [58, 133]. Αξίζει να αναφερθεί ότι η παρουσία V έχει πιστοποιηθεί και στην πάτινα ενός άλλου μπρούντζινου αγάλματος μεγάλου μεγέθους που έχει ανασυρθεί από τη θαλάσσια περιοχή κοντά στο νησί Lošinj (Κροατία), του "Αποξυόμενου" [58]. Επίσης στις πάτινες ταυτοποιήθηκαν ιχνοστοιχεία P, S, Ca, Mg και Fe, τα οποία θα μπορούσαν να προέρχονται από βιολογικές δράσεις και άλλων μικροοργανισμών όπως βακτηρίων [58, 133].

1.3.6 Η επίδραση της χημικής ανομοιογένειας και της μικροδομής των κραμάτων

Παρά τις περιορισμένες δυνατότητες εφαρμογής τεχνικών χημικής ανάλυσης και φωτογραφικής αποτύπωσης αλλά και την προφανή αδυναμία εκτεταμένης δειγματολογίας από μπρούντζινα αγάλματα που αποτελούν εκθέματα μουσειακών συλλογών, ο Γ. Βαρουφάκης στη διατριβή του (1965) [150], μελετώντας τα αγάλματα του Απόλλωνα και της Αρτέμιδος (δείγματα χαλκουργίας της Αρχαϊκής και Κλασσικής περιόδου αντιστοίχως) που είχαν ανασκαφεί στον Πειραιά κάποια χρόνια νωρίτερα φαίνεται ότι αντιλαμβάνονταν πλήρως την επίδραση της χημικής ετερογένειας στη μικροδομή αλλά και την του γεωμετρικού ανάγλυφου των επιφανειών των αρχαίων χυτών μπρούντζων στην εξέλιξη της διάβρωσής τους. Κατά τη μακροσκοπική και μικροσκοπική εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών και από τη μικροσκοπική εξέταση ελάχιστων μεταλλογραφικών τομών μικροδειγμάτων μετάλλου εντοπίστηκαν φαινόμενα περικρυσταλλικής διάβρωσης και ανάπτυξη βελονισμών στις επιφάνειες [150]. Στην Εικόνα 10 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές μορφολογίες διάβρωσης από γλωριόντα και μεταλλικής διάλυσης, που εντοπίζονται στο άγαλμα της μικρής Αρτέμιδος – επίσης Κλασσικής περιόδου – και έχουν προκύψει από τη μακροχρόνια παραμονή στο έδαφος του Πειραιά.



Εικόνα 10: Το μπρούντζινο άγαλμα της μικρής Αρτέμιδος (Κλασσική Περίοδος / 2^ο μισό του 4^{ου} π.Χ. αι.) που εκτίθεται στο Αρχαιολογικό Μουσείο Πειραιά, στη σημερινή κατάσταση συντήρησης. Διακρίνονται σταθεροποιημένες γλωριούχες πάτινες και τμήματα με σοβαρές φυσικοχημικές αλλοιώσεις/μηχανικές φθορές

που οφείλονται στην «ασθένεια του μπρούντζου» κατά την παραμονή σε έδαφος με υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων. (α) Εμπρόσθια όψη του αγάλματος και λεπτομέρειες μοτίβων διάβρωσης από: (β) την οπίσθια πλευρά της κεφαλής, (γ) το δεξί χέρι και (δ) τις πτυχώσεις του πέπλου (φωτογραφίες: Ο. Παπαδοπούλου)

Έως και το 2022, λιγότερες είναι οι μελέτες που διερευνούν τα φαινόμενα επιλεκτικής προσβολής των επιμέρους φάσεων των κραμάτων χαλκού ή περιοχών με συστασιακές διαφορές λόγω μακρο- και μικρο-διαφορισμού σε μη ομογενοποιημένα χυτά κράματα (αρχαιομεταλλουργικά είτε σύγχρονα) [44, 151].

Ο Masi κ.α. [151] διερεύνησαν τα χαρακτηριστικά της διάβρωσης που συνδέονται με δενδριτικές μικροδομές σε χυτούς ιστορικούς μπρούντζους. Ο χαρακτηρισμός των πατινών μετά από δοκιμές τεχνητής γήρανσης που προσομοιώνουν την ατμοσφαιρική διάβρωση, ανέδειξε την εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων εξαιτίας του μικροδιαφορισμού. Συγκεκριμένα, οι πυρήνες των δενδριτών α -φάση με το χαμηλότερο ποσοστό Sn λειτουργούν ως ανοδικές περιοχές, ενώ οι διαδενδριτικές περιοχές - ευτηκτοειδής $\alpha+\delta$ -φάση - ως τοπικές κάθοδοι με αποτέλεσμα να διαβρώνονται σε μικρότερο βαθμό. Γενικά, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι βαθμίδες συγκέντρωσης μεταξύ των πυρήνων των δενδριτών και των εξωτερικών ορίων τους και ακόμη εντονότερα μεταξύ των δενδριτικών και των διαδενδριτικών περιοχών προκαλούν διαφοροποίηση τόσο στο βαθμό ηλεκτροχημικής προσβολής όσο και στη φύση των σχηματιζόμενων προϊόντων διάβρωσης [44, 151]. Περισσότερα βιβλιογραφικά δεδομένα εργαστηριακών δοκιμών επιταχυνόμενης ατμοσφαιρικής διάβρωσης με ειδική αναφορά στα μοτίβα διάβρωσης χυτών τετραμερών μπρούντζων Cu-Zn-Sn-Pb με δενδριτική μικροδομή περιέχονται στο θεωρητικό υπόβαθρο του Κεφαλαίου 5.

Τα αποτελέσματα της έρευνας των Bozzini et al. [112] που προαναφέρθηκε στην παράγραφο 1.3.4, υπογραμμίζουν τον περίπλοκο μηχανισμό διάβρωσης των κραμάτων Cu-Sn-Pb με δενδριτικό διαφορισμό που έχουν προσβληθεί από χλωριόντα και έχουν εμφανίσει βελονισμούς υπό συνθήκες που ευνοούν την «ασθένεια του μπρούντζου». Σύμφωνα με τους ερευνητές η μακροχρόνια διαδικασία διάβρωσης ενός ενάλιου μπρούντζινου αντικειμένου που εξέτασαν, ακολούθησε μία πορεία που περιλάμβανε τα εξής στάδια: (i) την αρχική επιλεκτική προσβολή περιοχών εμπλουτισμένων σε κασσιτέρο προς σχηματισμό οξειδίων Sn, (ii) την εκτεταμένη αποχάλκωση του αντικειμένου, ενισχυμένη τοπικά από την «ασθένεια του μπρούντζου» και (iii) το σχηματισμό ατακαμίτη ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) και τενορίτη (CuO) στις καλύτερα αεριζόμενες περιοχές [112].

Οι Saraiva et al. [42], εξετάζοντας δείγματα αρχαιολογικών/ ιστορικών μπρούντζων υψηλής περιεκτικότητας σε Sn (κράματα Cu-Sn-Pb πρώτη ύλη για καμπάνες) μετά από μακροχρόνια διάβρωση στο έδαφος και σε υποθαλάσσιες τοποθεσίες της Πορτογαλίας, συσχέτισαν την επιλεκτική διάβρωση της εμπλουτισμένης σε Cu φάσης α , είτε της εμπλουτισμένης σε Sn φάσης δ με τις συνθήκες αερισμού και την διακύμανσή τους με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα, διαπίστωσαν ότι: Σε υψηλότερες τιμές δυναμικού οξυγόνου -αερόβιες συνθήκες- διαβρώνεται επιλεκτικά η φάση α (και συνήθως αυτό συνεπάγεται το σχηματισμό Cu_2O) και παθητικοποιείται η φάση δ (**Συνθήκη Α**). Σε χαμηλές τιμές δυναμικού οξυγόνου -αναερόβιες συνθήκες- προσβάλλεται επιλεκτικά η φάση δ (**Συνθήκη Β**). Ο μηχανισμός της αποχάλκωσης και όλες οι χημικές διαδικασίες που περιγράφηκαν στις προηγούμενες ενότητες παρατηρούνται και σε αυτές τις περιπτώσεις μπρούντζινων ευρημάτων με την εξαιρετικά ετερογενή μικροδομή. Ωστόσο, σύμφωνα με τους συγγραφείς, τόσο η αποκραμάτωση όσο και οι χημικοί μετασχηματισμοί των προϊόντων διάβρωσης συμβαίνουν με διαφορετικό ρυθμό σε τοπικό επίπεδο, αναλόγως με την χημική σύσταση (και άρα με το τοπικό δυναμικό διάβρωσης) και την απόσταση από τη διεπιφάνεια (και άρα με την παροχή οξυγόνου και τα επίπεδα αερισμού). Με βάση τα παραπάνω διέκριναν τέσσερις διαφορετικές τυπολογίες για να περιγράψουν τα μοτίβα διάβρωσης που συναντώνται σε αυτή την υποκατηγορία των διμερών κραμάτων Cu-Sn συναρτήσει του χρόνου έκθεσης και της τοπογραφίας. Κάποιες από τις μορφές ενδέχεται να συνυπάρχουν σε διαφορετικές περιοχές του ίδιου αντικειμένου.

Ο Scott [4] επικαλείται τις παρατηρήσεις των Mills (1977) και McLeod (1991) από περιπτώσεις υποθαλάσσιας διάβρωσης για να υποστηρίξει πως σε αναερόβιες συνθήκες προσβάλλεται επιλεκτικά η $\alpha+\delta$ ευτηκτοειδής

φάση των μπρούντζων, ενώ παρουσία υψηλότερων συγκεντρώσεων οξυγόνου προσβάλλεται η εμπλουτισμένη σε Cu α φάση, αφήνοντας ανέπαφη την α+δ ευτηκτοειδή.

1.3.7 Τεκμηρίωση αυθεντικότητας χαλκών αρχαιολογικών και ιστορικών αντικειμένων

Μεταξύ των κύριων ερευνητικών αξόνων του διεπιστημονικού πεδίου της σύγχρονης αρχαιομετρίας εντάσσονται: η χρονολόγηση (dating) μεταλλικών αντικειμένων, η διερεύνηση της γεωγραφικής και ιστορικής προέλευσης (provenance & historical attribution) των μεταλλευμάτων και της μεταλλουργικής τεχνολογίας κατασκευής τους, αλλά και η κατανόηση των φαινομένων διάβρωσης και η σύνδεση συγκεκριμένων φυσικοχημικών και μορφολογικών μετασχηματισμών με συγκεκριμένα διαβρωτικά μέσα και περιβαλλοντικές συνθήκες.

Ωστόσο, μία εξίσου σημαντική πτυχή είναι η τεκμηρίωση της αυθεντικότητας (authentication) των μπρούντζινων τεχνουργημάτων και η διάκρισή τους από αρχαίες ή σύγχρονες απομιμήσεις. Προκειμένου να απαντηθούν ερωτήματα αυτής της φύσης, οι Robbiola et al. [152] έχουν αναδείξει μία ερευνητική μεθοδολογία που -μέσω μίας σειράς κριτηρίων και τεχνικών- αντιμετωπίζει το σύστημα κράμα-πάτινα-περιβάλλον ως καθολικό και ενιαίο (global). Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι όλα τα ευρήματα από το χαρακτηρισμό του μεταλλικού υποστρώματος, της στρωματογραφίας διάβρωσης και των κλιματολογικών και φυσικοχημικών δεδομένων που αφορούν το διαβρωτικό μέσο πρέπει να έχουν άμεση συσχέτιση μεταξύ τους και να αποκαλύπτουν τη «βιογραφία» της διάβρωσης του αντικειμένου.

Όπως έχει ειπωθεί και σε προηγούμενες ενότητες, η μικροδομή του μεταλλικού υποστρώματος μπορεί να δώσει πολλές πληροφορίες για τον τρόπο παραγωγής, την κατεργασία του αντικειμένου αλλά και για τη χρήση του. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι εμφανής η συσχέτιση των χημικών και μορφολογικών αλλοιώσεων που έχουν συμβεί με τις αρχικές μεταλλικές επιφάνειες. Ταυτόχρονα η διαστρωμάτωση των προϊόντων διάβρωσης έχει άμεση σχέση με τη χημική σύνθεση του διαβρωτικού μέσου και με τις κλιματολογικές συνθήκες. Πολλά από τα χαρακτηριστικά των προϊόντων διάβρωσης όπως το χρώμα, η σύσταση και η κρυσταλλική δομή, τα ενσωματωμένα στοιχεία χρώματος καθώς και η μορφολογία της εξωτερικής επιφάνειας οδηγούν σε άμεσα μπορούν να συνδεθούν άμεσα με το περιβάλλον έκθεσης και να εξαχθούν συμπεράσματα για τους κύκλους διάβρωσης που προηγήθηκαν. Η ποσοτική αποτύπωση των διαδικασιών αποκραμάτωσης αλλά και της ενσωμάτωσης των διαβρωτικών παραγόντων στις πάτινες των μπρούντζων -μέσω απόλυτων συγκεντρώσεων ή λόγων συγκεντρώσεων- είναι εργαλείο στην ερμηνεία του μηχανισμού διάβρωσης και συνεπώς στην κατανόηση της ιστορίας του αντικειμένου [152].

Το πολύπλοκο αυτό έργο στις περισσότερες περιπτώσεις καθίσταται ακόμη δυσκολότερο λόγω της ειδικής μεταχείρισης των αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς (περιορισμένες δυνατότητες δειγματοληψίας, αδυναμία εφαρμογής καταστρεπτικών μεθόδων ανάλυσης κ.α.). Υπάρχουν ορισμένα χαρακτηριστικά που αποτελούν πολύ ισχυρές ενδείξεις αυθεντικότητας όπως: (α) περικρυσταλλική διάβρωση κοντά στη διεπιφάνεια κράματος/πάτινας (β) συνεχόμενο, παχύ στρώμα κυπρίτη και (γ) γενικά παχιά διαστρωμάτωση με σκληρές επιφανειακές κρούστες. Αυτό δεν σημαίνει ότι όπου απουσιάζουν αυτά τα χαρακτηριστικά -που κατά κανόνα συνδέονται με μακροχρόνια διάβρωση σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες- πρόκειται περί πλαστών αντικειμένων. Εξάλλου, οι συγκεκριμένες ενδείξεις μπορούν να προκύψουν μόνο από εξέταση μεταλλογραφικών τομών σε δείγματα μπρούντζων (κάτι που σπανίως είναι εφικτό σε αρχαιολογικά ευρήματα ή ιστορικά μέταλλα). Σε κάθε περίπτωση, ο ρυθμός διάβρωσης δεν παραμένει σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια της έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον -σε πολλές περιπτώσεις ανακόπτεται πλήρως για μεγάλα διαστήματα και υπό συνθήκες μπορεί να επιταχυνθεί. Είναι πολύ πιθανό να συναντήσει κανείς παρόμοιο πάχος πάτινας σε αντικείμενα που έχουν υποστεί διάβρωση λίγων δεκαετιών και κάποιων αιώνων [152].

Όλα τα παραπάνω πεδία, συμπεριλαμβανομένης της διερεύνησης της αυθεντικότητας, προσεγγίζονται είτε από τη σκοπιά της επιστήμης των υλικών είτε με βάση ιστορικά και αρχαιολογικά τεκμήρια (τυποποίηση σύμφωνα με καλλιτεχνικά κριτήρια). Η τελευταία μεθοδολογία αποτέλεσε τη βασική πρακτική της αρχαιολογικής έρευνας τους προηγούμενους αιώνες. Τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει μία ολοένα αυξανόμενη

αξιοποίηση ενόργανων εργαστηριακών τεχνικών και φορητών οργάνων για in situ αναλύσεις στις έρευνες αυτού του είδους με συνεργασία επιστημόνων πολλών ειδικοτήτων.

Βιβλιογραφία

- [1] M.Pourbaix (1974), Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, printed by National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (USA), pp.196-200, 2411-246, 2017-210.
- [2] E. Mattsson (1980), Corrosion of Copper and Brass: Practical Experience and Basic Data, 15:1, pp.6-13.
- [3] I.D. MacLeod (1981), 'Bronze Disease: An electrochemical explanation', ICCM Bulletin, Vol. VII, Issue 1, pp. 16-26
- [4] D.A. Scott, Copper and Bronze in Art – Corrosion, Colorants, Conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002, ISBN: 0-89236-638-9, pp. 10-80.
- [5] I.D. McLeod (1991), Identification of corrosion products on non-ferrous metal artifacts recovered from shipwrecks, Studies in Conservation, 36, pp.222-234
- [6] V. F. Lucey, Mechanism of pitting corrosion of copper in supply waters (1967), British Corrosion Journal, 2:5, pp. 175-185, DOI: 10.1179/000705967798326733.
- [7] D. A. Lytle, M.N. Nadagouda (2010), A comprehensive investigation of copper pitting corrosion in drinking water distribution system, Corrosion Science, 52, pp. 1927-1938, DOI:10.1016/j.corsci.2010.02.013.
- [8] A. El Warraky, H.A. El Shayeb, E. M. Sherif, Pitting corrosion in chloride solutions, Anti-Corrosion Methods and Materials, 51:1, pp. 52-61, DOI: 10.1108/00035590410512735.
- [9] Graedel TE, Nassau K, Franey JP. Copper patinas formed in the atmosphere — I. Introduction. Corros Sci 1987c;27(7):639–57.
- [10] Graedel TE, Nassau K, Franey JP. Copper patinas formed in the atmosphere — II. A qualitative assessment of mechanisms. Corros Sci 1987a;27(7):721–40.
- [11] Graedel TE, Nassau K, Franey JP. Copper patinas formed in the atmosphere — III. A semi-quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York metropolitan area. Corros Sci 1987b;27(7):741–69.
- [12] A. Krätshmer, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf (2002), The evolution of outdoor copper patina, Corrosion Science, 44:3, pp.425-450, DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00081-6.
- [13] A.G. Nord, K. Tronner, A.J. Boyce (2001), Atmospheric bronze and copper corrosion as an environmental indicator. Water, Air, Soil Pollution, 127, pp.193-2001.
- [14] W. He, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf (2000), A laboratory study of copper and zinc runoff during first flush and steady state conditions. Corrosion Science, 43(1), pp. 127–46.
- [15] C. I. House, G.H. Kelsall (1984), Potential-pH diagrams for the Sn/H₂O-Cl system, Electrochimica Acta, 29:10, pp.1459-1464.
- [16] R. Diaz, S. Joiret, A. Cuesta, I.D. Iez-Perez, P. Allongue, C. Gutierrez, P. Gorostiza, F. Diaz (2004), Journal of Physical Chemistry B, 108, 8173-8181
- [17] I.D. Ryck, E.V. Biezen, K. Leyssens, A. Adriens, P. Storme, F.A. Dams (2004), Study of tin corrosion: the influence of alloying elements
- [18] S. E. Dunkle, J. R. Craig, W. R. Lusardi (2004), *Romarchite and associated phases as common corrosion products on pewter artifacts from marine archaeological sites*, Ge archaeology: An International Journal, 19 (6), pp.531-552, DOI:10.1002/gea.20009
- [19] S. Jouen, B. Hannoyer, O. Piana (2002), Non-destructive analysis applied to atmospheric corrosion of tin, Surface and Interface Analysis, 34, pp. 192- 196, DOI:10.1002/sia.1281
- [20] M. Batzill, U. Diebold (2005), The surface and materials science of tin oxide, Progress in Surface Science, 79, pp.47-154
- [21] S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, J. P. Jolivet (1994), Morphological characterization of aqueous tin oxyhydroxide gel, Journal of Non-Crystalline Solids, 170, pp.21-26

- [22] V. Briois, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, G.E.S. Brito (1995), EXAFS nad XRD analyses of the structural evolutions involved during drying of SnO₂ hydrogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191, pp.17-28
- [23] X. Chen, M. Grandbois (2013), In situ Raman spectroscopic observation of sequential hydrolysis of stannous chloride to abhurite, hydroromarchite and romarchite, *Journal of Raman Spectroscopy*, **44**, pp.501-506
- [24] P. Eckold, M. Rolff, R. Niewa, W. Hügel (2015), *Synthesis, characterization and in situ Raman detection of Sn₃O₂(OH)_{2-x}Cl_x phases as intermediates in tin carrion*, *Corrosion Science*, 98, pp.399-405
- [25] B. N. Stirrup, N.A. Hampson (1976), *The active dissolution of tin in acidic chloride electrolyte solutions- a rotating disc study*, *Journal of Applied Electrochemistry*, **6**, pp.353-360.
- [26] M. Drogowska, L. Brossard, H. Menard (1989), Dissolution of tin in the presence of Cl⁻ ions at pH 4, *Journal of Applied Electrochemistry*, **19**, pp.231-238
- [27] A. Palacios-Padros, F. Caballer-Briones, I. Diez-Perez, F.Sanz (2013), Tin passivation in alkaline media: Formation of SnO microcrystals as hydroxyl etching products, *Electrochimica Acta*, 111, pp. 837-845
- [28] B. X. Huang, P. Tornatore, Y.-S. Li (2000), IR and Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on tin, *Electrochimica Acta*, 46, pp. 671-679
- [29] S. D. Kapusta, N. Hackerman (1980), Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, 25, pp.1625-1639
- [30] C. Akyil, G. Akdas, P. Afsin, M. Ürgen (2019), Free standing SnO₂ films produced with onodic polarization in acidic media containing colloidal tin hydroxides, *Materials Chemistry and Physics*, 221, pp. 263-271, DOI:10.1016/j.matchemphys.2018.09.062.
- [31] S. A. M. Refaey (1996), The corrosion and passivation of tin in borate solutions and the effect of halide ions, *Electrochimica Acta*, 41 (16), pp. 2545-2549
- [32] N.A. Hampson, N.E. Spencer(1968), Anodic behaviour of tin in potassium hydroxide solution, *British Corrosion Journal*, 3, pp.1-6
- [33] M. L. Varsanyi, J. Jaen, A. Vertes, L. Kiss (1985), Electrochemical and in situ Mössbauer studies of tin passivation, *ElectrochimicaActa*, 30, pp. 529-533
- [34] W. He, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf (2000), A laboratory study of copper and zinc runoff during first flush and steady state conditions. *Corrosion Science*, 43(1), pp. 127–46.
- [35] T. E. Graedel (1989), Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere. *Journal of Electrochemical Society*,136:4, pp. 193C–203C
- [36] Y. Meng, L Liu, D. Zhang, C. Dong, Y. Yan, A. A. Volinsky, L.-N. Wang (2019), Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution, *Bioactive Materials*, 4, pp.87-96, DOI: 10.1016/j.bioactmat.2018.08.003
- [37] L. Robbiola, J.-M. Blengino, C. Fiaud (1998), ‘Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys’, *Corrosion Science*, 40, No.12, pp.2083-2111
- [38] M. Yokota, F. Sugaya, H. Mifune, Y. Kobori, K. Shimizu, K. Nakai, S. Miyahara, Y. Shimizu (2003), Possibility of Bacteria-Induced Corrosion of Ancient Bronze Mirrors Found in Ground, *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 2, pp. 268-276
- [39] T. W. Chase, Chinese bronzes: casting, finishing, patination and corrosion, In: D. A. Scott, J. Podany, B. Considine (eds.), *Ancient and Historic Metals: Conservation and Technology*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1994, pp. 85-117
- [40] C. Wang, B. Lu, J. Zuo, S. Zhang, S. Tan, M. Suzuki, W. T. Chase (1995), Structural and elemental analysis on the nanocrystalline SnO₂ in the surface of ancient Chinese black mirrors, *Nanostructured Materials*, 5:4, pp.489-496, DOI:10.1016/0965-9773(95)00258-G
- [41] P. Piccardo, B. Millet, L. Robbiola, Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes, In: P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen (eds.), *Corrosion of metallic heritage artefacts*, EFC Publication, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2007, ISBN: 978-1-84569-239-1, pp.239-262

- [42] A. S. Saraiva, E. Figueiredo, H. Águas, R. J. C. Silva (2020), Characterization of archaeological high-tin bronze corrosion structures, *Studies in Conservation*, 67, 4, pp. 222-236, DOI: 10.1080/00393630.2020.1857523
- [43] G. Masi, A. Balbo, J. Esvan, C. Monticelli, J. Avila, L. Robbiola, E. Bernardin, M. C. Bignozzi, M. C. Asensio, C. Martini (2018), X-ray Photoelectron Spectroscopy as a tool to investigate silane-based coatings for the protection of outdoor bronze: The role of alloying elements, *Applied Surface Science*, 433, pp.468-479, DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.10.089
- [44] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, L. Robbiola (2012), The characterization of Sn-based corrosion products in ancient bronzes: a Raman approach, *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, pp. 1596-1603, DOI: 10.1002/jrs.4037.
- [45] X. Zhang, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf (2014), Mechanistic studies of corrosion product flaking on copper and copper-based alloys in marine environments, *Corrosion Science*, 85, pp.15-25, DOI:10.1016/j.corsci.2014.03.028
- [46] T. Chang, A. Maltseva, P. Volovitch, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf (2020), A mechanistic study of stratified patina evolution on Sn-bronze in chloride-rich atmospheres, *Corrosion Science*, 166, 108477, DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108477
- [47] L. Robbiola, T.T.M. Tran, P. Dubot, O. Majerous, K. Rahmouni (2008), 50, pp.2205-2215, DOI: 10.1016/j.corsci.2008.06.003.
- [48] G. Di Carlo, C. Giuliani, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messina, G. Fierro (2017), Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes, *Applied Surface Science*, 421, pp. 120-127, DOI:10.1016/j.apsusc.2017.01.080.
- [49] A. G. Nord, E. Mattsson, K. Tronner (2005), Factors Influencing the Long-term Corrosion of Bronze Artifacts in Soil, *Protection of Metals*, Vol.41, No. 4, pp. 339-346.
- [50] R. F. Tylecote (1979), The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper, *Journal of Archaeological Science*, 6, pp. 345-368.
- [51] A.G. Nord, K. Tronner, A.J. Boyce (2001), Atmospheric bronze and copper corrosion as an environmental indicator. *Water, Air, Soil Pollution*, 127, pp.193-2001.
- [52] A. Lins, T. Power, Corrosion of Bronze Monuments in Urban Sites, in D. A Scott, J. Podany, B.B. Considine (eds.), *Ancient & Historic Metals – Conservation and Scientific Research*, Proceedings of a Symposium organized by the J. Paul Getty Museum, 1991, The Getty Conservation Institute, Singapore, pp.119-151
- [53] L. Robbiola, K. Rahmouni, C. Chiavari, C. Martini, D. Prandstraller, A. Textier, H. Takenouti, P. Vermaut (2008), New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments, *Applied Physics A*, 92, pp.161-169, DOI: 10.1007/s003390-008-4468-4
- [54] A. Timonchini, F. Constantini, E. Bernardi, C. Martini, F. Mungai, F. P. Mancuso, E. Sassoni, F. Ospitali, C. Chiavari (2022), Insight in bacteria communities in outdoor bronze and marble artefacts in a changing environment, *Science of the Total Environment*, 850, 157804, DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.157804.
- [55] G.M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci, E. Angelini, S. Balbi, P. Bernardini, L. Bousselmi, A. Çilingiroğlu, M. Gener, V.K. Gouda, O. Al Jarrah, S. Khosroff, Z. Mahdjoub, Z. Al Saad, W. El-Saddik, P. Vassiliou (2006), Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archaeological artefacts from Mediterranean basin, *Applied Physics A*, 83, pp. 513-520, DOI: 10.1007/s00339-006-3550-z.
- [56] I.D. MacLeod, M. Flecker (2001), Corrosion of tin and its alloys recovered from a 10th century wreck in the Java Sea, Proceedings of the ICOM Committee for Conservation Metals Working Group: 1-100, METAL 2001.
- [57] A. Inberg, D. Ashkenazi, M. Cohen, N. Iddan, D. Cvikel (2018), Corrosion products and microstructure of copper alloy coins from the Byzantine-period Ma'agan Mikhael B shipwreck, *Microchemical Journal*, 143, pp.400-409, DOI: 10.1016/j.microc.2018.08.033.

- [58] G. M. Ingo, C. Riccucci, G. Guida, M. Pascucci, C. Giuliani, E. Messina, G. Fierro (2019), Microchemical investigation of corrosion products naturally grown on archaeological Cu-based artefacts retrieved from The Mediterranean sea, *Applied Surface Science*, 470, pp.695-706, DOI:10.1016/j.apsusc.2018.11.144.
- [59] L. Campanella, O. Colacicchi Alessandri, M. Ferreti, S. H. Plattner (2009), The effect of tin on dezincification of archaeological copper alloys, *Corrosion Science*, 51, pp. 2183-2191, DOI: 10.1016/j.corsci.2009.05.047.
- [60] S. Goidanich, J. Brunk, G. Herting, M.A. Arenas, I. Odnevall Wallinder (2011), Atmospheric corrosion of brass in outdoor applications: patina evolution, metal release and aesthetic appearance at urban exposure conditions, *Science of Total Environment*, 412-413, pp.46-57, DOI:10.1016/j.scitotenv.2011.09.083
- [61] F. Armetta, M.L. Saladino, A. Scherillo, E. Caponetti (2021), Microstructure and phase composition of bronze Montefortino helmets discovered Mediterranean seabed to explain an unusual corrosion, *Scientific Reports*, 11:23022, DOI:10.1038/s41598-021-02425-6
- [62] X. Fan, I. C. Freestone (2017), Occurrence of phosphatic corrosion products on bronze swords of the Warring States period buried at Lijiaba site in Chongping, China, *Heritage Science*, 5:48, pp. 2-19, DOI: 10.1186/s40494-017-0161-2
- [63] G. Di Carlo, C. Giuliani, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messina, G. Fierro (2017), Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes, *Applied Surface Science*, 421, pp. 120-127, DOI:10.1016/j.apsusc.2017.01.080.
- [64] J. J. Matzko, H. T. Evans Jr., M.E.Mrose, P. Aruscavage (1985), Abhurite, a new tin hydroxychloride mineral and a comparative study with a synthetic basic tin chloride, *Canadian Mineralogist*, 23, pp.233-240
- [65] V. F. Lucey (1965), The mechanism of dezincification and the effect of arsenic. I, *British Corrosion Journal*, 1:1, pp. 9-14
- [66] P. Zhou, K. Ogle (2018), The Corrosion of Copper and Copper Alloys, In: K. Wandelt (ed.) *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Vol. 6.1, Elsevier, ISBN: 9780128097397, pp. 478-489
- [67] R.M. El-Sherif, K.M. Ismail, W.A. Badawy (2004), Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions, *Electrochimica Acta*, 49:28, pp.5139-5150, DOI:10.1016/j.electacta.2004.06.027.
- [68] D. D. Davis (1993), A note on the dezincification of brass and the inhibiting effect of elemental additions, *Copper Development Association Inc.*
- [69] R. Karpagavalli, R. Balasubramaniam (2007), Development of novel brasses to resist dezincification, *Corrosion Science*, 49, pp.963-979
- [70] I. Odnevall Wallinder, X. Zhang, S. Goidanich, N. Le Bozec, G. Herting, C. Leygraf (2014), Corrosion and runoff rates of Cu and three Cu-alloys in marine environments with increasing chloride deposition rate, *Science of Total Environment*, 472, pp. 681-694
- [71] Y. Meng, L. Liu, D. Zhang, C. Dong, Y. Yan, A. A. Volinsky, L.-Ning Wang (2019), Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution, *Bioactive Materials*, Vol.4, pp.87-96, DOI:10.1016/j.bioactmat.2018.08.003
- [72] G. M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci, S. Khosroff (2006), Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys, *Applied Physics A*, 83, pp.581-588, DOI: 10.1007/s00339-006-3534-z
- [73] A. Mezzi, T. de Caro, C. Riccucci, F. Faraldi, C. Veroli, D. Caschera (2013), Unusual surface degradation products grown on archaeological bronze artefacts, *Applied Physics A*, 113, pp.1121-1128, DOI: 10.1007/s00339-0137771-7
- [74] A. L. Mata, M. M. L. Salta, M. M. M. Neto, M.H. Mendonça, I. T.E. Fonseca (2010), Characterization of two Roman coins from an archaeological site in Portugal, *Materials and Corrosion*, 61:3, pp205-210, DOI: 10.1002/maco.200905284
- [75] X. Fan, I. C. Freestone (2017), Occurrence of phosphatic corrosion products on bronze swords of the Warring States period buried at Lijiaba site in Chongping, China, *Heritage Science*, 5:48, pp. 2-19, DOI: 10.1186/s40494-017-0161-2

- [76] X. Zhang (2002), An Unusual Corrosion Product, Pyromorphite, from a Bronze An: A Technical Note, *Studies in Conservation* 47(1), pp. 76-79, DOI:10.2307/1506836
- [77] G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh (2004), Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review, *Corrosion Science*, 46, pp. 109-135, DOI:10.1016/S0010-938X(02)00257-3
- [78] P. Yi, C. Dong, K. Xiao, C. Man, X. Li (2018), In-situ investigation of the semiconductive properties and protective role of Cu₂O layer formed on copper in a borate solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 809, pp. 52-58, DOI:10.1016/j.elechem.2017.12.028
- [79] X. Wei, C. Dong, P. Yi, Z. Chen, X. Li (2018), Electrochemical measurements and atomistic simulations of Cl⁻-induced passivity breakdown on a Cu₂O film, *Corrosion Science*, 136, pp.119-128, DOI: 10.1016/j.corsci.2018.02.057
- [80] F. Mao, C. Dong, S. Sharifi-Asl, P. Lu, D. D. Macdonald (2014), Passivity breakdown on copper: Influence of Chloride Ion, *Electrochimica Acta*, 144, pp. 391-399, DOI:10.1016/j.electacta.2014.07.160
- [81] A. Xu, C. Dong, X. Wei, X. Li, D.D. Macdonald (2019), The aggression behavior of Cl⁻ on the defect structure of passive films, *RSC Advances*, 9, pp.15772-15779, DOI: 10.1039/c9ra03402a.
- [82] E. Paparazzo(2005), The Elder Pliny, Posidonius and Surfaces, *Br. J. . Phil. Sci.*, 56, DOI: 10.1093/bjps/axi122, pp.363-376.
- [83] Κ. Σαμαρά, Μελέτη της πάτινας αρχαίων κραμάτων χαλκού, Καθαρισμός & Συντήρηση, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2008.
- [84] Pliny the Elder, *Natural History*, Vol.10, Translated by H. Rackham, Cambridge: Harvard University Press, London: William Heineman, 1979.
- [85] E. Paparazzo (2004), How old is surface science?, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 134, DOI: 10.1016/j.elspec.2003.09.009, pp.9-24
- [86] E. Paparazzo (2011), Ancient surfaces in thought and reality, *Surface and Interface Analysis*, 43, DOI: 10.1002/sia.3218, pp.1100-1107.
- [87] P. Piccardo, V. Bongiorno, S. Campodonico, Artistic patinas on ancient bronze statues, In: P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens (eds.), *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, EFC Publication, No.65, Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2013, ISBN: 978-1-78242-154-2, pp. 193-212.
- [88] R. Bertholon, The original surface of corroded metallic archaeological objects: characterization and location, *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, pp.817-823.
- [89] D. Neff, E. Vega, P. Dillmann, M. Descostes, L. Bellot-Gurlet, G. Béranger, Contribution of iron archaeological artefacts to the estimation of average corrosion rates and the long-term corrosion mechanisms of low carbon steel buried in soil, In: P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen (eds.) *Corrosion of metallic heritage artefacts -Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*, EFC Publications, No. 48, England: Woodhead Publishing Limited, USA: CRC Press, 2007. pp. 41-74.
- [90] D. Cushing (1959), Corrosion and corrosion products of ancient non-ferrous metals, In: *Applications of Science in Examination of Works of Art*, Research Laboratory, Museum of Fine Art, Boston, pp.109-138.
- [91] Q. Wang, J. F. Merkel (2001), Studies on the redeposition of copper in Jin bronzes from Tianma-Qucun, Shanxi, China, *Studies in Conservation*, 46, pp.242-250.
- [92] N. D. Meeks (1986), Tin-rich surfaces on bronze – Some experimental and archaeological considerations, *Archaeometry*, 28:2, pp.133-162.
- [93] D.D. Macdonald (1992), The Point Defect Model for the Passive State, *Journal of the Electrochemical Society*, 139, No.12, pp.3434-3449
- [94] <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/dezincification-brass.html>
- [95] H. Sugawara, H. Ebiko (1967), Dezincification of brass, *Corrosion Science*, 7:8, pp.513-523, DOI: 10.1016/S0010-938X(67)80090-8
- [96] A. P Pchel'nikov, A. D. Sitnikov, I. K. Marshakov, V. V. Losev (1981), Study of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification by Radiotracer and Electrochemical Methods, *Electrochimica Acta*, 26, pp. 591–600.

- [97] A. V. Polunin, A. P. Pchel'nikov, V. V. Losev, I. K. Marshakov (1982), Electrochemical Studies of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification, *Electrochimica Acta*, 27, pp. 467–475.
- [98] K. Sieradzki, R. R. Corderman, K. Shukla & R. C. Newman (1989), Computer simulations of corrosion: Selective dissolution of binary alloys, *Philosophical Magazine A*, 59:4, pp. 713-746, DOI: 10.1080/01418618908209817
- [99] H. W. Pickering (1968), Volume Diffusion During Anodic Dissolution of a Binary Alloy, *Journal of Electrochemical Society*, 115, 143–147.
- [100] B. G. Atey, H. W. Pickering (1996), The Effects of Potential and Kinetic Parameters on the Formation of Passivating Noble Metal Rich Surface Layers During the Selective Dissolution of Binary Alloys, *Corrosion Science*, 38, pp.1245–1267.
- [101] R. J. Gettens (1951), The corrosion products on an ancient Chinese bronze, *Journal of Chemical Education*, 28, pp.67-71.
- [102] N.C. Cho, M. K.Jang, I. K. Huh (2021), A study on the microstructure and corrosion characteristics of Early Iron Age bronze mirrors excavated from the Korean Peninsula, *Applied Sciences*, 11, 2241, DOI:10.3390/app11052441
- [103] I. Sandu, O. Mircea, I. G. Sandu, V. Vasilache (2013), The Liesegang effect on ancient bronze items discovered in Romania, *International Journal of Conservation Science*, Vol.4, pp573-586.
- [104] O. Oudbashi, S. M. Emami, H. Ahmadi, P. Davami (2013), Micro-stratigraphical investigation on corrosion layers in ancient Bronze artefacts by scanning electron microscopy energy dispersive spectroscopy and optical microscopy, *Heritage Science*, 1:21.
- [105] D. A. Scott (1990), 'Bronze Disease: A review of some Chemical Problems and the Role of Relative Humidity', *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol.29, No.2, pp.193-206.
- [106] J. Davy (1826), 'Observations on the changes which have taken place in some ancient alloys of copper', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 116, 2, pp.55-59.
- [107] M. P.E. Berthelot (1895), 'Etude sur les metaux qui composent les objets de cuivre de bronze, d'étain, d' or , et d' argent, découverts dans les fouilles de Dahcour, on provenant du Musée de Gizeh, in *Fouilles à Dahchour*, ed. J. de Morgan, Vienna: A. Holzhausen, pp. 131-146.
- [108] V. F. Lucey (1972), 'Developments leading to the present understanding of the mechanism of pitting corrosion in copper', *British Corrosion Journal*, 7, pp.36-41
- [109] N. H. Tennent, K. M. Antonio (1981), 'Bronze Disease: Synthesis and Characterization of Botallackite, Paratacamite and Atacamite by Infrared Spectroscopy', *ICOM Committee for Conservation Preprints*, 6th Triennial Meeting, Ottawa (81/23/3-1 - 81/23/3-11)
- [110] J. B. Sharkey, S. Z. Lewin (1971), 'Conditions governing the formation of atacamite and paratacamite', *American Mineralogist*, 56, pp.179-192
- [111] R. Grayburn, M. Dowsett, M. Hand, P.J. Sabbe, P. Thompson (2015), Tracking the progression of bronze disease – A synchrotron X-ray diffraction study of nantokite hydrolysis, *Corrosion Science*, 91, pp.220-223, DOI:10.1016/j.corsci.2014.11.021
- [112] B. Bozzini, B. Aleman, M. Amati, M. Boniardi, V. Caramia, G. Giovanelli, L. Gregorati, M. Kazemian Abyaneh (2017), Novel insight into bronze disease gained by synchrotron-based photoelectron spectro-microscopy, in support of electrochemical treatment strategies, *Studies in Conservation*, 62:8, pp.465-473, doi:10.1080/00393630.2016.1235339
- [113] E. Mattsson, A. G. Nord, K. Tronner, M. Fjaestad, A. Lagerlöf, I. Ullen, G. Ch. Borg, Deterioration of archaeological Material in soil – Results on bronze artefacts, *Central Board of National Antiquities-National Historical museums-Conservation Institute*, Stockholm, Sweden, 1996
- [114] A. Mezzi, T. de Caro, C. Riccucci, E. I. Parisi, F. Faraldi, P. Vassiliou, S. Grassini (2012), Analytical methodologies for the investigation of soil-induced degradation of Cu-based archaeological artefact, *Surface and Interface Analysis*, 44, pp.953-957, DOI:10.1002/sia.4803
- [115] A. Mezzi, T. de Caro, C. Riccucci, F. Faraldi, C. Veroli, D. Caschera (2013), Unusual surface degradation products grown on archaeological bronze artefacts, *Applied Physics A*, ..., pp.....-....., DOI:10.1007/s00339-013-7771-7.

- [116] O. Oudbashi (2018), A methodological approach to estimate soil corrosivity for archaeological copper alloy artefacts, *Heritage Science*, 6:2, DOI:10.1186/s40494-018-0167-4
- [117] O. Oudbashi (2015), Multianalytical study of corrosion layers in some archaeological copper alloy artefacts, *Surface and Interface Analysis*, 47, pp. 1133-1147, DOI:10.1002/sia.5865.
- [118] O. Oudbashi, S. M. Emami, H. Ahmadi, P. Davami (2013), Micro-stratigraphical investigation on corrosion layers in ancient Bronze artefacts by scanning electron microscopy energy dispersive spectroscopy and optical microscopy, *Heritage Science*, 1:21.
- [119] O. Oudbashi, S. M. Emami (2010), A note on the corrosion morphology of some Middle Elamite Copper Alloy Artefacts from Haft Tappeh, Sout-West Iran, *Studies in Conservation*, 55, pp. 20-25. [120] P. Manti, D. Watkinson (2022), Corrosion phenomena and patina on archaeological low-tin wrought bronzes: New data, *Journal of Cultural Heritage*, 55, pp.158-170, DOI: 10.1016/j.culher.2022.03.004.
- [121] M. B. McNeil, B. Little (1992), Corrosion mechanisms for copper and silver objects in near-surface environments, *Journal of the American Institute for Conservation*, 31:7, pp.355-366.
- [122] G. Bianchi, P. Longhi (1973), 'Copper in sea-water, Potential-pH diagrams', *Corrosion Science*, Vol. 13, pp. 853-864
- [123] A. Inberg, D. Ashkenazi, M. Cohen, N. Iddan, D. Cvikel (2018), Corrosion products and microstructure of copper alloy coins from the Byzantine-period Ma'agan Mikhael B shipwreck, *Microchemical Journal*, 143, pp.400-409, DOI: 10.1016/j.microc.2018.08.033.
- [124] C. I. House, G.H. Kelsall (1984), Potential-pH diagrams for the Sn/H₂O-Cl system, *Electrochimica Acta*, 29:10, pp.1459-1464.
- [125] R. Edwards, R.D. Gillard, P. Williams (1992), The stabilities of secondary tin minerals-abhurite and its relationships to Sn(II) and Sn(IV) oxides and hydroxides, *Mineralogical Magazine*, 56, pp. 221-226.
- [126] F. Seby, M. Potin-Gautier, E. Giffault, O.F.X. Donard (2001), A critical review of thermodynamic data for inorganic tin species, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, pp. 3041-3053
- [127] M. Winnicki, A. Baszczuk, M. Rutkowska-Gorczyca, A. Małachowska & A. Ambroziak (2016), Corrosion resistance of tin coatings deposited by cold spraying, *Surface Engineering*, 32:9, 691-700, DOI: 10.1080/02670844.2016.1190064.
- [128] X. Zhong, G. Zhang, Y. Qiu, Z. Chen, X. Guo, C. Fu (2013), The corrosion of tin under thin electrolyte layers containing chloride, *Corrosion Science*, 66, pp.14-25, DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.040.
- [129] W. T. Chase, M. Notis, A.D. Pelton (2007), New Eh-pH (Pourbaix) diagrams for the copper-tin system, *METAL 07*, Proceedings of the Interim Meeting of ICOM-CC Metal WG, Vol. 3 Use of electrochemical techniques in metal conservation, pp.15-21
- [130] A. D. Pelton (July 2006), Calculation and Analysis of EpH Diagrams Related to the Corrosion of Chinese Bronzes, Report submitted by THERMOFACT LTD, available at <http://www.lehigh.edu/~inarcmet>, last accessed in 2012..
- [131] M. Cohen, D. Ashkenazi, Y. Kahanov, A. Stern, S. Klein, D. Cvikel (2015), The Brass Nails of the Akko Tower Wreck (Israel): Archaeometallurgical Analyses, *Metallography, Microstructure and Analysis*, 4, pp.188-206, DOI: 10.1007/s13632-015-0203-7
- [132] F. Armetta, M.L. Saladino, A. Scherillo, E. Caponetti (2021), Microstructure and phase composition of bronze Montefortino helmets discovered Mediterranean seabed to explain an unusual corrosion, *Scientific Reports*, 11:23022, DOI:10.1038/s41598-021-02425-6
- [133] G. M. Ingo, C. Riccucci, F. Faraldi, M. P. Casaletto (2010), Micro-chemical and micro-structural investigation of the corrosion products on 'The Dancing Satyr' (Mazara del Vallo, Sicily, Italy), *Applied Physics A*, 100, pp. 785-792, DOI: 10.1007/s00339-010-5655-7
- [134] G. Buccolieri, A. Buccolieri, P. Donati, M. Marabelli, A. Castellano (2015), Portable EDXRF investigation of the patinas on the Riace Bronzes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 343, pp.101-109, DOI:10.1016/j.nimb.2014.11.064
- [135] D. Knotkova, K. Kreislova B. Kreibichova, I. Kudlacek, Indoor corrosivity in the National Museum Depository, Prague, The Czech Republic, In: V Argyropoulos, A. Hein, M. A. Harith, *Strategies for Saving our Cultural Heritage*, Proceedings of International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor

- Metallic Collections with a Satellite Meeting on Legal Issues in the Conservation of Cultural Heritage, Cairo, 2007, pp.64-71.
- [136] P. Hatchfield, *Pollutants in the Museum Environment: Practical Strategies for Problem Solving in Design, Exhibition and Storage*, Archetype Publications, 2002, London, UK.
- [137] M. Parvis, Issues in environmental monitoring of metallic heritage artefacts, in P.Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Addriens (eds.), *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, EFC Corrosion Publications Number 65, 2013, Woodhead Publishing, pp. 392-403
- [138] S. Rioual, B. Lescop, J. Pellé, G. De Alkmim Radicchi, G. Chaumat, M. D. Bruni, J. Becker, D. Thierry (2021), Monitoring of the environmental corrosivity in museums by RFID sensors: Application to Pollution emitted by archaeological woods, *Sustainability*, 13, 6158, DOI: 10.3390/su13116158
- [139] I. Tissot, M. Tissot, M.F. Guerra (2014), Atmospheric corrosion in museum context -The case of the treasure room from the National Archaeology Museum, Lisbon, *Corrosion Protection Materials*, 33:4, pp.73-77,
- [140] V. Gouda, E. Angelini, S. Grassini, M. Parvis, P.Vassiliou, O. Papadopoulou (2018), Silver corrosion in a museum collection storage facility: A preliminary study, In: M. Kouli, F. Zezza, D. Kouli (eds.) 10th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. MONUBASIN 2017, Springer, Cham, DOI: 10.1007/978-3-319-78093-1_31
- [141] M. Kotlar, N.Matijaković Mlinarić, V.Desnica, K. Marušić (2021), Studying a 2 millennia old bronze kettle using easily accessible characterization techniques, *Heritage Science*, Vol. 9, Issue 1, No.10, pp. 1-13, DOI: 10.1186/s40494-021-00484-6.
- [142] G.M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci, S. Khosroff (2006), Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys, *Applied Physics A*, 83, pp.581-588, DOI: 10.1007/s00339-006-3534-z.
- [143] F. Schweizer, Bronze Objects from Lake Sites: From Patina to “Biography”, in D. A Scott, J. Podany, B.B. Conside (eds.), *Ancient & Historic Metals – Conservation and Scientific Research*, Proceedings of a Symposium organized by the J. Paul Getty Museum, 1991, The Getty Conservation Institute, Singapore, pp.33-50
- [144] B. J. Little, D. J. Blackwood, J. Hinks, F. M. Lauro, E. Marsili, A. Okamoto, S. A. Rice, S.A. Wade, H.-C. Flemming (2020), Microbially influenced corrosion – Any progress?, *Corrosion Science*, 170, 108641, DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108641
- [145] M. B. McNeil, J. Jones, B. Little (1991), Mineralogical fingerprints for corrosion processes induced by sulfate-reducing bacteria, *NACE*, 580,
- [146] P. Piccardo, M. Mödler, G. Ghiara, S. Campodonico, V. Bongiorno (2013), Investigation of a “tentacle-like” corrosion feature on Bronze Age tin-bronze objects, *Applied Physics A*, 113, pp.1039-1047
- [147] G. Ghiara, P. Piccardo, M. Stauder, Microbiologically Induced Corrosion on Tin Bronze samples simulating uncommon archaeological corrosion, Proceedings of EUROCORR 2014, διαθέσιμο στον ιστότοπο <http://eurocorr.efcweb.org/2014/abstracts/8/7377.pdf>
- [148] M. Yokota, F. Sugaya, H. Mifune, Y. Kobori, K. Shimizu, K. Nakai, S. Miyahara, Y. Shimizu (2003), Possibility of Bacteria-Induced Corrosion of Ancient Bronze Mirrors Found in Ground, *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 2, pp. 268-276
- [149] K. Tazaki (ed.), *Microbial mats in Japan – Microbial biomineralization*, Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kanazawa University, 1997, pp.48-49.
- [150] Γ. Ι. Βαρουφάκης, Συμβολήν εις την έρευναν της διαβρώσεως των βρούνζων, Διατριβή επί διδακτορία, Αθήνα 1965.
- [151] G. Masi, J. Esvan, C.Josse, C. Chiavari, E. Bernardi, C. Martini, M. C.Bignozzi, N. Gartner, T. Kosec, L. Robbiola, (2017) Characterization of typical patinas simulating bronze corrosion in outdoor conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 200, pp. 308–321, DOI:10.1016/j.matchemphys.2017.07.091.
- [152] L. Robbiola, R. Portier (2006), ‘A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system’, *Journal of Cultural Heritage*, 7, pp.1-12.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΓΕΝΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΓΕΝΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	138
2.1 Πειραματικές Μέθοδοι Αρχαιομετρικών Ερευνών & Έργων Συντήρησης σε Μεταλλικά Υλικά (Εργαστηριακές & In-situ στο πεδίο)- Ιδιαιτερότητες της θεματικής περιοχής.....	139
2.1.1 Γενικότητες	139
2.1.2 Ενόργανες Τεχνικές για Αρχαιομετρικές Εφαρμογές & Εργασίες Συντήρησης	140
2.1.3 Διαβρωση αρχαίων και ιστορικών μετάλλων - Μεθοδολογία & συνήθειες τεχνικές χαρακτηρισμού	145
2.2 Διάρθρωση Πειραματικών Ενοτήτων Διατριβής & Γενική Μεθοδολογία	146
□ Κεφάλαιο 3/ Μελέτες περιπτώσεων (case studies) μακροχρόνιας διάβρωσης στο έδαφος αρχαιολογικών μπρούντζινων και ορειχάλκινων τεχνουργημάτων.....	146
□ Κεφάλαιο 4/ Μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός χυτών κραμάτων Cu παρασκευασμένων με αρχαιομεταλλουργικές πρακτικές	147
□ Κεφάλαιο 5/ Ηλεκτροχημική διάβρωση και φαινόμενα αποκραμάτωσης χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu σε υδατικά διαλύματα NaCl και συνθετικούς ηλεκτρολύτες	147
□ Κεφάλαιο 6/ Χημική σύνθεση τεχνητών προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με την «ασθένεια του μπρούντζου»	149
□ Κεφάλαιο 7/ Δοκιμές καθαρισμού επιφανειών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu με χλωριούχες πάτινες – Διερεύνηση δυνατοτήτων και περιορισμών εφαρμογής τεχνικών πλάσματος και laser	149
2.3 Γενικό Πειραματικό Μέρος – Τεχνικές/ Διατάξεις/Όργανα & Πειραματικές Συνθήκες.....	150
2.3.1 Είδη Ενόργανων Τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν – Αρχές Μεθόδων	151
□ Μέθοδοι Μικροσκοπίας.....	151
□ Μικροσκληρομέτρηση.....	153
□ Φασματομετρικές Μέθοδοι.....	154
□ Θερμικές Μέθοδοι	158
□ Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης.....	159
2.3.2 Κατάλογος Οργάνων Μέτρησης/ Συσκευών	163
2.3.3 Μικροσκοπία & Αναλυτικά Όργανα– Οργανολογία & Πειραματικές Παράμετροι.....	164
□ Φωτογραφική τεκμηρίωσης & Μικροσκοπία	164
□ Μετρήσεις Μικροσκληρότητας	165
□ Μέτρηση Πάχους μη Αγώγιμων Στρωμάτων και επικαλύψεων σε Μέταλλα.....	165
□ Όργανα Χημικής Ανάλυσης.....	166
2.3.4 Εγκιβωτισμός, κατεργασία & προετοιμασία μεταλλικών επιφανειών και τομών - Λείανση & στίλβωση	171
2.3.5 Χημική προσβολή για μεταλλογραφικές παρατηρήσεις – Τεχνικές & Αντιδραστήρια	173
2.3.6 Σχεδιασμός - Κατασκευή Ηλεκτροδίων Εργασίας & Ηλεκτροχημικού Κελιού	174
2.3.7 Εργαστηριακές πειραματικές διατάξεις για εφαρμογές καθαρισμού/συντήρησης μετάλλων.....	178
□ Αντιδραστήρας παραγωγής πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (H ₂) (Εργ.Φυσικής Πλάσματος/ Τομέας Νανοτεχνολογίας -ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)	178
□ Διάταξη παλμικού Nd:YAG λέιζερ(nanosecond pulse), ενεργόμετρο & παλμογράφος (Εργ. Οπτοηλεκτρονικής, Λέιζερ και Εφαρμογών τους/Τομέας Φυσικής - ΣΕΜΦΕ)	179
Βιβλιογραφία	181

2.1 Πειραματικές Μέθοδοι Αρχαιομετρικών Ερευνών & Έργων Συντήρησης σε Μεταλλικά Υλικά (Εργαστηριακές & In-situ στο πεδίο)- Ιδιαιτερότητες της Θεματικής περιοχής

2.1.1 Γενικότητες

Η επιστημονική περιοχή της αρχαιομετρικής μελέτης μεταλλικών υλικών αλλά και το επιστημονικό αντικείμενο της συντήρησης μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς εντός των οποίων εντάσσεται η συγκεκριμένη διατριβή αποτελούν διεπιστημονικά πεδία ερευνών που, πέραν της Διάβρωσης βασίζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό και σε άλλους επιστημονικούς κλάδους όπως η Μεταλλουργία, η Κατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών, η Επιστήμη Υλικών, η Ηλεκτροχημεία, η Χημεία Στερεής Κατάστασης, η Αναλυτική Χημεία, η Γεωλογία.

Ταυτόχρονα υφίσταται μία άμεση διασύνδεση με φορείς αρχαιολογικής έρευνας και διαχείρισης πολιτιστικής κληρονομιάς, που συχνά θέτουν συγκεκριμένα ερωτήματα εργασίας είτε αναλαμβάνουν μέσα από στοχευμένα έργα και δραστηριότητες να δοκιμάσουν στο πεδίο και να αποτιμήσουν βάσει συγκεκριμένων κριτηρίων καινοτόμες μεθόδους χαρακτηρισμού, καταγραφής και παρακολούθησης, τεχνικές καθαρισμού και προτεινόμενα υλικά συντήρησης.

Ως εκ τούτου επιστρατεύονται πλήθος μεθοδολογιών και τεχνικών μέτρησης και ανάλυσης όλων των ειδικοτήτων που προαναφέρθηκαν, οι οποίες με κατάλληλες προσαρμογές έχουν εξελιχθεί και εξειδικευτεί με βάση τις ανάγκες και τους περιορισμούς που τίθενται από την δεοντολογία της αρχαιομετρικής έρευνας αφενός και αφετέρου από την ηθική της συντήρησης.

Η αρχή της ελάχιστης δυνατής επέμβασης (minimum intervention), ο μη καταστρεπτικός χαρακτήρας των αναλύσεων και μεθόδων καθαρισμού που επιλέγονται και η αντιστρεψιμότητα των προστατευτικών συστημάτων που εφαρμόζονται στις επιφάνειες είναι τα κυριότερα κριτήρια που διέπουν τις εργασίες εντός αυτού του πλαισίου

Ένας ακόμη κοινός παρονομαστής σε όλες τις αρχαιομετρικές έρευνες και τις εργασίες συντήρησης - κατά τη διάρκεια εργαστηριακών μετρήσεων ή/και επιτόπου στο πεδίο - είναι ότι απαιτείται οπτική, χωρική, χρονική και φυσικοχημική τεκμηρίωση τόσο στη μακρο όσο και στη μικρο-κλίμακα. Ως εκ τούτου, σε κάθε βήμα ανασκαφής, αναλύσεων και διαδικασιών αποκατάστασης, καθαρισμού ή συντήρησης επιστρατεύονται φωτογραφικές μέθοδοι για την χαρτογράφηση και τη σήμανση σε συνδυασμό αρχεία χρονικής καταγραφής επεμβάσεων. Πολύ συχνά η πορεία των εργασιών συνοδεύεται από μετρήσεις φυσικών ιδιοτήτων (διαστάσεις, μάζα, χρώμα, υφή κ.ά.), μικροσκοπικές και χημικές αναλύσεις με ενόργανες μεθόδους.

Ένας επιστήμονας που ασχολείται με τη μακροχρόνια φυσική διάβρωση των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού και με εφαρμογές μεθόδων καθαρισμού και συστημάτων προστασίας πρέπει να είναι στοιχειωδώς εξοικειωμένος σε θεωρητικό επίπεδο με:

- i. τη μεθοδολογία και την επιστημονική βιβλιογραφία της σύγχρονης Αρχαιολογίας και κυρίως με το γνωστικό υπόβαθρο της μεταλλογνωσίας -τόσο των σύγχρονων όσο και των αρχαιομεταλλουργικών μετάλλων και κραμάτων. Ειδικότερα, όπως αναδείχτηκε από το Κεφάλαιο 1.1, είναι ζητούμενο να μπορούν να αντληθούν από την εξέταση της σύστασης και της μικροδομής ενός αντικειμένου πληροφορίες που θα αποκαλύψουν στοιχεία για τη μεταλλουργική τεχνολογία και τις κατεργασίες κατά τα στάδια κατασκευής, τις επιθυμητές ιδιότητες αλλά και ενδείξεις για τη μεταλλευτική τεχνολογία και τις πρώτες ύλες.
- ii. τις βασικές αρχές της Διάβρωσης και με έννοιες υγρής ηλεκτροχημείας και χημείας στερεής κατάστασης (Κεφάλαιο 1.2). Η γνώση της σύστασης και της μικροδομής των κραμάτων και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων σε δεδομένα διαβρωτικά περιβάλλοντα θα πρέπει να μπορεί να αξιοποιηθεί για την κατανόηση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς σε μέσα και της προδιάθεσης για συγκεκριμένους μηχανισμούς διάβρωσης και τύπους φθοράς (βλέπε Κεφ. 1.3).

- iii. τις βασικές εργασίες και πρακτικές καθαρισμού και συντήρησης και γενικότερα με τον χειρισμό μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς. Απαιτούνται γνώσεις πάνω στις βασικές αρχές καθαριστικών μεθόδων στην αλληλεπίδραση των κραμάτων χαλκού και των στρωμάτων διάβρωσής τους με χημικά αντιδραστήρια, ηλεκτρικά πεδία, θερμότητα, ακτινοβολίες και μηχανικά μέσα. Τέλος, είναι απαραίτητες οι γνώσεις πάνω στη χημεία και τις φυσικές ιδιότητες των υλικών συντήρησης.

Κατ' αντιστοιχία, σε πρακτικό πειραματικό επίπεδο ο ερευνητής θα χρειαστεί να μπορεί να εκτελέσει:

- δειγματοληψία μετάλλου και προϊόντων διάβρωσης και κατάλληλη προετοιμασία/κατεργασίες δειγμάτων για μικροσκοπική εξέταση και για χημικές αναλύσεις
- μεταλλογραφικές παρατηρήσεις και μικροσκοπική εξέταση στρωμάτων διάβρωσης σε επιφάνειες και τομές
- φασματοσκοπικές αναλύσεις με διάφορες μεθόδους ενόργανης χημικής ανάλυσης για το χαρακτηρισμό τόσο των στρωμάτων διάβρωσης όσο και για τις καθαρισμένες επιφάνειες και περιοχές μετά την εφαρμογή επεμβάσεων καθαρισμού
- φυσικοχημικές μετρήσεις σε διαβρωτικά μέσα
- ηλεκτροχημικές μετρήσεις (καταγραφή ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης, σαρώσεις δυναμικού ή συχνοτήτων), δοκιμές εμβάπτισης και πιθανόν και άλλες εργαστηριακές μεθόδους επιταχυνόμενης διάβρωσης ή κύκλους γήρανσης (όπως η έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης ή σε θάλαμο UV-υγρασίας) για την μελέτη της συμπεριφοράς των μετάλλων σε διάβρωση και την αξιολόγηση της προστατευτικής ικανότητας συστημάτων επικαλύψεων
- εργασίες καθαρισμού ή να υποδείξει περιοχές και συνθήκες εφαρμογής τους σε εξειδικευμένους χειριστές διατάξεων και την αξιολόγηση/φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των επιφανειών που έχουν υποστεί καθαρισμό/επεμβάσεις.

και να προσδιορίσει ηλεκτροχημικές παραμέτρους σε εργαστηριακά πειράματα, να ερμηνεύσει ηλεκτροχημικές καμπύλες και φάσματα ενόργανων αναλυτικών μεθόδων με βιβλιογραφική αναζήτηση και αξιοποίηση βάσεων δεδομένων.

2.1.2 Ενόργανες Τεχνικές για Αρχαιομετρικές Εφαρμογές & Εργασίες Συντήρησης

Ο χειρισμός αυθεντικών έργων τέχνης και υλικών μνημείων πολιτιστικής κληρονομιάς θέτει αυστηρούς περιορισμούς στην στρατηγική της δειγματοληψίας αλλά και στις επιτρεπόμενες αλληλεπιδράσεις/αλλοιώσεις των αυθεντικών επιφανειών (π.χ. μαρμάρινα αρχιτεκτονικά στοιχεία, μεταλλικά αγάλματα μεγάλου μεγέθους, κονιάματα), είτε αποκλείει εντελώς τη λήψη δείγματος απαιτώντας αποκλειστικά *in situ* μετρήσεις (π.χ. πίνακες, τοιχογραφίες, ψηφιδωτά, νομίσματα, χαρτί).

Συνεπώς, τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα των ενόργανων τεχνικών που προορίζονται για αρχαιομετρικές εφαρμογές είναι η:

- Υψηλή ευαισθησία – ακρίβεια στον προσδιορισμό πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων
- Εκλεκτικότητα – διάκριση συστατικών πολύπλοκων μιγμάτων για ταυτοποίηση και ποσοτικό προσδιορισμό
- Μη καταστρεπτικότητα – διατήρηση ανέπαφου του δείγματος ή της μετρούμενης περιοχής
- Μη επεμβατικότητα – διαφύλαξη της φυσικής ακεραιότητας του αντικειμένου
- Καθολικότητα - δυνατότητα μέτρησης ανομοιογενών μικροδειγμάτων οποιουδήποτε μεγέθους
- Φορητότητα οργάνων για επιτόπιες μετρήσεις ή αναλύσεις
- Ταχύτητα - δυνατότητα λήψης πολλαπλών μετρήσεων επί ενός αντικειμένου ή εκτέλεση μετρήσεων σε ομάδες αντικειμένων

[1]

Οι Derrick et al. [2] στο βιβλίο τους κάνουν μία σύνοψη των κυριότερων τεχνικών με εφαρμογές στην επιστήμη της συντήρησης, του είδους των χημικών πληροφοριών που προσφέρουν, την καταλληλότητά τους για την ανάλυση συγκεκριμένων κατηγοριών υλικών, καθώς και παρουσίαση των συγκριτικών πλεονεκτημάτων/ μειονεκτημάτων τους ως προς την ευαισθησία και τις προδιαγραφές των δειγμάτων (μέγεθος, τρόποι δειγματοληψίας και προετοιμασίας δείγματος). Οι Doménech-Carbó et al. [1] αποδελτιώνουν όλες τις αναλυτικές προσεγγίσεις που μπορεί να ακολουθήσει ένας ερευνητής για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό ενός αρχαιολογικού αντικειμένου. Επίσης προσφέρουν μία πολύ χρήσιμη κατηγοριοποίηση όλων των σύγχρονων μεθόδων επιφανειακών αναλύσεων που έχουν εφαρμογή στην μελέτη αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, με κριτήρια το είδος της ακτινοβολίας διέγερσης του δείγματος και το είδος των εκπεμπόμενων σωματιδίων (φωτόνια, ηλεκτρόνια, ιόντα ή ουδέτερα σωματίδια). Οι Hein και Degriigny κάνουν μία επισκόπηση μεθόδων που χρησιμοποιούνται ως εργαλεία συντήρησης μεταλλικών μουσειακών αντικειμένων, με βασικό κριτήριο τη μη καταστρεπτικότητά τους. Σε αυτές περιλαμβάνονται τόσο τεχνικές ρουτίνας που μπορούν να πραγματοποιηθούν από προσωπικό μουσείων και συντηρητές, όσο και τεχνολογίες αιχμής που είναι προσβάσιμες αποκλειστικά σε εγκαταστάσεις εθνικών και διεθνών ερευνητικών κέντρων [3].

Παρακάτω γίνεται μία σύντομη αναφορά σε τεχνικές από τις κατηγορίες της μικροσκοπίας, των φασματοσκοπικών αναλύσεων και των ηλεκτροχημικών μεθόδων, οι οποίες: (i) είτε έχουν υποστεί κατάλληλες προσαρμογές με βάση τα κριτήρια που προαναφέρθηκαν για να εξυπηρετήσουν τις ανάγκες χαρακτηρισμού έργων τέχνης, αρχαιολογικών αντικειμένων και μνημείων, (ii) είτε διαθέτουν χαρακτηριστικά που τις καθιστούν ιδανικές για μη καταστρεπτικές διαγνωστικές αναλύσεις σε άγνωστα ετερογενή μίγματα πολλών συστατικών. Γίνεται επίσης αναφορά στα πλεονεκτήματα και την επιτελεσματικότητά τους στα πλαίσια του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των υλικών και της αξιολόγησης των αποτελεσμάτων καθαρισμού και συντήρησης.

Μικροσκοπίες & Μεταλλογραφικές Αναλύσεις

Η οπτική μικροσκοπία αποτελεί αναπόσπαστο εργαλείο των αρχαιομετρικών ερευνών. Ανάλογα με το είδος του εξεταζόμενου υλικού (μέταλλα, πετρώματα και ορυκτά, πολυμερή κ.α.) και τις ιδιότητες/χαρακτηριστικά που εξετάζονται μπορεί να επιλεγεί το πετρογραφικό μικροσκόπιο, το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο ή το στερεομικροσκόπιο – εξειδικευμένοι τύποι διοπτρικού μικροσκοπίου. Για τη χρήση του καθενός από τα προαναφερθέντα όργανα απαιτείται διαφορετική προετοιμασία και κατεργασία του δείγματος. Το πετρογραφικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται για την εξέταση τέλεια λειασμένων λεπτών τομών (πάχους 0.3 mm) πετρωμάτων, δειγμάτων ορυκτών ή κεραμικών υλικών με χρήση διερχόμενου φωτός – με ή χωρίς τη χρήση πολωτή. Η δέσμη πολωμένου φωτός αποτελείται από κύματα ορατού φωτός προσανατολισμένα στην ίδια κατεύθυνση και διευκολύνει την αναγνώριση ανόργανων υλικών με ετερογενή κρυσταλλική δομή, τροποποιώντας το χρώμα και τη φωτεινότητα ορισμένων φάσεων [4].

Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί δέσμη ανακλώμενου φωτός για την εξέταση τέλεια λειασμένων δειγμάτων μεταλλικών υλικών ή μεταλλευμάτων (επιφανειών ή τομών εγκιβωτισμένων σε ρητίνη). Κατά την παρατήρηση σε φωτεινό πεδίο, η ανάκλαση ορατού φωτός γίνεται σε πολλές διαφορετικές γωνίες. Η πόλωση της δέσμης, μέσω πολωτικού φίλτρου, ώστε να προσπίπτει στην επιφάνεια υπό συγκεκριμένη γωνία διευκολύνει την αναγνώριση των ανισοτροπικών μετάλλων, ορισμένων κρυσταλλικών φάσεων κραμάτων και των μη μεταλλικών εγκλεισμάτων. Επίσης καθιστά περισσότερο ευδιάκριτες τις διδυμίες και τις ταινίες ολίσθησης στο εσωτερικών των κόκκων.

Σε αντίθεση με τα ομογενοποιημένα σύγχρονα μέταλλα, τα αρχαιομεταλλουργικά κράματα (ακόμη και οι τέλεια λειασμένες επιφάνειες) πολύ συχνά παρουσιάζουν οπτική ανισοτροπία, εξαιτίας δενδριτικού διαφορισμού, των διαφόρων μη μεταλλικών εγκλεισμάτων ή των διαβρωμένων δομών στο εσωτερικό τους. Η μικροσκοπία πολωμένου ανακλώμενου φωτός επιτρέπει επίσης:

- τη διαφοροποίηση και την ανάδειξη των χρωμάτων και άλλων οπτικών ιδιοτήτων των συστατικών εντός των στρωμάτων διάβρωσης (προϊόντα οξειδωσης μετάλλων, χερσογενή υλικά κ.ά).

- τη διάκριση μεταξύ πορώδους και συμπαγών εγκλεισμάτων των χυτών κραμάτων (π.χ. Pb, ή θειούχες ενώσεις Cu), τα οποία εμφανίζονται ως αδιαχώριστα σκουρόχρωμα στίγματα ή νησίδες στο φωτεινό πεδίο.
- τη διάκριση μεταξύ διαφόρων σκουρόχρωμων συστατικών σε δείγματα σκωριών.
Σε κάθε περίπτωση η οπτική μικροσκοπία δεν μπορεί να οδηγήσει σε τελικά συμπεράσματα σχετικά με τη σύσταση των δειγμάτων[5]. Η οπτική αναγνώριση – όπου είναι εφικτή – πρέπει να επιβεβαιώνεται από χημικές αναλύσεις ώστε να διαπιστώνονται και άλλες πιθανές προσμίξεις, παρούσες σε μικρότερες συγκεντρώσεις και να αποσαφηνίζεται η κρυσταλλική ή άμορφη φύση τους [6].

Το εγχειρίδιο των Scott και Schwab [7], που εκδόθηκε πρόσφατα, παρέχει την τεχνογνωσία και πρακτικές συμβουλές για όλα τα στάδια που απαιτούνται για τη μεταλλογραφική εξέταση διαφόρων τύπων αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων:

- Σωστή τεκμηρίωση, σχεδιασμός αλληλουχίας αναλύσεων και διαχείρισης του
- Δειγματοληψία
- Τεχνικές εγκιβωτισμού μικρο-δειγμάτων
- Ιδιαιτερότητες κατά την λείανση/στίλβωση
- Χημική προσβολή με κατάλληλα αντιδραστήρια που αναδεικνύουν τη μικροδομή
- Πληροφορίες που μπορούν να αντληθούν από τις μικροδομές– Ιδιαιτερότητες των χυτών και των μη βιομηχανικών κατεργασιών των αρχαίων μετάλλων

Εκτός από την προφανή σημασία της μεταλλογραφικής ανάλυσης στην κατανόηση της τεχνολογίας παραγωγής, των ιδιοτήτων των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων και των επιθυμητών αισθητικών χαρακτηριστικών, εξίσου σημαντική είναι η συμβολή στην πιστοποίηση της αυθεντικότητας πλήθους αντικειμένων αλλά και στη λήψη αποφάσεων κατά το σχεδιασμό των διαδικασιών καθαρισμού και συντήρησης. Είναι πιθανό κάποιες χημικές επεμβάσεις καθαρισμού να είναι καταστρεπτικές για τη μικροδομή των κραμάτων και να πρέπει να αποκλειστούν από τα πρωτόκολλα καθαρισμού πριν την εφαρμογή [8].

Η μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) και η μικροσκοπία ηλεκτρονιακής διάδοσης (TEM) είναι οι πιο διαδεδομένες τεχνικές ρουτίνας για την εξέταση της μορφολογίας και της δομής των υλικών στη μικρο- και τη νανο-κλίμακα. Ιδίως τα όργανα SEM είναι απολύτως απαραίτητα στις αρχαιομετρικές αναλύσεις, ωστόσο δεν απαιτείται κάποια ειδική προσαρμογή για τη διεξαγωγή των αναλύσεων. Ίσως η πιο κρίσιμη παράμετρος είναι η προετοιμασία του δείγματος και η τοποθέτηση στο θάλαμο της μέτρησης, χωρίς απώλειες υλικού.

Φασματοσκοπικές Τεχνικές

Η πιο εύχρηστη και διαδεδομένη φασματομετρική τεχνική με ευρύ πεδίο εφαρμογής στην στοιχειακή ανάλυση υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς (στο εργαστήριο αλλά και στο πεδίο) είναι ο φθορισμός ακτίνων X (XRF). Τα τελευταία χρόνια έχουν σχεδιαστεί πολλά συστήματα ειδικών προδιαγραφών – πολλά εξ αυτών φορητά. Ο επικρατέστερος τύπος οργάνων είναι τα φασματόμετρα ενεργειακής διασποράς EDXRF και χρησιμοποιούνται ως διαγνωστικά εργαλεία για την ταυτοποίηση χρωστικών σε πίνακες, επιχρίσματα, κεραμικά ή τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης μεταλλικών τεχνουργημάτων ή διαβρωτικών παραγόντων σε στρώματα διάβρωσης. Η χρήση φορητού EDXRF ενδείκνυται ακόμη και σε πεδίο ανασκαφής για in situ αναλύσεις διαβρωμένων μπρούντζινων τεχνουργημάτων χωρίς να απαιτείται αφαίρεση χερσογενών υλικών και καθαρισμός της πάτινας. Σε περιπτώσεις ομοιόμορφης και μικρού πάχους στρωματογραφίας διάβρωσης, ο σχεδιασμός ενός αναλυτικού πρωτοκόλλου Monte Carlo διευκολύνει μία γρήγορη εκτίμηση της σύστασης των κραμάτων με μη επεμβατικό τρόπο (σταθμίζοντας την παρεμβολή της πάτινας στο αποτέλεσμα της μέτρησης) [9]. Ωστόσο, τα αποτελέσματα μετρήσεων των φορητών συστημάτων θα πρέπει να επαληθεύονται και να συμπληρώνονται ως ένα βαθμό και από άλλες ενόργανες τεχνικές διότι η ανομοιογένεια των δειγμάτων ή των περιοχών επιτόπιας ανάλυσης έργων τέχνης και μνημείων πολύ συχνά υπονομεύει την αξιοπιστία των μετρήσεων [10]. Για τη διεξαγωγή αξιόπιστων ποσοτικών μετρήσεων σε

δείγματα μιγμάτων ενώσεων ή κραμάτων είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση σε ένα εύρος συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων συστατικών.

Σε ένα πολύ πρόσφατο ειδικό θεματικό τεύχος επιστημονικού περιοδικού παρουσιάζονται οι τελευταίες οργανολογικές καινοτομίες και πρωτότυπες προσαρμογές της τεχνικής για την ανάλυση κονιαμάτων αρχαίων ψηφιδωτών, βερνικιών μουσικών οργάνων, πρώτων υλών πινάκων, μεσαιωνικών κεραμικών κ.ά. [11]. Άλλες μη καταστρεπτικές μέθοδοι στοιχειακής ανάλυσης επιφανειών είναι η εκπομπή ακτίνων X από σωματίδια (PIXE) και η οπισθοσκεδαζόμενη φασματοσκοπία Rutherford (RBS).

Στο πεδίο του χαρακτηρισμού χημικής δομής των υλικών υπάρχει ένα πολύ μεγαλύτερο φάσμα διαθέσιμων φασματομετρικών μεθόδων για αρχαιομετρικές εφαρμογές.

Τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει πλήθος φασματομετρικών συστημάτων (FTIR, ATR, DRIFTS, μικροφασματοφωτόμετρο IR) που μπορούν να υποστηρίξουν τις ειδικές απαιτήσεις των χημικών αναλύσεων στην επιστήμη της συντήρησης. Η μελέτη οργανικών και πολυμερών επικαλύψεων και οι πάτινες μεταλλικών τεχνουργημάτων αποτελούν ένα πολύ σημαντικό πεδίο αυτών των εφαρμογών [2]. Η μικροφασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας συγχρότρου με μετασχηματισμό Fourier (SR-FTIR) έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για την ανάλυση ετερογενών μιγμάτων μικρομετρικής κλίμακας σε υλικά τέχνης - όπως πιγμέντων και άλλων συστατικών αρχαίων τοιχογραφιών και μιγμάτων προϊόντων διάβρωσης σε στρωματογραφίες διάβρωσης [12]. Η παραλλαγή αυτή της φασματομετρίας IR προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς τη διαχωριστική ικανότητα (resolution) και τον λόγο σήματος/θορύβου. Με τη λειτουργία ανάκλασης (αντί απορρόφησης) η τεχνική είναι κατάλληλη για την πραγματοποίηση αναλύσεων είτε σε μικροδείγματα, είτε απευθείας σε επιφάνειες μεγάλων αντικειμένων.

Για τους ίδιους λόγους, η τεχνική SR-XRD [13], μέθοδος αιχμής στο πεδίο της χημείας στερεής κατάστασης, μπορεί να έχει επίσης εφαρμογή σε αρχαιομετρικές αναλύσεις. Επίσης, η μικρογραφική αποτύπωση με τομογραφία ακτίνων X με ακτινοβολία συγχρότρου (Synchrotron X-ray Microcomputed Tomography) έχει αποδειχτεί εξαιρετική επιλογή για την 3D χαρτογράφηση υψηλής ανάλυσης ορυκτοποιημένων προϊόντων διάβρωσης σε διαβρωμένους μπρούντζους. Η σάρωση αυτού του τύπου μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και σε ολόκληρα αντικείμενα [14]. Αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι τεχνικές που βασίζονται σε πηγές ακτινοβολίας συγχρότρου (SR) είναι προσβάσιμες σε ειδικές εγκαταστάσεις λιγοστών ερευνητικών κέντρων και σε καμία περίπτωση δεν συγκαταλέγονται στον συμβατικό εξοπλισμό των εργαστηρίων.

Η μικροσκοπία Raman έχει κερδίσει έδαφος στις αρχαιομετρικές έρευνες των τελευταίων δεκαετιών και πλέον θεωρείται η πιο κατάλληλη τεχνική για την ταυτοποίηση ανόργανων υλικών, ειδικότερα όταν δεν υπάρχει δυνατότητα συνδυασμού πολλαπλών ενόργανων μεθόδων και όταν τα διαθέσιμα δείγματα είναι ετερογενή μίγματα συστατικών πολύ μικρών διαστάσεων [5]. Στα πλαίσια αρχαιολογικών/αρχαιομετρικών ερευνών και έργων συντήρησης υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς υπάρχουν πλήθος δημοσιεύσεων από αναλύσεις χαρτιού, υφασμάτων, τοιχογραφιών, βραχογραφιών, πινάκων, κεραμικών, γυαλιού, μεταλλικών τεχνουργημάτων, φυτικών ινών, βιολογικών ιστών, ρητινών και κεριών [5, 15]. Αν και η φασματοσκοπία Raman δίνει παραπλήσιες πληροφορίες για τη δονητική συμπεριφορά των μορίων των υλικών προσφέρει κάποια συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου. Τα φάσματα που λαμβάνονται καλύπτουν και ένα τμήμα της περιοχής του άπω IR ($< 400\text{cm}^{-1}$) που δεν περιλαμβάνεται στα IR φάσματα και συνεπώς παρέχουν περισσότερες ζώνες χαρακτηριστικών μοριακών δονήσεων και πληροφορίες για τη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος. Επιπλέον η τεχνική είναι μη καταστρεπτική, χαρακτηρίζεται από υψηλή χωρική και φασματική διαχωριστική ικανότητα, μπορεί να υποστηριχτεί από φορητά όργανα και να εφαρμοστεί σε δείγματα ακανόνιστης γεωμετρίας και διαφόρων μεγεθών.

Η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (XAS) επιτρέπει τη στοχευμένη μελέτη της τοπικής δομής ως προς ένα επιλεγμένο είδος ατόμων – η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης προσαρμόζεται στα επίπεδα απορρόφησης ενός στοιχείου ενδιαφέροντος [16].

Άλλες τεχνικές, που αξιοποιούν τεχνολογίες αιχμής για τη χημική ανάλυση των υλικών σε νανο-κλίμακα αλλά δεν έχουν ευρεία χρήση λόγω της πολύπλοκης οργανολογίας, του υψηλού κόστους και της απαίτησης πολύ εξειδικευμένων χειριστών είναι η σύζευξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διάδοσης με φασματογράφο

ενεργειακής απώλειας (TEM/EELS), μικροσκόπιο σάρωσης διάδοσης ακτινοβολίας X (STXM), φασματοσκοπία NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure) [16].

Ηλεκτροχημικές Τεχνικές

Η ηλεκτροχημεία μπορεί να αποκαλύψει πλήθος θερμοδυναμικών και κινητικών πληροφοριών στα οξειδοαναγωγικά συστήματα των αρχαιολογικών και ιστορικών μετάλλων [1].

Η επέκταση των ενόργανων τεχνικών ξεκίνησε αρχικά από το πεδίο του καθαρισμού και της συντήρησης [1, 17]. Συνοπτικά, τα κυριότερα είδη εφαρμογών σε αυτό τον τομέα είναι:

- Γαλβανικός καθαρισμός (galvanic cleaning) -αναγωγή φιλμ αμαύρωσης ή πατίνων αντικειμένου μέσω γαλβανικής επαφής με ανοδικότερο μέταλλο (Al ή Zn) εντός ηλεκτρολυτικού διαλύματος.
- Σταθεροποίηση (stabilization)– καθοδική πόλωση εμβαπτισμένου σε διάλυμα αντικειμένου για την επιτάχυνση της απομάκρυνσης χλωριόντων ή άλλων διαβρωτικών ανιόντων από την πάτινα.
- Παρακολούθηση χημικού καθαρισμού (chemical cleaning monitoring) - παρακολούθηση εξέλιξης ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης κατά την εμβάπτιση διαβρωμένου αντικειμένου σε καθαριστικά διαλύματα
- Διατήρηση (consolidation) – ελεγχόμενη μακροχρόνια αναγωγή χαλαρών ορυκτοποιημένων κρουστών διάβρωσης υπό ποτενσιοστατικό έλεγχο

[1, 17-20]

Στις μέρες μας , στα πλαίσια εργασιών συντήρησης οι μετρήσεις γραμμικής αντίστασης πόλωσης (LPR) ή φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για την *in situ* παρακολούθηση της εξέλιξης διάβρωσης σε ναυάγια ή σε αγάλματα και μεταλλικά στοιχεία μνημείων ή για τον έλεγχο της προστατευτικής ικανότητας επικαλύψεων σε διάφορα περιβάλλοντα εξωτερικών και εσωτερικών χώρων [17]. Οι παραδοσιακές υγρές τεχνικές EIS χρησιμοποιούνται φυσικά και σε εργαστηριακές δοκιμές αξιολόγησης επικαλύπτικών συστημάτων [21, 22].

Μία ειδική κατηγορία ηλεκτροχημικών μελετών έχει εστιαστεί στους μηχανισμούς ηλεκτροχημικής διάβρωσης των μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς σε μία σειρά υγρών ηλεκτρολυτών, προκειμένου να κατανοηθούν τα αρχικά στάδια του φαινομένου σε συνθήκη διαβρωτικά περιβάλλοντα και να μελετηθεί η σύσταση των προϊόντων διάβρωσης και να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα αναστολέων διάβρωσης [17]. Μία αντιπροσωπευτική επισκόπηση αυτής της θεματικής για το χαλκό, τον μπρούντζο και τον ορείχαλκο παρουσιάζεται στο θεωρητικό υπόβαθρο του Κεφαλαίου 5.

Μία σχετικά νέα μέθοδος που σχεδιάστηκε ειδικά για αρχαιομετρικούς σκοπούς από τον Scholtz είναι η βολταμετρία μικροσωματιδίων. Στοχεύει στη μελέτη της ηλεκτροχημικής απόκρισης στερεών σωματιδίων πακτωμένων σε ηλεκτρόδια άνθρακα ή σκόνης δείγματος υλικού αναμεμιγμένης με σκόνη άνθρακα (μορφή πάστας). Οι καμπύλες που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη τεχνική αποτελούν εργαλεία ταυτοποίησης κραμάτων, προϊόντων διάβρωσης μετάλλων, πιγμέντων κ.ά. [1, 23]. Μια ειδική εφαρμογή αυτής της τεχνικής αποτελεί η ταυτοποίηση «λευκών» κραμάτων Ag, Pb, Sn από διακοσμητικά στοιχεία τεχνουργημάτων με χρήση ελάχιστης ποσότητας σωματιδίων σε εμποτισμένα με παραφίνη ηλεκτρόδια γραφίτη, που κατόπιν υποβάλλονται σε σαρώσεις γραμμικής βολταμετρίας [24].

Οι Doménech-Carbó έχουν περιγράψει και μία σειρά άλλων εξειδικευμένων ηλεκτροχημικών τεχνικών, περιορισμένης έως τώρα εφαρμογής στη συγκεκριμένη θεματική περιοχή, οι οποίες εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό χημικών ειδών σε συστήματα με παραπάνω του ενός ηλεκτροενεργού είδους, καθώς και προχωρημένες ποσοτικές ηλεκτροχημικές μεθόδους [1].

2.1.3 Διαβρωση αρχαίων και ιστορικών μετάλλων - Μεθοδολογία & συνήθειες τεχνικές χαρακτηρισμού

Η γενική μεθοδολογία που συστήνεται για το χημικό και δομικό χαρακτηρισμό όλων των ανόργανων στερεών υλικών περιλαμβάνει τις εξής γενικές κατευθύνσεις:

Αρχικά αποτυπώνεται και μελετάται η μακροσκοπική μορφολογία. Στη συνέχεια, μέσω ποιοτικών και ποσοτικών αναλύσεων προσδιορίζεται η χημική σύσταση της κύριας μάζας των υλικών (η κύρια φάση, οι προσμίξεις, η οξειδωτική κατάστασή τους) και σε περιπτώσεις μη ομοιογενών συστημάτων γίνεται χαρτογράφηση των επιφανειών τόσο από μορφολογικής όσο και από χημικής άποψης. Ο δομικός χαρακτηρισμός γίνεται με την περιγραφή της τριδιάστατης διάταξης των ατόμων και των ηλεκτρονίων τους. Οι γενικές κατηγορίες φυσικών μεθόδων ανάλυσης ανόργανων φάσεων που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι οι τεχνικές μικροσκοπίας, οι τεχνικές μικροανάλυσης με δέσμη σωματιδίων, οι τεχνικές περίθλασης, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης και οι θερμικές μέθοδοι.

Η ταυτοποίηση γίνεται με διαφορετική μεθοδολογία στην περίπτωση μοριακών (άμορφων) και μη μοριακών (κρυσταλλικών) ενώσεων:

- Στις άμορφες ενώσεις, η χημική σύσταση προσδιορίζεται μέσω χημικών αναλύσεων και η γεωμετρία των μορίων μελετάται μέσω φασματοσκοπικών αναλύσεων.
- Ο πλήρης χημικός και δομικός χαρακτηρισμός ενός κρυσταλλικού στερεού γίνεται μέσω κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (με περίθλαση ακτίνων X), μικροσκοπίας (πλήθος, μέγεθος και σχήμα κόκκων στα πολυκρυσταλλικά υλικά), διαφόρων φασματοσκοπικών τεχνικών (ταυτοποίηση χαρακτηριστικών ομάδων και οξειδωτικής κατάστασης) και άλλων μεθόδων που δίνουν τη δυνατότητα ποσοτικών χημικών αναλύσεων και μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων [25].

Στην περίπτωση των διαβρωμένων επιφανειών και των πολύπλοκων στρωματογραφιών διάβρωσης σε αρχαία μεταλλικά αντικείμενα, η στρατηγική του χαρακτηρισμού και η επιλογή των κατάλληλων τεχνικών πρέπει να λάβει υπόψη πολλές παραμέτρους. Η Neff παρουσιάζει το διαγνωστικό πρωτόκολλο για τον πλήρη χαρακτηρισμό της διάβρωσης σε ένα αντικείμενο, καθώς και όλη τη γκάμα των προτεινόμενων διαγνωστικών αναλυτικών τεχνικών για τη μελέτη των προϊόντων διάβρωσης σε αρχαία μέταλλα από τη μακρο-κλίμακα έως τη νανο-κλίμακα [16].

Σε περιπτώσεις όπου είναι εφικτή η λήψη μικροδειγμάτων, ο σχεδιασμός των αναλύσεων θα πρέπει να στοχεύσει κατά το δυνατό στη μελέτη:

- της μορφολογίας (ραδιογραφία ακτίνων X) και τον προσδιορισμό της σύστασης σε μακρο-κλίμακα, της τάξης κάποιων χιλιοστών.
- της μορφολογίας (OM, SEM), τον προσδιορισμό της σύστασης (EDS, WDS) και της κρυσταλλικής δομής (Raman, XRD/SR-XRD, SR-FTIR, SR-XAS) σε μικρο-κλίμακα.
- της μορφολογίας (TEM, STXM), τον προσδιορισμό της σύστασης (TEM / EDS) και της κρυσταλλικής δομής (TEM/EELS, TEM/περίθλαση ηλεκτρονίων, STXM/ NEXAFS) σε νανο-κλίμακα.

Στις περιπτώσεις που δεν επιτρέπεται η δειγματοληψία αλλά ούτε και η μεταφορά του αντικειμένου ενδείκνυται φορητό XRF ή τεχνικές όπως PIXE και RBS για τον προσδιορισμό της σύστασης στη μακρο-κλίμακα και φορητός φασματογράφος Raman για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής στη μικρο-κλίμακα [16].

Είναι προφανές ότι η επιλογή των τεχνικών και το επίπεδο εμπάθυνσης των χημικών αναλύσεων, εξαρτάται απόλυτα από τη διαθεσιμότητα των οργάνων και των χειριστών τους, την προσβασιμότητα σε άλλα ερευνητικά εργαστήρια ή εγκαταστάσεις και τους πρωταρχικούς στόχους της μελέτης.

2.2 Διάρθρωση Πειραματικών Ενοτήτων Διατριβής & Γενική Μεθοδολογία

Κάθε κεφάλαιο της διατριβής συνιστά μία αυτοτελή πειραματική ενότητα που θεμελιώνεται πάνω σε εξειδικευμένο γνωστικό υπόβαθρο και καταλήγει σε επιμέρους συμπεράσματα. Ταυτόχρονα υπάρχει σαφής σύνδεση και τροφοδότηση μεταξύ τους που επιτρέπει να απαντηθούν με ενιαίο τρόπο τα ερωτήματα εργασίας αυτής της έρευνας.

Παρακάτω παρατίθενται το σκεπτικό σχεδιασμού των πειραμάτων και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ανά κεφάλαιο, ώστε να προσεγγιστούν οι στόχοι της μελέτης.

❖ Κεφάλαιο 3/ Μελέτες περιπτώσεων (case studies) μακροχρόνιας διάβρωσης στο έδαφος αρχαιολογικών μπρούντζινων και ορειχάλκινων τεχνουργημάτων

Ειδικότερα εξετάστηκε μικρή ομάδα διαβρωμένων στο έδαφος δειγμάτων που έχουν αποκοπεί από ευρήματα αρχαιολογικών ανασκαφών, Ρωμαϊκής περιόδου, σε τοποθεσίες στην Ιταλία και παραχωρήθηκαν από συνεργαζόμενη ερευνητική ομάδα.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε έναν συνδυασμό καταστρεπτικών και μη καταστρεπτικών τεχνικών που αποσκοπούσε στην εξαντλητική χαρτογράφηση:

- των σωζόμενων μεταλλικών πυρήνων για την άντληση πληροφοριών σχετικά με τη σύσταση και τη μικροδομή τους με στόχο την ανασύσταση της μεταλλουργικής τεχνολογίας παραγωγής τους (μηχανικές και θερμικές κατεργασίες)
- των πολυστρωματικών φυσικών πατίνων για την ανασύσταση του ιστορικού διάβρωσης μετά από αιώνες ενταφιασμού στο έδαφος και την κατανόηση των μηχανισμών αποκραμάτωσης και της επίδρασης των περιβαλλοντικών παραγόντων.

Επικουρικά χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από τη χημική ανάλυση των εδαφών από τις τοποθεσίες ανασκαφής, χωρίς ωστόσο απευθείας πρόσβαση σε δείγματα χώματος ή τεκμηρίωση (φωτογραφική, χρονολογική, φυσικοχημική) ή γενική περιγραφή (λ.χ. εργαλείο, σκεύος, νόμισμα, διακοσμητικό στοιχείο κ.ά.) των αντικειμένων από τα οποία λήφθηκαν τα δείγματα ή της κατάστασής τους. Τα στάδια της μεθοδολογίας ήταν επιγραμματικά τα ακόλουθα:

- Μακρο-φωτογράφιση και καταγραφή της μάζας, των διαστάσεων και των κύριων χαρακτηριστικών των πατίνων . Προσπάθεια φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των εδαφών από τα διαθέσιμα δεδομένα και τη βιβλιογραφία.
- Χαρακτηρισμός των επιφανειών των πατίνων των επίπεδων δειγμάτων:
 - i. Στοιχειακή ανάλυση (εις βάθος) με φθορισμός ακτίνων X, ταυτοποίηση των κρυσταλλικών προϊόντων διάβρωσης με περίθλαση ακτίνων X, εξέταση της μορφολογίας με ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) και αντιπροσωπευτικές στοιχειακές χημικές αναλύσεις με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS).
 - ii. Αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων X στα δείγματα που δεν είχαν απαγορευτική γεωμετρία.
 - iii. Συλλογή μικροδειγμάτων σκόνης από τα εξωτερικά στρώματα διάβρωσης -μέσω ήπιας απόξεσης- , ομογενοποίηση και διεξαγωγή χημικών αναλύσεων με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).
- Εγκιβωτισμός δειγμάτων και χαρακτηρισμός των τομών των δειγμάτων (επιλογή αντιπροσωπευτικών περιοχών ανά αντικείμενο):
 - i. Μεταλλογραφικές παρατηρήσεις μετά από χρωματική χημική προσβολή των μεταλλικών υποστρωμάτων και μικροσκληρομετρήσεις.
 - ii. Εξέταση της στρωματογραφίας διάβρωσης με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία (OM & SEM), σε συνδυασμό με στοιχειακές αναλύσεις EDS (σημειακές αναλύσεις και χαρτογράφηση) και μικροσκοπία Raman.

❖ Κεφάλαιο 4/ Μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός χυτών κραμάτων Cu παρασκευασμένων με αρχαιομεταλλουργικές πρακτικές

Το κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στον χημικό και μεταλλουργικό χαρακτηρισμό των τριών χυτών κραμάτων χαλκού που έχουν παραχθεί με αρχαιομεταλλουργικές μεθόδους. Τα εν λόγω κράματα χρησιμοποιήθηκαν για τα ηλεκτροχημικά και χημικά πειράματα διάβρωσης των Κεφαλαίων 5 και 6 και για τις δοκιμές καθαρισμού προδιαβρωμένων επιφανειών. Σε αυτή την πειραματική ενότητα χρησιμοποιήθηκαν κυρίως μικροσκοπίες και μεταλλογραφικές τεχνικές και δευτερευόντως φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης με ακτίνες X.

Επίσης επαναλήφθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας -που είχαν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν για τα τρία χυτά κράματα- με διαφορετικές τιμές φορτίου και Για τις γενικές αναλύσεις των επιφανειών, χρησιμοποιήθηκε περίθλαση ακτίνων X (XRD) για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων και φθορισμός ακτίνων X (XRF) για τον ημι-ποσοτικό χημικό προσδιορισμό της σύστασης.

Για τη χαρτογράφηση των επιφανειών και στοχευμένες αναλύσεις σε επιμέρους ζώνες των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία συζευγμένη (SEM) με φασματογράφο ενεργειακής διασποράς (EDS) για ημι-ποσοτική χημική ανάλυση.

Οι μεταλλογραφίες πραγματοποιήθηκαν με οπτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός () σε λειασμένες και στιλβωμένες επιφάνειες και τομές, μετά από χρωματική χημική προσβολή. Πραγματοποιήθηκαν συστηματικές δοκιμές με διαφορετικά αντιδραστήρια και έγινε προσπάθεια προσαρμογής των τεχνικών και βελτιστοποίηση του χρόνου προσβολής για την συγκεκριμένη κατηγορία κραμάτων με τα ανομοιογενή χαρακτηριστικά. Η μελέτη της μικροδομής και όλων των μεταλλουργικών χαρακτηριστικών των κραμάτων

❖ Κεφάλαιο 5/ Ηλεκτροχημική διάβρωση και φαινόμενα αποκραμάτωσης χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu σε υδατικά διαλύματα NaCl και συνθετικούς ηλεκτρολύτες

Περιλαμβάνει το σχεδιασμό ηλεκτροχημικών δοκιμών – κατά κύριο λόγο ποτενσιοδυναμικών ηλεκτροχημικών μετρήσεων - που στοχεύουν στην κατανόηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων που χαρακτηρίστηκαν στο Κεφάλαιο 4.

Δόθηκε μεγαλύτερη βαρύτητα στη συστηματική μελέτη των τριών κραμάτων αναφοράς σε διαλύματα NaCl διαφορετικών συγκεντρώσεων [Cl⁻] σε σύγκριση με τον καθαρό χαλκό και στην παρακολούθηση των διαδικασιών της αποχάλωσης και της αποψευδαργύρωσης σε μεσοπρόθεσμο στάδιο της ηλεκτροχημικής προσβολής, μετά από ανοδική διάλυση. Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκε εργαστηριακά και μία σειρά υγρών συνθετικών ηλεκτρολυτών που αντιπροσωπεύουν διαβρωτικά περιβάλλοντα όπως η παράκτια αστική ατμόσφαιρα, τα παραθαλάσσια εδάφη, το θαλασσινό νερό και τα λιπασμένα εδάφη αγροτικών περιοχών.

Η πειραματική ενότητα Α έχει προπαρασκευαστικό χαρακτήρα και αφορά σε πιλοτικά πειράματα που έγιναν για να τεθούν ερωτήματα προς διερεύνηση και να αποφασιστούν οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών δοκιμών ή η ακαταλληλότητά τους. Περιέχει:

- Καταγραφές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης (Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος - OCP σε διαλύματα 0.1 mol/L και 0.6 mol/L NaCl όπου εξετάζεται η επίδραση ορισμένων σημαντικών πειραματικών παραμέτρων (χρονικό διάστημα μεταξύ λείανση/προετοιμασίας ηλεκτροδίων και μέτρησης, διάρκεια καταγραφής).
- Δοκιμές Tafel των τριών κραμάτων σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης και της γενικής τάσης των κραμάτων
- Μετρήσεις ανοδικής πόλωσης (OCP + 1.5V) σε δ/μα 0.1 mol/L NaCl για δύο διαφορετικούς όγκους ηλεκτρολύτη με ταυτόχρονη φωτογραφική καταγραφή και μέτρηση του pH κατά τη διάρκεια της ανοδικής διάλυσης. Σκοπός η βασική κατανόηση των δράσεων και των χαρακτηριστικών της ηλεκτροχημικής προσβολής που τίθενται από τη μικροδομή των χυτών

- Ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις & Μετρήσεις EIS σε στερεά και υγρά μίγματα χώματος-νερού. Με δείγμα χώματος συλλέχθηκε από την Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε συστήματα βρεγμένου χώματος (στερεές πάστες χώματος-νερού 20% w/v) και διηθημάτων υγρών μιγμάτων νερού-χώματος (20% w/v). Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων κρίθηκε η αντιπροσωπευτικότητα του υγρού ηλεκτρολύτη ως προς το αντίστοιχο στερεό διαβρωτικό μέσο (υγρό χώμα) και το πεδίο χρησιμότητας αυτής της προσέγγισης.

Η πειραματική ενότητα Β έχει ως στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης των κραματικών στοιχείων Sn, Zn και Pb και της συγκέντρωσης χλωριόντων στην συνολική ηλεκτροχημική συμπεριφορά των τριών κραμάτων αναφοράς σε αεριζόμενα διαλύματα NaCl τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L). Στις δοκιμές συμπεριλήφθηκε και καθαρός χαλκός για συγκριτική αποτίμηση. Περιλαμβάνει:

- Καταγραφή ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης διάρκειας 1 ώρας σε τέσσερις τιμές $[Cl^-]$.
- Μετρήσεις ανοδικής πόλωσης δύο εκ των κραμάτων αναφοράς (Cu-Sn-Pb και Cu-Zn-Sn-Pb)TB, ZB και καθαρού χαλκού (OCP + 0.6V) σε τέσσερις τιμές $[Cl^-]$.
- Διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου εμβάπτισης σε συνθήκες OC (πριν την πόλωση) στις συντεταγμένες των ανοδικών κορυφών (διάλυμα 0.6 mol/L NaCl).
- Πειράματα κυκλικής πόλωσης των τεσσάρων μετάλλων σε συγκεντρώσεις 0.01 και 0.1 mol/L. Μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού σάρωσης δυναμικού σε μία σειρά ηλεκτροχημικών μεγεθών και στην τάση εμφάνισης βελονισμών.
- Ποσοτικό προσδιορισμό της τάσης εκδήλωσης βελονισμών μέσω ειδικών δοκιμών (pitting tests) σε ουδέτερα και οξινισμένα διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.01 και 0.1 mol/L.

Η πειραματική ενότητα Γ εστιάζει στον χαρακτηρισμό των προϊόντων ανοδικής διάλυσης (γραμμική πόλωση έως OCP+1.5 V υπό ρυθμό 0.25 mV/s) και στις διαδικασίες αποκραμάτωσης των χυτών κραμάτων στο διάλυμα 0.1 mol/L.

Πραγματοποιήθηκε ο ex situ χημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροχημικών πατίνων. Ειδικότερα μελετήθηκε η διαστρωμάτωση και η τοπογραφία των προϊόντων ανοδικής διάλυσης με συνδυασμό οπτικής μικροσκοπίας & SEM-EDS. Μέσω συστηματικών στοιχειακών χημικών αναλύσεων στις διεπιφάνειες της πάτινας αναδείχθηκε η επίδραση του μικρο-διαφορισμού στην προσβολή των επιφανειών από χλωριόντα, στην εξέλιξη της αποχάλκωσης στον α-μπρούντζο και στην παράλληλη εξέλιξη αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης στον α-ορείχαλκο.

Η πειραματική ενότητα Δ ασχολείται με τη μελέτη των προϊόντων διάβρωσης του χυτού α-μπρούντζου σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες. Παρασκευάστηκε εργαστηριακά το μίγμα PRSF από χώμα Πειραιά και ένας ακόμη συνθετικός ηλεκτρολύτης που σχετίζεται με ατμοσφαιρική διάβρωση σε παραθαλάσσια αστική ζώνη. Το συγκεκριμένο μίγμα αλάτων (AAPM) αντιπροσωπεύει το υγρό συμπύκνωμα ατμοσφαιρικών ρύπων από την περιοχή της Αθήνας. Το διάλυμα 0.6 mol/L NaCl έχει ίδια αλατότητα με το θαλασσινό νερό της Μεσογείου. Ειδικά θέματα που εξετάζονται είναι:

- Η φύση των προϊόντων διάβρωσης κατά το αρχικό στάδιο ηλεκτροχημικής προσβολής σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl. Για το σκοπό εκτελέστηκαν πειράματα εμβάπτισης (διάρκειας 30 min, 150 min, 3 ημερών) α-μπρούντζου, καθαρού Cu και Sn και κατόπιν τα στρώματα διάβρωσης στις επιφάνειες αναλύθηκαν με φασματοσκοπίες XRD και Raman. Επιπλέον μελετήθηκε συγκριτικά η ηλεκτροχημική αναγωγή των στρωμάτων αυτών μέσω ηλεκτροχημικής καθοδικής πόλωσης (OCP → OCP - 1 V) α-μπρούντζου και καθαρού Cu
- Η επίδραση του μακρο- και μικρο- διαφορισμού και της σύστασης του διαβρωτικού μέσου στη χημική σύσταση των προϊόντων ανοδική διάλυσης σε μία σειρά χλωριούχων διαβρωτικών μέσων. Εκτελέστηκαν μετρήσεις ανοδικής πόλωσης (OCP+600 mV) σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl AAPM, PRSF. Στη συνέχεια μελετήθηκε η τοπογραφία και η σύσταση της εξωτερικής επιφάνειας των

πατίνων με OM και SEM-EDS και πραγματοποιήθηκαν bulk αναλύσεις δειγμάτων σκόνης που συλλέχθηκαν από τα ηλεκτρόδια με FTIR

- Ο ρόλος των ενώσεων Sn στην ανοδική διάλυση του α-μπρούντζου και πιθανές ενδείξεις παθητικοποίησης. Προς αυτή τη κατεύθυνση, πραγματοποιήθηκαν διεπιφανειακές χημικές αναλύσεις των ηλεκτροχημικών πατίνων μετά από κύκλους πόλωσης στην ανοδική περιοχή σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl.

Η πειραματική ενότητα Ε εστιάζει στην επίδραση της λίπανσης του χώματος με ανόργανα λιπάσματα τύπου N-P-K στο ρυθμό διάβρωσης και στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες ενός χυτού τριμερούς α-μπρούντζου περιεκτικότητας 8% κ.β. Pb. Επεκτείνοντας την προσέγγιση παρασκευής συνθετικών ηλεκτρολυτών, παρασκευάστηκαν διηθήματα εδάφους Θεσσαλίας (με και χωρίς λίπασμα), και σειρές υδατικών διαλυμάτων από δύο τύπους N-P-K λιπασμάτων (0.2, 1, 5, 10 % w/w ανά τύπο λιπάσματος). Σε αυτά, αφού μετρήθηκε το pH και η αγωγιμότητά τους, πραγματοποιήθηκαν:

- Δοκιμές Tafel και προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης των εξεταζόμενων συστημάτων
- Μετρήσεις ανοδικής πόλωσης (OCP + 0.6V) και μικροσκοπική και χημική εξέταση των μοτίβων διάβρωσης στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων

❖ Κεφάλαιο 6/ Χημική σύνθεση τεχνητών προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με την «ασθένεια του μπρούντζου»

Στα πλαίσια αυτής της ενότητας δοκιμάστηκαν και αξιολογήθηκαν χημικές μέθοδοι για την παραγωγή τεχνητών προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με την προσβολή του χαλκού και των μπρούντζων και ορείχαλκων από χλωριόντα και συγκεκριμένα με την «ασθένεια του μπρούντζου», που αποτελεί μία ειδική περίπτωση διάβρωσης με βελονισμούς από χλωριόντα. Ειδικότερα, προτείνονται δύο μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρωτόκολλα τεχνητής διάβρωσης για εργαστηριακές δοκιμές καθαρισμού και προστασίας χαλκών μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς και αφορούν τη δημιουργία πάτινας κυπρίτη (Cu_2O) σε επιφάνειες χαλκού και πάτινας υδροξυχλωριδίων του χαλκού ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) σε επιφάνειες των χυτών κραμάτων αναφοράς. Για την τελευταία περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν ως μεταλλικά υποστρώματα τα τρία αρχαιομεταλλουργικά κράματα αναφοράς (τριμερείς α-μπρούντζοι και τετραμερής α-ορείχαλκος). Χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός ενόργανων τεχνικών χημικής ανάλυσης (XRD, SEM-EDS, XPS, TGA, FTIR, Raman) για τον πλήρη χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων διάβρωσης αλλά και σε ενδιάμεσα στάδια της χημικής διάβρωσης. Έγινε σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα φυσικών ορυκτών και προϊόντων χημικής σύνθεσης αντίστοιχης σύστασης και στοιχειομετρίας για να τεκμηριωθεί η αντιπροσωπευτικότητά τους και να καταγραφούν οι φυσικοχημικές αποκλίσεις. Δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην ανάδειξη του ρόλου των κραματικών στοιχείων (Sn, Zn και Pb) στην ανάπτυξη πατίνων χλωριούχων ενώσεων και επιχειρήθηκε να κατανοηθεί εν μέρει η φύση των προϊόντων διάβρωσης κασσιτέρου, ψευδαργύρου και μολύβδου.

❖ Κεφάλαιο 7/ Δοκιμές καθαρισμού επιφανειών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu με χλωριούχες πάτινες – Διερεύνηση δυνατοτήτων και περιορισμών εφαρμογής τεχνικών πλάσματος και laser

Δοκιμές καθαρισμού διαβρωμένων επιφανειών των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς με καινοτόμες μεθόδους – έκθεση σε πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (HGDP) και επεξεργασία με παλμικό laser Nd:YAG 1064 nm. Οι τεχνικές αυτές κατά τις τελευταίες δεκαετίες βρίσκονται υπό δοκιμή ή/και έχουν περιορισμένη εφαρμογή στις εργασίες συντήρησης αρχαιολογικών μετάλλων από μουσειακές συλλογές σε συνεργασία με συντηρητές. Χρησιμοποιήθηκαν προδιαβρωμένα δοκίμια με τεχνητές πάτινες υδροξυχλωριδίων του χαλκού ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) που παράχθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στα πλαίσια του Κεφαλαίου 6. Οι πειραματικές συνθήκες για την επεξεργασία με πλάσμα έλαβαν υπόψη τα πειραματικά

αποτελέσματα παλαιότερων μελετών του Εργ. Φυσικοχημείας σε προδιαβρωμένα δοκίμια των ίδιων κραμάτων. Στα πλαίσια των πειραμάτων απομάκρυνσης των χλωριούχων πατίνων με λέιζερ (laser ablation), δοκιμάστηκαν διαφορετικές τιμές ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας και αριθμός παλμών, αφού λήφθηκαν υπόψη οι ιδιαιτερότητες του εκάστοτε μεταλλικού υπόστρώματος (όπως το χαμηλό σημείο τήξης των κραματικών στοιχείων Sn και Pb)

Επίσης πιλοτικές δοκιμές καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG 1064 nm πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια τετραμερούς χυτού ορειγάλκου, προδιαβρωμένων με πρωτόκολλο ημι-επιταχυνόμενης διάβρωσης στο έδαφος. Στις σκληρές αυτές χερσογενείς κρούστες, δοκιμάστηκαν σημειακά πολλές διαφορετικές συνθήκες καθαρισμού.

Η παρακολούθηση των φυσικών και χημικών μεταβολών στις διαβρωμένες επιφάνειες πριν και μετά από κάθε στάδιο τοπικών/σημειακών επεμβάσεων γινόταν με μακρο-φωτογραφική τεκμηρίωση και μικροσκοπική εξέταση (OM, SEM) σε συνδυασμό με στοιχειακές αναλύσεις EDS. Σε περιπτώσεις ομοιόμορφης επεξεργασίας των πατίνων χρησιμοποιήθηκαν αναλύσεις XRD για την τεκμηρίωση των ενώσεων που απομακρύνονταν και την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων ενώσεων που παράγονταν.

2.3 Γενικό Πειραματικό Μέρος – Τεχνικές/ Διατάξεις/Όργανα & Πειραματικές Συνθήκες

Ο χημικός και μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων έγινε με τις μεταλλουργικές πρακτικές που ισχύουν για τα σύγχρονα κράματα. Οι ιδιαιτερότητες της μικροδομής μελετήθηκαν σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο με τη βοήθεια εξειδικευμένης βιβλιογραφίας.

Για τον χαρακτηρισμό ετερογενών μιγμάτων προϊόντων διάβρωσης μετάλλων ή κραμάτων ακολουθήθηκε μία μεθοδολογία που βασίζεται στις γενικές αρχές που περιγράφηκαν στην §2.1.3 και στις ενόργανες τεχνικές που ήταν διαθέσιμες/ προσβάσιμες.

Η ανομοιόμορφη τοπογραφική κατανομή στις επιφάνειες και η σύνθετες στρωματογραφίες διάβρωσης επέβαλαν πολλαπλά σετ σημειακών αναλύσεων. Αυτού του είδους η φυσικοχημική χαρτογράφηση των επιφανειών και των τομών ήταν εφικτή μόνο με τεχνικές συζευγμένες με μικροσκόπιο (OM, SEM-EDS, micro-Raman). Για τις bulk χημικές αναλύσεις δειγμάτων σκόνης ακολουθήθηκαν οι συνηθισμένες εργαστηριακές πρακτικές για την προετοιμασία των δειγμάτων και την εκτέλεση των μετρήσεων.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τα σύγχρονα βιομηχανικά μέταλλα. Οι παρεκκλίσεις σχετίζονταν το εμβαδό της επιφάνειας των ηλεκτροδίων εργασίας (μεγαλύτερη από τη συνήθη) και με τον όγκο του ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτροχημικά κελιά που σχεδιάστηκαν τηρούσαν όλες τις βασικές προδιαγραφές του πρότυπου ηλεκτροχημικού κελιού. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν έχουν σχεδιαστεί για δοκιμές διάβρωσης σε ομογενοποιημένα βιομηχανικά κράματα και ερμηνεύουν φαινόμενα ομοιόμορφης ηλεκτροχημικής διάβρωσης. Σε αυτή την έρευνα, λόγω της έντονης ετερογένειας των κραμάτων αναφοράς, γίνεται εξ αρχής σαφές ότι οι πειραματικές καμπύλες και οι μετρούμενες ηλεκτροχημικές παράμετροι αποτελούν τη συνισταμένη των καμπυλών και παραμέτρων των διακριτών περιοχών ή φάσεων με διαφορετική χημική σύσταση. Τα ζητήματα αυτά αποσαφηνίζονται στο Κεφάλαιο 5.

2.3.1 Είδη Ενόργανων Τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν - Αρχές Μεθόδων

❖ Μέθοδοι Μικροσκοπίας

i. Οπτική Μικροσκοπία Ανακλώμενου Φωτός

Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί δέσμη ορατού φωτός (φωτόνια) και ένα σύστημα αντικειμενικών φακών για να παράξει μεγεθυμένες και ανεστραμμένες απεικονίσεις αντικειμένων ή περιοχών μικρών διαστάσεων σε ένα δείγμα (οπτικά διαπερατό ή αδιαφανές με ομοιόμορφα ανακλαστική επιφάνεια) [26]. Η λειτουργία των επιμέρους οπτικών στοιχείων της διάταξης βασίζεται σε φαινόμενα διάθλασης, περίθλασης και πόλωσης της ορατής ακτινοβολίας [27].

Τα βασικά εξαρτήματα ενός μικροσκοπίου είναι η πηγή φωτός, το διάφραγμα, η περιστρεφόμενη βάση αντικειμενικών φακών διαφόρων μεγεθύνσεων, κοχλίες για μακρο- και μικρο- ρύθμιση του ύψους της τράπεζας και εστίαση ακριβείας αντίστοιχα, τράπεζα με μηχανισμό κάθετης μετατόπισης, τράπεζα στερέωσης του δείγματος, προσοφθάλμιοι φακοί.

Οι βασικές λειτουργίες ενός μικροσκοπίου είναι:

- ο φωτισμός – με ρύθμιση της έντασης της πηγής φωτός
- η μεγέθυνση – με επιλογή του κατάλληλου αντικειμενικού φακού (οι τελικές μεγεθύνσεις είναι συνήθως x100, x200, x500)
- ο οπτικός διαχωρισμός χαρακτηριστικών του δείγματος – με εστίαση, ρύθμιση του διαφράγματος και του βάθους πεδίου
- η δημιουργία οπτικής αντίθεσης - με πόλωση της δέσμης φωτός
- η λήψη απεικονίσεων με τη βοήθεια ψηφιακών οπτικών μέσων καταγραφής

Υπάρχουν διάφοροι τύποι μικροσκοπίων με απλή οργανολογία αλλά και σύνθετα οπτικά συστήματα μεγάλης πολυπλοκότητας [26-28].

ii. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

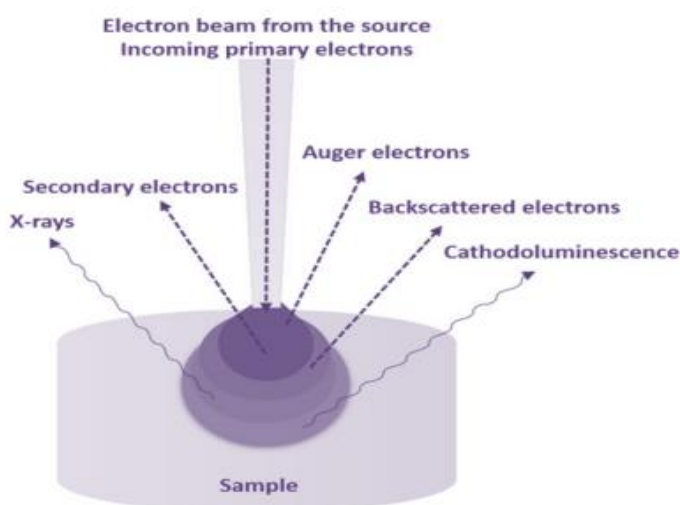
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για ορατό φως, και δίνει τη δυνατότητα λήψης απεικονίσεων υψηλής ανάλυσης και πολύ μεγάλων μεγεθύνσεων σε επίπεδο νάνο-κλίμακας. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (κάθοδος) σε συνθήκες κενού, διαμορφώνεται σε μονοχρωματική ακτινοβολία (τυπικό μήκος κύματος μεταξύ 0.859-0.037Å), εστιάζεται μέσω συστημάτων φακών (ηλεκτροστατικών ή μαγνητικών) και επιταχύνεται με την εφαρμογή τάσης μεταξύ της καθόδου (πάνω άκρο κατακόρυφης στήλης) και του δείγματος, το οποίο βρίσκεται στο κάτω άκρο της στήλης. Η ένταση της τάσης επιτάχυνσης τυπικά μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ 1 και 40 keV αναλόγως με τον τύπο του δείγματος και το είδος του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Το υπό ανάλυση δείγμα τοποθετείται σε δειγματοφορέα εντός του θαλάμου, αφού δημιουργηθεί ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους. Συνήθως τα αγωγά δείγματα στερεώνονται με αυτοκόλλητη αγωγιμη ταινία άνθρακα. Για τα μη αγωγά δείγματα όπως πολυμερή, ανόργανες σκόρες, ίνες, βιολογικά υλικά κλπ. πρέπει να προηγηθεί διαδικασία επιχρύωσης. Ο θάλαμος απαερώνεται και δημιουργείται κενό μέσω αντλίας. Ανάλογα με τις ανάγκες της μέτρησης, το μικροσκόπιο μπορεί να λειτουργήσει σε διάφορες συνθήκες πίεσης που κυμαίνονται από υπό ψηλό κενό (high vacuum) έως περιβαλλοντικές συνθήκες (ESEM). Η διάταξη πρέπει να βρίσκεται διαρκώς υπό κενό και κατά τη λειτουργία του οργάνου ψύχεται με υγρό άζωτο. Η διείσδυση της δέσμης γίνεται σε ένα τρισδιάστατο χώρο του δείγματος που ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Η τάση επιτάχυνσης ελέγχει τις διαστάσεις του όγκου αλληλεπίδρασης

Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το υλικό του δείγματος (Εικόνα 1) παράγονται:

- οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια κατά την ελαστική σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων της δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος. Εκπέμπονται από ενδότερα επίπεδα του

δείγματος -από βάθος της τάξης μερικών μm. Έχουν μεγάλη ενέργεια, καθώς έχουν υποστεί πολύ μικρή ενεργειακή απώλεια.

- δευτερογενή ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τα επιφανειακά άτομα του δείγματος (από βάθος λίγων nm) ως αποτέλεσμα της ανελαστικής σκέδαση της δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος. Είναι χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης, παρέχουν μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς την επιφανειακή δομή και δίνουν πληροφορίες για την τοπογραφία και τη μορφολογία της επιφάνειας.
- χαρακτηριστικές ακτίνες X που εκπέμπονται κατά την αποδιέγερση ηλεκτρονίων των ατόμων του δείγματος που επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση μετά την ανελαστική σκέδαση της δέσμης ηλεκτρονίων πάνω σε αυτά. Οι χαρακτηριστικές ενέργειες της ακτινοβολία X δίνει πληροφορίες για τη χημική σύσταση της υπό ανάλυση περιοχής.
- ηλεκτρόνια Auger
- ορατό φως μέσω του φαινομένου της καθοδοφωταύγειας (cathodoluminescence)



Εικόνα 1: Οι τύποι αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και οι διαφορετικοί τύποι σήματος που εκπέμπονται και ανιχνεύονται από το ηλεκτρονιοσκόπιο (Πηγή: [29]).

Το όργανο φέρει δύο είδη ανιχνευτών:

(i) τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ο οποίος κατά κανόνα είναι κάποιος ανιχνευτή στερεής κατάστασης (SSED- solid state electron detector) που περιέχει διόδους p-n. Η λειτουργία του βασίζεται στην απορρόφηση ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που παράγονται από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

(ii) τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων, οποίος συνήθως είναι είτε τύπου LFD (large field detector) ή ETD (Everhart-Thornley).

Οι απεικονίσεις που λαμβάνονται τελικά είναι δύο ειδών (οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων), καθώς και μία ψηφιακή σύνθεση των δύο που είναι τύπου MIX. Όλες αποτυπώνουν ποιοτικές πληροφορίες από την επιφάνεια του δείγματος με τη χρωματική κλίμακα του γκριζού. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση ο χρωματικός τόνος αντιστοιχεί σε άλλες ιδιότητες: Η απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αντιστοιχίζει τον χρωματικό τόνο βάσει της ατομικής πυκνότητας των στοιχείων του δείγματος. Ειδικότερα, τα μεγαλύτερα άτομα (τα άτομα με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό Z) εκπέμπουν περισσότερα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και επομένως δίνουν πιο δυνατό σήμα. Οι φάσεις αυτές φαίνονται πιο λευκές συγκριτικά με εκείνες που έχουν αποτελούνται από "ελαφρύτερα" στοιχεία. Στην απεικόνιση δευτερογενών ηλεκτρονίων οι διαβαθμίσεις του γκριζού αποδίδουν το ανάγλυφο της επιφάνειας

Γενικά, η εξέταση με το ηλεκτρονιοσκόπιο προσφέρει πληροφορίες για την τοπογραφία, τη μορφολογία, τη σύσταση και την κρυσταλλογραφία της επιφάνειας: Αποδίδει χαρακτηριστικά της επιφάνειας όπως το σχήμα, το μέγεθος και η κατανομή μικροσωματιδίων, η υφή, το πορώδες κ.ά. Επιπλέον δίνει τη δυνατότητα αναγνώρισης του τύπου των στοιχείων ή ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα, των σχετικών τους αναλογιών και της κατανομής τους στο δείγμα [29, 30]

❖ Μικροσκληρομέτρηση

Η σκληρότητα ενός υλικού ορίζεται ως η ολική αντίσταση που προβάλλει ένα υλικό σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειάς του. Στο πλαίσιο μίας στατικής μηχανικής δοκιμής η σκληρότητα προσδιορίζεται από το λόγο της ασκούμενης δύναμης (φορτίο) που ασκεί ένα εξάρτημα διείδυσης προς το εμβαδό της επιφάνειας του αποτυπώματος.

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές για τον προσδιορισμό της σκληρότητας των υλικών (σε μακρο-, μικρο- και νανοκλίμακα), οι οποίες έχουν διαφορετικές κλίμακες μέτρησης, ανάλογα με τη γεωμετρία του φορέα διείδυσης (indenter). Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για μικροσκληρομέτρηση κατά Brinell, Rockwell, Vickers και Knoop. Οι δύο τελευταίες χρησιμοποιούν φορέα διείδυσης με γεωμετρία πυραμίδας. Η ενιαία κλίμακα για όλα τα υλικά καθιέρωσε τη δοκιμή Vickers ως την πιο δημοφιλή και εύχρηστη για εφαρμογή στα μέταλλα.

Στις δοκιμές Vickers, ανάλογα με την κλίμακα στην οποία μετράται η σκληρότητα (μάκρο- ή μικρο-), αλλάζει το μέγεθος των εξαρτημάτων της διάταξης, το εύρος επιβαλλόμενων φορτίων και φυσικά το μέγεθος των υπό εξέταση δειγμάτων και το εμβαδό το αποτυπώματος της μέτρησης. Κυρίως όμως διαφέρει ο σκοπός της μέτρησης. Η μέτρηση της μακροσκληρότητας αποσκοπεί στον προσδιορισμό της μέσης σκληρότητας στην κύρια μάζα του μετάλλου (είναι σημαντικές σε βιομηχανικά μέταλλα που έχουν υποστεί ψυχρή έλαση και θερμικές κατεργασίες) και εκτελείται με επιβολή φορτίου μεταξύ 1-50 kgf και διάρκεια επαφής με το μέταλλο μεταξύ 10-15 s. Οι δοκιμές μικροσκληρότητας είναι ιδανικές για τον προσδιορισμό της επιφανειακής σκληρότητας και τις διαβαθμίσεις που προκαλούνται εξαιτίας της μικροδομής και εκτελούνται υπό χαμηλές τιμές φορτίου [31].

Η μικροσκληρότητα κατά Vickers, για φορτία $P \leq 1$ kgf, ορίζεται ως

$$HV = \frac{P}{\frac{d^2}{2\sin(\alpha/2)}} = 1.8544 \cdot \left(\frac{P}{d^2}\right), \quad \text{μονάδες: } \frac{kp}{mm^2} \text{ ή } \frac{kgf}{mm^2}$$

ή

$$HV = 0.1891 \cdot \left(\frac{P}{d^2}\right), \quad \text{μονάδες: } \frac{N}{mm^2}$$

όπου

P: η ασκούμενη δύναμη(φορτίο) / σε kp ή kgf

d: η διαγώνιος του αποτυπώματος της πυραμίδας Vickers / σε mm²

α: η γωνία κορυφής που σχηματίζουν οι δύο απέναντι πλευρές της πυραμίδας / ίση με 136°.

Από σχετικά πρόσφατες διεργαστηριακές δοκιμές μικρο-σκληρότητας διαπιστώθηκε ότι η χρήση χαμηλών φορτίων <100 gf οδηγεί σε σημαντικές αποκλίσεις και επηρεάζει σημαντικά την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Αυτό το πρόβλημα είναι γνωστό η επίπτωση του μεγέθους διείδυσης (ISE) και οφείλεται σε σφάλμα οπτικής αντίληψης του χειριστή κατά τον προσδιορισμό των ορίων του αποτυπώματος -και όχι στη φύση του υλικού όπως θεωρούνταν έως πρόσφατα. Η χρήση, κατά το δυνατόν, υψηλών τιμών δύναμης φόρτισης αυξάνει την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα των μετρήσεων, καθώς περιορίζεται η επίπτωση του μεγέθους διείδυσης. Ειδικά η χρήση φορτίων $P < 25$ gf στα βιομηχανικά μέταλλα πρέπει να αποφεύγεται γιατί υποβαθμίζεται η ακρίβεια των μετρήσεων [31].

Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας είναι πρακτικά η μόνη αποδεκτή μέθοδος για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων αρχαίων και ιστορικών μετάλλων, καθώς δεν επιτρέπονται οι καταστρεπτικές μηχανικές δοκιμές

σε αυθεντικά αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς. Ταυτόχρονα οι περιορισμοί στη δειγματοληψία δίνουν τη δυνατότητα μόνο για εξέταση μικροδειγμάτων, ακανόνιστης γεωμετρίας.

Γενικά η τιμή του επιβαλλόμενου φορτίου δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη μέση τιμή μικροσκληρότητας σε μονοφασικά αρχαιομεταλλουργικά κράματα, έχει όμως επίπτωση στην ακρίβεια των μετρήσεων σε περιπτώσεις ανομοιογενούς μικροδομής (ακατέργαστα χυτά και κατεργασμένα/όχι πλήρως ανοπτημένα χυτά). Ειδικά για ανομοιογενή κράματα όπως οι μολυβδούχοι μπρούντζοι, μία ομάδα 10 έως 20 μετρήσεων θεωρείται επαρκής για τον προσδιορισμό της μέσης μικροσκληρότητας. Ωστόσο, η εφαρμοζόμενη τιμή P φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στο αποτέλεσμα. Υπό φορτία περί τα 100 gf μπορεί να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η α φάση του μπρούντζου, ενώ σε αρκετά υψηλότερα φορτία τα σφαιρίδια Pb προκαλούν σφάλματα υποεκτίμησης της μικροσκληρότητας. [7, 31].

❖ Φασματομετρικές Μέθοδοι

Μέσα στον 20^ο αιώνα έχει αναπτυχθεί μία πληθώρα ενόργανων φασματοσκοπικών μεθόδων ανάλυσης στερεών και υγρών δειγμάτων υλικών, οι οποίες βασίζονται σε κβαντικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση των φωτονίων με μόρια, άτομα και υποατομικά σωματίδια. Ανάλογα με την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που αξιοποιείται για τη διέγερση του δείγματος μπορούν να διακριθούν δύο γενικές κατηγορίες.

i. Ατομική φασματοσκοπία ακτίνων X (απορρόφησης, εκπομπής, φθορισμού, περίθλασης, σκέδασης)

Οι ακτίνες X έχουν μήκος κύματος 10^{-12} (σκληρές) έως 10^{-9} m (ήπιες) ή αλλιώς 100pm έως 1nm και τα φωτόνια αυτού του τύπου ακτινοβολίας έχουν ενέργειες από 12.4 έως 1.24 keV ανά φωτόνιο αντίστοιχα [32]. Οι ακόλουθες τεχνικές αποτελούν ειδικές εφαρμογές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, όπου ανάλογα με την εκάστοτε οργανολογία φωτόνια υψηλής ενέργειας και ηλεκτρόνια συμμετέχουν στη διέγερση των δειγμάτων και τη μέτρηση/ανίχνευση χαρακτηριστικών ενεργειών κατά την συνακόλουθη εκπομπή ακτίνων X εκπεμπόμενων (ή αντιστρόφως).

➤ **Φθορισμός Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)**

Η τεχνική XRF συγκαταλέγεται στις φασματοσκοπικές μεθόδους εκπομπής ακτίνων X. Τα ηλεκτρόνια εσωτερικών ενεργειακών στοιβάδων (K, L κ.ο.κ.) των ατομικών στοιχείων του δείγματος διεγείρονται από ακτινοβολία X υψηλής ενέργειας, που εκπέμπεται από μία ελεγχόμενη πηγή, με αποτέλεσμα να εκτοπίζονται. Το άτομο ανακτά τη σταθερότητά του, με την πλήρωση της κενής θέσης από ηλεκτρόνιο προερχόμενο από κάποια εξωτερική ενεργειακή στοιβάδα. Κατά την μετάβαση στη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη παράγεται φάσμα εκπομπής δευτερογενών ακτίνων X, χαρακτηριστικό του εκάστοτε στοιχείου καθώς αποτελεί την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο κβαντισμένων καταστάσεων του ηλεκτρονίου. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για ποιοτική και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων στερεών (στερεών επιφανειών, θραυσμάτων, κόκκων, κόνεων), υγρών και παστών κατόπιν κατάλληλης βαθμονόμησης με πολυστοιχειακές πρότυπες ουσίες. Τα στερεά δείγματα συνήθως αναλύονται υπό κενό, ενώ τα υγρά σε ατμόσφαιρα He.

Στο εμπόριο διατίθενται δύο γενικοί τύποι οργάνων με διαφορές στην οργανολογία, στα είδη των δειγμάτων που μπορούν να μετρηθούν αλλά και στην ευαισθησία ανάλυσης: φασματογράφοι διασποράς μήκους κύματος (WDXRF) και φασματογράφοι διασποράς ενέργειας (EDXRF). Τα όργανα WDXRF δίνουν τη δυνατότητα ανίχνευσης όλων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα από το βηρύλλιο (Be) έως το ουράνιο (U) και ενδείκνυται για ανίχνευση ελαφρών στοιχείων και σπάνιων γαιών. Τα στοιχεία με ατομικό αριθμό $11 < Z < 20$ (Ca) μπορούν να μετρηθούν μόνο υπό κενό και τα στοιχεία Be, C, N, O, F υπό υψηλό κενό και ειδικά εξαρτήματα.

Έχουν όριο ανίχνευσης που κυμαίνεται μεταξύ 0.1-10 ppm για τα βαριά στοιχεία του περιοδικού πίνακα και μεταξύ 1-5% για τα ελαφριά στοιχεία. Τα όργανα EDXRF μπορούν να μετρήσουν στοιχεία από Na έως U, αλλά έχουν σημαντικά μικρότερη ευαισθησία (5 -10 φορές), γεγονός που τα καθιστά ακατάλληλα για τη μέτρηση ελαφριών στοιχείων σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Προσφέρουν υψηλής ακρίβειας αναλύσεις βαρέων μετάλλων. Επίσης δεν θέτουν περιορισμούς στο μέγεθος του δείγματος. [33-35]

➤ **Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (Energy Dispersion Spectroscopy, EDS)**

Στις περισσότερες περιπτώσεις το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι συζευγμένο με φασματογράφο ενεργειακής διασποράς (EDS), που δίνει τη δυνατότητα ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X που λαμβάνεται από ολόκληρη την επιφάνεια στην οποία έχει εστιάσει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε μία δεδομένη μεγέθυνση (fullframe) ή σε επιλεγμένο από σημείο (spot), μικρή περιοχή (reduced area) εντός αυτής. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα χαρτογράφησης των στοιχείων (element mapping) σε μία δεδομένη απεικόνιση και ποσοτικοποίηση των δεδομένων αυτών. Οι χαρακτηριστικές εκπομπές ακτινοβολίας X που παράγονται από το δείγμα ανιχνεύονται από έναν τρίτο ανιχνευτή διόδου SiLi. Το σήμα που συλλέγεται καταγράφεται ως φάσμα κατανομής ενεργειών και οι χαρακτηριστικές κορυφές σε αυτό, ταυτοποιούνται μέσω της βάσης δεδομένων και ειδικού λογισμικού του οργάνου. Η εν λόγω τεχνική είναι κατάλληλη για ημι-ποσοτική χημική ανάλυση και από τα φάσματα μπορούν μέσω του λογισμικού να υπολογιστούν ποσοστιαίες συγκεντρώσεις (% κατά βάρος και % ατομικές) στοιχείων ή οξειδίων. Η μέθοδος δεν ενδείκνυται για τον αξιόπιστο προσδιορισμό των ελαφρών στοιχείων του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό από 1 έως 7 (μεταξύ αυτών το υδρογόνο, ο άνθρακας, το άζωτο). Η σύζευξη των μεθόδων SEM-EDS είναι ιδανική για αναλύσεις πολλαπλών σκοπών και με κατάλληλες ρυθμίσεις παραμέτρων ή τροποποίηση της οργανολογίας έχει εφαρμογή στο χαρακτηρισμό πλήθους ομογενών ή ετερογενών δειγμάτων (ανόργανων, οργανικών, μεταλλικών, σύνθετων, βιολογικών υλικών), χωρίς η τραχύτητα των επιφανειών ή το σχήμα των δειγμάτων να θέτει εμπόδια στην εξέτασή τους, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του οπτικού μικροσκοπίου [29, 30].

➤ **Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction Spectroscopy, XRD)**

Αν και η συγκεκριμένη μέθοδος τυπικά δεν μπορεί να θεωρηθεί φασματοσκοπική μέθοδος, καθώς δεν παράγει κάποιο ενεργειακό φάσμα αλλά μελετά ένα οπτικό φαινόμενο της ακτινοβολίας X, παραδοσιακά παρουσιάζεται στην κατηγορία των φασματομετρικών τεχνικών. Προσφέρει πληροφορίες για τη διάταξη των ατόμων ενός κρυσταλλικού υλικού στο χώρο και επιτρέπει την ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων, τόσο της σύστασης όσο και της δομής τους. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας X – γνωστού μήκους κύματος – στα κρυσταλλικά επίπεδα του υπό ανάλυση υλικού. Τα είδη των δειγμάτων που μπορούν να μετρηθούν είναι ομογενοποιημένες σκόρες μικρής κοκκομετρίας (λειοτριβημένα στερεά δείγματα) ή στερεά δείγματα με επίπεδη επιφάνεια. Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει και ο τύπος της λυχνίας που χρησιμοποιείται ως πηγή ακτινοβολίας. Για ανάλυση ανόργανων υλικών μεγάλης συμμετρίας και μικρό μέγεθος στοιχειώδους κυψελίδας χρησιμοποιούνται λυχνίες Ag ή Mo. Η συνηθέστερη επιλογή είναι ακτινοβολίας μέσου μήκους κύματος, που παράγονται από λυχνία Cu ή Co, η οποία είναι κατάλληλη για μίγματα ενώσεων και για δομές μικρότερης συμμετρίας. Λυχνίες Fe ή Cr επιλέγονται για ανάλυση ενώσεων χαμηλής συμμετρίας (οργανικές ενώσεις, αργιλικά ορυκτά και σιδηρούχα προϊόντα διάβρωσης).

Η ταυτοποίηση των φάσεων ενός υλικού μέσω της περίθλασης ακτίνων X βασίζεται στον προσδιορισμό το της - χαρακτηριστικής για κάθε υλικό - απόστασης d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του, μέσω του Νόμου του Bragg:

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

όπου

λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

n : η τάξη της περίθλασης ($n=1, 2, \dots$)

θ : η γωνία περίθλασης

Η ποιοτική ανάλυση του φάσματος XRD ενός υλικού γίνεται μέσω της αντιπαράβολής της θέσης και της σχετικής

έντασης των παρατηρούμενων κορυφών με αυτές των φασμάτων αναφοράς κρυσταλλικών φάσεων ή καθαρών κρυσταλλικών ενώσεων. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Επομένως, είναι εφικτή η ποσοτική ανάλυση με ειδικά σχεδιασμένη μέτρηση της έντασης της κορυφής σε επιλεγμένη γωνία θ .

Από το πλάτος των κορυφών και από τυχόν μετατοπίσεις της θέσης τους, μπορούν να προκύψουν δευτερογενώς - και με χρήση κατάλληλων υπολογιστικών αναλύσεων- πολύτιμες πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή του υλικού. Μεταξύ αυτών είναι ο προσδιορισμός όπως το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, η παρουσία αταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα κ.ά..

Η ερμηνεία των φασμάτων XRD γίνεται με τη βοήθεια βάσεων δεδομένων εγκατεστημένων ως λογισμικά παρέχουν τη δυνατότητα άμεσης σύγκρισης πειραματικού φάσματος με είτε με αντιπαραβολή φασμάτων αναφοράς που είναι διαθέσιμα online σε πλατφόρμες με κρυσταλλογραφικά δεδομένα.

[33, 36]

➤ Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Πρόκειται για τεχνική χημικής ανάλυσης επιφανειών ενός μεγάλου εύρους ανόργανων και δειγμάτων που παρέχει πληροφορίες στοιχειακής σύστασης αλλά και πληροφορίες της χημικής κατάστασης των στοιχείων (chemical state). Επίσης με την αξιοποίηση εξειδικευμένων θεωρητικών μοντέλων είναι εφικτό να προσδιοριστεί ο αριθμός συντονισμού κεντρικών μεταλλικών ατόμων (coordination number) και του μεγέθους σωματιδίων (particle size) μετάλλων και οξειδίων. Εν ολίγοις, συνδυάζει στοιχεία ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης με χημικές πληροφορίες

Η αρχή της μεθόδου είναι αρκετά απλή και περιλαμβάνει τη διέγερση με ακτινοβολία X, αρκετά ισχυρής έντασης ώστε να προκαλέσει την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων από το άτομο.

Η επιφανειακή ευαισθησία στην πραγματικότητα καθορίζεται από την απόσταση που πρέπει να διανύσει το φωτοηλεκτρόνιο διαμέσου του υλικού, χωρίς να χάσει κινητική ενέργεια. Τα φωτοηλεκτρόνια που προέρχονται από ελαστική σκέδαση συμβάλλουν στην αποτύπωση κορυφών σε ένα φάσμα XPS, ενώ αυτά που προέρχονται από ανελαστική σκέδαση συνεισφέρουν στο φασματικό υπόβαθρο (εξαιτίας της απώλειας μέρους της κινητικής τους ενέργειας). Το χημικό περιβάλλον ενός ατόμου μεταβάλλει την ενέργεια σύνδεσης (binding energy) του φωτοηλεκτρονίου και κατά συνέπεια την μετρούμενη κινητική ενέργεια. Η ενέργεια σύνδεσης αποτελεί τη διαφορά ενέργειας μεταξύ του φωτονίου ακτινοβολίας X και της μετρούμενης κινητικής ενέργειας του φωτοηλεκτρονίου, ενώ πρέπει επίσης να αφαιρεθεί και το έργο λειτουργίας του οργάνου ($E_B = h\nu - E_K - \Phi$). Οι πληροφορίες για το είδος των δεσμών και οι λοιπές χημικές πληροφορίες προκύπτουν από τη χαρακτηριστική αυτή μετατόπιση.

[37-41]

ii. Μοριακή φασματοσκοπία Υπερύθρου

Σε αυτή την κατηγορία συγκαταλέγονται οι τεχνικές που ανιχνεύουν τις δονήσεις, τις περιστροφές και τα φαινόμενα σκέδασης των μορίων που λαμβάνουν χώρα στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Μέσω αυτών δυνατότητα ταυτοποίησης χαρακτηριστικών ομάδων υλικών αλλά και ολόκληρων μορίων τους.

➤ Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ουσίας, διεγείροντάς τα και προκαλώντας μία σειρά χαρακτηριστικών δονήσεων και περιστροφών.

Οι ενεργές στο IR ενώσεις είναι επί της ουσίας εκείνες στις οποίες: (α) τα μόρια έχουν μόνιμη διπολική ροπή, (β) τα μόρια μπορούν να υποστούν παροδικά μεταβολές της διπολικής τους ροπής κατά την περιστροφή ή τη δόνηση. Η απορρόφηση λαμβάνει χώρα στη συχνότητα δόνησης του κάθε διπόλου.

Η φασματοσκοπία IR αποτελεί μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους ποιοτικής ανάλυσης, καθώς μπορεί να ταυτοποιήσει μία σειρά ενώσεων μέσω του χημικού «δακτυλικού αποτυπώματός» τους.

Τα όργανα FTIR διαφέρουν από τους συμβατικούς τύπους φασματόμετρων IR (διασποράς και μη διασπείροντα), καθώς διαθέτουν συμβολόμετρο τύπου Michelson αντί του του μονοχρωμάτορα φράγματος. Η διαφορετική οργανολογία προσφέρει μηχανική απλούστευση και αυξημένη ταχύτητα μέτρησης (λόγω της ταυτόχρονης μέτρησης όλων των συχνοτήτων) και ευαισθησία (μικρότερα επίπεδα θορύβου και επαναλαμβανόμενες σαρώσεις που ελαχιστοποιούν τα σφάλματα). Επίσης ο συγκεκριμένος τύπος οργάνου είναι αυτοβαθμονομούμενος, με χρήση εσωτερικού προτύπου (laser HeNe). Η εξεταζόμενη περιοχή από τα περισσότερα εμπορικά όργανα είναι αυτή του μέσου υπερύθρου ($4000-200\text{ cm}^{-1}$). Στα φάσματα IR που λαμβάνονται, εντοπίζονται δύο φασματικές περιοχές: η περιοχή εμφάνισης των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων ($4000-1400\text{ cm}^{-1}$) και η περιοχή αποτύπωσης (fingerprint region) μεταξύ $1400-400\text{ cm}^{-1}$, απ' όπου ταυτοποιείται ολόκληρο το μόριο. Σε πολυατομικά μόρια, οι διαγνωστικές αναλύσεις FTIR δύνανται να εντοπίσουν δονήσεις τάσης (stretching), κάμψης (bending), σείσης (wagging), αιώρησης (rocking), συστροφής (twisting) και ψαλιδισμού/παραμόρφωσης (scissoring/ deformation).

[33]

➤ Μικροσκοπία Raman

Η φασματομετρία Raman αξιοποιεί τα φαινόμενα σκέδασης που προκαλούνται κατά την αλληλεπίδραση μίας προσπίπτουσας ακτινοβολίας με τα μόρια του δείγματος, για διαγνωστικές μη καταστρεπτικές αναλύσεις και χαρακτηρισμό της χημικής δομής τους. Η αρχή της μεθόδου έγκειται στη σκέδαση μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας πάνω στα μόρια του δείγματος υλικού (στερεού ή υγρού) και στην αύξηση του μήκους κύματος ενός μικρού κλάσματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, λόγω της απορρόφησης μέρους της αρχικής ενέργειας από χαρακτηριστικές δονήσεις και περιστροφές των μορίων. Η διέγερση του δείγματος γίνεται από πηγές laser ισχυρής μονοχρωματικής ακτινοβολίας (από το φάσμα του ορατού ή του εγγύς υπερύθρου NIR). Τα φαινόμενα σκέδασης περιλαμβάνουν:

- την ελαστική σκέδαση Rayleigh, όπου η εκπεμπόμενη ενέργεια από τα διεγερμένα μόρια είναι ίση την απορροφούμενη. (φωτόνια Rayleigh)
- την ανελαστική αυθόρμητη σκέδαση Raman, όπου η εκπεμπόμενη ενέργεια είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από την απορροφούμενη (εκπομπή φωτονίων Stokes και anti-Stokes, αντιστοίχως).
Ειδικά τα φωτόνια anti-Stokes προέρχονται από ήδη διεγερμένα μόρια.

Η σκέδαση Raman προκαλείται από το ίδιο είδος κβαντισμένων δονητικών μεταβολών που παρατηρούνται κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας IR, αλλά ανιχνεύονται μόνο από τις χαρακτηριστικές ομάδες που είναι ενεργές στο Raman.

Τα περισσότερα φωτόνια που παράγονται από την αλληλεπίδραση με τους δεσμούς των μορίων είναι τύπου Rayleigh και δεν επιφέρουν ανταλλαγή ενέργειας. Η μετατόπιση του κυματαριθμού των φωτονίων Stokes και anti-Stokes σε σχέση με τον κυματαριθμό της ακτινοβολίας διέγερσης ονομάζεται μετατόπιση Raman (Raman Shift).

Τα φάσματα που λαμβάνονται είναι γραφική αποτύπωση των μετατοπίσεων Raman και της σχετικής τους έντασης. Φάσματα Raman μπορούν να ληφθούν από όλο το φάσμα του υπερύθρου από το μέσο (MIR) έως το απώτερο (FIR), που καλύπτει μία περιοχή κυματαριθμών $3600-10\text{ cm}^{-1}$. Συνεπώς, οι φασματομετρικές FTIR και Raman είναι ένα δίδυμο τεχνικών που προσφέρουν συμπληρωματικές πληροφορίες. Η σύζευξη ενός φασματόμετρου Raman με ένα μικροσκόπιο δίνει τη δυνατότητα να μελετηθεί η χωρική κατανομή μοριακών συστατικών σε μικρο- ή ακόμη και νανο-κλίμακα. Η μικροσκοπία Raman είναι ευρέως διαδεδομένη στην επιστήμη υλικών, στη φαρμακευτική, στη χημική και βιολογική σύνθεση, στις εγκληματολογικές έρευνες.

[33, 42]

Η ερμηνεία των φασμάτων που λαμβάνονται από τις δύο παραπάνω μεθόδους γίνεται με τη βοήθεια βάσεων δεδομένων – εγκατεστημένων σε λογισμικά επεξεργασίας φασμάτων είτε online πλατφορμών με φασματοσκοπικά δεδομένα.

❖ Θερμικές Μέθοδοι

➤ Θερμοσταθμική Ανάλυση (Θερμοζυγός) - TGA

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην καταγραφή της μεταβολής μάζας μίας ένωσης (και του ρυθμού αυτής) συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου ενόσω αυτή υποβάλλεται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα – οξειδωτική, αναγωγική, αδρανής ή που προωθεί χημική αντίδραση- αναλόγως με τις απαιτήσεις του πειράματος. Κάποια εξειδικευμένα πειράματα, που επίσης μπορούν να υποστηριχθούν από την τεχνική αυτή, διεξάγονται ισοθερμοκρασιακά ή υπό διαδικασία ψύξης. Τα βασικά μέρη της διάταξης είναι ένας φούρνος, στο εσωτερικό του οποίου είναι τοποθετημένος ένας αναλυτικός ζυγός υψηλής ευαισθησίας. Το υπό ανάλυση δείγμα εισάγεται σε χωνευτήριο μικρών διαστάσεων (κατασκευασμένο από αλούμινα, χαλαζία, γυαλί, πλατίνα, χρυσό, χαλκό, χάλυβα, κ.ά.) και τοποθετείται πάνω στο ζυγό. Ο φούρνος τροφοδοτείται με κάποιο αέριο (N_2 , CO_2 , He, Ar) ή ατμοσφαιρικό αέρα. Η επιτρεπόμενη μάζα του δείγματος είναι της τάξης κάποιων δεκάδων mg, αλλά η τυπική ποσότητα δείγματος είναι 10-20 mg ώστε να εξασφαλίζεται ο ομοιόμορφος ρυθμός θέρμανσης σε όλη τη μάζα χωρίς να δημιουργούνται θερμοκρασιακές βαθμίδες, υπό την προϋπόθεση ότι ένα τόσο μικρό δείγμα θα είναι αρκούντως αντιπροσωπευτικό του εξεταζόμενου υλικού. Στην περίπτωση στερεών μιγμάτων απαιτείται προηγουμένως ομογενοποίηση του δείγματος, ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό. Οι κυριότερες πειραματικές παράμετροι είναι ο ρυθμός θέρμανσης, η τελική θερμοκρασία η παροχή αερίου.

Χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό της σύστασης ανόργανων και οργανικών πολυσυστατικών υλικών και για την πρόβλεψη της θερμικής τους σταθερότητας σε θερμοκρασίες έως και 1000 °C. Η τεχνική TGA είναι κατάλληλη για την κινητική μελέτη μίας σειράς φυσικοχημικών μεταβολών στερεής κατάστασης των υλικών (χημικές αντιδράσεις, διάχυση, φαινόμενα μετασχηματισμού) που συνοδεύονται από μεταβολές μάζας, όπως η αποβολή μοριακού νερού, η εκρόφιση διαλυτών, θερμική διάσπαση, η οξειδωση ή αναγωγή, η χημική ρόφιση κ.ά. Η σύζευξη με τεχνικές όπως η αέρια χρωματογραφία, η φασματοσκοπία μάζας και η φασματοσκοπία υπερύθρου διευρύνει τη δυνατότητα ερμηνείας περίπλοκων φαινομένων πολλαπλών σταδίων ή επικαλυπτόμενων δράσεων.

Ο γραφικός προσδιορισμός χαρακτηριστικών μεγεθών (θερμοκρασίες T_{onset} , T_{end} , %μεταβολή μάζας) από τις καμπύλες TG γίνονται μέσω λογισμικού. Η 1^η και 2^η παράγωγος της καμπύλης (DTG και DDTG) χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των θερμοκρασιακών παραμέτρων επικαλυπτόμενων φαινομένων σε πολυσυστατικά δείγματα και τον προσδιορισμό των σημείων καμπής [43-46].

➤ Διαφορική Θερμική Ανάλυση - DTA

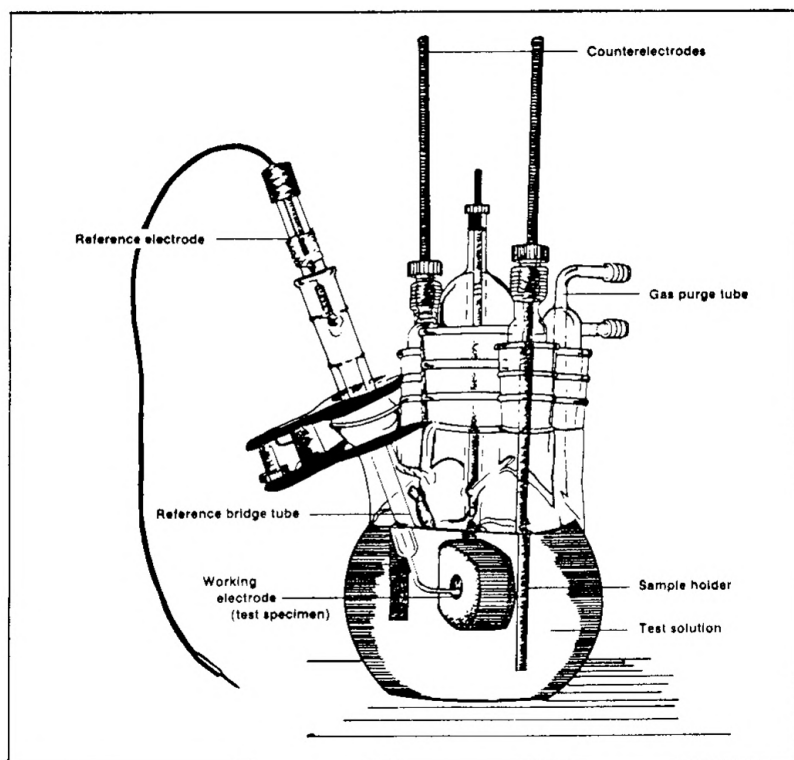
Βασίζεται στην καταγραφή της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του αναλυόμενου δείγματος και ενός χημικά και θερμικά αδρανούς δείγματος αναφοράς -που θερμαίνονται ομοιόμορφα- συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όταν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα που συνοδεύονται από έκλυση ή απορρόφιση θερμότητας (εξώθερμες ή ενδόθερμες φυσικοχημικές αντιδράσεις) στην καμπύλη $(T_s - T_r) = f(T)$ εμφανίζονται κορυφές και κοιλάδες, αντιστοίχως. Φαινόμενα που εξελίσσονται θερμοκρασιακά -με μεταβολή της θερμοχωρητικότητας του υλικού χωρίς όμως την μεταβολή θερμότητας- μπορούν επίσης να αποτυπωθούν στο γράφημα ως μεταβολές στη γραμμική βάση (ramps). Τέτοιες περιπτώσεις είναι η υαλώδης μετάπτωση των πολυμερών ή η αποσύνθεση μίας ουσίας. Το εμβαδό των κορυφών είναι συνάρτηση της ενθαλπίας της αντίδρασης και της μάζας του δείγματος και ορισμένων

παραμέτρων οργανολογίας. Επίσης, για την ποσοτικοποίηση των τιμών ενθαλπίας απαιτείται ειδική βαθμονόμηση για κάθε επιμέρους αντίδραση. Συνεπώς, η τεχνική αυτή θεωρείται ποιοτική (ή ημι-ποσοτική υπό προϋποθέσεις) [43, 44].

❖ Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης

Στο Κεφάλαιο 1.2 παρουσιάστηκε το θεωρητικό υπόβαθρο πάνω στο οποίο θεμελιώθηκαν οι ηλεκτροχημικές ενόργανες τεχνικές. Το επιστημονικό έργο των Stern και Geary οδήγησε σε ειδικές εφαρμογές της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και σε γραφικές μεθόδους υπολογισμού σημαντικών ηλεκτροχημικών παραμέτρων σημαντικών στο πεδίο της διάβρωσης. Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται ένα πρότυπο ηλεκτροχημικό κελί κατάλληλο για συνήθεις δοκιμές ηλεκτροχημικής διάβρωσης.

Ειδικά οι δοκιμές Tafel και η γραμμική αντίσταση πόλωσης είναι οι πιο διαδεδομένες ποτενσιοδυναμικές τεχνικές για τη μελέτη της ομοιόμορφης ηλεκτροχημικής διάβρωσης σε επίπεδο εργαστηριακών δοκιμών και σε μετρήσεις πεδίου. Οι μετρούμενες τιμές i_{corr} μπορούν εύκολα μέσω του νόμου του Faraday να εκφραστούν ως ρυθμός διάβρωσης -είτε ως ρυθμό διείσδυσης στο μέταλλο είτε ως ρυθμό απώλειας μάζας ανά μονάδα επιφάνειας [47].



Σχήμα 1: Τα βασικά στοιχεία ενός πρότυπου ηλεκτροχημικού κελιού (Πηγή: [48])

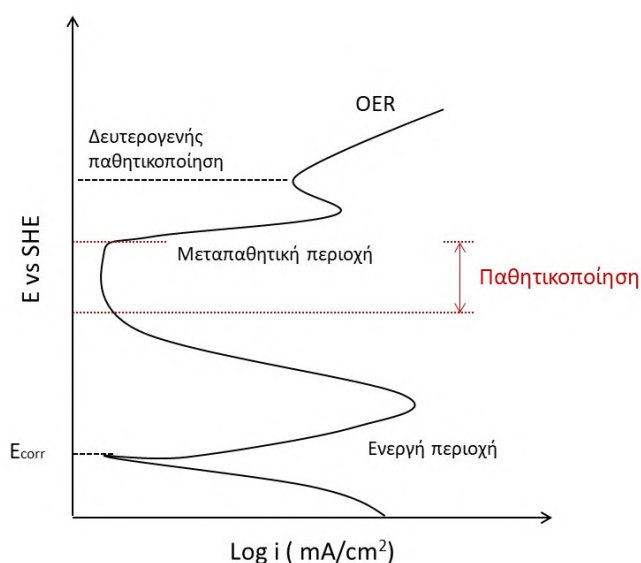
Ανοδική Πόλωση

Όταν σε ένα μέταλλο που βρίσκεται εμβαπτισμένο σε έναν ηλεκτρολύτη (εντός ηλεκτροχημικού κελιού σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος), τότε στην επιφάνεια συμβαίνουν ταυτόχρονα δράσεις οξειδωσης και αναγωγής με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται τόσο ανοδικά όσο και καθοδικά ρεύματα. Το άθροισμά τους, ωστόσο, είναι μηδενικό, διότι οι τιμές τους είναι ίσες σε αυτές τις συνθήκες. Το μέταλλο βρίσκεται σε ισορροπία με τον ηλεκτρολύτη και το δυναμικό του ισούται με το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}). Όταν στο μέταλλο αυτό επιβληθεί μία τιμή δυναμικού έστω και ελάχιστο θετικότερη από αυτή της E_{corr} , τότε το ανοδικό ρεύμα στη μεταλλική επιφάνεια επικρατεί του καθοδικού. Η καταγραφή των τιμών του ανοδικού

ρεύματος ως συνάρτηση της γραμμικής αύξησης του επιβαλλόμενου δυναμικού σε μία περιοχή που οριοθετείται πάνω από το E_{corr} συνιστά μία καμπύλη ανοδικής πόλωσης. Από τη μορφή των καμπυλών μπορούν να προκύψουν πολύ σημαντικές πληροφορίες για την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του οξειδωμένου μετάλλου και να υπολογιστούν χαρακτηριστικές ηλεκτροχημικές παράμετροι.

Ειδικά σε ηλεκτροχημικά συστήματα μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Ni, Ti, Cr), τα οποία παρουσιάζουν μία ενεργή-παθητική συμπεριφορά ανάλογα με την περιοχή επιβαλλόμενου δυναμικού, η ανοδική διάλυση, η παθητικοποίηση, η μεταβατική περιοχή, η δευτερογενής παθητικοποίηση αποτυπώνονται στις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής ανοδικής πόλωσης, όπως αυτή του Σχήματος 2 [49].

Η παθητικοποίηση μίας μεταλλικής επιφάνειας εξαιτίας του σχηματισμού ενός σταθερού στρώματος διάβρωσης παρεμποδίζει την εξέλιξη των δράσεων ανοδικής διάλυσης.



Σχήμα 2: Χαρακτηριστική μορφή καμπύλης ποτενσιοδυναμικής ανοδικής πόλωσης μετάλλου μετάπτωσης, όπου παρατηρούνται όλα τα φαινόμενα που συνδέονται με την ενεργή-παθητική φύση του.

Καθοδική Πόλωση

Κατ' αντιστοιχία με την ανοδική πόλωση, όταν στο μέταλλο επιβληθεί μία τιμή δυναμικού έστω και ελάχιστα πιο αρνητική από αυτή της E_{corr} , τότε το καθοδικό ρεύμα στη μεταλλική επιφάνεια επικρατεί του ανοδικού. Από τη μορφή των καθοδικών καμπυλών μπορούν να προκύψουν πολύ σημαντικές πληροφορίες για τις αναγωγικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου και να υπολογιστούν ηλεκτροχημικά μεγέθη [49].

Δοκιμή Tafel

Η δοκιμή αυτή είναι ένα είδος γραμμικής πόλωσης που -αφού προσδιοριστεί το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP) του μετάλλου- εκτελείται σε ένα εύρος δυναμικού που συνήθως ξεκινά από -300 mV/OCP και φτάνει έως τα $+300 \text{ mV/OCP}$. Η απεικόνιση της καμπύλης και η γραφική επεξεργασία της γίνεται απαραίτητα σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα της μορφής $E=f(\text{Log}(i))$. Η προσαρμογή εφαπτόμενων ευθειών στην καθοδική και την ανοδική περιοχή Tafel (γραμμικό τμήμα ανοδικού και καθοδικού σκέλους) και το σημείο τομής αυτών επιτρέπει τον γραφικό προσδιορισμό των ακόλουθων παραμέτρων: των παραμέτρων b_a και b_c από τις κλίσεις των δύο εφαπτόμενων ευθειών, (mV/ decade) πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (i_{corr})

και του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}). Τα δύο τελευταία μεγέθη αποτελούν τις συντεταγμένες του σημείου τομής των δύο εφαπτόμενων ευθειών (Σχήμα 3). Ακολούθως μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά B (mV):

$$B = \frac{(b_a \cdot b_c)}{2.3 (b_a + b_c)}$$

Μέσω της εξίσωσης Stern-Geary υπολογίζεται η αντίσταση πόλωσης R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$):

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{(\Delta E)}{(\Delta i)_{\Delta E \rightarrow 0}}$$

Μέσω του Νόμου του Faraday και κατάλληλων σχέσεων μετατροπής που έχουν παρουσιαστεί στην § 1.2.4, υπολογίζεται ο ετήσιος ρυθμός διάβρωσης (mm/έτος):

$$CR = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{0.306 \cdot (i_{corr}) \cdot \rho}{EW}$$

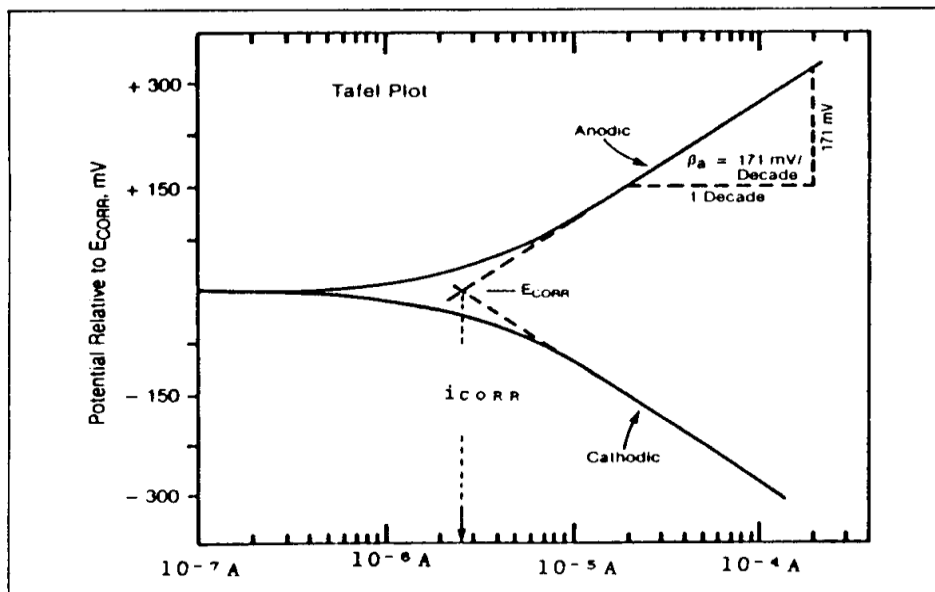
όπου

i_{corr} : πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης -mA/cm²

EW : ισοδύναμο βάρος μετάλλου (ισχύει $EW = A_r/z$, z : αριθμός ανταλασσομένων ηλεκτρονίων ανά ιόν και A_r : ατομική μάζα μεταλλικού στοιχείου)

ρ : πυκνότητα μεταλλικού στοιχείου -g/cm³

$\Delta L/\Delta t$: ο ρυθμός απώλειας πάχους μετάλλου (mm/έτος)

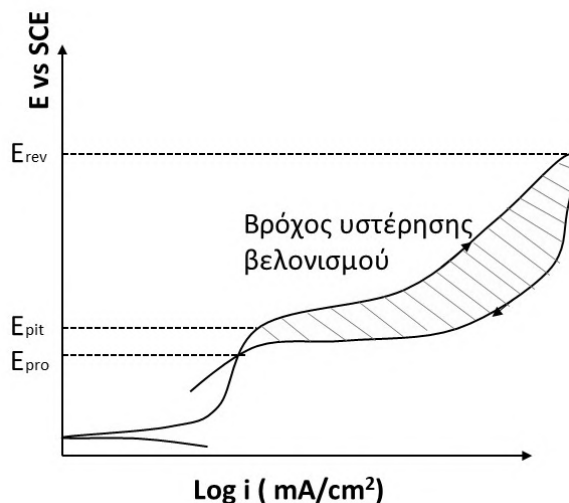


Σχήμα 3: Τυπική μορφή μίας πειραματικής καμπύλης Tafel (ημι-λογαριθμικό διάγραμμα $\log i - E$) και η γραφική μέθοδος προσδιορισμού του δυναμικού διάβρωσης και του ρεύματος διάβρωσης και των κλίσεων b_a και b_c (Πηγή: [48]).

[48, 49, 51]

Δοκιμές κυκλική πόλωσης για τη μελέτη τάσης εμφάνισης βελονισμών (Pitting tests)

Η πιο συνήθης εφαρμογή των δοκιμών κυκλικής πόλωσης στο πεδίο της διάβρωσης είναι ο προσδιορισμός της τάσης εκδήλωσης βελονισμών σε ένα δεδομένο σύστημα μετάλλου-ηλεκτρολύτη. Η σάρωση δυναμικού εκτελείται στην ανοδική περιοχή με δυναμικό έναρξης το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP). Η σάρωση συνεχίζεται προς την ανοδική κατεύθυνση έως μία ανώτερη τιμή δυναμικού (E_{apex}) είτε πυκνότητας ρεύματος (I_{apex}), που ορίζεται ως σημείο αναστροφής της σάρωσης. Το καθοδικό σκέλος της σάρωσης εκτελείται έως τον πλήρη σχηματισμό ενός κλειστού βρόχου υστέρησης. Η γενική μορφή των καμπυλών και τα μεγέθη που μπορούν να προσδιοριστούν γραφικά απεικονίζονται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4: Τυπική καμπύλη κυκλικής πόλωσης για τη μελέτη της προδιάθεσης εμφάνισης βελονισμών. Παρουσίαση του γραφικού προσδιορισμού παραμέτρων E_{pit} , E_{pro} και του Q_{loop} από την εμβαδομέτρηση του βρόχου υστέρησης που καταγράφεται. – Ημι-λογαριθμικό διάγραμμα.

Οι τιμές των παρακάτω ηλεκτροχημικών μεγεθών προσδιορίζονται με γραφικό τρόπο, αξιοποιώντας το τμήμα των ημιλογαριθμικών καμπυλών περίξ του βρόχου υστέρησης.

E_{pit} : δυναμικό βελονισμού - το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται απότομη αύξηση της έντασης του ρεύματος. Για τον προσδιορισμό του προσαρμόζεται εφαπτόμενη ευθεία στο τελευταίο γραμμικό ανοδικό τμήμα της κυκλικής καμπύλης πριν την ανίστροφη της και στη συνέχεια σχεδιάζεται ένα ευθύγραμμο τμήμα, παράλληλο προς τον άξονα $\log(i)$, που ξεκινά από την τομή με την εφαπτόμενη στο σημείο όπου η καμπύλη αρχίζει να αποκλίνει από αυτή. Η προέκταση του τμήματος αυτού έως το σημείο τομής με τον κάθετο άξονα E δίνει την τιμή του E_{pit} .

E_{pro} : δυναμικό προστασίας, κάτω από το οποίο δε λαμβάνει χώρα η εκδήλωση βελονισμών ή χαραγών- το δυναμικό στο οποίο ο βρόχος κλείνει κατά την αντίστροφη σάρωση. Προκύπτει από την η τεταγμένη του σημείου τομής του ανοδικού και του καθοδικού σκέλους της καμπύλης

E_{apex} : δυναμικό αναστροφής - η τιμή δυναμικού στην οποία καταγράφεται η μέγιστη επιτρεπτή τιμή πυκνότητας ρεύματος που έχει προεπιλεγεί κατά την εισαγωγή παραμέτρων του πειράματος και στην οποία αντιστρέφεται η σάρωση δυναμικού και ξεκινά το καθοδικό σκέλος της κυκλικής καμπύλης.

Q_{loop} : πλεονάζον ανταλλασσόμενο φορτίο που συνδέεται με την ανάπτυξη βελονισμών –το εμβαδό του βρόχου υστέρησης, δηλαδή της επιφάνειας που περικλείεται μεταξύ των δυναμικών E_{pro} και E_{apex} . Το συγκεκριμένο μέγεθος δίνει μία εκτίμηση της τάσης εκδήλωσης βελονισμών

[49]

Τα μεγέθη αυτά διευκολύνουν την ποσοτική σύγκριση της συμπεριφοράς διαφορετικών μετάλλων στον ίδιο τύπο ηλεκτρολύτη και του εκάστοτε μετάλλου σε διαφορετικούς ηλεκτρολύτες.

2.3.2 Κατάλογος Οργάνων Μέτρησης/ Συσκευών

1. Φωτογραφική Τεκμηρίωση με ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές:
 - Σύγχρονη καταγραφή ηλεκτροχημικών πειραμάτων (Canon G5)
 - Μακρο-φωτογράφιση διαβρωμένων επιφανειών (Canon EOS 40D, Canon EOS 80D)
 - Προσαρμογή σε οπτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός για λήψη μικρο-φωτογραφιών (Canon EOS 40D, Canon EOS 80D)
2. Μικροζυγός ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων
3. Φορητό ψηφιακό παχύμετρο μη-αγωγίμων επικαλύψεων (Elcometer 256FN, ASTM E376), συνδεδεμένο με ακροδέκτη για μη σιδηρούχα μεταλλικά υποστρώματα. Η λειτουργία του βασίζεται στη μέθοδο των δινορευμάτων (Eddy Current principle). Η συσκευή έχει ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων και δυνατότητα στατιστικής επεξεργασίας σε σειρές μετρήσεων.
4. Ρυθμιζόμενη Πιπέτα 20-100 μl (Kartell) για οξίνιση ηλεκτρολυτών με σταγόνες πυκνού HCl → Κεφ. 5
5. Πυριαντήριο
6. Θερμαντικό στοιχείο με μαγνητική ανάδευση
7. Ηλεκτρικό Τριβείο με περιστρεφόμενες πλάκες για Λείανση/ Στίλβωση (Εργ. Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών / Τομέας III, ΣΧΜ) → Κεφ. 6
8. Δισκοτόμος για την κοπή δοκιμίων (Εργ. Τεχνολογίας των Κατεργασιών/ Τομέας Τεχνολογίας των Κατεργασιών, ΣΜΜ)
9. Λουτρό Υπερήχων χαμηλής συχνότητας 28 kHz (BEK Nilas) → Κεφ. 7
10. Ψηφιακό Πεχάμετρο με αισθητήρα θερμοκρασίας (Hanna) → Κεφ. 5, 6, 7
11. Ιοντικό Αγωγιμόμετρο με αισθητήρα θερμοκρασίας (Εργ. Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας / Τομέας I, ΣΧΜ) → Κεφ. 5
12. Θάλαμος Υγρασίας (μετατροπή σε θάλαμο 100% σχετικής υγρασίας)
13. Οπτικό Μικροσκόπιο Ανακλώμενου Φωτός Leitz Aristomet με μεγεθύνσεις x100, x200, x 500, παρατηρήσεις σε φωτεινό πεδίο και με χρήση πολωτικού φίλτρου (Εργ. Φυσικοχημείας / Τομέας III, ΣΧΜ) → Κεφ. 3-7
14. Μικροσκληρόμετρο MHT-10 ANTON PAAR με πυραμίδα τύπου Vickers σε σύζευξη με οπτικό μικροσκόπιο (Εργ. Φυσικοχημείας / Τομέας III, ΣΧΜ) → Κεφ. 3, 4
15. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς - SEM-EDS (Οριζόντιο Εργαστήριο, ΣΧΜ)
16. Περίθλαση Ακτίνων X - XRD
 - SIEMENS D5000 με λυχνία Cu K_α, γεωμετρία Theta-2Theta, διαμόρφωση δέσμης τύπου Bragg-Brentano (Οριζόντιο Εργαστήριο ΣΧΜ) → Κεφ. 3, 4, 6, 7
 - BRUKER D8 Advance με λυχνία Cu K_α, γεωμετρία Theta-Theta, επιλογή διαμόρφωση δέσμης τύπου Bragg-Brentano είτε Göbel Mirror για μη επίπεδα δείγματα και επιφάνειες με μεγάλη τραχύτητα (Οριζόντιο Εργαστήριο ΣΧΜ) → Κεφ. 3, 5
17. Φθορισμός Ακτινών X
 - Σειριακό φασματόμετρο WDXRF, Thermo ARL ADVANT XP (Οριζόντιο Εργαστήριο ΣΧΜ) → Κεφ. 3
 - Φορητό φασματόμετρο EDXRF, Tracer III-V (Bruker-AXS) (Τομέας III, ΣΧΜ) → Κεφ. 3, 4
18. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με Μετασχηματισμό Fourier - FTIR
 - Φασματογράφος JASCO FT/IR-4200, (Εργ. Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας / Τομέας I, ΣΧΜ) → Κεφ. 5, 6
 - Φασματογράφος BIORAD (Εργ. Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών / Τομέας III, ΣΧΜ) → Κεφ. 5, 6
19. Μικροσκοπία Raman

- Μικροσκόπιο Raman, RENISHAW inVia με δέσμη διέγερσης laser 532nm /πράσινο (Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Τομέας Ι, ΣΧΜ) → Κεφ. 5, 6, 7
 - Φασματογράφος RENISHAW RM1000 με δέσμη διέγερσης laser He-Ne 633 nm/κόκκινο συζευγμένος με οπτικό μικροσκόπιο Leica, λογισμικό GRAMS (Εργαστήριο Ορυκτολογίας-Πετρολογίας & Κοιτασματολογίας/ Τομέας Γεωλογικών Επιστημών, ΣΜΜΜ) → Κεφ. 3
20. Θερμοζυγός - TGA (Εργ. Τεχνολογίας Πολυμερών/ Τομέας ΙV, ΣΧΜ) → Κεφ. 6
 21. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ - XPS με φασματογράφο Kratos Axis Ultra DLD (Ερευνητικό κέντρο SINTEF.- Όσλο, Νορβηγία) → Κεφ. 6, 7
 22. Ηλεκτροχημική διάταξη αποτελούμενη από: ποτενσιοστάτη Gamry σε σύνδεση με Η/Υ που φέρει λογισμικό για την εκτέλεση και επεξεργασία ηλεκτροχημικών μετρήσεων, κελί μέτρησης όγκου 500 mL ή 2 L, ηλεκτρόδιο εργασίας, αναφοράς και βοηθητικό ηλεκτρόδιο → Κεφ. 5
 23. Ψηφιακό πολύμετρο πάγκου Agilent Multimeter 6.5 δεκαδικών ψηφίων (για μετρήσεις εναλλασσόμενης και σταθερής τάσης, ηλεκτρικού ρεύματος, ωμικής αντίστασης) συνδεδεμένο με Η/Υ για την πολύωρη καταγραφή δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος σε υγρά καθαριστικά διαλύματα
 24. Αντιδραστήρας παραγωγής πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (H₂) (Εργ.Φυσικής Πλάσματος/ Τομέας Νανοτεχνολογίας -ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος) → Κεφ. 7
 25. Διάταξη παλμικού Nd:YAG λέιζερ(nanosecond pulse), ενεργόμετρο & παλμογράφος (Εργ. Οπτοηλεκτρονικής, Λέιζερ και Εφαρμογών τους (Τομέας Φυσικής- ΣΕΜΦΕ) → Κεφ. 7

2.3.3 Μικροσκόπια & Αναλυτικά Όργανα- Οργανολογία & Πειραματικές Παράμετροι

❖ Φωτογραφική τεκμηρίωση & Μικροσκοπία

Η ορθογραφική μακροφωτογράφιση των υπό εξέταση δειγμάτων, νομισμάτων, δοκιμίων και ηλεκτροδίων σε διάφορες συνθήκες και μεγεθύνσεις πραγματοποιήθηκε σε διάταξη με σταθερό τεχνητό φωτισμό (Εικόνα 2(α)) με τα ακόλουθα τεχνικά χαρακτηριστικά:

Συσκευή: CANONEOS 80D / ΦΑΚΟΣ: CanonEF 100mmf/2.8 Macro.

Φωτομέτρηση/Ισορροπία Λευκού: κάρτα NovoflexZebraXL (Γκρι 18% και λευκή πλευρά αντίστοιχα).

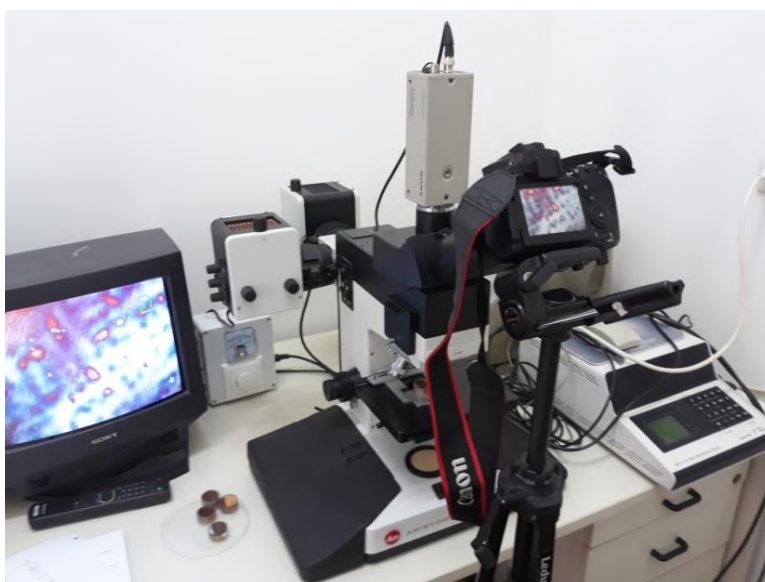
Ρυθμίσεις: Απόσταση αντικειμένου - φωτοευαίσθητου αισθητήρα 35cm, διάφραγμα 32, ταχύτητα φωτοφράχτη 6s, ISO 100, χρωματικός χώρος jpeg αρχείου: neutral.

Η ψηφιακή επεξεργασία των φωτογραφιών έγινε με το λογισμικό επεξεργασίας εικόνας Adobe Photoshop CS6. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία photomerge και την επιλογή collage (μόνο μετακίνηση και περιστροφή).

Η μεταλλογραφική εξέταση των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων – σε αυθεντικά αντικείμενα και σε δοκίμια των τριών κραμάτων αναφοράς που επιστρατεύτηκαν για τη μελέτη – και η μικροσκοπική εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών και στιλβωμένων τομών πραγματοποιήθηκαν με το οπτικό μικροσκόπιο Leitz Aristomet, σε λειτουργία ανακλώμενης δέσμης φωτός. Η λήψη ψηφιακών φωτογραφιών έγινε με την προσαρμογής φωτογραφικής μηχανής CANONEOS 80D στο οπτικό μικροσκόπιο με τη βοήθεια τριπόδου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2(β).



(α)



(β)

Εικόνα 2: (α) Κάθετο σύστημα μακροφωτογράφισης της επιφάνειας ή λειασμένων τομών μεταλλικών δοκιμίων, ηλεκτροδίων και διαβρωμένων δειγμάτων και (β) διάταξη οπτικού μικροσκοπίου συνδεδεμένου με μικροσκληρόμετρο.

❖ Μετρήσεις Μικροσκληρότητας

Πραγματοποιήθηκαν σειρές μετρήσεων μικροσκληρότητας κατά Vickers στους μεταλλικούς πυρήνες των αρχαιολογικών δειγμάτων από την Ιταλία όσο και σε δοκίμια των κραμάτων αναφοράς.

Χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο MHT-10 Anton Paar που φέρει micro-indenter κατασκευασμένο από διαμάντι και έχει γεωμετρία πυραμίδας τετραγωνικής βάσης. Το όργανο είναι συζευγμένο με:

- (i) μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leitz Aristomet με προσαρμοσμένη βιντεοκάμερα
- (ii) τηλεόραση
- (iii) ποντίκι H/Y

Ειδικότερα, το εξάρτημα με το σύστημα διείδυσης (micro-indenter) προσαρμόζεται σε θέση του συστήματος μεγεθυντικών φακών του μικροσκοπίου και συνδέεται μέσω βύσματος με το όργανο.

Το παραπάνω σύστημα αυτό επιτρέπει την επιλογή σημείου μέτρησης, την απεικόνιση του αποτυπώματος, τον ακριβή γραφικό προσδιορισμό των ορίων του αποτυπώματος για την επεξεργασία των μετρήσεων και τον τελικό υπολογισμό της τιμής μικροσκληρότητας. Η εισαγωγή των παραμέτρων μέτρησης και η υπολογιστική επεξεργασία/ προβολή των αποτελεσμάτων των μετρήσεων γίνονται από το ίδιο το όργανο μικροσκληρομέτρησης, μέσω πληκτρολογίου και οθόνης αντιστοίχως. Το εύρος του εφαρμοζόμενου φορτίου στο συγκεκριμένο όργανο κυμαίνεται μεταξύ 0.5 – 400 p (ή gf).

❖ Μέτρηση Πάχους μη Αγώγιμων Στρωμάτων και επικαλύψεων σε Μέταλλα

Για τη μέτρηση πάχους ομοιόμορφων στρωμάτων διάβρωσης σε επίπεδα δείγματα και δοκίμια χρησιμοποιήθηκε φορητό ψηφιακό παχύμετρο μη-αγώγιμων επικαλύψεων (Elcometer 256FN, ASTM E376), συνδεδεμένο με ακροδέκτη για μη σιδηρούχα μεταλλικά υποστρώματα. Η λειτουργία του βασίζεται στη μέθοδο των δινορρευμάτων (Eddy Current principle). Η συσκευή (Εικόνα 3) έχει ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων και δυνατότητα στατιστικής επεξεργασίας σε σειρές μετρήσεων. Διαθέτει δύο ειδών ακροδέκτες για μετρήσεις σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα υποστρώματα



Εικόνα 3: Το φορητό όργανο μέτρησης πάχους μη αγώγιμων επιφανειακών στρωμάτων και επικαλύψεων σε μέταλλα (Elcometer 256FN).

❖ Όργανα Χημικής Ανάλυσης

Φασματογράφος φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές συσκευές.

- Φορητός φασματογράφος συσκευή (τύπου EDXRF) Tracer III-V της Bruker-AXS, του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Εικ. 4 και 4(β)). Η συσκευή ήταν εξοπλισμένη με λυχνία ροδίου (Rh) για την παραγωγή ακτίνων X, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενο (σύστημα Peltier) ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πυριτίου τύπου PIN, σε τάση λειτουργίας 40 kV με τροφοδοσία από εξωτερική πηγή 15 μ A, ενώ η λήψη κάθε φάσματος γινόταν για 200s χρησιμοποιώντας κατάλληλο φίλτρο (σύνθεσης 1 milTi /12milAl). Τα ραδιοϊσότοπα χρησιμοποιούνται συχνά λόγω της σταθερότητάς τους και του μικρού τους μεγέθους όταν απαιτούνται συνεχείς και μονοχρωματικές πηγές. Το σύστημα εκπομπής ακτίνων X περιορίζει τις L φασματικές γραμμές του Rh, ώστε να είναι δυνατή και η ανίχνευση ιχνοστοιχείων στο φάσμα. Η στοιχειακή και ημι-ποσοτική ανάλυση των φασμάτων που ελήφθησαν με την XRF πραγματοποιήθηκε μέσω των λογισμικών SIXRF και ARTAX της Bruker-AXS. Τα φάσματα επεξεργάστηκαν με το λογισμικό πρόγραμμα ARTAX και έγινε ταυτοποίηση των κορυφών που προκύπτουν κατά την εκπομπή φωτονίων χαρακτηριστικής ενέργειας (δευτερογενών ακτίνων X), η οποία ακολουθεί τη μετατόπιση ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες, μετά την ακτινοβολήσή τους με ακτίνες X υψηλής ενέργειας. Για την ανίχνευση των στοιχείων αρκεί η ανεύρεση 1-2 χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής της K ή L στοιβάδας.
- Σειριακός εργαστηριακός φασματογράφος (τύπου WDXRF) Thermo ARL ADVANT-XP του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Εικόνα 5).



Εικόνα 4: Το φορητό σύστημα XRF TracerIII-V (Bruker-AXS).



(α)

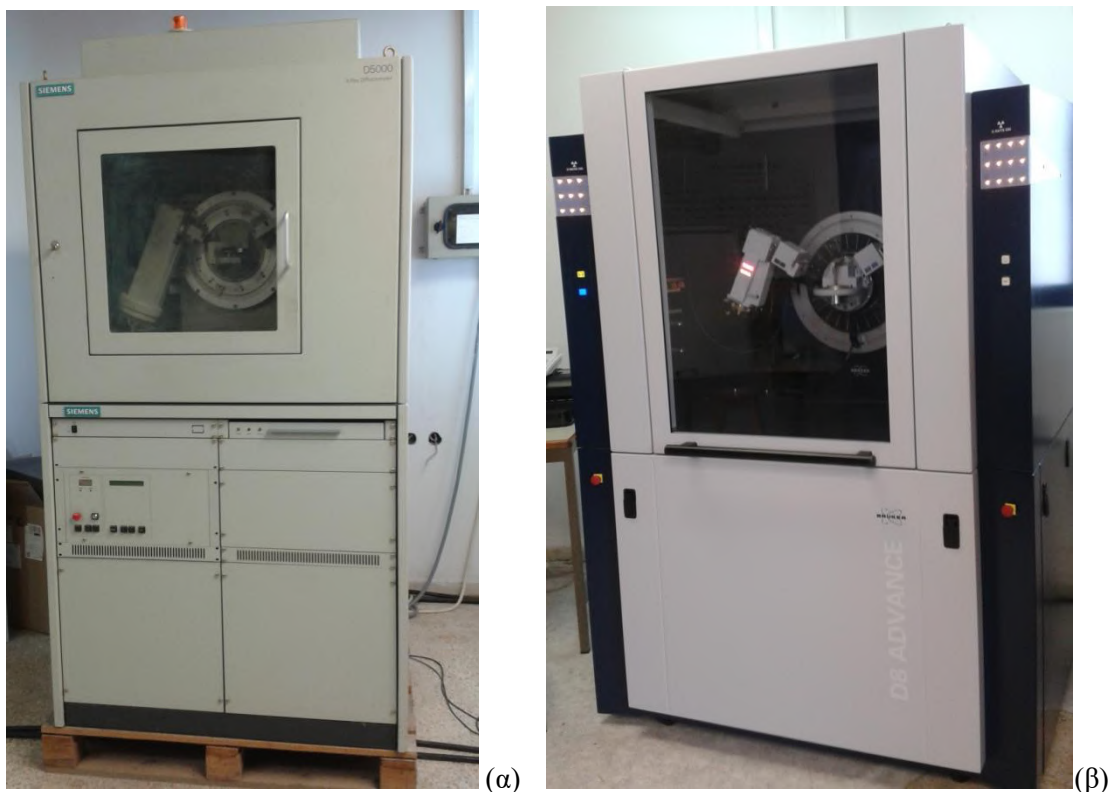


(β)

Εικόνα 5: Τα δύο όργανα φθορισμού ακτίνων X της Σχ. Χημικών Μηχανικών που χρησιμοποιήθηκαν για μετρήσεις μπρούντζινων και ορειχάλκινων δειγμάτων: (α) Thermo ARL ADVANT-XP (β) Φορητή συσκευή XRF τύπου TracerIII-V Bruker-AXS.

Φασματογράφος περίθλασης ακτίνων X (XRD)

- *Περιθλασίμετρο SIEMENS D5000* (Εικ. 6(α)) // Το όργανο χρησιμοποιήθηκε σε γεωμετρία Bragg-Brentano θ - 2θ και με κάθοδο Cu K_α (δυναμικό επιτάχυνσης 25kV και ρεύμα 40mA). Για τις μετρήσεις μεταλλικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικοί δειγματοφορείς διαφόρων μεγεθών και για τα δείγματα προϊόντων διάβρωσης υπό μορφή πούδρας χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί δειγματοφορείς συμπιεσμένης σκόνης. Ο σχεδιασμός των ρουτίνων μέτρησης έγινε στο πρόγραμμα XRDWizard. Η εισαγωγή πειραματικών παραμέτρων, η εκτέλεση των ρουτίνων μετρήσεων και ο χειρισμός του οργάνου γινόταν μέσω του λογισμικού XRDCommander. Όλες οι σαρώσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος γωνιών περίθλασης 2θ από 10 έως 90 μοίρες ή τουλάχιστον από 10 έως 80 μοίρες. Ο τυπικός ρυθμός σάρωσης για μεταλλικά δείγματα (χαλκού, κασσιτέρου και κραμάτων χαλκού) αλλά και των πατίνων πάνω σε αυτά τα μεταλλικά υποστρώματα ήταν 0.05 μοίρες/sec, ενώ για αργές σαρώσεις υψηλής ακρίβειας σε δείγματα λειοτριβημένης σκόνης προϊόντων διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε ρυθμός 0.01 μοίρες/sec. Το βήμα καταγραφής του φάσματος ήταν 1sec/πειραματικό σημείο. Η ερμηνεία των φασμάτων περίθλασης και η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων έγινε κατά κύριο λόγο με τη χρήση του λογισμικού EVA και της βάσης δεδομένων .[*], που ήταν συνδεδεμένης σε αυτό. Επιπλέον για τη σύγκριση και ταυτοποίηση των πειραματικών φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν και διαδικτυακές βάσεις φασματοσκοπικών και κρυσταλλογραφικών δεδομένων [52-54].
- *Περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 ADVANCE* (Εικ. 6(β))// Το όργανο είναι εξοπλισμένο με λυχνία παραγωγής ακτίνων X CuK_α και ανιχνευτή LYNXEYE. Οι περισσότερες αναλύσεις έγιναν σε γεωμετρία Bragg-Brentano θ - θ , σε συνθήκες δυναμικού επιτάχυνσης 30kV και ρεύματος 40mA. Σε ορισμένες περιπτώσεις δειγμάτων με τραχιά και ανομοιόμορφη επιφάνεια, για λήψη φασμάτων υψηλότερης ευκρίνειας, το όργανο χρησιμοποιήθηκε σε γεωμετρία Göbel mirror και οι συνθήκες λειτουργίας της λυχνίας ήταν δυναμικό 40kV και ρεύμα 40mA. Τα μεταλλικά δείγματα προσαρμόζονταν στον δειγματοφορέα σκόνης του οργάνου με τοποθέτηση πατούρας κατάλληλου πάχους αναλόγως με το πάχος του δοκιμίου. Οι συνθήκες σάρωσης που χρησιμοποιήθηκαν και σε αυτό το όργανο ήταν αυτές που προαναφέρθηκαν. Η ερμηνεία των φασμάτων έγινε μέσω διαδικτυακών βάσεων δεδομένων [53, 54].



Εικόνα 6: Τα δύο όργανα περίθλασης ακτίνων X του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχ. Χημικών Μηχανικών που χρησιμοποιήθηκαν για αναλύσεις μπρούντζινων και ορειγάλκινων δειγμάτων και δειγμάτων προϊόντων διάβρωσης υπό μορφή σκόνης: (α) SIEMENS D5000 και (β) BRUKER D8 ADVANCE.

Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS)

Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχ. Χημικών Μηχανικών. Πρόκειται για το μοντέλο FEI QUANTA200, εξοπλισμένου με νήμα βολφραμίου ως πηγή εκπομπής ηλεκτρονίων. Το μικροσκόπιο είναι συζευγμένο με φασματογράφο ενεργειακής διασποράς EDAX για στοιχειακές χημικές μικροαναλύσεις και με αντλία κενού. Η λήψη απεικονίσεων, φασμάτων και η ποσοτικοποίηση των φασμάτων πραγματοποιείται μέσω κατάλληλου λογισμικού.

Οι μετρήσεις σε μεταλλικά δείγματα, σε διαβρωμένες μεταλλικές επιφάνειες ή σε στρώματα διάβρωσης σε τομές μεταλλικών δειγμάτων, καθώς και σε δείγματα σκόνης ή αποκολλημένων πατινών έγιναν με εφαρμογή δυναμικού επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων μεταξύ 20 και 30 kV ανά περίπτωση, σε υψηλό κενό και με χρήση ανιχνευτή ETD. Η αγώγιμη επαφή μεταξύ δείγματος και δειγματοφορέα γινόταν με τη βοήθεια αγώγιμης ταινίας άνθρακα ή/και αυτοκόλλητου patch άνθρακα και η προετοιμασία-τοποθέτηστων δειγμάτων διέφερε ανά περίπτωση.

Ορισμένες χημικές αναλύσεις που εμπίπτουν στα Κεφάλαια 3 και 7 πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του Ινστιτούτου Νανοϋλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» - επίσης μοντέλο FEI QUANTA200 με ίδια τεχνικά χαρακτηριστικά - με τη βοήθεια της Δρ. Ε. Φιλιάκη και του Δρ. Γ. Μαστροθεόδωρου. Οι συνθήκες μέτρησης και παράμετροι λειτουργίας του οργάνου κατά τη μέτρηση ήταν αντίστοιχες.

Θερμοζυγός (TGA)

Μικροδείγματα σκόνης προϊόντων διάβρωσης που συλλέχθηκαν από επιφάνειες ορισμένων δοκιμίων, αφού ομογενοποιήθηκαν, υποβλήθηκαν σε θερμική ανάλυση με θερμοζυγό Mettler Toledo TGA-DTA (Schwerzenbach, Ελβετία) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του Τομέα IV(ΣΧΜ). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αζώτου αλλά και σε οξειδωτικές συνθήκες με παροχή ατμοσφαιρικού αέρα. Η διεξαγωγή των μετρήσεων έγινε σε θερμοκρασιακό εύρος από 25 έως 700 °C και με ρυθμό θέρμανσης

10°C/min. Το όργανο έχει τη δυνατότητα ταυτόχρονη καταγραφής καμπυλών DTA. Η διεξαγωγή των μετρήσεων και οι πρωταρχικοί γραφικοί υπολογισμοί σε κατάλληλο λογισμικό έγιναν από τον Δρ. Δ. Κορρέ (ΕΔΠ), υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας Π. Ταραντίλη. Η περαιτέρω επεξεργασία και η ερμηνεία των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε από την γράφουσα.

Φασματογράφος υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Μικροδείγματα σκόνης που συλλέχθηκαν από διαβρωμένες επιφάνειες δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν και για να παρασκευαστούν παστίλιες KBr, για τη διεξαγωγή bulk αναλύσεων με φασματοσκοπία υπερύθρου. Οι μετρήσεις των Κεφαλαίων 3, 5 και 6 πραγματοποιήθηκαν με φασματογράφο JASCO FT/IR-4200 στον Τομέα Ι (Χημικών Επιστημών) της ΣΧΜ, που φαίνεται στην Εικόνα 7.

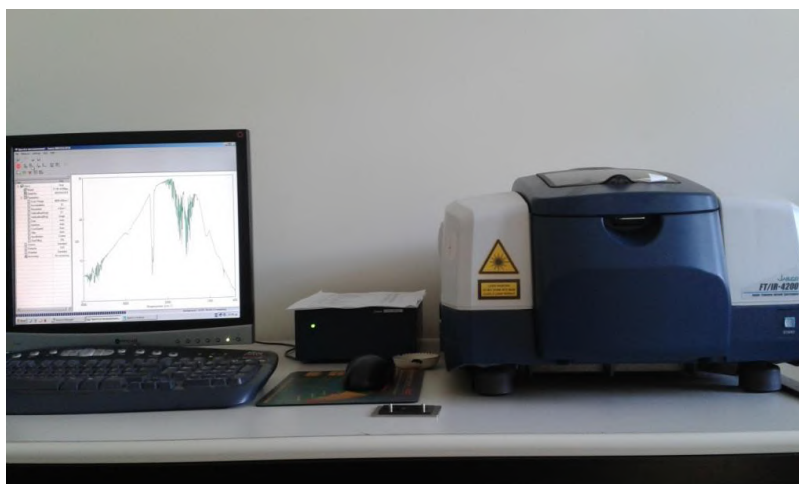
Η ρύθμιση των παραμέτρων και η διεξαγωγή των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Spectra Manager του οργάνου. Οι βασικότερες ρυθμίσεις δίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Ρυθμίσεις φασματογράφου JASCO FT/IR-4200 κατά τη μέτρηση συμπιεσμένων δισκίων

Εύρος σάρωσης	4000-400 cm^{-1}
Συσσώρευση (Accumulation)	32
Ανάλυση (Resolution)	4.0 cm^{-1}
Ηλεκτρονική ενίσχυση σήματος (Gain)	Auto
Διάφραγμα	Auto
Ταχύτητα Σάρωσης	Auto
Φίλτρο	Auto
Zero Filling	ON
Πηγή	Standard
Ανιχνευτής	TGS

Πριν την μέτρηση των δειγμάτων (σε παστίλιες KBr), λήφθηκαν φάσματα από παστίλιες καθαρού KBr. Η επεξεργασία των φασμάτων που λήφθηκαν έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού Spectra Analysis του οργάνου και περιλάμβανε τα εξής βήματα:

- Διόρθωση γραμμής βάσης (baseline correction)
- Εξομάλυνση (smoothing)
- Αφαίρεση κορυφών CO₂ (CO₂ peaks reduction) με εύρος 625-715 cm^{-1} και 2225-2420 cm^{-1}
- Κανονικοποίηση κλίμακας στο 100%T (Auto baseline)



Εικόνα 7: Το φασματοόμετρο FTIR (JASCO FT/IR-4200)

Η παρασκευή των δειγμάτων (παστίλιες KBr), οι μετρήσεις και επεξεργασία/ερμηνεία των φασμάτων έγιναν από την γράφουσα με την κατάλληλη εκπαίδευση από την Δρ. Μ. Τσακανίκα (ΕΔΙΠ) και τον Δρ. Μ. Παρασκευά, υπό την επίβλεψη της Ομοτ. Καθηγήτριας Μ.. Όξενκιουν –Πετροπούλου.

Μικροσκόπιο Raman

Αναλύσεις σε επιφάνειες διαβρωμένων επιφανειών πραγματοποιήθηκαν από μικροσκόπιο Raman στον Τομέα Ι (Χημικών Επιστημών) της ΣΧΜ. Πρόκειται για το micro-Raman RENISHAW inVia Raman Microscope (Εικόνα 8). Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε δέσμη διέγερσης laser μήκους κύματος 532 nm (πράσινο), σε επίπεδα ισχύος 0.5-1%, ενώ για κάθε φάσμα γίνονταν 3 επαναλήψεις με χρόνο συλλογής στα 20s. Οι μετρήσεις έγιναν από την Δρ. Π. Γύφτου (ΕΔΙΠ), υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Ε. Παυλάτου.

Οι αναλύσεις στην τομή της στρωματογραφίας διάβρωσης αρχαίου ορειχάλκινου δείγματος έγιναν από τη Λέκτορα Μ. Περράκη στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας- Πετρολογίας & Κοιτασματολογίας/ Τομέας Γεωλογικών Επιστημών της ΣΜΜΜ. Χρησιμοποιήθηκε ο φασματογράφος RENISHAW RM1000 σε σύνδεση με οπτικό μικροσκόπιο Leica. Η δέσμη διέγερσης παράγεται από laser He-Ne με μήκος κύματος 633 nm (κόκκινο). Η παραγόμενη δέσμη είχε ένταση 19 mW. Για την εστίαση της δέσμης χρησιμοποιήθηκε αντικειμενικός φακός μεγέθυνσης x50 με διάγραμμα 0.9. Το spot size της προσπίπτουσας δέσμης πάνω στις εξεταζόμενες επιφάνειες ήταν 1 μm και είχε ένταση 4 mW. Ο χειρισμός του οργάνου και η λήψη των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό GRAMS. Πραγματοποιήθηκαν τρεις λήψεις (accumulations) των 20 s για να επιτευχθεί ένας ικανοποιητικός λόγος σήματος/ θορύβου.

Η ερμηνεία των φασμάτων από όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκε από την γράφουσα.



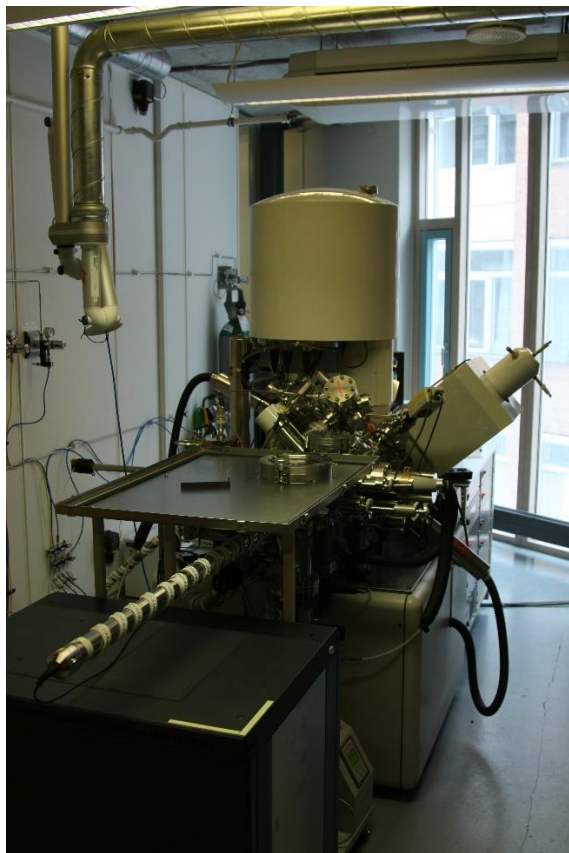
Εικόνα 8: Το μικροσκόπιο Raman RENISHAW inVia Raman Microscope

Φωτοηλεκτρονικό φασματομέτρο ακτίνων X (XPS)

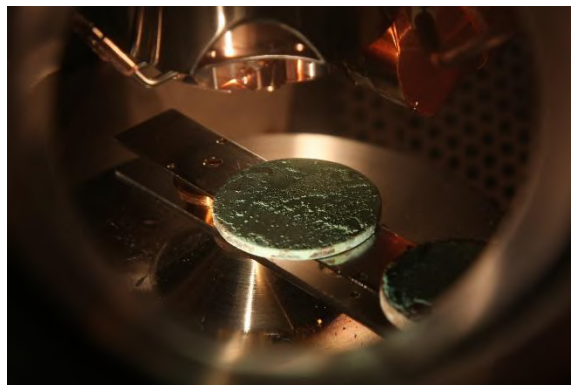
Για επιφανειακές αναλύσεις σε επιλεγμένες κρούστες διάβρωσης, για τις ανάγκες του Κεφ.6, απεστάλησαν δοκίμια για διεξαγωγή μετρήσεων με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X στο Εργαστήριο Χαρακτηρισμού Προηγμένων Υλικών του Ερευνητικού κέντρου SINTEF (Όσλο, Νορβηγία). Χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος Kratos Axis Ultra DLD (Εικόνα 9). Το όργανο διαθέτει ημισφαιρικό αναλυτή ενέργειας και χρησιμοποιεί ως πηγή διέγερσης μονοχρωματική ακτινοβολία Al K_α (hν=1486.6 eV) υπό δυναμικό επιτάχυνσης 15kV και με ένταση δέσμης 10 mA. Κατά το survey scan, η ενέργεια διέλευσης ορίστηκε στα 160 eV με βήμα 1 eV, ενώ για τις λεπτομερείς σαρώσεις οι συγκεκριμένες παράμετροι ρυθμίστηκαν στα 20 και 0.1 eV αντιστοίχως.

Η προσαρμογή μοντέλου στις κορυφές του φάσματος (peak fitting) έγινε με τη χρήση του λογισμικού CasaXPS [55] και η ποσοτικοποίηση, χρησιμοποιώντας τους παράγοντες σχετικής ευαισθησίας της εταιρίας

Kratos που παρέχονται για το λογισμικό. Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε αποδίδοντας στην υπολειπόμενη κορυφή C-C peak την τιμή 284.8 eV. Σε όλα τα φάσματα προσαρμόστηκε ένα υπόβαθρο τύπου Shirley.



(α)



(β)

Εικόνα 9: (α) Ο φασματογράφος XPS (μοντέλο Kratos Axis Ultra DLD) στις εγκαταστάσεις του Ερευνητικού κέντρου SINTEF, στο Όσλο και (β) δοκίμια εντός του θαλάμου μέτρησης.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από τον ερευνητή Δρ. Σ. Δίπλα, στις εγκαταστάσεις της SINTEF (Όσλο) με τη συνεργασία του συνδέλφου ΥΔ Μ. Δελαγραμμάτικα. Η επεξεργασία των μετρήσεων έγινε από τον Μ. Δελαγραμμάτικα με τη χρήση του λογισμικού CasaXPS. Η αξιολόγηση και ερμηνεία των φασμάτων έγινε από τη γράφουσα σε συνεργασία με τον Μ. Δελαγραμμάτικα και υπό την επιστημονική καθοδήγηση του Δρ. Σ. Δίπλα.

2.3.4 Εγκιβωτισμός, κατεργασία & προετοιμασία μεταλλικών επιφανειών και τομών - Λείανση & στίλβωση

Εγκιβωτισμός

Για το εγκιβωτισμό των μεταλλικών δοκιμίων ή δειγμάτων χρησιμοποιούνταν κατάλληλα αποσυναρμολογούμενα καλούπια εγκιβωτισμού κυλινδρικής γεωμετρίας και σετ ψυχρού εγκιβωτισμού (διαφανής εποξειδική ρητίνη και σκληρυντής)

Η προετοιμασία των επιφανειών των ηλεκτροδίων εργασίας των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς ή των εγκιβωτισμένων τομών των αρχαιολογικών δειγμάτων περιλάμβανε τα εξής στάδια:

Λείανση

- Μηχανική λείανση σε περιστρεφόμενο ηλεκτρικό τριβείο (Εικόνα 10) με χαρτιά SiC μειούμενης κοκκομετρίας (συνήθως από 500 έως 2000 grit) υπό συνεχή ροή νερού ως μέσου διαβροχής.
- Έκπλυση λειασμένων επιφανειών σε τρεχούμενο νερό, ακολούθως με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια με αιθανόλη υψηλής καθαρότητας
- Εμβάπτιση στίλβωμένων τομών σε δοχείο με αιθανόλη υψηλής καθαρότητας εντός λουτρού υπερήχων για την μηχανική απομάκρυνση των υπολειμμάτων λείανσης για λίγα λεπτά.
- Στέγνωμα των δειγμάτων σε ρεύμα αέρα και φύλαξη σε ξηραντήρα έως την ηλεκτροχημική μέτρηση, τη χρήση σε κάποιο πείραμα ή τη στίλβωση

Στίλβωση

- Στίλβωση λειασμένων δοκιμίων υπό χαμηλή ταχύτητα σε περιστρεφόμενο τριβείο με ειδικά υφάσματα, ταυτόχρονη διαβροχή από αλκοολικό λιπαντικό διάλυμα και με χρήση παστών διαμαντιού. Διαδικασία τριών σταδίων, όπου χρησιμοποιούνται διαδοχικά κατάλληλα υφάσματα εμποτισμένα με κολλοειδή διασπορά πάστας μειούμενης κοκκομετρίας.
- Εμβάπτιση στίλβωμένων τομών σε δοχείο με αιθανόλη υψηλής καθαρότητας εντός λουτρού υπερήχων για την μηχανική απομάκρυνση των υπολειμμάτων στίλβωτικών υλικών για λίγα λεπτά και απόρριψη της χρησιμοποιημένης αιθανόλης. Επανάληψη του συγκεκριμένου βήματος με προσθήκη καθαρής αιθανόλης στο δοχείο έως ότου σταματήσει να παρουσιάζεται θολερότα στο υγρό.
- Στέγνωμα σε ρεύμα αέρα και φύλαξη σε ξηραντήρα έως την μεταλλογραφική εξέταση. Σε κάθε περίπτωση, η προετοιμασία των δειγμάτων πραγματοποιούνταν λίγες ώρες πριν τη χημική προσβολή και την μελέτη της μικροδομής στίλβωμένης επιφάνειας, ώστε να αποφευχθεί η παραμικρή οξείδωση και η επιφάνεια να παραμείνει χημικά ενεργή. Η μεταλλογραφική εξέταση πραγματοποιούνταν αμέσως μετά τη χημική προσβολή με κατάλληλο αντιδραστήριο



Εικόνα 10: Ηλεκτρικό περιστρεφόμενο τριβείο για λείανση και στίλβωση

Τα αναλώσιμα που χρησιμοποιήθηκαν για τις παραπάνω κατεργασίες είναι:

- Καλούπια εγκιβωτισμού από Teflon
- Σετ ψυχρού εγκιβωτισμού EpoxyFix Kit (Struers)
- Γυαλόχαρτα SiC κοκκομετρίας 400, 500, 800, 1000, 1500, 2000 για λείανση
- Υφάσματα στίλβωσης DP-Dac και DP-Nap (Struers)
- Αλκοολικό λιπαντικό διάλυμα στίλβωσης DP-Lubricant Blue (Struers)
- Πάστες διαμαντιού με κοκκομετρίες 3 μm , 1 μm και 0.25 μm

2.3.5 Χημική προσβολή για μεταλλογραφικές παρατηρήσεις - Τεχνικές & Αντιδραστήρια

Τεχνικές Προσβολής για Μεταλλογραφία

Ένα τυπικό αντιδραστήριο χημικής προσβολής περιέχει ένα ισχυρό οξύ (ή μια ισχυρή βάση) και μία αναγωγική (ή οξειδωτική) ουσία, διαλυμένα σε νερό ή αλκοόλη [7]. Εφαρμόζεται σε τέλεια ανακλαστική επιφάνεια μετά από κατεργασία λείανσης και στίλβωσης.

Η χημική προσβολή (chemical etching) αποτελεί μία μέθοδο ελεγχόμενης οξείδωσης, κατά την οποία δημιουργείται ένα επιφανειακό ανάγλυφο από τοπικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές προωθούνται από την ύπαρξη τοπικών γαλβανικών στοιχείων (σημεία με διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό) στις μεταλλικές επιφάνειες. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανοδικών και καθοδικών περιοχών παρατηρείται τόσο μεταξύ των περατωτικών ορίων κόκκων και του εσωτερικού τους, όσο και μεταξύ διαφορετικών φάσεων ενός κράματος ή μεταξύ μεταλλικής μήτρας και εγκλεισμάτων/ ακαθαρσιών. Ακόμη διαφορές δυναμικού παρατηρούνται εντός της ίδιας φάσης εάν υπάρχουν βαθμίδες συγκέντρωσης (μικροδιαφορισμός). Κατά κανόνα, προσβάλλονται εντονότερα οι ανοδικές περιοχές. Η τοπική διάλυση ορισμένων στοιχείων της μικροδομής των μετάλλων ή κραμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τραχύτητας είτε την απόθεση κάποιου πολύ λεπτού φιλμ οξείδωσης.

Η χρωματική προσβολή (color etching ή tint etching) παράγει μία επιπρόσθετη οπτική αντίθεση, μέσω της απόθεσης φιλμ παρεμβολής (οξειδίου, θειούχου ή χρωμικής ένωσης, στοιχειακού Se ή κάποιου συμπλόκου Mo) πάχους 0.04-0.5μm. Οι διαφορετικοί χρωματισμοί που παράγονται τοπικά, ελέγχονται από το πάχος του φιλμ οξείδωσης στις εν λόγω περιοχές. Η χρωματική αλληλουχία που συνοδεύει την αύξηση πάχους του φιλμ είναι κίτρινο, κόκκινο, ιώδες, μπλε, πράσινο. Στα ανοδικά συστήματα – που είναι η πιο συνηθισμένη περίπτωση- η απόθεση φιλμ γίνεται μόνο στην ανοδική φάση [56]. Η διαβάθμιση του πάχους του φιλμ οξείδωσης και του ανάγλυφου μεταβάλλουν την ανακλαστικότητα της προσβεβλημένης επιφάνειας και παράγουν οπτική αντίθεση. Κατ' αυτό τον τρόπο αναδεικνύονται περαιτέρω οι κρυσταλλικές φάσεις, ο προσανατολισμός των κόκκων, οι διδυμίες και οι λοιπές κρυσταλλικές ατέλειες [7, 56, 57, 58]. Ειδικά τα αντιδραστήρια χρωματικής προσβολής που περιέχουν $K_2S_2O_5$ ή $Na_2S_2O_5$ παράγουν φιλμ θειούχου μετάλλου. Τα μεταλλοκατιόντα προέρχονται από τη διάλυση του δείγματος και τα ανιόντα S από τη χημική διάσπαση του αντιδραστηρίου.

Αναλόγως με τη σύσταση και την κατεργασία του του υπό εξέταση μετάλλου ενδείκνυνται διαφορετικοί τύποι αντιδραστηρίων και διαφορετικοί χρόνοι προσβολής [56, 58-60].

Αντιδραστήρια για προσβολή χαλκού και κραμάτων του

Η χημική προσβολή με $FeCl_3$ έχει γενική εφαρμογή σε πολλούς τύπους κραμάτων, μεταξύ αυτών του χαλκού και όλων των κραμάτων του. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με τη μορφή υδατικού είτε αλκοολικού διαλύματος σε ένα εύρος περιεκτικότητας αναλόγως με το μεταλλικό υπόστρωμα [59-61]. Η προσβολή με αλκοολικό διάλυμα είναι πιο αργή και συνεπ'ως καλύτερα ελεγχόμενη.

Ειδικά στην περίπτωση του χαλκού και των κραμάτων -διάφοροι τύποι ορείχαλκων και μπρούντζων- η χρωματική χημική προσβολή έχει πολύ μεγάλο πεδίο εφαρμογής. Τα αντιδραστήρια τύπου Klemm (συνταγές I έως III) είναι από τα πιο διαδεδομένα και αποτελεσματικά για αυτές τις οικογένειες μετάλλων και όχι υψηλής τοξικότητας συγκριτικά με άλλα αντιδραστήρια (π.χ. αντιδραστήριο Beraha). Το αντιδραστήριο Klemm II προτείνεται κυρίως για α-ορείχαλκους, ενώ το Klemm III θεωρείται καταλληλότερο για μπρούντζους [7, 56]. Οι συγκεκριμένες συνταγές και οι βέλτιστοι χρόνοι εφαρμογής τους έχουν μελετηθεί εκτενώς σε βιομηχανικά κράματα. Ωστόσο, στην περίπτωση των χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων, οι αναφερόμενοι χρόνοι στη βιβλιογραφία δεν θα πρέπει να θεωρηθούν δεδομένοι και απαιτούνται αρκετές δοκιμές και προσαρμογές των τεχνικών ανά περίπτωση [7]. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που το κορεσμένο διάλυμα $Na_2S_2O_5$ μπορεί να φυλαχθεί για διάστημα αρκετών ημερών, η ανάμιξη των συστατικών πρέπει να γίνει λίγο πριν την

εφαρμογή ώστε οι μεταλλογραφίες να γίνονται με φρέσκα διαλύματα που εξασφαλίζουν ελεγχόμενο αποτέλεσμα και συγκρίσιμα αποτελέσματα μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων [56, 57].

Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται όλα τα αντιδραστήρια που παρασκευάστηκαν και δοκιμάστηκαν, προκειμένου να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες χημικής προσβολής των αρχαιολογικών δειγμάτων και των δοκιμίων (βλέπε Κεφάλαια 3 και 4 αντιστοίχως). Ο σωστός τρόπος εφαρμογής τους είναι η ομοίμορφη εμβάπτιση της επιφάνειας. Οι γενικές κατευθύνσεις για την κατάλληλη προετοιμασία των επιφανειών, την επιλογή των αντιδραστηρίων και τον πειραματισμό με διάφορες μεταλλογραφικές τεχνικές χημικής και χρωματικής προσβολής βασίστηκαν στη γενική επιστημονική και τεχνική βιβλιογραφία για τα βιομηχανικά κράματα [56-60,]. Ειδικές επισημάνσεις και φωτογραφικό υλικό μεταλλογραφιών αρχαίων κραμάτων χαλκού προς σύγκριση αντλήθηκε από τα ειδικά εγχειρίδια [6, 7] και από τη διεθνή βιβλιογραφία της αρχαιομεταλλουργίας.

Διαδικασία χημικής προσβολής

Μετά την εμβάπτιση στο χημικό διάλυμα για τον ενδεδειγμένο χρόνο, το δοκίμιο ξεπλένεται με άφθονο ζεστό νερό -το οποίο έχει προετοιμαστεί από πριν- και στη συνέχεια εκπλένεται με καθαρή αιθανόλη και στεγνώνεται προσεκτικά σε ρεύμα αέρα, χωρίς η προσβεβλημένη επιφάνεια να έρθει σε επαφή με οποιοδήποτε υλικό ή τα δάχτυλα των χεριών [56].

Πίνακας 2: Σύσταση των αντιδραστηρίων χημικής και χρωματικής προσβολής που χρησιμοποιήθηκαν για τις μεταλλογραφίες των χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς και των μεταλλικών πυρήνων αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων.

Υδατικό δ/μα FeCl ₃	Αλκοολικό δ/μα FeCl ₃	Klemm's II	Klemm's III	Δ/μα Klemm (παραλλαγμένη συνταγή)
50 mL αιθανόλη, 12.5 mL HCl, 3 g FeCl ₃	50 mL αιθανόλη, 5 mL HCl, 1g FeCl ₃	50 mL κορεσμένο δ/μα Na ₂ S ₂ O ₅ , 5 g K ₂ S ₂ O ₅	5 mL κορεσμένο δ/μα Na ₂ S ₂ O ₅ , 45 mL H ₂ O 20 g K ₂ S ₂ O ₅	50 mL κορεσμένο δ/μα Na ₂ S ₂ O ₅ , 20 g K ₂ S ₂ O ₅

2.3.6 Σχεδιασμός - Κατασκευή Ηλεκτροδίων Εργασίας & Ηλεκτροχημικού Κελιού

Η διαδικασία κατασκευής σειρών επαναχρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων εργασίας για τους τρεις τύπους αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu περιλάμβανε τα ακόλουθα βήματα:

- 1) Κόπηκαν σε κατάλληλο ύψος μεταλλικές βάσεις (χαλύβδινες ή ορειχάλκινες) κυλινδρικού σχήματος στις οποίες είχαν κατασκευαστεί οπές κατάλληλης διαμέτρου και είχε κατασκευαστεί σπείρωμα, ώστε να μπορεί να βιδωθεί μεταλλική ράβδος σε σχήμα Γ που θα συγκρατεί το ηλεκτρόδιο εργασίας. Στην Εικ. 11 (α) φαίνεται η πίσω πλευρά. Η διάμετρος της βάσης ήταν ίση ή ελάχιστα μικρότερη από τα δοκίμια των τριών κραμάτων χαλκού.
- 2) Η προετοιμασία για την κατασκευή κάθε ηλεκτροδίου είχε ως πρώτο βήμα την προεργασία για τη συγκόλληση ενός δοκιμίου (που είχε κοπεί από χυτή ράβδο) με μία βάση. Η κάθε βάση τοποθετούνταν επάνω σε θερμαντικό στοιχείο για να προθερμανθεί στη μέγιστη θερμοκρασία και παράλληλα κοβόταν με ψαλίδι μετάλλων καλά, το οποίο διαμορφωνόταν σε σχήμα σπείρας (διαμέτρου λίγο μικρότερης από τη διάμετρο τη χαλύβδινης βάσης). Η σπείρα από καλά, στη συνέχεια μορφοποιούνταν σε επίπεδο σχήμα με χρήση σφυριού (Εικ.11(β), (γ)).
- 3) Το μορφοποιημένο καλά τοποθετούνταν με λαβίδα στην καυτή επιφάνεια της βάσης (Εικ. 11 (δ)).

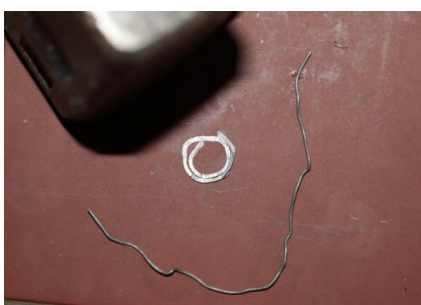
- 4) Εντός λίγων δευτερολέπτων, μόλις ξεκινούσε η τήξη του συγκολλητικού υλικού, τοποθετούνταν με λαβίδα το δοκίμιο και αν χρειαζόταν ωθούνταν ελαφρώς προς πιο σωστή συμμετρική θέση. Με εφαρμογή κάθετης πίεσης για λίγα δευτερόλεπτα τα δύο συγκολλημένα μέρη (Εικ.11(ε)- (ζ)).
- 5) Απομάκρυνση με πυρολαβίδα του ηλεκτροδίου από το θερμαντικό στοιχείο για να ψυχθεί με φυσικό τρόπο (Εικ. 11(η)).
- 6) Προετοιμασία για εγκιβωτισμό των ηλεκτροδίων σε εποξειδική ρητίνη για την κατασκευή μονωτικού περιβλήματος που θα αφήνει εκτεθειμένη μόνο την μπροστινή επιφάνεια του δοκιμίου. Χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά καλούπια, η διάμετρος των οποίων ήταν λίγα χιλιοστά μεγαλύτερη από τη διάμετρο των ηλεκτροδίων. Εφαρμογή βαζελίνης στον πυθμένα και στα πλευρικά κυλινδρικά τοιχώματα των καλουπιών, αλλά και στις επιφάνειες συναρμογής των δύο τμημάτων τους. Τοποθέτηση των ηλεκτροδίων στο κέντρο του καλουπιού με την μπροστινή όψη να εδράζεται στον πυθμένα βίδωμα στην οπή των ηλεκτροδίων κοντών βοηθητικών μεταλλικών ράβδων με αντίστοιχο σπείρωμα (μονωμένων με ταινία Teflon). Με αυτό τον τρόπο εμποδίζεται η ροή πολυμερούς στην οπή και εξασφαλίζεται η στεγανότητα και η εύκολη αφαίρεση των βοηθητικών στοιχείων.
- 7) Παρασκευή μίγματος διάφανης ρητίνης και σκληρυντή σύμφωνα με τις προβλεπόμενες αναλογίες του κατασκευαστή και ανάμιξη. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα ψυχρού εγκιβωτισμού της εταιρείας Struers.
- 8) Πλήρωση των καλουπιών με την απαιτούμενη ποσότητα πολυμερούς, ώστε να καλύπτεται πλήρως η πίσω όψη της μεταλλικής βάσης.
- 9) Παραμονή των ηλεκτροδίων για 24 ώρες στα καλούπια για την πλήρη σκλήρυνση της ρητίνης.
- 10) Αποσυναρμολόγηση καλουπιών και καθαρισμός ηλεκτροδίων. Στεγνό σκούπισμα, αλκαλικός καθαρισμός, έκπλυση με απιονισμένο νερό και στέγνωμα.



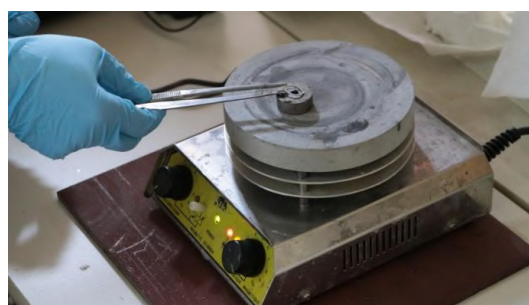
(α)



(β)



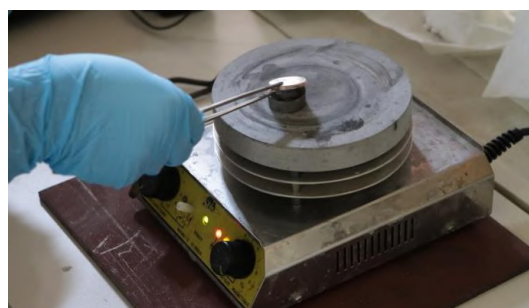
(γ)



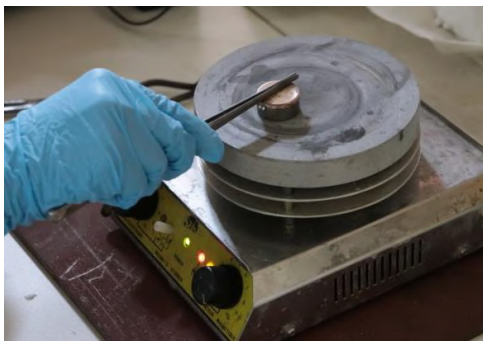
(δ)



(ε)



(στ)



(ζ)



(η)

Εικόνα 11: Πρώτη φάση κατασκευής ηλεκτροδίων εργασίας (Βήματα 1 έως 5) - Στιγμιότυπα από την διαδικασία συγκόλλησης των κραμάτων αναφοράς σε μεταλλική βάση με σπείρωμα

Στην Εικόνα 12 φαίνονται οι διάφορες όψεις ενός τυπικού ηλεκτροδίου εργασίας στην τελική του μορφή αλλά και ο τρόπος συνδεσμολογίας του στο ηλεκτροχημικό κελί.

Ηλεκτροχημική Διάταξη

Όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην ηλεκτροχημική διάταξη που περιλάμβανε ένα ηλεκτροχημικό κελί σε σύνδεση με ποτενσιοστάτη και ηλεκτρονικό υπολογιστή (Εικόνα 13). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα CMS100 της εταιρίας GAMRY, το οποίο αποτελεί από τον ποτενσιοστάτη (μία κάρτα μέσα στον ηλεκτρονικό υπολογιστή) και ενιαίο πακέτο λογισμικού μέσω του οποίου γίνεται ο σχεδιασμός, ο έλεγχος, η καταγραφή και η επεξεργασία των μετρήσεων. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ηλεκτροχημικά κελιά τριών ηλεκτροδίων όγκων 500 mL και 2 L (Εικ. 14(α) και 14(β)), τα οποία σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν ειδικά για τις ανάγκες των συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών πειραμάτων. Και στα δύο κατασκευάστηκε καπάκι plexiglass με συγκεκριμένες θέσεις για τα ηλεκτρόδια. Ειδικά στο κελί 2 L, δημιουργήθηκε εσοχή για την τοποθέτηση Luggin capillary.



(α)



(β)



(γ)



(δ)

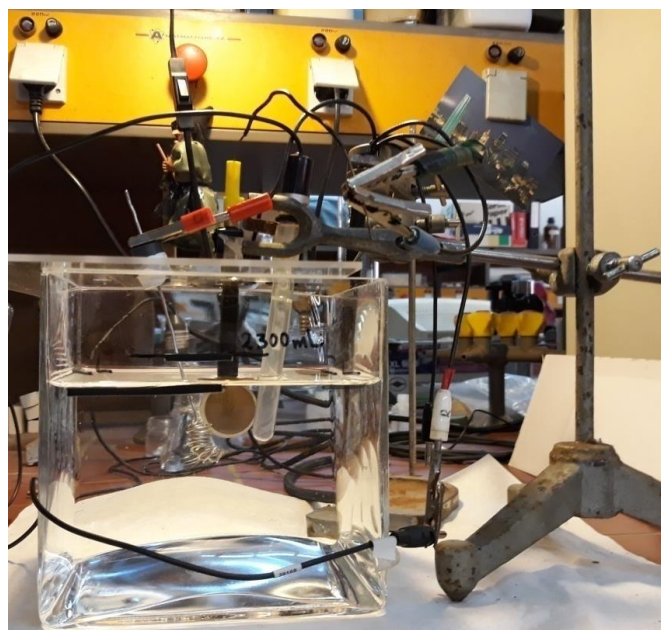
Εικόνα 12: Η γεωμετρία και τα βασικά χαρακτηριστικά ενός τυπικού ηλεκτροδίου εργασίας: (α) πλάγια όψη, (β) πίσω όψη, (γ) μπροστινή όψη και (δ) ο τρόπος σύνδεσης με την κάθετη ράβδο στήριξης.



Εικόνα 13: Τα βασικά μέρη του ηλεκτροχημικού συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα του Κεφαλαίου 5.



(α)



(β)

Εικόνα 14: Τα ηλεκτροχημικά κελιά χωρητικότητας (α) 500 mL και (β) 2 L που σχεδιαστηκαν για τις ανάγκες των διαφόρων ειδών ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Αν και δεν χρησιμοποιήθηκε πρότυπο ηλεκτροχημικό κελί - αυτό που απεικονίζεται στο Σχήμα 1-, ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις τηρήθηκαν ορισμένες βασικές προδιαγραφές για να εξασφαλίζονται σταθερές πειραματικές συνθήκες και επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Κατά τον σχεδιασμό του ηλεκτροχημικού κελιού, έγιναν κατάλληλες προσαρμογές εξαιτίας της ασυνήθιστα μεγάλης επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας που επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί. Η επιλογή της κατασκευής μεγάλων ηλεκτροδίων εργασίας χρησιμοποιώντας ολόκληρα κυλινδρικά δοκίμια, αλλά και της έκθεσης ολόκληρης της μίας κυκλικής

επιφάνειάς τους στον ηλεκτρολύτη (και όχι τμήμα αυτών) βασίστηκε στην απόφαση να διερευνηθεί η επίδραση της μικροδομής των χυτών κραμάτων στην ηλεκτροχημική προσβολή. Με το τρόπο αυτό θα μπορούσαν να αναδειχθούν επαρκώς οι διαφοροποιήσεις στις διάφορες ζώνες των χυτών λόγω του μακροδιαφορισμού αλλά και του μέσου μεγέθους κόκκων που χαρακτηρίζει καθεμία από αυτές.

Οι ποτενσιοδυναμικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις και ο προσδιορισμός θεμελιωδών ηλεκτροχημικών παραμέτρων με γραφικές και υπολογιστικές μεθόδους βασίστηκαν στις αρχές υγρής ηλεκτροχημείας και σε πρότυπες μεθόδους. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα διεθνή πρότυπα αναφοράς για την προετοιμασία των επιφανειών, το σχεδιασμό των ηλεκτροχημικών διατάξεων, την εκτέλεση των μετρήσεων και την παρουσίαση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων [62-68].

Ειδικότερα, για την εκτέλεση των δοκιμών Tafel, των μετρήσεων γραμμικής ανοδικής και κυκλικής πόλωσης και ποτενσιοστατικής φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης χρησιμοποιήθηκαν το manual του πακέτου λογισμικού CMS100 του ηλεκτροχημικού συστήματος αλλά και πλήθος τεχνικών οδηγιών (Application Notes) [48, 49, 51, 69-72].

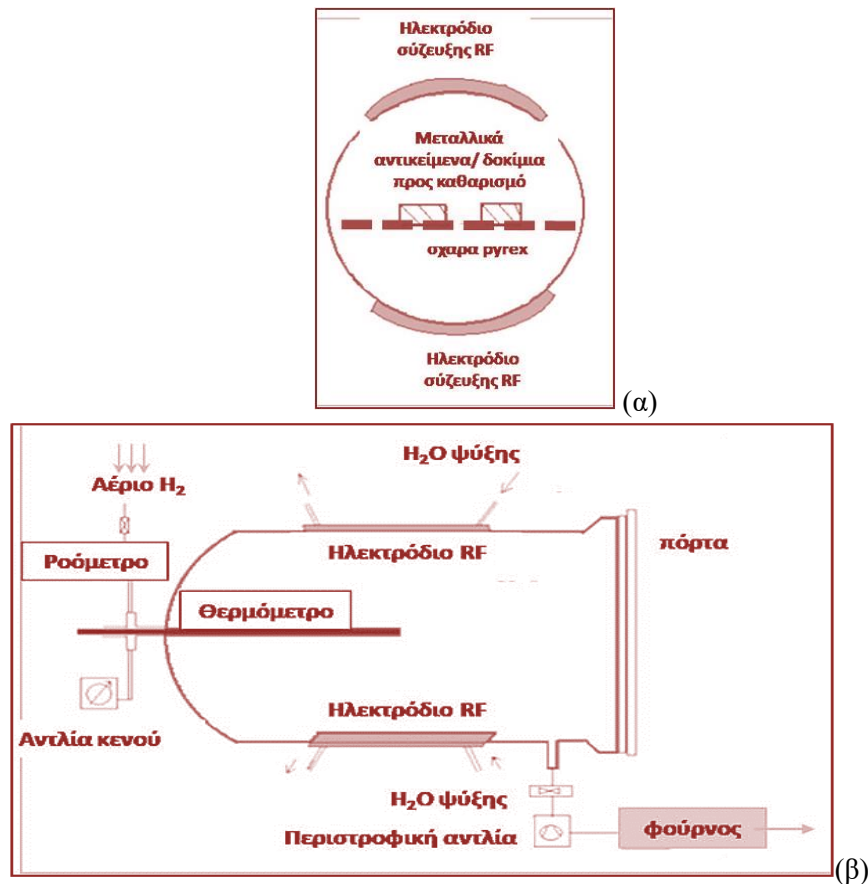
Οι πειραματικές παράμετροι που εφαρμόστηκαν στην εκάστοτε σειρά πειραμάτων περιγράφονται αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος του Κεφαλαίου 5.

2.3.7 Εργαστηριακές πειραματικές διατάξεις για εφαρμογές καθαρισμού/συντήρησης μετάλλων

❖ Αντιδραστήρας παραγωγής πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (H₂) (Εργ.Φυσικής Πλάσματος/ Τομέας Νανοτεχνολογίας -ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)

Η συσκευή παραγωγής πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές, είναι μία εκ των δύο συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν για την ερευνητική δουλειά της Δρ. Ε. Κοτζαμανίδη (1999) και της Δρ. Κ. Σαμαρά (2007) [73, 74]. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα εκκένωσης αίγλης ραδιοσυχνότητας, που έχει σχεδιαστεί με βάση το πρωτότυπο του Verpek. Η διάταξη αποτελείται από τα εξής συστήματα [73]:

- Περιστροφική αντλία κενού (Alcatel 2063) που απαερώνει το θάλαμο πριν την ενεργοποίηση της συσκευής (κενό της τάξης των 10^{-2} Torr).
- Το σύστημα παροχής αερίου που περιλαμβάνει φιάλη υδρογόνου (H₂ καθαρότητας 95%), μειωτήρα πίεσης, αγωγό διαμέτρου 7 mm και ροόμετρο φυσαλίδας που εξασφαλίζει εύρος παροχής 0 - 19 L/h.
- Θάλαμος κενού κατασκευασμένος από πυρίμαχο γυαλί (pyrex) με γεωμετρία κώδωνα (συμμετρία οριζόντιου κυλίνδρου) - μήκους 46 cm, εσωτερικής διαμέτρου 40 cm και πάχους τοιχωμάτων 1.5 cm- με πόρτα από ανοξείδωτο χάλυβα.
- Ηλεκτρόδια από ορθογώνια ελάσματα χαλκού διαστάσεων 30×32 cm, τοποθετημένα εξωτερικά στα πλευρικά τοιχώματα ακολουθώντας την καμπυλότητα του θαλάμου. Τα ηλεκτρόδια είναι συζευγμένα μέσω προσαρμογέα σύνθετης αντίστασης με γεννήτρια ραδιοσυχνότητας, συχνότητας 27.12 MHz, ισχύος 0 έως 2.8 kW (Sairem, GHP 28KE). Η ψύξη των ηλεκτροδίων, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της γεννήτριας, γίνεται με κλειστό κύκλωμα νερού (χάλκيني σωλήνες σε επαφή με την εξωτερική επιφάνεια των ηλεκτροδίων).
- Έλεγχος θερμοκρασίας μέσω θερμοζεύγους, τοποθετημένου κατά μήκος του άξονα της εκκένωσης μέσα σε θήκη από πυρίμαχο γυαλί και έλεγχος πίεσης με μανόμετρο χωρητικότητας.
- Αεροσυμπιεστής που τροφοδοτεί (αραιώνει) με ατμοσφαιρικό αέρα το ρεύμα αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα και σύνδεση με φούρνο για την οξείδωση των εκρηκτικών αερίων στο ρεύμα εξόδου) λειτουργία στους 650° C).
- Κλωβός Faraday εντός του οποίου είναι τοποθετημένος ο αντιδραστήρας, για να εμποδίζεται η διαφυγή ιοντιζουσών ακτινοβολιών.
- Ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου και ασφαλείας συνδεδεμένη με ενδείξεις για τη λειτουργία της αντλίας, του κενού, του συστήματος ψύξης και του φούρνου



Σχήμα 5: (α) Ο εσωτερικός χώρος του αντιδραστήρα (η τοποθέτηση των δειγμάτων προς καθαρισμό γίνεται πάνω σε πυρίμαχη σχάρα), (β) Τα συστήματα που περιλαμβάνει η διάταξη του πλάσματος εκκένωσης αίγλης ραδιοσυχνότητας- διάγραμμα ροής. (Γραφική απεικόνιση βασισμένη σε σχήμα του Κ. Ξαπλαντέρη [75])

Τα βασικά χαρακτηριστικά της διάταξης απεικονίζονται στο Σχήμα 5 και την Εικόνα 15. Η λειτουργία της διάταξης έχει περιγραφεί αναλυτικά στις διδακτορικές διατριβές των δυο ερευνητριών [73, 74]. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της διατριβής σχεδιάστηκαν, εκτελέστηκαν και αξιολογήθηκαν σε συνεργασία με τη Δρ. Ελένη Φιλιππάκη στο Εργ. Φυσικής Πλάσματος κατά την περίοδο 2010-2012, υπό την επίβλεψη του Ερευνητή Δρ. Ιωάννη Μπασιάκου.

❖ **Διάταξη παλμικού Nd:YAG λέιζερ(nanosecond pulse), ενεργόμετρο & παλμογράφος (Εργ. Οπτοηλεκτρονικής, Λέιζερ και Εφαρμογών τους/Τομέας Φυσικής - ΣΕΜΦΕ)**

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των στρωμάτων διάβρωσης από τις μεταλλικές επιφάνειες (ablation system) είναι ένα παλμικό laser Nd:YAG τύπου Q-switched της εταιρίας Litron (μοντέλο LPU250). Η πειραματική διάταξη, που φαίνεται στις Εικόνες 16 και 17(α), περιλαμβάνει τα εξής μέρη:

- την κεφαλή του laser, που περιέχει τη ράβδο εκπομπής και τις λυχνίες (flash lamps).
- τη μονάδα τροφοδοσίας μέσω της οποίας τροφοδοτείται η κεφαλή, ο ελεγκτής θερμοκρασίας και η κονσόλα ελέγχου και ρυθμίζονται όλες οι βασικές λειτουργίες της διάταξης, εντός της οποίας βρίσκεται και το σύστημα ψύξης.
- τον ελεγκτή θερμοκρασίας που διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία των κρυστάλλων στην κεφαλή laser.
- τη φορητή κονσόλα ελέγχου μέσω της οποίας ανοίγει και κλείνει το laser, ελέγχεται η αντλία ψύξης και ρυθμίζεται η λειτουργία των λυχνιών στην κεφαλή του laser μέσω επιβολής τάσης λειτουργίας και συχνότητας λειτουργίας (repetition rate).

Επιπρόσθετα στοιχεία της διάταξης που είναι απαραίτητα για τα πειράματα καθαρισμού μεταλλικών αντικειμένων είναι:

- οπτικά μέρη (φακοί εστίασης)
- μεταλλικοί κινητοί στατήρες για την τοποθέτηση του δείγματος-στόχου που παρέχουν τη δυνατότητα χειροκίνητης μετακίνησης του δείγματος και μεταβολής του spot size της δέσμης (απεστίαση) καθώς και τηλεχειριζόμενη από υπολογιστή βάση μετακίνησης δείγματος στους άξονες x-y που παρέχει τη δυνατότητα συνεχόμενης ακτινοβολίας ολόκληρων περιοχών του δείγματος με ακρίβεια έως και 0.1 mm.

Βάσει προδιαγραφών του συστήματος, το μήκος κύματος της δέσμης είναι 1064 nm (1^η αρμονική) και η διάρκεια του παλμού 6 ns. Με χρήση κατάλληλων κρυστάλλων και ειδικών οπτικών διατάξεων μπορούν να παραχθούν και άλλες αρμονικές με μήκη κύματος 532, 355, 266 και 213 nm.

Η ένταση της δέσμης ρυθμίζεται από μία απομακρυσμένη κονσόλα ελέγχου (remote control panel), μέσω επιβολής μίας τιμής τάσης σε ένα εύρος από 400 έως 1000V και της συχνότητας λειτουργίας που κυμαίνεται μεταξύ 1 και 10 Hz.

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι του παλμού (διάρκεια και αποδιδόμενη ενέργεια) μετρούνται με τη βοήθεια ενεργόμετρου, συνδεδεμένου με ψηφιακό παλμογράφο. Η δέσμη laser προσπίπτει στον πυροηλεκτρικό κρύσταλλο του ενεργόμετρου και η αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλείται από την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προκαλεί μεταβολή της ηλεκτρικής πόλωσης. Η ηλεκτρική πόλωση μετράται ως διαφορά τάσης μεταξύ δύο ηλεκτροδίων στα άκρα του κρυστάλλου. Η τάση αυτή μεταφέρεται μέσω καλωδίου στον παλμογράφο (Εικόνα 17(β)).

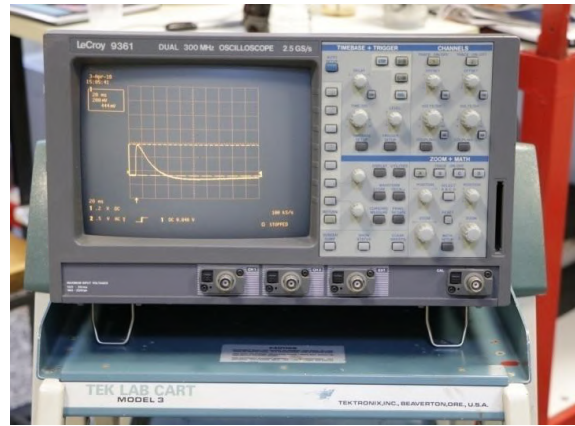


Εικόνα 16: Η πειραματική διάταξη του παλμικού Nd:YAG laser (πηγή ακτινοβολίας, ηλεκτρικά, μηχανικά και οπτικά συστήματα) που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές καθαρισμού.

Με βάση τις προδιαγραφές του εκάστοτε ενεργόμετρου (π.χ.V/J: 1Megohm) γίνεται η μετατροπή της τάσης σε ενέργεια και υπολογίζεται η ενέργεια του παλμού. Σε περίπτωση παλαιότητας ή πτώσης της απόδοσης του ενεργόμετρου βαθμονομείται εκ νέου επαναλαμβάνοντας μία μέτρηση και με ένα αξιόπιστο όργανο. Από τις μετρήσεις των δύο, προκύπτει ένας συντελεστής διόρθωσης, με τον οποίο πολλαπλασιάζονται όλες οι ενδείξεις που λαμβάνονται με το παλαιότερο ενεργόμετρο. Είναι απαραίτητο να οριστεί το μήκος κύματος της δέσμης, ώστε να γίνει σωστά η μετατροπή του σήματος.



(α)



(β)

Εικόνα 17: (α) Η φορητή κονσόλα και η μονάδα που περιέχει τα συστήματα ρύθμισης, ασφάλειας και ψύξης των λυχνιών της κεφαλής laser και (β) ο παλμογράφος

Το εμβαδό της δέσμης (spot size) ρυθμίζεται με τη χρήση οπτικών διατάξεων που περιλαμβάνουν φορητά στηρίγματα με φακούς. Για να προσδιοριστεί με ακρίβεια το εκάστοτε μέγεθος δέσμης που προκύπτει από την τροποποίηση της οπτικής διάταξης, ακτινοβολείται φωτογραφικό χαρτί και η διάμετρος του αποτυπώματος μετράται με χρήση μικροσκοπίου μέσω κατάλληλης κλίμακας. Στη συνέχεια υπολογίζεται το εμβαδό της δέσμης (spot size). Με γνωστές τις τιμές της ενέργειας κάθε παλμού και το spot size μπορεί να υπολογιστεί η πυκνότητα ενέργειας κατά την επεξεργασία/ καθαρισμό των επιφανειών. Σε περιπτώσεις εφαρμογής πολλαπλών παλμών στην ίδια περιοχή, η ολική πυκνότητα ενέργεια που έχει δεχθεί το υλικό προκύπτει πολλαπλασιάζοντας την πυκνότητα ενέργειας του παλμού με τον αριθμό των παλμών.

Τα πειράματα που συμπεριλήφθηκαν στην παρούσα διατριβή διεξήχθησαν στο Εργ. Οπτοηλεκτρονικής, Λέιζερ και Εφαρμογών τους (ΣΕΜΦΕ) υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ιωάννη Σεραφτινίδη με τη συμβολή της ερευνητικής του ομάδας:

- Κατά την περίοδο 2010-2011 οι δοκιμές καθαρισμού σχεδιάστηκαν, εκτελέστηκαν, αξιολογήθηκαν και δημοσιεύτηκαν σε συνεργασία με τη Δρ. Ελένη Δρακάκη.
- Οι πρόσθετες πιλοτικές δοκιμές της περιόδου 2017-2018 πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με την Δρ. Δόμνα Κοτσυφάκη και τον ΥΔ Ιωάννη Τσιλίκα.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε η 1^η αρμονική με μήκος κύματος 1064 nm σε συχνότητα 1 Hz. Για την διόρθωση της γεωμετρίας του αποτυπώματος της δέσμης χρησιμοποιήθηκε ειδικό διάφραγμα και για την εστίαση της διερχόμενης δέσμης χρησιμοποιήθηκε εστιακός φακός με f : 20 mm. Σε κάθε καθαριζόμενο δοκίμιο, τα σημεία-στόχοι ή οι περιοχές-στόχοι ήταν πολλαπλά ώστε να δοκιμάζεται πλήθος διαφορετικών συνθηκών ακτινοβολίας και να αξιολογηθούν συγκριτικά τα αντίστοιχα αποτελέσματα

Οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες (εφαρμοζόμενες τιμές πυκνότητας ενέργειας, εμβαδό δέσμης και αριθμός παλμών σε στεγνή είτε διαβρεγμένη επιφάνεια) που χρησιμοποιήθηκαν στους διάφορους κύκλους δοκιμών περιγράφονται στο πειραματικό μέρος του Κεφαλαίου 7.

Βιβλιογραφία

[1] A. Doménech-Carbó, Identification of species by electrochemical methods, In: A. Doménech-Carbó, M.T. Doménech-Carbó, V. Costa (eds.), Electrochemical methods in archaeometry, conservation and restoration, Springer, Berlin (2008)

- [2] M. R. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Series: Scientific Tools for Conservation, The Getty Conservation Institute, 1999, Los Angeles, pp. 16-42, 52-58, 82-128
- [3] A. Hein, C. Degryny, The application of non-destructive technologies for the damage assessment of metal objects, In: V. Argyropoulos (ed.), *Metals and Museums in the Mediterranean- Protecting, Preserving and Interpreting*, 2008, TEI of Athens, ISBN:978-960-87753-8-1, pp.125-140.
- [4] T. Douglas Price, James H. Burton, *An Introduction to Archaeological Chemistry*, Springer, New York Dordrecht Heidelberg London, 2011, ISBN: 978-1-4419-6375-8, pp. 75-76, 117-119.
- state chemistry, *Angewandte Chemie*, 31(12), DOI:10.1002/anie.199215571, pp. 1557-1570.
- [5] G. D. Smith, R. J. H. Clark (2004), Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science*, 31, DOI: 10.1016/j.jas.2004.02.2008, pp.1137-1160
- [6] D. A. Scott, *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*, 1991, The Getty Conservation Institute and The J. Paul Getty Museum in association with Archetype Books, ISBN 0-89236-195-6, pp.49-50
- [7] D.A. Scott, R. Schwab, *Metallography in archaeology and art*, Springer Nature, 2019, Cham, Switzerland, ISBN 978-3-030-11265-3, DOI: 10.1007/978-3-030-11265-3, pp. 19-64.
- [8] D.A. Scott, The use of metallographic and metallurgical investigation methods, In: P.Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens (eds.), ISBN: 978-1-78242-154-2, EFC Publications, No. 65, Woodhead Publishing Limited, 2013, *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, pp.82-99.
- [9] C. Bottaini, J. Mirão, M. Figueredo, A. Candeias, A. Brunetti, N. Schiavon (2015), Energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy/Monte Carlo simulation approach for the non-destructive analysis of corrosion patina-bearing alloys in archaeological bronzes: The case of the bowl from the Fareleira 3 site (Vidigueira, South Portugal), *Spectrochimica Acta Part B*, 103-105, pp. 9-13, DOI: 0.1016/j.sab.2014.10.015
- [10] S. Ridolfi (2012), *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the analyses of Cultural Heritage*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 37, 012001, DOI: 10.1088/1757-899X/37/1/012001
- [11] https://www.mdpi.com/journal/applsci/special_issues/Cultural_Heritage_Materials_Characterisation
- [12] N. Salvadó, S. Butí, M. J. Tobim, E. Pantos, A. J. N. W. Prag, T. Pradell (2005), Advantages of the use of SR-FT-IR microspectroscopy: Application to Cultural Heritage, *Analytical Chemistry*, 77(1), DOI: 10.1021/ac050126k, pp.3444-3451
- [13] A. K. Cheetham, A. P. Wilkinson (1992), *Synchrotron X-ray and neutron diffraction studies in solid-*
- [14] J. Li, P. Guériau, M. Bellato, A. King, L. Robbiola, M. Thoury, M. Baillon, C. Fossé, S. X. Cohen, C. Moulhérat, A. Thomas, P. Galtier, L. Bertrand (2019), Synchrotron- based phase mapping in corroded metals: Insights from early copper-base artifacts, *Analytical Chemistry*, 91, DOI: 10.1021/acsanchem.8b02744, pp.1815-1825.
- [15] G. D. Smith, R. J. H. Clark (2001), Raman microscopy in art history and conservation science, *Reviews in Conservation*, 2, DOI: 10.1179/sic.2001.46.Supplement-1.92, pp. 92-106
- [16] D. Neff, Analytical techniques for the study of corrosion of metallic heritage artefacts: from micrometer to nanometer scales, In: P.Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens (eds.), ISBN: 978-1-78242-154-2, EFC Publications, No. 65, Woodhead Publishing Limited, 2013, *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, pp. 55-81.
- [17] P. Letardi, Electrochemical measurements in the conservation of metallic heritage artefacts: an overview, In: P.Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens (eds.), ISBN: 978-1-78242-154-2, EFC Publications, No. 65, Woodhead Publishing Limited, 2013, *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, pp. 126-148.
- [18] J. Barrio, J. Chamón, Al Pardo, M. Arroyo Macarro (2009), Electrochemical techniques applied to conservation of archaeological metals from Spain: a historical review, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(11), DOI:10. 1007/s10008-009-0876-4, pp. 1767-1776.
- [19] C. Degryny (2009), Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts: A review, *Journal of Solid State Chemistry*, 14(3), 10.1007/s10008-009-0896-0, pp.353-361
- [20] K. Leyssens, A. Adriaens, C. Degryny, E. Pantos (2006), Evaluation of corrosion potential measurements as a means to monitor the storage and stabilization processes of archaeological copper-based artifacts, *Analytical Chemistry*, 78(8), DOI: 10.1021/ac052192s, pp. 2794-2801.
- [21] E. Cano, D. M. Bastidas, V. Argyropoulos, A. Siatou, Electrochemical techniques for testing the efficiency of protection systems for historical steel objects, In: V. Argyropoulos, A. Hein, M. Abdel Harith

- (eds.), Strategies for Saving our Cultural Heritage, Conference Proceedings, 2007, TEI of Athens, ISBN:978-960-87753-7-4, pp.121-126.
- [22] E. Cano, D. Lafuente, D. M. Bastidas (2010), Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review, *Journal of Solid State Chemistry*, 14, pp.381-391
- [23] F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski, *Electrochemistry of immobilized particles and droplets*, Springer, Heidelberg, 2005, ISBN: 3-540-22005-4.
- [24] V. Costa, K. Leysens, A. Adriaens, N. Richard, F. Scholz (2010), Electrochemistry reveals archaeological materials, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14:49, DOI:10.1007/s10008-009-0864-8, pp. 449-451.
- [25] Μ. Σ. Μπουρουσιάν, "Χημεία Στερεάς Κατάστασης", Έκδοση Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012, σελ.261-302
- [26] https://en.wikipedia.org/wiki/Optical_microscope
- [27] https://scholar.harvard.edu/files/haripaudel/files/optical_microscopy_tutorial_h.pdf
- [28] J. Mertz, *Introduction to optical Microscopy*, 2nd Edition, Cambridge University Press, 2019, ISBN:978-108-42830-9
- [29] <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/materials-science/learning-center/applications/scanning-electron-microscope-sem-electron-column.html>
- [30] K. Akhtar, S. Ali Kahn, S. Bahadar Khanin, A. M. Asiri, *Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization*, In: S. K. Sharma (ed.) *Handbook of Materials Characterization*, Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018, DOI:10.1007/978-3-319-92955-2_4, pp. 113-145.
- [31] Vander Voort, G.F.; and Fowler, R.: *Low-Load Vickers Microindentation Hardness Testing*, *Advanced materials and Processes*, Volume 170, 2012, pp. 28-33
- [32] https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_spectrum
- [33] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης/ Φασματομετρικές Μέθοδοι*, Εκδόσεις Συμείων, Αθήνα, 2006, σελ. 50-53, 225-278, 321-350.
- [34] XRF Technology for non-scientists (e-book), ThermoFisher Scientific, <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/brochures/xrf-technology-lab-eBook-non-scientist-2019.pdf>
- [35] R. Yellepeddi, M. Dupayrat, D. Bonvin (ThermoFisher Scientific), *Analyzing AF Elements*, World Cement, June 2008, www.worldcement.com
- [36] J. W. Jeffery, *Methods in X-ray Crystallography*, Academic Press, 1971
- [37] <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/materials-science/xps-technology.html>
- [8] Simon, P., Baldovino-Medrano, V.G., Wojcieszak, R. (2022). X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Principles and Application for the Analysis of Photoactive Materials. In: Bahnemann, D., Patrocínio, A.O.T. (eds) *Springer Handbook of Inorganic Photochemistry*. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63713-2_10
- [39] <https://chemistnotes.com/physical/x-ray-photoelectron-spectroscopy-principle-instrumentation-application/>
- [40] https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/xps.html
- [41] <https://www.kratos.com/applications/techniques/x-ray-photoelectron-spectroscopy>
- [42] Thermo Scientific, *Raman Microscopy*, 1st Edition, Series:Essential Knowledge Briefings, John Wiley & Sons Ltd,UK, 2017, www.essentialknowledgebriefings.com
- [43] Α. Παππά, *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης/ Χρωματογραφικές-Θερμικές-Ηλεκτρομετρικές-Φασματομετρία Μάζας*, Εκδόσεις ΕΜΠ
- [44] R.E. Smallman and R.J. Bishop, *The characterization of materials*, In: *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*, 6th Edition, Butterworth-Heinemann, 1999, ISBN: 978-0-7506-4564-5, pp. 164-166.
- [45] N. Saadatkhah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G. S. Patience, J. Chaouki (2020), Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis – TGA, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98, DOI: 10.1002/cjce.23673, pp.34-43.

- [46] [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA))
- [47] <https://corrosion-doctors.org/Principles/Conversion.htm>
- [48] Electrochemical Corrosion Measurements for the Metal Finishing Industry, Application Note CORR 5, 1986, EG&G Princeton Applied Research (Electrochemical Instruments Division).
- [49] Basics of Corrosion Measurements, Application Note CORR 1, 1982, EG&G Princeton Applied Research (Applied Instruments Group).
- [50] Z. Ahmad (2006), 'Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control', Elsevier Science & Technology Books, Chapter 3 (pp.57-119)/ Chapter 4(pp.120-270)
- [51] Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques, Application Note CORR 4, 1987, EG&G Princeton Applied Research (Electrochemical Instruments Division).
- [52] JCPDS Powder Diffraction File, Int. Centre for Diffraction Data, Swarthmore
- [53] RRUFF Project, <https://rruff.info/>
- [54] American Mineralogist Crystal Structure Database (maintained by the Mineralogical Society of America and the Mineralogical Association of Canada), <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
- [55] <http://www.casaxps.com>
- [56] G. F. Vander Voort, Color Etching, in ASM Metals Handbook Vol.9, pp. 229-233.
- [57] G. F. Vander Voort, Color Metallography, Microscopy Today, November 2005.
- [58] L. Bjerregaard, K. Geels, B. Ottesen, M. Rückert, Metalog Guide, 4th revised edition, 2002, STRUERS A/S, ISBN: 87-987767-0-3,
- [59] P. Walker, W. H. Tarn, Handbook of Metal Etchants, 1991, CRC Press.
- [60] G. Petzow, Metallographic Etching, 2nd Edition, 1999, ASM International, ISBN:0-87170-633-4
- [61] <https://www.metallographic.com/Metallographic-Etchants/Metallography-Copper-alloy-etchants.htm>
- [62] ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, pp. 20-28
- [63] ASTM G3-89 (2010), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, pp.29-37.
- [64] ASTM G5-94 (2004), Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, pp.47-57.
- [65] ASTM G59-97 (2009), Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, pp.234-237.
- [66] ASTM G106-89 (2010), Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, pp.449-459.
- [67] ASTM G102-89 (2010), Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, pp.429-435.
- [68] CMS100 Corrosion Measurement System/ Operator's Manual, GAMRY Instruments Inc.
- [69] C. Gabrielli, Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques, Technical Report, Issue A: March 1990, Schlumberger Technologies (Instruments Division)
- [70] Understanding iR Compensation (Rev. 3.0), Application Note, 2018, GAMRY Instruments
- [71] Potentiodynamic and Cyclic Polarization Scans (Rev. 1.0), Application Note, 2019, GAMRY Instruments
- [72] Integrating CVs (Rev. 1.0), Application Note, 2019, GAMRY Instruments
- [73] E. Κοτζαμανίδη (1999), "Εφαρμογή αναγωγικού πλάσματος εκκένωσης αίγλης ραδιοσυχνότητας για τον καθαρισμό αρχαιολογικών ευρημάτων από σίδηρο", Διδακτορική διατριβή, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, <http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/printJpg.jsp?id=17408&p=143&r=0&realPath=/thesisBookReader> (τελευταία επίσκεψη στις 02.02.2022)
- [74] K. Σαμαρά (2007), "Μελέτη της πάτινας αρχαίων κραμάτων χαλκού - Καθαρισμός & Συντήρηση", Διδακτορική διατριβή, Σχ. Χημικών Μηχανικών/Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [75] Xaplanteris CL, Xaplanteris SC. Mechanical and chemical results in plasma-surface contact a study of sheath parameters. Phys Astron Int J. 2018;2(1):22–28. DOI: 10.15406/paij.2018.02.00044

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Μελέτες περιπτώσεων (case studies) μακροχρόνιας διάβρωσης στο έδαφος αρχαιολογικών μπρούντζινων και ορειχάλκινων τεχνουργημάτων

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Μελέτες περιπτώσεων (case studies) μακροχρόνιας διάβρωσης στο έδαφος αρχαιολογικών μπρούντζινων και ορειχάλκινων τεχνουργημάτων	185
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	185
3.1 Εισαγωγή.....	186
3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο -Βιβλιογραφική επισκόπηση του πεδίου.....	187
3.2.1 Γενικότητες	187
3.2.2 Ανασκόπηση των σημαντικότερων μελετών περιπτώσεων διάβρωσης στο έδαφος αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού.....	187
3.2.3 Ανασκόπηση των σημαντικότερων αρχαιομετρικών μελετών ορειχάλκινων και μπρούντζινων τεχνουργημάτων και νομισμάτων Ρωμαϊκής περιόδου	190
3.3 Πειραματική Διαδικασία	192
3.3.1 Προέλευση των αρχαιολογικών δειγμάτων - Γενικές πληροφορίες για το ανασκαφικό περιβάλλον....	192
3.3.2 Μακροφωτογραφική τεκμηρίωση και διαστασιολόγηση των αρχαιολογικών δειγμάτων	194
3.3.3 Προσδιορισμός χημικής σύστασης των μεταλλικών υποστρωμάτων	195
3.3.4 Μέθοδοι φυσικοχημικού χαρακτηρισμού διαβρωμένων επιφανειών	195
Bulk χημικές αναλύσεις στα εξωτερικά στρώματα.....	195
Bulk χημικές αναλύσεις σε δείγματα σκόνης.....	195
3.3.5 Προετοιμασία τομών δειγμάτων για μεταλλογραφικές παρατηρήσεις	196
3.3.6 Μεταλλογραφική εξέταση μεταλλικών πυρήνων & Προσδιορισμός μικροσκληρότητας (δείγματα) ...	196
Χημική προσβολή (chemical etching)- Αντιδραστήρια & τεχνικές.....	196
Μικροσκληρομέτρηση	196
3.3.7 Μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι για τη μελέτη της στρωματογραφίας διάβρωσης	197
3.4 Αποτελέσματα & Συζήτηση	196
3.4.1. Χημική σύσταση και φυσικοχημικές ιδιότητες χόματος από τις τοποθεσίες	197
3.4.2 Μακροφωτογραφική τεκμηρίωση και διαστασιολόγηση θραυσμάτων αρχαιολογικών αντικειμένων	199
3.4.3 Προκαταρκτικές μετρήσεις σύστασης μεταλλικών πυρήνων των αρχαιολογικών δειγμάτων & Μικροσκληρομέτρηση	200
3.4.4 Περιπτώσεις δειγμάτων ART1 & ART3 - Ρωμαϊκοί ορείχαλκοι.....	202
□ Χημική σύσταση & Μικροδομή	202
□ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Επιφάνεια	207
Κοινά Σχόλια επί των φασμάτων FTIR των προϊόντων διάβρωσης στα ART1B/ ART3B	211
□ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Διαστρωμάτωση.....	212
3.4.5 Περίπτωση δείγματος ART2B - Κράμα Cu- Pb -Sn	234
□ Χημική σύσταση & Μικροδομή	234
□ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Επιφάνεια	236
□ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Διαστρωμάτωση.....	238
3.4.6 Περίπτωση δείγματος ART4B - Καθαρός χαλκός	240
□ Χημική σύσταση & Μικροδομή	240
□ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Επιφάνεια	240
□ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Διαστρωμάτωση.....	243
3.5 Συμπεράσματα.....	245

3.5.1 Συνθέτοντας το ιστορικό της προέλευσης και της παραγωγής των αντικειμένων - Αρχαιομετρική Προσέγγιση	245
Χημική Σύσταση Αρχαίων Κραμάτων	245
Πιθανή χρηστική κατηγορία ρωμαϊκών αντικειμένων προέλευσης και περίοδος παραγωγής	246
Ιστορικό κατασκευής – Συμπεράσματα για τις μεταλλουργικές κατεργασίες	246
3.5.2 Συνθέτοντας το ιστορικό της διάβρωσης των αντικειμένων– Συμπεράσματα για την αλληλεπίδραση με το διαβρωτικό περιβάλλον & τους μηχανισμούς αποκραμάτωσης	248
Γενικά Σχόλια	248
ART1B	249
ART3B	250
ART2B	251
ART4B	251
Βιβλιογραφία	252
Ευχαριστίες	257
Σχετικές Δημοσιεύσεις	257

3.1 Εισαγωγή

Το Κεφάλαιο 3 περιλαμβάνει μελέτες περιπτώσεων (case studies) μακροχρόνιων διαδικασιών διάβρωσης στο έδαφος σε δείγματα αυθεντικών αρχαιολογικών αντικειμένων από την Ιταλία.

Ακολουθήθηκε η γενική μεθοδολογία των σύγχρονων αρχαιομετρικών μελετών, προκειμένου διερευνηθούν σε βάθος:

(α) ζητήματα όπως η μεταλλουργική τεχνολογία παραγωγής και το είδος χρήσης αρχικών αντικειμένων όπως μπορεί να πιστοποιηθεί από εξέταση «τυφλών» μπρούντζινων και ορειχάλκινων μικροδειγμάτων από τοποθεσίες αρχαιολογικών ανασκαφών.

(β) φαινόμενα αποκραμάτωσης, αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης, σε αρχαίους ορείχαλκους -που ερευνώνται παράλληλα με την μακροχρόνια προσβολή από διαβρωτικούς παράγοντες (όπως φωσφορικά και τα ανθρακικά ιόντα, χλωριόντα και το θείο σε διάφορες χημικές μορφές) και με το χαρακτηρισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εδαφών των αρχαιολογικών τοποθεσιών.

(γ) χαρακτηριστικά μοτίβα διάβρωσης που σχετίζονται με υψηλή περιεκτικότητα σε Pb και συγκεκριμένες μεταλλουργικές κατεργασίες .

Στόχος αυτής της πειραματικής ενότητας είναι να προταθεί μια ολοκληρωμένη διεπιστημονική προσέγγιση για την πλήρη ανασύσταση της τεχνολογίας κατασκευής αρχαίων κραμάτων χαλκού και του περιβάλλοντος διάβρωσης (forensic approach), σε ειδικές περιπτώσεις όπου η δειγματοληψία ή η τεκμηρίωση από το πεδίο ανασκαφής είναι ελλιπής ή αδύνατη.

Αυτή θα πρέπει να υπερβαίνει τη διαδικασία της «εκτός αρχαιολογικού-περιβαλλοντικού πλαισίου» (out of context) ταυτοποίησης προϊόντων διάβρωσης σε αντικείμενα ή της τυπικής αρχαιολογικής καταγραφής, που εξακολουθεί να αποτελεί ένα μεγάλο ποσοστό των δημοσιεύσεων στην επιστημονική περιοχή της διάβρωσης αρχαιομεταλλουργικών μετάλλων.

Καθώς στη συγκεκριμένη μελέτη υπήρχαν εξαρχής διαθέσιμα δείγματα αποκομμένα από τα αρχικά αντικείμενα, επιστρατεύτηκε ένας συνδυασμός καταστρεπτικών και μη καταστρεπτικών εργαστηριακών τεχνικών για την όσο το δυνατόν πιο ακριβή περιοδολόγηση, τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των μεταλλικών υλικών, την ανάδειξη της τεχνολογίας κατασκευής τους και την κατανόηση των ηλεκτροχημικών

και χημικών διεργασιών που οδήγησαν στη σημερινή μορφή και κατάσταση. Η -χωρίς περιορισμούς- μορφολογική και φυσικοχημική εξέταση τόσο σύνθετων στρωματογραφιών διάβρωσης -ακόμη και όταν πρόκειται για μικρά τμήματα ή ακόμη και θραύσματα αντικειμένων- προσφέρει μία σπάνια ευκαιρία να ερευνηθεί σε βάθος και σε τόσο μεγάλο χρονικό εύρος η εξέλιξη της φυσικής διάβρωσης σε ετερογενή αρχαιομεταλλουργικά κράματα. Επιπλέον, μπορούν να αντληθούν πλήθος άλλων εξειδικευμένων πληροφοριών που συνεισφέρουν σε πτυχές των αρχαιολογικών ανασκαφών και ερευνών.

3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο -Βιβλιογραφική επισκόπηση του πεδίου

3.2.1 Γενικότητες

Τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά του κράματος και η διαστρωμάτωση των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια ενός αρχαιολογικού μεταλλικού αντικειμένου αποτελούν βασικά τεκμήρια για την χρονολόγηση, την αναγνώριση της τεχνολογικής και πολιτισμικής τους προέλευσης και τη διάκριση μεταξύ αυθεντικών και κίβδηλων. Επιπλέον η κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης είναι απαραίτητη για τη βελτίωση των πρακτικών σταθεροποίησης και συντήρησης των αρχαιολογικών αντικειμένων. Στις ενότητες 1.1 και 1.3 του Γενικού θεωρητικού μέρους της διατριβής παρουσιάστηκαν διεξοδικά όλα τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της μεταλλικής μικροδομής και των μηχανισμών διάβρωσης των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού σε ένα μεγάλο εύρος διαβρωτικών συνθηκών, και στην ενότητα 2.1 του Γενικού Πειραματικού μέρους οι σύγχρονες αρχαιομετρικές και φυσικοχημικές πρακτικές για τη συλλογή δεδομένων και την ανασύσταση του χρονικού κατασκευής και έκθεσης των ευρημάτων αυτών στο εκάστοτε διαβρωτικό μέσο.

Είναι σαφές ότι η κατάσταση διατήρησης στην οποία συναντώνται τα αρχαία μπρούντζινα και ορειχάλκινα αντικείμενα, που ανασύρονται μετά από αιώνες έως και χιλιετίες ενταφιασμού στο έδαφος, ποικίλει ανάλογα με την χημική τους σύσταση, τη μεταλλουργική τους κατεργασία, τον χρόνο έκθεσής τους σε μεταβαλλόμενες διαβρωτικές συνθήκες (pH, ιοντική αγωγιμότητα, βαθμός αποστράγγισης και επίπεδα αερισμού εδάφους, μικροβιακή δραστηριότητα, εγγύτητα στη θάλασσα, επιπτώσεις φυσικών γεωλογικών διεργασιών και κλιματικών μεταβολών και συσσώρευσης αποβλήτων - αστικών, βιομηχανικών και αγροτικών- ανθρώπινων δραστηριοτήτων, θερμοκρασία κ.ά.). Ορισμένα από τα προϊόντα διάβρωσης που εντοπίζονται ενδέχεται να προέρχονται από κάποια καλλιτεχνική πάτινα ή από τη διάβρωση κάποιου μεταλλικού επιστρώματος (επαργύρωση, επιχρύσωση, επικασσιτέρωση κ.ά) ή από την επαφή με άλλα μη μεταλλικά υλικά από το περιβάλλον ενταφιασμού [1, 2].

Συμπληρωματικά προς τις παραγράφους 1.3.3 έως 1.3.6 του Γενικού Θεωρητικού Μέρους στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται μία στοχευμένη ανασκόπηση:

- της ειδικής επιστημονικής βιβλιογραφίας που αφορά σε περιπτώσεις μακροχρόνιας διάβρωσης στο έδαφος αρχαιομεταλλουργικών μπρούντζων και ορείχαλκων.
- των πιο σημαντικών αρχαιομετρικών ερευνών για ανεσκαμμένα τεχνουργήματα και νομίσματα που εντάσσονται ιστορικά στην Ρωμαϊκή περίοδο.

3.2.2 Ανασκόπηση των σημαντικότερων μελετών περιπτώσεων διάβρωσης στο έδαφος αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού

Τις τελευταίες δεκαετίες η διεθνής επιστημονική βιβλιογραφία έχει εμπλουτιστεί με πλήθος μελετών περιπτώσεων μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων στο έδαφος, στις οποίες γίνεται συσχέτιση συγκεκριμένων κραματικών στοιχείων αλλά και στοιχείων του διαβρωτικού μέσου [2-30]. Το μεγαλύτερο τμήμα αυτής της επιστημονικής παραγωγής αφορά σε αντικείμενα από τριμερή

κράματα Cu- Sn- Pb, ενώ υπάρχουν μελέτες που διερευνούν σε βάθος τις διαβρωμένες μικροδομές και τα προϊόντα διάβρωσης του μολύβδου [8, 20, 31] και τις πάτινες μίας ειδικής κατηγορίας μπρούντζων με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε Sn και πιθανώς και σε Pb [5, 20, 21, 23]. Αντιθέτως, οι μελέτες πάνω στη διάβρωση του ορείχαλκου είναι περιορισμένες και αφορούν κυρίως ευρήματα ρωμαϊκής περιόδου [28, 29, 32- 35].

Οι μηχανισμοί αποκραμάτωσης που εκδηλώνονται στους μπρούντζους και τους ορείχαλκους έχουν περιγραφεί αναλυτικά στην §1.3.4. Στην περίπτωση των διμερών κραμάτων Cu-Sn οι ηλεκτροχημικές δράσεις διάβρωσης στο έδαφος έχουν ως αποτέλεσμα την επιλεκτική διάλυση χαλκού (αποχάλκωση/ decuprification) [3]. Το φαινόμενο αυτό έχει επιβεβαιωθεί πλήθος μεταγενέστερων ερευνών που ασχολούνται με τη διάβρωση των μπρούντζων και λαμβάνει χώρα σε όλα τριμερή κράματα Cu- Sn- Pb ή τετραμερή κράματα με κύριο κραματικό στοιχείο τον χαλκό [6, 11-15, 27, 30, 36-39]. Τα διμερή κράματα Cu-Zn (ορείχαλκοι) με υψηλό ποσοστό ψευδαργύρου κατά την έκθεσή τους σε διαβρωτικό περιβάλλον είναι πιθανό να υποστούν επιλεκτική διάλυση ψευδαργύρου (αποψευδαργύρωση/ dezincification). Οι ορείχαλκοι με περιεκτικότητα Zn που υπερβαίνει το 15% κ.β. είναι επιρρεπείς στην αποψευδαργύρωση, αλλά αυτό δεν έχει μέχρι στιγμής επιβεβαιωθεί στην περίπτωση των αρχαίων χυτών ορείχαλκων εξαιτίας του φαινομένου του διαφορισμού [2]. Με εξαίρεση την εργασία των Campanella et al. [28], οι οποίοι μπόρεσαν να μελετήσουν με μη καταστρεπτικές μεθόδους τις τάσεις αποψευδαργύρωσης πλήθους νομισμάτων από το ίδιο ανασκαφικό πλαίσιο (μέρος ενός θησαυρού), έως το 2016 – που πραγματοποιήθηκε δημοσίευση στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής [33] - δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα για την αποψευδαργύρωση των αρχαιομεταλλουργικών ορείχαλκων. Εντός της τελευταίας διετίας η ερευνητική ομάδα των Di Fazio et al. [29, 34], με τη βοήθεια καταστρεπτικών μεθόδων, έχει διερευνήσει την επιλεκτική διάλυση Zn και τις μορφολογίες που παράγει η απώλεια μεταλλικού υλικού και η προσβολή από γλωριόντα του εδάφους σε ορειχάλκινα νομίσματα ιδιωτικών συλλογών.

Η επιστημονική ομάδα των Quaranta et al. [31], με συνδυασμό μικροσκοπίας και ενόργανων αναλυτικών τεχνικών (μοριακών και στοιχειακών) και με τη βοήθεια θερμοδυναμικών δεδομένων από διαγράμματα Pourbaix πρότειναν ένα περίπλοκο μηχανισμό που περιγράφει την σταδιακή πορεία οξειδωσης των μη αναμίξιμων σφαιριδίων ή νησίδων Pb στο εσωτερικό του μεταλλικού πυρήνα των μολυβδούχων μπρούντζων. Για της ανάγκες της έρευνάς τους εξετάστηκαν συστηματικά και κατηγοριοποιήθηκαν τα μοτίβα διάβρωσης της φάσης του μολύβδου σε ομάδες κινέζικων μπρούντζων με περιεκτικότητα έως 15% κ.β. Pb και έως 22% κ.β. Sn.

Οι Ghiara et al.[39] σε πρόσφατη εργασία τους, μελέτησαν σε βάθος την επίδραση των μεταλλουργικών παραγόντων των αρχαίων μπρούντζων στην εξέλιξη των μηχανισμών διάβρωσης στο έδαφος. Με βάση τη συστηματική εξέταση ομάδας αντικειμένων – μέρος κέλτικου θησαυρού Εποχής του Σιδήρου - που ανασκάφηκε από την κεντρική Γαλλία (περιοχή Tintignac) προχώρησαν στην κατηγοριοποίηση των μοτίβων διάβρωσης. Ειδικότερα, πρότειναν πέντε διαφορετικές μορφολογίες. Δύο εξ αυτών (Τύποι Β και C) μπορούν να συσχετιστούν με τη σύσταση του κράματος και τις μεταλλουργικές κατεργασίες. Οι δύο αυτοί τύποι μαζί με τη συνήθη μορφολογία διαστρωμάτωσης (Τύπος Α) ενοούνται από τη μείωση του μεγέθους των κόκκων και από το βαθμό μηχανικής κατεργασίας. Μάλιστα οι τύποι Α και Β εμπεριέχουν μοτίβα περικρυσταλλικής προσβολής. Μία διαφορετική μορφολογία, αντιστοιχίζεται με δομές που αναπτύσσονται στο χώρο με τη μορφή πλοκαμιών (tentacle-like) και συσχετίζεται με φαινόμενα βιολογικής προσβολής του μετάλλου και φαίνεται να ευνοείται από την παρουσία προσμίξεων Pb και Fe (συγκεντρώσεις $\leq 1\%$), το μεγάλο μέγεθος των κόκκων και ο μικρός βαθμός μηχανικής παραμόρφωσης ($< 35\%$). Τέλος, μία πέμπτη μορφολογία (Τύπος Ε) συνδυάζει χαρακτηριστικά όλων των υπόλοιπων τύπων.

Υπάρχουν άφθονες εργασίες που αναφέρουν περιπτώσεις περικρυσταλλικής (ή/και ενδοκρυσταλλική ή διακρυσταλλικής) προσβολής κατά τη μακροχρόνια διάβρωση κραμάτων χαλκού στο χώμα [6, 11, , 14, 21, 29, 31, 32, 39-41] και οι μηχανισμοί που συνδέονται με αυτά τα μοτίβα παρουσιάζουν ειδικό ενδιαφέρον. Οι Casaletto et al. κατέγραψαν δομές περικρυσταλλικής διάβρωσης και διαβρωμένες ταινίες ολίσθησης σε διακοσμητικά αντικείμενα (καρφίτσες, δαχτυλίδια), κατασκευασμένα από μπρούντζο με περιεκτικότητα Sn μεταξύ 11 και 17.5% κ.β. και Pb < 2% κ.β. στην κεντρική Ιταλία πριν τη ρωμαϊκή περίοδο [11]. Ο Valerio έχει αναφέρει αρκετές αντίστοιχες περιπτώσεις μεταξύ των μπρούντζινων αντικειμένων (διαφόρων περιόδων,

από την Ιβηρική χερσόνησο) που ανέλυσε στα πλαίσια της διατριβής του [14]. Οι Ingo et al. [21] εντόπισαν σε μπρούντζινη ζώνη εσοχές και ρωγμές που οφείλονται περικρυσταλλική και διακρυσταλλική προσβολή.

Οι αναφορές σε φαινόμενα περικρυσταλλικής προσβολής είναι σαφώς λιγότερες για τους ορείχαλκους [29, 32], λόγω των στατιστικά σπανιότερων ευρημάτων, αλλά η συχνότητα εκδήλωσης φαίνεται να σχετίζεται και με την υψηλή περιεκτικότητα των κραμάτων σε Zn.

Στις προαναφερθείσες περιπτώσεις, η εκτεταμένη σφυρηλάτηση αποτελεί έναν βασικό παράγοντα που συμβάλλει σε αυτό τον τύπο προσβολής και τον εντάσσει στο πλαίσιο της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση. Ένας δεύτερος παράγοντας που αναδεικνύεται με βάση τη διαθέσιμη βιβλιογραφία, είναι η μικροβιακή δραστηριότητα επί των διαβρωμένων επιφανειών. Στην §1.3.5 πραγματοποιείται μία αποδελτίωση τέτοιων περιπτώσεων που εντάσσονται σε αυτό το πλαίσιο συζήτησης. Τα αντικείμενα που φέρουν μακροσκοπικές ρωγμές ή ευθραυστοποίηση σε μικρο-κλίμακα χρήζουν ειδική προσέγγιση κατά τη συντήρηση. Υπό αυτό το πρίσμα, ο Oudbashi [41] πρόσφατα πραγματοποίησε μία επισκόπηση θραυστογραφικών και μεταλλογραφικών μελετών και χημικών αναλύσεων σε διαβρωμένα αρχαία κράματα χαλκού και αργύρου. Σε αυτή την εργασία, μεταξύ άλλων, παρουσιάζονται τυπικές μικροδομές που αναδεικνύουν την ευθραυστοποίηση και τη μηχανική αστοχία των μπρούντζων και των ορείχαλκων του Παλαιού Κόσμου κατά τη διαδικασία μακροχρόνιας διάβρωσης.

Τα συνήθη προϊόντα διάβρωσης που έχουν αναφερθεί στα περισσότερα εδάφη και υπό συνθήκες επαρκούς αερισμού στις προαναφερθείσες εργασίες είναι:

(α) οξειδία μονοσθενούς και δισθενούς Cu και δισθενούς και τετρασθενούς Sn και χλωριούχες ενώσεις Cu(I) στα εσωτερικά στρώματα

(β) ανθρακικές ενώσεις Cu(II) και Pb,

(γ) υδροξυχλωρίδια Cu(II) χαλκού που συχνά συνδέονται με την «ασθένεια του μπρούντζου» και

(δ) θειϊκές ενώσεις Cu(II) στα ανώτερα στρώματα των πατίνων.

Οι φωσφορικές ενώσεις χαλκού είναι εξαιρετικά σπάνιες μεταξύ των προϊόντων διάβρωσης – σε αντίθεση με τις φωσφορικές ενώσεις του μολύβδου (ειδικά ο πυρομορφίτης) οι οποίες αναφέρονται από αρκετές μελέτες [8, 18, 30] - και ακόμη λιγότερες οι αναφορές σε νιτρικές ενώσεις [10].

Τα προϊόντα διάβρωσης που σχετίζονται με διαδικασίες αναερόβιας διάβρωσης είναι θειούχες ενώσεις του χαλκού με ένα μεγάλο εύρος στοιχειομετρικών αναλογιών Cu/S και χαλκοπυρίτης (CuFeS₂) [8, 18]. Στην πλειονότητά τους οι διαδικασίες αυτές οφείλονται στη μικροβιακή δραστηριότητα ή επιταχύνονται από αυτή. Στο Κεφάλαιο 1.3, οι μηχανισμοί βιολογικής διάβρωσης σε κράματα χαλκού και οι σχηματιζόμενες δομές περιγράφονται εκτενέστερα.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η μελέτη της στρωματογραφίας διάβρωσης έχει οδηγήσει στον εντοπισμό καταλοίπων μεταλλικών επικαλύψεων κασσιτέρου στις επιφάνειες των μπρούντζων που επιτελούσαν αισθητικούς σκοπούς [42] Ειδικά σε αντικείμενα ανεσκαμμένα από τύμβους στο Περού και προερχόμενα από τους πολιτισμούς των Moche, τα λεπτά φιλμ μεταλλικών επικαλύψεων από χρυσό και άργυρο σε κράματα Cu-Au και Cu-Ag αποτελούν μάλλον τον κανόνα και όχι την εξαίρεση. Επιστημονική ομάδα αποτελούμενη από Ιταλούς και Περουβιανούς ερευνητές έχει αναδείξει με αναλυτικές μεθόδους ιδιαίζουσες μορφολογίες διάβρωσης σε πλήθος ευρημάτων, τα τελευταία χρόνια [22].

Ακόμη και από την τυχαία ανακάλυψη μεμονωμένων τεχνουργημάτων ή θραυσμάτων μπρούντζινων αρχαιολογικών αντικειμένων που δεν μπορούν να ενταχθούν σε κάποιο σαφές αρχαιολογικό πλαίσιο ή ομάδα ευρημάτων (out of context) μπορούν να προκύψουν σημαντικές πληροφορίες για τη σύσταση των στρωμάτων διάβρωσης, αλλά και αρχαιομεταλλουργικών/ αρχαιομεταλλευτικών δεδομένων [37, 43]. Μία τέτοια περίπτωση είναι η ανεύρεση δύο λατρευτικών αγαλματιδίων – κατασκευασμένων από κράματα Cu-Sn-Pb - που ανασκάφηκαν από το Udine (Ιταλία) και εκτίθενται σε μουσείο του Friuli [37]. Τα βασικά ευρήματα αυτής της έρευνας συνοψίζονται στην αμέσως επόμενη παράγραφο. Μία ακόμη περίπτωση αναφέρεται από τους Drob et al., οι οποίοι χαρακτήρισαν τα διαβρωμένα θραύσματα από μπρούντζινο (Cu-Pb-Sn) τσεκούρι και χάλκινο (Cu-Sb) δρεπάνι που ανευρέθησαν στην ανατολική περιοχή των Καρπαθίων και χρονολογήθηκε στην Ύστερη Εποχή του Μπρούντζου (LBA). Τα στοιχεία του εδάφους που εντοπίστηκαν με στοιχειακές αναλύσεις ήταν C, P, S, Al, Si, K, Ca, Mg, Fe. Τα προϊόντα διάβρωσης που ταυτοποιήθηκαν από τις διαβρωμένες

επιφάνειες ήταν μαλαχίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), ατακαμίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), βροχαντίτης ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), κερουσίτης (PbCO_3) και οξειδία του χαλκού (Cu_2O και CuO) [43].

3.2.3 Ανασκόπηση των σημαντικότερων αρχαιομετρικών μελετών ορειχάλκινων και μπρούντζινων τεχνουργημάτων και νομισμάτων Ρωμαϊκής περιόδου

Τεχνουργήματα

Αρκετά χρόνια πριν, ο Bertholon, μελέτησε τα στρώματα διάβρωσης σε χυτό ρωμαϊκό μπρούντζινο άγαλμα που ανασκάφηκε από την Πέτρα (Ιορδανία). Κατά την αναζήτηση μεθοδολογίας αναγνώρισης του επιπέδου της αρχικής επιφάνειας, διατύπωσε πολύ οξυδερκή σχόλια παρατηρώντας τον κατά τόπους πολύ διαφορετικό ρυθμό και τρόπο ανάπτυξης της στρωματογραφίας [36].

Ο Scott [44] πραγματοποίησε ενδεδειγμένες μορφολογικές μακροσκοπικές παρατηρήσεις και ενδεικτικές αναλύσεις στις πάτινες τριών μπρούντζινων λατρευτικών αγαλματιδίων – Togati, Roma and Venus (Demeter) – που χρονολογούνται μεταξύ 40-68 μ.Χ. Πιστοποιήθηκε ότι προέρχονται από το ίδιο περιβάλλον ενταφιασμού και στις επιφάνειές τους ανιχνεύτηκαν οξειδία Sn, συστατικά του χρώματος και άλλες ορυκτές προσμίξεις.

Οι Franceschi et al. [37] τεκμηρίωσαν την αυθεντικότητα δύο μεμονωμένων αγαλματιδίων από τριμερή κράματα χαλκού και αποκάλυψαν στοιχεία για τον τρόπο παραγωγής τους. Με βάση τα ευρήματα της έρευνας πιθανολογείται ότι αμφότερα είναι ρωμαϊκής περιόδου, αν και χυτευμένα με πρώτες ύλες από εντελώς διαφορετικούς τύπους μεταλλευμάτων. Στο ένα εξ αυτών βρέθηκαν επιφανειακά νησίδες Ag-Pb, για τις οποίες δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί αν πρόκειται για κατάλοιπο κάποιας επιμετάλλωσης, ή για επιμόλυνση κατά την τυχαία επαφή με αργυρά αντικείμενα εν θερμό. Επίσης πιο έντονη διάβρωση παρουσίαζε η βάση του αντικειμένου - κυρίως ανθρακικές ενώσεις Pb (υδροκερουσίτης). Στο έτερο αγαλματίδιο πιστοποιήθηκε μεγαλύτερος βαθμός ετερογένειας ως προς τη σύσταση του κράματος στα διάφορα μέρη του σώματος και ανιχνεύθηκαν επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης εμπλουτισμένα σε Sn. Επίσης εντοπίστηκαν τοπικά περιοχές με πολύ υψηλή περιεκτικότητα Pb, που θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από την εφαρμογή υλικού συγκόλλησης [κ]. Οι Barrena et al. [32] μελέτησαν ορειχάλκινη παρωπίδα αλόγου (blinker), ένα σπάνιο – για το είδος του- δείγμα ρωμαϊκής μεταλλουργίας από την Ισπανία. Ο μεταλλογραφικός και χημικός χαρακτηρισμός έδειξε ότι πρόκειται για α-ορειχάλκο με ποσοστό 25% κ.β. Zn, με παραμορφωμένους εξαγωνικούς κόκκους λόγω μηχανικών κατεργασιών. Στη μεταλλική μήτρα εντοπίστηκαν επίσης υπολείμματα σκωριών.

Οι Valerio et al. [27] δημοσίευσαν αποτελέσματα από τον μεταλλουργικό χαρακτηρισμό (μεταλλογραφίες, χημικές αναλύσεις SEM-EDS και μικροσκοπήσεις) μίας ομάδας χρηστικών αντικειμένων που ανασκάφηκαν από αρχαιολογική τοποθεσία ρωμαϊκής εποχής στη νοτιοδυτική Ιβηρική χερσόνησο. Προέκυψε μία σαφής τυποποίηση από τη συσχέτιση της σύστασης κραμάτων και της χρήσης των αντικειμένων. Μεταξύ των ευρημάτων ήταν και λίγα ορειχάλκινα εξαρτήματα αντικειμένων – σε σχήμα φύλλων και ράβδου - με ποσοστό Zn μεταξύ 7- 20% κ.β.

Νομίσματα

Μία ομάδα αρχαιομετρικών μελετών έχει ασχοληθεί με τον χαρακτηρισμό νομισμάτων διαφόρων περιόδων της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας [28-30, 34, 35, 38, 43]. Από τα αποτελέσματα της μεταλλουργικής εξέτασης και των ενόργανων χημικών αναλύσεων μπορούν να αντληθούν ιστορικές πληροφορίες και να καταγραφούν/αναγνωριστούν υπό το πρίσμα της νομισματικής, μεταλλουργικές πληροφορίες για τις πρώτες ύλες και την τεχνολογία της νομισματοκοπίας, φυσικοχημικά δεδομένα για τους μηχανισμούς διάβρωσης των κραμάτων χαλκού - κυρίως στο έδαφος, αλλά και σε υποθαλάσσιο περιβάλλον. Επιπλέον, λόγω μεγέθους και σχήματος αλλά και της σχετικής αφθονίας τους συγκριτικά με άλλες κατηγορίες μπρούντζινων τεχνουργημάτων,

αποτελεί ένα προνομιακό πεδίο για να δοκιμαστούν και να βαθμονομηθούν μη καταστρεπτικές, επιφανειακές μέθοδοι ανάλυσης και πειραματικές μέθοδοι καθαρισμού.

Δύο ερευνητικές ομάδες αναφέρονται στους πιο διαδεδομένους τύπους νομισμάτων και την κραματική σύστασή τους κατά τα πρώτα χρόνια της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας, μετά τη νομισματική μεταρρύθμιση των αυτοκρατόρων Αυγούστου και Νέρωνα. Στις συγκεκριμένες εργασίες παρουσιάζεται η στατιστική συσχέτιση της συγκέντρωσης κάθε κραματικού στοιχείου με τη χρονολογία κοπής συγκεκριμένων τύπων νομισμάτων [28, 34]: Οι βασικοί τύποι ορειχάλκινων νομισμάτων που κυκλοφόρησαν την περίοδο 60-200 μ.Χ., ήταν σηστέρσια (sestertii), δουπόντια (dupondii), άσσοι (asses), ημίσεια (semisses) και τέταρτα (quadrantes) και παράγονταν με την τεχνική της επιστοιχείωσης (cementation process) [34], η οποία αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1.1. Προκύπτει ότι κατά την περίοδο 60-140 μ.Χ. το ποσοστό ψευδαργύρου στα σιστέρσια κυμαινόταν μεταξύ 8-13% κ.β. με τη μέση συγκέντρωση να μειώνεται με την πάροδο των δεκαετιών και μειώνεται δραστικά από το 160 μ.Χ. και έπειτα σε ποσοστά από 1-6%. Η ακριβώς αντίστροφη τάση παρατηρείται αναφορικά με την πρόσμιξη κασσιτέρου και μολύβδου στα νομίσματα αυτού του τύπου. Συγκεκριμένα, κατά την περίοδο 160-200 μ.Χ. εντοπίζονται περιπτώσεις νομισμάτων με έως και 13% Sn και 30% Pb [28]. Φυσικά, σε καμία περίοδο δεν φαίνεται να ακολουθούνται συστηματικά απολύτως σταθερές αναλογίες κραματικών στοιχείων κατά την κοπή νομισμάτων, με αποτέλεσμα να υπάρχει πάντα ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων για νομίσματα ίδιου τύπου και ίδιας περιόδου.

Επιπλέον, οι Campanella et al. παρουσίασαν αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των επιφανειακών στρωμάτων διάβρωσης με μη καταστρεπτικές αναλύσεις σε νομίσματα από κράματα Cu-Zn-Sn, τεκμηριώνοντας την επίδραση του Sn στη μακροχρόνια διαδικασία αποψευδαργύρωσης [28]. Οι Di Fazio et al. [34] σε ορισμένα ορειχάλκινα σηστέρσια και άσσους εντόπισαν μέσω χημικών αναλύσεων EDS ζώνες γενικευμένης ή τοπικής αποψευδαργύρωσης, οι οποίες χαρακτηρίζονται από σπογγώδη δομή. Η επιλεκτική διάλυση Zn ήταν πιο έντονη στα εσωτερικά στρώματα διάβρωσης και οι εν λόγω ερευνητές τη συνδέουν με τη διακρυσταλλική προσβολή που επίσης εντόπισαν στον μεταλλικό πυρήνα ενός εκ των νομισμάτων. Ειδικότερα, θεώρησαν και τα δύο μοτίβα αποτέλεσμα της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση. Σε μεταγενέστερη δημοσίευση της συγκεκριμένης επιστημονικής ομάδας [29], τα μοτίβα διάβρωσης στα ορειχάλκινα νομίσματα (με μέση περιεκτικότητα Zn μεταξύ 8-18% κ.β.) διερευνήθηκαν διεξοδικά με μεθόδους μικρο-ανάλυσης και νανο-ανάλυσης, όπως SEM-EDS, EPMA και HR-FESEM. Το μέγιστο πάχος των πατινών έφτανε το 1 mm και η δομή της στρωματογραφίας ακολουθούσε μία εκ των εξής τυπολογιών: (i) ομοιόμορφη πάτινα Τύπου I κατά Robbiola [3], εμπλουτισμένη με στοιχεία του εδάφους και αποκόλληση μεταξύ μεταλλικού πυρήνα και πάτινας, (ii) τραχιά πάτινα Τύπου II [3] με πορώδη δομή, προσβολή από χλωρίοντα στη διεπιφάνεια κράματος/πάτινας και εσωτερική διάβρωση με τη μορφή περικρυσταλλικής και διακρυσταλλικής προσβολής που οδηγεί στο σχηματισμό ρωγμών. Και στις δύο αυτές μορφολογίες ο κυρίαρχος μηχανισμός διάβρωσης είναι η επιλεκτική διάλυση ψευδαργύρου. Στην τυπολογία (ii) η αποψευδαργύρωση εκκινεί και προωθείται από την προσβολή των περατωτικών ορίων των κόκκων και των ταινιών ολίσθησης.

Οι Mata et al. [30] χαρακτήρισαν δύο ρωμαϊκά νομίσματα ανεσκαμμένα από τον αρχαιολογικό χώρο του São Pedro (Fronteira, Πορτογαλία), τα οποία χρονολογούνται από τον 3^ο και 4^ο μ.Χ αιώνα. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύσταση του αρχικού μετάλλου (επαργυρωμένο κράμα Cu-Pb-Sn) αλλά και τα προϊόντα διάβρωσης στο ένα εξ αυτών. Συγκεκριμένα, ταυτοποιήθηκαν αργιλοπυριτικές ενώσεις Pb, μικτές πυριτικές ενώσεις Pb και Cu και πυρομορφίτης (Pb₅(PO₄)₃Cl).

Οι Canovaro et al. [38] ανέλυσαν μπρούντζινα ρωμαϊκά νομίσματα (nummi) του 5^{ου} αιώνα μ.Χ. με συνδυασμό τεχνικών όπως φθορισμός ακτίνων X (EDXRF), ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με μικροανάλυση φασματομετρίας ηλεκτρονιακής διασποράς (SEM-EDS), χρόνος πτήσης περίθλασης ηλεκτρονίων (ToF-ND) παράλληλα με μεταλλογραφική εξέταση του πυρήνα τους. Η μέθοδος ToF-ND προτείνεται από τους ερευνητές ως η πιο κατάλληλη μη καταστρεπτική τεχνική για την ακριβή ποσοτική ανάλυση των φάσεων και την ημι-ποσοτική ανάλυση της μικροδομής στην κύρια μάζα του κράματος. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα EDXRF, δεν παρατηρούνται σημαντικά σφάλματα στη σύσταση λόγω των επιφανειακών πατινών που παρεμβάλλονται, ενώ οι παράμετροι που μπορούν να υπολογιστούν από τα φάσματα, υποκαθιστούν πληροφορίες υφής, μεγέθους κόκκων και έντασης εναπομεινισίων τάσεων που συνήθως προκύπτουν

μεταλλογραφικά. Επίσης, αναφέρονται σημαντικά αρχαιομετρικά ευρήματα: Η πρώτη ύλη των nummi είναι τριμερή κράματα Cu-Pb-Sn με πολύ υψηλό ποσοστό μολύβδου. Το ποσοστό κασσιτέρου ($\text{Sn} \geq 4\%$ κ.β.) μπορεί να διευκολύνει την αναγνώριση των νομισμάτων αυτής της περιόδου που παράγονταν από τα νομισματοκοπεία της δυτικής αυτοκρατορίας (Ρώμη και Ραβέννα) από αυτά της ανατολικής. Το ακανόνιστο και τυχαίο ποσοστό Zn σε ορισμένα νομίσματα αυτού του τύπου υποδηλώνει την ανακύκλωση παλαιότερων αυτοκρατορικών νομισμάτων για τη χύτευση των αρχικών δίσκων (flans) κατά την παραγωγή νομισμάτων [38].

Οι Cohen et al. [35] ανέλυσαν μία ομάδα ύστερων ρωμαϊκών νομισμάτων από ναυάγιο της Μεσογείου (Ma'agan Mikhael B) που χρονολογείται από την Πρώιμη Ισλαμική περίοδο με μη καταστρεπτικές τεχνικές (XRF, Raman, OM). Προηγουμένως είχαν εφαρμόσει μία πειραματική διαδικασία χημικού καθαρισμού διαδοχικών σταδίων (εμβάπτιση σε οργανικά διαλύματα) για την αφαίρεση συμπαγών ορυκτοποιημένων κρουστών από τις επιφάνειες. Η μεταλλική πρώτη ύλη των νομισμάτων ήταν κράματα Cu-Pb με κυμαινόμενα ποσοστά πολλών ακόμη κραματικών στοιχείων όπως Sn, Bi, As, Ag και Zn. Τα κύρια συστατικά στοιχεία των πατίνων σε αυτή την ομάδα νομισμάτων – πλην των κραματικών στοιχείων - ήταν O, Cl, S, Si, Mg, Fe. Μεταξύ των προϊόντων διάβρωσης που ταυτοποιήθηκαν, αναφέρονται αζουρίτης ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) και μαλαχίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), αιγυπτιακό μπλε ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), ατακαμίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) και κερουσίτης (PbCO_3), κάποιες οργανικές ενώσεις Cu, καθώς και ενσωματωμένοι κρύσταλλοι πυριτικών και αργιλοπυριτικών ορυκτών [35].

3.3 Πειραματική Διαδικασία

3.3.1 Προέλευση των αρχαιολογικών δειγμάτων - Γενικές πληροφορίες για το ανασκαφικό περιβάλλον

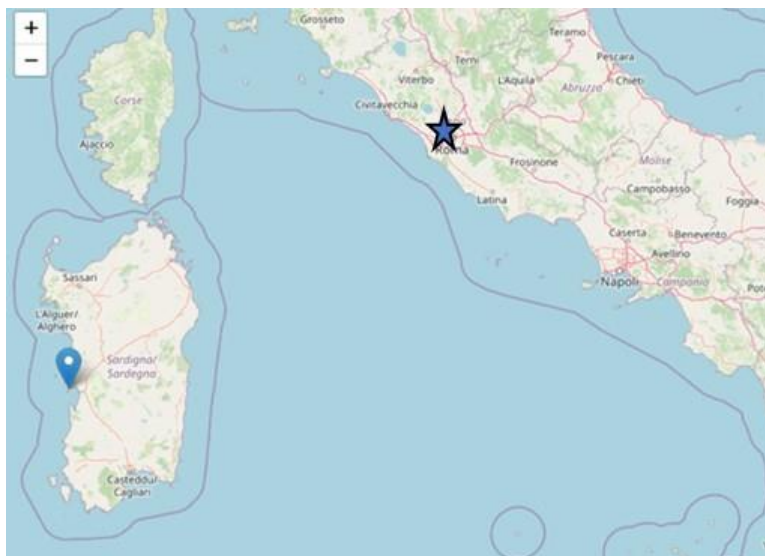
Τα μικροδείγματα αρχαίων (όλα κατασκευασμένα από κράματα χαλκού) παραχωρήθηκαν από το Πολυτεχνείο του Τορίνο (Ιταλία), στα πλαίσια της επιστημονικής συνεργασίας με την ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Διάβρωσης στον Τομέα Εφαρμοσμένης Επιστήμης και Τεχνολογίας (DISAT). Προέρχονται από ένα σύνολο αντιπροσωπευτικών ευρημάτων ανεσκαμμένων από αρχαιολογικούς χώρους της Μεσογείου -με γεωγραφική και πολιτισμική διασπορά- που υπήρξαν σημαντικά μεταλλουργικά και εμπορικά κέντρα στην αρχαιότητα. Ένα μεγάλο μέρος αυτών των αντικειμένων (κυρίως καρχηδονιακών και ρωμαϊκών) είχαν μελετηθεί στο ερευνητικό πρόγραμμα EFESTUS [45].

Τα τέσσερα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή, έχουν ανασυρθεί από τις όχθες του ποταμού Τίβερη στη Ρώμη κατά τη διάρκεια περιοδικών εργασιών καθαρισμού και έχουν ανασκαφεί από την αρχαιολογική τοποθεσία Θάρρος στα δυτικά παράλια της Σαρδηνίας (Εικόνα 1).

Οι όχθες του ποταμού Τίβερη στη Ρώμη περιβάλλονται από διάφορα ηφαιστειακά συμπλέγματα, τα οποία αποτελούν μέρος του ρωμαϊκού μαγματικού τομέα, που εντοπίζεται στην επαρχία Λάτσιο της Κεντρικής Ιταλίας. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα της περιοχής σχετίζεται με την παρουσία πυριγενών πετρωμάτων και ιζημάτων που σχηματίστηκαν μετά από εκρήξεις, τόσο στην κοίτη όσο και στις όχθες του ποταμού [46]. Παράλληλα, ο Τίβερης, λόγω της τοποθεσίας του (διασχίζει μία πυκνοκατοικημένη αστική ζώνη), συγκαταλέγεται στους μεγάλους ποταμούς που εξακολουθούν να επιβαρύνονται με οργανική ρύπανση παρά την εντατικοποίηση της βιολογικής επεξεργασίας των οικιακών και βιομηχανικών λυμάτων κατά τα τελευταία 35- 40 χρόνια. Μετά τον 2° Παγκόσμιο Πόλεμο, ο όγκος των απορριπτόμενων οργανικών λυμάτων σε επιφανειακά νερά είχε αυξηθεί κατακόρυφα σε πολλές ευρωπαϊκές πόλεις με αποτέλεσμα την μεγάλης κλίμακας εξάντληση οξυγόνου. Ειδικά στους ποταμούς της Ευρώπης, το φορτίο των φωσφορικών και νιτρικών λιπασμάτων έχει επίσης αυξηθεί με επιπτώσεις στη βιογεωχημεία των συστημάτων αυτών [47].

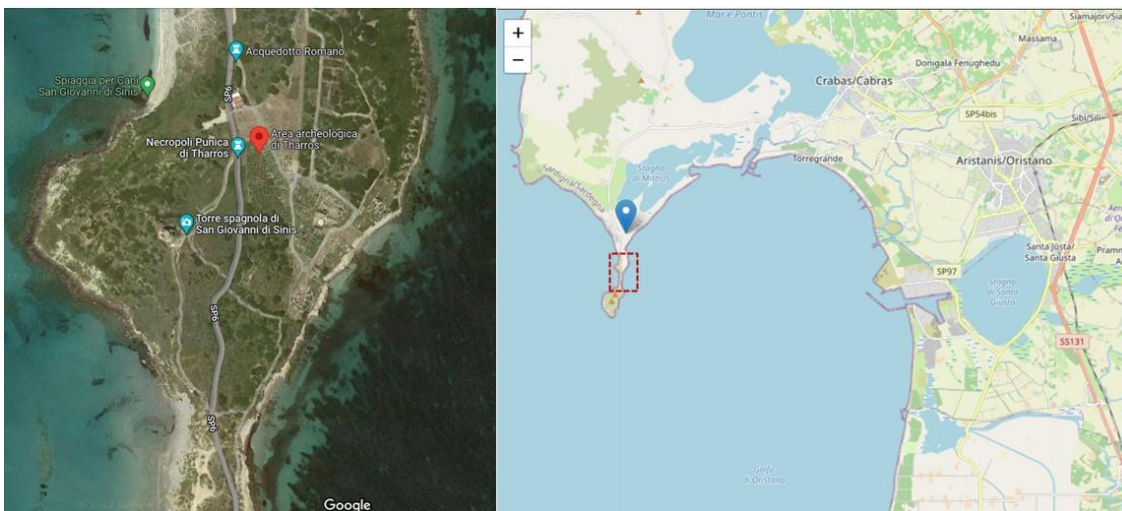
Η συλλογή δεδομένων από σταθμούς επιτόπιας παρακολούθησης εγκατεστημένων κατά μήκος της ροής του ποταμού Τίβερη (περίοδος 1990-1992), επιτρέπει την εκτίμηση ορισμένων περιβαλλοντικών παραμέτρων που ενδεχομένως έχουν επηρεάσει τις διαδικασίες διάβρωσης στο έδαφος κατά το πρόσφατο παρελθόν [48].

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται ο χάρτης, όπου φαίνεται η χωροθέτηση του αρχαίου οικισμού Θάρρος στη χερσόνησο Capo San Marco – το ανώτερο άκρο του κόλπου του Οριστάνο. Η συγκεκριμένη τοποθεσία εκτιμάται ότι κατοικήθηκε κατά την Εποχή του Μπρούντζου -μεταξύ 1600 και 1500 π.Χ.- και το χωριό Su Muru Mannu στο βόρειο τμήμα συνδέεται με τον Νουραγικό πολιτισμό (Nuragic civilization). Σύμφωνα με τα ευρήματα των ανασκαφών, περί τον 7^ο π.Χ. αιώνα οικοδομήθηκε ένα Φοινικικό-Καρχηδονιακό κέντρο και ορισμένα υπολείμματα του παλαιότερου οικισμού.στο λόφο επαναχρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή μίας νεκρόπολης (torhet). Η Καρχηδονιακή πόλη της Θάρρου έφτασε στο απόγειο της ακμής της κατά τον 4^ο-3^ο αιώνα π.Χ. και παρέμεινε λατρευτικό/θρησκευτικό κέντρο και επί Ρωμαϊκής περιόδου, διατηρώντας επίσης και την αγροτική της δραστηριότητα. Στα ανασκαμμένα ευρήματα της Ρωμαϊκής πόλης της Θάρρου συγκαταλέγονται οχυρωματικά έργα, δρόμοι, σπίτια, θερμά λουτρά, υδραγωγείο και αποχετευτικό δίκτυο, χώροι λατρείας. Παρέμεινε σημαντικός εμπορικός σταθμός και τεχνολογικό κέντρο (κεραμικής και μεταλλοτεχνίας) τουλάχιστον έως τον 7^ο μ.Χ. αιώνα επί Βυζαντινής αυτοκρατορίας, οπότε και ξεκίνησε η παρακμή της πόλης [49, 50]. Από την παραθαλάσσια τοποθεσία του αρχαιολογικού χώρου σε συνδυασμό με την ιστορική χρήση και τη χωροταξία του (οικήματα και καταστήματα κοντά σε θερμές πηγές και νεκρόπολη), γίνεται εμφανές ότι η μακροχρόνια παραμονή αντικειμένων και οι φυσικοχημικές διεργασίες στο έδαφος αυτής της περιοχής επηρεάζονται σημαντικά σε τοπικό επίπεδο από πλήθος παραμέτρων. Μάλιστα, μία ομάδα αντικειμένων αποτελούμενη από νομίσματα και τεχνουργήματα βρέθηκαν σε τοποθεσία πυρομεταλλουργικών εργασιών όπου υπήρχε μεγάλη ποσότητα αποσυντιθέμενων θραυσμάτων μερικώς καμμένων οστών. Τα οστά εκτιμάται από τους αρχαιολόγους ότι μπορεί να χρησιμοποιούνταν στην εκκαμίνευση μεταλλευμάτων σιδήρου, καθώς έχουν βρεθεί σημαντικές ποσότητες φωσφόρου σε σκωρίες Fe [8].



Εικόνα 1: Οι δύο τοποθεσίες ανασκαφής των αρχαιολογικών αντικειμένων από την Ιταλία – οι όχθες του ποταμού Τίβερη στη Ρώμη και η αρχαία πόλη Θάρρος (Tharros) στη Σαρδηνία.

Όλα τα δείγματα αποδίδονται στη Ρωμαϊκή περίοδο. Κατά την παραλαβή των δειγμάτων από το Πολυτεχνείο του Τορίνο δεν δόθηκε καμία πληροφορία για το ακριβές σημείο των ανασκαφών, για το είδος/ χρηστικότητα των αντικειμένων από τα οποία λήφθηκαν τα δείγματα ή για τη σύσταση του αυθεντικού μεταλλικού υλικού. Στα πλαίσια του προγράμματος EFESTUS [45] είχαν συλλεχθεί δείγματα χόματος από όλες τις Μεσογειακές τοποθεσίες προέλευσης των επιλεγμένων αρχαιολογικών ευρημάτων που συμπεριλήφθηκαν στη στατιστική καταγραφή αντιπροσωπευτικών μεταλλουργικών χαρακτηριστικών και μοτίβων διάβρωσης. Οι ιδιότητες των δειγμάτων χόματος από τις αρχαιολογικές τοποθεσίες των ευρημάτων, που συνδέονται άμεσα με τη διαβρωτικότητα των εδαφών, προσδιορίστηκαν με φυσικοχημικές αναλύσεις που προβλέπονται από το πρότυπο ISO 11464. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση, χημική ανάλυση συστατικών στοιχείων, ανιόντων και βαρέων μετάλλων, προσδιορισμός αγωγιμότητας και pH.



Εικόνα 2: Η χωροθέτηση του παραθαλάσσιου αρχαιολογικού χώρου της Θάρρου, στην ακτογραμμή της δυτικής Σαρδηνίας.

Τα κυριότερα αποτελέσματα που αφορούν στα εδάφη της Θάρρου και του ποταμού Τίβερη, από αναδημοσιεύονται στην παράγραφο §3.4.1. Οι πάτινες όλων των δειγμάτων ήταν απαλλαγμένες από χώμα και ακαθαρσίες. Όπως όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν για τις ανάγκες του ερευνητικού προγράμματος, είχαν παραμείνει για αρκετά χρόνια αεροστεγώς κλεισμένα σε πλαστικά σακουλάκια σε ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες. Με βάση τα παραπάνω, η ερευνητική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε είχε τα χαρακτηριστικά "ιατροδικαστικής εξέτασης" υλικών (materials forensic examination).

Οι κωδικές ονομασίες των ανεσκαμμένων αρχαιολογικών αντικειμένων, που αποτέλεσαν το υλικό για τις μελέτες περιπτώσεων (case studies) του παρόντος κεφαλαίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Κωδικές ονομασίες αρχαιολογικών δειγμάτων ανεσκαμμένων από αρχαιολογικές τοποθεσίες της λεκάνης της Μεσογείου

Ονομασία	Τοποθεσία Ανασκαφής
ART1B	όχθες ποταμού Τίβερη (Tevere) -Ρώμη
ART2B	Θάρρος (Tharros) -Σαρδηνία
ART3B	
ART4B	

3.3.2 Μακροφωτογραφική τεκμηρίωση και διαστασιολόγηση των αρχαιολογικών δειγμάτων

Η μακρο-φωτογραφική τεκμηρίωση των επιφανειών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές Canon 40D και Canon 80D, χρησιμοποιώντας έναν φακό EF-100 USM (τύπου macro) και φίλτρο κυκλικής πόλωσης φωτός (C-PL) και με χρήση ειδικής κλίμακας διαστασιολόγησης. Η έκθεση και η ισορροπία λευκού βαθμονομήθηκε με τη βοήθεια μιας κάρτας ελέγχου Nonoflex.

Η φωτογραφική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την αποτύπωση των αντικειμένων σε σταθερές συνθήκες παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 2.

Χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό παχύμετρο και ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών για την καταγραφή των διαστάσεων και των μαζών των αντικειμένων προς μελέτη.

3.3.3 Προσδιορισμός χημικής σύστασης των μεταλλικών υποστρωμάτων

Η χημική σύσταση των μεταλλικών πυρήνων των ιταλικών δειγμάτων μετρήθηκε με φασματοσκοπία EDS στις τομές των δειγμάτων. Πραγματοποιήθηκαν 3 έως 6 fullframe αναλύσεις -αναλόγως με την περίπτωση- σε απεικονίσεις SEM χαμηλής μεγέθυνσης (x50 ή x100) στις τομές των δειγμάτων. Η μέση % κατά βάρος συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων υπολογίστηκε μετά από στατιστική επεξεργασία των σειρών μετρήσεων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις με φορητό όργανο XRF του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχ. Χημικών Μηχανικών (Tracer III-V/ Bruker-AXS), λόγω της μεγαλύτερης ευαισθησίας της συγκεκριμένης τεχνικής στην ανίχνευση της παρουσίας των ελάσσονων κραματικών στοιχείων (προσμίξεις σε επίπεδα ιχνοστοιχείων - trace elements). Οι συμπληρωματικές πληροφορίες που προέκυψαν ήταν ποιοτικές και βοήθησαν στην αναγνώριση των μη ηθελημένων προσμίξεων στα τήγματα κραμάτων κατά τη διαδικασία της χύτευσης.

Ωστόσο, επειδή δεν είχε προηγηθεί ειδική βαθμονόμηση των οργάνων με πρότυπα κράματα Cu-Sn-Pb, Cu-Zn-Fe, Cu-Zn-Pb και Pb-Cu σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων των κραματικών στοιχείων, δεν ήταν δυνατό να γίνουν ποσοτικές μετρήσεις υψηλής ακρίβειας.

3.3.4 Μέθοδοι φυσικοχημικού χαρακτηρισμού διαβρωμένων επιφανειών

Πριν από τον εγκιβωτισμό σε ρητίνη για την ανάλυση της τομής των μεταλλικών μικροδειγμάτων (μεταλλογραφία και διαστρωμάτωση διάβρωσης), πραγματοποιήθηκαν όλες οι δυνατές χημικές αναλύσεις (bulk) στην εξωτερική επιφάνεια των πατίνων των δειγμάτων και σε δείγματα σκόνης που λήφθηκαν από αυτές.

Bulk χημικές αναλύσεις στα εξωτερικά στρώματα

- ❖ XRD // Ορισμένες από τις αρχικές αναλύσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD) στα δείγματα ART1B και ART14 έγιναν από περιθλασίμετρο Siemens D5000. Οι περισσότερες αναλύσεις XRD έγιναν από περιθλασίμετρο Bruker D8 ADVANCE με γεωμετρία Bragg-Brentano θ-θ. Ειδικά οι αναλύσεις πατίνων με πολύ έντονο ανάγλυφο στις επιφάνειες ορισμένων δειγμάτων (όπως του θραύματος ART1) επαναλήφθηκαν με το περιθλασίμετρο Bruker, με προσαρμογή ειδικής πατούρας στον δειγματοφορέα και επιλέγοντας για τη διεξαγωγή της μέτρησης με γεωμετρία Göbel mirror.
- XRF // Για την ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του εξωτερικού στρώματος της πάτινας του δείγματος ART1 χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακός σειριακός φασματογράφος WDXRF του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Thermo ARL ADVANT-XP)
- ❖ SEM-EDS // Για τον χαρακτηρισμό της τοπογραφίας και μορφολογίας των εξωτερικών στρωμάτων των πατίνων των δειγμάτων σε συνδυασμό με χημικές μικροαναλύσεις σε επιλεγμένες περιοχές αυτών χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI QUANTA200 με ανιχνευτή ETD, συζευγμένο με φασματογράφο ενεργειακής διασποράς EDAX για στοιχειακές χημικές μικροαναλύσεις (Οριζόντιο Εργαστήριο Σχ. Χημικών Μηχανικών).

Bulk χημικές αναλύσεις σε δείγματα σκόνης

Οι μετρήσεις με φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) έγιναν σε παστίλιες KBr που περιείχαν κονιοποιημένα και ομογενοποιημένα δείγματα σκόνης, κατόπιν δειγματοληψίας από τα στρώματα διάβρωσης. Το εύρος των φασμάτων που λήφθηκαν ήταν από 4000-400 cm^{-1} , που ενδείκνυται για την παρατήρηση δονήσεων ομάδων υδροξυλίων, μοριακού H_2O και δεσμών Cu-O, Sn-O.

Περισσότερες λεπτομέρειες για τα αναλυτικά όργανα και τις παραμέτρους μετρήσεις δίνονται στο Κεφάλαιο 2 (Γενικό Πειραματικό Μέρος).

3.3.5 Προετοιμασία τομών δειγμάτων για μεταλλογραφικές παρατηρήσεις

Η προετοιμασία των εγκιβωτισμένων τομών των εγκιβωτισμένων σε ρητίνη δειγμάτων και των τεσσάρων αρχαιολογικών δειγμάτων περιλάμβανε τα στάδια λείανση και στίλβωσης που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2 (§ 2.3.4)

3.3.6 Μεταλλογραφική εξέταση μεταλλικών πυρήνων & Προσδιορισμός μικροσκληρότητας (δείγματα)

Χημική προσβολή (chemical etching)- Αντιδραστήρια & τεχνικές

Δοκιμάστηκαν πέντε διαφορετικά αντιδραστήρια χημικής προσβολής -τα τρία εξ αυτών ειδικά για χρωματική χημική προσβολή κραμάτων (colour or tint etching), ώστε να βρεθεί το καταλληλότερο χημικό μέσο και οι συνθήκες που θα αναδείξουν τις φάσεις και τα εγκλείσματα των κραμάτων, τα περατωτικά όρια των κόκκων και τα διάφορα είδη μηχανικής παραμόρφωσης και θερμικών κατεργασιών που έχει υποστεί το εκάστοτε δείγμα. Τα είδη των αντιδραστηρίων και οι χρόνοι εμβάπτισης που εφαρμόστηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Αντιδραστήρια χημικής προσβολής και χρωματικής προσβολής και χρόνοι εμβάπτισης που εφαρμόστηκαν για τη διεξαγωγή μεταλλογραφικών παρατηρήσεων στα τέσσερα δείγματα.

	<i>Είδος Χημικού Αντιδραστηρίου</i>	<i>Χρόνος Εμβάπτισης</i>	<i>Δείγμα</i>
Απλή χημική προσβολή	υδατικό δ/μα FeCl ₃	10-20 s	όλα
	αλκοολικό δ/μα FeCl ₃	20-30 s	όλα
Χρωματική χημική προσβολή	Klemm's II	3-6 min	ART1B, ART2B, ART3B
	Klemm's III	2 min	ART2B, ART3B
	παραλλαγή Klemm (*)	2-5 min	ART1B, ART3B

Οι βασικές αρχές των τεχνικών χημικής προσβολής μετάλλων και κραμάτων για μεταλλογραφικές παρατηρήσεις, η σύσταση όλων των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν και οι τρόποι εφαρμογής τους περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2.

Μικροσκληρομέτρηση

Η διεξαγωγή των μετρήσεων μικροσκληρότητας κατά Vickers στους μεταλλικούς πυρήνες των αρχαιολογικών δειγμάτων από την Ιταλία έγινε με μικροσκληρόμετρο Anton Paar συζευγμένο με το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leitz Aristomet και χρήση αντικειμενικού φακού x50. Η οργανολογία και η αρχή της μεθόδου περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2.

Οι πειραματικές παράμετροι που εφαρμόστηκαν στις συγκεκριμένες μετρήσεις ήταν προσαρμοσμένες στο μικρό μέγεθος των δειγμάτων και την ετερογένεια των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων, σύμφωνα με τις πρακτικές υποδείξεις των ειδικών, αποφεύγοντας ωστόσο τις πολύ χαμηλές τιμές φορτίου για να αποφευχθούν τα σφάλματα παρατήρησης κατά την οριοθέτηση του αποτυπώματος (βλέπε § 2.3.1).

Οι πειραματικές παράμετροι που εφαρμόστηκαν στα δείγματα ART1B, ART3B και ART4B ήταν φορτίο P (Force): 130 p (gf) και χρόνος φόρτισης (Time) 10 s. Στην περίπτωση του δείγματος ART4B, λόγω της ετερογένειας και του υψηλού ποσοστού Pb, εφαρμόστηκε φορτίο P (Force) ίσο με 75 p (gf) και χρόνος φόρτισης (Time) 10 s.

Πραγματοποιήθηκαν σειρές τουλάχιστον 8 μετρήσεων ανά δείγμα, με εξαίρεση το δείγμα όπου λόγω της πολύ μικρής διατομής πραγματοποιήθηκαν μόνο 3 μετρήσεις.

3.3.7 Μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι για τη μελέτη της στρωματογραφίας διάβρωσης

- ❖ OM // Η μικροσκοπική εξέταση των επιφανειών και των λειασμένων μεταλλογραφικών τομών σε φωτεινό πεδίο και με πολωμένο φως έγινε με οπτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός (μεταλλογραφικό) Leitz Aristomet με χρήση ρυθμιζόμενου πολωτή και με προσαρμογή ψηφιακής μηχανής Canon για τη λήψη φωτογραφιών.
- ❖ SEM- EDS // Για τη συστηματική μορφολογική και χημική διερεύνηση της στρωματογραφίας διάβρωσης των λειασμένων τομών των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI QUANTA200 με ανιχνευτή ETD, συζευγμένο με φασματογράφο ενεργειακής διασποράς EDAX για στοιχειακές χημικές μικροανάλυσεις (Οριζόντιο Εργαστήριο Σχ. Χημικών Μηχανικών). Ειδικά η στοιχειακή χαρτογράφηση με EDS (element mapping) στ η στρωματογραφία του δείγματος ART1B πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με τον Δρ. Γ. Μαστροθεόδωρο στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI QUANTA200 του Ινστιτούτου Νανοϋλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».
- ❖ Raman Οι μετρήσεις Raman ήταν οι πλέον κατάλληλες για τη μελέτη των δονητικών καταστάσεων Cu-O, Sn-O, Cu-Cl και Sn-Cl και κρίθηκαν απαραίτητες για την προσπάθεια ταυτοποίησης των άμορφων προϊόντων διάβρωσης του χαλκού και του κασσιτέρου. Οι μετρήσεις έγιναν σε αντιπροσωπευτικές περιοχές των διαβρωμένων επιφανειών, με τη βοήθεια στερεοσκοπίου (μεγέθυνση x20) συζευγμένου με το φασματογράφο Renishaw inVia Raman Microscope (δέσμη διέγερσης 532 nm). Πραγματοποιήθηκε σειρά αναλύσεων με ισχύ δέσμης 1% και το εύρος των φασμάτων που ελήφθησαν ήταν 100-1500 cm^{-1} .

3.4 Αποτελέσματα & Συζήτηση

3.4.1. Χημική σύσταση και φυσικοχημικές ιδιότητες χώματος από τις τοποθεσίες ανασκαφών

Στους Πίνακες 3-7 παρατίθενται όλα τα φυσικοχημικά δεδομένα που σχετίζονται με τις ιδιότητες και τη διαβρωτικότητα των εδαφών κοντά σε δύο αρχαιολογικές ανασκαφές στη Ρώμη και τη Σαρδηνία.

Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 3 και 4, το χώμα Θάρρου έχει τρεις φορές υψηλότερη περιεκτικότητα σε συνολικό φώσφορο και διττανθρακικά ανιόντα και ελαφρώς πιο αυξημένη συγκέντρωση θεικών ανιόντων. Το χώμα του Τίβερη έχει μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα. Το κοινό χαρακτηριστικό των δύο τύπων εδαφών είναι η μικρή περιεκτικότητα σε χλωριόντα και το ήπια αλκαλικό pH.

Στα δείγματα χώματος από τον Θάρρο (TH) μετρήθηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις μολύβδου. Στο χώμα TIB από την κοίτη του ποταμού, εξαιτίας της συσσώρευσης ιζημάτων (από τους μετασχηματισμούς πετρωμάτων και ορυκτών) και άλλων φερτών υλών και αποβλήτων από τη ροή του ποταμού ανιχνεύτηκαν γενικά πιο αυξημένες συγκεντρώσεις μετάλλων και μεταλλικών γαιών. Μεταξύ των βαρέων μετάλλων, ο μόλυβδος εντοπίστηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση και δευτερευόντως ο ψευδάργυρος (Πίνακες 5 και 6).

Πίνακας 3: Παράμετροι που σχετίζονται με τη διαβρωτικότητα των εδαφών των δύο αρχαιολογικών τοποθεσιών - Προσδιορισμός αγωγιμότητας και pH και % κ.β. περιεκτικότητας σε άνθρακα, φώσφορο, άζωτο και πυρίτιο [45].

Τοποθεσία Δείγματος Χώματος	Ιοντική Αγωγιμότητα (μS/cm)	pH (περιεχόμεν ου H ₂ O - 25°C)	% Συνολ. C	% Συνολ. P	% Συνολ. N	% Συνολ. Si
Θάρρος (Σαρδηνία) - TH	397	8.7	8.3	3.2	0.3	2.65
Κοίτη ποταμού Τίβερη (Ρώμη)- TIB	602	8.3	2.8	0.7	0.4	3.25

Πίνακας 4: Χημικές αναλύσεις εδαφών κατά ISO 11464 - Περιεκτικότητα σε διαβρωτικά ιόντα (EFESTUS [α]).

Τοποθεσία Δείγματος Χώματος	CO ₃ ²⁻ (mg/g)	HCO ₃ ⁻ (mg/g)	Cl ⁻ (mg/g)	SO ₄ ²⁻ (mg/g)	% Οργανικός C
Θάρρος (Σαρδηνία) -TH	0.00	21.20	1.90	82.36	1.84
Κοίτη ποταμού Τίβερη (Ρώμη) - TIB	0.00	8.00	0.70	62.42	0.16

Πίνακας 5: Χημικές αναλύσεις εδαφών κατά ISO 11464- Περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα [45].

Τοποθεσία Δείγματος Χώματος	Zn mg/g	Ni mg/g	Cu mg/g	Cd mg/g	Pb mg/g
Θάρρος (Σαρδηνία) -TH	0.080	0.018	0.054	0.000	0.270
Κοίτη ποταμού Τίβερη (Ρώμη) - TIB	0.114	0.030	0.042	0.006	0.194

Πίνακας 6: Χημικές αναλύσεις εδαφών κατά ISO 11464 - Περιεκτικότητα σε μέταλλα και μεταλλικές γαίες [45].

Τοποθεσία Δείγματος Χώματος	Cr mg/g	Ca mg/g	Fe mg/g	Mg mg/g	Mn mg/g
Θάρρος (Σαρδηνία) -TH	0.018	86.916	11.502	4.674	0.030
Κοίτη ποταμού Τίβερη (Ρώμη) -TIB	0.020	82.704	16.296	4.890	0.054

Με βάση τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης του Πίνακα 7, η υφή του χώματος και στις δύο περιοχές κατατάσσεται ως αμμώδης άργιλος (sandy loam). Το έδαφος TIB μπορεί να θεωρηθεί καλύτερα αεριζόμενο καθώς το ποσοστό των σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 0.05 mm αποτελεί το 66.13% (το αντίστοιχο αθροιστικό ποσοστό για το χόμα TH είναι 59.6%).

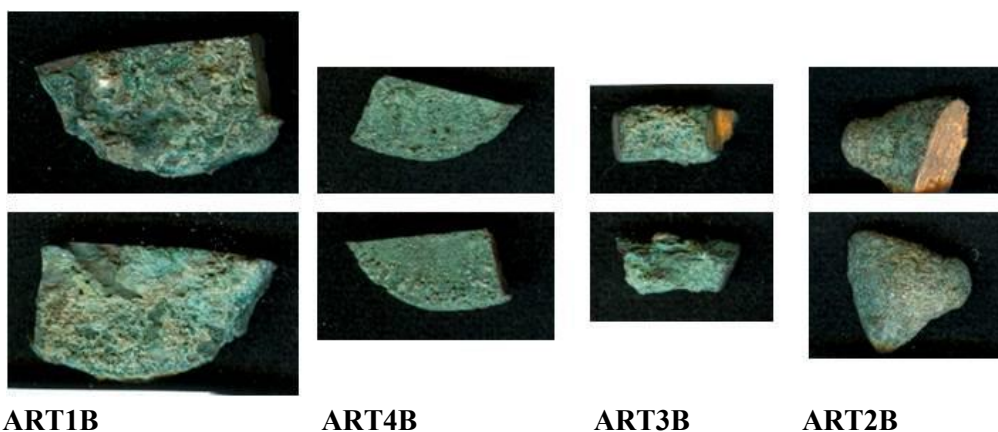
Επιπλέον, η εξέταση των δειγμάτων με XRD έδειξε ότι οι κυριότερες κρυσταλλικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν στο χόμα ΤΗ είναι ασβεστίτης (calcite -CaCO₃), πυριτία (quartz - SiO₂) και ο γεωργίτης (gorgeyite - K₂Ca₅(SO₄)₆H₂O) [51]. Τα βασικά συστατικά του χόματος ΤΙΒ είναι ο ασβεστίτης, το οξείδιο του πυριτίου και ο νεφελίνης, το ορυκτό ορθοπυριτικό άλας αργιλίου και νατρίου με χαμηλό ποσοστό πυριτίας. Ο νεφελίνης (nepheline - Na₃KAl₄Si₄O₁₆) κατατάσσεται στη γενική κατηγορία των τεκτοπυριτικών ορυκτών, και αποτελεί συστατικό πολλών ηφαιστειακών πετρωμάτων - ομάδα feldspathoids που έχει χημική συνάφεια με τους άστριους (feldspars) αλλά περιέχει πολύ χαμηλότερο ποσοστό SiO₂ [52]. Επίσης βρέθηκαν προσμίξεις αιματίτη (Fe₂O₃), διοψιδίου (diopside - MgCaSi₂O₆) -που ανήκει στην κατηγορία των πυρόξενων είναι συστατικό πυριγενών πετρωμάτων και βασαλτών- και της φυλλοπυριτικής ένωσης του μοσχοβίτη (muscovite - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂).

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά χόματος που σχετίζονται με την υφή και τον αερισμό των εδαφών των δύο αρχαιολογικών τοποθεσιών - % κατά βάρος κλάσματα κοκκομετρικής ανάλυσης.

Τοποθεσία Δείγματος Χόματος	%Πηλός - Clay (<0.002 mm)	%Λεπτόκοκκη άσβεστος-Fine lime (0.002-0.02 mm)	%Χονδρόκοκκη άσβεστος- Coarse lime (0.02-0.05 mm)	%Λεπτόκοκκη άμμος -Fine sand (0.05-0.2 mm)	%Χονδρόκοκκη άμμος- Coarse sand (0.2-2 mm)
Θάρρος (Σαρδηνία) -ΤΗ	12.18	20.85	7.38	40.35	19.25
Κοίτη ποταμού Τίβερη (Ρώμη) - ΤΙΒ	11.63	18.00	4.25	44.30	21.83

3.4.2 Μακροφωτογραφική τεκμηρίωση και διαστασιολόγηση θραυσμάτων αρχαιολογικών αντικειμένων

Το πρωταρχικό στάδιο εξέτασης των μικροδειγμάτων από Ρωμαϊκά τεχνουργήματα ήταν η μακροφωτογραφική αποτύπωση (Εικόνα 1), η καταγραφή οπτικών παρατηρήσεων και διαστασιολόγησή τους με ψηφιακό παχύμετρο (Πίνακας 8). Και τα τέσσερα θραύσματα παραλήφθηκαν καθαρισμένα από υπολείμματα χόματος και σε όλα σώζεται το μεγαλύτερο μέρος του μεταλλικού τους πυρήνα. Φέρουν συμπαγείς, ορυκτοποιημένες, σκουροπράσινες πάτινες .



Εικόνα 1: Μακροφωτογραφική τεκμηρίωση των δειγμάτων στην κατάσταση που παραλήφθηκαν και πριν από οποιαδήποτε εργαστηριακή κατεργασία ή ανάλυση (φυσικό μέγεθος).

Είναι εμφανές εξαρχής -ακόμη και μακροσκοπικά- ότι το δείγμα ART1B χαρακτηρίζεται από μία παχιά, περίπλοκη και ετερογενή διαστρωμάτωση προϊόντων διάβρωσης. Ο μεταλλικός πυρήνας έχει χρυσοκίτρινη μεταλλική λάμψη, περιβάλλεται από μία τραχιά σκουροπράσινη πάτινα με καλή πρόσφυση, η οποία έχει τα χαρακτηριστικά σκληρής κρούστας με ενσωματωμένους χερσογενείς κρυστάλλους από το περιβάλλον ενταφιασμού. Το πάχος της πάτινας είναι ακανόνιστο και σε ορισμένα σημεία φτάνει τοπικά στη μέγιστη τιμή των 1.2 mm. Στο κυλινδρικής γεωμετρίας δείγμα ART3B διακρίνεται επίσης χρυσοκίτρινος μεταλλικός πυρήνας και γύρω από αυτόν πάτινα, σκούρου πράσινου χρώματος με χερσογενείς επικαθίσεις και ανομοιόμορφο πάχος που φτάνει έως τα 500 μm κατά προσέγγιση. Τα δείγματα ART2B και ART4B φέρουν πιο ομαλές και ομοιόμορφες -αλλά όχι στιλπνές- κρούστες, με σημαντικά μικρότερο πάχος (Πίνακας 8). Το πάχος της πάτινας στο δείγμα ART4B μετρήθηκε με μεγαλύτερη ακρίβεια με φορητή συσκευή μέτρησης μη αγώγιμων επιστρωμάτων με τη μέθοδο Eddy Current. Λόγω της αυξημένης επιφανειακής τραχύτητας του ART1B και της επιφανειακής καμπυλότητας των ART2B και ART3B δεν ήταν δυνατό να γίνουν παχυμετρήσεις και επομένως το μέσο πάχος των πατίνων στα δείγματα αυτά προσδιορίστηκε κατά προσέγγιση από φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου κατά την μελέτη των τομών τους με τη βοήθεια κλίμακας.

Πίνακας 8: Διαστασιολόγηση δειγμάτων και μέτρηση πάχους πατίνων

Δείγμα	Γεωμετρία	Μέγιστο μήκος (mm)	Μέγιστο πλάτος (mm)	Μέσο πάχος (mm)	Πάχος Πάτινας
ART1B	Τμήμα κυκλικού δίσκου	23.0	10.0	6.0	1.2 mm (max)
ART4B	Τμήμα κυκλικού δίσκου	15.0	6.0	2.0	274 ± 6μm
			Διάμετρος (mm)		
ART3B	Ράβδος	9.0	6.0		500 μm (max)
ART2B	Ελλειπτικός Κώνος	11(max)	12 (max) 3 (min)		350 μm (max)

3.4.3 Προκαταρκτικές μετρήσεις σύστασης μεταλλικών πυρήνων των αρχαιολογικών δειγμάτων & Μικροσκληρομέτρηση

Μία πρώτη σειρά ενδεικτικών στοιχειακών αναλύσεων των μεταλλικών πρώτων υλών πραγματοποιήθηκε με φορητή συσκευή XRF, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων από τις τομές των αντικειμένων. Τα φάσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται στο Παράρτημα 3. Λόγω απουσίας κατάλληλων μεταλλικών προτύπων για τη βαθμονόμηση του οργάνου, πλην των εσωτερικών του προτύπων, η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων μολύβδου και πολλών ακόμη κραματικών στοιχείων δεν θεωρήθηκε αξιόπιστη και για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν ως ποιοτικά στοιχεία, προκειμένου να καθοδηγηθεί η μεταχείριση των μικροδειγμάτων στα επόμενα στάδια του χαρακτηρισμού τους. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δίνονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Ποιοτικές στοιχειακές αναλύσεις XRF στα μεταλλικά υποστρώματα των αρχαιολογικών δειγμάτων

Δείγμα	Κραματικά Στοιχεία
ART1B	Cu, Zn, Sn, Fe, Pb
ART2B	Cu, Pb, Sn, As
ART3B	Cu, Zn, Fe, Pb, Sn ιχνοστοιχεία As
ART4B	Cu, ιχνοστοιχεία Pb Zn, Fe, Sn

Για τον ακριβέστερο ποσοτικό προσδιορισμό της σύνθεσης των κραμάτων προέλευσης επιστρατεύτηκε φασματογράφος EDS για τη λήψη αντιπροσωπευτικών σειρών αναλύσεων κατά την εξέταση των τομών των δειγμάτων. Όπως θα αναφερθεί παρακάτω, πολλά από τα ιχνοστοιχεία που εντοπίστηκαν με XRF δεν ανιχνεύθηκαν με EDS λόγω της σχετικά χαμηλής ευαισθησίας της μεθόδου για συγκεντρώσεις μικρότερες από 0.3% κ.β. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις δεν μπορούν να θεωρηθούν καταληκτικές ούτε σε ποιοτικό επίπεδο. Η βαθμονόμηση του οργάνου βασίστηκε μόνο στα εσωτερικά του πρότυπα, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει και σε ορισμένα σφάλματα.

Τέτοιου είδους προβλήματα παρατηρήθηκαν στην περίπτωση του δείγματος ART1B, όπου η πρόσμιξη Sn δεν επαληθεύτηκε από τις σειρές μετρήσεων στο μεταλλικό πυρήνα με EDS.

Επίσης, στην περίπτωση του δείγματος ART3B ορισμένα κραματικά στοιχεία (Sn, Pb, Fe) τελικά ανιχνεύθηκαν μόνο κοντά στη διεπιφάνεια με την πάτινα και όχι στην κύρια μάζα του κράματος. Το εύρημα αυτό θα συζητηθεί διεξοδικά στην αντίστοιχη ενότητα. Όσον αφορά στην πρόσμιξη αρσενικού (As), δεν επαληθεύτηκε από τις αναλύσεις EDS, ούτε στην περίπτωση του ART2B αλλά ούτε και του ART3B.

Μετά την ολοκλήρωση όλων των επιφανειακών αναλύσεων που παρουσιάζονται παρακάτω, τον εγκιβωτισμό των δειγμάτων σε ρητίνη και την προετοιμασία των τομών τους με λείανση και στίλβωση (βλέπε Κεφ.2), πραγματοποιήθηκαν σειρές μετρήσεων μικροσκληρότητας κατά Vickers στους μεταλλικούς πυρήνες. Η μέση τιμή μικροσκληρότητας σε κάθε δείγμα προσδιορίστηκε από ομάδες τουλάχιστον οκτώ μετρήσεων (σε όσα υπήρχε επαρκής διαθέσιμη επιφάνεια). Στην περίπτωση της διατομής του ART3B λήφθηκαν τρεις μετρήσεις. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10: Τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers

Δείγμα	Μικροσκληρότητα - HV	
	Τομές μεταλλικών πυρήνων	Νησίδες Pb (αδιάλυτη φάση)
ART1B	146.8 ± 10.3	-
ART2B	71.2 ± 14.5	23.4 ± 8.1
ART3B	110.0 ± 4.9	-
ART4B	121.0 ± 1.0	-

Το δείγμα ART1B παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σκληρότητα και το ART2B τη μικρότερη (50% χαμηλότερη από αυτή του ART1B). Η μη αναμίξιμη φάση του μολύβδου στο ίδιο δείγμα παρουσιάζει με τη σειρά της τη μισή μικροσκληρότητα από αυτή της κύριας μάζας του κράματος. Επίσης το δείγμα ART2B είναι αυτό που εμφανίζει τη μεγαλύτερη τυπική απόκλιση ιδιότητας, γεγονός που είναι ενδεικτικό της επίπτωσης της χημικής και μεταλλουργικής ανομοιογένειας και στην χωρική κατανομή των μηχανικών ιδιοτήτων του μεταλλικού υποστρώματος. Οι ελάχιστες αποκλίσεις από τη μέση τιμή μικροσκληρότητας παρατηρούνται στην περίπτωση του χάλκινου δείγματος ART4B. Συγκρίνοντας τα δύο ορειχάλκινα δείγματα, παρατηρείται σημαντικά υψηλότερη μικροσκληρότητα για ART1B, πάρα τη μικρότερη περιεκτικότητά του σε Zn. Είναι γνωστό ότι η αύξηση της περιεκτικότητας Zn στους α-μπρούντζους αυξάνει τη σκληρότητα των κραμάτων [53]. Βάσει της χημικής σύστασης των κραμάτων και μόνο, το δείγμα ART3B θα αναμενόταν να έχει μεγαλύτερη μικροσκληρότητα τόσο από τον καθάρο χαλκό όσο και από ορείχαλκο με χαμηλότερο ποσοστό ψευδαργύρου, ωστόσο έχει χαμηλότερη τιμή και από τα δύο.

Είναι φανερό η καθοριστική σημασία των μεταλλουργικών κατεργασιών στις τελικές μηχανικές ιδιότητες. Με κατάλληλους συνδυασμούς χημικής σύνθεσης του κράματος και μηχανικών κατεργασιών μπορεί να παραχθεί ένα μεγάλο εύρος σκληρότητας και οκλιμότητας/ελατότητας ενός κράματος. Για παράδειγμα, πειραματικά αποτελέσματα ψυχρής παραγωγής ελασμάτων βιομηχανικού α,β-ορείχαλκου με ψυχρή έλαση (cold rolling) κράματος Cu₆₃Zn₃₇ που συνοδεύονταν από μεταλλογραφικό χαρακτηρισμό σε συνδυασμό με μετρήσεις μείωσης πάχους ελάσματος αναφέρουν μικροσκληρότητα ακατέργαστου ορείχαλκου περί τα 94 HV και

αντίστοιχη τιμή μετά από 50% μείωση πάχους του ελάσματος περί τα 212 HV [54]. Αυτό το τεχνολογικό υπόβαθρο είχε κατακτηθεί από πολύ νωρίς στην αρχαιότητα, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 1.1.

Ως εκ τούτου είναι χρήσιμη μία σύντομη αναφορά σε βιβλιογραφικά δεδομένα μικροσκληρότητας που παρέχουν μία εποπτεία της σχέσης μεταλλουργικών κατεργασιών-μικροδομής- μηχανικών ιδιοτήτων σε αρχαιομεταλλουργικούς χυτούς μπρούντζους και ορείχαλκους [1, 14, 15, 21, 22, 55], ώστε να διευκολυνθεί ο σχολιασμός των τιμών μικροσκληρότητας των δειγμάτων συναρτήσει των μικροδομών που αναδεικνύονται από τις μεταλλογραφίες τους.

Από δεδομένα μικροσκληρότητας αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων (κατά Brinell) που έχει δημοσιεύσει ο Scott [1], προκύπτει ότι ένας διμερής μπρούντζος Cu6Sn μετά από ψυξηλασία που οδηγεί σε 50% μείωση πάχους παρουσιάζει μικροσκληρότητα 178 HB και 72 HB μετά από τον ίδιο βαθμό εργοσκληρυνσης και συνακόλουθη ανόπτηση. Για μπρούντζο Cu8Sn οι αναφερόμενες τιμές είναι 195 HB και 82 HB αντιστοίχως. Ορισμένα αντιπροσωπευτικά αντικείμενα από κράματα χαλκού που χρονολογούνται από την Εποχή του Σιδήρου - προερχόμενα από ένα σύνολο αρχαιομεταλλουργικών ευρημάτων που βρέθηκαν κατά τη διάρκεια ανασκαφής το 1988 στην τοποθεσία Hasanlu (Ιράν) - υποβλήθηκαν σε χημικές αναλύσεις και ένα υποσύνολο αυτών εξετάστηκε μεταλλογραφικά και υποβλήθηκε σε μετρήσεις μικροσκληρότητας [56]. Η μέση μικροσκληρότητα διμερών κραμάτων Cu-Sn (με περιεκτικότητα Sn μεταξύ 7.7 και 9.1%κ.β.) στη στερεοποιημένη κατάσταση χωρίς μηχανική και θερμική κατεργασία (as cast) προσδιορίστηκε μεταξύ 80 και 87 HV. Σε ομάδα σφυρηλατημένων μετά τη χύτευση κραμάτων Cu-Sn (με περιεκτικότητα Sn μεταξύ 5.8 και 12.5 %κ.β. και διαφορετικούς βαθμούς εργοσκληρυνσης) το εύρος της μέσης μικροσκληρότητας κυμαινόταν μεταξύ 91 και 118 HV [56].

Ο Valério, στη διδακτορική του διατριβή, έχει επίσης επεξεργαστεί δεδομένα χημικών αναλύσεων, μεταλλογραφιών και μετρήσεων μικροσκληρότητας σε μπρούντζους (κράματα Cu-Sn και Cu-Pb) που χρονολογούνται από την Ύστερη Εποχή του Μπρούντζου (LBA) έως την Πρώιμη Εποχή του Σιδήρου (EIA) από την περιοχή της Νότιας Πορτογαλίας [14]. Η συγκεκριμένη έρευνα εστιάζει στη συνάρτηση συγκεκριμένων θερμών και ψυχρών μεταλλουργικών κατεργασιών με τη μεταλλική μικροδομή και μικροσκληρότητα. Ειδικότερα παρουσιάζει στοιχεία που δείχνουν πως η μεταλλουργικές πρακτικές των Φοινίκων που υιοθετήθηκαν μετά την εγκατάστασή τους στην περιοχή, ήταν πολύ πιο εξελιγμένες τεχνολογικά από αυτές της Ιβηρικής χερσονήσου [14, 15]: Παράγονται αντικείμενα με σημαντικά μεγαλύτερη σκληρότητα παρά τη μικρότερη περιεκτικότητά τους σε Sn (μέση περιεκτικότητα 5.1 έναντι 10% κ.β. των παραδοσιακών ιβηρικών μπρούντζων), γεγονός που πιστοποιεί τον καλύτερο έλεγχο των παραμέτρων των τεχνικών ψυξηλασίας και ανόπτησης και ευρύτερη αξιοποίηση των δυνατοτήτων που προσφέρουν. Η περιεκτικότητα σε Fe και εγκλείσματα Cu-S αποτελεί τεχνολογικό δείκτη και υποδηλώνει πιο προχωρημένες διαδικασίες εκκαμίνευσης μεταλλεύματος. Ο Valério επίσης αναφέρει ως μέση μικροσκληρότητα ενός ακατέργαστου χυτού (as cast) κράματος Cu-Sn με περιεκτικότητα Sn 8.2% κ.β. τα 80 HV [14].

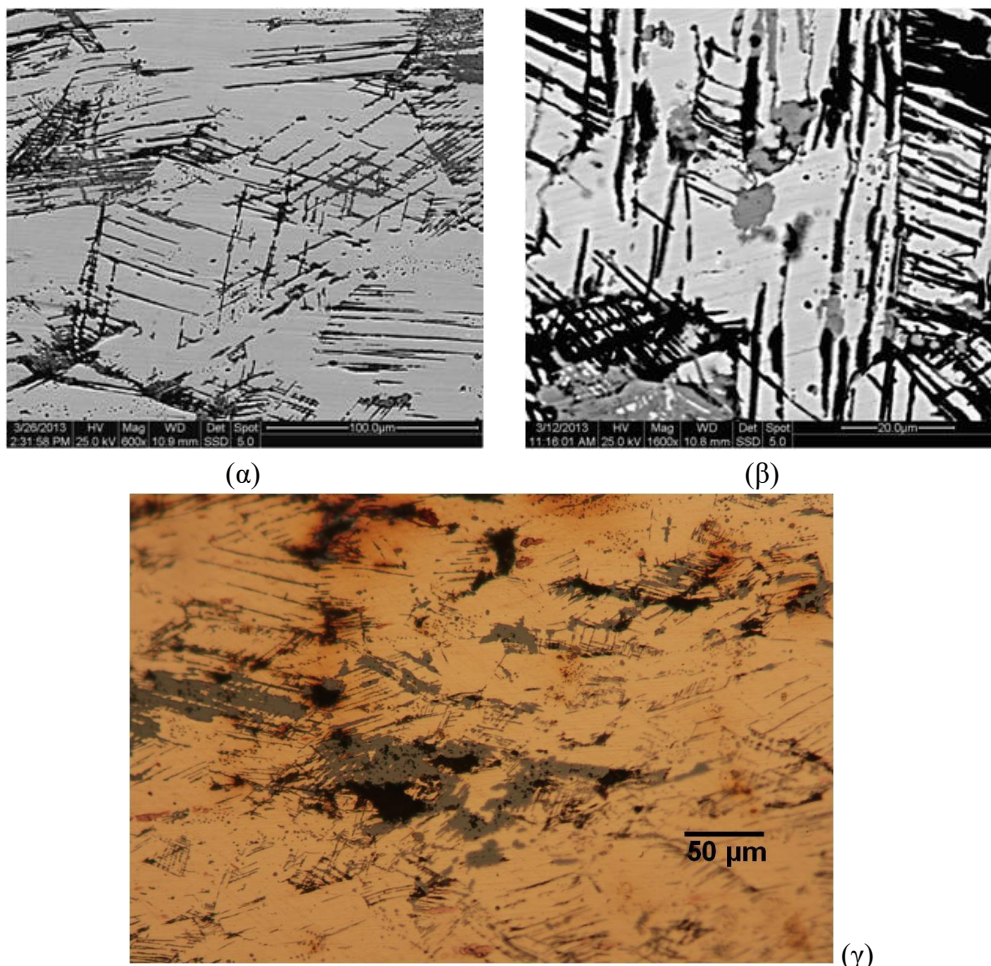
Η σύνθεση των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων σχολιάζεται ανά περίπτωση στις παραγράφους 3.4.4, 3.4.5 και 3.4.6. Στην παράγραφο 3.5.1 γίνεται ολοκληρωμένη συζήτηση για τις πρώτες ύλες και τις κατεργασίες των δειγμάτων λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των μεταλλογραφικών αναλύσεων και τις τιμές μικροσκληρότητας.

3.4.4 Περιπτώσεις δειγμάτων ART1 & ART3 - Ρωμαϊκοί ορείχαλκοι

❖ Χημική σύσταση & Μικροδομή

ART1B// Από τις αναλύσεις που έγιναν στο μεταλλικό πυρήνα, βρέθηκε ότι πρόκειται για α-ορείχαλκο με μικρές περιεκτικότητες σε μόλυβδο και σίδηρο (Cu 84.4, Zn 12.7, Pb 2.2, Fe 0.7% κ.β.). Εντοπισμένα ανιχνεύθηκαν μικρές προσμίξεις από Ag, S και Ca.

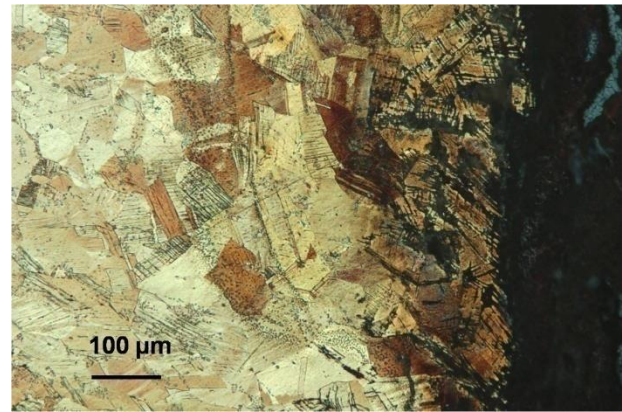
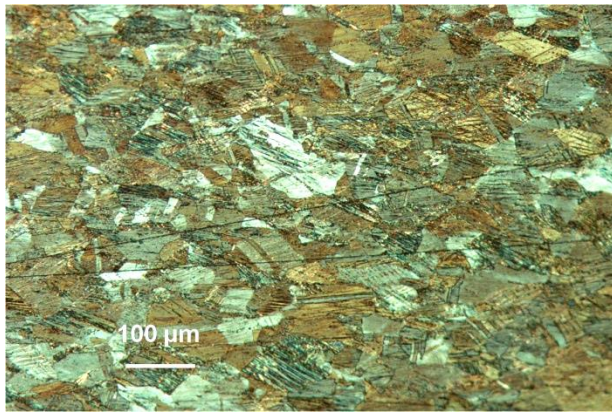
Από τις απεικονίσεις SEM και την φωτογραφία OM της λειασμένης και στυλβωμένης τομής του δείγματος ART1B πριν από τη χημική προσβολή (Εικόνα 2), είναι εμφανή τα συμπλέγματα ταινιών ολίσθησης που έχουν προκληθεί από σφυρηλάτηση εν ψυχρώ. Η επιλεκτική προσβολή και εκκίνηση διάβρωσης από ενεργειακά αναβαθμισμένες επιφάνειες όπως οι γραμμές ολίσθησης (σε ορισμένες περιοχές είναι εμφανής και η συσσώρευση προϊόντων διάβρωσης) τις αναδεικνύει χωρίς να απαιτείται προσβολή με κάποιο χημικό αντιδραστήριο.



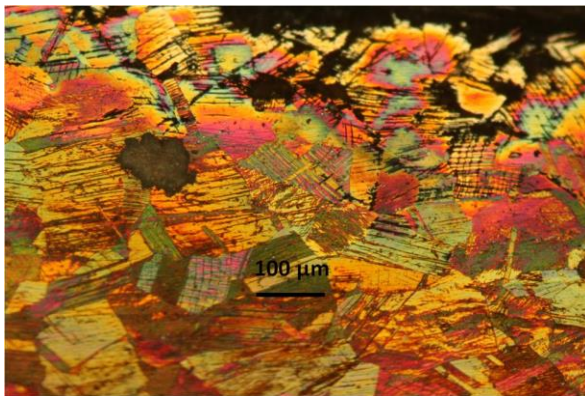
Εικόνα 2: Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM όπου εντοπίζονται διαβρωμένες ταινίες ολίσθησης σε μεγέθυνση (α) x600 και (β) x1600 και (γ) φωτογραφία OM από την ίδια περιοχή- Λειασμένη μεταλλογραφική τομή δείγματος ART1B (πριν από τη χημική προσβολή).

Η χημική προσβολή με αλκοολικό διάλυμα $FeCl_3$, αναδεικνύει μία δομή με παραμορφωμένους κόκκους σχετικά μεγάλου μεγέθους (οι μεγαλύτεροι εξ αυτών κυμαίνονται μεταξύ 80-100 μm) και πολύ έντονη εργοσκήρυνση που εντοπίζεται από τη μεγάλη συγκέντρωση ταινιών ολίσθησης εντός των κόκκων, ιδιαίτερα κοντά στη διεπιφάνεια με την πάτινα. Η έντονα παραμορφωμένη αυτή ζώνη, έχει προσβληθεί εντονότερα συγκριτικά με το κέντρο του μεταλλικού πυρήνα στον ίδιο χρόνο προσβολής (Εικόνα 3).

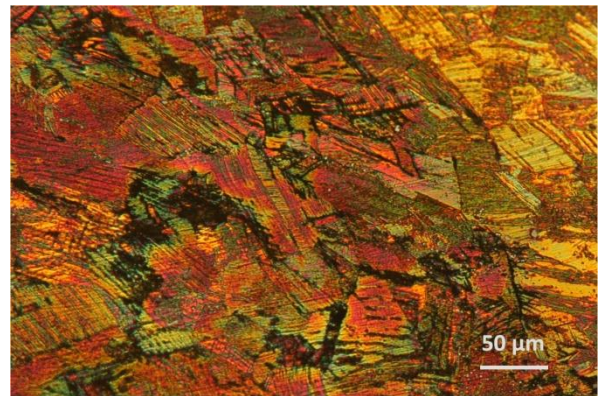
Η χρωματική χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm II επιτρέπει την πλήρη ανάδειξη του σχήματος, του προσανατολισμού και της κατανομής μεγεθών των ανακρυσταλλωμένων και εκ νέου παραμορφωμένων κόκκων του κράματος από την διεπιφάνεια με την πάτινα προς το κέντρο του μεταλλικού πυρήνα. Το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων στο κέντρο (Εικόνα 4 (γ),(δ)) σχετίζεται με τον πιο αργό ρυθμό ψύξης στην κύρια μάζα του τήγματος κατά τη στερεοποίησή του αμέσως μετά τη χύτευση, συγκριτικά με την περιοχή που εφάπτεται στα τοιχώματα του καλουπιού (Εικόνα 4(α), (β)).



Εικόνα 3: Χημική προσβολή με αντιδραστήριο αλκοολικό διάλυμα FeCl_3 (εμβάπτιση για 25 s) που αναδεικνύει (α), (β) τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά που εντοπίζονται στις άκρες του δείγματος ART1B κοντά στην διεπιφάνεια με την πάτινα σε μεγέθυνση $\times 100$.



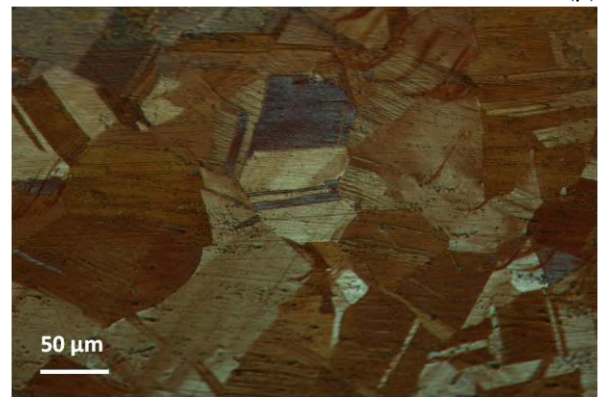
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 4 : Χρωματική χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm II (3 min) που αναδεικνύει τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά που εντοπίζονται στις άκρες του δείγματος ART1B κοντά στην διεπιφάνεια με την πάτινα σε μεγέθυνση (α) $\times 100$ και (β) $\times 200$ και προς το κέντρο του μεταλλικού πυρήνα σε μεγέθυνση (γ) $\times 100$ και (δ) $\times 200$.

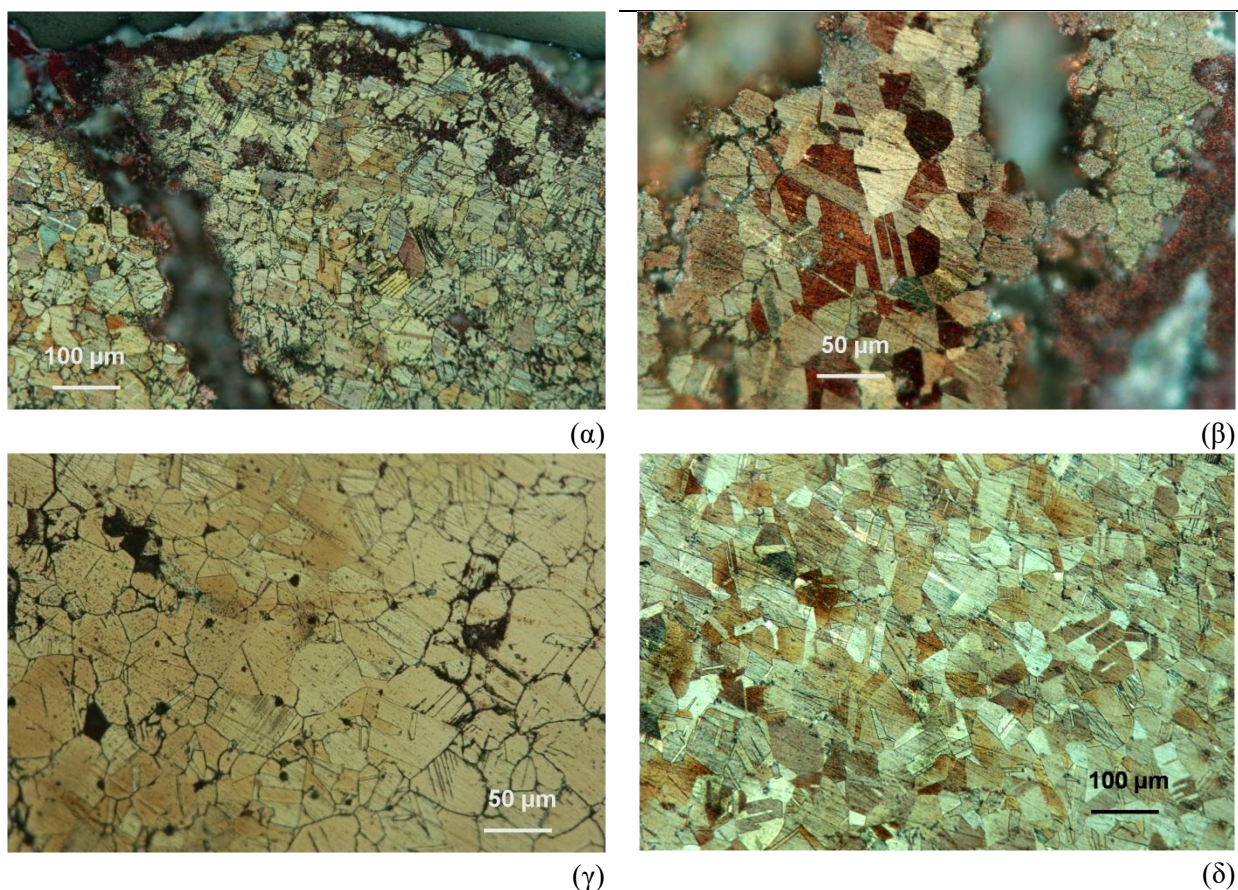
Επιπλέον διακρίνονται ευκρινώς διδυμίες στο εσωτερικό των κόκκων, οι οποίες φανερώνουν πως το αντικείμενο προέλευσης έχει υποστεί χύτευση, ψυχρή σφυρηλάτηση, ολική ανόπτηση και ένα τελικό στάδιο εκτεταμένης σφυρηλάτησης (Εικόνα 4). Είναι αρκετά πιθανό να έχουν πραγματοποιηθεί περισσότεροι του ενός κύκλοι σφυρηλάτησης και ανόπτησης πριν τελική μορφοποίηση. Η συσσώρευση ταινιών ολίσθησης και εναπομενουσών τάσεων μετά τη θερμική κατεργασία οδήγησε σε ανακρυστάλλωση των μεταλλικών κόκκων και τον σχηματισμό διδυμιών στο εσωτερικό τους. Η παρουσία ταινιών ολίσθησης κοντά στις δύο μεγάλες

επιφάνειές του (Εικόνα 4(α), (β)) αποδεικνύει ότι η τελική κατεργασία που υπέστη το ART1B ήταν ψυξηλασία.

Η μικροδομή του ART1B είναι παρόμοια με αυτή ρωμαϊκού ορειχάλκινου νομίσματος μεγάλου μεγέθους της εποχής του Αυγούστου που έχει παρουσιαστεί από τον Scott [1], στο οποίο πιστοποιήθηκαν αντίστοιχα φαινόμενα παραμόρφωσης των κόκκων επιφανειακά με πλήθος ταινιών ολίσθησης. Η διαπίστωση αυτή σε συνδυασμό με την παρόμοια γεωμετρία και τις διαστάσεις του δείγματος αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι είναι πιθανό να αποτελεί τμήμα νομίσματος ή μεταλλίου.

Τα παραπάνω ευρήματα αν ερμηνευτούν σε συνδυασμό με την υψηλή τιμή μικροσκληρότητας (146.8 ± 10.3 HV) που αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.4.3 έχουν καλή συσχέτιση με δεδομένα του Scott που αφορούν σε αρχαίο σφυρηλατημένο α -ορείχαλκο Cu8Zn (ψυξηλασία έως μείωση πάχους κατά 50%) με μικροσκληρότητα της τάξης των 118 HB [1]. Από την προσεγγιστική μετατροπή της κλίμακας μικροσκληρότητας Brinell σε Vickers για ορείχαλκο Cu70Zn30 (cartridge brass) -ελλείψει δεδομένων για α -ορείχαλκους - προκύπτει ότι 118 HB αντιστοιχούν σε 134 HV περίπου [57]. Αν ληφθεί υπόψη ότι το υπό εξέταση κράμα έχει μέση περιεκτικότητα περί το 12.7% Zn κ.β. και άρα είναι εγγενώς σκληρότερο από έναν ορείχαλκο με 8% Zn, μπορεί να υποθεθεί ότι το χυτό αντικείμενο ART1B έχει υποστεί μείωση σχεδόν κατά 50% του αρχικού του πάχους ως αποτέλεσμα σφυρηλάτησης.

ART3B // Από τη στατιστική επεξεργασία σειράς αναλύσεων με φασματοσκοπία EDS που έγιναν στο μεταλλικό πυρήνα, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για α -ορείχαλκο με υψηλό ποσοστό ψευδαργύρου με μέση περιεκτικότητα 82.7% Cu και 17.3% Zn κ. β.

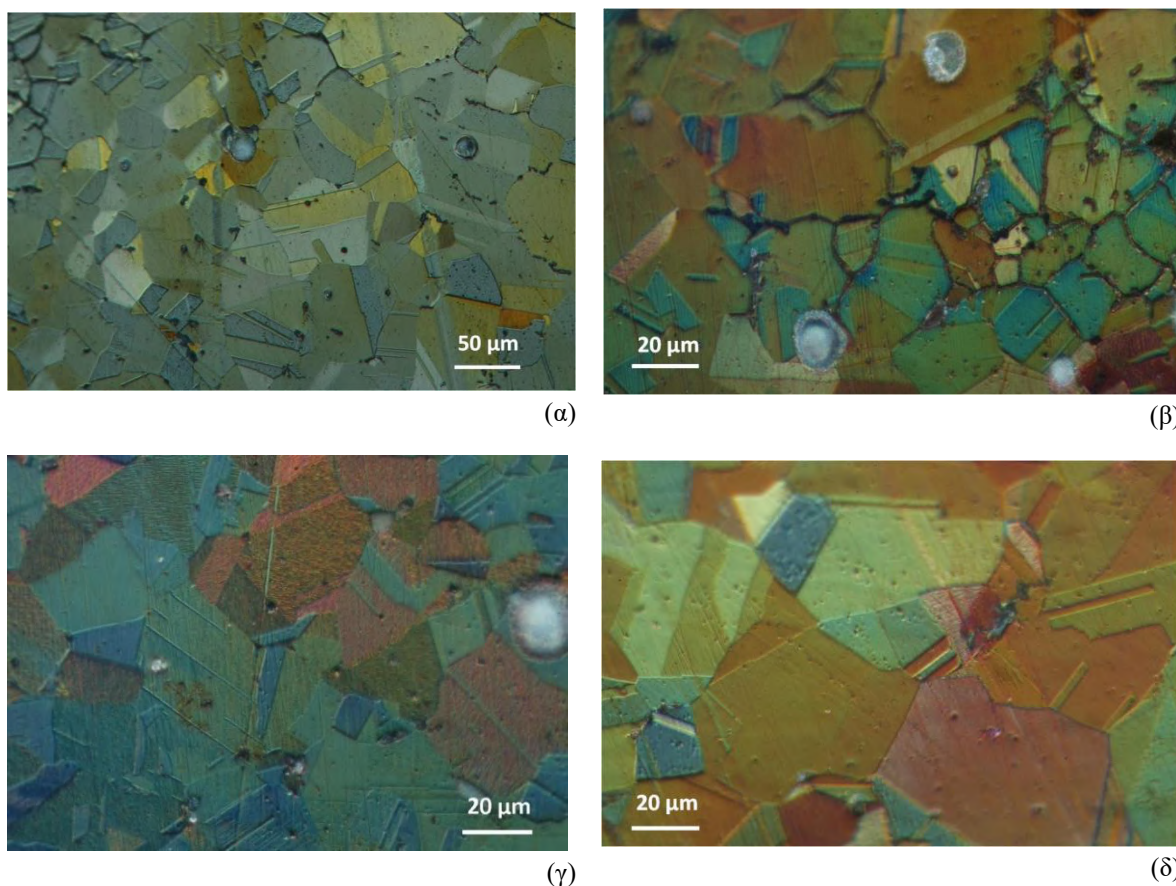


Εικόνα 5: Χημική προσβολή με αλκοολικό διάλυμα $FeCl_3$ (εμβάπτιση για 25 s) του δείγματος ART3B που αναδεικνύει τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά που εντοπίζονται στην περιφέρεια του δείγματος κοντά στην διεπιφάνεια με την πάτινα σε μεγέθυνση (α) x100, (β) x200, (γ) x200 και (δ) προς το κέντρο του μεταλλικού πυρήνα (μεγέθυνση x100).

Από τη χημική προσβολή με αλκοολικό FeCl_3 (Εικόνα 5), αναδεικνύονται οι ανακρυσταλλωνένοι κόκκοι του δείγματος, το μέγεθος των οποίων αυξάνει ακτινικά από την περιφέρεια της ράβδου (μέγεθος μεταξύ 35-50 μm) έως το κέντρο της (70-80 μm). Επίσης διακρίνεται πλήθος διδυμιών και τα σχήματα των παραμορφωμένων κόκκων, προερχόμενα από σφυρηλάτηση που έχει προηγηθεί της διαδικασίας ανόπτησης. Στην πολύ στενή περιφερειακή ζώνη παρατηρούνται ταινίες ολίσθησης στο εσωτερικό των κόκκων και παραμόρφωση του σχήματός τους, τεκμήριο ενός σύντομου τελικού σταδίου ψυχρηλασίας.

Όπως φαίνεται από τις Εικόνες 5(α) -5(γ), στην περιφέρεια της ράβδου κοντά στη διεπιφάνεια με την πάτινα –που συνιστά την περισσότερο καταπονημένη μηχανικά ζώνη- εντοπίζονται μορφολογίες περικρυσταλλικής (κατά μήκος του περιγράμματος των κόκκων) και ενδοκρυσταλλικής διάβρωσης (κατά μήκος των γραμμών ολίσθησης). Επιπλέον το δείγμα παρουσιάζει βαθιές κατακόρυφες ρωγματώσεις που εισχωρούν στο εσωτερικό του μεταλλικού πυρήνα, καθώς και οριζόντιες ζώνες αποκόλλησης και απώλειας μεταλλικού υλικού ως συνέπεια της διάβρωσης. (Εικόνες 5(α), 5(β)).

Η χρωματική χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm (Εικόνα 6) αποκαλύπτει μέσω διαφορετικών χρωματικών τόνων τόσο τα σχήματα των κόκκων αλλά κυρίως τον διαφορετικό προσανατολισμό των γειτονικών κόκκων και των αναδιπλωμένων επιπέδων εντός τους που αντιστοιχούν στις διδυμίες. Η συγκεκριμένη τεχνική προσφέρει υψηλή μεταλλογραφική ευκρίνεια.



Εικόνα 6: Χρωματική χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm (παραλλαγή συνταγών II & III για 3 min) του δείγματος ART3B που αναδεικνύει τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά που εντοπίζονται στην περιφέρεια της ράβδου κοντά στην διεπιφάνεια με την πάτινα σε μεγέθυνση (α) x200 και (β) x500 και προς το κέντρο του μεταλλικού πυρήνα σε μεγέθυνση (γ), (δ) x200.

Ωστόσο υπάρχει δυσκολία κατά την εφαρμογή σε αρχαιομεταλλουργικά δείγματα γιατί, σε αντίθεση με τα ομογενοποιημένα βιομηχανικά κράματα, η στυλβωμένη τομή του δείγματος προσβάλλεται ανομοιόμορφα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα διακριτές περιοχές με διαφορετικό μέγεθος κόκκων ή βαθμό εργοσκήληρυνσης να απαιτούν διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης στο χημικό αντιδραστήριο. Περισσότερες φωτογραφίες από τις μεταλλογραφίες του δείγματος ART3B παρατίθενται στον Πίνακα Π.3/Δ του Παραρτήματος 3. Το

αντικείμενο έχει παραχθεί με την ακόλουθη διαδικασία: χύτευση, σφυρηλάτηση, ανόπτηση, ελαφριά ψυχρή σφυρηλάτηση.

Σύμφωνα με τις αρχαιομεταλλουργικές έρευνες του Craddock, που έχουν αποδελτιωθεί στην παράγραφο 1.1.9 του Γενικού θεωρητικού μέρους, το υψηλό ποσοστό Zn αποτελεί χαρακτηριστικό των πιο πρώιμων ορειχάλκινων αντικειμένων – ετρουσκικών και ρωμαϊκών (1^{ος} π.Χ.- 2^{ος} μ.Χ. αιώνας). Μετά τον 2^ο και 3^ο μ.Χ. αιώνα, η παραγωγή ορείχαλκων με πολύ υψηλό ποσοστό ψευδαργύρου στη Ρωμαϊκή επικράτεια σταματά. Επίσης σύμφωνα με πηγές, στους ετρουσκικούς ορείχαλκους ο ψευδάργυρος αντικαθιστά ως κραματικό στοιχείο τον κασσίτερο ενώ οι ρωμαϊκοί ορείχαλκοι συνήθως περιείχαν τόσο Zn όσο και Sn [58]. Επίσης, ο Dungworth έχει δημοσιεύσει στοιχεία για την χρονική εξέλιξη της χρήσης συγκεκριμένων τύπων ρωμαϊκών κραμάτων, απ' όπου καταγράφεται ξεκάθαρα μία κατακόρυφη μείωση της παραγωγής διμερών κραμάτων Cu-Zn από το 1^ο έως τον 4^ο μ.Χ. αιώνα (από το 37% επί της συνολικής παραγωγής κραμάτων χαλκού καταλήγει στο 4%). Αντιστρόφως, η αθροιστική παραγωγή των τριμερών και τετραμερών κραμάτων Cu-Sn-Pb και Cu-Zn-Sn-Pb (gunmetals) αυξήθηκε από το 27% στο 64% [59].

Αναμφίβολα, η σύνθεση συγκεκριμένων κραμάτων προοριζόταν για συγκεκριμένες κατηγορίες αντικειμένων αναλόγως με το είδος χρήσης και τις επιθυμητές τελικές ιδιότητες [59]. Συνεκτιμώντας όλα τα παραπάνω καθώς και την απουσία Fe από το κράμα (η πρώτη ύλη του τήγματος δεν προέρχεται από έντονα αναγωγικές συνθήκες εκκαμίνευσης μεταλλεύματος χαλκού), μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι το ART3B θα μπορούσε να είναι Ετρουσκικής είτε Πρωτο-ρωμαϊκής περιόδου και εικάζεται ότι είναι ελαφρώς παλαιότερο από το ART1B, είτε έχει παραχθεί την ίδια περίπου περίοδο σε περιοχή με διαφορετική χαλουργική παράδοση ή/και τεχνογνωσία.

Είναι πολύ ενδιαφέρουσα η σύγκριση της σύστασης (17.3 % Zn) και της μικροσκληρότητας (110 HV) της συγκεκριμένης ορειχάλκινης ράβδου με μπρούντζινη ράβδο από μικρο-εργαλείο χειρός του 6^{ου} αι. π.Χ. από την Νότια Πορτογαλία. Πρόκειται για διμερές μονοφασικό κράμα με 6% Sn, παραπλήσιας μικροδομής με ανακρυσταλλωμένους κόκκους που φέρουν διδυμίες και με περιφερειακά παραμορφωμένους κόκκους από την τελική φάση σφυρηλάτησης. Το εύρημα αυτό εμφανίζει επίσης περικρυσταλλική /ενδοκρυσταλλική διάβρωση στη ζώνη μηχανικής καταπόνησης και έχει μέση μικροσκληρότητα 114 HV [14]. Ένα πιο σύγχρονο κράμα Cu17.3Zn έχει σχηματιστεί σε παρόμοια γεωμετρία και διαθέτει παραπλήσια μικροδομή και τελικές ιδιότητες με ένα κράμα Cu6Sn, μετά από παραπλήσιες κατεργασίες. Ωστόσο, ο μπρούντζος έχει υποστεί συγκριτικά μεγαλύτερο βαθμό εργοσκληύρυνσης για παρόμοιο τελικό αποτέλεσμα).

❖ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Επιφάνεια

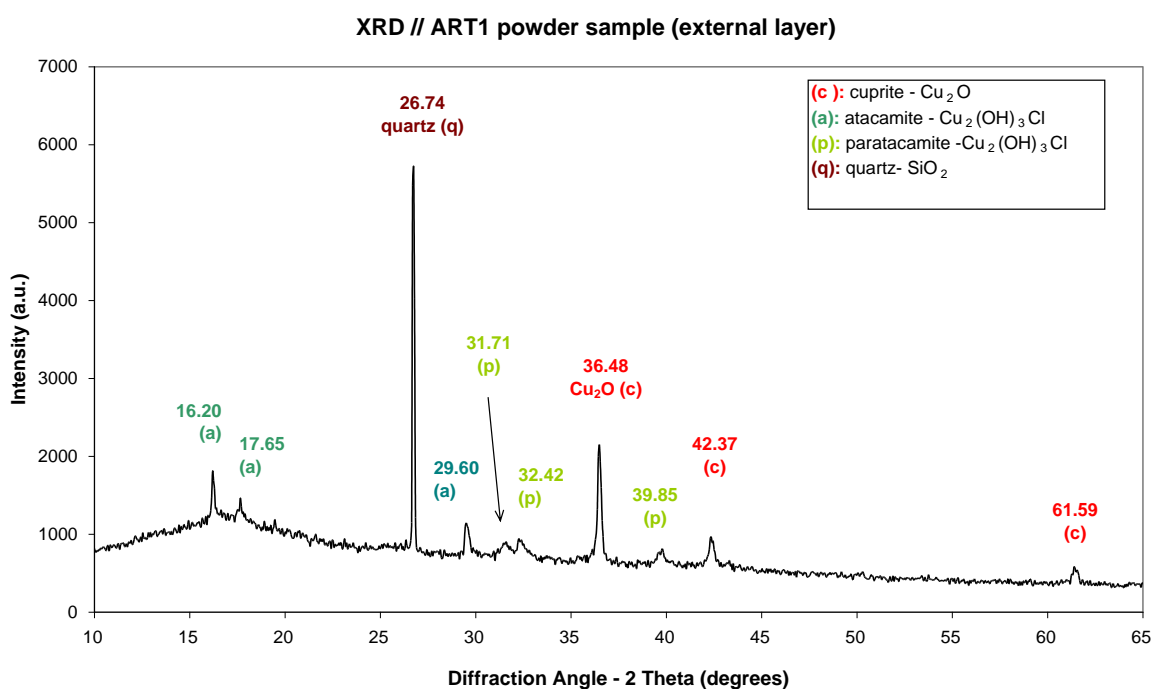
ART1B // Η στοιχειακή ανάλυση της εξωτερικής ορυκτοποιημένης κρούστας του δείγματος ART1B πραγματοποιήθηκε με XRF and SEM/EDS - τεχνικές που ενδείκνυνται για αναλύσεις κύριας μάζας (bulk analyses) και όχι για αναλύσεις επιφάνειας (surface analyses) όπου συνήθως επιστρατεύονται οι φασματοσκοπίες XPS και Auger. Ο φθορισμός ακτίνων X έχει τη δυνατότητα διεϊσδυσης λίγων εκατοντάδων μm, επομένως μπορεί να ανιχνεύσει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων σε στρώματα που βρίσκονται κάτω από την εξωτερική κρούστα. Από την άλλη πλευρά, η δέσμη ηλεκτρονίων στη φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) τυπικά έχει βάθος διεϊσδυσης μικρότερο από 10 μm. Στην περίπτωση του εξεταζόμενου δείγματος, δεδομένου του ασυνήθιστα μεγάλου πάχους του δείγματος και της ομοιομορφίας της εξωτερικής κρούστας, είναι εύλογο η τεχνική να χρησιμοποιηθεί για επιφανειακές αναλύσεις του εξωτερικού στρώματος. Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων, έχοντας κανονικοποιήσει τις μετρήσεις EDS μετά την αφαίρεση των συγκεντρώσεων C και O. Οι αποκλίσεις οφείλονται αφενός στο διαφορετικό βάθος εκπομπής των ακτίνων X, καθώς και στην μειωμένη αξιοπιστία ανίχνευσης στοιχείων με μικρό ατομικό αριθμό με τη μέθοδο XRF. Θεωρείται αναμενόμενη η συγκέντρωση των χαμηλότερων ποσοστών μετάλλων σε επίπεδα κοντά στη διεπιφάνεια πάτινας/διαβρωτικού περιβάλλοντος, καθώς και η αυξημένη παρουσία στοιχείων προερχόμενων από το έδαφος (Si, Ca, Al και Mg). Σημαντικές παρατηρήσεις είναι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Cl στην εξωτερική κρούστα συγκριτικά με κατώτερα στρώματα, σε αντίθεση με την συσσώρευση P που εντοπίζεται σε υψηλό ποσοστό σε μεγαλύτερα βάθη της διαστρωμάτωσης και πολύ λιγότερο επιφανειακά. Αξίζει να αναφερθεί ο λόγος ατόμων Zn/Cu στην επιφανειακή κρούστα και

σε κατώτερα στρώματα διάβρωσης, που υπολογίζεται 0.16 και 0.27 αντιστοίχως. Τα ευρήματα αυτά επανεξετάζονται στο πλαίσιο της φυσικοχημικής ανάλυσης και χαρτογράφησης της τομής του δείγματος.

Πίνακας 11: Μέσες τιμές % ατομικών συγκεντρώσεων των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν από αναλύσεις στη διαβρωμένη επιφάνεια του δείγματος ART1B - Αντιπαραβολή ποσοτικοποίησης φασμάτων EDS και XRF.

Μέθοδος ανάλυσης	Cu	Zn	Fe	P	Cl	S	Si	Al	Ca	Mg
EDS	40.6	6.5	2.1	16.3	2.8	0.7	15.4	2.9	9.7	1.5
XRF	61.2	16.2	5.0	1.7	4.1	0.2	5.6	0.9	4.1	0.5

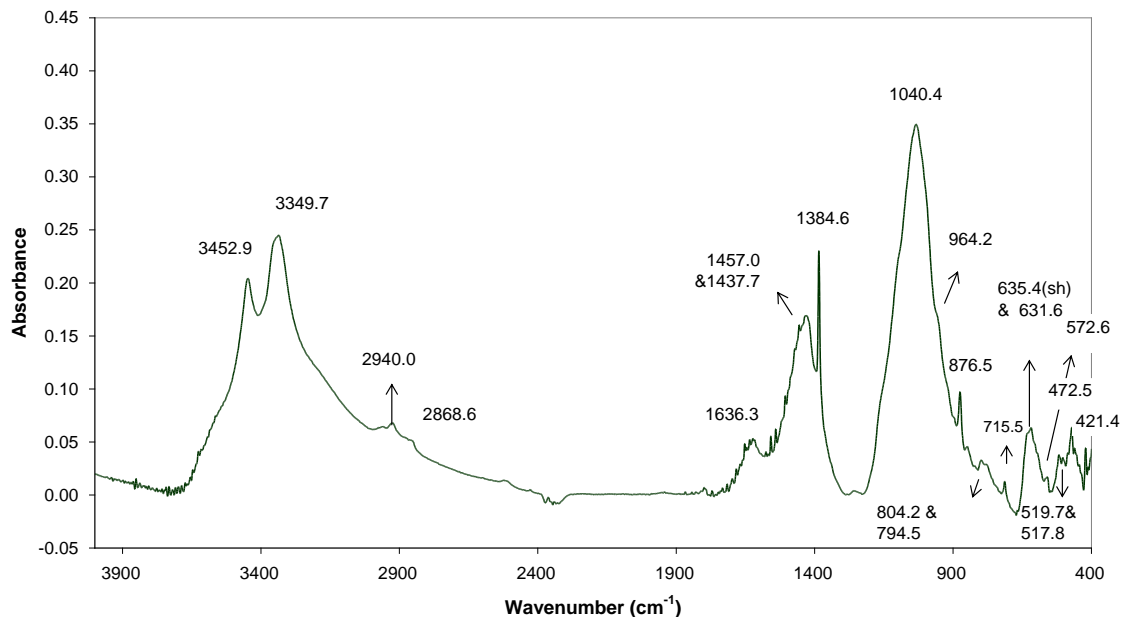
Στον Πίνακα Π.3/Α (Παράρτημα 3) δίνεται μία αντιπροσωπευτική μακροφωτογραφική αποτύπωση και απεικόνιση SEM της μορφολογίας της διαβρωμένης επιφάνειας του δείγματος. Σε ό,τι αφορά στην ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων του δείγματος, στο φάσμα XRD (Γράφημα 1) που λήφθηκε από την επιφάνεια του δείγματος ταυτοποιήθηκαν χερσογενείς ενώσεις χαλαζία (SiO_2) και προϊόντα διάβρωσης – ατακαμίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), παρατακαμίτης ($(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) και κυπρίτης (Cu_2O) - από τα εσωτερικά στρώματα. Δεν βρέθηκαν κρυσταλλικές φάσεις φωσφορικών ενώσεων. Τα ευρήματα αυτά είναι σε καλή συμφωνία με την ανάλυση XRF, γεγονός που πιστοποιεί ότι τα συγκεκριμένα προϊόντα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο της στρωματογραφίας ακριβώς κάτω από την επιφανειακή κρούστα.



Γράφημα 1: Φάσμα XRD από μέτρηση στην επιφάνεια της ορυκτοποιημένης κρούστας του δείγματος ART1B.

Δείγμα σκόνης από το εξωτερικό επιφανειακό στρώμα διάβρωσης κατά την ανάλυση με φασματοσκοπία υπεριώθρου έδωσε συμπληρωματικές πληροφορίες με τις στοιχειακές αναλύσεις EDS. Η απόδοση των κυριότερων κορυφών του φάσματος (Γράφημα 2) δίνεται στον Πίνακα 12.

ART1 patina // FTIR analysis



Γράφημα 2: Φάσμα FTIR από δισκίο KBr με δείγμα σκόνης από λειοτριβημένο θραύσμα κρούστας του δείγματος ART1B.

Τα κυριότερα ευρήματα από το φάσμα απορρόφησης FTIR είναι: οι υδροξυ-φωσφορικές ενώσεις του Cu(II) κορνετίτης ($\text{Cu}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$), λιμπεθινίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$) και ψευδομαλαχίτης ($\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2$), μίξη ανθρακικών ενώσεων του Cu(II) - με πιθανότερες τον μαλαχίτη και τον γεωργίτη - και οι υδροξυχλωριούχες ενώσεις Cu(II) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ και πιθανόν $\text{Cu}_{1.66}\text{Zn}_{0.34}(\text{OH})_3\text{Cl}$. Επίσης κάποιες από τις χαρακτηριστικές δονήσεις των ανθρακικών ιόντων αποδίδονται σε προσμίξεις ασβεστίτη (CaCO_3).

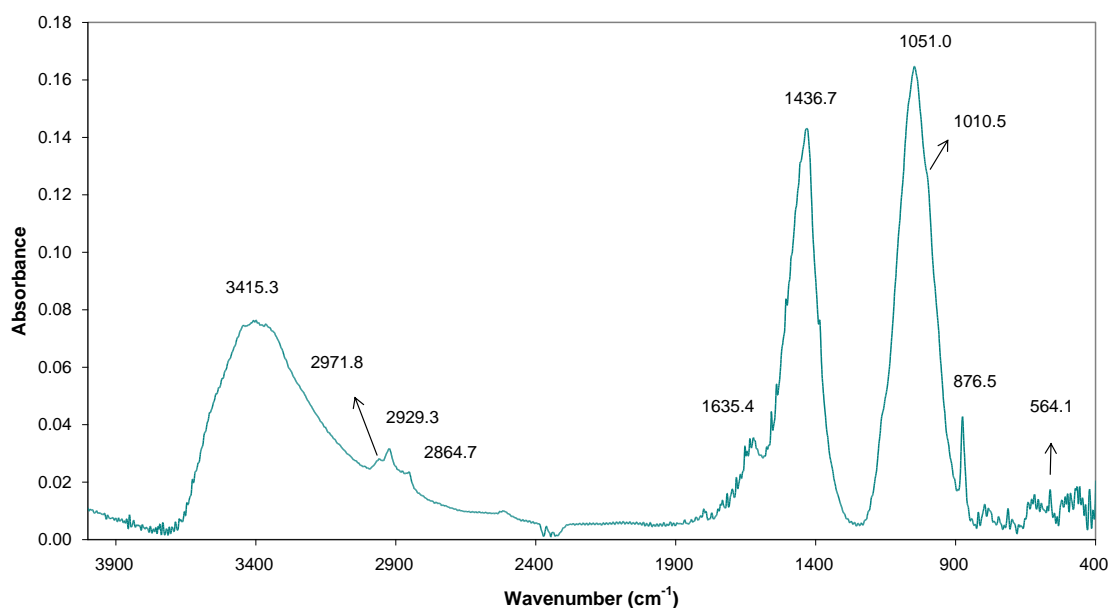
Πίνακας 12: Χαρακτηριστικές δονήσεις μορίων που παρατηρήθηκαν σε φάσματα FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης που συλλέχθηκε από την εξωτερική επιφάνεια της πάτινας του δείγματος ART1B - Ταυτοποίηση με χρήση βιβλιογραφικών αναφορών [60-68] (όπου w: ασθενής, s: ισχυρή, br: ευρεία, sh: ώμος).

ART1B			
Θέση Εμφάνισης Κορυφής IR (cm^{-1})	Τύπος δονήσεων	Απόδοση	Βιβλιογραφική Αναφορά
3452.9 (s)	τάση O-H (ν)	$\text{Cu}_{1.66}\text{Zn}_{0.34}(\text{OH})_3\text{Cl}$	[60]
3349.7 (s)		$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ - ατακαμίτης	[61]
2940.0 (w)		$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ - ατακαμίτης	[61]
2868.6 (w)	υπερτονική		
1636.3 (w)	κάμψη μορίων H_2O	$\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - georgeite	[62]
1457.0 (sh)	τάση C-O	$\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - georgeite	[62]
1437.7 (br)		$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ - μαλαχίτης	[63]
1384.6 (s, sharp)			
1040.4 (s, broad)	τάση P-O των PO_4^{3-}	$\text{Cu}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ - κορνετίτης & $\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2$ - ψευδομαλαχίτης	[64]

964.2 (sh)	κάμψη εκτός επιπέδου CO_3^{2-} (π)	$\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - georgeite	[62]
876.5		CaCO_3 - ασβεστίτης	[67], [68]
804.2 & 794.5 (w)	κάμψη Cu-OH	$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ - λιμπεθενίτης	[64]
715.5 (w)		$\text{Cu}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ - κορνετίτης	
635.4 (sh)	κάμψη εκτός επιπέδου PO_4^{3-} (π)	$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ - λιμπεθενίτης	[62]
631.6		? $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
572.6		$\text{Cu}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ - κορνετίτης	
519.7 & 517.8	δονήσεις Cu-O & Cu-OH	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ - παρατακαμίτης	[60]
472.5	τάση Cu-Cl	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ - ατακαμίτης & $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{OH})_3\text{Cl}$	[65], [60]
421.4	κάμψη εκτός επιπέδου PO_4^{3-} (π)	$\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2$ - ψευδομαλαχίτης	[63], [66]
		? $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ - μαλαχίτης	

ART3B // Λόγω της κυλινδρικής του γεωμετρίας, υπήρξε δυσκολία στη χημική ανάλυση των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης του ART3B με XRF, XRD και SEM-EDS. Από το δείγμα σκόνης που συλλέχθηκε από την εξωτερική κρούστα προέκυψε το δονητικό φάσμα FTIR που παρουσιάζεται στο Γράφημα 3, όπου κυριαρχούν οι δονήσεις των δεσμών Si-O και C-O και των χαρακτηριστικών ομάδων CO_3^{2-} και PO_4^{3-} . Οι δονήσεις των υδροξυλίων δίνουν μία ενιαία κορυφή χαμηλότερης έντασης και μεγάλου εύρους απ' όπου είναι δύσκολη η διάκριση των επιμέρους συστατικών κορυφών. Το φάσμα παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτό του ART1B. Από αυτό ταυτοποιήθηκαν η παρουσία άμορφης πυριτίας, ασβεστίτη, και βασικών φωσφορικών, ανθρακικών και χλωριούχων αλάτων Cu(II). Καλύτερη ταύτιση προκύπτει για τον κορνετίτη, τον γεωργίτη και τον παρατακαμίτη. Τα αποτελέσματα απόδοσης κορυφών συνοψίζονται στον Πίνακα 13.

ART3 patina // FTIR analysis



Γράφημα 3: Φάσμα FTIR από δισκίο KBr με δείγμα σκόνης από λειοτριβημένο θραύσμα κρούστας του δείγματος ART3B.

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικές δονήσεις μορίων που παρατηρήθηκαν σε φάσματα FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης που συλλέχθηκε από την εξωτερική επιφάνεια της πάτινας του δείγματος ART3B - Ταυτοποίηση με χρήση βιβλιογραφικών αναφορών (όπου w:ασθενής, s: ισχυρή, br: ευρεία, sh: ώμος).

ART3B			
Θέση Εμφάνισης Κορυφής IR (cm ⁻¹)	Τύπος δονήσεων	Απόδοση	Βιβλιογραφική Αναφορά
3415.3 (s, br)	τάση O-H (ν)	Cu ₂ (OH) ₃ Cl - παρατακαμίτης & Cu ₅ (CO ₃) ₃ (OH) ₄ ·6H ₂ O - georgeite	[61], [62]
2971.8 (w)	υπερτονική		
2929.3 (w)	υπερτονική		
2864.7(w)	υπερτονική		
1635.4 (w)	κάμψη μορίων H ₂ O		
1436.7 (s, br)	τάση C-O	Cu ₅ (CO ₃) ₃ (OH) ₄ ·6H ₂ O - georgeite	[62]
1051.0 (s, br)	τάση Si-O & P-O	άμορφη πυριτία (SiO ₂) & Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -κορνετίτης, Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -ψευδομαλαχίτης	[64], [68], [69]
876.5 (sharp)	κάμψη εκτός επιπέδου CO ₃ ²⁻ (π)	ασβεστίτης	[67], [68]
564.1 (w)	κάμψη εκτός επιπέδου PO ₄ ³⁻ (π)	Cu ₅ (OH) (PO ₄) ₂ -κορνετίτης	[64]

Κοινά Σχόλια επί των φασμάτων FTIR των προϊόντων διάβρωσης στα ART1B/ ART3B

- Η παρουσία κορυφών στις ζώνες δόνησης των ομάδων CO₃²⁻, OH, H₂O στα δείγματα ART1B και ART3B αποτελεί ένδειξη της παρουσίας ένυδρων υδροξυ-ανθρακικών ενώσεων. Αρκετά κοντινή μπορεί να θεωρηθεί η ορυκτή ένωση Cu₅(CO₃)₃(OH)₄·6H₂O (γεωργίτης), με κορυφή δονητικής τάσης των ομάδων OH στις του τύπου στους 3388 cm⁻¹, η οποία ωστόσο δεν μπορεί να διακριθεί και ίσως περικλείεται στις ευρείες κορυφές που παρατηρούνται περί τους 3410-3350 cm⁻¹. Η στοιχειομετρία ορισμένων ενώσεων - όπως η συγκεκριμένη- δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί χωρίς περαιτέρω ανάλυση και αποσυνέλιξη των επιμέρους κορυφών του φάσματος.
- Στα δείγματα ART1B και ART3B ταυτοποιήθηκαν χαρακτηριστικές δονήσεις τάσης υδροξυλομάδων από βασικές χλωριούχες ενώσεις της μορφής Cu₂(OH)₃Cl όπως ο ατακαμίτης και ο παρατακαμίτης Cu_{1.66}Zn_{0.34}(OH)₃Cl. Οι μικρές μετατοπίσεις κάποιων εξ αυτών υποδηλώνουν διαφοροποίηση της στοιχειομετρίας και την παρουσία ατόμων αντικατάστασης στο κρυσταλλικό πλέγμα (Πίνακας 12). Είναι γνωστό ότι τα κατιόντα Zn²⁺ εντοπίζονται συχνά ως προσμίξεις και σταθεροποιούν τους κρυστάλλους παρατακαμίτη [60, 70]. Μάλιστα, αρκετές από τις καταχωρήσεις φασμάτων αναφοράς ορυκτών δειγμάτων παρατακαμίτη (ρομβοεδρικό κρυσταλλικό σύστημα), σύμφωνα με νεότερες μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι περιείχαν σημαντικό ποσοστό ψευδαργύρου και ότι η μόνη πιο σταθερή μορφή των καθαρών πολυμορφικών ενώσεων Cu₂(OH)₃Cl είναι ο κλινοατακαμίτης (που κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα) [70].
- Η παρουσία υδροξυφωσφορικών αλάτων δισθενούς χαλκού που επιβεβαιώθηκαν από τα φάσματα των δύο δειγμάτων αποτελεί μία από τις σπάνιες περιπτώσεις στη διεθνή βιβλιογραφία. Οι ορυκτές μορφές λιμπεθινίτης, ψευδομαλαχίτης και κορνετίτης αποτελούν μία αλληλουχία ενώσεων που -με βάση θερμοδυναμικά δεδομένα- μετασχηματίζονται με αυτή τη σειρά σε συνθήκες αυξανόμενου pH

και έχουν αναφερθεί ως προϊόντα διάβρωσης μπρούντζου κυρίως σε συνθήκες ενταφιασμού σε εδάφη όπου λαμβάνει χώρα αποσύνθεση οστών, σε σημεία αποτέφρωσης ή κερατίνης και σε λιπασμένο χώμα. Η σχετική σταθερότητά τους εξαρτάται από το pH, την συγκέντρωση κατιόντων Cu^{2+} και ορθοφωσφορικών αλάτων. Ο κορνιτίτης σταθεροποιείται σε υψηλές συγκεντρώσεις Cu^{2+} και σε εδάφη με αλκαλικό pH και είναι η πιο συνήθης κρυσταλλική μορφή εκ των τριών [2].

❖ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Διαστρωμάτωση

ART1B // Η διαστρωμάτωση αυτού του δείγματος όπως γίνεται αντιληπτό ήδη από τη μακροσκοπική φωτογραφία της τομής (**Πίνακας Π.Α** / Παράρτημα 3) έχει μεγάλο ανομοιομορφο πάχος και είναι σύνθετη και ετερογενής τόσο εις βάθος όσο και σε διαφορετικά σημεία διατρέχοντάς την κατά μήκος. Όπως προαναφέρθηκε, το εξωτερικό στρώμα είναι μία σκουροπράσινη, τραχιά, ορυκτοποιημένη κρούστα μεγάλου αλλά ανομοιομορφου πάχους. Μακροσκοπικά διακρίνονται επίσης και κάποια άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά όπως: μεγαλύτερο πορώδες τοπικά, σημεία αποκόλλησης της πάτινας από το μεταλλικό πυρήνα, κενά και απώλεια υλικού μεταξύ των στρωμάτων διάβρωσης, καθώς και ενσωμάτωση χερσογενών κρυστάλλων στα εξωτερικά στρώματα.

Κατά την εξέταση της τομής στο οπτικό μικροσκόπιο υπό πολωμένο φως, αναδείχτηκε μία ανεξάντλητη ποικιλομορφία μοτίβων διάβρωσης τόσο κατά μήκος όσο και εις βάθος.

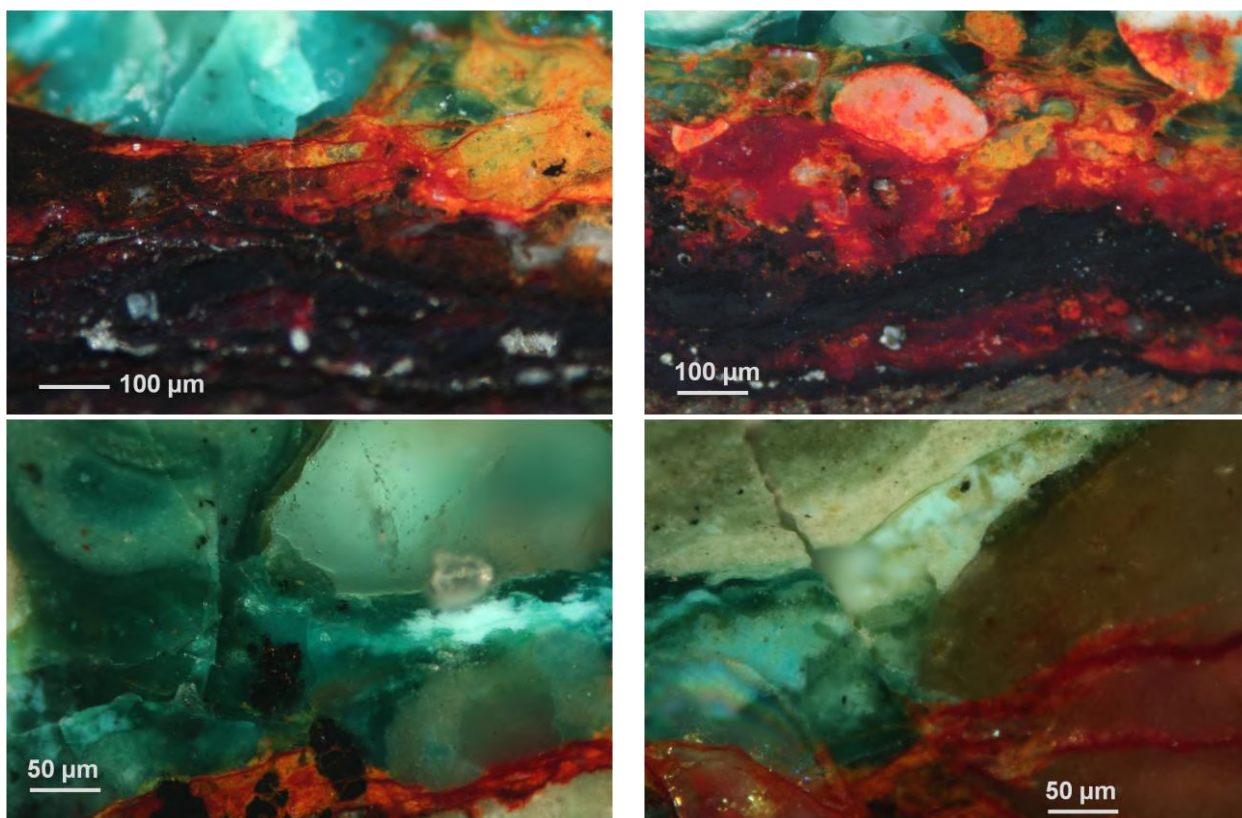
Μεταξύ των ευρημάτων συγκαταλέγονται:

- επιλεκτική διάβρωση ταινιών ολίσθησης και σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης στη ζώνη έντομης παραμόρφωσης του κράματος
- πολύ συμπαγή αλλά και ασυνεχή/ κατακεραματισμένα κόκκινα και μαύρα στρώματα
- προϊόντα διάβρωσης υπό μορφή εγκλεισμάτων μαύρου, λευκού ή πράσινου χρώματος
- στρώματα διάβρωσης με μορφολογία πτυχώσεων που περικλείουν διαφορετικές ενώσεις ή ενδιάμεσα προϊόντα μεταβαλλόμενης στοιχειομετρίας
- ινώδης οριζόντια ανάπτυξη οξειδίων Cu(I)
- ζώνες μετασχηματισμού ενώσεων Cu(I) προς Cu(II) με χρωματική κατανομή από έντονο κόκκινο έως κίτρινο και πράσινο,
- ενσωμάτωση στην πάτινα κρυστάλλων από υλικά του εδάφους και φαινόμενα διάχυσης οξειδίων Cu(I) στο εσωτερικό αυτών (εγκάρσιες κόκκινες ίνες ή αλλαγή χρώματος από λευκό σε πορτοκαλί ή ανοιχτόχρωμο πράσινο)
- ορυκτοποίηση μιγμάτων υαλωδών πράσινων και γαλαζοπράσινων αλάτων υπό μορφή μεγάλων κρυστάλλων
- επιφανειακές επικαθίσεις σε μορφή σκληρής κρούστας-κελύφους

Οι σύνθετες αυτές δομές και τα πιο αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά της στρωματογραφίας διάβρωσης αποτυπώνονται στην Εικόνα 7 και στον **Πίνακα Π.3/Β** του Παραρτήματος 3.

Γενικά, παρά τις τοπικές διαφοροποιήσεις, εντοπίζονται τρεις διακριτές ζώνες σε όλη την έκταση της τομής: ένα συμπαγές στρώμα με καλή πρόσφυση στο μέταλλο (dense product layer - DPL) της τάξης των 600-900 μm , ένα μετασχηματισμένο μέσο (transformed medium - TM) κυμαινόμενου πάχους 350 μm - 1 mm που είναι πλούσιο σε στοιχεία από το έδαφος και εμπεριέχει ακόμη και εγκλωβισμένα μικροσωματίδια χρώματος και τέλος μία χωμάτινη κρούστα (earthy crust) που αποτελείται από αδιάλυτα ιζήματα και άλατα και περιέχει πολύ μικρές συγκεντρώσεις κραματικών στοιχείων. Η ορολογία αυτή έχει υιοθετηθεί από τους Neff et al. για την περιγραφή της στρωματογραφίας σε περιπτώσεις μακροχρόνιας διάβρωσης αρχαίου σιδήρου [71].

Προκειμένου να εξεταστεί με συστηματικό τρόπο η μορφολογία και η σύσταση των προϊόντων διάβρωσης συναρτήσει του βάθους εντός της πάτινας επιλέχθηκαν δύο περιοχές της τομής, η *Περιοχή Α* και η *Περιοχή Β*, που αντιστοιχούν στα επικρατέστερα τοπικά μοτίβα που εντοπίζονται διατρέχοντας τη στρωματογραφία του ART1B.



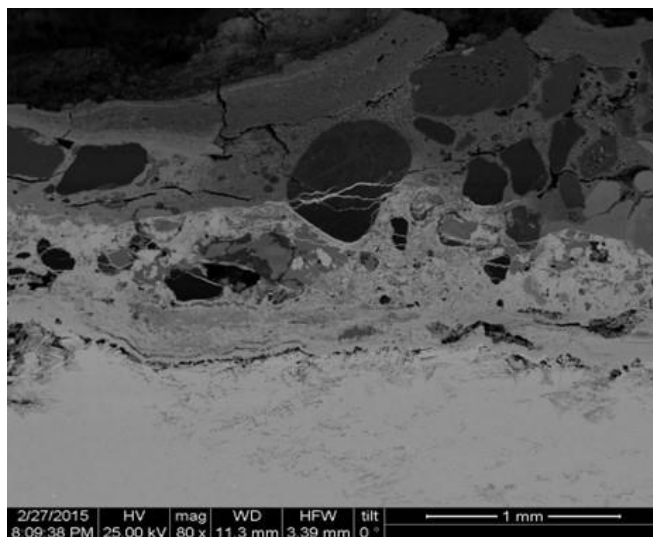
Εικόνα 7: Φωτογραφίες ΟΜ με χρήση πολωτικού φίλτρου που απεικονίζουν ορισμένα από τα πιο αντιπροσωπευτικά μοτίβα στη στρωματογραφία προϊόντων διάβρωσης που αναδείχθηκαν κατά την εξέταση της τομής του δείγματος ART1B. (α), (β) Τα εσωτερικά συμπαγή στρώματα κυπρίτη και τενορίτη/θειούχου Cu(II) που έχουν αναπτυχθεί πάνω από το κράμα (x100) και (γ), (δ) τα εξωτερικά στρώματα που αποτελούνται από μίγμα υδροξυ-φωσφορικών ενώσεων Cu(II) υαλωδών πράσινων – διακρίνονται εγκλείσματα θειούχων ενώσεων Cu και ανάπτυξη κυπρίτη ινώδους μορφολογίας που επεκτείνεται έως το εσωτερικό κρυστάλλου χαλαζία (x200).

Χαρτογραφώντας την κατανομή των διαβρωτικών στοιχείων και των κραματικών στοιχείων από το άθικτο κράμα προς την επιφάνεια της πάτινας με συνδυασμό ΟΜ και SEM-EDS αποτυπώνεται αφενός το είδος του διαβρωτικού μικροπεριβάλλοντος και οι φυσικοχημικές δράσεις που συνέβησαν και αφετέρου η εξέλιξη της μεταλλικής διάλυσης συναρτήσει του χρόνου.

Οι Εικόνες 8 έως 12 σε συνδυασμό με τον Πίνακα 14 και τα Γραφήματα 4 και 5 παρέχουν τα δεδομένα για την πλήρη χαρτογράφηση της στρωματογραφίας διάβρωσης στην *Περιοχή Α*, η οποία αντιπροσωπεύει περιοχές μεγάλου συνολικού πάχους με συμπαγή δομή, χωρίς πορώδες.

Η Εικόνα 8 περιλαμβάνει την απεικόνιση SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της συγκεκριμένης περιοχής, η οποία υποβλήθηκε σε στοιχειακή χαρτογράφηση EDS. Οι χάρτες των υπό ανάλυση στοιχείων – κραματικών στοιχείων και διαβρωτικών παραγόντων – παρουσιάζονται στις Εικόνες 9 και 10.

Η κατανομή των περιβαλλοντικών στοιχείων μέσω στοιχειακής χαρτογράφησης (Εικόνα 9 και 10) αποκαλύπτει τις ζώνες συγκέντρωσης τόσο των διαβρωτικών παραγόντων (οξυγόνου, θείου, φώσφορου, χλωρίου) όσο και στοιχείων του χώματος που εντοπίζονται κυρίως με τη μορφή ενσωματωμένων κρυστάλλων αργιλοπυριτικών και ασβεστολιθικών πετρωμάτων. Όλο το πάχος της πάτινας περιέχει ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο. Ωστόσο στην εσωτερική ζώνη DPL το ποσοστό Ο είναι σημαντικά χαμηλότερο σε σχέση με την ανώτερη ζώνη TM. Η παρουσία ενώσεων S έχει τη μορφή κατακερματισμένου στρώματος στο ανώτερο DPL. Στα σημεία αυτά η συγκέντρωση Ο ελαχιστοποιείται και συνεπώς συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για θειούχα και όχι θειικά προϊόντα διάβρωσης.

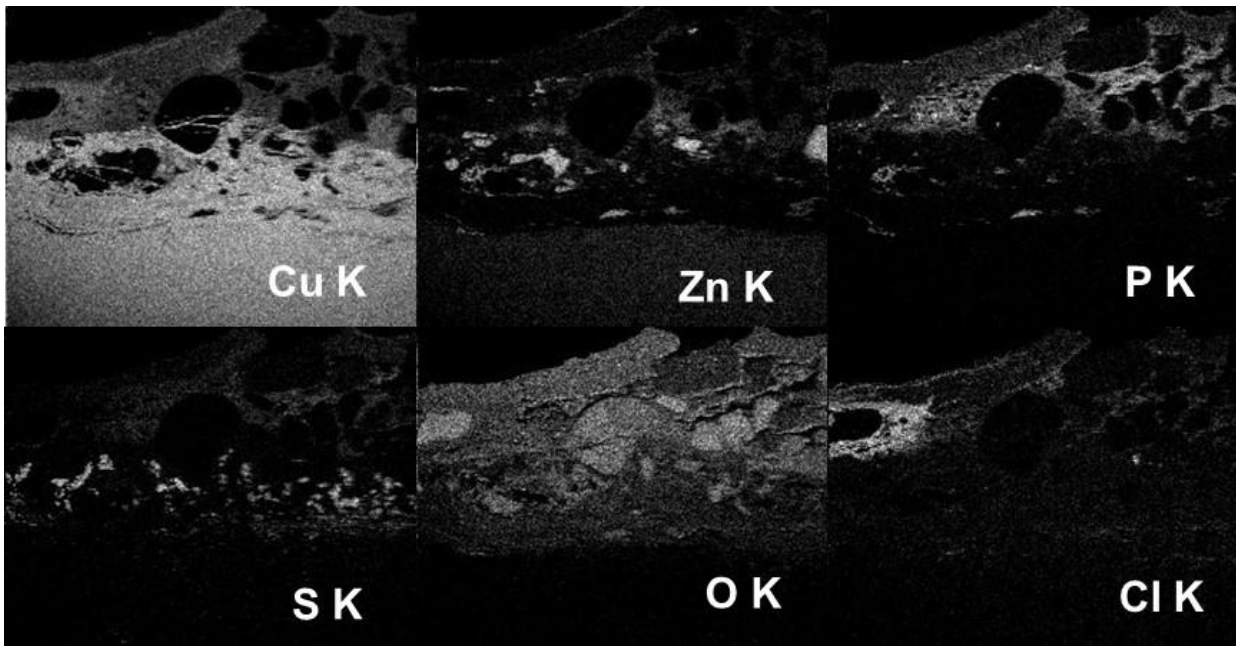


Εικόνα 8: Απεικονίσεις SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της *Περιοχής Α* από την τομή του δείγματος ART1B (μεγέθυνση x80).

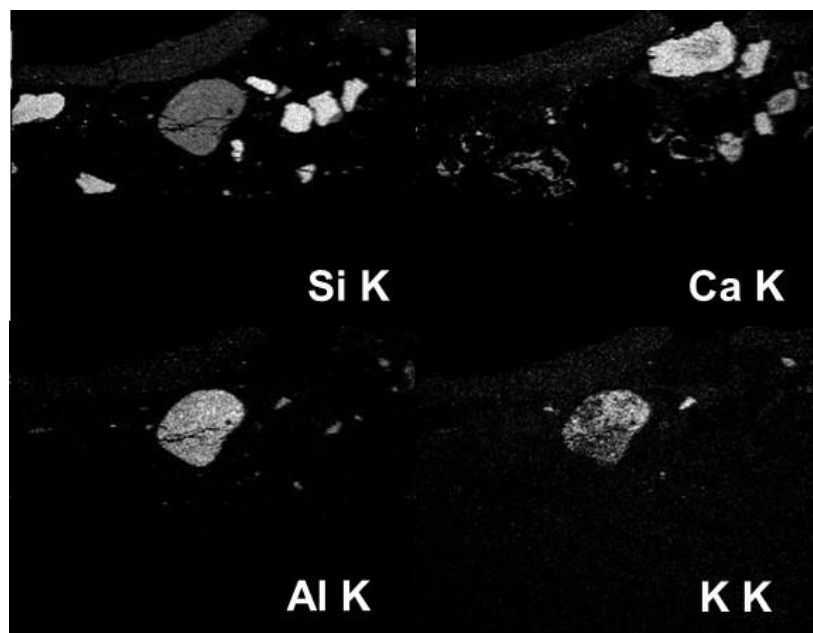
Προσμίξεις S σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και με ομοιόμορφη κατανομή εντοπίζονται και στο ανώτερο τμήμα της ζώνης TM αλλά και στην εξωτερική χωμάτινη κρούστα.

Επιπλέον, παρατηρείται αυξημένη και ομοιόμορφη συγκέντρωση φωσφορικών ενώσεων σε όλο το εύρος της ζώνης TM, η οποία μειώνεται ελαφρώς στην εξωτερική κρούστα. Ποσότητες P ανευρίσκονται σημειακά και στη ζώνη DPL. Υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχων προϊόντων διάβρωσης εντοπίζονται μόνο κατά τόπους σε περιοχές της ζώνης TM, καθώς και στην εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια της χωμάτινης κρούστας. Ίχνη Cl υπάρχουν και στα εσωτερικά στρώματα. Εντός των στρωμάτων διάβρωσης της ζώνης TM εντοπίζονται κόκκοι πυριτικών και ασβεστιτικών υλικών διαφόρων μεγεθών που έχουν ενσωματωθεί απευθείας από το περιβάλλον ενταφιασμού. Επίσης διακρίνεται ένας πολύ μεγάλος κρύσταλλος με περιεκτικότητα σε Al, Si και K, εντός του οποίου παρατηρείται διάχυση κατιόντων Cu. Τα ευρήματα της στοιχειακής χαρτογράφησης είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού του χώματος από τις όχθες του Τίβερη (βλέπε §3.4.1): έδαφος πυριτικής φύσης, ήπια αλκαλικό και υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας, με υφή όπου κυριαρχεί το κλάσμα της λεπτόκοκκης άμμου με μέσο μέγεθος κόκκων μεταξύ 0.05-0.2mm (μέτριος αερισμός), χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό ανθρακικών ιόντων έναντι οργανικού άνθρακα, υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα, σημαντική περιεκτικότητα φωσφόρου κι χλωρίου και χαμηλά επίπεδα αζώτου. Αυτή η σύνθεση του διαβρωτικού μέσου συμβαδίζει με την παρουσία ανθρακικών, χλωριούχων, φωσφορικών και θειικών προϊόντων διάβρωσης. Άλλωστε, σε μπρούντζινα ευρήματα που έχουν υποστεί μακροχρόνια διάβρωση στο έδαφος είναι συνήθης η συνύπαρξη υδροξυ-ανθρακικών, υδροξυ-θειικών και υδροξυ-χλωριούχων ενώσεων του Cu(II) [43].

Η συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων στα διάφορα επίπεδα της διαστρωμάτωσης αναδεικνύεται από τους στοιχειακούς χάρτες χαλκού και ψευδαργύρου (Εικόνα 9). Παρατηρείται εμπλουτισμός σε χαλκό στο κάτω μισό της πάτινας με ομοιόμορφη κατανομή. Στη ζώνη DPL η αποψευδαργύρωση είναι σχεδόν ολική, ειδικά κοντά στη διεπιφάνεια με το κράμα, ενώ κοντά στο ήμισυ του ολικού πάχους της στρωματογραφίας εντοπίζεται τοπικά πολύ υψηλή συγκέντρωση Zn και ταυτόχρονα απουσία Cu. Στη ζώνη TM δεν υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή των δύο ειδών μεταλλοκατιόντων, καθώς διακρίνονται περιοχές αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης. Εντός της εξωτερικής κρούστας καταγράφεται η μικρότερη συγκέντρωση κραματικών στοιχείων. Στη ζώνη αυτή κυριαρχούν τα κατιόντα χαλκού και απουσιάζουν τα κατιόντα ψευδαργύρου, τα οποία εντοπίζονται μόνο στο εσωτερικό και εξωτερικό όριο αυτής. Η εξωτερική επιφάνεια της κρούστας είναι εμπλουτισμένη σε άμορφες πυριτικές και ασβεστιτικές ενώσεις που την καθιστούν έναν αδιάλυτο και συμπαγή φραγμό.



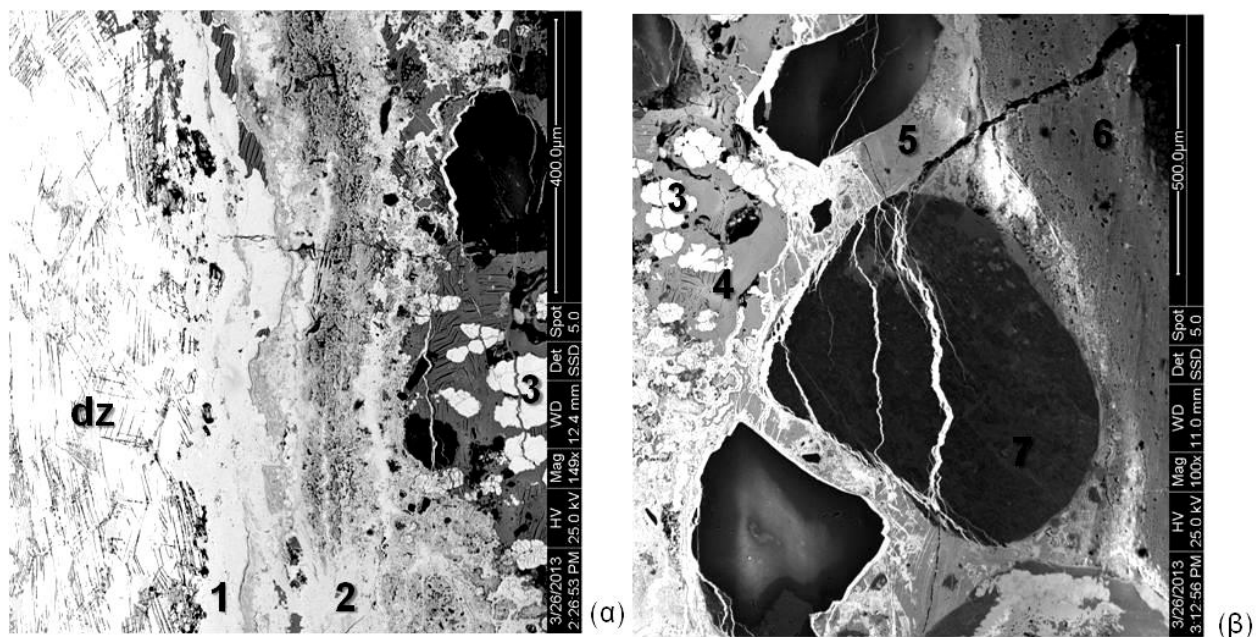
Εικόνα 9: Στοιχειακή χαρτογράφηση με EDS της στρωματογραφίας διάβρωσης που απεικονίζεται στην Εικόνα 8 – Κατανομή ατομικών συγκεντρώσεων χαλκού, ψευδαργύρου, φωσφόρου, θείου, οξυγόνου και χλωρίου.



Εικόνα 10: Στοιχειακή χαρτογράφηση με EDS της στρωματογραφίας διάβρωσης που απεικονίζεται στην Εικόνα 8 – Κατανομή ατομικών συγκεντρώσεων πυριτίου, ασβεστίου, αλουμινίου και καλίου.

Αντίστοιχες παρατηρήσεις έχουν γίνει και από τους Di Fazio et al., για νομίσματα με ορυκτοποιημένες κρούστες, πλούσιες σε Si [29]. Αξίζει να αναφερθεί πως νομίσματα που φέρουν πολυστρωματικές πάτινες με παρόμοιες εξωτερικές ορυκτοποιημένες κρούστες έχουν ανασυρθεί και από θαλάσσια περιβάλλοντα. Ως κύρια συστατικά αυτών, έχουν ταυτοποιηθεί κρύσταλλοι χαλαζία (quartz) και σανιδίνη/μικροκλίνη (sanidine/microcline) [35]. Η τραχιά μορφολογία της εξωτερικής επιφάνειας της πάτινας, η οριοθέτηση της αρχικής επιφάνειας βαθιά μέσα στη διαστρωμάτωση και κάτω από μία έντονα μετασχηματισμένη ζώνη κατατάσσουν τη συγκεκριμένη περίπτωση διάβρωσης ως δομή Τύπου II σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση του Robbiola [3].

Οι σημειακές αναλύσεις σε διάφορα επίπεδα EDS της στρωματογραφίας διευκολύνουν την αποτύπωση της ποσοτικής κατανομή των κραματικών στοιχείων (Εικόνα 11, Πίνακας 14 και Γράφημα 4) από το μεταλλικό υπόστρωμα προς την εξωτερική επιφάνεια της πάτινα. Παρατηρούμε ότι ήδη από την ζώνη παραμόρφωσης του μεταλλικού πυρήνα (διαβρωμένες γραμμές ολίσθησης) το ποσοστό Zn μειώνεται στο μισό της ονομαστικής συγκέντρωσης του κράματος. Στην *Περιοχή Α*, η τάση αποψευδαργύρωσης είναι εντονότερη στη ζώνη των πυκνών προϊόντων διάβρωσης (DPL). Συγκεκριμένα, το μέτωπο επιλεκτικής διάλυσης Zn ξεκινά από τη μηχανικά καταπονημένη ζώνη του κράματος (**σημείο dz**) και και κορυφώνεται στο επίπεδο του **σημείου 2**, όπου η συγκέντρωση Zn ήταν μηδενική.



Εικόνα 11: Απεικονίσεις SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της *Περιοχής Α* από την τομή του δείγματος ART1B (μεγέθυνση x80)..

Πίνακας 14: % Ατομικές συγκεντρώσεις από σημειακές στοιχειακές αναλύσεις EDS στην *Περιοχή Α* του δείγματος ART1B και υπολογισμοί ατομικών αναλογιών – Η αρίθμηση αντιστοιχεί στα σημεία αναλύσεων των Εικόνων 11(α) και 11(β).

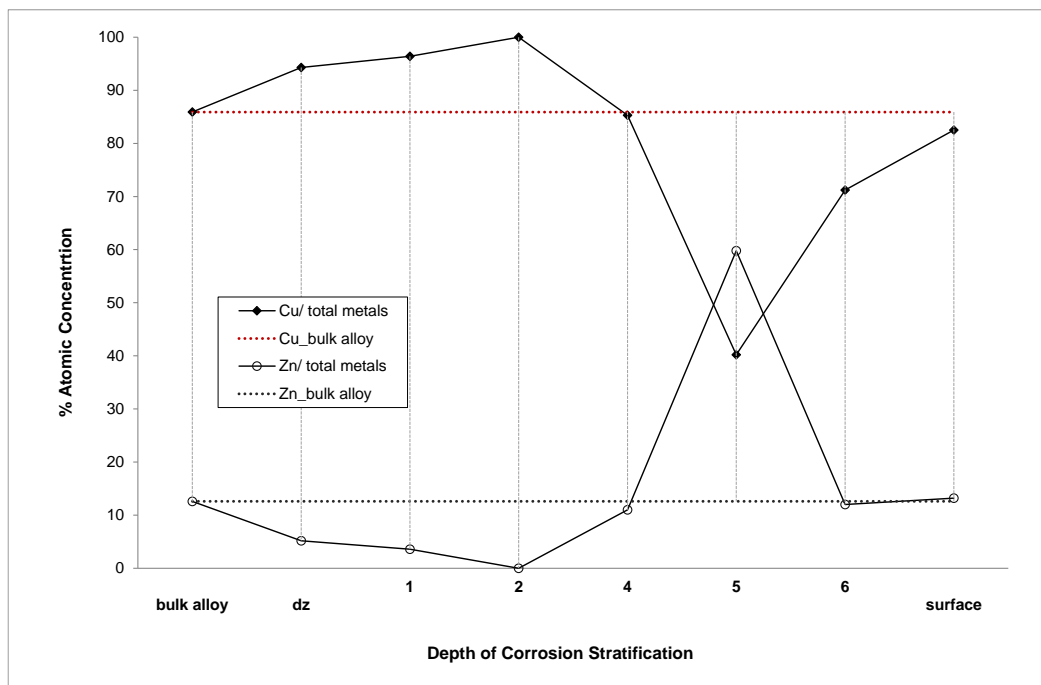
Στοιχείο	Κράμα	1	2	3	4	5	6	7
C K	0	6.0	8.2	11.8	14.3	11.9	25.0	5.1
O K	0	39.1	27.4	2.5	57.7	62.5	50.5	55.9
Cu K	85.9	51.5	63.5	58.8	23.4	6.5	4.4	-
Zn K	12.6	1.9	0	0	3.0	9.6	0.7	-
Pb L	0.7	-	-	-	0.6	-	-	-
Fe K	0.8	-	-	-	0.4	-	9.9	0.4
SiK	-	1.1	-	-	-	5.8	0.3	21.2
Cl K	-	0.4	1.0	-	-	0.1	1.4	-
P K	-	-	-	-	0.6	2.8	-	-
S K	-	-	-	26.9	-	-	0.0	-
Na K	-	-	-	-	-	-	2.7	1.0
Mg K	-	-	-	-	-	-	2.6	1.0
Al K	-	-	-	-	-	-	0.5	10.8
K K	-	-	-	-	-	-	1.0	4.7

Ca K	-	-	-	-	-	0.7	-	-
P/Cu	-	-	-	-	0.03	0.43	0.32	0.40
P/ Zn	-	-	-	-	0.2	0.3	-	-
Pb/Fe	0.9	-	-	-	1.5	-	-	-
Pb/Ολικά μέταλλα	0.7	-	-	-	2.1	-	-	-

Το **σημείο 3**, αντιστοιχεί στα μαύρα εγκλείσματα εντός των πράσινων ορυκτών προϊόντων και το **σημείο 7** στο εσωτερικό του μεγάλο αργιλοπυριτικού, τα χρώματα των οποίων διακρίνονται στη φωτογραφία ΟΜ της Εικόνας 12(β).

Συνολικά, από την στοιχειακή χαρτογράφηση EDS σε συνδυασμό με την εξέταση των διαδοχικών στρωμάτων με SEM/EDS και ΟΜ (χαρακτηρισμός με βάση το χρώμα, τη μορφολογία και τη στοιχειακή ανάλυση των συστατικών τους), προέκυψαν τα εξής ευρήματα:

Το πρώτο στρώμα είναι ένα λεπτό μαύρο στρώμα (**σημείο 1**) που ακολουθείται από ένα κόκκινο στρώμα κυπρίτη (Cu_2O) (**σημείο 2**) και από ένα ακόμη συμπαγές μαύρο στρώμα, το οποίο είναι μία μίξη τενορίτη (CuO) και θειούχων ενώσεων του χαλκού. Αυτό διαπιστώνεται από την ασυνεχή κατανομή S σε αυτή τη ζώνη αλλά και σε ανώτερα επίπεδα (Εικόνα 9) όπου οι θειούχες ενώσεις Cu εντοπίζονται ως μαύρα εγκλείσματα μέσα σε άλλες φάσεις (**σημείο 3** – Εικόνα 11 & Πίνακας 14). Είναι φανερό ότι στα πρώτα στάδια της διάβρωσης υπήρξε ένα συνεχές στρώμα θειούχων ενώσεων, το οποίο κατακερματίστηκε σε πολλά σημεία και οξειδώθηκε/μετασχηματίστηκε. Πιθανολογείται ότι αυτό σχετίζεται με μία περίοδο διάβρωσης απουσία οξυγόνου. Η παραμονή μέσα σε ιζήματα λιμνών ή ποταμών ή σε εδάφη κοντά σε θερμές πηγές μπορεί να δημιουργήσει τέτοιες συνθήκες και να ευνοήσει την αναερόβια βιολογική δραστηριότητα μικροοργανισμών, κυρίως θειοαναγωγικών βακτηρίων (SRB) [72, 73]. Μία άλλη εκδοχή για την προέλευση του στρώματος θειούχων ενώσεων -που όμως δεν επιβεβαιώνεται από τις χημικές αναλύσεις – είναι η ύπαρξη κάποιας τεχνητής διακοσμητικής πάτινας.

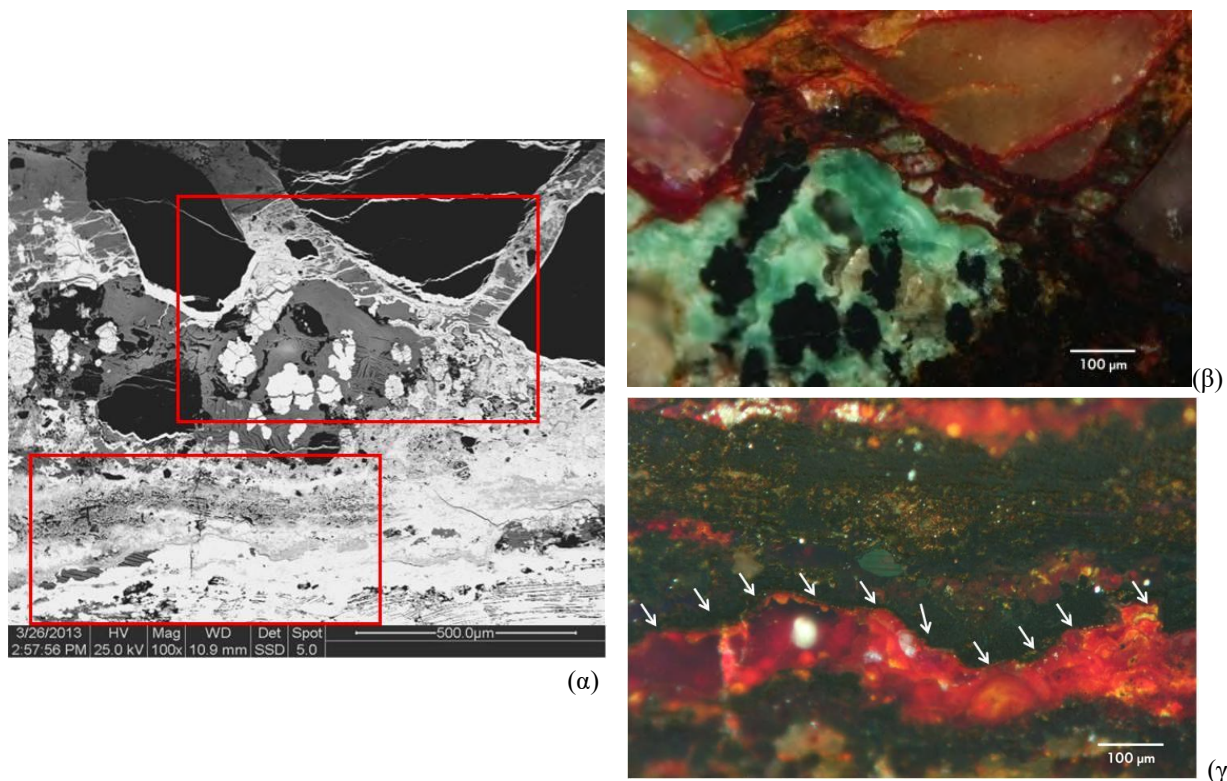


Γράφημα 4: % Ατομικά ποσοστά των κύριων κραματικών στοιχείων (Cu και Zn), υπολογισμένα από σημειακές χημικές αναλύσεις EDS. Η αριθμηση αντιστοιχεί στις Εικόνες 11(α) και (β). Το γράφημα έχει βασιστεί σε δεδομένα του Πίνακα ..., κανονικοποιημένα και εκφρασμένα κατ' αναλογία προς τη σύσταση του μεταλλικού υποστρώματος. Αποτυπώνει το προφίλ των διαδικασιών αποκραμάτωσης της *Περιοχής Α* εκ των αντιπροσωπευτικών περιοχών που εξετάστηκαν στην τομή του δείγματος ART1B.

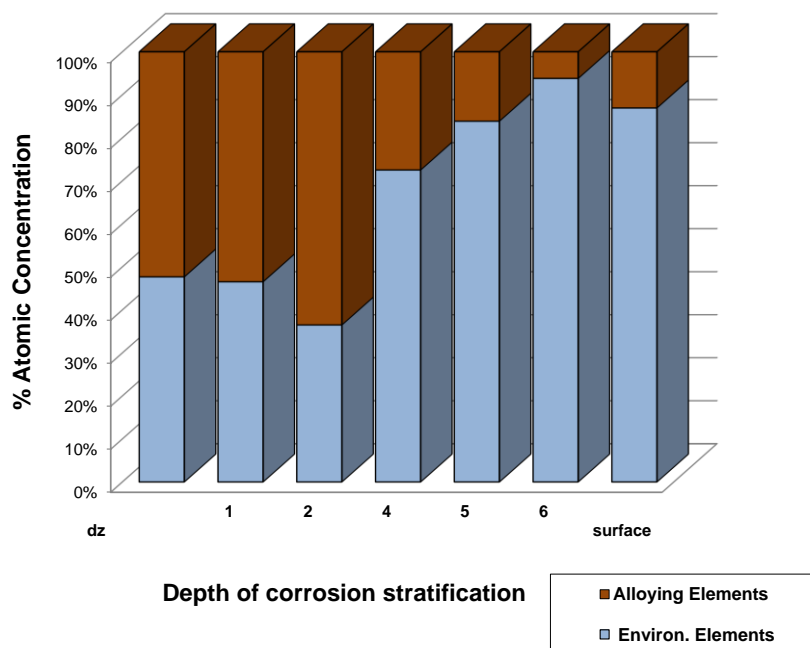
μαύρου χρώματος (π.χ. niello). Οι διάφορες συνταγές μαύρης τεχνητής πάτινας στην αρχαιότητα βασιζόνταν σε μίγματα θειούχων ενώσεων Cu, Ag και κάποιες φορές Pb [2, 55, 74]. Όπως έχει περιγραφεί από τους Little et al. [75], η τωρινή σύσταση και μορφολογία της ζώνης DPL είναι κατά πάσα πιθανότητα το αποτέλεσμα ενός πολύπλοκου μηχανισμού μετασχηματισμού των θειούχων ενώσεων (σουλφιδίων) Cu σε οξειδία.

Με δεδομένο ότι το δείγμα πιθανολογείται ότι προέρχεται από νόμισμα, ότι αυτό ανασκάφηκε από κοίτη ποταμού και ότι οι μαύρες ενώσεις δεν περιέχουν άργυρο ή μόλυβδο, η πρώτη υπόθεση μοιάζει να είναι η επικρατέστερη. Τα παραγόμενα σουλφίδια του χαλκού είναι γνωστό ότι συναντώνται σε ένα αρκετά μεγάλο εύρος χημικών τύπων – συχνά μη στοιχειομετρικών - με τον λόγο ατόμων Cu/Sn να κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 2. Τα εγκλείσματα του **σημείου 3** έχουν αναλογία Cu/S ίση με 2.2, οπότε οι ενώσεις αυτές προσεγγίζουν τη σύσταση του χαλκοσίτη (Cu_2S).

Όπως φαίνεται από τη στοιχειακή χαρτογράφηση EDS (Εικόνα 9), τα προαναφερθέντα στρώματα είναι εμπλουτισμένα σε χαλκό, ενώ σε ανώτερα στρώματα της ζώνης του μετασχηματισμένου μέσου (TM) εντοπίζεται μία τοπική συσσώρευση ψευδαργύρου, η οποία σημειώνει ένα μέγιστο στο **σημείο 5** (Εικόνα 11 & Γράφημα 4). Το βάθος αυτό αντιστοιχεί ταυτόχρονα στο ελάχιστο της συγκέντρωσης Cu, καθώς παρατηρείται μία τάση αποχάλκωσης προς τη διεπιφάνεια πάτινας/διαβρωτικού μέσου. Παράλληλα μεγάλη κινητικότητα των κατιόντων Cu^+ παρατηρείται και παράλληλα προς την επιφάνεια του κράματος - όπως υποδεικνύουν τα ινώδους μορφολογίας μονοπάτια διάχυσης που διακρίνονται με κόκκινο, πορτοκαλί και κίτρινο χρώμα.



Εικόνα 12: (α) Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM της Περιοχής A (x100) και (β), (γ) φωτογραφίες OM με χρήση πολωτικού φίλτρου (x100) από δύο περιοχές ενδιαφέροντος - που επισημαίνονται με κόκκινο πλαίσιο στην (α) - .

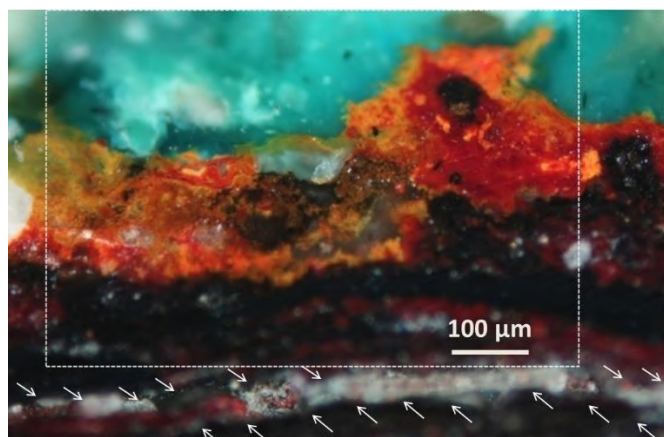


Γράφημα 5: % Σχετική ατομική κατανομή των κραματικών και περιβαλλοντικών στοιχείων σε διάφορα βάθη της διαστρωμάτωσης της τομής, που αναδεικνύει τις διαδικασίες διάχυσης από και προς τον μεταλλικό πυρήνα – Υπολογισμοί βασισμένοι σε δεδομένα σημειακών χημικών αναλύσεων EDS στην τομή της *Περιοχής Α* και την επιφάνεια του ART1B.

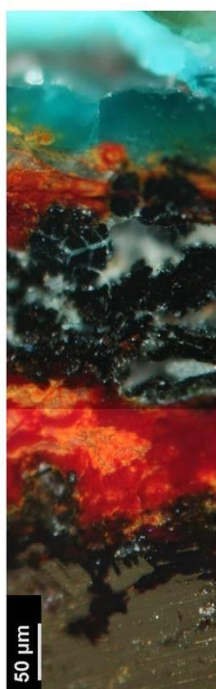
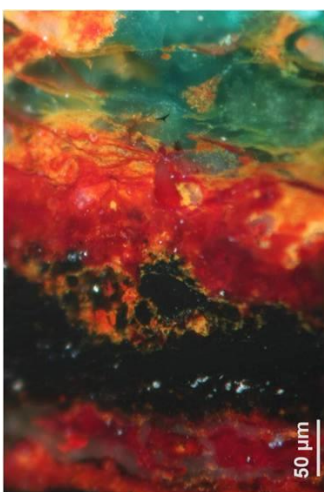
Η *Περιοχή Β* αντιπροσωπεύει τμήματα της τομής όπου η στρωματογραφία παρουσιάζει μεγάλο πορώδες και σημεία ολικής αποκόλλησης μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων εξαιτίας της μεγαλύτερης απώλειας υλικού κατά τις διαδικασίες αποκραμάτωσης. Γενικά οι περισσότερες διαφοροποιήσεις σε σχέση με την *Περιοχή Α* εντοπίζονται στη ζώνη DPL, όπου παρατηρείται απώλεια πρόσφυσης είτε έντονο πορώδες τόσο στη διεπιφάνεια κράματος/πάτινας (σημείο **dz**) όσο και μεταξύ του στρώματος κυπρίτη και τενορίτη/θειούχου Cu (σημείο **detach**). Ειδικά, μεταξύ των δύο στρωμάτων κυπρίτη παρατηρείται ένα μαύρο στρώμα με σπογγώδη δομή (Εικόνα 13(α)) ή διάκενο λόγω ολικής αποκόλλησης (οριοθετείται από τα λευκά βέλη στην Εικόνα 13(ε)). Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά είναι ορατά και μακροσκοπικά (**Πίνακας Π.3/Α**, Παράρτημα 3).

Με βάση τα δεδομένα για τα δύο αυτά σημεία (**dz** και **detach**) της ζώνης DPL εντοπίζεται η μεγαλύτερη απώλεια μετάλλου ως συνέπεια της αποκραμάτωσης αλλά και της μικρότερης αθροιστικής συγκέντρωση στοιχείων του περιβάλλοντος (Εικόνα 13, Γραφήματα 6 και 7). Επιπλέον, ο μετασχηματισμός των θειούχων ενώσεων Cu της ζώνης αυτής σε οξείδια, έχει οδηγήσει σε μεταβολές του μοριακού όγκου εντείνοντας την εξασθένηση της πρόσφυσης μεταξύ των στρωμάτων και τη διάρρηξη της συνέχειάς τους.

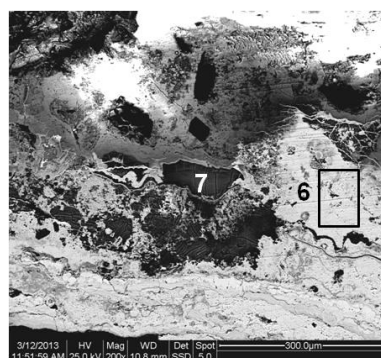
Ειδικότερα, ο γρήγορος ρυθμός αποψευδαργύρωσης κατά την πρώτη φάση της διάβρωσης – που οδήγησε στην εκτεταμένη απώλεια υλικού και τον σχηματισμού διάκενου (σημείο **detach**) - φαίνεται πως ανέκοψε τη διάχυση διαβρωτικών στοιχείων προς το μέταλλο. Η απώλεια μετάλλου από την μηχανικά καταπονημένη ζώνη του κράματος (προσβεβλημένες ταινίες ολίσθησης/ σημείο **dz**) στην *Περιοχή Β* οφείλεται κυρίως σε αποχάλκωση και όχι σε αποψευδαργύρωση.



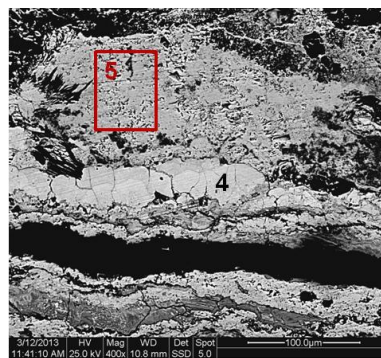
(ε)



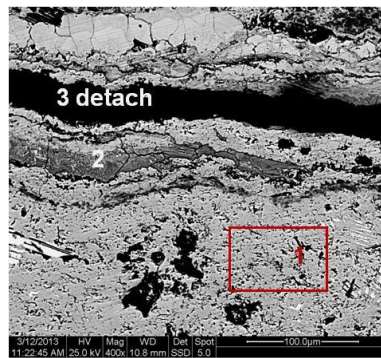
(α)



(δ)



(γ)

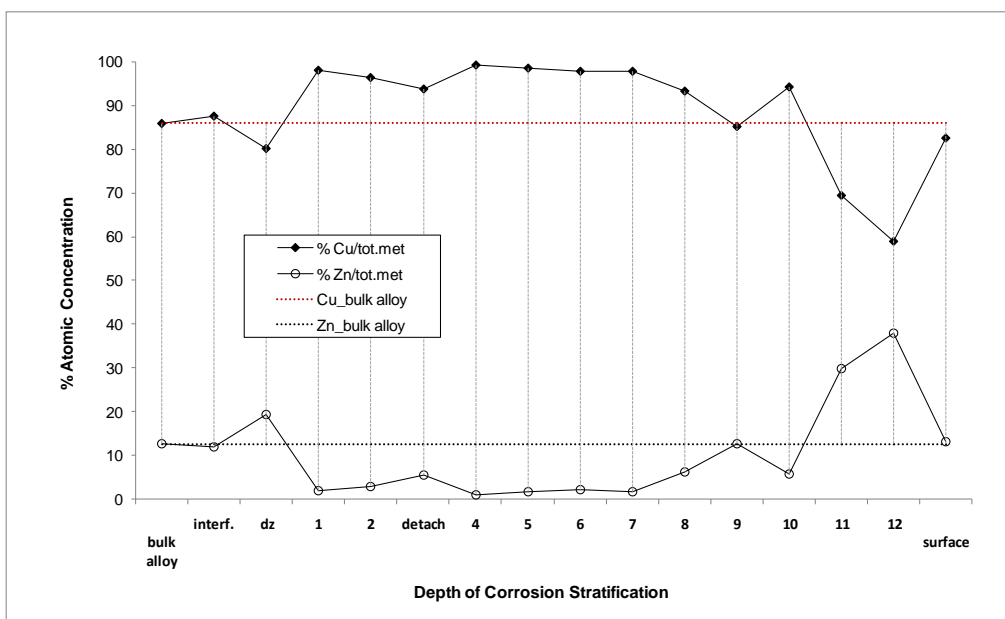


(β)

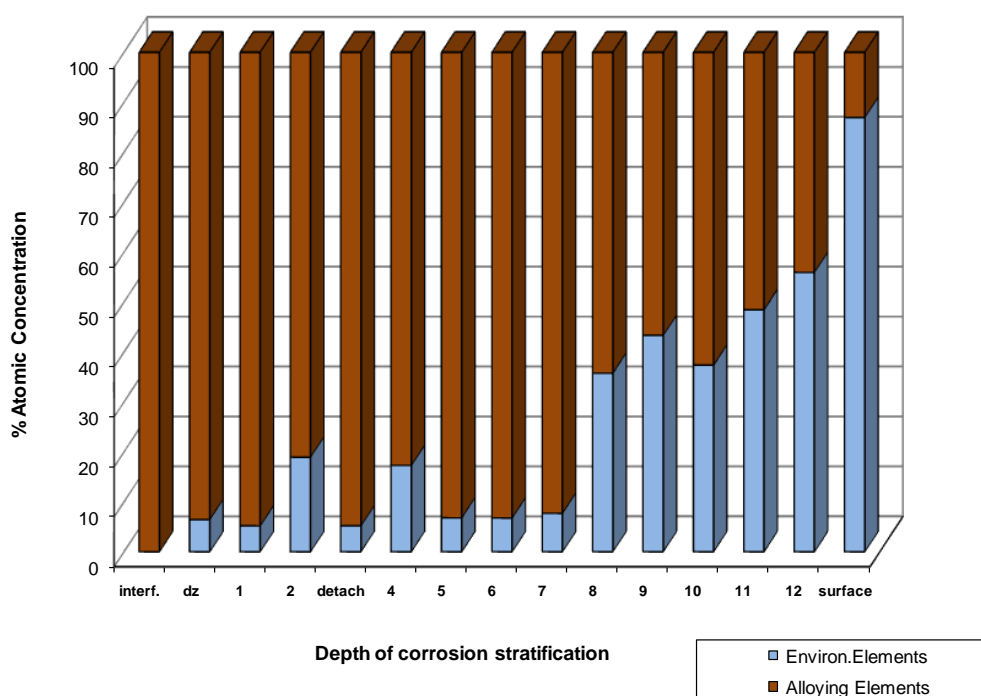
Εικόνα 13: Φωτογραφίες της τομής της *Περιοχής Β* (α) και (β) του δείγματος ART1B, απεικονίσεις της στρωματογραφίας με SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγεθύνσεις x1600 (γ) και x100 (δ) και με OM σε πολωμένο φως σε μεγέθυνση x100 (ε) και (στ) – Αριστερόστροφη θέαση των φωτογραφιών. Η περιοχή που απεικονίζεται στην απεικόνιση (ε) από το SEM αντιστοιχεί στην περιοχή που περικλείεται στο διακεκομμένο παραλληλόγραμμο της φωτογραφίας OM (ε).

Όπως φαίνεται από το Γράφημα 7, μόνο στα εξωτερικά στρώματα της ζώνης TM το συνολικό ατομικό ποσοστό των διαβρωτικών παραγόντων κυμαίνεται μεταξύ 40 και 90%. Στην *Περιοχή Β* η αποκρυστάτωση έχει προχωρήσει με πολύ γρηγορότερο ρυθμό σε σχέση με την *Περιοχή Α*, όπου η διάχυση στοιχείων από το περιβάλλον ενταφιασμού εξελίχθηκε με ταχύτερο ρυθμό.

Με εξαίρεση την εύκολη ταυτοποίηση των οξειδίων Cu(I) και Cu(II) και συστατικών του χόματος - από οπτικά και στοιχειομετρικά δεδομένα -, η χημική ταυτοποίηση των περισσότερων προϊόντων διάβρωσης Cu και Zn της στρωματογραφίας απαιτήσε πρόσθετες σημειακές φασματοσκοπικές αναλύσεις.



Γράφημα 6: % Ατομικά ποσοστά των κύριων κραματικών στοιχείων (Cu και Zn), υπολογισμένα από σημειακές χημικές αναλύσεις EDS. Η αριθμηση αντιστοιχεί στις Εικόνες 13(α) και (β). Το γράφημα έχει βασιστεί σε κανονικοποιημένα δεδομένα, εκφρασμένα κατ' αναλογία προς τη σύσταση του μεταλλικού υποστρώματος. Αποτυπώνει το προφίλ των διαδικασιών αποκραμάτωσης της *Περιοχής Β* στην τομή του δείγματος ART1B – Επεξήγηση κωδικών ονομασιών// *interf*': σημείο κοντά στη διεπιφάνεια με μηχανική παραμόρφωση (ταινίες ολίσθησης), *dz*: αποκραματοποιημένη ζώνη, *detach*: διάκενο που οφείλεται σε απώλεια υλικού λόγω αποκραμάτωσης



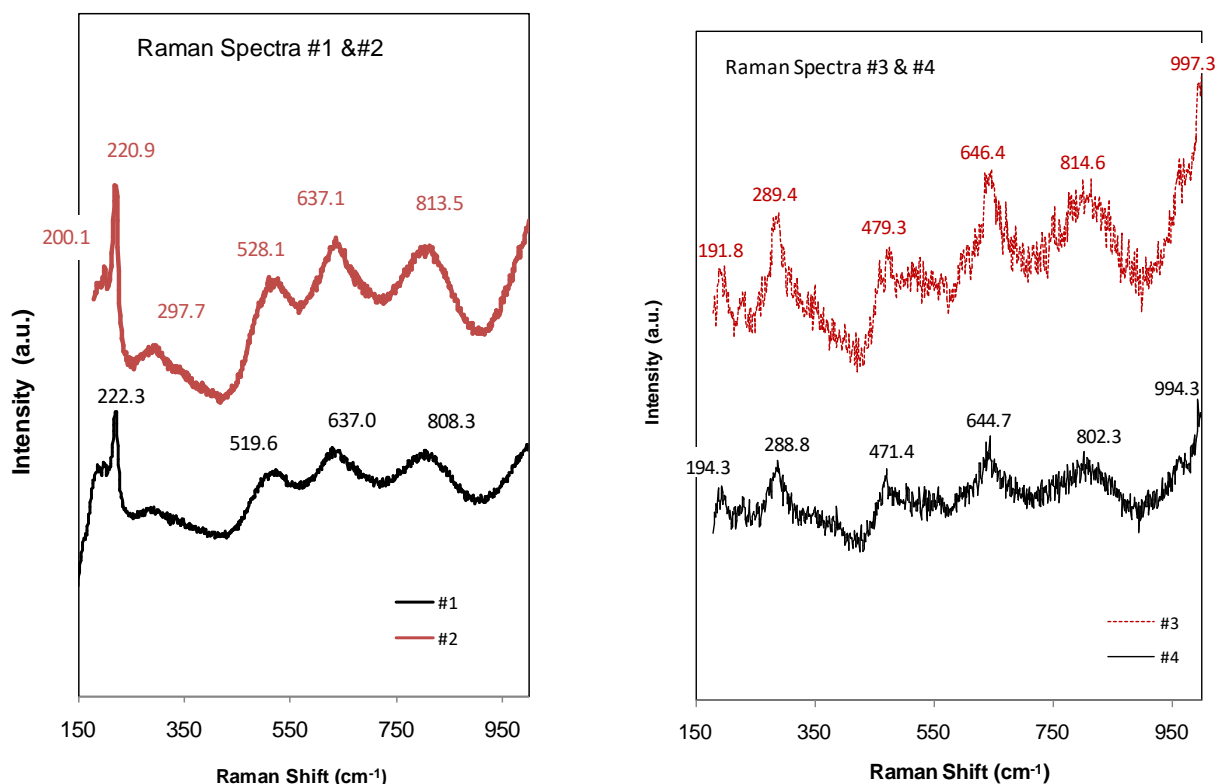
Γράφημα 7: % Σχετική ατομική κατανομή των κραματικών και περιβαλλοντικών στοιχείων σε διάφορα βάθη της διαστρωμάτωσης της τομής, που αναδεικνύει τις διαδικασίες διάχυσης από και προς τον μεταλλικό πυρήνα – Υπολογισμοί βασισμένοι σε δεδομένα σημειακών χημικών αναλύσεων EDS στην τομή της *Περιοχής Β* και την επιφάνεια του ART1B.

Ειδικότερα, αξιοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman για τη λήψη φασμάτων από σημεία των ζωνών DPL και TM. Στα Γραφήματα 8 και 9 παρουσιάζονται τα φάσματα από πέντε διαφορετικές περιοχές της

στρωματογραφίας. Οι αύξοντες αριθμοί από #1 έως #5 αντιστοιχούν σε προϊόντα διάβρωσης που αναλύθηκαν προχωρώντας από τη διεπιφάνεια κράματος/πάτινας προς την εξωτερική κρούστα.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο κυπρίτης εμφανίζει και μία οξεία και ισχυρή κορυφή περί τους $147\text{-}149\text{cm}^{-1}$ [76], η παρουσία της οποίας δεν μπόρεσε να επιβεβαιωθεί καθώς όλα τα φάσματα Raman που λήφθηκαν από σημεία της διαστρωμάτωσης του δείγματος ART1B ξεκινούν πάνω από τους 150 cm^{-1} .

Οι ενώσεις που ανιχνεύονται στα διάφορα στρώματα, όπως είναι αναμενόμενο, δεν έχουν τον ίδιο βαθμό κρυσταλλικότητας ούτε την ίδια καθαρότητα. Στα φάσματα #1 και #2, η σχετική ένταση της υπερτονικής κοντά στους $217\text{-}220\text{ cm}^{-1}$ (ισχυρότερη κορυφή) συγκριτικά με τις υπόλοιπες κορυφές που αποδίδονται στον κυπρίτη υποδηλώνουν την παρουσία μη στοιχειομετρικού και άμορφου/ελλιπώς κρυσταλλωμένου οξειδίου Cu(I) [76]. Οι ασθενείς και ευρείες ζώνες σκέδασης περί τους $519\text{-}528$ και 637 cm^{-1} , έχουν αναφερθεί από αρκετούς ερευνητές [76, 77] ως ενδείξεις ατελούς κρυσταλλικής δομής κυπρίτη.



Γράφημα 8: Φάσματα Raman από διακριτά σημεία της διαστρωμάτωσης του δείγματος ART1B (σημεία #1 και #2 από τη ζώνη DPL και σημεία #3 και #4 από τη ζώνη TM)- Δέσμη διέγερσης laser He-Ne (632.8 nm).

Από το φάσμα #5 (Γράφημα 9) που λήφθηκε από περιοχή με ορυκτοποιημένες γαλαζοπράσινες ενώσεις που αντιστοιχεί στο σημείο ανάλυσης 5 της *Περιοχής Α* (Εικόνα 8 και Πίνακας 14), προκύπτουν ορισμένες κορυφές που είναι σε καλή συμφωνία με τα φάσματα αναφοράς $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ [81]. Ωστόσο, ορισμένες κορυφές αυτών ταυτοποιήθηκαν και σε χαμηλότερα σημεία της διαστρωμάτωσης, στις περιοχές #3 και #4.

Οι πολυμορφικές φωσφορικές ενώσεις με χημικό τύπο $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ συναντώνται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές: ψευδομαλαχίτης (pseudomalachite), ραϊχενμπαχίτης (reichenbachite) και λουντζιμπαϊτης (ludjibaite) [27, 28]. Οι εν λόγω ενώσεις έχουν αναφερθεί πολύ σπάνια ως προϊόντα διάβρωσης κραμάτων χαλκού [=]. Η στοιχειομετρία και το κρυσταλλικό σύστημα της οικογένειας των βασικών φωσφορικών ενώσεων του χαλκού εξαρτάται από τις συνθήκες ενταφιασμού των χαλκών αντικειμένων. Ειδικότερα, το pH του εδάφους και η συγκέντρωση PO_4^{3-} σε αυτό και η ενεργότητα των κατιόντων Cu^{2+} είναι οι βασικές παράμετροι που καθορίζουν τη σχετική σταθερότητά τους [2]. Στη στρωματογραφία δεν εντοπίστηκαν άλλες πιο σύνθετες φωσφορικές ενώσεις όπως ο σαμπλεϊτης (sampleite - $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{C}_{1.5}\text{H}_2\text{O}$). Οι Fabrizi et al. [83] είχαν εντοπίσει το 1989 τη συγκεκριμένη ένωση του χαλκού

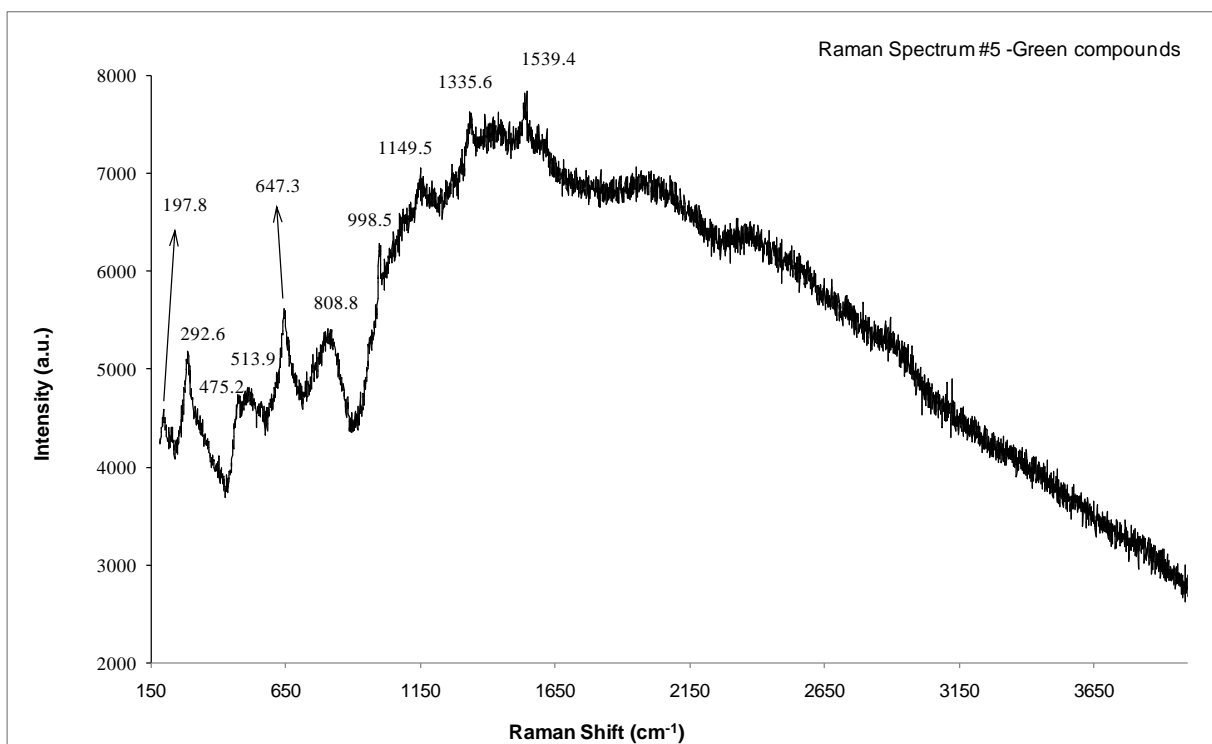
μεταξύ των συστατικών στις μαλακές πράσινες πάτινες μίας ομάδας χαλκών τεχνουργημάτων που ανασκάφηκαν από τη Μέμφιδα στην Αίγυπτο.

Πίνακας 15: Φάσματα Raman από σημεία της διαστρωμάτωσης του δείγματος ART1B - Η αρίθμηση των περιοχών ανάλυσης ακολουθούν μία νοητή ευθεία από τη διεπιφάνεια κράματος/πάτινας προς τα εξωτερικά στρώματα.

Περιοχή Ανάλυσης	Θέση Κορυφής (cm ⁻¹)	Απόδοση	Βιβλιογραφική Αναφορά
#1	200.40 & 201.98 (w) δίδυμες	CuCl -ναντοκίτης ή ZnO	[78], [79]
	222.3 (s, sharp)	άμορφος/ νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]
	301.3 (w, broad)		
	519.6 (br)		
	637.0 (br)		
	808.3 (br)	CuCl -ναντοκίτης ή Cu ₃ (PO ₄) (OH) ₃ -κορνετίτης	[78]
#2	200.1 (w,sharp)	CuCl -ναντοκίτης	[78], [79]
	220.9 (s,sharp)	άμορφος/ νανο-κρυστ. Cu ₂ O - κυπρίτης	[76], [80]
	297.7 (br)		
	528.1 (br)		
	637.1(br)		
	813.5(br)	Cu-O / Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ - ludjibaite	[81]
#3	191.8 (w,br)	Cu-O / Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ - ludjibaite	[81]
	289.4(w,br)	? CuSO ₄ ·5H ₂ O -χαλκανθίτης	[79]
	479.3 (w,br)	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ - reichenbachite	[81]
	646.4 (w,br)	κυπρίτης -Cu ₂ O	[76]
	814.6(w,br)	Cu-O / Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ - ludjibaite	[81]
	997.3 (s,sh)	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -ψευδομαλαχίτης	[81]
#4	194.3 (w)	κυπρίτης -Cu ₂ O ή Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -ludjibaite	[30], [28]
	288.8(sh)	? CuSO ₄ ·5H ₂ O -χαλκανθίτης	[30]
	471.4 (w)	CuS -κοβελλίτης ή Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ - reichenbachite	[79] ή [81]
	644.7 (sh)	κυπρίτης -Cu ₂ O	[76], [79]
	802.3 (br)	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -ψευδομαλαχίτης	[81]
	994.3 (sh)	ή Cu ₃ (PO ₄) (OH) ₃ - κορνετίτης	
#5	197.8 (w)	(Zn,Cu) ₂ CO ₃ (OH) ₂ -rosasite ή Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ ludjibaite	[79], [81]
	292.6 (s,sh)	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ ludjibaite	[81]
	472.2 (w)	ενώσεις Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ ή CuCl ή	[82, [81] ή [78] ή [79]
	513.9 (w)	(Zn,Cu) ₂ CO ₃ (OH) ₂ -rosasite	
	647.3 (s,sh)	κυπρίτης -Cu ₂ O	[76],[80]
	808.8 (br)	CuCl -ναντοκίτης ή	[78]

		$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ -κορνετίτης	
	998.5.30 (w)	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ -ψευδομαλαχίτης	[81], [82]
	1149.5 (w)	CuCl -ναντοκίτης ή ZnO ή ? $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -χαλκανθίτης	[78] ή [79]
	1335.6 (w)		
	1539.4 (w)	$(\text{Zn,Cu})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ -rosasite	[78]

Στην περιοχή λήψης του φάσματος #5, από τη χαρτογράφηση EDS (Εικόνα 10) αναδείχθηκαν επίσης υψηλές συγκεντρώσεις Zn και επομένως είναι εύλογη η υπόθεση ότι μπορεί να συνυπάρχουν ανάμικτες φωσφορικές ενώσεις χαλκού ψευδαργύρου -χωρίς αυτό να μπορεί να πιστοποιηθεί καθώς όλες αυτές οι ενώσεις παρουσιάζουν σκέδαση Raman στις ίδιες συχνότητες [84]. Επίσης δεν μπορεί να αποκλειστεί μία πιθανή υποκατάσταση κατιόντων Cu^{2+} από κατιόντα Zn^{2+} στο κρυσταλλικό πλέγμα των συγκεκριμένων προϊόντων.



Γράφημα 9: Φάσμα Raman από ενώσεις υαλώδους πράσινου χρώματος στη ζώνη TM της διαστρωμάτωσης του δείγματος ART1B Σημείο 5 - Δέσμη διέγερσης laser He-Ne (632.8 nm).

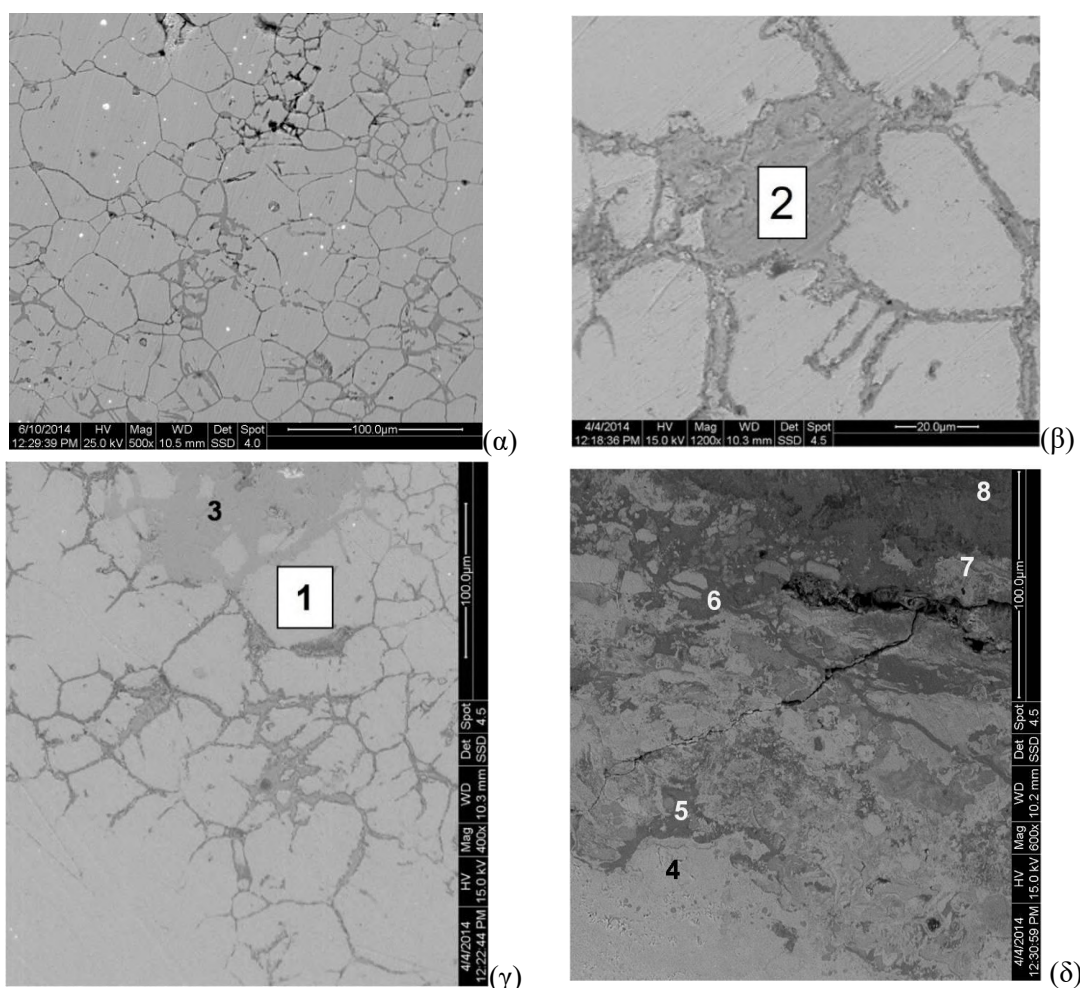
Σημειώνεται ότι λόγω του πολύ έντονου φθορισμού στην περιοχή 4000 έως 1000 cm^{-1} σε όλα ανεξαιρέτως τα φάσματα που λήφθηκαν από το δείγμα ART1B, δεν ήταν εφικτή η καταγραφή δονητικών κορυφών υδροξυλομάδων από μόρια ένυδρων ή υδροξυλιωμένων προϊόντων.

Η ιδιαιτερότητα στην περίπτωση του ART1B είναι η κυρίαρχη παρουσία φωσφορικών προϊόντων διάβρωσης σε πολύ μεγάλο βάθος της διαστρωμάτωσης. Η εμπλουτισμένη σε φωσφορικές ενώσεις πάτινα μπορεί να αποδοθεί στις μεγάλες συγκεντρώσεις φωσφορικών λιπασμάτων που καταλήγουν στο νερό του ποταμού και στα εδάφη της περιοχής. Ωστόσο, η παρουσία φωσφορικών ενώσεων είναι δυσανάλογα υψηλότερη από το αναμενόμενο (με βάση τη συγκέντρωση φωσφόρου στο χώμα). Η προσροφητική ικανότητα των ηφαιστειογενών εδαφών, λόγω του σημαντικού ποσοστού άμορφων υλικών που περιέχουν [85], φαίνεται να ενισχύει περαιτέρω την τάση συσσώρευσης P στο χώμα.

ART3B // Το δείγμα ART3B έχει μία λιγότερο σύνθετη διαστρωμάτωση προϊόντων διάβρωσης και μικρότερο μέσο πάχος. Ωστόσο, η μίξη και ο χημικός μετασχηματισμός ενώσεων της εξωτερικής πράσινης κρούστας και των εσωτερικών στρωμάτων οξειδίων, που έχει προκύψει από τις μακροχρόνιες δράσεις κρυστάλλωσης και ορυκτοποίησης, έχουν δημιουργήσει παραπλήσιες μορφολογίες με το δείγμα ART1B, τουλάχιστον όσον αφορά στα ενδιάμεσα στρώματα της διαστρωμάτωσης. Το κυρίαρχο μοτίβο προσβολής που παρατηρείται είναι η περικρυσταλλική διάβρωση στην περιφέρεια του μεταλλικού πυρήνα, κοντά στη διεπιφάνεια με την πάτινα (Εικόνες 14 και 15). Επίσης, παρατηρούνται τοπικές ασυνέχειες των επιμέρους στρωμάτων περιμετρικά του κυλινδρικού πυρήνα και εγκάρσιες ρωγμές στην πάτινα που εισχωρούν στο μέταλλο. Όπως φαίνεται από τις Εικόνες 14(α)-(γ) εντός των οποίων έχουν συσσωρευτεί προϊόντα διάβρωσης.

Παρακάτω εξετάζονται τρεις αντιπροσωπευτικές δομές διάβρωσης που αναδείχθηκαν κατά την εξέταση της τομής στο οπτικό μικροσκόπιο και αναφέρονται ως *Περιοχές Α, Β και Γ*. Επιπλέον, στον **Πίνακα Π.3/Ε** του Παραρτήματος 3 παρουσιάζονται ορισμένα άτοπα μοτίβα διάβρωσης από την περιμετρική εξέταση των στρωμάτων διάβρωσης του δείγματος και ενσωματωμένοι κρύσταλλοι χερσογενών υλικών.

Ο χαρακτηρισμός της *Περιοχής Α* βασίζεται στα δεδομένα του Πίνακα 16, της Εικόνας 14 και των Γραφημάτων 10 και 11.



Εικόνα 14: Λειασμένη μεταλλογραφική τομή δείγματος ART3B/ *Περιοχή Α* - Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM που αποτυπώνουν: (α) τη ζώνη περικρυσταλλικής διάβρωσης του μεταλλικού υποστρώματος κοντά στη διεπιφάνεια με το εσωτερικό στρώμα διάβρωσης (x500), (β) λεπτομέρεια από τα προϊόντα διάβρωσης που έχουν αναπτυχθεί στο περίγραμμα των κόκκων και των διδυμιών - περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική διάβρωση αντιστοίχως (x1200) και (γ), (δ) τα μοτίβα διάβρωσης από τον προσβεβλημένο μεταλλικό πυρήνα έως το εξωτερικό στρώμα διάβρωσης (x400 και x600).

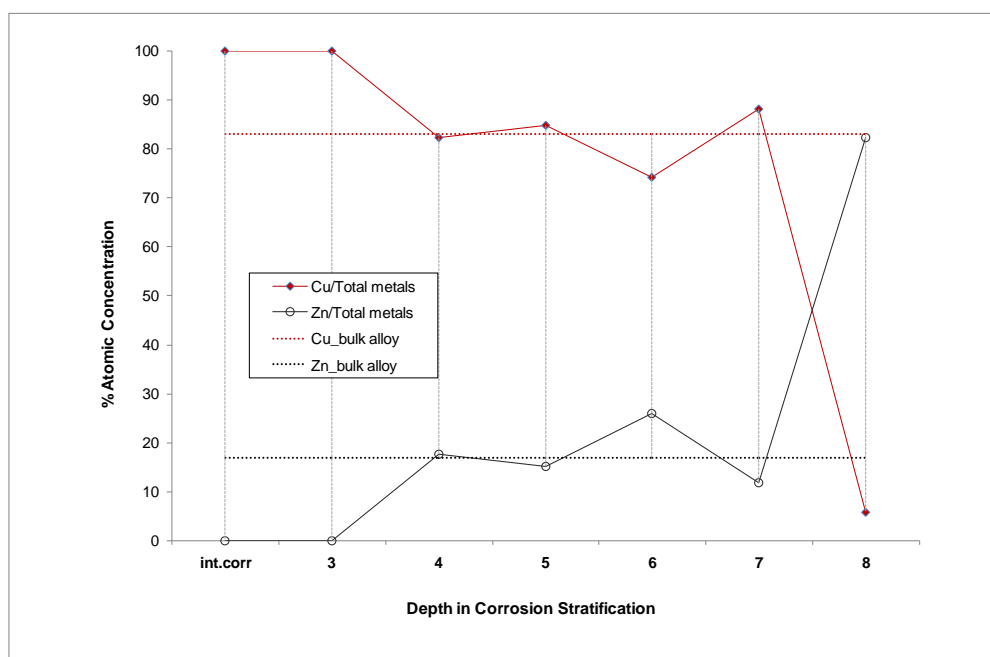
Το όριο της αρχικής επιφάνειας είναι δυσκολότερο να εντοπιστεί σε αυτή την περιοχή, καθώς η εσωτερική οξείδωση του κράματος είναι εντονότερη από τις διαδικασίες διάχυσης εκατέρωθεν. Θα μπορούσε να οριστεί στο επίπεδο του **σημείου 7**.

Στη συγκεκριμένη περιοχή εντοπίστηκε έντονη περικρυσταλλική προσβολή των μεταλλικών κόκκων, αλλά και ενδοκρυσταλλική προσβολή των διδυμών στο εσωτερικό αυτών με τοπική συσσώρευση προϊόντων διάβρωσης (Εικόνα 14(α)-(γ)). Από τη χημική σύσταση των ενώσεων μέσα στις εσοχές αυτές (**σημείο 2**), πιστοποιείται η παρουσία οξειδίων χαλκού και η ολική διάλυση/απομάκρυνση Ζn.

Αντίστοιχες δομές περικρυσταλλικής και ενδοκρυσταλλικής προσβολής αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία για αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού –για ορείχαλκους [29, 32] αλλά και για μπρούντζους [6, 11, 21, 40, 14, 39, 41]. Οι κύριοι διαβρωτικοί παράγοντες - εκτός του Ο- είναι S, Cl και P, σύμφωνα με τα αποτελέσματα EDS του Πίνακα 16. Τα μεγαλύτερα ποσοστά χλωριούχων και φωσφορικών ενώσεων εντοπίζονται στην εξωτερική επιφάνεια της πάτινας, με σχετικά ομαλά μέτωπα διάχυσης προς τα εσωτερικά στρώματα. Η υψηλότερη ατομική συγκέντρωση θείου – περί το 10% - καταγράφεται στο εσωτερικό στρώμα. Η κατανομή του στο πάχος της πάτινας είναι μάλλον ασυνεχής με κατεύθυνση προς το εξωτερικό στρώμα.

Πίνακας 16: % Στοιχειακές ατομικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν με σημειακές αναλύσεις EDS στην *Περιοχή Α* της τομής του δείγματος ART3B. Η αρίθμηση αναφέρεται στις Εικόνες 14(β) έως 14(δ) ξεκινώντας από το μέταλλο και καταλήγοντας στο εξωτερικό στρώμα.

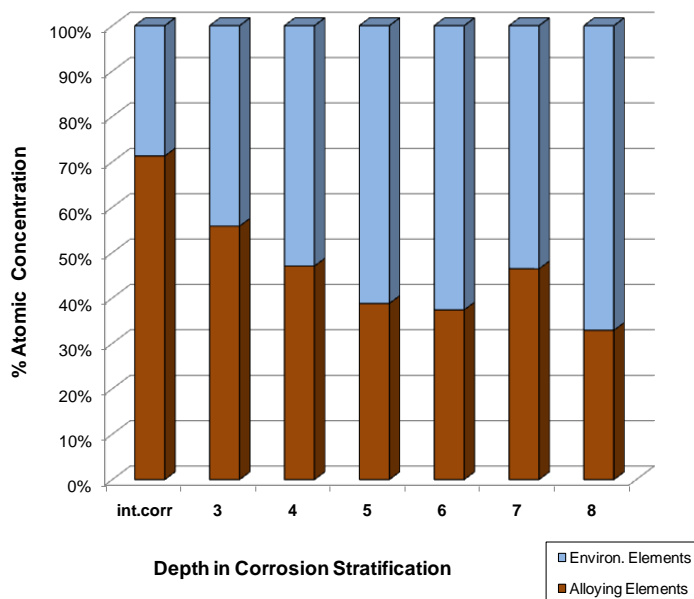
Στοιχείο	1(int.cor)	2	3	4	5	6	7	8
C K	9.1	4.8	4.3	12.9	12.2	13.5	12.5	12.0
O K	9.0	22.5	29.0	26.4	42.0	40.0	31.6	45.0
P K	-	-	-	0.9	1.6	1.8	1.5	3.7
S K	-	-	-	9.8	2.3	3.6	4.2	1.0
ClK	-	-	-	1.3	1.2	1.7	1.2	2.1
CuK	54.9	71.3	55.9	38.8	32.9	27.7	41.0	1.9
ZnK	4.4	-	-	8.3	5.9	9.7	5.5	27.1



Γράφημα 10: % Ατομικά ποσοστά των κύριων κραματικών στοιχείων (Cu και Zn), υπολογισμένα από σημειακές χημικές αναλύσεις EDS. Η αρίθμηση αντιστοιχεί στις Εικόνες 14(β) -(δ). Το γράφημα έχει βασιστεί

σε δεδομένα του Πίνακα 16, κανονικοποιημένα και εκφρασμένα κατ' αναλογία προς τη σύσταση του μεταλλικού υποστρώματος. Αποτυπώνει το προφίλ των διαδικασιών αποκραμάτωσης της *Περιοχής Α* στην τομή του δείγματος ART3B.

Συνολικά, από τη σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης της στρωματογραφίας (Γράφημα 11), φαίνεται πως στα τελευταία στάδια της έκθεσης του αντικειμένου τα περιβαλλοντικά στοιχεία έχουν διαχυθεί με ταχύτερο ρυθμό προς το κράμα σε σχέση με την κίνηση των μεταλλοκατιόντων προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Στο εξωτερικό στρώμα η συνολικά χαμηλή συγκέντρωση κραματικών στοιχείων αλλά και οι αποκλίσεις από τις κραματικές αναλογίες φανερώνει ταχύ ρυθμό απελευθέρωσης Cu προς το έδαφος διαμέσου της διεπιφάνειας πάτινας/εδάφους. Στο εξωτερικό στρώμα (**σημείο 8**) καταγράφεται σχεδόν ολική αποχάλκωση (Γράφημα 10).



Γράφημα 11: Σχετική ατομική κατανομή των κραματικών και περιβαλλοντικών στοιχείων σε διάφορα βάθη της διαστρωμάτωσης της τομής, που αναδεικνύει τις διαδικασίες διάχυσης από και προς τον μεταλλικό πυρήνα – Υπολογισμοί βασισμένοι σε δεδομένα σημειακών χημικών αναλύσεων EDS στην τομή της *Περιοχής Α* του ART3B.

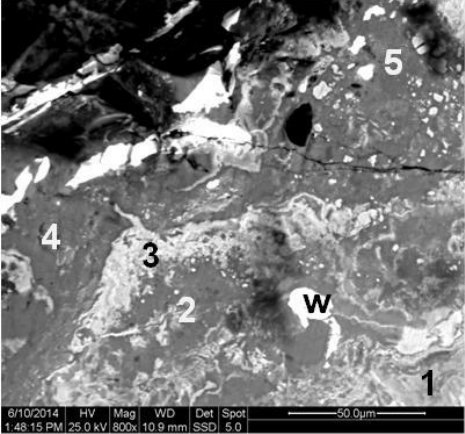
Η διαστρωμάτωση στην *Περιοχή Β* αντιπροσωπεύει περιοχές με σχετικά μικρότερο πάχος πάτινας με πολύ διαφορετική μορφολογία και χημική σύσταση. Όπως καταδεικνύουν τα στοιχεία του Πίνακα 17, ανιχνεύτηκαν υπολείμματα μεταλλικού φλοιού υψηλής ατομικής πυκνότητας στη διεπιφάνεια με το κράμα αλλά και στο εξωτερικό στρώμα. Διακρίνονται με λευκό χρώμα και έχουν τη μορφή κατακερματισμένου φλοιού ή εγκλεισμάτων.

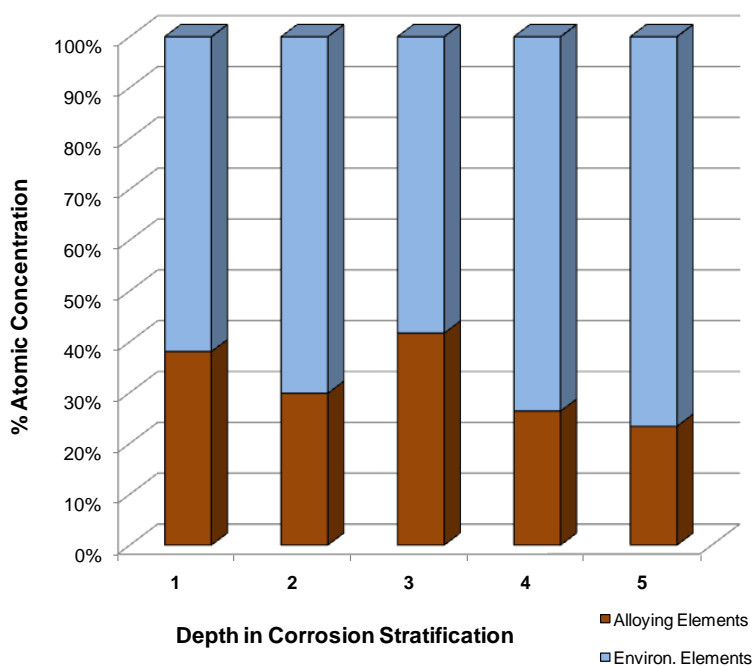
Το **σημείο w** είναι αντιπροσωπευτικό της σύστασης της συγκεκριμένης φάσης, η οποία είναι εμπλουτισμένη σε Pb, S, P και Sn, μεταλλικά στοιχεία και διαβρωτικούς παράγοντες. Επίσης, και στα εσωτερικά στρώματα (**σημεία 1 και 2**) ανιχνεύονται χαμηλά ποσοστά Sn. Η τοπική παρουσία κασσιτέρου και μολύβδου στην πάτινα δημιουργεί ερωτήματα, καθώς κανέναν από τα δύο μέταλλα δεν συγκαταλέγεται στα κραματικά στοιχεία του ορείχαλκου.

Μία ακόμη διαφοροποίηση σε σχέση με την *Περιοχή Α*, είναι ο πολύ μικρότερος ρυθμός αποκραμάτωσης σε σχέση με το ρυθμό διάχυσης διαβρωτικών στοιχείων προς τη διεπιφάνεια με το μέταλλο. Στο εσωτερικό στρώμα τα περιβαλλοντικά στοιχεία αποτελούν το 65% των συνολικών ατόμων (Γράφημα 12).

Το όριο της αρχικής επιφάνειας στην *Περιοχή Β* τοποθετείται στο **σημείο 3**. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις P και S ανιχνεύονται επίσης στο **σημείο 3**. Χαμηλά ποσοστά αυτών των δύο στοιχείων, καθώς και Cl μετρήθηκαν σε όλο το πάχος της πάτινας.

Πίνακας 17: Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (x800) της *Περιοχής Β* από την τομή του δείγματος ART3B και % στοιχειακές ατομικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν με σημειακές αναλύσεις EDS.

	Στοιχείο	1	2	3	4	5	w
	C K	17.3	18.9	21.1	19.8	18.1	19.1
O K	40.3	46.9	30.6	48.7	54.5	42.5	
Al K	-	-	1.1	0.2	0.3	-	
Si K	0.7	0.6	0.9	0.9	0.8	0.9	
P K	1.4	1.5	2.6	1.6	1.2	4.7	
S K	0.6	0.8	1.1	1.0	0.4	3.4	
Cl K	0.8	0.6	0.2	0.5	0.3	2.0	
Sn L	0.5	0.7	-	-	-	0.6	
Ca K	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4	
Fe K	0.6	0.8	0.5	0.6	0.5	0.5	
Cu K	32.8	23.8	38.8	21.4	19.3	13.2	
Zn K	4.8	5.4	2.9	4.9	3.1	3.3	
Pb L	-	-	-	-	1.0	9.4	



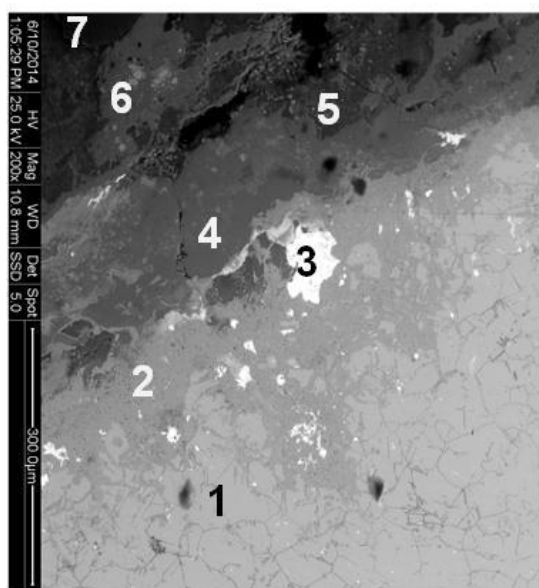
Γράφημα 12: Σχετική ατομική κατανομή των κραματικών και περιβαλλοντικών στοιχείων σε διάφορα βάθη της διαστρωμάτωσης της τομής – Υπολογισμοί βασισμένοι σε δεδομένα σημειακών χημικών αναλύσεων EDS στην τομή της *Περιοχής Β* του ART3B.

Η *Περιοχή Γ* έχει κοινά χαρακτηριστικά τόσο με την *Περιοχή Α* όσο και με τη *Β*. Παρ' όλα αυτά -όπως προκύπτει από τα δεδομένα του Πίνακα 18, της Εικόνας 15 και των Γραφημάτων 13 και 14- αναδεικνύεται ένα διαφορετικό προφίλ διαδικασιών διάχυσης.

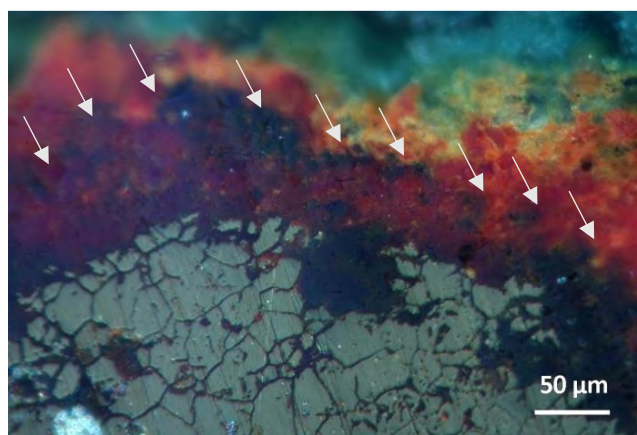
Μελετώντας τη σύνθεση των επιμέρους στρωμάτων της Εικόνας 15, παρατηρείται ένα παχύ εσωτερικό στρώμα κυπρίτη ανάμικτο με προϊόντα οξείδωσης Zn (έως σημείο 4 στην απεικόνιση SEM). Το εξωτερικό στρώμα αποτελείται από πράσινες βασικές ενώσεις του Cu(II) – ανθρακικές και φωσφορικές - και από χερσογενή ασβεστοπυτιτικά υλικά, με σημαντικά ποσοστά Fe.

Πίνακας 18: % Στοιχειακές ατομικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν με σημειακές αναλύσεις EDS στην τομή του δείγματος ART3B (Περιοχή Γ). Η αρίθμηση αναφέρεται στην Εικόνα 15 (α), ξεκινώντας από το μέταλλο και καταλήγοντας στο εξωτερικό στρώμα.

Στοιχείο	1	2	3	4	5	6	7
C K	-	42.9	14.5	20.2	19.4	12.6	8.7
O K	-	17.3	33.0	43.5	26.6	44.9	46.5
MgK	-	-	0.5	0.2	0.5	0.7	6.8
Al K	-	0.2	0.2	0.3	1.6	0.7	3.2
SiK	-	0.3	1.3	1.0	2.0	2.4	16.7
P K	-	0.3	6.8	1.0	1.2	0.8	0.5
S K	-	0.7	3.6	1.3	0.6	0.4	0.1
K K	-	-	-	-	-	-	0.1
ClK	-	0.6	2.5	0.4	0.4	-	-
SnL	-	1.9	1.8	0.8	0.5	-	-
CaK	-	0.3	0.5	0.2	1.1	1.0	8.4
TiK	-	-	-	-	-	-	0.6
FeK	-	0.4	1.1	1.2	0.6	0.3	2.0
CuK	83.1	30.9	18.2	22.8	40.5	33.7	5.9
ZnK	16.9	4.4	4.1	6.7	5.1	2.5	0.7
PbL	-	-	12.0	0.6	-	-	-



(α)

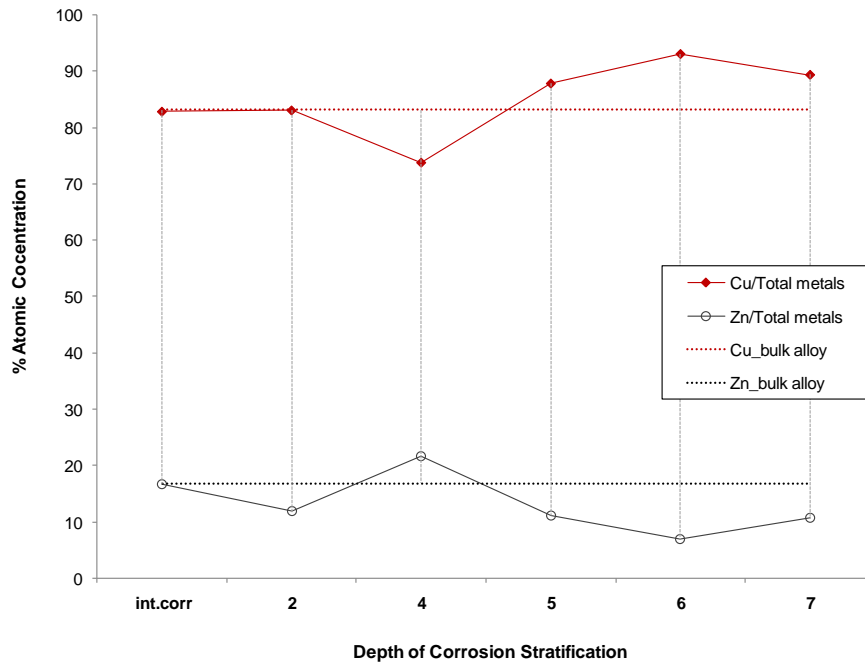


(β)

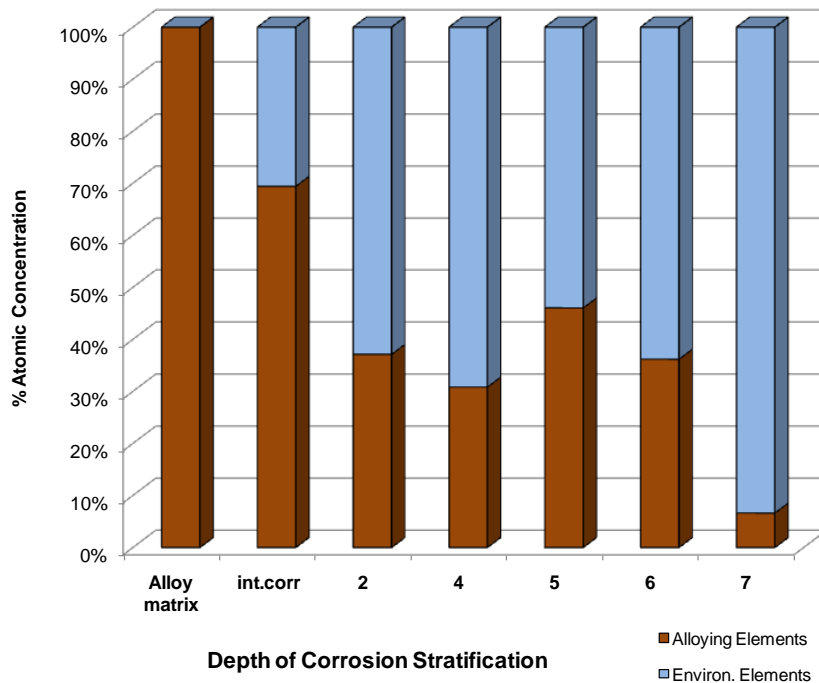
Εικόνα 15: Λειασμένη μεταλλογραφική τομή δείγματος ART3B/ Περιοχή Γ – Μικροδομές που αναδεικνύονται με (α) απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (x200) και (β) φωτογραφία OM σε μεγέθυνση x200 με χρήση πολωτικού φίλτρου.

Η κατανομή των διαβρωτικών στοιχείων S, P, Cl στην Περιοχή Γ δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τις άλλες δύο περιοχές που εξετάστηκαν. Μοναδική εξαίρεση τα μεγαλύτερα ποσοστά ανθρακικών ενώσεων κοντά στη διεπιφάνεια με το κράμα (42.9% at C στο σημείο 2).

Το όριο της αρχικής επιφάνειας τοποθετείται ακριβώς κάτω από το σημείο 5 της Εικόνας 15(α) και σημειώνεται με λευκά βέλη στην φωτογραφία OM της Εικόνας 15(β). Το μέτωπο της αποψευδαργύρωσης καταγράφει την πρώτη κορύφωση στο σημείο 2 και η αποχάλκωση λίγο παραπάνω στο σημείο 4. Από τα σημεία 5 έως 7 παρατηρείται ένα δεύτερο μέτωπο διάλυσης Zn προς το διαβρωτικό μέσο.



Γράφημα 13: % Ατομικά ποσοστά των κύριων κραματικών στοιχείων (Cu και Zn), υπολογισμένα από σημειακές χημικές αναλύσεις EDS. Η αρίθμηση αντιστοιχεί στην Εικόνα 15(α). Το γράφημα έχει βασιστεί σε δεδομένα του Πίνακα 18, κανονικοποιημένα και εκφρασμένα κατ' αναλογία προς τη σύσταση του μεταλλικού υποστρώματος. Αποτυπώνει το προφίλ των διαδικασιών αποκραμάτωσης της *Περιοχής Γ* στην τομή του δείγματος ART3B.



Γράφημα 14: Σχετική ατομική κατανομή των κραματικών και περιβαλλοντικών στοιχείων σε διάφορα βάθη της διαστρωμάτωσης της τομής – Υπολογισμοί βασισμένοι σε δεδομένα σημειακών χημικών αναλύσεων EDS στην τομή της *Περιοχής Γ* του ART3B.

Ομοίως με την *Περιοχή Β*, καταγράφηκε η παρουσία Sn (**σημεία 2, 3 και 4**) και Pb (**σημεία 3 και 4**) πάνω από τη ζώνη περικρυσταλλικής διάβρωσης και κάτω από το όριο της αρχικής επιφάνειας του αντικειμένου είναι

αξιοσημείωτη (Πίνακας 18, Εικόνα 15(α)). Μάλιστα, η στοιχειακή ανάλυση του **σημείου 3** συμπίπτει με εκείνη του **σημείου w** (Περιοχή B). Η νησίδα Pb φαίνεται και πάλι να έχει «δεσμεύσει» S, P, Cl από τη γειτονική περιοχή.

Με δεδομένο ότι ο κασσίτερος και ο μόλυβδος δεν αποτελούν κραματικά στοιχεία, η παρουσία τους θα μπορούσε να αποδοθεί σε:

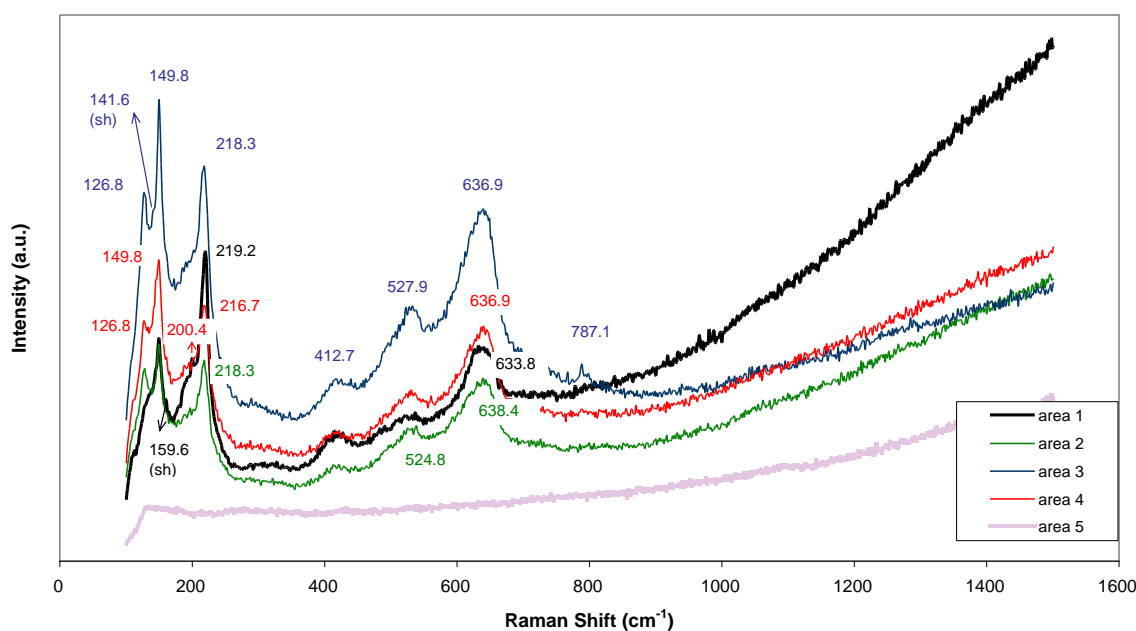
- I. υπολείμματα ενός ομοιόμορφου μεταλλικού φιλμ Sn (με πιθανή πρόσμιξη Pb).
- II. υπολείμματα από υλικό συγκόλλησης (κράμα Sn -Pb) κοντά σε σημείο ένωσης της ράβδου
- III. υπολείμματα καλλιτεχνικής πάτινας μαύρου χρώματος με συστατικά Sn, Pb και S ή τυχαία επιμόλυνση της επιφάνειας της ράβδου με τέτοιου είδους μίγμα (π.χ. συνταγή niello) [+].

Η παραπλήσια στοιχειομετρική αναλογία S/Pb των **σημείων 3** και **w** (0.36 και 0.30 αντίστοιχα), καθιστά πιθανότερη την εκδοχή (III).

Από σημειακές στοιχειακές αναλύσεις EDS που παρουσιάστηκαν προκύπτει ότι τα δύο κύρια συστατικά είναι τα οξείδια και οι ανθρακικές ενώσεις. Οι συγκεντρώσεις P, S και Cl στις περιοχές που αναλύθηκαν, δεν ξεπερνούν σε ποσοστά το 7, το 10 και το 2.5% at. αντίστοιχα (Πίνακες 16-18). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα στοιχεία αυτά έχουν διεισδύσει ως τη διεπιφάνεια πάτινας/κράματος, σχηματίζοντας περίπλοκες ορυκτές μικροδομές, που χαρακτηρίζονται από μίξεις φάσεων και ασυνέχειες στο ίδιο επίπεδο.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων Raman (Γράφημα 15, Πίνακας 19), θεωρείται βέβαιη η παρουσία ZnO μαζί με Cu₂O σε όλες τις περιοχές μετρήσεων. Θεωρείται πιθανή η παρουσία υδροξυ-ανθρακικών ενώσεων Zn και μικτών ενώσεων Zn-Cu, καθώς βρέθηκαν κορυφές που ταιριάζουν με φάσματα αναφοράς των ορυκτών υδρο-ζινκίτης και ροσασίτης αντίστοιχα. Αυτή η υπόθεση φαίνεται να συμβαδίζει με τις αναλύσεις στην τομή της πάτινας που υποδεικνύει πολύ υψηλά ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου στα εσωτερικά στρώματα διάβρωσης. Επίσης ταυτοποιήθηκαν υδροξυ-φωσφορικές και υδροξυ-θειικές ενώσεις (κορνετίτης και βροχαντίτης). Δεν ανιχνεύτηκαν θειούχες ενώσεις χαλκού (Cu₂S, CuS) αλλά ούτε και υδροξυ-ανθρακικές ενώσεις του χαλκού (μαλαχίτης και αζουρίτης).

ART3 - Raman analyses (532nm excitation laser beam)



Γράφημα 15: Φάσματα Raman από διακριτά σημεία της διαστρωμάτωσης του δείγματος ART3B με δέσμη διέγερσης laser He-Ne (532 nm).

Ο έντονος φθορισμός στην περιοχή του φάσματος από 1000 cm^{-1} και άνω, όπως επίσης και η πολλαπλή επικάλυψη κορυφών πολλών κατηγοριών αλάτων και οξειδίων του χαλκού και του ψευδαργύρου δεν επέτρεψε την σαφή διάκριση και ταυτοποίηση όλων των διαφορετικών αυτών χημικών ειδών με φασματοσκοπία Raman. Παρ' όλα αυτά, προέκυψαν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για τη φύση των οξειδίων στην στρωματογραφία. Είναι αξιοσημείωτο ότι σε όλα τα σημεία μετρήσεων στην πάτινα του ART3B ανιχνεύονται κυρίως οξειδία Cu(I) και Zn -ανεξαρτήτως χρώματος προϊόντων ή θέσης στη στρωματογραφία - εύρημα που αποδεικνύει ότι πρακτικά δεν υπάρχει σαφής χωρικός διαχωρισμός των διαφορετικών χημικών ειδών στις επιμέρους ζώνες.

Ο γρήγορος ρυθμός διάλυσης των κατιόντων, σε συνθήκες ενεργής διάβρωσης, συχνά δεν επιτρέπει το σχηματισμό κυπρίτη με τέλεια κρυσταλλική δομή. Ως εκ τούτου, η θέση, το εύρος και η ένταση των κορυφών κυπρίτη σε όλες τις περιοχές που εξετάστηκαν είναι σε καλή συμφωνία με φάσματα αναφοράς ελλιπώς κρυσταλλωμένου και μη στοιχειομετρικού οξειδίου (Πίνακας 19).

Πίνακας 19: Φάσματα Raman από σημεία της διαστρωμάτωσης του δείγματος ART3B - Η αρίθμηση των περιοχών ανάλυσης ακολουθούν μία νοητή ευθεία από τη διεπιφάνεια κράματος/πάτινας προς τα εξωτερικά στρώματα.

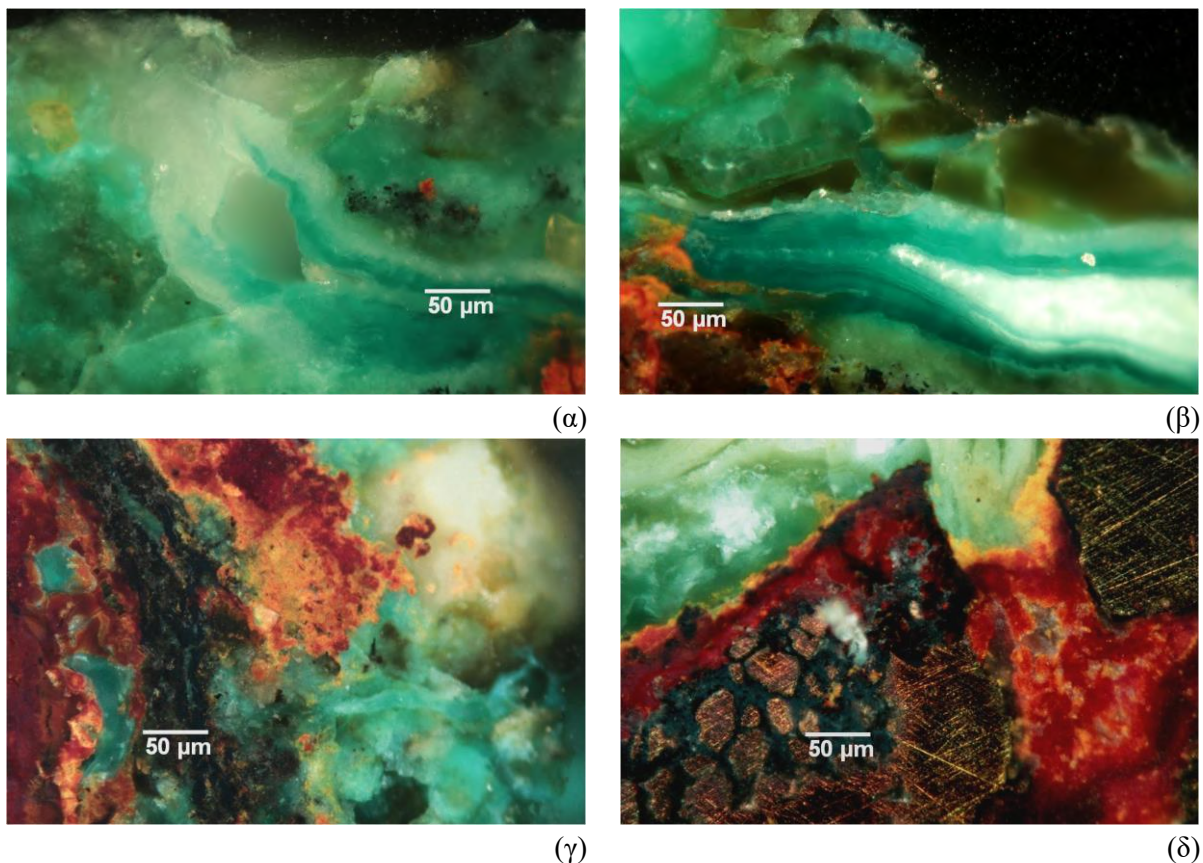
ART3B			
Περιοχή Ανάλυσης	Θέση Εμφάνισης Κορυφής Raman (cm^{-1})	Απόδοση	Βιβλιογραφική Αναφορά
1 (κόκκινο σημείο - Cu₂O)	126.8 (sh)	CuCl- ναντοκίτης ή (Zn,Cu) ₂ CO ₃ (OH) ₂ -rosasite	[86] ή [79]
	139.9 (sh)	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ - υδρο-ζινκίτης	[79]
	149.8 (s, sharp)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]
	159.6 (sh)	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ - υδρο-ζινκίτης	[79]
	192.2 (sh)	(Zn,Cu) ₂ CO ₃ (OH) ₂ - rosasite	[79]
	200.4 (w, sh)	ZnO	[79]
	219.2 (s, sharp)	άμορφος/ νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]
	412.7 (w, br)	ZnO	[79]
	524.8 (w, br) 633.8 (s, br)	άμορφος/ νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]
2 (πράσινο σημείο)	126.8 (sharp)	CuCl- ναντοκίτης ή (Zn,Cu) ₂ CO ₃ (OH) ₂ -rosasite	[86] ή [79]
	149.8 (s, sharp)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	
	208.5 (sh)	ZnO ή CuCl- ναντοκίτης ή Cu ₃ (PO ₄)(OH) ₃ - κορνετίτης	[79] ή [86] ή [78]
	218.3 (s, sharp)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O ή/και Cu ₃ (PO ₄)(OH) ₃ - κορνετίτης	[76]
	412.7 (w, br)	ZnO ή Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ - βροχαντίτης ή/και Cu ₃ (PO ₄)(OH) ₃ - κορνετίτης	[79], [82], [78]
	524.8 (w, br) 638.4 (s, br)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]

3 (κίτρινο σημείο)	126.8 (s, sharp)	CuCl- ναντοκίτης ή (Zn,Cu) ₂ CO ₃ (OH) ₂ -rosasite	[86] ή [79]
	141.6 (sh)	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ - υδρο-ζινκίτης ή Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ - βροχαντίτης	[79]
	149.8 (s, sharp)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O ή/και Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ - βροχαντίτης	[76] ή [82]
	192.2 (sh)	(Zn,Cu) ₂ CO ₃ (OH) ₂ - rosasite	[79]
	200.4 (sh)	ZnO	[79]
	218.3 (s, sharp)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]
	412.7 (w, br)	ZnO ή Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ - βροχαντίτης	[79], [82]
	527.9 (w br)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]
	636.9 (s, br)		
787.1 (w)	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ - βροχαντίτης	[82]	
4 (διεπιφάνεια με μέταλλο- πιθανόν Cu₂O)	126.8 (w sharp)	CuCl- ναντοκίτης ή (Zn,Cu) ₂ CO ₃ (OH) ₂ -rosasite	[86] ή [79]
	149.8 (s, sharp)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]
	200.4 (sh)	ZnO	[79]
	216.7 (s, sharp)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]
	412.7 (w, br)	ZnO	[79]
	527.9 (w br)	άμορφος ή νανο-κρυστ. κυπρίτης - Cu ₂ O	[76]
	636.9 (s, br)		

Οι φωτογραφίες OM βάσει του χρώματος των διακριτών στρωμάτων διάβρωσης, παρέχουν συμπληρωματικές πληροφορίες ως προς τις μοριακές και στοιχειακές αναλύσεις για τα πολύπλοκα μοτίβα διάβρωσης του ART3B (Εικόνα 16).

Στις Εικόνες 16(α) και 16(β) φαίνονται τα μίχτα στρώματα ενώσεων Cu₅(PO₄)₂(OH)₄, Cu₅(CO₃)₃(OH)₄·6H₂O (georgeite), ασβεστίτη και άμορφη πυριτίας, με αποχρώσεις που κυμαίνονται από το γαλαζοπράσινο έως το ελαιώδες πράσινο. Στην Εικόνα 16 (γ), διακρίνεται ξεκάθαρα με μαύρο χρώμα, ένα τμήμα του ασυνεχούς στρώματος που αποδίδεται σε προϋπάρχουσα τεχνητή πάτινα.με συστατικά Sn, Pb, S. Κάτω από αυτό -και εντός του στρώματος κυπρίτη έχουν σχηματιστεί γαλαζοπράσινες ενώσεις – πιθανότατα (Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂ (rosasite) [87] – με βάση και τα ευρήματα των αναλύσεων Raman.

Στην Εικόνα 16(δ) πάνω από τους προσβεβλημένους κόκκους κράματος (μοτίβο περικρυσταλλικής προσβολής) φαίνεται η αλληλουχία ενός κόκκινου στρώματος κυπρίτη (Cu₂O) με προσμίξεις ZnO, ένα ενδιάμεσο κίτρινο στρώμα μεταβατικής στοιχειομετρίας που ενδέχεται να περιέχει ZnO, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ και Cu₄(SO₄)(OH)₆ και ένα παχύ πράσινο στρώμα ορυκτοποιημένων ενώσεων Cu₃(PO₄)(OH)₃ και Cu₄(SO₄)(OH)₆. Επίσης διακρίνεται μία βαθιά κάθετη ρωγμή, στο εσωτερικό της οποίας το επίπεδο ανάπτυξης των στρωμάτων διάβρωσης έχει μετατοπιστεί σε σχέση με τη γειτονική περιοχή.



Εικόνα 16: Φωτογραφίες OM σε πολωμένο φως όπου αναδεικνύονται τα τοπικά μορφολογικά χαρακτηριστικά των προϊόντων διάβρωσης σε διάφορα επίπεδα της διαστρωμάτωσης του δείγματος ART3B (μεγέθυνση x200).

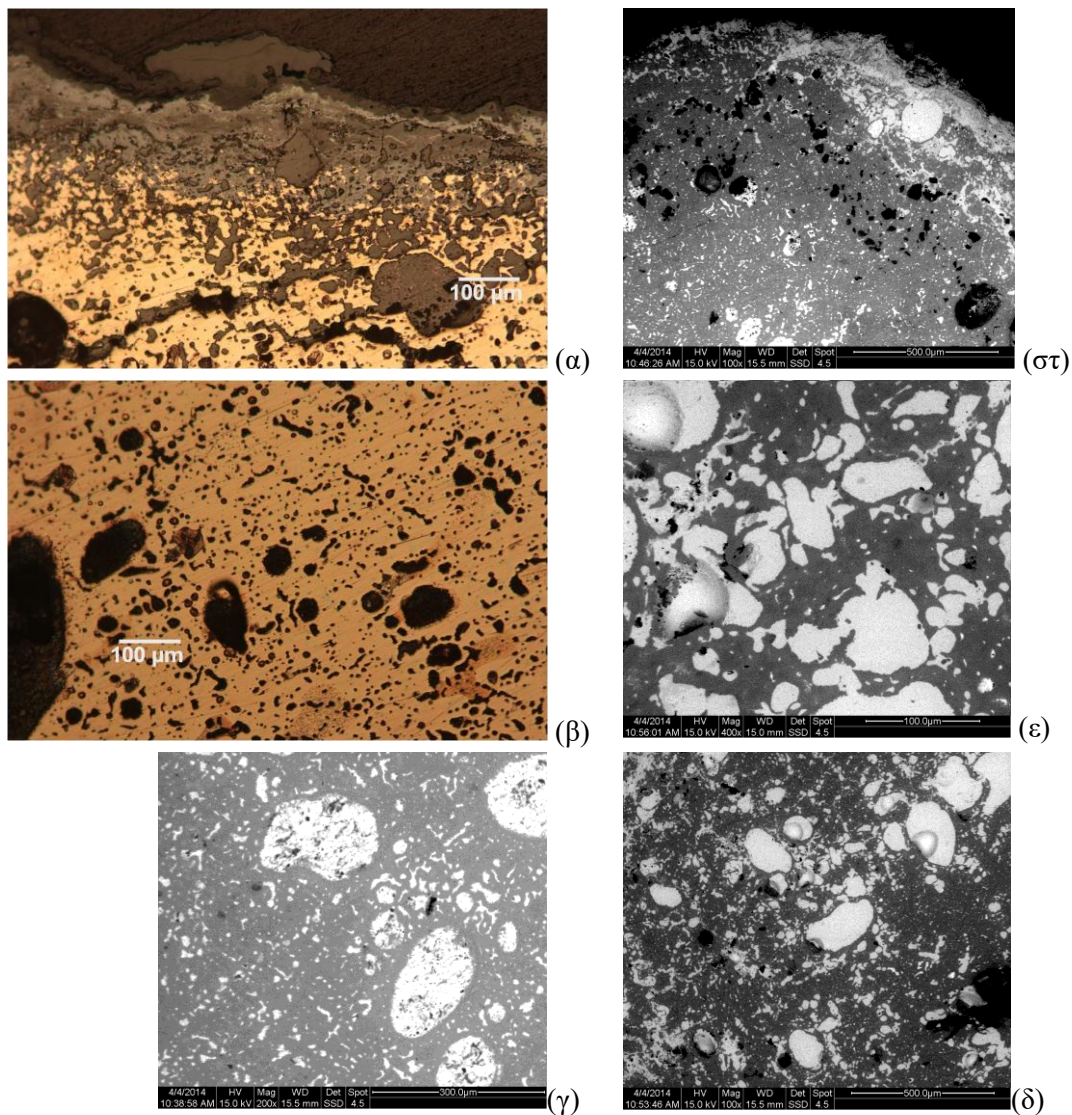
3.4.5 Περίπτωση δείγματος ART2B - Κράμα Cu- Pb -Sn

❖ Χημική σύσταση & Μικροδομή

Πριν από οποιαδήποτε μεταλλογραφική ανάλυση η μικροδομή και οι φάσεις του κράματος εξετάστηκαν σε OM – σε φωτεινό πεδίο- και στη συνέχεια με SEM-EDS προκειμένου να προσδιοριστεί η μέση σύσταση του κράματος και η κατανομή των κραματικών στοιχείων στη γεωμετρία του χυτού. Η χημική και μεταλλουργική ετερογένεια του συγκεκριμένου κράματος αποτυπώνεται στην Εικόνα 17 και στον Πίνακα 20. Η μέση συγκέντρωση Pb αγγίζει το 43% κ.β.

Η σταθερή στοιχειομετρική αναλογία Sn/Cu σε όλες τις περιοχές του χυτού – ακόμη και οι προσμίξεις στη φάση του μολύβδου – υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει μακρο-διαφορισμός που να επηρεάζει τη σύσταση της α φάσης. Αντιθέτως, ο μολύβδος έχει υπερδιπλάσια συγκέντρωση στην περιφέρεια του χυτού σε σχέση με το κέντρο (Πίνακας 20). Στο κέντρο η φάση έχει σχετικά ομοιόμορφη διασπορά με εξαίρεση ορισμένα συσσωματώματα πολύ μεγάλης έκτασης (Εικόνα 17).

Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα Pb στην περιφέρεια του αντικειμένου σε σχέση με το κέντρο του (Πίνακας 20) οφείλεται σε ένα είδος μακρο-διαφορισμού που ονομάζεται αντίστροφος διαφορισμός (reverse ingot segregation) και είναι αρκετά κοινός μεταξύ των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων [5]. Οφείλεται στην πίεση που ασκείται κατά τη στερεοποίηση στο μη στερεοποιημένο υγρό τήγμα (εμπλουτισμένο στο κραματικό στοιχείο με το χαμηλότερο σημείο πήξης) προς τα τοιχώματα του καλουπιού. Μία δεύτερη πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι διαχωρισμός λόγω βαρύτητας του μολύβδου.



Εικόνα 17: Φωτογραφίες OM σε φωτεινό πεδίο που αναδεικνύουν την ανισοκατανομή της φάσης Pb (α) στην περιφερειακή ζώνη (x100) και (β) στο κέντρο του χυτού αντικειμένου (x100) και αντίστοιχες απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (γ) από το κέντρο x200 και από την περιφέρεια σε μεγεθύνσεις (δ) x100, (ε) x400 και (στ) η γενική άποψη της τομής του δείγματος (x100) - Λειασμένη μεταλλογραφική τομή δείγματος ART2B (πριν από τη χημική προσβολή).

Πίνακας 20: Αποτελέσματα αναλύσεων EDS στον μεταλλικό πυρήνα του δείγματος ART2B - %κ.β. σύσταση του κράματος

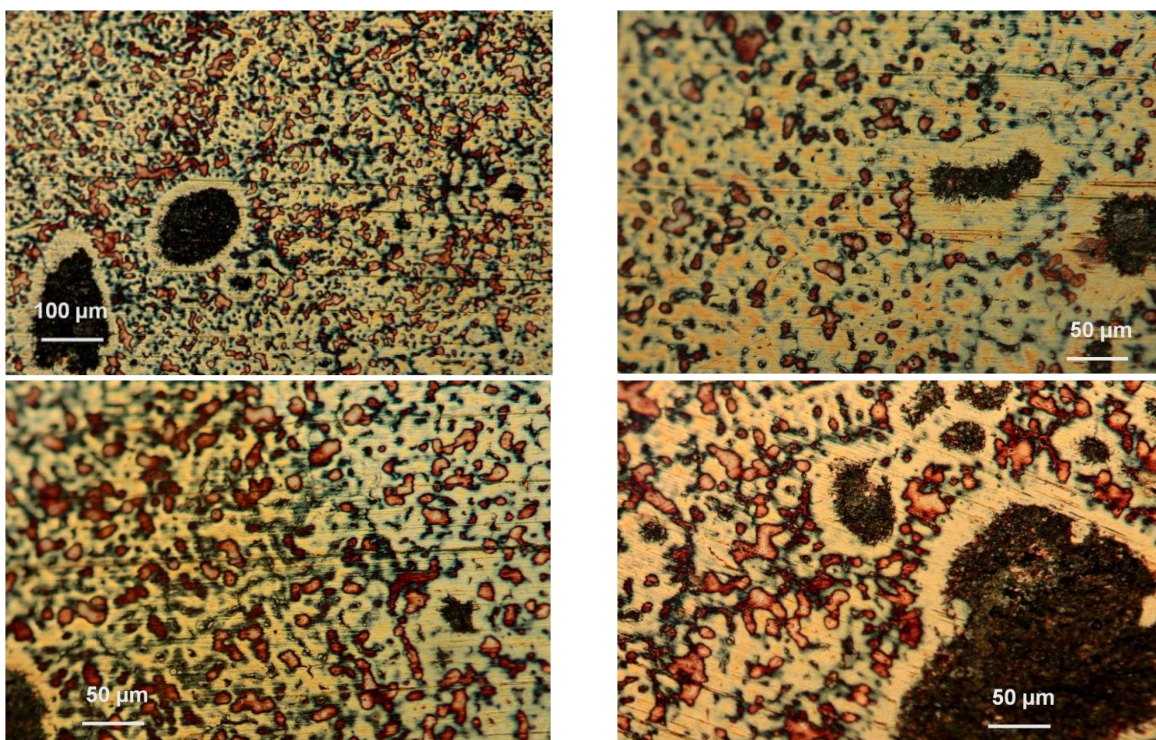
Στοιχείο	Κέντρο	Περιφέρεια	M.O.	Σφαιρίδια & ζώνες Pb
CuK	69.1	31.7	50.4	19.0
PbL	24.3	62.1	43.2	79.1
SnL	6.6	3.9	5.3	1.9
FeK	-	2.3	1.2	-
Σύνολο	100	100	100	100
Sn/Cu	0.10	0.12	0.11	0.10
Pb/Cu	0.35	1.96	0.86	4.16

Η δεύτερη υπόθεση θα μπορούσε να στοιχειοθετηθεί μόνο αν ήταν γνωστή η γεωμετρία του αντικειμένου και μπορούσε να ανασυσταθεί η αρχιτεκτονική και η τοποθέτηση του καλουπιού κατά τη διάρκεια της απόχυσης του τήγματος. Ο σχηματισμός μεγάλων σφαιρών Pb σύμφωνα με τον Scott [55], ευνοείται στα πιο θερμά

σημεία του υπό στερεοποίηση τήγματος. Τα σημεία αυτά είναι συνήθως κοντά στο κέντρο του χυτού και αντιπροσωπεύουν ένα ακόμη μοτίβο διαφορισμού στους μολυβδούχους μπρούντζους.

Μετά τη χρωματική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm III (Εικόνα 18), εντοπίζεται η α -φάση του κράματος, η οποία λόγω μικρο-διαφορισμού (coining) εμφανίζεται υποκίτρινη με γαλάζια όρια και η μη αναμίξιμη, εμπλουτισμένη σε Pb φάση με κόκκινο χρώμα. Τα μεγάλα συσσωματώματα Pb παραμένουν μαύρα με μικρά κόκκινα στίγματα εξαιτίας της μικρής ποσότητας στερεοποιημένης α -φάσης που έχει παγιδευτεί στο εσωτερικό τους.

Η μικροδομή του μολυβδούχου αυτού κράματος παρουσιάζει πολύ μεγάλη ομοιότητα με διακοσμητική λαβή σε δοχείο ρωμαϊκής μεταλλουργικής τεχνολογίας που βρέθηκε σε πρόσφατη ανασκαφή στη Νοτιοδυτική Ιβηρική χερσόνησο και εξετάστηκε μαζί με ένα σύνολο ευρημάτων από κράματα χαλκού από τους Valério et al. [27].

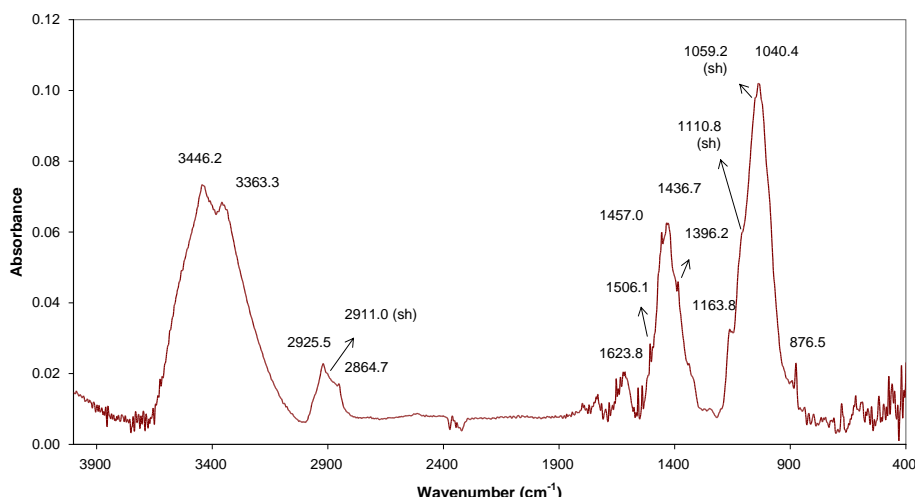


Εικόνα 18: Χρωματική χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm III (2 min) που αναδεικνύει τις φάσεις και τη μορφολογία του ακατέργαστου χυτού δείγματος ART2B σε μεγέθυνση (α) x100 και (β), (γ), (δ) x200.

❖ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Επιφάνεια

Η μοριακή ανάλυση των συστατικών της εξωτερικής επιφάνειας της πάτινας με FTIR υποδεικνύει ως κύρια συστατικά φωσφορικές και ανθρακικές ενώσεις Pb, φωσφορικές ενώσεις Cu(II) και συστατικά του χώματος (Γράφημα 16 & Πίνακας 21). Συγκεκριμένα, ταυτοποιήθηκαν οι ενώσεις $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (ψευδομαλαχίτης ή κορνετίτης), $\text{Pb}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ (υδρο-πυρομορφίτης), PbCO_3 (κερουσσίτης), ασβεστίτης και χαλαζίας.

ART2 patina // FTIR analysis



Γράφημα 16: Φάσμα απορρόφησης FTIR (με σήμανση κορυφών) από δείγμα σκόνης που συλλέχθηκε από την επιφάνεια του δείγματος ART2B.

Πίνακας 21: Χαρακτηριστικές δονήσεις μορίων που παρατηρήθηκαν σε φάσματα FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης που συλλέχθηκε από την εξωτερική επιφάνεια της πάτινας του δείγματος ART2B - Ταυτοποίηση με χρήση βιβλιογραφικών αναφορών (όπου w:ασθενής, s: ισχυρή, br: ευρεία, sh: ώμος).

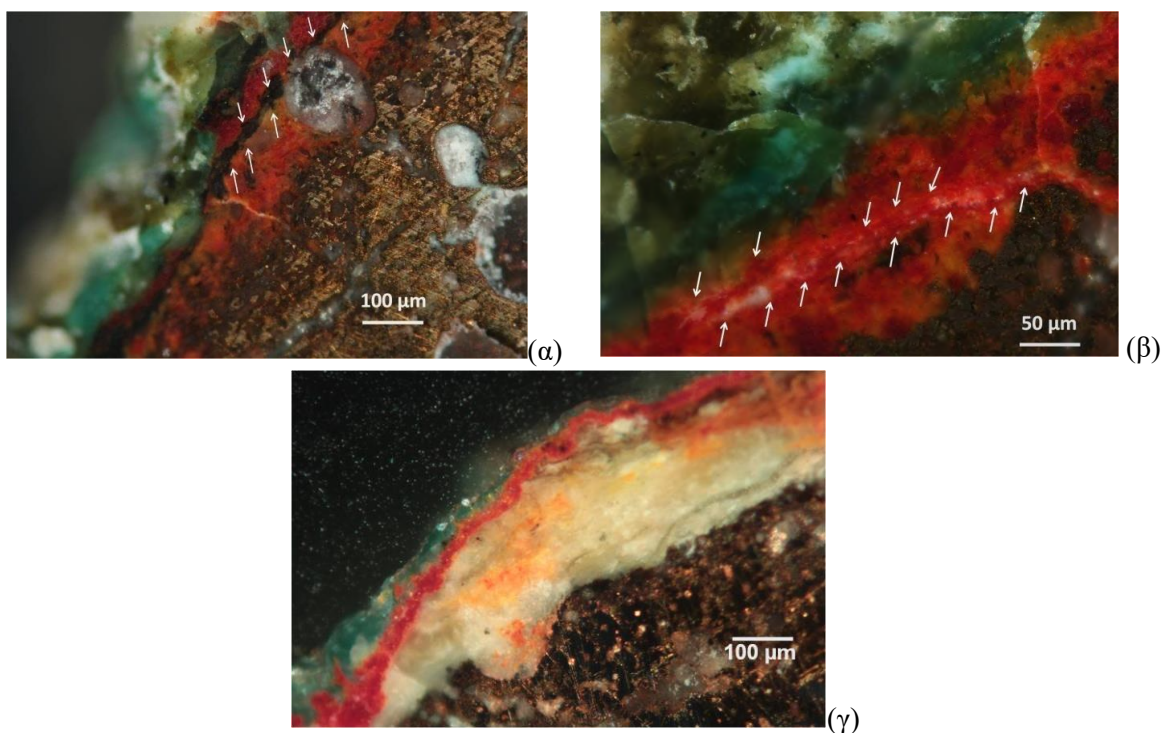
Θέση Κορυφής IR (cm ⁻¹)	Εμφάνιση	Τύπος δονήσεων	Απόδοση	Βιβλιογραφική Αναφορά
3446.2 (s)	δίδυμες	τάση O-H (ν)	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -ψευδομαλαχίτης ή/και Pb ₅ (OH)(PO ₄) ₃ -υδρο-πυρομορφίτης	[69], [64]
3363.3 (s)				
2925.5 (w)		υπερτονική		
2911.0 (sh)		υπερτονική		
1636.3 (w)		τάση P-O	Pb ₅ (OH)(PO ₄) ₃ -υδρο-πυρομορφίτης	[69]
1623.8				
1506.1				
1457.0		τάση P-O	PbCO ₃	
1436.7		τάση C-O	PbCO ₃ - κερουσσίτης	[69]
1396.2 (sh)		τάση C-O	CaCO ₃ ασβεστίτης & PbCO ₃ - κερουσσίτης	[67], [68], [69]
1163.8		τάση Si-O & C-O	χαλαζίας (SiO ₂) & Pb ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ -υδροκερουσσίτης	[68], [85], [62]
1110.8 (sh)				
1059.2 (sh)		τάση Si-O C-O	άμορφη πυριτία (SiO ₂) & Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -κορνετίτης, Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -ψευδομαλαχίτης PbCO ₃ - κερουσσίτης	[68], [69], [64]
1040.4 (s, br)		τάση P-O των ομάδων PO ₄ ³⁻	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -κορνετίτης, Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ -ψευδομαλαχίτης ή/και Pb ₅ (OH)(PO ₄) ₃ -υδρο-πυρομορφίτης	[68], [69], [64]
875.6 (w)		κάμψη εκτός επιπέδου CO ₃ ²⁻ (π)	ασβεστίτης	[67], [68]

❖ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Διαστρωμάτωση

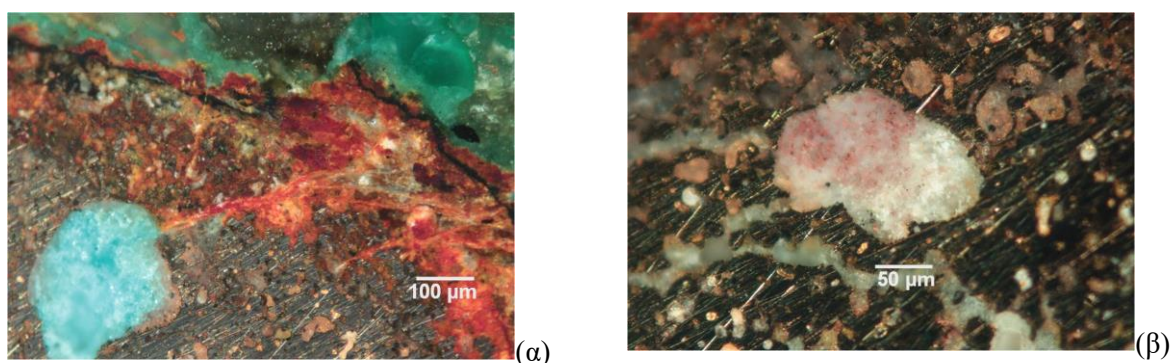
Το δείγμα αυτό παρουσιάζει πολλά τυπικά και ακόμη περισσότερα άτυπα χαρακτηριστικά, που συναντώνται σπάνια (Εικόνες 20-22, Πίνακας 22). Το συνολικό πάχος της πάτινας, η αλληλουχία η σύνθεση και το πάχος των επιμέρους στρωμάτων ποικίλει. Παράλληλα είναι και σε αυτή την περίπτωση φανερά τα δίκτυα διάχυσης στο εσωτερικό του κάθε στρώματος ή και μεταξύ των στρωμάτων .

Χάρη στην υψηλή περιεκτικότητα σε Pb, το αρχικό όριο της επιφάνειας οριοθετείται ευκρινώς μέσα στο στρώμα κυπρίτη ως λευκή ή σκουρόχρωμη γραμμή (Εικόνες 20 (α) και (β)).

Σε ορισμένα σημεία παρατηρείται η ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης Pb και Sn σε επαφή με το κράμα και κάτω από πολύ λεπτό στρώμα κυπρίτη. Το εξωτερικό στρώμα είναι ένα εξίσου λεπτό πράσινο στρώμα φωσφορικών ενώσεων (Εικόνα 20(γ)).

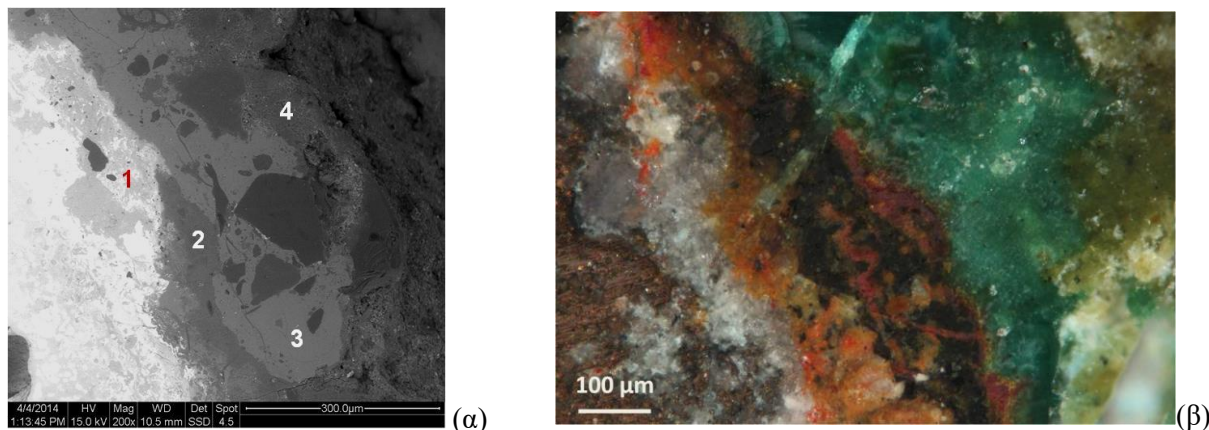


Εικόνα 20: Φωτογραφίες OM αντιπροσωπευτικών δομών της στρωματογραφίας διάβρωσης από την τομή του δείγματος ART2B σε πολωμένο φως - Τα βέλη υποδεικνύουν το όριο της αρχικής επιφάνειας του αντικειμένου.



Εικόνα 21: Φωτογραφίες OM σε πολωμένο φως (μεγέθυνση 100 και x 200) από την τομή του δείγματος ART2B, όπου διακρίνεται η επιλεκτική προσβολή της πλούσιας σε Pb φάσης (οξειδωμένα σφαιρίδια μολύβδου μέσα στη μάζα του κράματος, περιφερειακή ζώνη και δίκτυο μεταξύ τους) και τα προϊόντα διάβρωσης που έχουν αναπτυχθεί.

Από τα μοτίβα που παρουσιάζονται στις Εικόνες 21(α) και 21(β), φαίνεται ότι παράλληλα με την επικάλυψη στρωμάτων στην επιφάνεια του μετάλλου, η εμπλουτισμένη σε μόλυβδο φάση του κράματος διαβρώνεται επιλεκτικά και στο εσωτερικό του κράματος. Μάλιστα φαίνεται να λειτουργεί ως δίκτυο διάχυσης διαβρωτικών στοιχείων και μεταλλοκατιόντων. Τα σφαιρίδια του Pb έχουν αντικατασταθεί από υδροπυρομορφίτη (Εικόνα 21(α)) ή από κερουσίτη και κυπρίτη (Εικόνα 21(β)). Τα ευρήματα αυτά είναι σε καλή συμφωνία με το μηχανισμό διάβρωσης της μικροδομής των μολυβδούχων μπρούντων που έχει περιγραφεί από την Quaranta [31].



Εικόνα 22: (α) Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (μεγέθυνση x200) και (β) φωτογραφία OM από την τομή του δείγματος ART2B σε πολωμένο φως (μεγέθυνση x100).

Οι σημειακές στοιχειακές αναλύσεις EDS (Πίνακας 22) εντός της πάτινας στην περιοχή της Εικόνας 22, δείχνουν ότι τα προϊόντα διάβρωσης του μολύβδου περιορίζονται έως το επίπεδο του **σημείου 2**. Ανιχνεύονται ποσοστά Si, Ca, Al και Mg σε όλο το πάχος της πάτινας και όχι μόνο στα εξωτερικά στρώματα. Τα υψηλότερα ποσοστά P και Cl μετρήθηκαν στο εσωτερικό στρώμα οξειδίων, ενώ C και O παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις με σχετικά ομοιόμορφη κατανομή σε όλο το πάχος της πάτινας. Η περιεκτικότητα σε S είναι μικρή και ανιχνεύεται στα εξωτερικά στρώματα.

Πίνακας 22: % Στοιχειακές ατομικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν με σημειακές αναλύσεις EDS στην τομή του δείγματος ART2B. Η αριθμηση αναφέρεται στην Εικ. 22(α), ξεκινώντας από το μέταλλο και καταλήγοντας στο εξωτερικό στρώμα).

Στοιχείο	1	2	3	4
C K	23.1	22.3	19.3	13.7
O K	38.5	48.4	53.9	52.2
MgK	-	0.5	0.4	0.1
AlK	1.7	1.8	2.1	1.3
SiK	3.2	8.6	3.9	26.9
P K	1.7	1	0.6	0.1
Pb L	5.5	1.4	-	-
S K	-	-	0.9	0.5
ClK	1.5	0.5	0.3	0.2
CaK	1.0	3.8	1.3	0.5
FeK	-	1.0	0.4	0.3
CuK	22.8	10.0	16.5	3.8
SnL	1.0	0.7	0.4	0.4
Σύνολο	100	100	100	100

Η φύση και η μορφολογία των προϊόντων διάβρωσης του μολύβδου συμβαδίζει απόλυτα με τα αποτελέσματα παλαιότερης μελέτης των Ingo et al. που είχαν αναλύσει νομίσματα υψηλής περιεκτικότητας σε Pb από την ίδια ανασκαφική τοποθεσία στον αρχαιολογικό χώρο της Θάρρου [8].

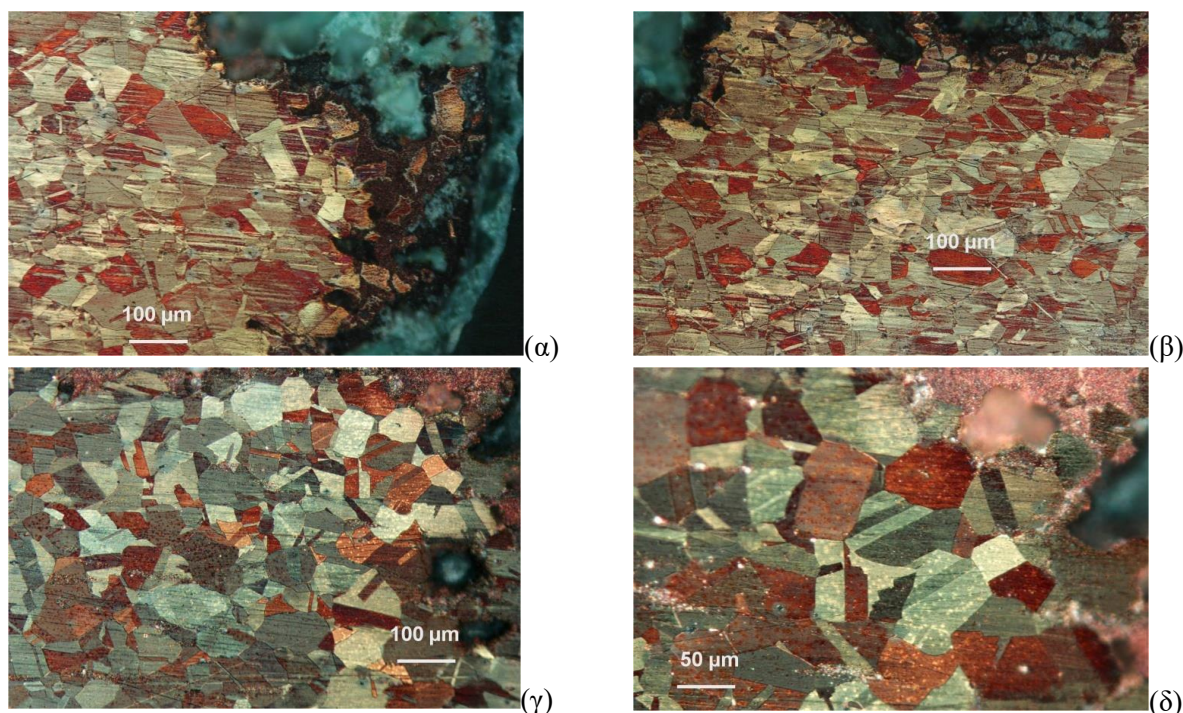
Περισσότερες φωτογραφίες OM από αντιπροσωπευτικές περιοχές της στρωματογραφίας διάβρωσης βρίσκονται στον Πίνακα Π.3/ Γ (Παράρτημα 3).

3.4.6 Περίπτωση δείγματος ART4B - Καθαρός χαλκός

❖ Χημική σύσταση & Μικροδομή

Σύμφωνα με τις στοιχειακές χημικές αναλύσεις στο μεταλλικό πυρήνα, το δείγμα είναι κατασκευασμένο από καθαρό χαλκό, με κάποια ίχνη Sn σε τυχαία διασπορά μέσα στο μεταλλικό πυρήνα και στα στρώματα διάβρωσης.

Από τη μεταλλογραφία με αλκοολικό διάλυμα FeCl_3 και την εξέταση με χρήση πολωτικού φίλτρου, αναδεικνύονται πλήρως ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι μεγάλου μεγέθους, με διδυμίες. Στο κέντρο του μεταλλικού πυρήνα το μέσο μέγεθος των κόκκων αγγίζει 100 μm (Εικόνα 23).



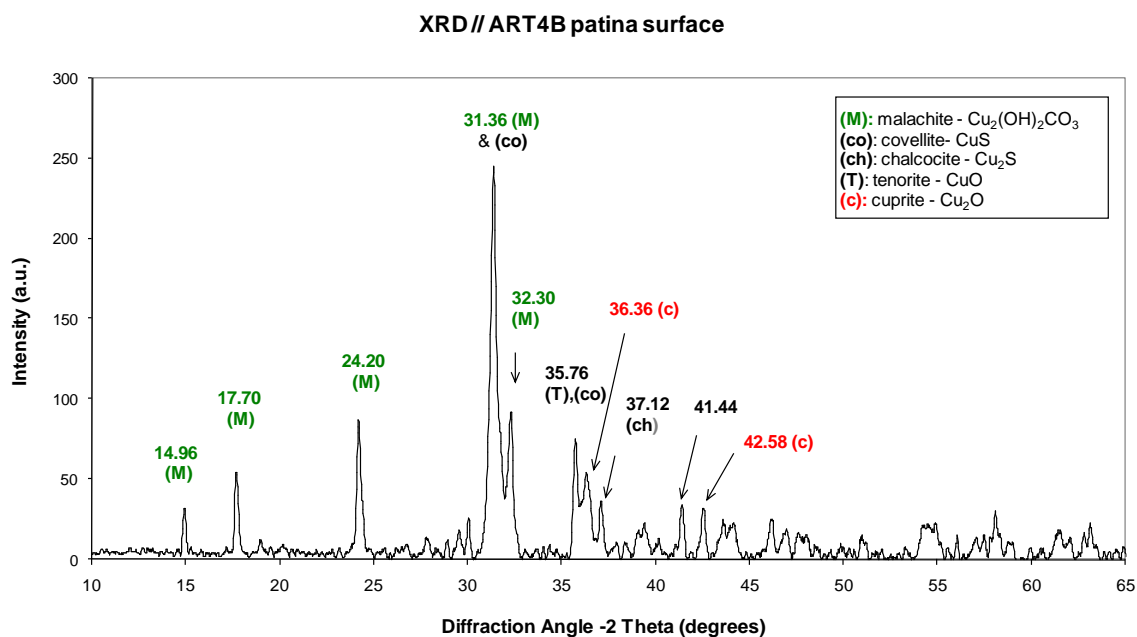
Εικόνα 23: Χημική προσβολή του δείγματος ART4B με αλκοολικό διάλυμα FeCl_3 (εμβάπτιση για 25 s) που αναδεικνύει τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά που εντοπίζονται στις άκρες κοντά στην διεπιφάνεια με την πάτινα σε μεγέθυνση (α), (β) x100 και στο κέντρο του μεταλλικού πυρήνα σε μεγέθυνση (γ) x100 (δ) x200.

Στη διεπιφάνεια μετάλλου/πάτινας εντοπίζεται μικρής έκτασης περικρυσταλλική προσβολή.

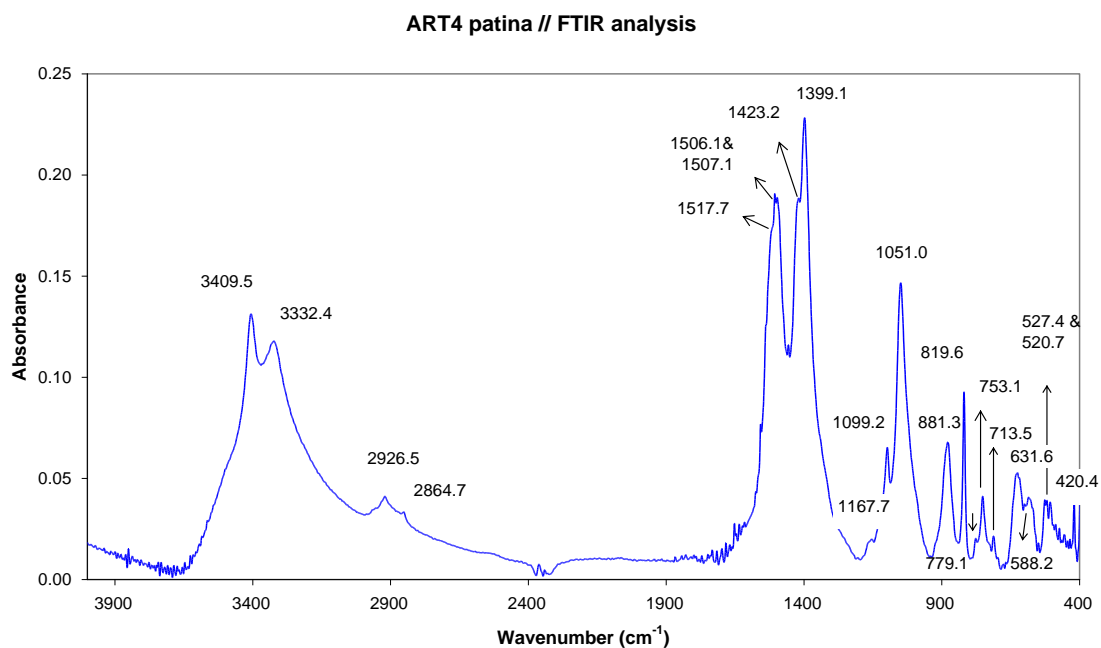
❖ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Επιφάνεια

Το αντικείμενο καλύπτεται από μία συμπαγή και εξωτερικά ομοιόμορφη σκουροπράσινη κρούστα (Πίνακας Π.3/ ΣΤ - Παράρτημα 3). Από την ανάλυση του φάσματος XRD (Γράφημα 17), το κυρίαρχο κρυσταλλικό συστατικό της πάτινας του δείγματος ART4B που ανιχνεύθηκε είναι ο μαλαχίτης $-\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, επομένως το πράσινο χρώμα της πάτινας οφείλεται κυρίως σε υδροξυ-ανθρακικές ενώσεις Cu(II). Επιπλέον, κάποιες

ασθενέστερες κορυφές θα μπορούσαν να συνδέονται με θειούχες ενώσεις του χαλκού από τα κατώτερα στρώματα της πάτινας. Επειδή παρατηρείται απόκλιση και ως προς τη θέση αλλά και την αναλογία έντασης των κορυφών του φάσματος με αυτή των φασμάτων αναφοράς τόσο του σουλφιδίου του μονοσθενούς χαλκού (χαλκοσίτης - Cu_2S) όσο και του δισθενούς (κοβελίτης - CuS), συμπεραίνουμε ότι η στοιχειομετρία των συγκεκριμένων προϊόντων δεν ταυτίζεται απόλυτα με καμία από τις δύο στοιχειομετρίες, άρα θα μπορούσε να αντιστοιχεί σε φόρμουλα της γενικής μορφής Cu_xS (όπου $1 < x < 2$). Επίσης εντοπίστηκαν οξειδία Cu(I) και Cu(II) - κυπρίτης (Cu_2O) και τενορίτης (CuO). Λόγω της επικάλυψης κορυφών των σουλφιδίων με αυτές του μαλαχίτη και του τενορίτη υπάρχει ένας βαθμός αβεβαιότητας ως προς την παρουσία τους.



Γράφημα 17: Φάσμα XRD από την πάτινα του μεταλλικού δείγματος ART4B.



Γράφημα 18: Φάσμα απορρόφησης FTIR (με σήμανση κορυφών) από δείγμα σκόνης που συλλέχθηκε από την επιφάνεια του δείγματος ART4B.

Το φάσμα απορρόφησης FTIR δίνει ακόμη περισσότερες χημικές πληροφορίες και για τις άμορφες ενώσεις αλλά και για τις προσμίξεις πολύ χαμηλής συγκέντρωσης που περιέχονται στο εξωτερικό στρώμα της πάτινας (Γράφημα 18). Η ταυτοποίηση των κορυφών, βάσει των δονήσεων χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων, παρουσιάζεται αναλυτικά στον Πίνακα 23.

Πίνακας 23: Χαρακτηριστικές δονήσεις μορίων που παρατηρήθηκαν σε φάσματα FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης που συλλέχθηκε από την εξωτερική επιφάνεια της πάτινας του δείγματος ART4B - Ταυτοποίηση με χρήση βιβλιογραφικών αναφορών (όπου w:ασθενής, s: ισχυρή, br: ευρεία, sh: ώμος).

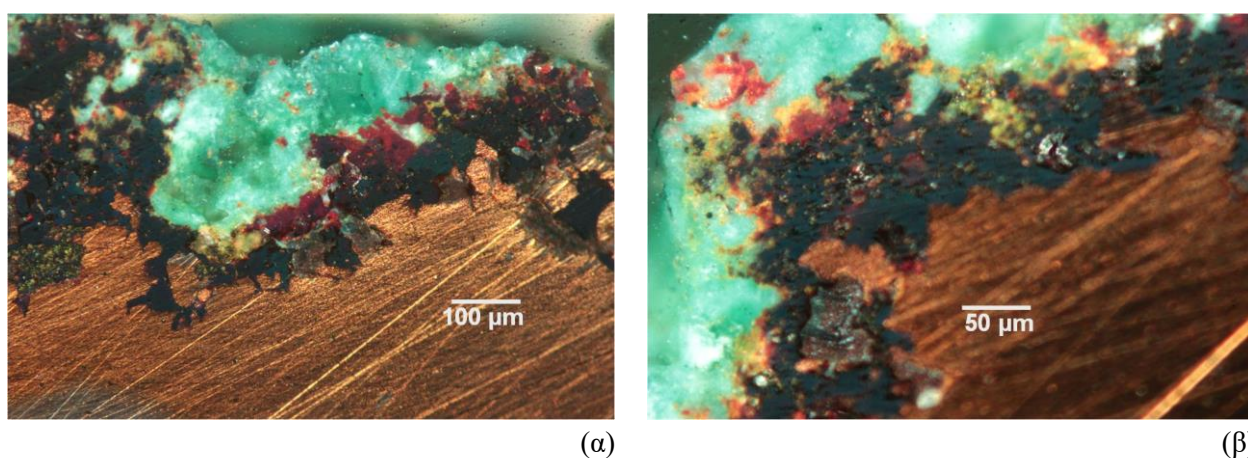
Θέση Εμφάνισης Κορυφής IR (cm ⁻¹)	Τύπος δονήσεων	Απόδοση	Βιβλιογραφική Αναφορά
3409.5 (s, twin)	τάση O-H (ν)	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ - μαλαχίτης & Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ - κορνετίτης	[88], [89],[68] & [64]
3332.4 (s, twin)			[68]
2926.5 (w)	υπερτονική	SiO ₂	[67],[91-93]
2864.7 (w)	υπερτονική		
1517.7 (sh)	τάση C-O ή Si-O ή P-O	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ - μαλαχίτης	[88]
1506.1 & 1507.1 (twins)	τάση C-O ή P-O	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ - μαλαχίτης & Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ - ψευδομαλαχίτης	[88], [89], [66]
1423.2 (sh)	τάση C-O ή/και Mg-OH	ασβεστίτης	[90], [67], [91]
1399.1 (s, sharp)	τάση C-O των CO ₃ ²⁻ (ν)	μαλαχίτης ή/και ασβεστίτης	[88], [89], [67]
1167.7 (w)	κάμψη O-H (δ)	ένυδρες ανθρακικές ενώσεις	[68]
1099.2 (w)	τάση C-O ή Si-O ή P-O	μαλαχίτης ή χαλαζίας (SiO ₂). Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ - ψευδομαλαχίτης	[88], [76],[94] & [117], [66]
1051.0 (s, sharp)	ασύμμετρη τάση Si-O	άμορφη πυριτία (SiO ₂)	[68]
881.3	κάμψη εκτός επιπέδου CO ₃ ²⁻ (π)	μαλαχίτης ή/και ασβεστίτης	[88], [89], [68], [90] ή [76], [95-98], [66]
819.6 (sharp)	κάμψη εντός επιπέδου Si-O-Si (δ)	μαλαχίτης ή/και χαλαζίας (SiO ₂)	[88], [76],[99]
779.1 (sh)	κάμψη Si-O-Si (δ)	α-χαλαζίας (SiO ₂)	[67], [93, 99]]
753.1	κάμψη ομάδων CO ₃ ²⁻ & PO ₄ ³⁻	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ -μαλαχίτης ή/και Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄ - ψευδομαλαχίτης	[88], [66]
713.5		μαλαχίτης ή/και ασβεστίτης	[88],[4]
631.6 & 588.2 (twins)		υδροξυ- ανθρακικές & φωσφορικές ενώσεις Cu	[68]
527.4 & 520.7		δονήσεις Cu-O	μαλαχίτης & ψευδομαλαχίτης
420.4			

Οι κύριες δονήσεις σχετίζονται με ανθρακικές, πυριτικές και φωσφορικές ενώσεις στις οποίες περιέχονται ομάδες υδροξυλίων και μοριακού H₂O.Ειδικότερα, σημειώνεται επικάλυψη ορισμένων δονήσεων ανθρακικών

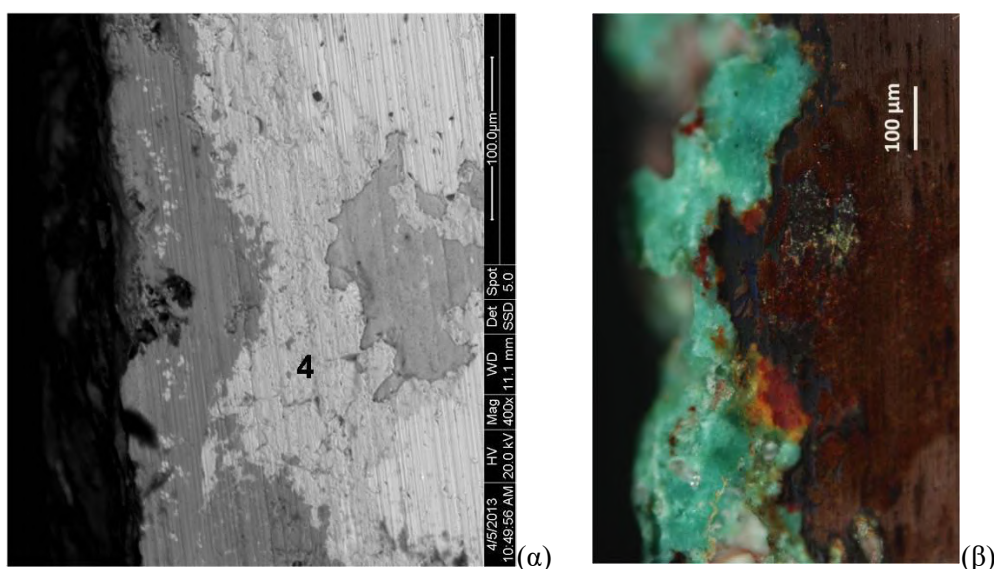
ομάδων ασβεστίτη (CaCO_3) με τις κυρίαρχες δονήσεις των υδροξυ-ανθρακικών ενώσεων χαλκού (δεν βρέθηκε άλλη κρυσταλλική μορφή πλην του μαλαχίτη). Επίσης ανιχνεύτηκαν προσμίξεις άμορφης αλλά και κρυσταλλικής πυριτίας (SiO_2) και πιθανολογείται η παρουσία -σε μικρές συγκεντρώσεις- υδροξυ-φωσφορικών ενώσεων χαλκού όπως ο ψευδομαλαχίτης με χημικό τύπο $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$.

❖ Χαρακτηρισμός μορφολογίας και σύστασης προϊόντων διάβρωσης - Διαστρωμάτωση

Η μικροσκοπική εξέταση της τομής του δείγματος ART4B με OM και SEM-EDS αποκάλυψε μία ιδιότυπη και μη αναμενόμενη στρωματογραφία διάβρωσης (Εικόνες 24-26 και Πίνακας Π.3/ ΣΤ - Παράρτημα 3). Από το μαύρο χρώμα του εσωτερικού ακανόνιστου στρώματος επαληθεύεται η παρουσία μίγματος τενορίτη και θειούχων ενώσεων Cu_xS (όπου $1 < x < 2$). Το στρώμα αυτό αποτελεί ασυνήθιστο εύρημα, καθώς στην διεπιφάνεια με το μέταλλο τυπικά παρατηρείται οξείδιο Cu(I) (Cu_2O -κυπρίτης). Αυτό υποδηλώνει την ομοιόμορφη έκθεση όλης της εξωτερικής επιφάνειας του αντικειμένου σε πολύ έντονα οξειδωτικές συνθήκες (υπό υψηλές θερμοκρασίας ή χημική προσβολή) κατά τη χρήση του ή κατά τα αρχικά στάδια διάβρωσης.



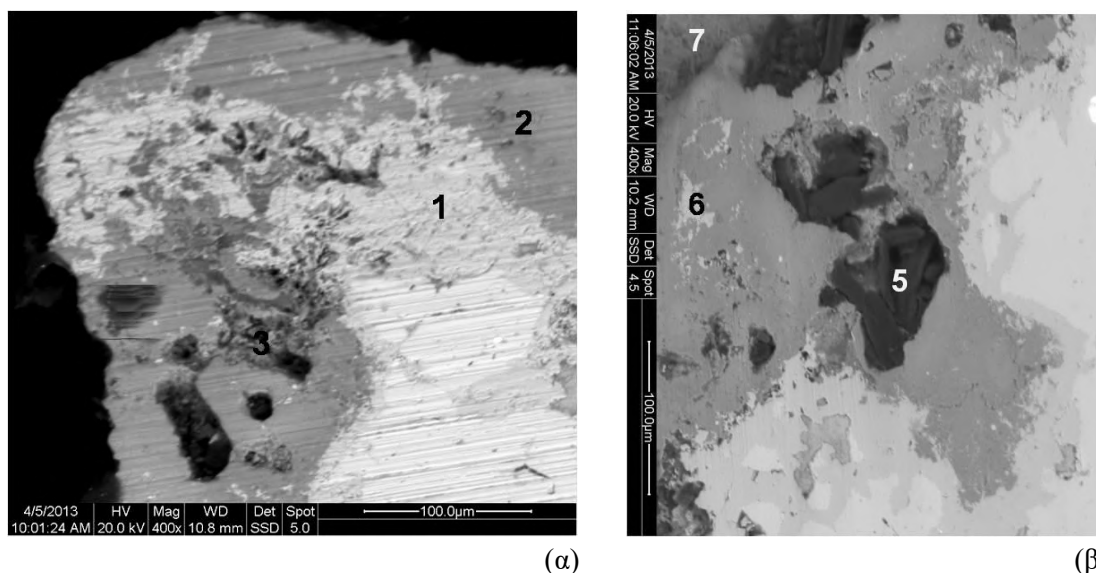
Εικόνα 24: Φωτογραφίες OM (σε πολωμένο φως) της τομής του δείγματος ART4B όπου παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές δομές της στρωματογραφίας διάβρωσης σε μεγέθυνση (α) x100 και (β) x200.



Εικόνα 25: (α) Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (μεγέθυνση x400) και (β) φωτογραφία OM σε πολωμένο φως (μεγέθυνση x100) αντιπροσωπευτικών δομών της στρωματογραφίας διάβρωσης στην τομή του δείγματος ART4B.

Οι σημειακές αναλύσεις EDS του Πίνακα 24 υποδεικνύουν την τεράστια χημική ανομοιογένεια των προϊόντων διάβρωσης στα εσωτερικά επίπεδα της στρωματογραφίας και την ενσωμάτωση ανόργανων και οργανικών υλών που προέρχονται από το ιστορικό της χρήσης του αντικειμένου αλλά και από το περιβάλλον ενταφιασμού .

Στο **σημείο 3** η χημική ανάλυση εντόπισε Si, Fe, Sn, S, P, Ca και υψηλή συγκέντρωση C, ενώ στο **σημείο 4** πολύ υψηλή συγκέντρωση Cl και C (Εικ. 25, Πίνακας 24). Ακόμη πιο ιδιαίτερη είναι η σύσταση των εγκλεισμάτων που διακρίνονται στην Εικόνα 26(β) (**σημείο 5**). Τα στοιχεία C, O, N, S, Ca υποδεικνύουν πως δεν πρόκειται για μεταλλικά εγκλείσματα, ούτε για προϊόντα διάβρωσης, αλλά για οργανική ύλη και παραπροϊόντα μικροβιακής δραστηριότητας.



Εικόνα 26: Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (μεγέθυνση x400) της τομής του δείγματος ART4B (α) σε γωνιακή περιοχή και (β) σε περιοχή με εσοχές όπου παρατηρείται η συσσώρευση άτυπων προϊόντων διάβρωσης και ασυνήθιστων εγκλεισμάτων.

Πίνακας 24: % Στοιχειακές ατομικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν με σημειακές αναλύσεις EDS στην τομή του δείγματος ART4B - Η αρίθμηση αναφέρεται σε περιοχές των φωτογραφιών SEM των Εικόνων 25(α) και 26 (α), 26(β).

Στοιχείο	1	2	3	4	5	6	7
C K	11	6.9	15.0	28.4	53.1	2.0	4.6
N K	0	0.0	0.0	0.0	13.0	0.0	0.0
O K	28	67.2	53.9	12.9	24.1	21.9	54.7
P K	0	0.3	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
AlK	0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
SiK	0	0.0	3.9	1.1	0.3	0.0	0.0
S K	0	0.0	0.4	0.0	2.4	0.0	0.5
ClK	0	0.2	0.2	24.7	0.4	0.0	0.0
SnL	0	0.0	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0
CaK	0	0.4	0.8	0.0	0.5	0.0	0.4
FeK	0	0.0	1.0	0.0	0.2	0.0	0.0
CuK	61	25.0	22.1	33.0	5.9	76.1	39.9
% Στοιχεία Περιβάλλοντος	39	75	76	67	94	24	60
% Κραματικά Στοιχεία	61	25	24	33	6	76	40

Με βάση τα ευρήματα αυτά - σε συνδυασμό με τις αρχαιολογικές πληροφορίες που αφορούν στην περιοχή ανασκαφής στη Θάρρο (βλέπε § 3.3.1) - θεωρείται πολύ πιθανή η άμεση χρήση του αντικειμένου σε πυρομεταλλουργικές εργασίες σιδήρου (σκεύος, εργαλείο πυρομεταλλουργίας κ.ο.κ). Αυτό θα δικαιολογούσε την οξείδωση του χαλκού σε δυσθεές οξείδιο CuO εν θερμώ και την παρουσία ακαθαρσιών από σκωρίες μεταλλευμάτων ή οργανικής προέλευσης συλλιπάσματα (π.χ. καμμένα οστά)

Η αποσύνθεση οργανικής ύλης εντός της πάτινας αποτελεί τεκμήριο μικροβιακής δραστηριότητας. Στην προκειμένη περίπτωση, η περικρυσταλλική προσβολή και η μορφολογία εσοχών με προϊόντα διάβρωσης που εισχωρούν στην κύρια μάζα του μετάλλου (φαίνεται να είναι αποτέλεσμα διεύρυνσης βελονισμών) είναι συναφής με τα κύρια χαρακτηριστικά της μικροβιακής διάβρωσης (MIC).

3.5 Συμπεράσματα

3.5.1 Συνθέτοντας το ιστορικό της προέλευσης και της παραγωγής των αντικειμένων - Αρχαιομετρική Προσέγγιση

Χημική Σύσταση Αρχαίων Κραμάτων

Μελετήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τέσσερα δείγματα από αρχαία χαλκά αντικείμενα διαβρωμένα στο χώμα. Προέρχονται από ανασκαφικά ευρήματα σε αρχαιολογικές τοποθεσίες στην Ιταλία. Το δείγμα ART1B βρέθηκε στις όχθες του Τίβερη στη Ρώμη, ενώ τα υπόλοιπα τρία (ART2B, ART3B, ART4B) έχουν ανασυρθεί από ανασκαφή στην αρχαιολογική τοποθεσία της Θάρρου κοντά στο Οριστάνο στη δυτική ακτή της Σαρδηνίας.

Στον Πίνακα 25 παρατίθεται η μέση χημική σύσταση της κύριας μάζας των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων παραγωγής.

Πίνακας 25: % Κατά βάρος χημική σύσταση των κραμάτων κατασκευής των μεταλλικών μικροδειγμάτων - Μέση χημική σύσταση από ποσοτικοποίηση αναλύσεων φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς EDS.

Κραματικό Στοιχείο	Ορείχαλκοι		Μολυβδούχος μπρούντζος	Χαλκός
	ART1B	ART3B	ART2B	ART4B
FeK	0.7	-	1.2	-
CuK	84.4	82.7	50.4	100.0
ZnK	12.7	17.3	-	-
PbL	2.2	-	43.2	-
SnL	-	-	5.3	-

Αξίζει να αναφερθεί ότι ορισμένα από τα ιχνοστοιχεία που είχαν ανιχνευθεί με αναλύσεις XRF - όπως As στο ART2B, As, Sn, Pb και Fe στην περίπτωση του ART3B και Zn, Fe στο ART4B – δεν καταγράφηκαν από τα σετ μετρήσεων EDS σε περιοχές μεγάλων διαστάσεων στο κέντρο των τομών. Με εξαίρεση το αρσενικό που δεν εντοπίστηκε σε κανένα εκ των δειγμάτων με EDS

Από την ενδελεχή εξέταση των επιφανειών και των τομών των δειγμάτων σε συνδυασμό με τις πληροφορίες και τα φυσικοχημικά δεδομένα για τα εδάφη που αποτέλεσαν τα διαβρωτικά μέσα και τη μελέτη βιβλιογραφικών πηγών αρχαιομεταλλουργίας και διάβρωσης, προέκυψαν τα ακόλουθα πιθανά σενάρια για την περιοδολόγηση, τη χρηστική λειτουργία, τις μεταλλουργικές τεχνικές κατασκευής των αντικειμένων προέλευσης και τους μακροχρόνιους μηχανισμούς διάβρωσης.

Πιθανή χρηστική κατηγορία ρωμαϊκών αντικειμένων προέλευσης και περίοδος παραγωγής

- Η καθαρότητα των κραμάτων Cu-Zn υποδεικνύει πως μεταλλουργική παραγωγή των ορειχάλκινων αντικειμένων απ' όπου προέρχονται τα ART1B και ART3B είναι αποτέλεσμα προσθήκης τήγματος καθαρού χαλκού σε ένα αρχικό τήγμα Cu-Zn (2^η κατηγορία σύμφωνα με την τυπολογία του Craddock [58]). Επιπλέον, η απουσία κασσιτέρου από τα κράματα αποκλείει το ενδεχόμενο να είναι έχουν παραχθεί από τήγμα ανακυκλωμένων μετάλλων.
- Η γεωμετρία και οι διαστάσεις του δείγματος σε συνδυασμό με τη χημική σύσταση του κράματος ART1B, την αμφιπλευτή μηχανική κατεργασία και την μικροσκληρότητα, υποδεικνύουν ότι πρόκειται για τμήμα νομίσματος ή μεταλλείου. Με βάση τη βιβλιογραφία για τη ρωμαϊκή νομισματοκοπεία και την εξέλιξη των συστάσεων των πρώτων υλών τους, θεωρείται εύλογο να πρόκειται για σηστέριο και μία πιθανή χρονολογία κοπής του θα μπορούσε να προσδιοριστεί μετά τη νομισματική μεταρρύθμιση του Αυγούστου, στο διάστημα μεταξύ 23-120 μ.Χ. [28, 34].
- Το δείγμα ART3B λόγω της γεωμετρίας του και της σύστασής του, θα μπορούσε είναι τμήμα λαβής από εργαλείο χειρός. Σύμφωνα με αρχαιομεταλλουργικά δεδομένα, η κατασκευή είναι πολύ πιθανότερη μεταξύ 1^{ου} -2^{ου} μ.Χ. αιώνα και όχι μεταγενέστερα. Έως τον 4^ο μ.Χ. αιώνα η συχνότητα χρήσης διμερών κραμάτων Cu-Zn είχε στο ελάχιστο και επικράτησαν τα κράματα Cu-Zn-Sn-Pb (gunmetal) και κράματα τυχαίας σύστασης λόγω εκτεταμένης ανακύκλωσης μετάλλων.
- Με βάση τη μορφολογία και τα προϊόντα διάβρωσης και όχι τη σύσταση του μετάλλου ή τη μικροδομή του μετάλλου, εικάζεται ότι το χάλκινο δείγμα ART4B έχει αποκοπεί από δισκόσχημο σκεύος ή εργαλείο που χρησιμοποιούνταν σε υψηλές θερμοκρασίες ή σε φλόγα. Θεωρείται πολύ πιθανό να έχει σχέση με εργαστήριο πυρομεταλλουργίας. Καθώς προέρχεται από την ίδια ομάδα αντικειμένων με το ART3B, μπορεί να θεωρηθεί σύγχρονο του.
- Κράματα με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο και τόσο χαμηλές μηχανικές αντοχές, όπως η πρώτη ύλη του δείγματος ART2B χρησιμοποιούνταν μόνο για την παραγωγή λατρευτικών ειδωλίων και άλλων διακοσμητικών αντικειμένων (τα κάτοπτρα χαρακτηρίζονταν από υψηλή περιεκτικότητα Sn και όχι Pb), η μικροδομή των οποίων είναι κατά κανόνα as-cast και με έντονα φαινόμενα διαφορισμού και διαχωρισμού της φάσης του μολύβδου. Επομένως εικάζεται πως το δείγμα έχει αποκοπεί από αγαλματίδιο ή από διακοσμητική λαβή κάπου σκεύους. Με ποσοστό μολύβδου που αγγίζει μεσοσταθμικά το 43% κ.β. συγκαταλέγεται σε μία σπάνια κατηγορία μολυβδούχων μπρούντζων με Pb>20% κ.β. με βάση τα αρχαιομεταλλουργικά δεδομένα για τα ρωμαϊκά κράματα χαλκού [100]. Η πιο σαφής περιοδολόγηση (Πρώιμη, Μέση ή Ύστερη Ρωμαϊκή περίοδος) δεν είναι δυνατή, καθώς δεν έχει παρατηρηθεί κάποια αξιοσημείωτη ιστορική εξέλιξη στην χημική σύνθεση των κραμάτων που χρησιμοποιούνταν στην παραγωγή αγαλμάτων – σε πλήρη αντίθεση με άλλες κατηγορίες αντικειμένων και κυρίως με την παραγωγή νομισμάτων, όπου παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις στη χημική σύσταση με το πέρασμα των αιώνων, εξαιτίας τεχνολογικών και πολιτικο-οικονομικών αλλαγών.

Ιστορικό κατασκευής – Συμπεράσματα για τις μεταλλουργικές κατεργασίες

- Τα ορειχάλκινα και το χάλκινο δείγμα έχουν πλήρως ανακρυσταλλωμένους κόκκους με διδυμίες. Οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι μετά τη χύτευση έχουν υποστεί κύκλους ψυξηλασίας και ανόπτησης. Ωστόσο, το τελικό στάδιο κατεργασίας διαφέρει στα τρία δείγματα. Μεταξύ των τριών – με βάση τις τιμές μικροσκληρότητας και τις μικροδομές που αναδείχτηκαν μεταλλογραφικά - το δείγμα ART1B έχει υποστεί αθροιστικά το μεγαλύτερο βαθμό μηχανικής κατεργασίας και το ART3B τον μικρότερο.
- Στο δείγμα ART1B είναι εμφανής η κατευθυντικότητα των παραμορφωμένων κόκκων σε διεύθυνση κάθετη προς αυτή της μηχανικής καταπόνησης. Το εύρημα πιστοποίησε ότι το τελευταίο στάδιο

Πίνακας 26: Συνοπτική καταγραφή συμπερασμάτων αρχαιομετρικής ανάλυσης - Η επισήμανση με [*] υποδηλώνει πιθανή επανάληψη του κύκλου επί περισσότερες φορές.

	Τύπος Κράματος	Πιθανή Χρήση Αντικειμένου Προέλευσης	Τεχνολογία Παραγωγής	Περιοδολόγηση	Σπάνια/ άτυπα ευρήματα
ART1B	<i>α</i> -ορείχαλκος	Νόμισμα μεγάλου μεγέθους, ίσως σιστέρσιο (sestersius)	Χύτευση- [Σφυρηλάτηση -Ολική Ανόπτηση]* – Εκτεταμένη Τελική Σφυρηλάτηση	23-120 μ.Χ	Συνύπαρξη προϊόντων αερόβιας και αναερόβιας διάβρωσης
ART2B	μολυβδόχος <i>α</i> -μπρούντζος (κράμα Cu-Pb-Sn)	Τμήμα αγαλματιδίου ή άκρο κοίλης λαβής (ή διακοσμητικό ύ στοιχείου) δοχείου	Χύτευση	Ασαφής	Πολύ υψηλό ποσοστό Pb/ προϊόντα διάβρωσης Pb: υδροπυρομορφίτης & υδροκερουσίτης
ART3B	<i>α</i> -ορείχαλκος	Εργαλείο (π.χ. επιμήκης λαβή εργαλείου χειρός)	Χύτευση- Σφυρηλάτηση- Ολική Ανόπτηση – Σύντομη Τελική Σφυρηλάτηση	1 ^{ος} -2 ^{ος} μ.Χ. αιώνας	Ανίχνευση Pb, Sn, Fe κοντά στην αρχική επιφάνεια (Ιχνη επιμετάλλωσης, συγκόλλησης ή τεχνητής πάτινας)/ Περικρυσταλλική διάβρωση/
ART4B	Καθαρός χαλκός	Τμήμα από λεπτό δισκόσχημο σκεύος ή εργαλείο με συχνή χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες (επαφή με φλόγα)	Χύτευση- Σφυρηλάτηση- Ολική Ανόπτηση	1 ^{ος} -2 ^{ος} μ.Χ. αιώνας	Παρουσία τενοριτή αντί κυπρίτη στο εσωτερικό στρώμα διάβρωσης/ Περικρυσταλλική διάβρωση/ Πιθανή μικροβιακή προσβολή

κατεργασίας του αντικειμένου ήταν η έντονη, αμφίπλευρη εν ψυχρώ σφυρηλάτηση. Στο ART1B βρέθηκε μεγάλη συγκέντρωση ταινιών ολίσθησης, που κατά τόπους λειτούργησαν ως σημεία επιλεκτικής διάβρωσης.

- Το δείγμα ART3B στο τελικό στάδιο της παραγωγής του υπέστη σύντομη σφυρηλάτηση, όπως προκύπτει από τις ταινίες ολίσθησης που εντοπίστηκαν πολύ επιφανειακά, κοντά στη διεπιφάνεια με την πάτινα. Ο εντοπισμός κοντά στη διεπιφάνεια κράματος/πάτινας στοιχείων όπως Sn, Pb, S και Fe που δεν υπάρχουν στην κύρια μάζα του μεταλλικού υποστρώματος του ART3B αφήνει ανοιχτό το ενδεχόμενο η αρχική επιφάνεια του αντικειμένου να ήταν καλυμμένη από κάποιο λεπτό στρώμα επιμετάλλωσης που δεν διασώζεται. Ίσως πιθανότερο είναι το ενδεχόμενο επικάλυψης ή τυχαίας

επιμόλυνσης με τεχνητή πάτινα μαύρου χρώματος ή η εγγύτητα σε σημείο εφαρμογής κάποιου υλικού συγκόλλησης.

- Στην περίπτωση ART4B, η τελική κατεργασία ήταν ανόπτηση. Το συγκριτικά μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκων στο ART4B φανερώνει τον πολύ μεγαλύτερο χρόνο ανόπτησης ή θα μπορούσε να υποδεικνύει τη συστηματική χρήση του σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών.
- Το ART2B προέρχεται από ακατέργαστο χυτό αντικείμενο που έχει την τελική μικροδομή ενός στερεοποιημένου τήγματος. Η πολύ υψηλή περιεκτικότητα Pb στο κράμα Cu-Pb-Sn, έχει προκαλέσει έντονο μακρο-διαφορισμό στο χυτό. Στην περιφέρεια της διατομής του δείγματος (κοντά στα τοιχώματα του καλουπιού) παρατηρήθηκε κατακόρυφη αύξηση της συγκέντρωσης Pb – περίπου 2.5 φορές υψηλότερη σε σχέση με το κέντρο του ελλειπτικού κώνου. Ο διαχωρισμός και η συσσώρευση μεγαλύτερης συγκέντρωσης μολύβδου στα τοιχώματα του καλουπιού οφείλεται σε αντίστροφο μακρο-διαφορισμό (reverse ingot segregation).

Τα παραπάνω συμπεράσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 26.

3.5.2 Συνθέτοντας το ιστορικό της διάβρωσης των αντικειμένων- Συμπεράσματα για την αλληλεπίδραση με το διαβρωτικό περιβάλλον & τους μηχανισμούς αποκραμάτωσης

Γενικά Σχόλια

- Όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν αποτελούν σπάνιες για το είδος τους περιπτώσεις διάβρωσης και αποκάλυψαν πολύτιμες πληροφορίες για την επίδραση των κραματικών στοιχείων, των κατεργασιών, των ιδιοτήτων του διαβρωτικού μέσου αλλά και των περιβαλλοντικών αλλαγών στα φαινόμενα μακροχρόνιας διάβρωσης. Κοινό χαρακτηριστικό όλων είναι τα - σπάνια συναντώμενα - φωσφορικά προϊόντα διάβρωσης Cu, Zn και Pb αλλά και οι ανθρακικές ενώσεις Zn που επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπικές αναλύσεις FTIR και Raman, μεταξύ άλλων τυπικών ενώσεων που σχηματίζονται κατά τη διάβρωση στο έδαφος.
- Η παρουσία των φωσφορικών ενώσεων και προσμίξεων S, Fe στην πάτινα του ART1B και σε εκείνες των άλλων τριών δειγμάτων αποτελεί κοινό γνώρισμα αλλά έχει διαφορετική προέλευση. Η μακροχρόνια διάβρωση των ART2B, ART3B και ART4B στο έδαφος της Θάρρου έχει εμφανώς επηρεαστεί από την σύσταση και το αλκαλικό pH του εδάφους αλλά κυρίως από την αποσύνθεση οστών σε κοντινή ακτίνα, καθώς και από τις πυρομεταλλοργικές εργασίες στο σημείο ανεύρεσής τους. Αντίστοιχα, το δείγμα ART1B, βρέθηκε ενταφιασμένο σε λάσπη υπό αναερόβιες συνθήκες και ακολούθως εκτέθηκε σε οξυγόνο και νερό με σημαντικό οργανικό φορτίο και κατάλοιπα γεωργικών λιπασμάτων και ορυκτοποιήθηκε μετά την επικάλυψη αργιλοπυριτικών ιζημάτων από τις όχθες του ποταμού απέτρεψε την επικάλυψη ιζημάτων.
- Στους δύο ορείχαλκους αποτυπώθηκε η εξέλιξη των παράλληλων μηχανισμών αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης. Τα φαινόμενα αποκραμάτωσης δεν εξελίσσονται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια ενός αντικειμένου. Παρουσιάζουν κατά τόπους διαφορετικούς ρυθμούς και δημιουργούν διαφορετικά μοτίβα διάχυσης και μορφολογίες διάβρωσης ως συνάρτηση του μικροπεριβάλλοντος στη διεπιφάνεια με το χώμα αλλά και ενδογενών ατελειών ή τοπικής μικροδομής του μετάλλου. Γενικά, οι δύο ορείχαλκοι φαίνεται ότι υπέστησαν έντονη ή ολική αποψευδαργύρωση κατά το αρχικό στάδιο της ηλεκτροχημικής προσβολής, ενώ σε μεταγενέστερο στάδιο ο σχηματισμός των στρωμάτων διάβρωσης ακολουθεί το μηχανισμό της αποχάλκωσης. Αναλόγως με το ρυθμό διάβρωσης, τα διαθέσιμα διαβρωτικά είδη, το πάχος και τη σταθερότητα της πάτινας, τα δύο μέτωπα μεταλλικής

διάλυσης - που από ένα σημείο και μετά εξελίσσονται παράλληλα- δημιουργούν μία ποικιλία μορφολογιών διάβρωσης. Η μικροδομή ενός κράματος (συνάρτηση των μεταλλουργικών κατεργασιών) φαίνεται να έχει πιο καθοριστική επίδραση στην τάση αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου, σε σχέση με την περιεκτικότητα Zn.

- Τα δείγματα ART3B και ART4B - ιδιαιτέρως το πρώτο - έχουν υποστεί εκτεταμένη **περικρυσταλλική διάβρωση**. Η προσβολή εντοπίζεται στη μηχανικά κατεργασμένη επιφάνεια και εισχωρεί έως κάποιο βάθος προς το εσωτερικό του μεταλλικού πυρήνα. Ωστόσο, το συγκεκριμένο μοτίβο δεν φαίνεται να έχει κοινό μεταλλουργικό και φυσικοχημικό υπόβαθρο στα δύο αυτά δείγματα. Στην περίπτωση του ορειχάλκινου ART3B, αποδίδεται στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (stress corrosion cracking). Στην περίπτωση του χάλκινου ART4B, η περικρυσταλλική διάβρωση φαίνεται να σχετίζεται με μικροβιακή προσβολή του χαλκού και όχι με την μηχανική καταπόνηση του αντικειμένου.
- Η μικροσκοπία Raman αποκάλυψε τη συνύπαρξη και ανάμιξη οξειδίων Cu(I) και Zn με άλατα Cu(II) και Zn σε όλα τα βάρη της διαστρωμάτωσης των δύο ορείχαλκων, χωρίς να υφίσταται σαφής χωρικός διαχωρισμός με βάση το παρατηρούμενο χρώμα του κάθε στρώματος. Η διαπίστωση αυτή είναι σημαντική γιατί αποτελεί τεκμήριο:
 - i. των χημικών μετασχηματισμών που συμβαίνουν σταδιακά εντός του ίδιου στρώματος ή μεταξύ γειτονικών στρωμάτων (οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις)
 - ii. της (ηλεκτροχημικής) αντίδρασης κατιόντων μετάλλου -που έχουν καταλήξει μέσω αποκραμάτωσης σε ανώτερα στρώματα διάβρωσης- με ροφημένο υγρό ηλεκτρολύτη που εισέρχεται προς την επιφάνεια πάτινας/μετάλλου σε περιόδους που το έδαφος έχει μεγάλο ποσοστό νερού.

ART1B

Το ορειχάλκινο δείγμα ART1B παρουσιάζει μία πολυσύνθετη διαστρωμάτωση, από χημική και μορφολογική άποψη, η οποία πιστοποιεί ότι έχει υποστεί μία σειρά αναερόβιων και αερόβιων κύκλων διάβρωσης υπό διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες έκθεσης. Το αρχικό στάδιο της διάβρωσης εξελίχθηκε απουσία οξυγόνου. Έλαβαν χώρα αναερόβιες ηλεκτροχημικές δράσεις και θεωρείται πιθανή η ανάπτυξη μικροβιακής δραστηριότητας (θειοαναγωγικών βακτηρίων), όπως πιστοποιεί η παρουσία θειούχων ενώσεων στα εσωτερικά στρώματα Διακρίνονται οι ακόλουθες ζώνες:

- i. Η ανώτερη και **μηχανικά καταπονημένη στοιβάδα του κράματος** στη διεπιφάνεια με τα πρώτα στρώματα διάβρωσης, στην οποία οι διεργασίες διάβρωσης λειτούργησαν ως χημική προσβολή και ανέδειξαν ταινίες ολίσθησης και περατωτικά όρια των κόκκων. Είναι εμφανές από την απεικόνιση SEM ότι σε ορισμένα σημεία μέσα στις εσοχές των ταινιών ολίσθησης έχουν σχηματιστεί προϊόντα οξείδωσης. Οι εσοχές αυτές αποτελούν σημείο εκκίνησης της επιλεκτικής διάλυσης Zn (αποψευδαργύρωσης). Κατά τόπους (περιοχές τύπου B), παρατηρήθηκε και αποχάλκωση κοντά στη διεπιφάνεια κράματος/πάτινας, χωρίς όμως να αποτελεί το κυρίαρχο μοτίβο.
- ii. Η έντονα **αποψευδαργυρωποιημένη ζώνη DPL**, κοντά στο όριο της αρχικής επιφάνειας, όπου καταγράφεται σημαντική απώλεια μετάλλου. Αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα (μίξη μεταλλικού κίτρινου και μαύρου) σε επαφή με το μέταλλο, ένα συμπαγές κόκκινο στρώμα ατελώς κρυσταλλωμένου κυπρίτη (Cu_2O) και ZnO , ένα δεύτερο μαύρο στρώμα – πιθανότατα μίξη τενορίτη και χαλκοσίτη (CuO και Cu_2S) και ένα πορώδες στρώμα, ίδιας σύστασης και μορφολογίας με το πρώτο. Σε πολλά σημεία της τομής, πάνω από το πρώτο στρώμα κυπρίτη υπάρχει ένα μεγάλο διάκενο που οφείλεται στην έντονη αποκραμάτωση.

- iii. Η **αποχαλκωμένη και κατά τόπους αποψευδαργυρωποιημένη ζώνη TM**. Στα κατώτερα στρώματα της ζώνης κυριαρχεί η κινητικότητα των κατιόντων Cu προς όλες τις διευθύνσεις. Η περιοχή αυτή σχηματίζεται από την εκτεταμένη ενσωμάτωση διαβρωτικών στοιχείων από το περιβάλλον ενταφιασμού, διαδικασία που φαίνεται πως εξελίχθηκε με γρηγορότερο ρυθμό από αυτόν της επιλεκτικής όδευσης κατιόντων χαλκού προς τα έξω. Ως εκ τούτου, παρουσιάζει μεγάλη μορφολογική ετερογένεια κατά μήκος της τομής και έχει συσσωρευμένα μία σειρά από διαφορετικά προϊόντα διάβρωσης - Cu_2O , CuO , θειούχες ενώσεις Cu, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ ή/και $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$, CuCl και $(\text{Zn,Cu})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Μεταξύ αυτών, ο κυρίαρχος διαβρωτικός παράγοντας είναι ο φώσφορος που όπως αναδεικνύεται από τη στοιχειακή χαρτογράφηση του δείγματος, παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση και την πιο ομοιόμορφη κατανομή σε όλο το πάχος της ζώνης. Σε αυτό το βάθος έχουν ενσωματωθεί επίσης κρύσταλλοι διαφορετικών πυριτικών και ασβεστιτικών υλικών και πυριγενών μεταμορφικών πετρωμάτων, όπως χαλαζίας, ασβεστίτης και ορυκτός άστριος εμπλουτισμένος σε K (potassium feldspar, KAlSi_3O_8). Σε κάποιες περιοχές της τομής (τύπου B) η ζώνη αποψευδαργύρωσης επεκτείνεται και έως τα στρώματα αυτά.
- iv. Η **εξωτερική συμπαγής χωμάτινη κρούστα** με προσμίξεις P, S και κατά τόπους υψηλές συγκεντρώσεις Cl, που γενικά χαρακτηρίζεται από χαμηλή περιεκτικότητα σε μεταλλοκατιόντα. Ως κύρια συστατικά ταυτοποιήθηκαν οι ενώσεις: $\text{Cu}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ (κορνετίτης), $\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2$ (ψευδομαλαχίτης), $\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (georgeite), $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (ατακαμίτης), άμορφη πυριτία

Παρατηρώντας συγκριτικά τα μέτωπα μετανάστευσης των στοιχείων του περιβάλλοντος προς το εσωτερικό και των κατιόντων μετάλλου προς τη διεπιφάνεια πάτινας/εδάφους στις δύο ενδεικτικές περιοχές, εξάγεται το συμπέρασμα ότι κατά τη μακροχρόνια παραμονή στο έδαφος οι διαδικασίες αποκραμάτωσης εξελίχθηκαν με πιο γρήγορο ρυθμό κατά τα πρώτα στάδια της διάβρωσης, ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης υπερίσχυσε ο ρυθμός διάχυσης. Ειδικά σε περιοχές που υπέστησαν έντονη αποψευδαργύρωση, λόγω της απώλειας πρόσφυσης μεταξύ των στρωμάτων ή απώλειας μετάλλου φαίνεται ότι ανακόπηκε η εισχώρηση των διαβρωτικών παραγόντων σε πολύ μεγάλο βάθος. Ο κύριος παράγοντας που συνέβαλλε στη διατήρηση του μεγαλύτερου ποσοστού του ορειχάλκινου πυρήνα είναι η διαδικασία ορυκτοποίησης στη διεπιφάνεια ζώνης TM/ χώματος. Αυτή οδήγησε στην ενσωμάτωση πυριτικών και ασβεστιτικών ιζημάτων και το σχηματισμό ομοιόμορφης, συμπαγούς και αδιάλυτης κρούστας, η οποία επιβράδυνε ή ανέκοψε και τα δύο αντίθετα μέτωπα διάχυσης. Συνολικά, η μορφολογία διάβρωσης παραπέμπει σε Τύπο II κατά Robbiola [3].

ART3B

Κωδικοποιώντας τα σημαντικότερα ευρήματα από την ανάλυση της τομής του δείγματος ART3B συμπεραίνουμε ότι:

- Το αντικείμενο από το οποίο λήφθηκε φαίνεται να εκτέθηκε σε αερόβιες συνθήκες ενταφιασμού. Παρ' όλα αυτά είναι φανερό οι μεταβολές του μικροπεριβάλλοντος στα διάφορα σημεία της εκτιθέμενης επιφάνειας, με συνεισφορά από ενδογενή μεταλλουργικά στοιχεία αλλά και από το διαβρωτικό μέσο.
- Η περικρυσταλλική και σε μικρότερο βαθμό η ενδοκρυσταλλική προσβολή του κράματος στη ζώνη μηχανικής κατεργασίας του, παραπέμπει σε μορφολογία διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (SCC), που προκλήθηκε από παραμένουσες τάσεις κατά την εργοσκήληση του κράματος στο πλαίσιο των διαδικασιών σφυρηλάτησης. Ως προέκταση της αυτής της προσβολής παρατηρήθηκαν βαθιές κάθετες και πλάγιες ρωγμές, με ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης στο εσωτερικό τους.
- Οι διακριτές ζώνες της πάτινας (DPL και TM) αναγνωρίζονται και σε αυτό το δείγμα. Ωστόσο, δεν μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια σε όλη την περίμετρο της διαβρωμένης ράβδου, καθώς παρατηρήθηκαν αρκετές άτυπες δομές και αλληλουχίες στρωμάτων.
- Οι διαδικασίες αποκραμάτωσης παρουσιάζουν μεγάλες τοπικές διαφοροποιήσεις και διακυμάνσεις σε επιμέρους περιοχές του δείγματος. Στο συγκεκριμένο δείγμα, το φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης έχει πλήξει την μηχανικά καταπονημένη ζώνη του κράματος και το εσωτερικό στρώμα της ζώνης

DPL, καθώς και το εξωτερικό στρώμα διάβρωσης της ζώνης TM. Η αποχάλκωση έχει επηρεάσει εντονότερα το εσωτερικό στρώμα της ζώνης TM, αν και δε λείπουν και έντονα αποχάλκωμένες εξωτερικές επιφάνειες κατά τόπους. Όμως διαπιστώθηκε ότι σε κάποιες περιοχές η διάχυση των περιβαλλοντικών στοιχείων προς το κράμα ήταν ταχύτατη και διαμόρφωσε πολύ διαφορετικές συνθήκες ανάπτυξης της πάτινας.

- Σε διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας ταυτοποιήθηκαν οξειδία του χαλκού και του ψευδαργύρου (ατελώς κρυσταλλωμένος Cu_2O σε μίξη με ZnO), $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (ροσασίτης), υδροξυ-ανθρακικές, υδροξυ-θεικές και $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$.
- Η εξωτερική επιφάνεια της πάτινας έχει ως κύρια συστατικά: $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (κρυσταλλική μορφή κορνετίτη), $\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (georgeite), ασβεστίτη και άμορφη πυριτία.

ART2B

Η στρωματογραφία διάβρωσης του μολυβδούχου μπρούντζου υψηλής περιεκτικότητας σε Pb (δείγμα ART2B) αποκαλύπτει ποικιλία μοτίβων αερόβιας προσβολής τόσο στην επιφάνεια όσο και στην κύρια μάζα του κράματος. Μέσω αυτών αντλείται πληθώρα στοιχείων για το ρόλο του μολύβδου και της μικροδομής τόσο κατά την αρχική ηλεκτροχημική προσβολή όσο και για την ανάπτυξη και τον μετασχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης.

Το κυρίαρχο στοιχείο είναι η επιλεκτική διάβρωση της φάσης του μολύβδου, με κύρια προϊόντα διάβρωσης τον κερουσίτη (PbCO_3) και τον υδρο-πυρομορφίτη ($\text{Pb}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) που κυρίαρχα ανιχνεύονται στο εξωτερικό στρώμα μαζί με $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (ψευδομαλαχίτης) και συστατικά του εδάφους όπως χαλαζίας, άμορφη πυριτία και ασβεστίτης.

Το εσωτερικό στρώμα αποτελείται από μίγμα Cu_2O , PbO και οξειδία Sn (κόκκινου χρώματος) είτε λευκά στρώματα PbO , PbCO_3 και οξειδίων Sn. Τα σφαιρίδια του μολύβδου κοντά στη διεπιφάνεια με την πάτινα έχουν αντικατασταθεί από προϊόντα διάβρωσης Cu και Pb. Οι διαδικασίες διάβρωσης σε αυτά προωθείται μέσω του δικτύου μικροδομής που τα συνδέει με την επιφάνεια του μετάλλου.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα μορφολογικά και φυσικοχημικά δεδομένα για το δείγμα ART2B, καταλήγουμε ότι πρόκειται για μορφολογία τύπου E σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση της Ghiara, [39], καθώς συνδυάζει την τυπική απόθεση στρωμάτων διάβρωσης (και την εισχώρηση στο κράμα μέσω σύντομων διαδρομών και σχισμών) με σφαιρικές δομές διάβρωσης εντός συμπαγών στρωμάτων κυμαινόμενου πάχους.

ART4B

Το χάλκινο δείγμα ART4B παρουσιάζει ένα άκρως ασυνήθιστο προφίλ διάβρωσης. Η εξέταση της εξωτερικής επιφάνειας της πάτινας παραπέμπει σε μορφολογία Τύπου I κατά Robbiola [3].

Ωστόσο, η εξέταση της τομής υποδεικνύει την ύπαρξη δύο διακριτών αλλά ακανόνιστων στρωμάτων:

- ένα μικτό στρώμα οξειδίων του δισθενούς (CuO /μαύρο) και μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O /κόκκινο) με προσμίξεις θειούχων ενώσεων ασαφούς στοιχειομετρίας Cu_xS (όπου $1 < x < 2$) που ακολουθεί την ανώμαλη μεταλλική επιφάνεια και έχει εισχωρήσει μέσα σε εσοχές και ρωγμές. Μέσα σε αυτούς τους σχηματισμούς έχουν ενσωματωθεί υπολείμματα πυρομεταλλουργικών εργασιών, οργανικής ύλης και πιθανόν προϊόντα μικροβιακής δραστηριότητας. Τα στοιχεία που ανιχνεύονται είναι (C, O, N, P, Fe, S, Ca, Si).
- ένα εξωτερικό γαλαζοπράσινο στρώμα μαλαχίτη, εντός του οποίου οι αναλύσεις EDS και τα φάσματα Raman ανιχνεύουν $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (μαλαχίτης) και προσμίξεις $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, χαλαζία, άμορφης πυριτίας και ασβεστίτη.

και ποικίλων μοτίβων διείδυσης στο μέταλλο, που κατατάσσονται ως Τύπου E κατά Ghiara, [39].

Οι παρατηρούμενες μορφολογίες, περιλαμβάνουν χαρακτηριστικά των Τύπων B και D, δηλαδή διείδυση διάβρωσης στο μέταλλο μέσα από επιλεκτικές περιοχές ή σύντομες διαδρομές -συμπεριλαμβανόμενης της

περικρυσταλλικής προσβολής- και εσοχές με σχήμα λαβυρίνθου που προκαλούνται από άτακτη διείδυση στο μέταλλο (υπό μορφή «πλοκαμιών») χωρίς να ακολουθείται το περίγραμμα των ενεργειακά αναβαθμισμένων διεπιφανειών (π.χ. όρια κόκκων και ταινίες ολίσθησης) [39].

Βιβλιογραφία

- [1] D. A. Scott, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, Getty Conservation Institute in association with Archetype Books, Singapore, 1991.
- [2] Scott D. A., *Copper and Bronze in Art/ Corrosion-Colorants- Conservation*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002.
- [3] L. Robbiola, J.-M. Blengino, C. Fiaud (1998), 'Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys', *Corrosion Science*, 40, No.12, pp.2083-2111
- [4] R. Bertholon, The original surface of corroded metallic archaeological objects: characterization and location, *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, pp.817-823.
- [5] G. M. Ingo, E. Angelini, G. Bultrini, I. Calliari, M. Dabala, T. De Caro (2002), Study of long-term corrosion layers grown on high-tin leaded bronzes by means of the combined use of GDOES and SEM+EDS, *Surface and Interface Analysis*, 34, DOI: 10.1002/sia.1312, pp. 337-342.
- [6] G.M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci, E. Angelini, S. Balbi, P. Bernardini, L. Bousselmi, A. Çilingiroğlu, M. Gener, V.K. Gouda, O. Al Jarrah, S. Khosroff, Z. Mahdjoub, Z. Al Saad, W. El-Saddik, P. Vassiliou (2006), Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archaeological artefacts from Mediterranean basin, *Applied Physics A*, 83, pp. 513-520, DOI: 10.1007/s00339-006-3550-z.
- [7] N. Souissi, L. Bousselmi, S. Khosrof, E. Triki (2006), Comparison between archaeological and artificially aged bronze interfaces, *Materials and Corrosion*, 57(10), DOI: 10.1002/maco.200503974, 794-799.
- [8] G. M. Ingo, T. de Caro, C. Riccucci, S. Khosroff (2006), Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys, *Applied Physics A*, 83, DOI: 10.1007/s00339-006-3534-z, pp.581-588.
- [9] H. Ling , Z. Qingrong , G. Min (2007), Characterization of corroded bronze Ding from the Yin Ruins of China, *Corrosion Science*, 49(6), DOI:10.1016/j.corsci.2006.11.005, pp. 2534-2546.
- [10] S. Hou, Y. Li, M. Xie, T. R. M. De Beer, W. R. G. Baeyens, S. Hu, J. Ouyang (2007), Investigation of patinas formed on Chinese bronzes using modern multianalytical techniques, *Surface and Interface Analysis*, 39, DOI:10.1002/sia.2591, pp.775-782.
- [11] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, M. Albini, A. Lapenna, I. Pierige, C. Riccucci, F. Faraldi (2010), An integrated analytical characterization of corrosion products on ornamental objects from the necropolis of Colle Badetta-Tortoreto (Teramo, Italy), *Applied Physics A*, 100, DOI: 10..1007/s00339-010-5675-3, pp.801-808.
- [12] A. Mezzi, T. de Caro, C. Riccucci, E. I. Parisi, F. Faraldi, P. Vassiliou, S. Grassini (2012), Analytical methodologies for the investigation of soil-induced degradation of Cu-based archaeological artefact, *Surface and Interface Analysis*, 44, pp.953-957, DOI:10.1002/sia.4803
- [13] A. Mezzi, E. Angelini, C. Riccucci, T. De Caro, F. Faraldi, P. Bernardini (2012), Micro-structural and micro-chemical composition of bronze artefacts from Tharros (Western Sardinia, Italy), *Surface and Interface Analysis*, 44(8), DOI:10.1002/sia.4804, pp.958-962.
- [14] P. M. F. Valério, *Archaeometallurgical study of Pre and Protohistoric Production Remains and Artefacts from Southern Portugal*, PhD Thesis, University of Lisbon, 2012.
- [15] P. Valério, R. J.C. Silva, M. F.Araújo, A.M.M. Soares, L. Barros (2012), A multianalytical approach to study the Phoenician bronze technology in the Iberian Peninsula—A view from Quinta do Almaraz, *Materials Characterization*, 67, pp. 74-82, DOI: 10.1016/j.matchar.2012.02.020.
- [16] O. Oudbashi, S. M. Emami, H. Ahmadi, P. Davami (2013), Micro-stratigraphical investigation on corrosion layers in ancient Bronze artefacts by scanning electron microscopy energy dispersive spectroscopy and optical microscopy, *Heritage Science*, 1:21.

- [17] G.M.Ingo, A. D. Bustamante, W. Alva, E. Angelini, R. Cesareo, G. E. Gigante, S. Del Pilar, A. Zambrano, C. Riccucci, G. Di Carlo, E. I. Parisi, F. Faraldi, L. Chero, J. S. Fabian (2013), Gold coated copper artifacts from the Royal Tombs of Sipán (Huaca Rajada, Perú): manufacturing techniques and corrosion phenomena, *Applied Physics A*, 113(4) , DOI: 10.1007/s00339-013-7711-6, pp. 877-887
- [18] A. Mezzi, T. de Caro, C. Riccucci, F. Faraldi, C. Veroli, D. Caschera (2013), Unusual surface degradation products grown on archaeological bronze artefacts, *Applied Physics A*, 113, DOI:10.1007/s00339-013-7771-7, pp. 1121-1128.
- [19] O. Oudbashi (2015), Multianalytical study of corrosion layers in some archaeological copper alloy artefacts, *Surface and Interface Analysis*, 47, pp. 1133-1147, DOI:10.1002/sia.5865
- [20] B. Li, X. Jiang, R. Wu, T. Hu, C. Pan (2018), Formation of black patina on an ancient Chinese bronze sword of the Warring States Period, *Applied Surface Science*, 455, DOI:10.1016/j.apsusc.2018.06.024, pp. 724-728.
- [21] G.M. Ingo, C. Riccucci, C. Giuliani, A. Faustoferri, I. Pierigè, G. Fierro, M. Pascucci, M. Albin, G. Di Carlo (2019), Surface studies of patinas and metallurgical features of uncommon high-tin bronze artefacts from the Italic necropolises of ancient Abruzzo (Central Italy), *Applied Surface Science*, 470, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.115, pp. 74 – 83.
- [22] G.M. Ingo et al. (2020) , Microchemical Investigation of Long-Term Buried Gilded and Silvered Artifacts From Ancient Peru, *Front. Mater.*, 29 July 2020, Sec. Environmental Degradation of Materials, Volume 7 DOI: 10.3389/fmats.2020.00230
- [23] A. S. Saraiva, E. Figueiredo, H. Águas, R. J. C. Silva (2020), Characterization of archaeological high-tin bronze corrosion structures, *Studies in Conservation*, 67, 4, pp. 222-236, DOI: 10.1080/00393630.2020.1857523
- [24] N.C. Cho, M. K.Jang, I. K. Huh (2021), A study on the microstructure and corrosion characteristics of Early Iron Age bronze mirrors excavated from the Korean Peninsula, *Applied Sciences*, 11, 2241, DOI:10.3390/app11052441
- [25] P. Manti, D. Watkinson (2022), Corrosion phenomena and patina on archaeological low-tin wrought bronzes: New data, *Journal of Cultural Heritage*, 55, pp.158-170, DOI: 10.1016/j.culher.2022.03.004.
- [26] F. Faraldi, A. Çiringiröglu, E. Angelini, C. Riccucci, T. De Caro, A. Batmaz, A. Mezzi, D. Caschera, B. Cortese (2013), Micro-chemical and microstructural investigation of archaeological bronze weapons from the Ayanis fortress (lake Van, Eastern Anatolia, Turkey), *Applied Physics A*, ..., DOI:10.1007/s00339-013-7772-6, pp....
- [27] P. Valerio, E. Voráčová, R. J. C. Silva, M. F. Araújo, A. M. M. Soares, A. M. Arruda, C. Pereira (2015), Composition and microstructure of Roman metallic artefacts of Southwestern Iberian Peninsula, *Applied Physics A*, 121, DOI: 10.1007/s00339-015-9394-7, pp. 115–122
- [28] L. Campanella, O. Colacicchi Alessandri, M. Ferreti, S. H. Plattner (2009), The effect of tin on dezincification of archaeological copper alloys, *Corrosion Science*, 51, pp. 2183-2191, DOI: 10.1016/j.corsci.2009.05.047.
- [29] M. Di Fazio, A. C. Feici, F. Catalli, L. Medeghini, C. De Vito (2022), Micro and nanoscale structures and corrosion patterns in brass: The case study of ancient Roman orichalcum coins, *Minerals*, 12, 827, DOI: 10.3390/min1207827.
- [30] A. L. Mata, M. M. Salta, M. M. M. Neto, M. H. Mendonça, I. T. E. Fonseca (2010), Characterization of two Roman coins from an archaeological site in Portugal, *Materials and Corrosion*, 61(3), DOI:10.1002/maco.200905284, pp.205-210.
- [31] M. Quaranta, E. Catelli, S. Prati, G. Sciutto, R. Mazzeo (2014), Chinese archaeological artefacts: Microstructure and corrosion behaviour of high-leaded bronzes, *Journal of Cultural heritage*, 15, DOI: 10.1016/j.culher.2013.07.007, pp.283-291.
- [32] M. I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar, A. Soria, (2008), Corrosion of brass archaeological blinker: Characterization of natural degradation process, *Materials Letters*, 62, DOI: 10.1016/j.matlet.2008.05.015, pp.3944-3946.

- [33] O. Papadopoulou, P. Vassiliou, S. Grassini, E. Angelini, V. Gouda, Soil- induced Corrosion of Ancient Roman Brass: a case study, *Materials and Corrosion.*, 2016, 67(2), DOI: 10.1002/maco.201408115, pp. 160–169
- [34] M. Di Fazio, A. C. Felici, F. Catalli, C. De Vito (2019), Microstructure and chemical composition of Roman orichalcum coins emitted after the monetary reform of Augustus (23 B.C.), *Scientific Reports*, 9: 12668, DOI:10.1038/s41598-019-48941-4.
- [35] M. Cohen, A. Inberg, D. Ashkenazi, D. Cvikel (2022), What you clean is what you get: A novel chemical cleaning technique and the interpretation of corrosion products found in Late Roman copper alloy coins retrieved from the sea, *Heritage*, 5, DOI: 10.3390/heritage5040189, pp. 3628-3647.
- [36] R. Bertholon, The original surface of corroded metallic archaeological objects: characterization and location, *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, pp.817-823
- [37] E. Franceschi, M. Giorgi, G. Luciano, D. Palazzi, E. Piccardi (2004), Archaeometallurgical characterisation of two small copper-based statues from the Cividale Museum (Friuli, Italy), *Journal of Cultural Heritage*, 5, DOI: 10.1016/j.culher.2003.07.004, pp. 205-211.
- [38] C. Canovaro, I. Calliari, M. Asolati, F. Grazi, A. Scherillo (2013), Characterization of bronze Roman coins of the fifth century called nummi through different analytical techniques, *Applied Physics*, 113, DOI: 10.1007/s00339-013-7730-3, pp.1019-1028.
- [39] G. Ghiara, C. Maniquet, M. M. Carnasciali, P. Piccardo (2022), A morphological and chemical classification of bronze corrosion features from an Iron Age hoard (Tintignac, France): the effect of metallurgical factors, *ACTA IMEKO*, 11(4), ISSN: 2221-870X, pp.1-10.
- [40] P. Piccardo, B. Millet, L. Robbiola, Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes, In: P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen (eds.), *Corrosion of metallic heritage artefacts*, EFC Publication, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2007, ISBN: 978-1-84569-239-1, pp.239-262
- [41] O. Oudbashi, R. Wanhill (2021), Long-term embrittlement of ancient copper and silver alloys, *Heritage*, 4, DOI: 10.3390/heritage4030130, pp.2287-2319.
- [42] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, M. Albin, A. Lapenna, I. Pierige, C. Riccucci, F. Faraldi (2010), (Teramo, Italy), *Applied Physics A*, 100, DOI: 10.1007/s00339-010-5675-3, pp.801-808.
- [43] A. Drob, C. Braşoveanu (2022), Fragmentary discoveries without context – What can we learn more? An archaeometric approach on fortuitous find from North-eastern Romania, *Journal of Ancient History and Archaeology*, No. 9.2, DOI: 10.14795/j.v9i2.729., pp.205-218.
- [44] D. A. Scott (1994), An Examination of the Patina and Corrosion Morphology of some Roman Bronzes, *Journal of American Institute for Conservation*, 33(1), DOI: 10.1179/019713694806066419, pp. 1-23.
- [45] EFESTUS -Tailored strategies for the conservation and restoration of archaeological value Cu-based artefacts from Mediterranean countries, Research project funded under FP5 programme INCO 2, Grant Agreement ID: ICA3-CT-2002-10030, 2003-2005, URL: <https://cordis.europa.eu/project/id/ICA3-CT-2002-10030>
- [46] A. N. Bear, G. Giordano, C. Giampaolo, R. A. F. Cas (2009), Volcanological constraints on the post-emplacement zeolitisation of ignimbrites and geoarchaeological implications for Etruscan tomb construction (6th-3rd century BC) in the Tufo Rosso a Scorie Nere, Vico Caldera, Central Italy, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 183(3-4), DOI: 10.1016/j.volgeores.2009.03.016, , pp. 183-200.
- [47] S. Kempe, M. Pettine and G. Cauwet, Biogeochemistry of European Rivers in SCOPE 42 Bulletin, Scientific Committee on Problems of the Environment, 1991.
- [48] P. Kristensen, Water quality of large rivers, European Environment Agency, Denmark, 1996.
- [49] [Virtual Archaeology - Archaeological area of Tharros \(sardegna.cultura.it\)](http://www.sardegna.cultura.it)
- [50] [Virtual Archaeology - Detailed sheets \(sardegna.cultura.it\)](http://www.sardegna.cultura.it)
- [51] E. Angelini, F. Rosalbino, S. Grassini, G. M. Ingo, T. De Caro, Simulation of corrosion processes of buried archaeological bronze artefacts, In: P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen (eds.), *Corrosion of metallic heritage artefacts-Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*, EFC Publications, No. 48, England: Woodhead Publishing Limited, USA: CRC Press, 2007, pp. 203-218.

- [52] <https://en.wikipedia.org/wiki/Nepheline>
- [53] E.E. Igelebai, O.A. Alo, A.O. Adeodu, I.A. Daniyan (2017), Evaluation of mechanical and microstructural properties of α -brass alloy produced from scrap copper and zinc metal through sand casting process, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 5, pp.18-28, DOI: 10.4236/jmmce.2017.51002
- [54] A. S. Darmawan, B. W. Febriantoko, A. D. Anggono, T. W. B. Riyadi, A. Hamid, Effect of thickness reduction on cold rolling process to microstructure and brass hardness, *MATEC Web of Conferences* 248, 01001 (2018), DOI: 10.1051/mateconf/201824801001.
- [55] D.A. Scott, Roland Schwab, *Metallography in archaeology and art*, Springer Nature, 2019, Cham, Switzerland, ISBN 978-3-030-11265-3, DOI: 10.1007/978-3-030-11265-3, pp. 69-87
- [56] S. J. Fleming, S. K. Nash, C. P. Swann, '5 The Archaeometallurgy of Period IVB Bronzes at Hasanlu', In: M. de Schauensee (Ed.), *Peoples and Crafts in Period IVB at Hasanlu, Iran*, Philadelphia:University of Pennsylvania Press, 2015, pp.103-134, DOI: 10.9783/9781934536384.103
- [57] ASTM E140-12b, Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness and Leeb Hardness, p. 9.
- [58] P. T. Craddock (1978), 'The Composition of Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations – 3. The Origins and Early Use of Brasses', *Journal of Archaeological Science*, Vol.5, pp. 1-16.
- [59] D. Dungworth (1997), Roman Copper Alloys: Analysis of Artefacts from Northern Britain, *Journal of Archaeological Science*, 24, pp.901-910, DOI: 10.1006/jasc.1996.0169.11
- [60] D. Stoilova, V. Vassileva (2002), Infrared spectroscopic study of solids in the $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (paratacamite) - $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (simonkolleite) series, *Bulgarian Academy of Sciences*, Vol. 55, No.7, pp.51-54
- [61] R. L. Frost, W. Martens, J. T. Kloprogge, P.A. Williams (2002), Raman spectroscopy of basic copper chloride minerals, *Journal of Raman Spectroscopy*, 33, pp.801-806.
- [62] N.V. Chukanov and A.D. Chervonnyi, IR Spectra of Minerals and Related Compounds, and Reference Samples' Data (chapter 2), in 'Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds', Springer Mineralogy, Springer International Publishing Switzerland, 2016, DOI 10.1007/978-3-319-25349-7_2, pp. 51-1047.
- [63] <https://rruff.info/malachite/display=default/R050508>
- [64] W. Martens, R. L. Frost (2003), An infrared spectroscopic study of the basic copper phosphate minerals: cornetite, libethinite and pseudomalachite, *American Mineralogist*, 88(1), DOI: 10.2138/am-2003-0105
- [65] R. S. W. Braithwaite, K. Mereiter, W. H Paar, A. M. Clark, (2004), Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new species, and the definition of paratacamite, *Mineralogical Magazine*, 68(3), DOI: 10.1180/0026461046830204, pp.527-539.
- [66] <https://rruff.info/pseudomalachite/display=default/R040175>
- [67] <https://rruff.info/calcite/display=default/R040070>
- [68] M. R. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry, Spectral Interpretation (chapter 5), in *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Series: Scientific Tools for Conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999, pp.113-128.
- [69] C. Rémazeilles, E. Conforto (2008), A buried roman bronze inkwell- Chemical interactions with agricultural fertilizers, *Studies in Conservation*, 53, pp.110-117.
- [70] R. S. W. Braithwaite, K. Mereiter, W. H Paar, A. M. Clark, (2004), Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new species, and the definition of paratacamite, *Mineralogical Magazine*, 68(3), DOI: 10.1180/0026461046830204, pp.527-539.
- [71] D. Neff, E. Vega, P. Dillmann, M. Descostes, L. Bellot-Gurlet, G. Béranger, Contribution of iron archaeological artefacts to the estimation of average corrosion rates and the long-term corrosion mechanisms of low carbon steel buried in soil, In: P. Dillmann, . G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen (eds.) *Corrosion of metallic heritage artefacts - Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*, EFC Publications, No. 48, England: Woodhead Publishing Limited, USA: CRC Press, 2007. pp. 41-74.

- [72] M. B. McNeil, B. Little (1992), Corrosion mechanisms for copper and silver objects in near-surface environments, *Journal of the American Institute for Conservation*, 31:7, pp.355-366.
- [73] M. B. McNeil, J. Jones, B. Little (1991), Mineralogical fingerprints for corrosion processes induced by sulfate-reducing bacteria, *NACE*, 580.
- [74] P. Piccardo, V. Bongiorno, S. Campodonico, Artistic patinas on ancient bronze statues, In: P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens (eds.), *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, EFC Publication, No.65, Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2013, ISBN: 978-1-78242-154-2, pp, 193-212.
- [75] B. Little, P. Wagner, F. Mansfeld (1991), Microbially influenced corrosion of metals and alloys, *International Materials Reviews*, 36:1, pp. 253-272.
- [76] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, L. Robbiola (2012), *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI: 10.1002/jrs.4037
- [77] H. Y. H. Chan, C. G. Takoudis, M. J. Weaver (1999), *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 357.
- [78] R. L. Frost (2003), *Spectrochimica Acta Part A.*; 59, 22471-2266.
- [79] M. Bouchard, D. C. Smith (2003), *Spectrochimica Acta Part A.*; 59, pp. 2247-2266.
- [80] M. Ivanda, D. Waasmaier, A. Endriss, J. Ihringer, A. Kirfel W. Kiefer (1997), *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, 487.
- [81] R. L. Frost, P. A. Williams, W. Martens and P. Leverett (2002), *J. Raman Spectrosc.*; 33; pp.260-263.
- [82] R. L. Frost, T. Klorogge, P. A. Williams, W. Martens, T.E. Johnson, P. Leverett (2002), *Spectrochimica Acta Part A.*; 58, pp.2861-2868.
- [83] M. Fabrizi, H. Ganiaris, S. Tarling, D. A. Scott (1989), The occurrence of sampleite, a complex copper phosphate, as a corrosion product on copper alloy objects from Memphis, Egypt, *Studies in Conservation*, 34:1, DOI: 10.1179/sic.1989.34.1.45
- [84] R. L. Frost (2004), *Spectrochimica Acta A.*; 60; pp.1439-1445.
- [85] College of Tropical Agriculture and Human Resources -University of Hawaii Website: <http://ctahr.hawaii.edu> accessed on 27th February 2015
- [86] R. L. Frost, P. A. Williams, T. Klorogge, W. Martens (2003), Raman spectroscopy of the copper chloride minerals nantokite, eriochalcite and claringbullite -Implication for copper corrosion, *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, 2003(10), pp. 433-445.
- [87] <https://en.wikipedia.org/wiki/Rosasite>
- [88] <https://rruff.info/malachite/display=default/R050508>
- [89] L. Robbiola, L.-P. Hurtel, Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological Bronze—The Example of Two Roman Half-length Portraits. In *Proceedings of the METAL 95: International Conference on Metals Conservation*, Semur-en-Auxois, France, 25–28 September 1995; pp. 109–117.; <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00975718> (accessed on 1st March 2021).
- [90] A. Stoch, J. Stoch, J. Gurbiel, M. Mikolajczyk, M. Timler (2002), FTIR study of copper patinas in urban atmosphere, *Journal of Molecular Structure*, 596, 201-206
- [91] A. M. Hofmeister, J. E. Bowey (2006), Quantitative infrared spectra of hydrosilicates and related minerals, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 367, pp. 577–591.
- [92] K. Shinoda, N. Aikawa (1994) Absorption coefficients of overtone and combination modes of quartz, *Mineral. Mag.*, 58, pp. 601–606.
- [93] W.G. Spitzer, D. A. Kleinman (1961), Infrared lattice bands of quartz, *Phys. Rev.*, 121, pp. 1324–1335.
- [94] J. Bock, G. J. Su (1970), Interpretation of the infrared spectra of fused silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, pp. 69–73.
- [95] S. Lucas, M. T. Tognonvi, J.-L. Gelet, J. Soro, S. Rossignol (2011), Interactions between silicas and sodium silicate solution during consolidation process, *J. Non-Cryst. Solids*, 357, pp.1310–1318.
- [96] B. T. Bleken, L. Mino, F. Giordanino, P. Beato, S. Svelle, K. P. Lillerud, S. Bordiga (2013), Probing the surface of nanosheet H-ZSM-5 with FTIR spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, pp. 13363–13370.
- [97] G. E. De Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, P.G. Zambonin (2002), Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery. *J. Cult. Herit.*, 3, pp. 177–186.

- [98] Roeges, N. P. G., A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures; Wiley: Chichester, UK, 1994.
- [99] Koike, C.; Noguchi, R.; Chihara, H.; Suto, H.; Ohtaka, O.; Imai, Y.; Matsumoto, T.; Tsuchiyama, A. Infrared spectra of silica polymorphs and the conditions of their formation. *Astrophys. J.* 2013, 778, 60.
- [100] <https://intarch.ac.uk/journal/issue2/dungworth/gen.html>

Ευχαριστίες

Θερμές ευχαριστίες στην Δρ. Μαρία Περράκη, Λέκτορα της ΣΜΜΜ, τη Δρ. Πηνελόπη Γύφτου, ΕΔΙΠ και την Καθ. Ευαγγελία Παυλάτου από τη ΣΧΜ για τη συμβολή τους στη διεξαγωγή των αναλύσεων με μικροσκοπία Raman στα όργανα των δύο Σχολών.

Επίσης ευχαριστώ τη Δρ. Βίκυ Δρίτσα, ΕΔΙΠ και την Ομοτ. Καθ. Μαρία Κουή από τη ΣΧΜ για τις μετρήσεις με φορητό XRF.

Ομοίως και τον Δρ. Γιώργο Μαστροθόδωρο, postdoc ερευνητή και επιστημονικό συνεργάτη του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τη βοήθειά του με τη στοιχειακή χαρτογράφηση EDS του δείγματος ART1B, η οποία πραγματοποιήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του Ινστιτούτου.

Σχετικές Δημοσιεύσεις

- Papadopoulou, O.; Vassiliou, P.; Grassini, S.; Angelini, E.; Gouda, V. Soil- induced Corrosion of Ancient Roman Brass: a case study, *Materials and Corrosion.*, 2016, 67(2), pp. 160–169
<https://doi.org/10.1002/maco.201408115>
- O. Papadopoulou, M. Delagrammatikas, P. Vassiliou, E. Angelini, S. Grassini, G.M. Ingo, V. Gouda, ‘Degradation phenomena of bronze artefacts in coastal archaeological environments of the Mediterranean basin’, EUROCORR 2015, Graz, Austria, 6-10 September 2015
- O. Papadopoulou, P. Vassiliou, V. Gouda, F. Faraldi, S. Grassini, E. Angelini, ‘Soil- induced Corrosion of Ancient Roman Brass: a case study’, EUROCORR 2014, Pisa, Italy, 8-12 September 2014
- O. Papadopoulou, P. Vassiliou, ‘Metallographic characterization of two ancient Roman copper-based metal fragments’, NARNIA International Conference - ‘Interdisciplinary Studies of Ancient Materials from the Mediterranean’, Nicosia, Cyprus, 17-19 September 2014
- Ο. Παπαδοπούλου, Ε. Χαραλαμποπούλου, Π. Βασιλείου, «Μελέτη περιπτώσεων αποκραμάτωσης σε αρχαία κράματα χαλκού από διάβρωση σε χόμα», 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, Βόλος, Δεκέμβριος 2013

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - Μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός χυτών κραμάτων Cu παρασκευασμένων με αρχαιομεταλλουργικές πρακτικές

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - Μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός χυτών κραμάτων Cu παρασκευασμένων με αρχαιομεταλλουργικές πρακτικές	258
4.1 Εισαγωγή	258
4.2 Θεωρητικό υπόβαθρο -Βιβλιογραφική επισκόπηση του πεδίου	259
4.2.1 Παραγωγή αντιπροσωπευτικών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων για ερευνητικούς σκοπούς	259
4.2.2 Φαινόμενα διαφορισμού σε χυτά κράματα χαλκού	260
4.2.3 Μεταλλουργικά γνωρίσματα των αρχαίων χυτών μπρούντζων και ορείχαλκων – Πειραματικές προσεγγίσεις	260
4.3 Πειραματική Διαδικασία	261
4.3.1 Κράματα Αναφοράς	261
4.3.2 Χημικός χαρακτηρισμός	262
4.3.3 Μεταλλουργικός χαρακτηρισμός	263
4.4 Αποτελέσματα & Συζήτηση	264
4.4.1 Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά φάσεων	264
4.4.2 Μικροδομή	266
□ Κράμα TB	267
□ Κράμα ZB	269
□ Κράμα LB	270
4.4.3 Μικροσκληρότητα κατά Vickers	272
4.4.4 Βαρντικός μακροδιαφορισμός & αποκλίσεις από την ονομαστική σύσταση – Η περίπτωση του τετραμερούς ορείχαλκου ZB	273
4.4.5 Ακτινικός μακροδιαφορισμός, δενδριτικός μικροδιαφορισμός - & αποκλίσεις από την ονομαστική σύσταση – Κράματα ZB & LB	276
4.5 Συμπεράσματα	280
Βιβλιογραφία	281

4.1 Εισαγωγή

Η ενότητα αυτή είναι αφιερωμένη στον χαρακτηρισμό των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα επιταχυνόμενης ηλεκτροχημικής και χημικής διάβρωσης και καθαρισμού που παρουσιάζονται στα Κεφάλαια 5, 6 και 7 της διατριβής. Τα εν λόγω κράματα είχαν παραχθεί στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος **EFESTUS** (2003-2005) [1]. Ο βασικός χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων των συγκεκριμένων κραμάτων έχει ήδη γίνει στα πλαίσια του εν λόγω ερευνητικού προγράμματος -τα αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί σε παραδοτέα και δημοσιεύσεις του προγράμματος, καθώς και στη διατριβή της Κ. Σαμαρά [2]- όπου έχει πιστοποιηθεί η καταλληλότητα των συγκεκριμένων μετάλλων ως υλικών αναφοράς για τη μελέτη της διάβρωσης και για δοκιμές καινοτόμων μεθόδων καθαρισμού σε εργαστηριακή κλίμακα. Ως εκ τούτου, η ενότητα αυτή λειτουργεί συμπληρωματικά, επιβεβαιώνοντας αφ' ενός τα ήδη δημοσιευμένα ευρήματα και αφ' ετέρου εξετάζοντας πιο λεπτομερειακά τη χημική και μορφολογική ετερογένεια των χυτών τριμερών και τετραμερών μπρούντζων. Η μεγαλύτερη έμφαση έχει δοθεί στις μεταλλογραφικές παρατηρήσεις και στην αναζήτηση των βέλτιστων συνθηκών χημικής προσβολής για την ανάδειξη των μεταλλικών φάσεων, των χαρακτηριστικών του διαφορισμού και των ατελειών σε κάθε τύπο κράματος, αποσκοπώντας στη χαρτογράφηση της τοπογραφίας των δοκιμίων. Αυτό το μεταλλουργικό

υπόβαθρο κρίθηκε απαραίτητο για την κατανόηση της ηλεκτροχημικής και χημικής προσβολής των επιφανειών στα ακατέργαστα αρχαιομεταλλουργικά χυτά αντικείμενα.

4.2 Θεωρητικό υπόβαθρο -Βιβλιογραφική επισκόπηση του πεδίου

4.2.1 Παραγωγή αντιπροσωπευτικών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων για ερευνητικούς σκοπούς

Η ομάδα των Constantinides et al. [3] ήταν οι πρώτοι που ασχολήθηκαν το 2001 με την προσομοίωση -ως προς τη σύσταση- των πέντε κυρίαρχων κραμάτων χαλκού της αρχαιότητας (τετραμερής μπρούντζος Cu-Pb-Sn-Zn-As, αρσενικούχος χαλκός Cu-As-Sn-Pb, κασσιτερούχος μπρούντζος Cu-Sn-Pb-As, μολυβδούχος μπρούντζος Cu-Pb-Sn-As, τετραμερής ορείχαλκος Cu- Zn- Sn-Pb-As) και με το χαρακτηρισμό της μικροδομής τους. Η παραγωγή των κραμάτων έγινε με την κονιομεταλλουργική τεχνική της θερμής ισοστατικής πίεσης (HIP) και είχε ως σκοπό τη χρήση τους ως πρότυπα βαθμονόμησης φορητών οργάνων XRF για μη καταστρεπτικές αναλύσεις αρχαίων μπρούντζων.

Η πιο συστηματική προσπάθεια ανασύστασης τυπικών αρχαιομεταλλουργικών τεχνικών και αναπαραγωγής μεταλλουργικών χαρακτηριστικών των κραμάτων χαλκού της αρχαιότητας των τελευταίων δεκαετιών, υλοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του ερευνητικού προγράμματος EFESTUS [1] που χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και είχε ως σκοπό το σχεδιασμό πρακτικών για τη συντήρηση και την αποκατάσταση χαλκών αρχαιολογικών αντικειμένων στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Οι ερευνητικές ομάδες που συνεργάστηκαν στο πρόγραμμα (Ιταλία, Ισπανία, Τυνησία, Ελλάδα, Ιορδανία, Αίγυπτος, Τουρκία, Αλγερία) χρησιμοποίησαν για τις πειραματικές τους διαδικασίες διαφορετικούς τύπους κραμάτων με βάση το χαλκό που ανήκαν στις εξής βασικές οικογένειες: Cu-Sn, Cu-Sn-Pb, Cu-Zn-Sn και Cu-Zn-Sn-Pb. Οι συστάσεις αυτές αντιπροσωπεύουν οικογένειες κραμάτων ευρείας χρήσης που παράγονταν από διάφορους πολιτισμούς της Μεσογείου από τους αρχαίους χρόνους έως και τη Ρωμαϊκή περίοδο (όπως οι Καρχηδόνιοι, οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι).

Η ονομαστική σύσταση των κραμάτων που παράχθηκαν είχε σχεδιαστεί μετά από μία μεγάλης κλίμακας αναλυτική δουλειά (survey) σε πλήθος αρχαιολογικών ευρημάτων από τις συμμετέχουσες χώρες [4]. Η τεχνική και οι συνθήκες χύτευσης που ακολουθήθηκαν παρουσιάζονται σε σχετική δημοσίευση [5]. Το τήγμα κραμάτων παράχθηκε σε τύπους (καλούπια) γραφίτη σε ηλεκτρικό επαγωγικό φούρνο στους 1100 °C, στο οποίο προστέθηκαν σκόπιμα μικρο-ακαθαρσίες όπως σουλφίδια χαλκού (CuS) και σουλφίδια χαλκού-σιδήρου (CuFeS). Ο ρυθμός απόψυξης και γενικά η διαδικασία στερεοποίησης σχεδιάστηκε κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ανασυσταθούν, στο μέτρο του δυνατού, γνωστές αρχαιομεταλλουργικές πρακτικές και να προκύψουν κράματα με αντιπροσωπευτικά χαρακτηριστικά (ατέλειες και χημική/ μορφολογική ετερογένεια) που θα προσομοιάζουν στους αρχαίους μπρούντζους και ορείχαλκους. Τα κράματα αναφοράς χαρακτηρίστηκαν από συνδυασμό ενόργανων μεθόδων ανάλυσης (SEM-EDS, XRD, XPS), τόσο στην ακατέργαστη κατάσταση μετά τη χύτευση (as-cast) όσο και κατόπιν κύκλων κατεργασιών ψυχρηλασίας και ανόπτησης σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και διάρκειας [5, 6]. Τα συγκεκριμένα κράματα χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα ημι-επιταχυνόμενης διάβρωσης και καθαρισμού ή και για τη δοκιμή επικαλυπτικών [1, 2].

Άλλες απόπειρες αναπαραγωγής μικροδομών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού -από αρχαιομετρική σκοπιά- περιλαμβάνουν τις έρευνες του Dungworth σε διμερές κράμα Cu-Sn με χαμηλό ποσοστό κασσιτέρου, με σκοπό την ανασύσταση συγκεκριμένων αρχαιομεταλλουργικών κατεργασιών και την κατανόηση της διαθέσιμης τεχνογνωσίας. Ο εν λόγω ερευνητής επισήμανε πως στην πλειονότητα των περιπτώσεων των κατεργασμένων μπρούντζων από την Ύστερη Εποχή του Μπρούντζου (LBA) και έκτοτε τα κράματα είναι μερικώς ομογενοποιημένα, με ανακρυσταλλωμένους κόκκους που εμφανίζουν υπολείμματα συστασιακής ανομοιογένειας (coating) και επιχείρησε να αναπαράξει πειραματικά μικροδομές αυτού του είδους εξετάζοντας ένα εύρος συνθηκών θερμοκρασίας (με κύριες παραμέτρους τη θερμοκρασία ανόπτησης) [7].

4.2.2 Φαινόμενα διαφορισμού σε χυτά κράματα χαλκού

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη στερεοποίηση ενός χυτού αντικειμένου και οι παραγόμενες μικροδομές αναφέρθηκαν περιληπτικά στο Κεφάλαιο 1.1. Κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης λόγω της σταδιακής ψύξης του τήγματος με κατεύθυνση από τα τοιχώματα του καλουπιού προς το κέντρο, παρατηρείται σταδιακός εμπλουτισμός του στερεού διαλύματος σε κραματικά στοιχεία με χαμηλότερο σημείο πήξης. Στο κέντρο του χυτού συσσωρεύονται άλλες μη μεταλλικές προσμίξεις και ακαθαρσίες.

Ειδικά στα κράματα χαλκού, λόγω της μεγάλης διαφοράς μεταξύ του σημείου πήξης του χαλκού με αυτά του κασσιτέρου και του μολύβδου, αλλά και με του ψευδαργύρου, τα φαινόμενα διαφορισμού είναι έντονα στα προϊόντα χύτευσης.

Η πειραματική μελέτη των Korogy et al. [8] διερεύνησε την επίδραση της προσθήκης Zn στο φαινόμενο του μικροδιαφορισμού κατά τη στερεοποίηση τήγματος κραμάτων Cu-Sn και Cu-Sn-Pb. Για συστήματα Cu-Pb και Cu-Sn-Pb, η σύσταση της υγρής α φάσης σε διάφορα στάδια της στερεοποίησης -και συνεπώς ο προσδιορισμός του μικροδιαφορισμού μπορεί να προκύψει με τη βοήθεια των διαγραμμάτων φάσης και εξισώσεων που προκύπτουν από τον Κανόνα του Μοχλού (εφόσον είναι γνωστές οι τιμές των συντελεστών διαχωρισμού K^L για κάθε κραματικό στοιχείο). Αναφορικά με την τάση συρρίκνωσης στη μάζα του χυτού κατά τη διαδικασία στερεοποίησης του τήγματος, είναι γνωστό ότι ο γρήγορος ρυθμός ψύξης οδηγεί σε μικρότερο ποσοστό συρρίκνωσης. Η συσσώρευση ατελειών προς το τέλος της διαδικασίας στερεοποίησης είναι δυνατό να επιφέρει διαφοροποιήσεις στο βαθμό συρρίκνωσης σε σχέση με διαθέσιμες προβλέψεις από υπάρχοντα μοντέλα. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Pb μειώνει τη συρρίκνωση σε διμερή κράματα Cu-Pb [8]. Αντίστοιχη βελτίωση φαίνεται να συμβαίνει και στην περίπτωση των τριμερών κραμάτων Cu-Sn-Pb.

Σχετικά με την τάση μικροδιαφορισμού του Sn, υπάρχουν εκτιμήσεις ότι παρουσιάζει την ίδια γενική συμπεριφορά σε διμερή κράματα Cu-Sn και σε τριμερή Cu-Sn-Pb. Στην πράξη, το ποσοστό Sn στο στερεό διάλυμα διμερών κραμάτων Cu-Sn φαίνεται πως είναι μικρότερο.

Ωστόσο, η προσθήκη Zn σε τετραμερή κράματα Cu-Sn-Zn-Pb αυξάνει το διαφορισμό του κασσιτέρου. Η αντίθετη τάση (μείωση του διαφορισμού) παρατηρείται στην περίπτωση του ψευδαργύρου στα κράματα Cu-Sn-Zn-Pb, συγκριτικά με τα διμερή Cu-Zn. Το ποσοστό Zn που είναι διαλυμένο στην στερεή φάση είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την υγρή φάση [8]. Αυτό σημαίνει ότι στα τετραμερή κράματα ο διαφορισμός του ψευδαργύρου είναι πολύ μικρότερης έκτασης σε σχέση με τους ορειχάλκους Cu-Zn –με μεγαλύτερη και πιο ομοιόμορφη περιεκτικότητα σε Zn στην α φάση.

4.2.3 Μεταλλουργικά γνωρίσματα των αρχαίων χυτών μπρούντζων και ορείχαλκων – Πειραματικές προσεγγίσεις

Στην §2.3.5 (Κεφ. 2) περιγράφηκαν οι βασικές αρχές του μεταλλογραφικού χαρακτηρισμού κραμάτων και αναφέρθηκαν οι πιο συνηθισμένες τεχνικές χημικής προσβολής και χρωματικές προσβολής των κραμάτων χαλκού και ο τρόπος δράσης των αντιδραστηρίων.

Ειδικά στην περίπτωση των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού, οι μεταλλογραφίες με χρωματική προσβολή εφαρμόζοντας κάποιο αντιδραστήριο από τη σειρά Klemm, εκτός από την αναγνώριση διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων, συμβάλλουν και στον εντοπισμό και άλλων πολύ σημαντικών χαρακτηριστικών.

Αναδεικνύονται, μέσω οπτικής αντίθεσης και χρωματισμού, διαφόρων ειδών προσμίξεις αλλά και χημικά ή φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης και ενόσω η μάζα του μετάλλου βρίσκεται σε ημι-στερεή κατάσταση όπως:

- οι βαθμίδες συγκεντρώσεις των κραματικών στοιχείων σε δενδριτικές δομές (cored dendritic structures) και

- η συρρίκνωση του τήγματος κατά τη στερεοποίηση που καταλήγει σε σχηματισμό ρωγμών και διακενώσεων (shrinkage cracks).

Επιπλέον, καθιστούν πιο ευδιάκριτες μικροδομές που οφείλονται σε πλαστική παραμόρφωση που συντελείται κατά την ψυξηλασία -όπως οι διδυμίες και ταινίες ολίσθησης- και αποκαλύπτουν α τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των κόκκων [9]. Όλα τα παραπάνω βρήκαν άμεση εφαρμογή κατά το μεταλλογραφικό χαρακτηρισμό των ρωμαϊκών ορείχαλκων και του μολυβδούχου μπρούντζου στο Κεφάλαιο 3.

Είναι σαφές πως στην περίπτωση των ακατέργαστων χυτών (as cast) αντικειμένων, ο πολύ μεγάλος βαθμός ετερογένειας συνεπάγεται πολύ πιο περίπλοκες μικροδομές. Για την αναγνώρισή τους, απαιτούνται ειδικές γνώσεις, πιο στοχευμένη χρήση χημικών αντιδραστηρίων ανά περίπτωση και εμπειρία στην αναγνώριση φάσεων, ελαττωμάτων και προσμίξεων από την πλευρά του ερευνητή.

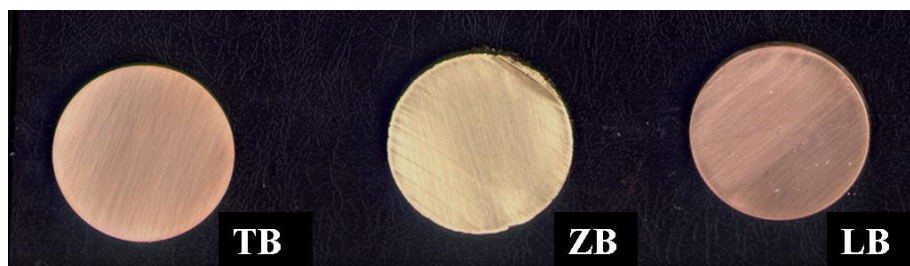
Οι Roggio et al [9], χρησιμοποίησαν την τεχνική της χρωματικής χημικής προσβολής για να μελετήσουν σε βάθος τα ελαττώματα ακατέργαστων χυτών μπρούντζων όπως οι μικροδιακενώσεις ή αλλιώς γνωστές ως ρωγμές συρρίκνωσης (hot tearing). Ειδικότερα διαπίστωσαν ότι το αντιδραστήριο Klemm III ήταν το πιο κατάλληλο για να αναδειχτούν πλήρως οι ρωγμές και οι διακενώσεις συρρίκνωσης και οι γραμμές ολίσθησης που οφείλονται στην καταπόνηση λόγω συστολικών τάσεων κατά την ψύξη α-μπρούντζων (Cu-Sn και Cu-Sn-Pb) με δενδριτικό διαφορισμό [9].

4.3 Πειραματική Διαδικασία

4.3.1 Κράματα Αναφοράς

Οι τρεις τύποι κραμάτων αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της διατριβής είναι δύο μπρούντζοι (τριμερή κράματα Cu-Sn-Pb και Cu-Pb-Sn με δευτερεύον κραματικό στοιχείο τον κασσίτερο και τον μόλυβδο αντιστοίχως) και ένας ορείχαλκος (τετραμερές Cu-Zn-Sn-Pb). Οι χυτές ράβδοι είχαν παραχθεί στα πλαίσια του προγράμματος EFESTUS με αρχαιομεταλλουργικές πρακτικές.

Από αυτές κόπηκαν δοκίμια σε σχήμα δίσκου με διάμετρο 26 mm και ύψος 3mm (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Δοκίμια των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς.

Διαθέσιμα δοκίμια συνέχισαν να χρησιμοποιούνται για ερευνητικούς σκοπούς και μετά τη λήξη του προγράμματος. Στην παρούσα διατριβή, καθώς και σε προγενέστερες πειραματικές έρευνες του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας [2], χρησιμοποιήθηκαν για εργαστηριακά πειράματα διάβρωσης και καθαρισμού. Σε όλα τα πειράματα, διατηρήθηκαν στην αρχική τους κατάσταση μετά τη χύτευση (as-cast), χωρίς να υποβληθούν σε επιπρόσθετες μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες. Η ονομαστική σύσταση των τριών κραμάτων αναφοράς – σε % κατά βάρος και % ατομικές συγκεντρώσεις - δίνεται στον Πίνακα 1. Οι αναλογίες μαζών και ατόμων μεταξύ των κραματικών στοιχείων δίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 1: % Κατά βάρος και % ατομική ονομαστική χημική σύσταση των τριών κραμάτων αναφοράς

Ονοματολογία Κραμάτων Αναφοράς	Συγκέντρωση	Κραματικά Στοιχεία				Περιγραφή
		<i>Cu</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	
<i>TB - tin bronze</i>	% κ.β.(w/w)	92.3	7.5	0.2	-	Τριμερές κράμα/ Τυπικός μπρούντζος (Cu-Sn) με πρόσμιξη ελάχιστου μολύβδου
	% κ.α.(atomic)	95.8	4.1	0.1	-	
<i>ZB - zinc bronze</i>	% κ.β.	82.5	3.0	0.5	14.0	Τετραμερές κράμα/ Ορείχαλκος (Cu-Zn) με κραματικές προσθήκες κασσιτέρου & λίγου μολύβδου
	% κ.α.	84.1	1.8	0.2	13.9	
<i>LB – lead bronze</i>	% κ.β.	88.0	4.0	8.0	-	Τριμερές κράμα/ Υψηλής περιεκτικότητας μολυβδόχου μπρούντζος (Cu-Pb-Sn)
	% κ.α.	95.0	2.3	2.7	-	

Πίνακας 2: Υπολογισμός λόγων –μαζών και ατομικών- των κραματικών στοιχείων για τα τρία κράματα αναφοράς.

Κράμα Αναφοράς	Έκφραση	Αναλογίες Κραματικών Στοιχείων				
		Sn/Cu	Pb/Cu	Pb /Sn	Zn/Cu	Sn/Zn
<i>TB</i>	λόγος μαζών	0.081	0.002	0.027	-	-
	ατόμων	0.043	0.001	0.024	-	-
<i>ZB</i>	λόγος μαζών	0.036	0.006	0.167	0.170	0.214
	ατόμων	0.021	0.002	0.111	0.165	0.130
<i>LB</i>	μάζες	0.046	0.091	2		
	άτομα	0.024	0.028	1.174	-	-

4.3.2 Χημικός χαρακτηρισμός

XRF// Για τις χημικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε ο σειριακός φασματογράφος φθορισμού ακτίνων X, Thermo ARL (ADVANT XP), της Σχ. Χημικών Μηχανικών. Επίσης για ορισμένες συμπληρωματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε φορητό όργανο Bruker-AXS (Tracer III-V), του Εργαστηρίου Υλικών ΣΧΜ.

SEM-EDS// Για στοχευμένες μορφολογικές παρατηρήσεις και στοιχειακές χημικές αναλύσεις στις επιφάνειες των κραμάτων αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης FEI QUANTA 200 συζευγμένο με φασματογράφο ενεργειακής διασποράς EDAX του Οριζοντίου Εργαστηρίου της ΣΧΜ. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες υψηλού κενού, η εφαρμοζόμενη υψηλή τάση επιτάχυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων από νήμα βολφραμίου κυμάνθηκε μεταξύ 20-25 kV και το εμβαδό της δέσμης είχε ρυθμιστεί στο 5.0.

XRD// Η διεξαγωγή των μετρήσεων για τον κρυσταλλικό χαρακτηρισμό των μεταλλικών φάσεων των κραμάτων έγινε στον φασματογράφο Siemens D5000 της ΣΧΜ. Η σάρωση των γωνιών περίθλασης 2θ έγινε στο διάστημα $10-90^\circ$ με βήμα $0.05^\circ/s$ σε συνθήκες λειτουργίας 40kV και 30mA. Η επεξεργασία των φασμάτων και η ταυτοποίηση των φάσεων έγινε με τη χρήση του λογισμικού EVA και ενσωματωμένης βάσης δεδομένων [10].

4.3.3 Μεταλλουργικός χαρακτηρισμός

Χημική Προσβολή // Μετά την προετοιμασία των επιφανειών, σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στην § 2.3.4

Πραγματοποιήθηκαν πειραματικές εφαρμογές δύο αντιδραστηρίων τύπου Klemm για διάφορους χρόνους προσβολής και αποφασίστηκε η βέλτιστη μεθοδολογία χημικής προσβολής για τα συγκεκριμένα μέταλλα. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αντιδραστήρια και οι συνθήκες χημικής προσβολής που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 3: Αντιδραστήρια χρωματικής προσβολής και χρόνοι εμφάνισης που εφαρμόστηκαν σε δοκιμαστικά πειράματα στα πλαίσια της μεταλλογραφικής εξέτασης.

Είδος Αντιδραστηρίου Χρωματικής Προσβολής	Κράμα	Διάρκεια	Παρατηρήσεις
Klemm II	TB	3 min, 5 min	Σε τομές η διάρκεια προσβολής ήταν 3min
	ZB	3 min	
	LB	3 min, 6 min	
Klemm III	TB	3 min, 5 min	Σταδιακή εφαρμογή με επανάληψη εμφάνισης στο ίδιο διάλυμα
	ZB	5 min, 7 min	
	LB	5 min, 6 min, 8 min	

Μακρο-φωτογράφιση// Η μακρο-φωτογραφική τεκμηρίωση μετά από τη χημική προσβολή πραγματοποιήθηκε με ψηφιακή φωτογραφική μηχανή CANON 80D εξοπλισμένη με macro φακό CANON EF και με τη χρήση σταθερής επιτραπέζιας διάταξης

OM// . Οι μεταλλογραφικές παρατηρήσεις επί των προσβεβλημένων επιφανειών πραγματοποιήθηκαν σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leitz Aristomet σε λειτουργία ανακλώμενης δέσμης (σε φωτεινό πεδίο και με τη χρήση πολωτικού φίλτρου ρυθμισμένου μεταξύ $2-5^\circ$). Η λήψη φωτογραφιών έγινε με προσαρμογή ψηφιακής μηχανής στο μικροσκόπιο με χρήση τριπόδου.

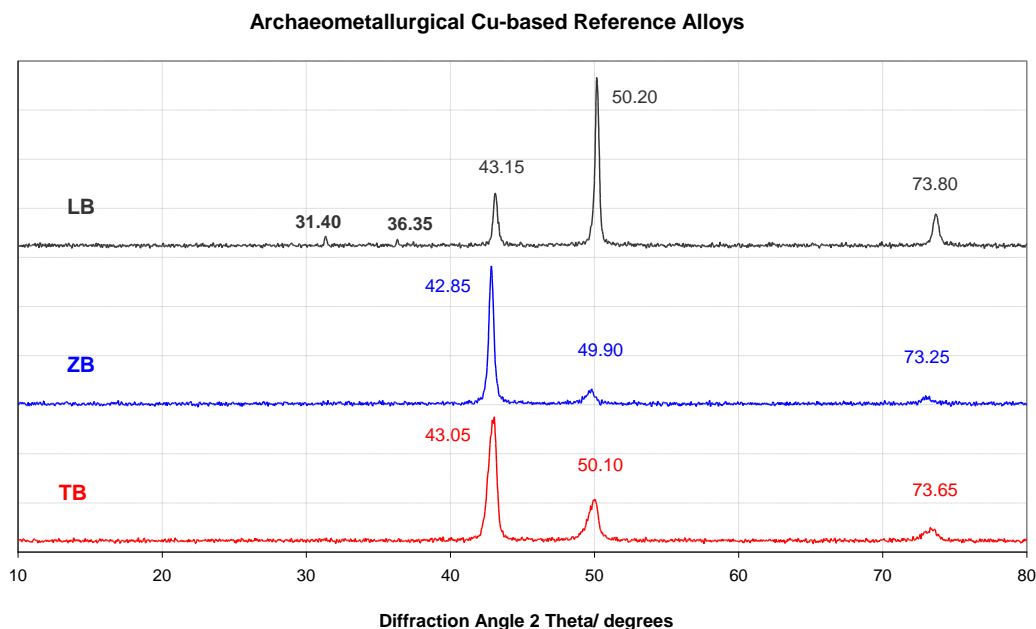
Μέτρηση μικροσκληρότητας// Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας κατά Vickers (HV) έγιναν με μικροσκληρόμετρο Anton Paar (MHT-10) συνδεδεμένο με το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Ο προσδιορισμός του αποτυπώματος έγινε με αντικειμενικό φακό x50. Οι πειραματικές παράμετροι που εφαρμόστηκαν ήταν φορτίο P (Force): 100 p (gf) και χρόνος φόρτισης (Time) 10 s.

Τα τρία κράματα αναφοράς ήταν γνωστής μικροσκληρότητας και για αυτά πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικές ενδεικτικές μετρήσεις σε ένα δοκίμιο ανά κράμα (5 μετρήσεις σε τομές). Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης, μετρήθηκε η μικροσκληρότητα σε σύγχρονα βιομηχανικά μέταλλα – χαλκό, κασσίτερο, ψευδάργυρο, ορείχαλκο. Πραγματοποιήθηκαν σειρές τουλάχιστον 10 μετρήσεων σε επιφάνειες των ελασμάτων και 5 μετρήσεις στην τομή των χυτών δοκιμίων.

4.4 Αποτελέσματα & Συζήτηση

4.4.1 Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά φάσεων

Στο Γράφημα 1 παρατίθενται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X που λήφθηκαν από δοκίμια των τριών κραμάτων.



Γράφημα 1: Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των τριών κραμάτων αναφοράς, με σήμανση της θέσης των χαρακτηριστικών κορυφών των μεταλλικών φάσεων.

Επιβεβαιώνεται πως η κυρίαρχη φάση σε όλα τα κράματα είναι η α , όπως φαίνεται από τα δεδομένα του Πίνακα 4. Ωστόσο, λόγω του διαφορετικού ποσοστού ατόμων αντικατάστασης στο κρυσταλλικό πλέγμα του χαλκού, οι θέσεις των κορυφών παρουσιάζουν μετατοπίσεις. Οι τιμές των μετατοπίσεων έχουν υπολογιστεί για τα δύο τριμερή κράματα, με βάση το φάσμα του καθαρού χαλκού που λήφθηκε από βιομηχανικό έλασμα. Δεν βρέθηκαν κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τη φάση α μονοφασικού τριμερούς κράματος Cu-Zn-Sn, ώστε να υπάρξει συσχέτιση των κορυφών με συγκεκριμένες κρυσταλλικές διευθύνσεις.

Σε όλα τα φάσματα, τα άτομα Sn ή Sn και Zn προκαλούν αρνητική μετατόπιση στη θέση των χαρακτηριστικών κορυφών. Για κάθε κράμα, η τιμή της μετατόπισης αυτής είναι ίδια για τα κρυσταλλικά επίπεδα $\langle 111 \rangle$ και $\langle 200 \rangle$ και διαφορετική για τον προσανατολισμό $\langle 220 \rangle$. Όπως ήταν αναμενόμενο οι μεγαλύτερες μετατοπίσεις καταγράφονται για τον τετραμερή ορείχαλκο, όπου τα άτομα αντικατάστασης Zn και Sn συνιστούν το 17% της μάζας του κράματος.

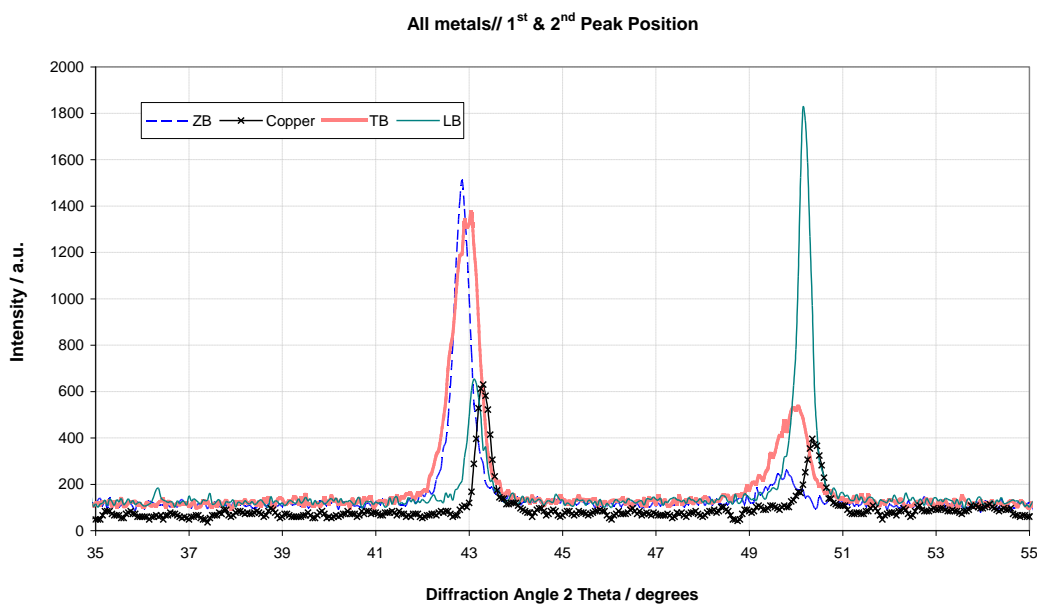
Από τα Γραφήματα 2 και 3 προκύπτουν οι συγκρίσεις τόσο της σχετικής θέσης όσο και της σχετικής έντασης των επιμέρους κορυφών για τα τρία κράματα και τον χαλκό. Ο χαλκός (πλέγμα FCC), εμφανίζει την κύρια κορυφή του περί τις 74.05° (επίπεδα με προσανατολισμό $\langle 220 \rangle$). Τα φάσματα των κραμάτων TB και ZB εμφανίζουν περισσότερες ομοιότητες μεταξύ τους (κύρια κορυφή με προσανατολισμό $\langle 111 \rangle$), σε αντίθεση με τον μολυβδόχο μπρούντζο, ο οποίος εμφανίζει την ισχυρότερη κορυφή στις 50.20° (υπερισχύει ο προσανατολισμός $\langle 200 \rangle$). Επίσης στο φάσμα LB εντοπίζονται δύο ασθενείς κορυφές που ταυτοποιούνται ως Pb. Συγκρίνοντας τη σχετική θέση των κορυφών περίθλασης των τριών κραμάτων με τα αποτελέσματα από αναλύσεις των ίδιων κραμάτων στο ίδιο όργανο και με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες [2], προκύπτουν πολύ σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ διαφορετικών δοκιμών της ίδιας ονομαστικής σύστασης. Αυτό το στοιχείο δίνει μία πρώτη εκτίμηση για την κρυσταλλική ανομοιογένεια των δοκιμών.

Πίνακας 4: Ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού ηλεκτρολυτικού χαλκού με βάση φάσματα αναφοράς – Μετατοπίσεις κορυφών σε σχέση με το φάσμα Cu.

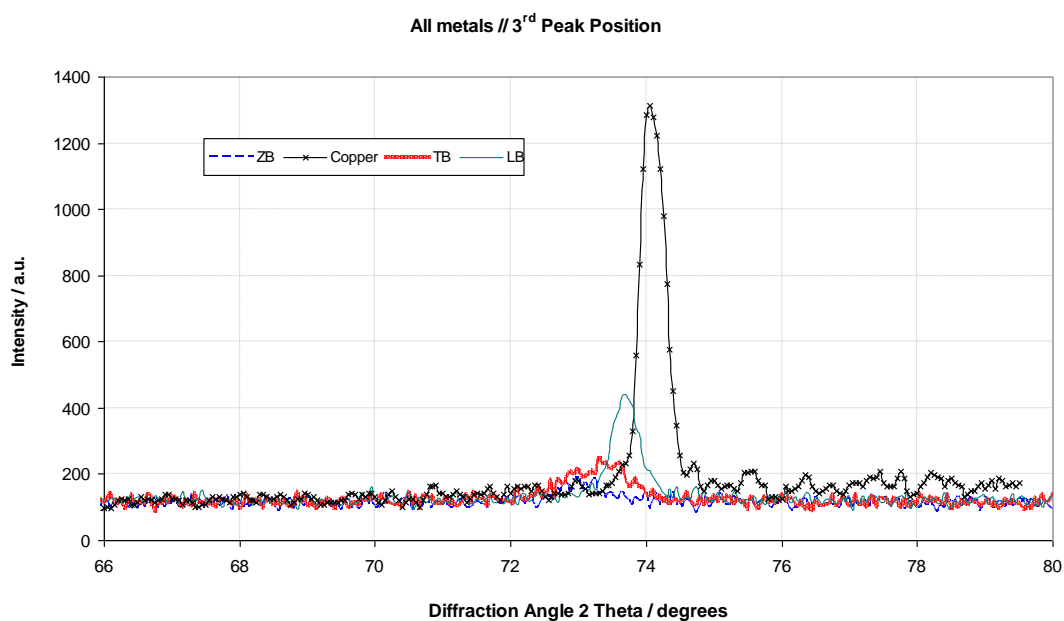
	Θέση Κορυφών σε Φάσματα XRD – Γωνία Περίθλασης 2θ (°)	Προσανατολισμός Κρυσταλλικών Επιπέδων	Μετατόπιση	Αναφορές [10]
<i>Χαλκός (Ηλεκτρολυτικός/ Βιομηχανικός σε μορφή λαμαρίνας)</i>	43.30 (2 ^η)	<111>		#04-0836 Χαλκός (FCC)
	50.35 (3 ^η)	<200>		
	74.05 (1 ^η -ισχυρότερη)	<220>		
<i>TB</i>	43.05 (1 ^η -ισχυρότερη)	<111>	-0.25	#44-1477 α-(Cu,Sn)
	50.10 (2 ^η)	<200>	-0.25	
	73.65 (3 ^η)	<220>	-0.40	
<i>ZB</i>	42.85 (1 ^η -ισχυρότερη)		-0.45	
	49.90 (2 ^η)		-0.45	
	73.25 (3 ^η)		-0.80	
<i>LB</i>	31.40	<111>		#04-0686 Μόλυβδος (FCC)
	36.35	<200>		
	43.15 (2 ^η)	<111>	-0.15	#44-1477 α-(Cu,Sn)
	50.20 (1 ^η -ισχυρότερη)	<200>	-0.15	
	73.80 (3 ^η)	<220>	-0.25	

Αν και στην παρούσα μελέτη τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα δεν αξιοποιήθηκαν για πιο εξειδικευμένους υπολογισμούς ή ποσοτικοποιήσεις, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να γνωρίζει κάποιος ποιες πληροφορίες θα μπορούσαν να εξαχθούν από αυτά.

Οι Sidot et al. έχουν δημοσιεύσει μελέτη που θεμελιώνει συγκεκριμένη υπολογιστική μεθοδολογία για τον έμμεσο προσδιορισμό της περιεκτικότητας Sn σε μονοφασικά διμερή κράματα, μέσω της σταθεράς της μοναδιαίας κυψελίδας (που μπορεί να εξαχθεί από πειραματικά φάσματα XRD) και του νόμου του Vegard [11]. Η ίδια μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί και σε μονοφασικά κράματα Cu-Zn-Sn-Pb, δίνοντας τη δυνατότητα να υπολογιστεί η αναλογία Zn/ Sn (και όχι ο απευθείας προσδιορισμός της περιεκτικότητας Zn). Η προσέγγιση αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν δεν είναι εφικτή η στοιχειακή χημική ανάλυση με κάποια καταστρεπτική αναλυτική μέθοδο (EDS, OES, AAS) ή η αξιόπιστη ποσοτική μέτρηση με κάποιο φορητό όργανο χημικής ανάλυσης όπως XRF.



Γράφημα 2: Συγκριτικό γράφημα φασμάτων XRD των τριών κραμάτων αναφοράς με αυτό του καθαρού χαλκού – Αποτύπωση της σχετικής μετατόπισης (στον άξονα X) και της αυξομείωσης της έντασης των δύο πρώτων κορυφών εξαιτίας των δευτερευόντων κραματικών στοιχείων στο διάστημα 35-55°.



Γράφημα 3: Συγκριτικό γράφημα φασμάτων XRD των τριών κραμάτων αναφοράς με αυτό του καθαρού χαλκού - Αποτύπωση της σχετικής μετατόπισης (στον άξονα X) και της αυξομείωσης της έντασης της τρίτης κορυφής εξαιτίας των δευτερευόντων κραματικών στοιχείων στο διάστημα 66-80°.

4.4.2 Μικροδομή

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται οι μεταλλογραφίες των τριών κραμάτων αναφοράς μετά από χρωματική χημική προσβολή (color etching). Η χρωματική χημική προσβολή με τα αντιδραστήρια Klemm II και III, επέτρεψε να μελετηθούν σε βάθος οι φάσεις, τα τυπικά χαρακτηριστικά του μακρο- και μικροδιαφορισμού σε κάθε κράμα και όλα τα φυσικά ελαττώματα (ατέλειες) ως αποτέλεσμα της χύτευσης.

Σύμφωνα με την ονομαστική σύσταση των τριών κραμάτων, τα διαγράμματα φάσεων των συστημάτων που αντιστοιχούν σε συνθήκες ψύξης εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας και τις αναλύσεις XRD τα κράματα TB και LB είναι α -μπρούντζοι και το κράμα ZB α -ορείχαλκος. Όπως θα φανεί παρακάτω, όλα τα χυτά παρουσιάζουν παραπλήσιες ζώνες στερεοποίησης, μεγάλο μέγεθος κόκκων (είναι ορατοί ακόμη και μακροσκοπικά) και δενδριτικό διαφορισμό.

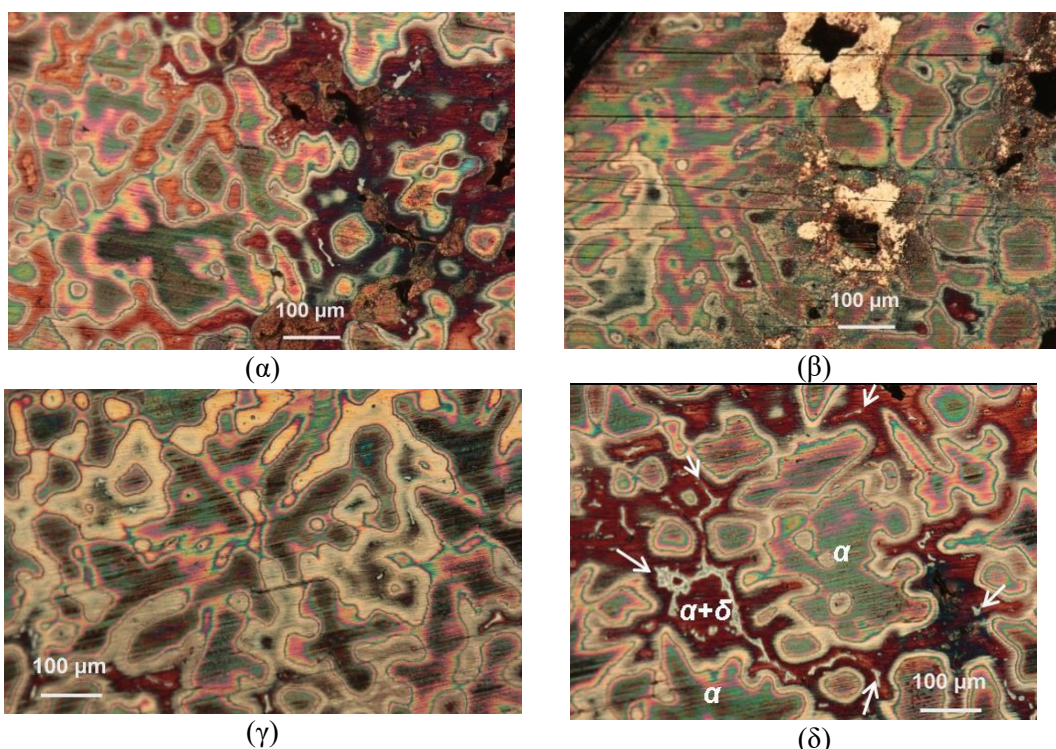
❖ Κράμα TB

Μετά την προβολή με αντιδραστήριο Klemm II αποκαλύπτονται οι εξής φάσεις στο κράμα Cu-Sn-Pb:

- η φάση α -(Cu-Sn) στο δίκτυο των δενδριτών
- η ευτηκτοειδής φάση ($\alpha + \delta$) στις διαδενδριτικές περιοχές. Η δ -φάση ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) αντιστοιχεί στις γκρίζες νησίδες εντός της κόκκινης α φάσης.
- η μη αναμίξιμη φάση του μολύβδου

Οι α -δενδρίτες έχουν στρογγυλεμένους κλάδους και ακανόνιστο σχήμα. Οι βαθμίδες συγκέντρωσης του Sn στο εσωτερικό τους, αποτυπώνεται με διάφορες αποχρώσεις από γαλάζιο έως κίτρινο. Το περίγραμμά τους διακρίνεται με γαλάζιο χρώμα. Το στερεό διάλυμα α με τη ανώτατη συγκέντρωση Sn, εντός της διαδενδριτικής περιοχής, χρωματίζεται κόκκινο.

Στην Εικόνα 1 παρουσιάζονται προσβεβλημένες περιοχές από την επιφάνεια και την τομή δοκιμίων TB. Ο μικρός χρόνος προσβολής είναι κατάλληλος για την παρατήρηση της α φάσης, αλλά κατά τόπους ανεπαρκής για την ομοίμορφη προσβολή της $\alpha+\delta$. Τα όρια των κόκκων δεν είναι ευδιάκριτα. Ωστόσο, σε αρκετές περιοχές υπογραμμίζονται από την κατακρήμνιση της δ φάσης ή από την παρουσία διακενώσεων.

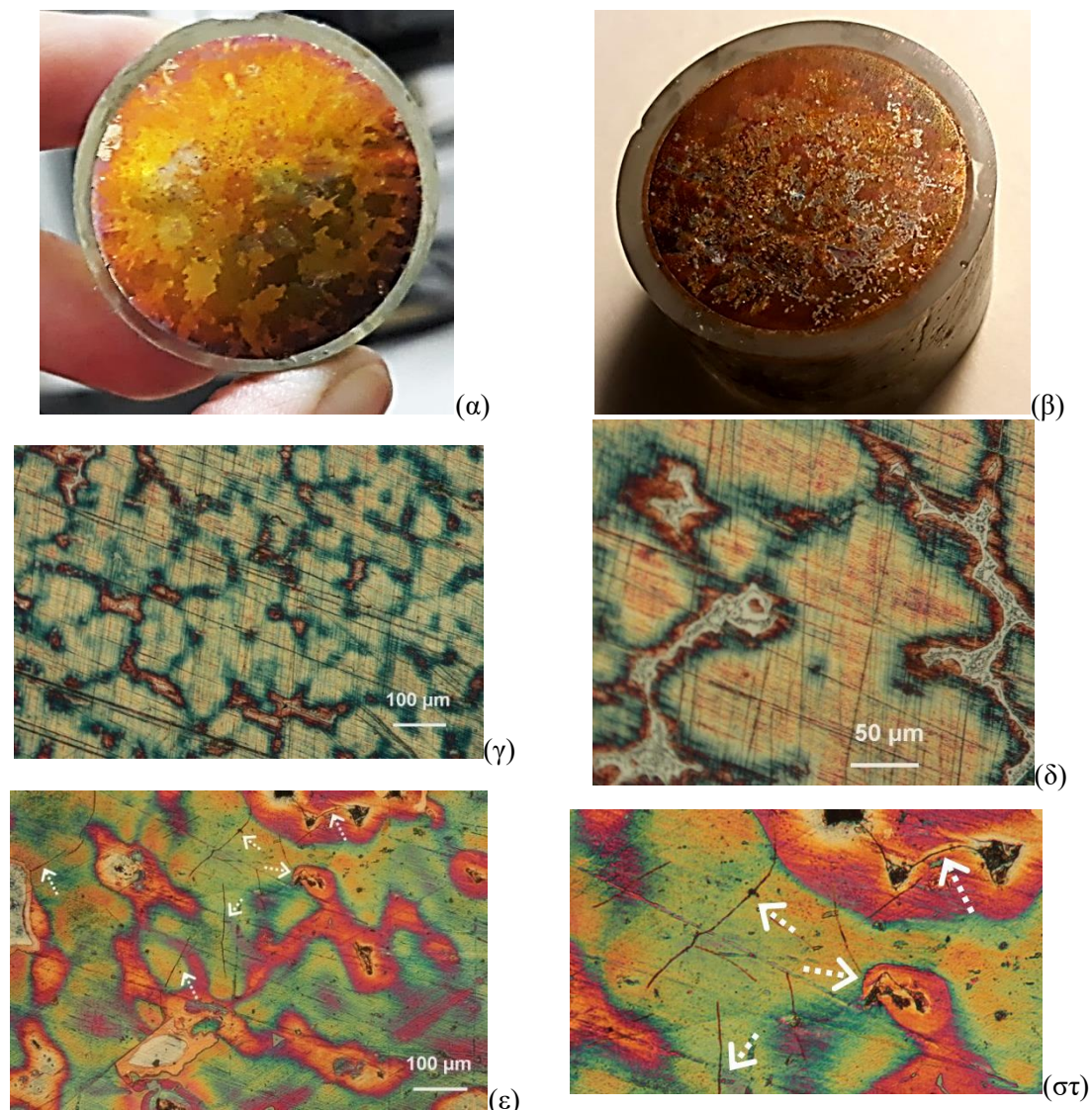


Εικόνα 1: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου του κράματος TB (x100) μετά από χημική προσβολή Klemm II (3 min) από την: (α), (β) επιφάνεια δοκιμίου και (γ), (δ) τομή δοκιμίου.

Η προσβολή του ίδιου κράματος με αντιδραστήριο Klemm III προσφέρει μεγαλύτερη χρωματική αντίθεση στην επισήμανση των διαφορετικών φάσεων του κράματος, τόσο στην επιφάνεια όσο και στην τομή των δοκιμίων (Εικόνα 2). Το δενδριτικό δίκτυο της α -φάσης προσβάλλεται πιο γρήγορα και καλύπτεται από λεπτό φιλμ οξειδωσης που προσδίδει μία μπλε-άσπρη απόχρωση. Οι πιο λευκές περιοχές στο κέντρο των δενδριτών

αντιστοιχούν σε υψηλότερα ποσοστά χαλκού, ενώ οι εμπλουτισμένες σε Sn ζώνες προχωρώντας προς τα όρια της α -φάσης φαίνονται ξεχωρίζουν με μπλε. Η διαδενδριτικές περιοχές προσβάλλονται σε μικρότερο βαθμό από το αντιδραστήριο και γίνονται ευδιάκριτες μέσα στη μάζα του στερεοποιημένου τηγματος. Και εδώ οι μικρές νησίδες δ φάσης, διακρίνονται με μεταλλικό γκρι χρώμα, διασκορπισμένες εντός του ευθηκτοειδούς μίγματος που φαίνεται με κόκκινο χρώμα (Εικόνα 2(δ)). Ίδια μοτίβα παρατηρήθηκαν τόσο στις επιφάνειες όσο και στις τομές των δοκιμίων.

Αντίστοιχες χρωματικές απεικονίσεις των κραματικών φάσεων έχουν αναφερθεί επίσης από τους Poggio et al. [9] σε τριμερές χυτό κράμα Cu-Sn-Pb. Η επαναληπτική προσβολή για 2 λεπτά, ανέδειξε πλήθος μικρορωγματώσεων ως συνέπεια της συρρίκνωσης του στερεού διαλύματος (Εικ. 2(ε) και 2(στ)). Με μαύρο χρώμα διακρίνονται επίσης σφαιρίδια Pb.

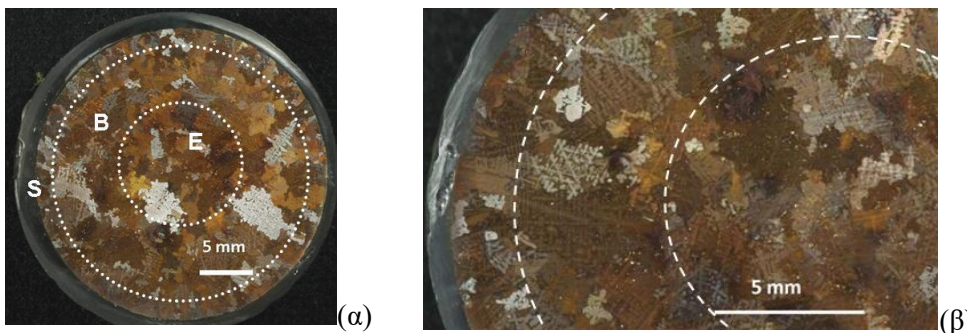


Εικόνα 2: Μακροφωτογραφική αποτύπωση της επιφάνειας δοκιμίου TB: (α) μετά από χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm III για 3min, (β) μετά από χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm III για 3 +2 min. Φωτογραφίες OM της τομής κράματος TB μετά προσβολή με αντιδραστήριο Klemm III για 3min (γ) υπό μεγέθυνση x100 και (δ) x200, όπου διακρίνονται οι διαφορετικές φάσεις. Φωτογραφίες OM της επιφάνειας του κράματος TB μετά προσβολή με αντιδραστήριο Klemm III για 3 +2 min (ε) σε απόσταση $x=r/2$ (x100) και (στ) λεπτομέρεια της προηγούμενης, όπου διακρίνονται μικρορωγμές.

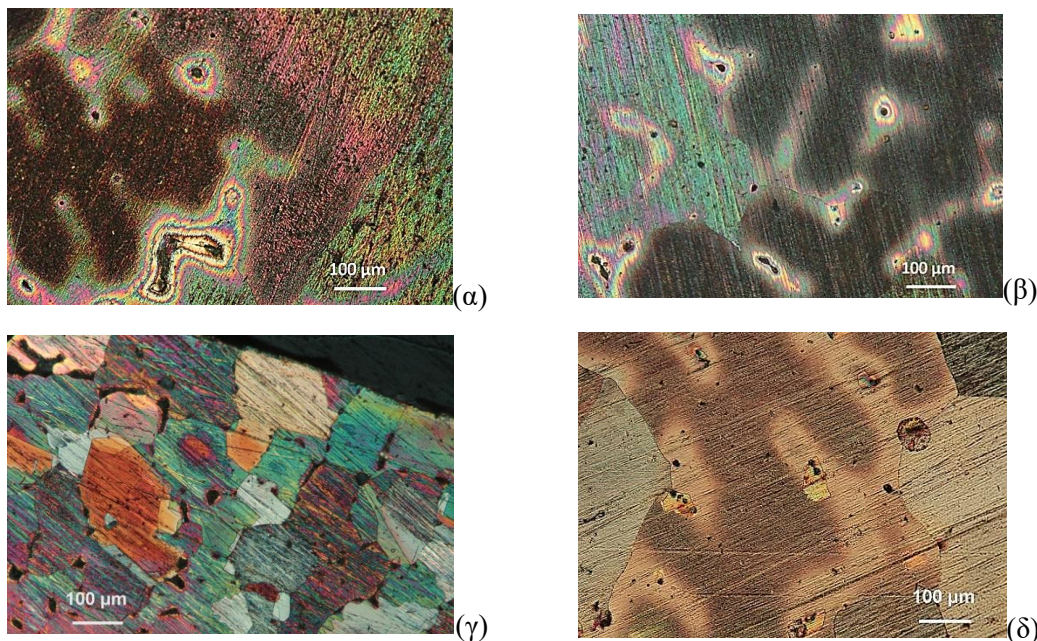
❖ Κράμα ZB

Η χημική προσβολή με το αντιδραστήριο Klemm II ανέδειξε πλήρως τη μικροδομή των κραμάτων στην ακατέργαστη μορφή τους μετά τη χύτευση. Η μακρο-φωτογραφική τεκμηρίωση της επιφάνειας ενός δοκιμίου ZB (Εικόνα 3) αποτυπώνει τις ζώνες του χυτού με μεγάλη λεπτομέρεια.

Κατά μήκος της ακτίνας του δοκιμίου παρατηρείται μία μεγάλη διαφοροποίηση τόσο στο μέγεθος όσο και στο σχήμα των κόκκων. Στην περιφέρεια εντοπίζονται επιμήκεις, μικρότερου μεγέθους κόκκοι που σχηματίστηκαν κατά την ταχεία στερεοποίηση του τήγματος που είναι σε επαφή με το καλούπι. Η ζώνη αυτή αντιστοιχεί στην επιδερμίδα του χυτού. Σε επόμενο σχηματίστηκαν μεγάλοι και πεπλατυσμένοι κόκκοι με ακτινική ανάπτυξη (βασαλική ζώνη) και τέλος στο κέντρο του χυτού σχηματίστηκαν περισσότερο ομοιόμορφοι ισοαξονικοί κυρίως κόκκοι (κεντρική ζώνη). Εντός των κόκκων διακρίνονται καλά σχηματισμένοι και ευμεγέθεις δενδρίτες. Από τις φωτογραφίες αυτές, γίνεται αντιληπτό το πολύ μεγάλο μέγεθος των κόκκων, η μέγιστη διάσταση των οποίων προσεγγίζει τα 3.5mm, σε κάποιες περιπτώσεις.

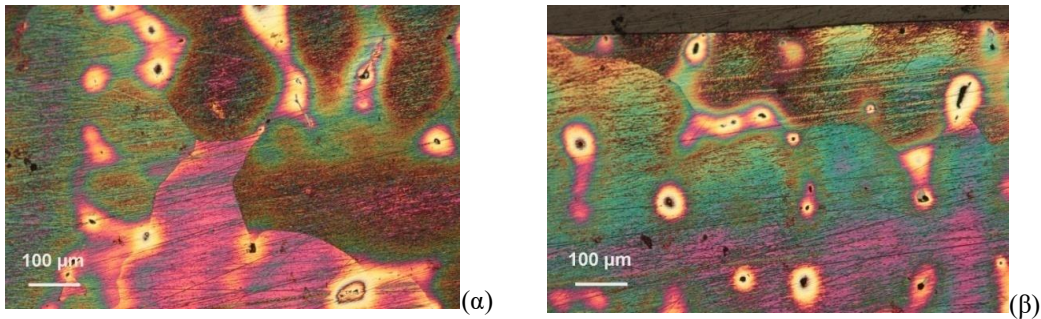


Εικόνα 3: Μακροφωτογραφική αποτύπωση της επιφάνειας δοκιμίου ZB μετά από χρωματική χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm II (6 min). Διακρίνονται: (α) όλη η επιφάνεια του δοκιμίου (β) τμήμα της ίδιας επιφάνειας όπου ξεχωρίζει υπό μεγέθυνση ο δενδριτικός διαφορισμός στο εσωτερικό των κόκκων. Οι διακεκομμένες γραμμές οριοθετούν τις διακριτές ζώνες στερεοποίησης του χυτού (όπου S: επιδερμίδα, B: βασαλική ζώνη και E: ζώνη ισοαξονικών κόκκων).



Εικόνα 4: Μεταλλογραφικές παρατηρήσεις με OM (x100 με χρήση πολωμένου φωτός) από την επιφάνεια δοκιμίων του χυτού κράματος ZB από χρωματική χημική προσβολή με αντιδραστήρια Klemm (α) από το κέντρο του δοκιμίου -6 min σε Klemm II (β) ομοίως, (γ) από την περιφέρεια του δοκιμίου (επιδερμίδα) -5 min Klemm III και (δ) από το κέντρο του δοκιμίου -7 min Klemm III + 1 min Klemm II.

Η μεταλλογραφική εξέταση με ΟΜ των προσβεβλημένων επιφανειών και των τομών των δοκιμίων ΖΒ παρουσιάζεται στις Εικόνες 4 και 5. Σε όλες τις φωτογραφίες είναι ευδιάκριτα τα περατωτικά όρια των κόκκων. Η διαδενδριτικές περιοχές προσβάλλονται λιγότερα έντονα ή και καθόλου. Στο εσωτερικό τους ξεχωρίζει η φάση του μολύβδου. Γενικώς, δεν παρατηρήθηκαν έντονες βαθμίδες συγκέντρωσης (coring) στους α -δενδρίτες.

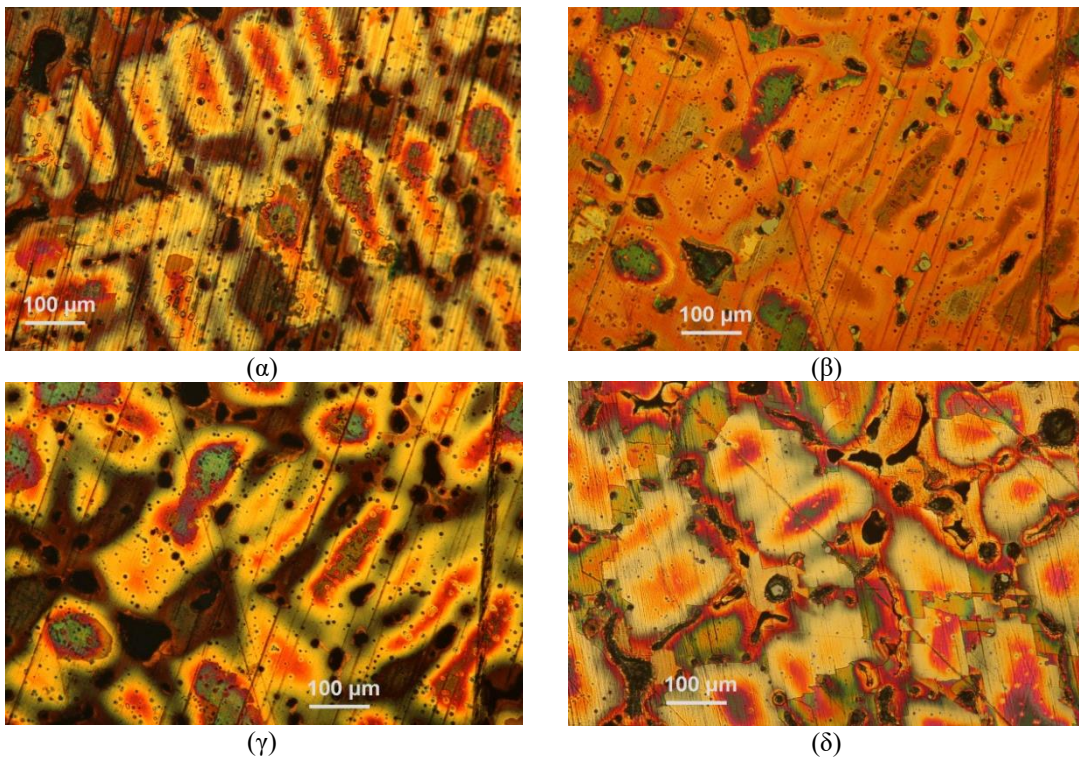


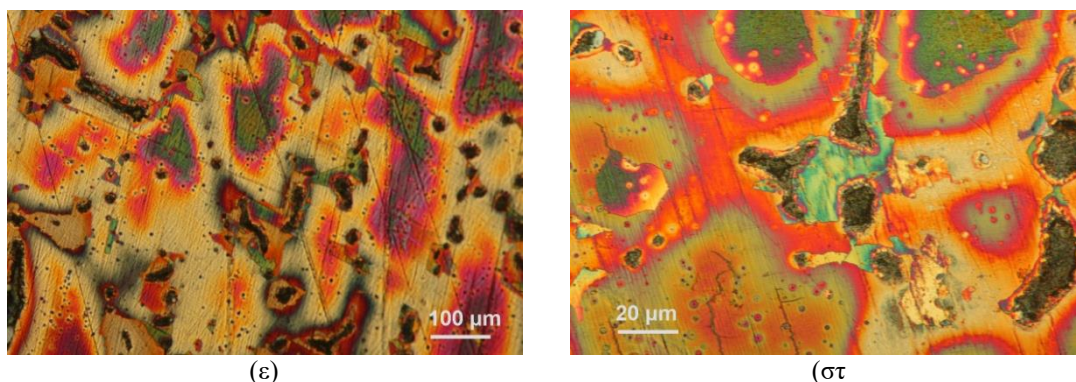
Εικόνα 5: Μεταλλογραφικές παρατηρήσεις από την τομή δοκιμίων του χυτού κράματος ΖΒ από χρωματική χημική προσβολή με αντιδραστήρι Klemm II (3 min) – Μεγέθυνση x100.

❖ Κράμα LB

Στην περίπτωση του μολυβδούχου μπρούντζου LB (Εικ. 6), η χρωματική προσβολή με Klemm II αναδεικνύει πολύ καλά τις έντονες βαθμίδες συγκέντρωσης Sn (coring) στο σώμα των α -δενδριτών, με αποχρώσεις που κυμαίνονται από πορτοκαλί έως κίτρινο. Τα εμπλουτισμένα σε χαλκό κέντρα των δενδριτικών κορμών και βραχιόνων διακρίνονται με σκούρο πορτοκαλί χρώμα. Οι διαδενδριτικές περιοχές είναι ακόμη περισσότερο εμπλουτισμένες σε Sn και παραμένουν απρόσβλητες (σε πολωμένο φως εμφανίζονται σκοτεινές).

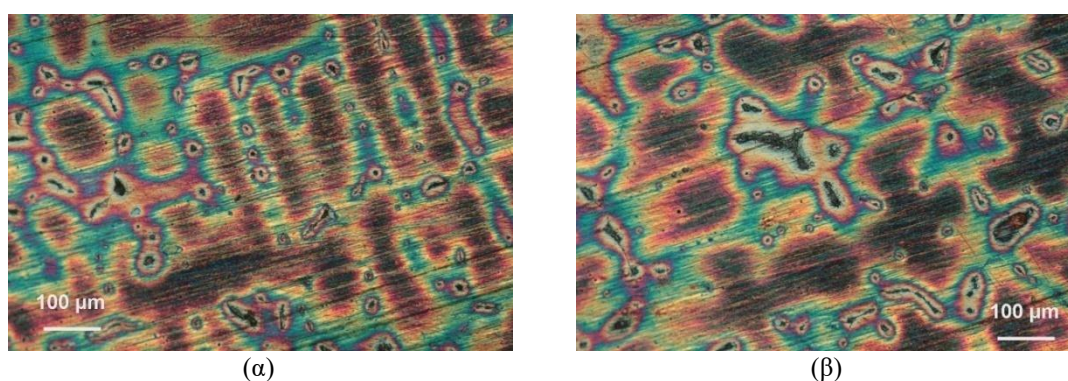
Ο μολύβδος, κατά τα γνωστά, παραμένει αδιάλυτος στο στερεό διάλυμα και διακρίνεται υπό τη μορφή μαύρων σφαιριδίων ή νησίδων που συγκεντρώνονται κατά κύριο λόγο στις διαδενδριτικές περιοχές και συνηθέστερα κατά μήκος των περατωτικών ορίων των κόκκων. Με πράσινο χρώμα ξεχωρίζουν φιλμ θειούχων ενώσεων μεγαλύτερου πάχους που έχουν εναποτεθεί στις πιο ανοδικές περιοχές κατά την αντίδραση με το κράμα.





Εικόνα 6: Μεταλλογραφικές παρατηρήσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου LB κατόπιν προσβολής με αντιδραστήριο Klemm II για 6 min από: (α) το άκρο του δοκιμίου (x100 σε πολωμένο φως), (β) τη βασαλτική ζώνη ($x = r/2$) (x100 σε φωτεινό πεδίο), (γ) η ίδια περιοχή (x100 σε πολωμένο φως), (δ) στο κέντρο του δοκιμίου (x100 σε πολωμένο φως), (στ) λεπτομέρεια από την μη αναμίξιμη φάση του μολύβδου (x500 σε πολωμένο φως).

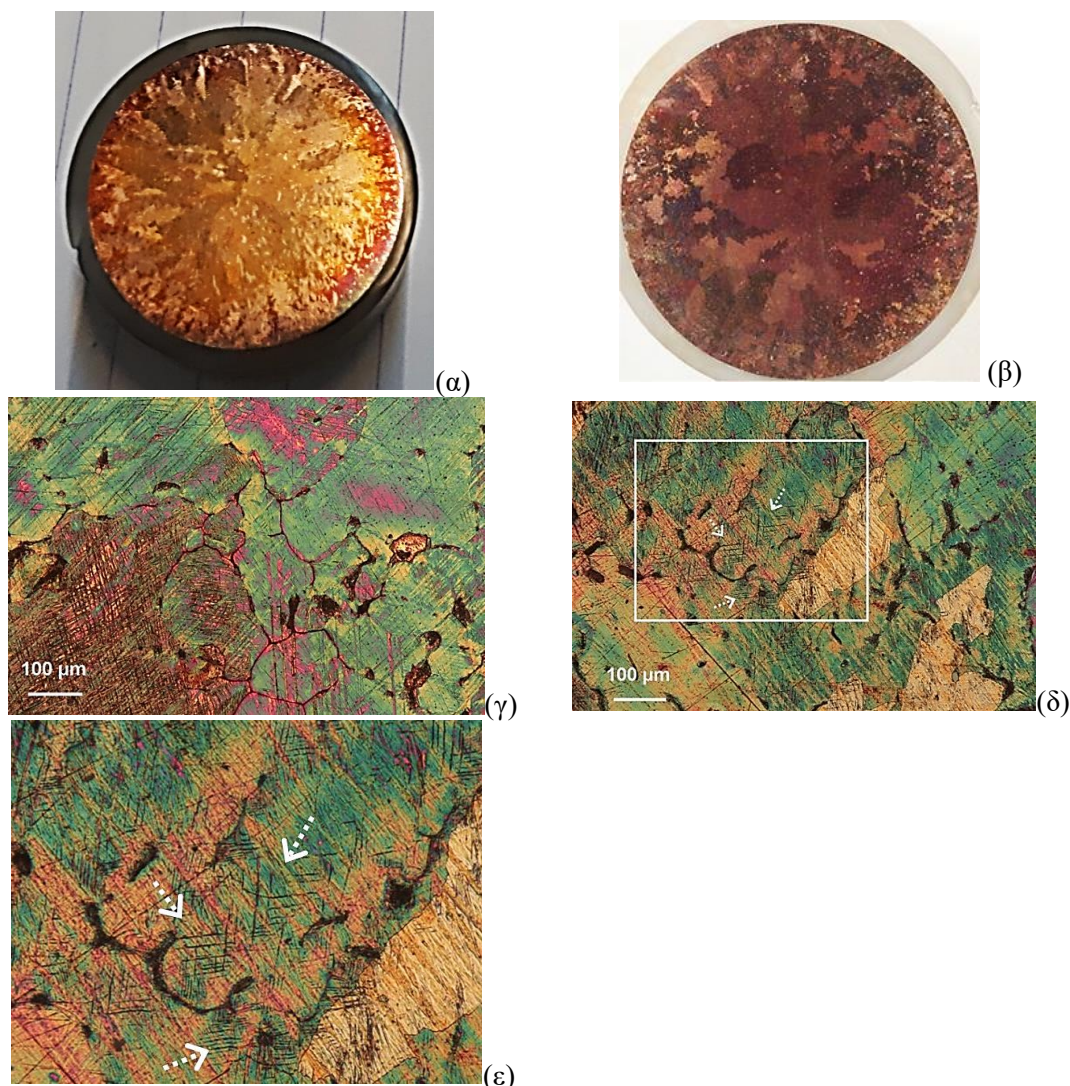
Επίσης, παρατηρώντας συγκριτικά το σχήμα και το πάχος των κλάδων στους α -δενδρίτες κατά μήκος μίας ακτίνας - από την επιδερμίδα του χυτού προς το κέντρο - διαπιστώνουμε αύξηση των διαστάσεων και πιο στρογγυλεμένους ακανόνιστους κλάδους. Αντίστοιχα είναι τα ευρήματα και από την εξέταση της τομής των δοκιμίων (Εικόνα 7).



Εικόνα 7: Μεταλλογραφικές παρατηρήσεις από την τομή δοκιμίων του χυτού κράματος LB. Χρωματική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm II (3 min).

Όπως προκύπτει από την μεταλλογραφική εξέταση της επιφάνειας και της τομής δοκιμίων του κράματος LB (Εικ. 6 και 7), τα σφαιρίδια μολύβδου που βρίσκονται διάσπαρτα στη μάζα του κράματος παραμένουν απρόσβλητα και είναι ορατά ως γκριζες-μαύρες νησίδες.

Στην Εικόνα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσβολής με αντιδραστήριο Klemm III. Σημειώνεται ότι απαιτήθηκαν μεγαλύτεροι χρόνοι προσβολής συγκριτικά με τον επίσης τριμερή μπρούντζο TB. Από τις μακροφωτογραφίες της επιφάνειας σε δύο χρόνους εμβάπτισης, διαγράφεται ξεκάθαρα το σχήμα και η κατανομή των κόκκων σε όλες τις ζώνες του χυτού, αλλά σε αντίθεση με τον ορείχαλκο ZB, δεν διακρίνεται ο δένδριτικός διαφορισμός. Στις Εικόνες 8(γ)-(ε), εντοπίζονται ελαττώματα που έχουν σχέση με τη συρρίκνωση. Στην περίπτωση του LB, αυτά είναι κυρίως ταινίες ολίσθησης που φανερώνουν συστολικές τάσεις κοντά στα περατωτικά όρια. Πάντως, ο μολυβδούχος μπρούντζος παρουσιάζει πολύ μικρότερο αριθμό διακενώσεων σε σχέση με τα κράματα TB και ZB.



Εικόνα 8: Μακροφωτογραφική αποτύπωση της επιφάνειας δοκιμίου LB: (α) μετά από χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm III για 5 min, (β) μετά από χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm III για 5+3 min. Φωτογραφίες OM της επιφάνειας μετά προσβολή με αντιδραστήριο Klemm III για 5 +3 min (γ), (δ) στα άκρα του δείγματος(x100) και (στ) λεπτομέρεια της φωτογραφίας (δ), όπου διακρίνονται ταινίες ολίσθησης εξαιτίας εσωτερικών τάσεων κατά τη συρρίκνωση.

4.4.3 Μικροσκληρότητα κατά Vickers

Προκειμένου να εξεταστεί η ισοτροπία των χυτών ράβδων σε δύο διαστάσεις, τα δεδομένα μικροσκληρότητας από τις τομές των κραμάτων αναφοράς αντιπαραβάλλονται με τις σειρές μετρήσεων στις επιφάνειες των συγκεκριμένων κραμάτων από τη διδακτορική διατριβή της Κ. Σαμαρά [2].

Ο Γ. Βαρουφάκης, στη διατριβή του (1965), εξέτασε τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά του αρχαίου μπρούντζινου αγάλματος του Απόλλωνα που είχε ανασκαφεί στον Πειραιά. Η μικροδομή του χυτού κράματος Cu-Sn (στερεό διάλυμα φάσης α με νησίδες ευθηκτοειδούς διαλύματος ($\alpha+\delta$) και ορισμένα ειδικά χαρακτηριστικά όπως η δενδριτική δομή, ο μικροδιαφορισμός Sn (coring), και οι μικροδιακενώσεις είναι απολύτως ενδεικτικές των συνθηκών χύτευσης και στερεοποίησης στα αρχαία χαλκουργεία, ειδικά κατά την κατασκευή αγαλμάτων μεγάλων διαστάσεων. Η μικροσκληρότητα της φάσης α μετρήθηκε 30-31 kg/mm² και της φάσης δ 80-85 kg/mm² [12]. Από τη μετατροπή των τιμών αυτών προκύπτει ότι αντιστοιχούν σε 90-93 HV και 247-264 HV.

Πίνακας 5: Δειγματοληπτικές μετρήσεις μικροσκληρότητας κατά Vickers (HV) στις τομές των τριών κραμάτων αναφοράς και σύγκριση με προϋπάρχουσες μετρήσεις για τα ίδια και τιμές σύγχρονων βιομηχανικών μετάλλων.

Είδος μεταλλικού δοκιμίου	Μικροσκληρότητα κατά Vickers (HV)	
<i>Κυλινδρικά δοκίμια (αρχαιομεταλλουργικά χυτά)</i>	Μέση Τιμή - α-φάση (Τομές)	Τιμές Αναφοράς [2] (Επιφάνειες)
TB	95.1 ± 1.9	98.9 ± 5.1
ZB	81.7 ± 8.9	82.4 ± 4.4
LB	64.8 ± 6.7	68.9 ± 7.8
<i>Ελάσματα (βιομηχανικά)</i>	Μέση Τιμή (Επιφάνειες)	
Καθαρός ηλεκτρολυτικός Cu	65.5 ± 6.9	
Ορείχαλκος (Cu70Zn30)	87.9 ± 0.1	
Καθαρός Zn	54.7 ± 6.1	
<i>Κυλινδρικά δοκίμια (βιομηχανικά χυτά)</i>	Μέση Τιμή (Τομές)	
Sn	7.5 ± 0.2	

Σύμφωνα με την πειραματική μελέτη του Dungworth [7] μία ενδεικτική τιμή μικροσκληρότητας για ένα χυτό διμερές κράμα Cu-2.2Sn (στην αρχική κατάσταση μετά τη στερεοποίηση, χωρίς οποιαδήποτε μηχανική ή θερμική κατεργασία) είναι 58.8 ± 1.7 HV.

Ο Valério επίσης αναφέρει ως μέση μικροσκληρότητα ενός ακατέργαστου χυτού (as cast) κράματος Cu-Sn με περιεκτικότητα Sn 8.2% κ.β.τα 80 HV [13].

Ορισμένα αντιπροσωπευτικά αντικείμενα από κράματα χαλκού που χρονολογούνται από την Εποχή του Σιδήρου - προερχόμενα από ένα σύνολο αρχαιομεταλλουργικών ευρημάτων που βρέθηκαν κατά τη διάρκεια ανασκαφής το 1988 στην τοποθεσία Η μέση μικροσκληρότητα ακατέργαστων χυτών κραμάτων Cu-Sn εποχής του Σιδήρου (Hasanlu, Ιράν) - με $7.7 \leq \text{Sn} \leq 9.1\%$ κ.β.- προσδιορίστηκε μεταξύ 80 και 87 HV [14]. Από τη σύγκριση με τα δεδομένα των Valério [13] και Fleming [14] αλλά και αυτά του Βαρουφάκη [12], προκύπτει ότι ο μπρούντζος TB (7.5% κ.β. Sn) παρουσιάζει μεγαλύτερη μικροσκληρότητα σε σχέση με τα προϊστορικά κράματα παραπλήσιας σύστασης αλλά και ελαφρώς μεγαλύτερη μικροσκληρότητα από την α-φάση χυτού αρχαϊκού μπρούντζου υψηλότερης περιεκτικότητας σε Sn (περί το 10%).

4.4.4 Βαρυτικός μακροδιαφορισμός & αποκλίσεις από την ονομαστική σύσταση - Η περίπτωση του τετραμερούς ορείχαλκου ZB

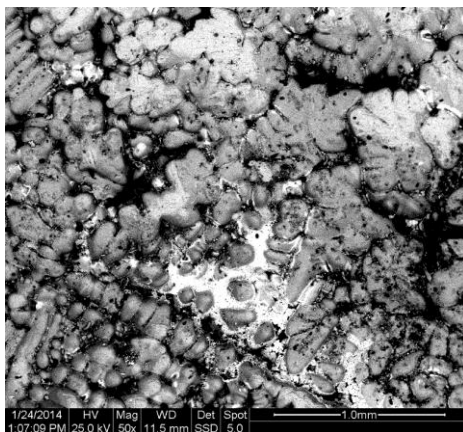
Από τις δειγματοληπτικές μετρήσεις που έγιναν με φθορισμό ακτίνων X σε 5 διαφορετικά δοκίμια του κράματος ZB που επιλέχθηκαν τυχαία (Πίνακας 4), παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα κασσιτέρου (Sn) και μολύβδου (Pb) από την ονομαστική σύσταση. Αντιθέτως, τα δύο βασικά κραματικά στοιχεία Cu και Zn παρουσιάζουν πολύ μικρές τυπικές αποκλίσεις από την ονομαστική σύσταση, εντός των ορίων που έχουν ήδη προσδιοριστεί από συστηματικές μετρήσεις για το συγκεκριμένο κράμα [β]. Είναι γνωστό ότι στο στερεό διάλυμα της α-φάσης των κραμάτων Cu-Zn-Sn, τόσο τα άτομα Zn όσο και αυτά του Sn ενσωματώνονται ως άτομα αντικατάστασης στο κυβικό έδροκεντρωμένο (fcc) κρυσταλλικό πλέγμα

του χαλκού. Στην προκειμένη περίπτωση, φαίνεται πως τα άτομα ψευδαργύρου έχουν πολύ μεγαλύτερη συνάφεια και καλύτερη αναμιξιμότητα με τα άτομα Cu.

Πίνακας 6: Στοιχειακές χημικές αναλύσεις (% κ.β.) με XRF σε 5 διαφορετικά δοκίμια του κράματος ZB.

	ZB					
	XRF_ThermoARL			XRF_Bruker Tracer (φορητό)		Μέση Τιμή
Cu	81.3	81.5	80	84.1	84.0	82.2 ± 1.8 (2.2%)
Zn	14.0	14.5	14.4	14.5	14.3	14.3 ± 0.2 (14.0%)
Sn	4.3	3.6	5.1	1.0	0.5	2.9 ± 2.1 (72.4%)
Pb	0.4	0.4	0.5	0.4	1.2	0.6 ± 0.4 (66.7%)

Για να διαπιστωθεί η επίδραση του βαρυντικού μακροδιαφορισμού στην πραγματική σύσταση, εξετάστηκε δοκίμιο που είχε κοπεί από τη βάση χυτής ράβδου του συγκεκριμένου κράματος και η κάτω επιφάνειά του ήταν σε επαφή με το καλούπι γραφίτη. Η Εικ. 2 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης απεικονίζει τη μορφολογία της εν λόγω επιφάνειας. Διακρίνεται η τρισδιάστατη δενδριτική ανάπτυξη και μία λευκή περιοχή που αντιστοιχεί σε τοπική συγκέντρωση Pb εξαιτίας του κατακόρυφου βαρυντικού διαχωρισμού, που προκαλεί τη μεγαλύτερη συσσώρευση της μη αναμιξιμής φάσης Pb στο κατώτερο τμήμα της χυτής ράβδου.



Εικόνα 9: Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM από από τον πυθμένα χυτής ράβδου του κράματος αναφοράς ZB.

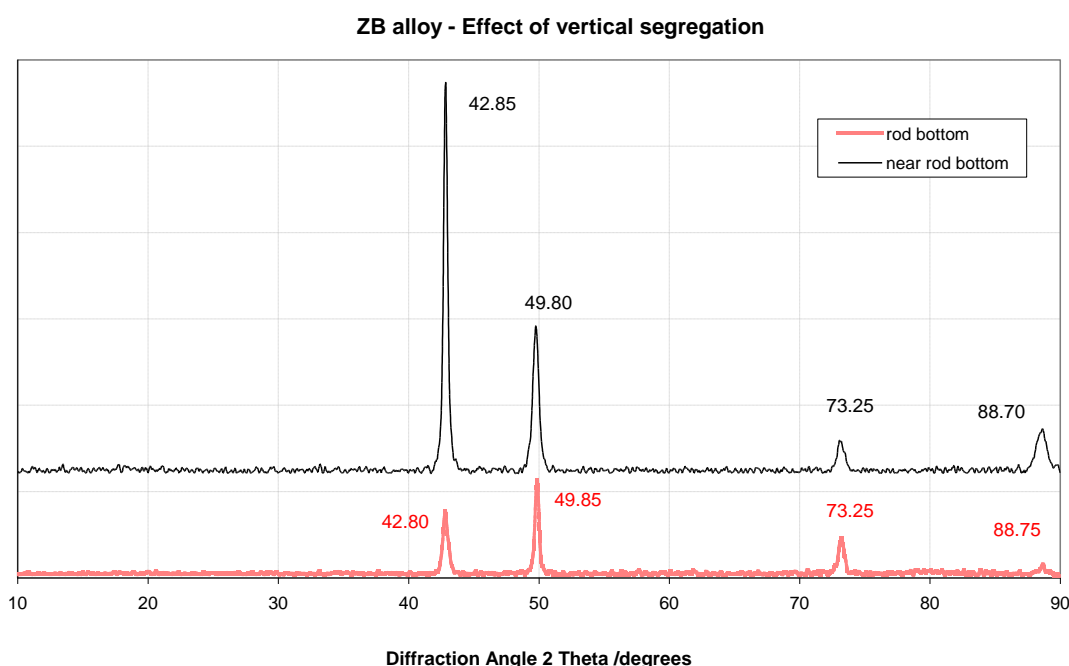
Οι στοιχειακές αναλύσεις στις δύο πλευρές του συγκεκριμένου δοκιμίου (Πίνακας 7) επιβεβαιώνουν ότι τα κραματικά στοιχεία Cu, Zn, Sn είναι εντός των διαστημάτων της πραγματικής χημικής σύστασης που προσδιορίστηκαν. Στην περίπτωση του κασσιτέρου παρατηρείται ελαφρώς μεγαλύτερη ποσοστιαία τυπική απόκλιση (της τάξης του 16.7%) συγκριτικά με τον ψευδάργυρο (ποσοστιαία τυπική απόκλιση 12.2%) στην κατώτερη ζώνη του πλινθώματος.

Πίνακας 7: Στοιχειακές χημικές αναλύσεις EDS (% κ.β.) σε δοκίμιο του κράματος ZB που αντιστοιχεί στον πυθμένα της χυτής ράβδου.

Στοιχείο	x50 fullframe				Μέση Τιμή	%Μεταβολή (ως προς ονομαστική σύσταση)
	1	2	3	4		
CuK	81.8	81.5	82.6	81.1	81.7 ± 0.6 (0.7%)	-1.0%
ZnK	14.4	12.5	11.0	14.4	13.1 ± 1.6 (12.2%)	-6.4%
SnL	2.8	2.4	3.3	3.4	3.0 ± 0.5 (16.7%)	0%
PbM	1.0	3.5	3.1	1.1	2.2 ± 1.3 (59.1%)	+340.0%

Η μέση περιεκτικότητα Sn του δοκιμίου δεν αποκλίνει καθόλου από την ονομαστική σύσταση, σε αντίθεση με τον Zn που παρουσιάζει απόκλιση -6.4%. Το κυρίαρχο χαρακτηριστικό είναι η αύξηση της μέσης συγκέντρωσης Pb κατά 340% σε σχέση με την ονομαστική σύσταση του κράματος στο κατώτερο τμήμα της χυτής ράβδου, γεγονός που οφείλεται στο βαρυντικό διαχωρισμό του. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα εξαιτίας της διαφοράς ειδικού βάρους του μετάλλου στην υγρή και τη στερεή κατάσταση [15]. Ο μόλυβδος στο σημείο τήξης του έχει ειδικό βάρος $\rho_{ΥΓΡΟ(σ.τ.)} = 10.66 \text{ g/cm}^3$ και σε στερεή κατάσταση $\rho_{ΣΤΕΡΕΟ} = 11.34 \text{ g/cm}^3$). Πρακτικά, αυτό συνεπάγεται ότι τα δοκίμια ZB έχουν περιεκτικότητα Pb ανάλογη με το ύψος της ράβδου απ' όπου έχουν κοπεί, με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση να εντοπίζεται στη βάση αυτής.

Παρ' όλο που δεν υπήρχαν διαθέσιμα δοκίμια από τη βάση των ράβδων των κραμάτων αναφοράς TB και LB για να προσδιοριστούν ποσοτικά και κατ' αντιστοιχία οι αποκλίσεις από τις ονομαστικές συστάσεις, θεωρείται αναμενόμενο ότι το φαινόμενο του βαρυντικού διαχωρισμού θα είναι πολύ περισσότερο έκδηλο στην περίπτωση του μολυβδούχου μπρούντζου με περιεκτικότητα 8% κ.β.



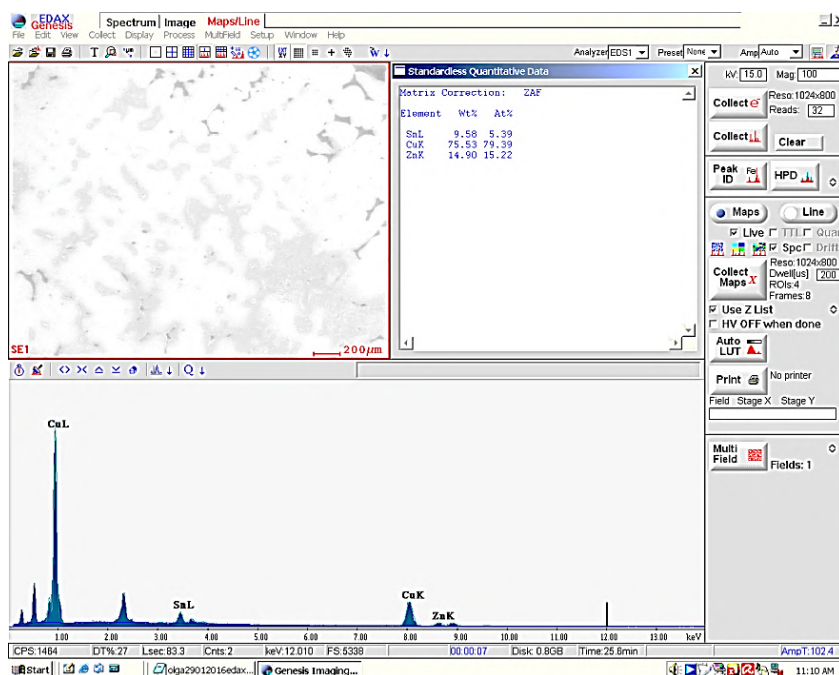
Εικόνα 4: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) από δοκίμια του κράματος ZB που έχουν κοπεί από δύο διαφορετικά ύψη της χυτής ράβδου. Παρουσιάζονται οι διαφοροποιήσεις στις κρυσταλλικές φάσεις του στερεού διαλύματος Cu-Zn-Sn-Pb λόγω διαχωρισμού που εντοπίζονται πολύ κοντά στον πυθμένα του καλουπιού και στη μεταλλική επιφάνεια σε επαφή με το καλούπι (σε σύγκριση με το φάσμα ZB της Εικ.3).

Από τις διαφορές στις αναλογίες έντασης μεταξύ των δύο ισχυρότερων κορυφών φαίνεται ότι σε επαφή τοιχώματα του καλουπιού ευνοείται η ανάπτυξη κρυστάλλων με διαφορετικό κύριο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Κατά τα λοιπά, το φάσμα του δοκιμίου που έχει κοπεί από λίγο υψηλότερο επίπεδο της ράβδου δεν παρουσιάζει τέτοιου είδους αποκλίσεις σε σχέση με το φάσμα ZB του Γραφήματος 1. Οι ελαφρές μετατοπίσεις της θέσης των κορυφών στον οριζόντιο άξονα μεταξύ διαφορετικών δοκιμίων πιθανολογείται ότι σχετίζονται με το ποσοστό ατόμων αντικατάστασης του Zn σε διάφορες διευθύνσεις της α φάσης.

4.4.5 Ακτινικός μακροδιαφορισμός, δενδριτικός μικροδιαφορισμός - & αποκλίσεις από την ονομαστική σύσταση - Κράματα ZB & LB

Επιλέχθηκαν δύο εκ των τριών κραμάτων – ο τετραμερής ορείχαλκος και ο μολυβδούχος μπρούντζος – για να μελετηθεί η επίδραση του ακτινικού μακρο-διαφορισμού στην τοπική διαμόρφωση της χημικής σύστασης στο χυτό, με βάση τις ζώνες στερεοποίησης που αναγνωρίστηκαν μεταλλογραφικά στην §4.4.2.

Οι χημικά προσβεβλημένες επιφάνειες των κραμάτων ZB και LB υποβλήθηκαν σε στοιχειακή χαρτογράφηση με EDS. Στις Εικόνες 14 και 15, παρουσιάζονται στιγμιότυπα από το λογισμικό επεξεργασίας κατά τη διάρκεια συλλογής των φασμάτων από το κέντρο των δειγμάτων ZB και LB αντιστοίχως..



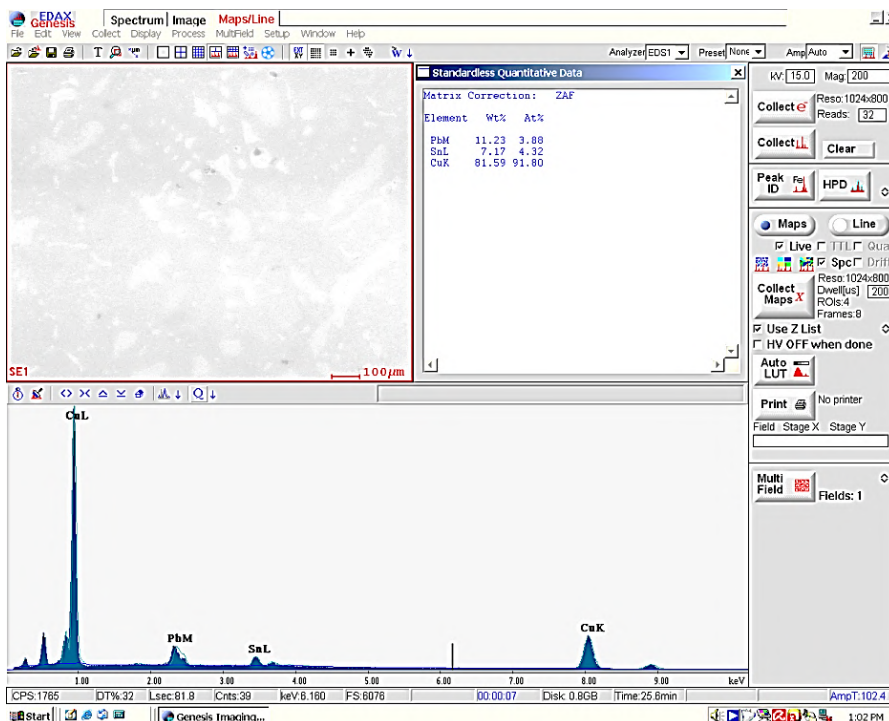
Εικόνα 10: Στοιχειακή χαρτογράφηση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) στο κέντρο της επιφάνειας δοκιμίου ZB.

Πίνακας 8: Ενδεικτικές % κ.β. συγκεντρώσεις στο κέντρο των χυτών δοκιμίων (χαρτογράφηση EDS) – Επίδραση του μακρο-διαφορισμού στη χημική σύσταση.

Στοιχείο	ZB_ κέντρο (x50)	ZB ονομαστική σύσταση	LB_ κέντρο (x100)	LB ονομαστική σύσταση
CuK	75.5	82.5	81.6	88.0
ZnK	14.9	14.0	-	-
SnL	9.6	3.0	7.2	4.0
PbM	-	0.5	11.2	8.0
Sn/Cu	0.127	0.036	0.088	0.046
Pb/Cu	-	0.006	0.137	0.091
Zn/Cu	0.197	0.170	-	-
Sn/ Zn	0.644	0.214	-	-
Pb/Sn	-	0.167	1.56	2.00

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της χαρτογράφησης EDS, και στα δύο κράματα οι αναλογίες κραματικών στοιχείων παρουσιάζουν αξιοσημείωτες αποκλίσεις.

Η κεντρική ζώνη του χυτού ZB παρουσιάζει έως και τρεις φορές υψηλότερη περιεκτικότητα Sn, καθώς και εμπλουτισμό σε Zn, αν και σε μικρότερο βαθμό (Πίνακας 8). Η κεντρική ζώνη του χυτού LB είναι εμπλουτισμένη σε Sn και Pb σε σχέση με την ονομαστική σύσταση. Παρ' όλα αυτά ο λόγος συγκεντρώσεων Pb/Sn παρουσιάζει μείωση στο κέντρο του χυτού. Αυτό δείχνει πως ο εμπλουτισμός σε Sn είναι μεγαλύτερος από του Pb (Πίνακας 8).



Εικόνα 11: Στοιχειακή χαρτογράφηση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) στο κέντρο της επιφάνειας δοκιμίου LB.

Οι διαφοροποιήσεις της μικροδομής των δύο κραμάτων εξαιτίας του μακροδιαφορισμού κατά μήκος μίας ακτίνας είναι εμφανείς στις απεικονίσεις SEM (Εικ. 12 και 13).

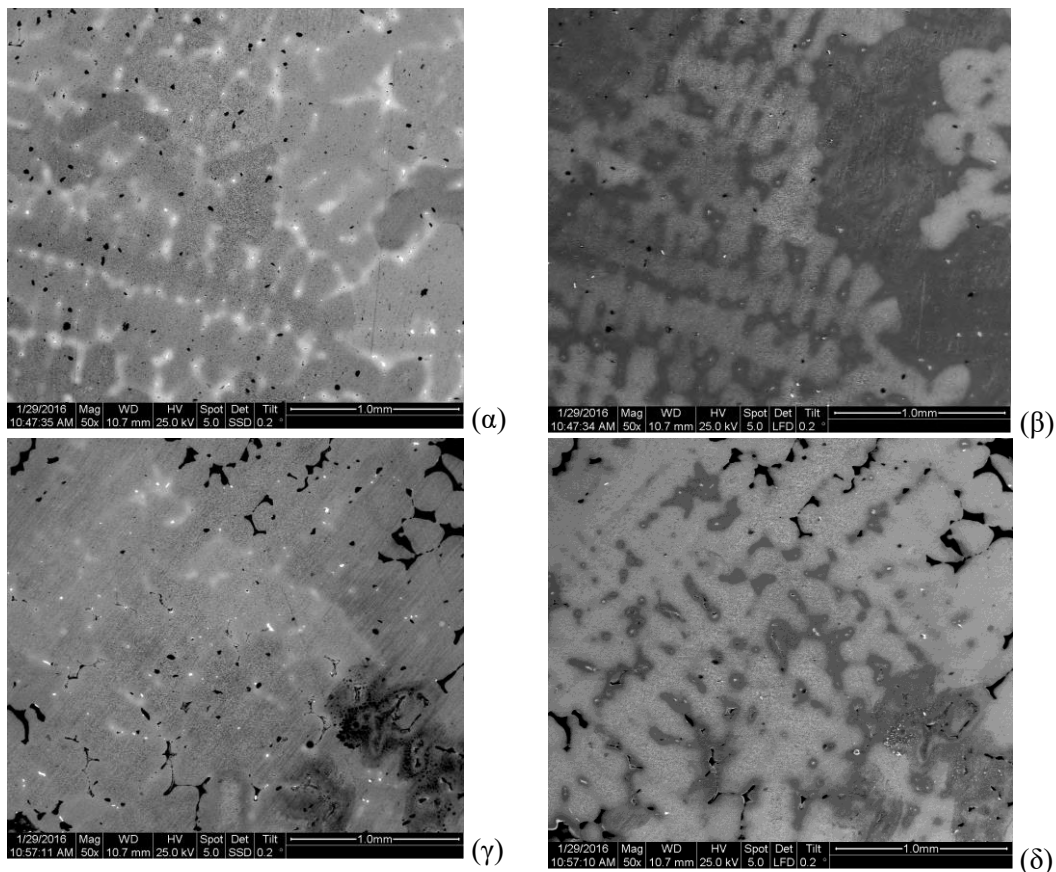
Εστιάζοντας σε τοπικά μεταλλουργικά μοτίβα του δενδριτικού διαφορισμού εντός της βασαλτικής και της κεντρικής ζώνης στερεοποίησης (Εικόνες 12 και 13), σε συνδυασμό με σημειακές στοιχειακές αναλύσεις μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα για τις συστασιακές διακυμάνσεις στη μικροκλίμακα.

Από τις απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της επιφάνειας του δοκιμίου ZB (Εικ. 12(α) και 12(γ)) διακρίνονται:

- ο δενδριτικός διαφορισμός και οι βαθμίδες συγκέντρωσης Sn -με σκούρο γκρι οι εμπλουτισμένες σε Cu περιοχές και σε αποχρώσεις από ανοιχτό γκρι έως υπόλευκο
- μικρά σφαιρίδια μολύβδου σε ομοιόμορφη υπό μορφή άσπρων στιγμάτων
- το πορώδες και οι διακενώσεις με μαύρο χρώμα

Ο μικροδιαφορισμός του Sn στα όρια των δενδριτών είναι πιο έντονος στη βασαλτική ζώνη, ενώ η α-φάση κεντρική ζώνη χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ομοιογένεια.

Από τις απεικονίσεις δευτερογενών ηλεκτρονίων (Εικ. 12(δ) και 12(δ)) αποτυπώνεται το ανάγλυφο (texture) των χημικά προσβεβλημένων επιφανειών. Οι επιλεκτικά προσβεβλημένοι α- δενδρίτες διακρίνονται με λευκό χρώμα λόγω των προϊόντων διάβρωσης που έχουν αναπτυχθεί επί αυτών



Εικόνα 12: Απεικονίσεις SEM (x50) του δοκιμίου ZB: (α) της βασαλτικής ζώνης ($x=r/2$) από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, (β) ($x=r/2$) από δευτερογενή ηλεκτρόνια, (γ) στο κέντρο του δοκιμίου ($x=0$) από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και (δ) ($x=0$) από δευτερογενή ηλεκτρόνια, μετά από χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm II.

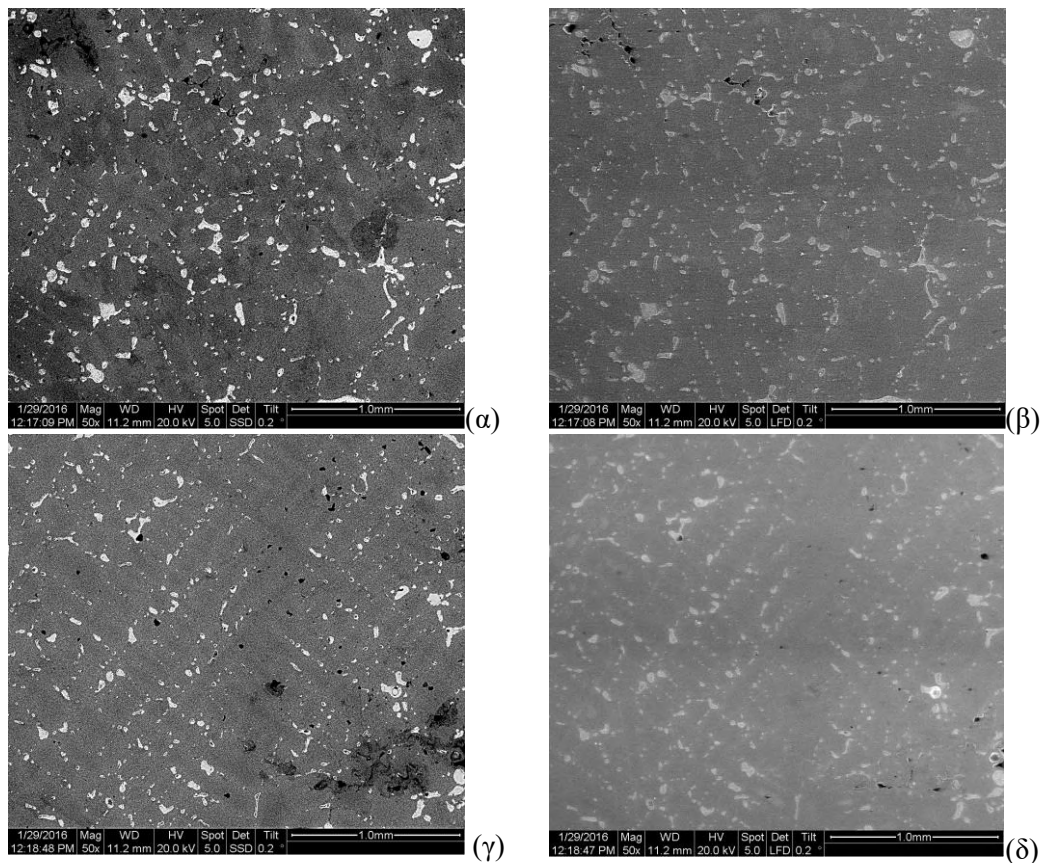
Από τις απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της επιφάνειας του δοκιμίου LB (Εικ. 13(α) και 13(γ)) διακρίνονται:

- ο δενδριτικός διαφορισμός, σε αποχρώσεις του γκριζου
- η φάση του μολύβδου με λευκό χρώμα σε διασπορά εντός των διαδενδριτικών περιοχών και κατά μήκος των περατωτικών ορίων των κόκκων
- Το πορώδες και οι διακενώσεις με μαύρο χρώμα

Η α-φάση παρουσιάζει μεγαλύτερη συστασιακή ομοιογένεια στην κεντρική ζώνη. Αντίστοιχα, η διασπορά της φάσης του μολύβδου είναι επίσης πιο ομοιόμορφη.

Το τριμερές κράμα LB επιλέχθηκε προκειμένου να καταδειχτεί η επίδραση του μικροδιαφορισμού στη διαμόρφωση της σύστασης στο εσωτερικό των κόκκων. Στον Πίνακα 9 δίνονται σημειακές αναλύσεις της α φάσης, σε διακριτές περιοχές της μικροδομής που σχολιάστηκε παραπάνω (Εικόνα 13).

Με βάση τις κραματικές αναλογίες της ονομαστικής σύστασης του κράματος LB ο λόγος μαζών Sn/Cu είναι 0.046. Όπως φαίνεται από τη χαρτογράφηση της σύστασης σε διακριτές περιοχές της επιφάνειας ενός δοκιμίου, το στερεό διάλυμα εμπλουτίζεται σε κασσίτερο όσο μειώνεται η ακτινική απόσταση από το κέντρο του δίσκου. Σε μία απόσταση περίπου $r/2$ η μέση τιμή Sn/Cu είναι 0.067, ενώ στο κέντρο η αντίστοιχη τιμή κυμαίνεται περί το 0.090. Η τάση αυτή οφείλεται στο φαινόμενο του μακρο-διαφορισμού. Εξετάζοντας τις τιμές του λόγου αυτού στο δενδριτικό δίκτυο και στις διαδενδριτικές περιοχές για απόσταση $x= r/2$ και $x= 0$ προκύπτει ότι και στις δύο ζώνες οι διαδενδριτικές περιοχές είναι εμπλουτισμένες σε Sn συγκριτικά με τους δενδρίτες, εξαιτίας του μικρο-διαφορισμού.



Εικόνα 13. Απεικονίσεις SEM (x50) του δοκιμίου LB (α) της βασαλτικής ζώνης στην περιφέρεια ($x=r/2$) από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, (β) ($x=r/2$) από δευτερογενή ηλεκτρόνια, (γ) στο κέντρο του δοκιμίου ($x=0$) από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και (δ) ($x=0$) από δευτερογενή ηλεκτρόνια, μετά από χημική προσβολή με αντιδραστήριο Klemm II.

Πίνακας 9: % κ.β. συγκεντρώσεις από σημειακές αναλύσεις EDS δενδριτών και διαδενδριτικών περιοχών στο κέντρο του δοκιμίου LB – Επίδραση του μικρο-διαφορισμού στη χημική σύσταση.

Στοιχείο	Επιφάνεια δοκιμίου LB ($x=r/2$)		Επιφάνεια δοκιμίου LB (κέντρο, $x=0$)		
	α - Δενδρίτης (x400)	Διαδενδριτική περιοχή (x400)	α -Δενδρίτης (x800)	Διαδενδριτική περιοχή (x800)	Φάση Pb
PbM	0	0	0	0	50.3
SnL	5.5	7.0	7.5	9.0	6.5
CuK	94.5	93.0	92.5	91.0	43.2
Σύνολο	100	100	100	100	100
Sn/Cu	0.058	0.075	0.081	0.099	0.151
Μέση τιμή Sn/Cu	0.067		0.090		
Pb/Cu	-	-	-	-	1.164

Ωστόσο, εξαιτίας της χημικής ανομοιογένειας στη μακρο-κλίμακα παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση και στη δενδριτική δομή και σε διαδενδριτικά σημεία (βλέπε Πίνακα 9). Είναι φανερό ότι στο κυκλικό τμήμα από $x= r/2$ έως $x= 0$ ο λόγος Sn/Cu είναι σε υψηλότερα επίπεδα από την ονομαστική σύσταση του κράματος, ανεξαρτήτως φάσης. Ένας δενδρίτης στο κέντρο του δοκιμίου έχει παραπλήσια σύσταση με αυτή μιας διαδενδριτικής περιοχής που βρίσκεται στη βασαλτική ζώνη ($x= r/2$).

Το κράμα LB στην παρούσα μελέτη εμφανίζει μειωμένο ποσοστό μικροδιακενώσεων συγκριτικά με TB, γεγονός που επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό των Korojy et al. [8], πως η προσθήκη Pb μειώνει την συρρίκνωση

και στους τριμερείς μπρούντζους. Αντίστοιχα καλή συμφωνία υπάρχει και ως προς την τάση μικροδιαφορισμού του Sn. Με βάση τις μεταλλογραφικές παρατηρήσεις η α φάση του κράματος TB παρουσιάζει πιο έντονες βαθμίδες συγκέντρωσης Sn (coring) στο δίκτυο των δενδριτών σε σχέση με τριμερές LB.

4.5 Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε λεπτομερής μεταλλογραφικός χαρακτηρισμός των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς, που ανέδειξε την τοπογραφία, τις μικροδομές και τα ελαττώματα των δοκιμίων που σχετίζονται με τη διαδικασία χύτευσης. Επιπλέον, μέσω ενδεικτικών χημικών και κρυσταλλογραφικών αναλύσεων παρουσιάστηκαν όλα τα φαινόμενα που συντελούν στην ετερογένεια των ακατέργαστων χυτών, ώστε να γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο επιδρούν στην τοπική σύσταση και τη διαμόρφωση των ιδιοτήτων.

Τα πιο βασικά σημεία που προέκυψαν από αυτή τη διερεύνηση είναι τα εξής:

- Η μεταλλογραφική μελέτη των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς πιστοποιεί την ύπαρξη όλων τα τυπικών χαρακτηριστικών και ελαττωμάτων που συναντώνται στη μικροδομή των ακατέργαστων αρχαίων χυτών μπρούντζων.
- Σε όλα κυριαρχεί η α -φάση – η α -(Cu-Sn) στα κράματα TB και LB και η α -(Cu-Zn-Sn) στο κράμα ZB. Ο Pb εμφανίζεται ως ξεχωριστή, μη αναμίξιμη φάση υπό τη μορφή νησίδων ή σφαιριδίων. Στις διαδενδριτικές περιοχές του μπρούντζου TB (με περιεκτικότητα 7.5% κ.β. Sn), παρατηρήθηκε $\alpha+\delta$ ευτηκτοειδές μίγμα.
- Οι ζώνες στερεοποίησης και η μικροδομή του κράματος ZB αναδείχτηκαν ευκρινέστερα με το αντιδραστήριο Klemm II. Στον τετραμερή ορείχαλκο δεν παρατηρήθηκαν βαθμίδες συγκέντρωσης (coring) στη μάζα των δενδριτών, παρά μόνο στις διαδενδριτικές περιοχές.
- Το αντιδραστήριο Klemm III, σε μικρούς χρόνους εφαρμογής, έδωσε πολύ καλύτερα αποτελέσματα για την μακροσκοπική χαρτογράφηση των τριμερών μπρούντζων – TB και LB – και για την αποτύπωση της κατανομής μεγέθους των κόκκων. Μετά από σύντομες επαναλήψεις της προσβολής, κατέστη δυνατός ο εντοπισμός διακενώσεων (hot tearing) και ταινιών ολίσθησης που οφείλονται στη συρρίκνωση κατά την ψύξη. Ωστόσο, το αντιδραστήριο Klemm II ενδείκνυται για την πιο ευκρινή αποτύπωση των βαθμίδων συγκέντρωσης Sn (coring) στο εσωτερικό των α -δενδριτών. Το $\alpha+\delta$ ευτηκτοειδές μίγμα προσβάλλεται εξίσου καλά και με τα δύο αντιδραστήρια. Στην περίπτωση του Klemm II, απαιτείται ελαφρώς μεγαλύτερος χρόνος εμβάπτισης.
- Και τα τρία κράματα χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλο μέγεθος κόκκων (της τάξης των λίγων χιλιοστών), γεγονός που πιστοποιεί τον πολύ αργό ρυθμό ψύξης των χυτών.
- Το εκτεταμένο πορώδες και τα εγκλείσματα FeS αποτελούν κοινά χαρακτηριστικά και των τριών κραμάτων.
- Τα κράματα TB και ZB εμφανίζουν πολλές διακενώσεις συρρίκνωσης, οι οποίες εντοπίζονται στο κέντρο των δοκιμίων. Ειδικά στην περίπτωση του ορείχαλκου ήταν ανιχνεύσιμες με SEM ή OM ακόμη και χωρίς χημική προσβολή. Ο μπρούντζος TB εμφανίζει μικρορωγμές, ορατές μόνο κατόπιν χημικής προσβολής. Το αυξημένο ποσοστό Pb στο κράμα LB μειώνει σημαντικά τις επιπτώσεις της συρρίκνωσης του στερεού διαλύματος (διακενώσεις και ρωγμές), αν και δε λείπουν οι ταινίες ολίσθησης κοντά στην περίμετρο των κόκκων.
- Από τις δειγματοληπτικές μετρήσεις μικροσκληρότητας κατά Vickers, δεν παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφορές στις μέσες τιμές μικροσκληρότητας της α φάσης των τριών κραμάτων που να πηγάζουν από την διεύθυνση των δοκιμίων. Οι μέσες τιμές μικροσκληρότητας των τομών (διεύθυνση παράλληλη με τα τοιχώματα του καλουπιού) είναι ελαφρώς μικρότερες από εκείνες των επιφανειών των δοκιμίων (διεύθυνση παράλληλη με τα τοιχώματα του καλουπιού). Ωστόσο, δεν

υπερβαίνουν τα διαστήματα εμπιστοσύνης που έχουν προσδιοριστεί. Οι συστολικές τάσεις παράλληλα με το ακτινικό μέτωπο στερεοποίησης θα μπορούσαν να συνδέονται με μικρή σκλήρυνση των κραμάτων σε αυτή τη διεύθυνση. Ωστόσο, θα απαιτούνταν πλήθος μετρήσεων σε έναν ικανοποιητικό αριθμό δοκιμίων για να επιβεβαιωθεί αυτός ο ισχυρισμός. Η ακτινική διαφοροποίηση της μικροσκληρότητας θεωρείται δεδομένη και εμπεριέχεται στις τυπικές αποκλίσεις και των δύο διευθύνσεων ανά κράμα.

- Τεκμηριώθηκε η ανομοιογένεια - ως προς τη σύσταση και τη μικροδομή - των ακατέργαστων χυτών κραμάτων τόσο στη μικροκλίμακα (δενδριτικός διαφορισμός με βαθμίδες συγκέντρωσης) όσο και μακροσκοπικά (μακροδιαφορισμός). Τα φαινόμενα μακροδιαφορισμού σε μία χυτή ράβδο εκδηλώνονται ακτινικά, αλλά και καθ' ύψος (βαρυτικός διαχωρισμός του μολύβδου). Ο μικροδιαφορισμός και ο ακτινικός μακροδιαφορισμός προκαλούν αποκλίσεις από την ονομαστική σύσταση εντός του ίδιου κόκκου και του ίδιου δοκιμίου, αντίστοιχα. Ο διαχωρισμός λόγω βαρύτητας προκαλεί συστασιακές αποκλίσεις μεταξύ δοκιμίων.
- Στην κεντρική ζώνη των χυτών, η α -φάση του στερεού διαλύματος είναι εμπλουτισμένη κυρίως σε Sn, ενώ αυξημένη είναι και η περιεκτικότητα σε Pb. Στην περίπτωση του ορείχαλκου, στην ίδια ζώνη, καταγράφεται επίσης και μικρή αύξηση της συγκέντρωσης Zn της α -φάσης. Οι διαδενδριτικές περιοχές όλων των κραμάτων είναι εμπλουτισμένες σε Sn και Pb.
- Η τάση βαρυτικού διαχωρισμού της φάσης του μολύβδου παρατηρήθηκε ακόμη και σε χαμηλή περιεκτικότητα της τάξης του 0.5% κ.β., στον τετραμερή ορείχαλκο. Δοκίμια που έχουν κοπεί από τον πυθμένα της ράβδου περιέχουν δυσανάλογα υψηλή συγκέντρωση Pb.

Βιβλιογραφία

- [1] EFESTUS -Tailored strategies for the conservation and restoration of archaeological value Cu-based artefacts from Mediterranean countries, Research project funded under FP5 programme INCO 2, Grant Agreement ID: ICA3-CT-2002-10030, 2003-2005, URL: <https://cordis.europa.eu/project/id/ICA3-CT-2002-10030>
- [2] Κ. Σαμαρά, Μελέτη της πάτιναςαρχαίων κραμάτων χαλκού, Καθαρισμός & Συντήρηση, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2008.
- [3] I. Constantinides, M. Gritsch, A. Adriaens, H. Hutter, F. Adams (2001), Microstructural characterisation of five simulated archaeological copper alloys using light microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis and secondary ion mass spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 440, pp.189-198.
- [4] G.M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci, E. Angelini, S. Balbi, P. Bernardini, L. Bouselmi, A. Çilingiroğlu, M. Gener, V.K. Gouda, O. Al Jarrah, S. Khosroff, Z. Mahdjoub, Z. Al Saad, W. El-Saddik, P. Vassiliou (2006), Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archaeological artefacts from Mediterranean basin, *Applied Physics A*, 83, pp. 513-520, DOI: 10.1007/s00339-006-3550-z.
- [5] Casaletto, M.P.; De Caro, T.; Ingo, G.M.; Riccucci, C. Production of reference “ancient” Cu-based alloys and their accelerated degradation methods. *Appl. Phys. A*, 2006, 83, 617–622. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3545-9>
- [6] ‘EFESTUS’, Contract no. ICA3-CT-2002-10030, Workpackages 4 and 6 – Deliverables D.41 D4.2, D.6.1, URL: <http://www.efestus.just.edu.jo/index.jsp> (no longer available)
- [7] D. Dungworth (2013), 'An experimental study of early bronze smithing techniques' in D. Dungworth and R.C.P. Doonan (eds) *Accidental and Experimental Archaeometallurgy* (London), pp.149-152.
- [8] B. Korojy, L.Ekbom, H. Fredriksson (2009), Microsegregation and solidification shrinkage of Copper-Lead base alloys, *Advances in Materials Science and Engineering*.
- [9] E. Poggio, P. Piccardo (2004), Tint Metallography of as-cast Tin-bronzes for Hot Tearing Investigation, *Microscopy and Analysis*, 18(3), pp.5-7.

- [10] Βάση Δεδομένων XRD: JCPDS Powder Diffraction File, Int. Centre for Diffraction Data, Swarthmore (PCPDFWIN v.2.02)
- [11] E. Sidot, A. Kahn-Harari, E. Cesari, L. Robbiola (2005), The lattice parameter of α -bronzes as a function of solute content: application to archaeological materials, *Materials Science and Engineering A*, 393, pp. 147-156.
- [12] Γ. Ι. Βαρουφάκης, Συμβολήν εις την έρευναν της διαβρώσεων των βρούνζων, Διατριβή επί διδακτορία, Αθήνα 1965.
- [13] P. M. F. Valério, Archaeometallurgical study of Pre and Protohistoric Production Remains and Artefacts from Southern Portugal, PhD Thesis, University of Lisbon, 2012..
- [14] S. J. Fleming, S. K. Nash, C. P. Swann, '5 The Archaeometallurgy of Period IVB Bronzes at Hasanlu', In: M. de Schauensee (Ed.), *Peoples and Crafts in Period IVB at Hasanlu, Iran*, Philadelphia: University of Pennsylvania Press, 2015, pp.103-134, DOI: 10.9783/9781934536384.103
- [15] Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, *Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*, 2007, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, σελ. 347-373.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – Ηλεκτροχημική διάβρωση και φαινόμενα αποκραμάτωσης χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu σε υδατικά διαλύματα NaCl και συνθετικούς ηλεκτρολύτες

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – Ηλεκτροχημική διάβρωση και φαινόμενα αποκραμάτωσης χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu σε υδατικά διαλύματα NaCl και συνθετικούς ηλεκτρολύτες	283
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	283
5.1 Εισαγωγή.....	285
5.2 Θεωρητικό υπόβαθρο -Βιβλιογραφική επισκόπηση του πεδίου.....	286
5.2.1 Μεθοδολογικές προσεγγίσεις της θεματικής περιοχής στη βιβλιογραφία.....	286
5.2.2 Το θεωρητικό υπόβαθρο για τη μελέτη της ηλεκτροχημικής διάβρωσης των μπρούντζων και των ορείχαλκων	287
5.2.3 Ηλεκτροχημικές μελέτες διάβρωσης κραμάτων χαλκού σε υδατικά διαλύματα χλωριόντων.....	288
□ Ηλεκτροχημική συμπεριφορά του καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl.....	288
□ Ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων Cu-Zn (ορείχαλκοι) σε διαλύματα NaCl	290
□ Ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων Cu-Sn (α-μπρούντζοι) σε διαλύματα NaCl	292
5.2.4 Ηλεκτροχημικές μελέτες σχετικές με τη διάβρωση στο έδαφος και την ατμοσφαιρική διάβρωση μπρούντζων και ορείχαλκων.....	295
□ Ηλεκτροχημική προσβολή κατά την έκθεση στο έδαφος	295
□ Ηλεκτροχημική προσβολή κατά την ατμοσφαιρική έκθεση	296
5.3 Πειραματική Διαδικασία	298
5.3.1 Κατασκευή επαναχρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων για ηλεκτροχημικές δοκιμές	298
5.3.2 Διαδικασίες παρασκευής ηλεκτρολυτών & λοιπών διαβρωτικών μέσων για ηλεκτροχημικά πειράματα - Χαρακτηρισμός πρώτων υλών	298
(i) Διαλύματα NaCl.....	298
(ii) Συνθετικό διάλυμα ατμοσφαιρικών ρύπων	299
(iii) Συνθετικά διαλύματα από εκχύλιση μιγμάτων νερού-χώματος & υδατικά διαλύματα λιπασμάτων	299
5.3.3 Μέτρηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτών	300
5.3.4 Λείανση και προετοιμασία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων πριν τις μετρήσεις	301
5.3.5 Ηλεκτροχημικό κελί, ηλεκτρόδια και ποτενσιοστάτης & Συνθήκες μέτρησης.....	301
(i) Ηλεκτροχημικό κελί.....	301
(ii) Ποτενσιοστάτης & ηλεκτρόδια	301
(iii) Υπολογισμοί φυσικοχημικών παραμέτρων	301
(iv) Συνθήκες ηλεκτροχημικών μετρήσεων	303
(v) Έκφραση δυναμικού - Συμβάσεις.....	303
5.3.6 Προκαταρκτικές ηλεκτροχημικές δοκιμές των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς.....	303
(i) Καταγραφή Ελεύθερου Δυναμικού Διάβρωσης (Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος - OCP).....	303
(ii) Δοκιμές Tafel σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl	303
(iii) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl.....	304
(iv) Ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις & Μετρήσεις EIS σε στερεά και υγρά μίγματα χώματος-νερού - Συγκριτική αποτίμηση	305
5.3.7 Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων και καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl- Η επίδραση των κραματικών στοιχείων και της συγκέντρωσης χλωριόντων του ηλεκτρολύτη	305
(i) Καταγραφή Ελεύθερου Δυναμικού Διάβρωσης (Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος - OCP).....	306

(ii) Ανοδική Πόλωση κραμάτων TB, ZB και χαλκού σε διαλύματα NaCl	306
(iii) Δοκιμές Tafel καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl.....	306
(iv) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Συμμετρικοί κύκλοι σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης & [Cl ⁻].....	306
(v) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Προσδιορισμός τάσης εκδήλωσης βελονισμών (Pitting tests) σε ουδέτερα και οξινισμένα διαλύματα NaCl.....	307
5.3.8 Μελέτη των διαδικασιών αποκραμάτωσης α-μπρούντζου και α-ορείχαλκου σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl υπό συνθήκες αργής ανοδικής διάλυσης	308
(i) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl (OCP+1.5 V).....	308
(ii) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης (διεπιφανειών πάτινας και διαστρωμάτωσης).....	308
5.3.9 Μελέτη των προϊόντων διάβρωσης χυτού α-μπρούντζου σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες - Η επίδραση της περιεκτικότητας Sn, του μακρο- και μικρο- διαφορισμού και της σύστασης του διαβρωτικού μέσου.....	309
(i) Δοκιμές εμφάνιση κράματος TB, καθαρού Cu και Sn σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl.....	309
(ii) Χαρακτηρισμός στρωμάτων διάβρωσης μετά από εμφάνιση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl σε συνθήκες OC - Κράμα TB, καθαρός Cu & Sn.....	309
(iii) Αναγωγή στρωμάτων διάβρωσης μετά από εμφάνιση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl σε συνθήκες OC μέσω καθοδικής πόλωσης- Κράμα TB & καθαρός Cu.....	309
(iv) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl AAPM, PRSF, (OCP+600 mV)	309
(v) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης (εξωτερικής επιφάνειας και bulk)	310
(vi) Κυκλική πόλωση κράματος TB σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl & χαρακτηρισμός στρωμάτων διάβρωσης	310
5.3.10 Μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς μολυβδόχου α-μπρούντζου σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα λιπασμάτων και συνθετικούς ηλεκτρολύτες χρώματος – Η επίδραση της συγκέντρωσης λιπασμάτων	311
(i) Προσδιορισμός φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υδατικών διαλυμάτων λιπασμάτων	311
(ii) Δοκιμές Tafel	311
(iii) Μετρήσεις ανοδικής πόλωσης & Χαρακτηρισμός Προϊόντων Διάβρωσης	312
5.4 Αποτελέσματα & Συζήτηση	312
5.4.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Διαλυμάτων και Συνθετικών Ηλεκτρολυτών	312
5.4.2 Πειραματική Ενότητα Α: Προκαταρκτικές Δοκιμές Υγρής Ηλεκτροχημείας Κραμάτων Αναφοράς σε Συστήματα Υδατικών Ηλεκτρολυτών	315
(i) Καταγραφή Ελεύθερου Δυναμικού Διάβρωσης (Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος- OCP) σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl.....	315
(ii) Δοκιμές Tafel σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl & προσδιορισμός ηλεκτροχημικών παραμέτρων	319
(iii) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε Διάλυμα 0.1 mol/L NaCl	322
(iv) Πιλοτικές ηλεκτροχημικές δοκιμές κράματος ZB σε εκχύλισμα μιγμάτων νερού-χρώματος & σε πάστα χρώματος - Συγκριτική αποτίμηση, όρια και πλεονεκτήματα υγρών συνθετικών ηλεκτρολυτών	335
5.4.3 Πειραματική Ενότητα Β: Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων και καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl- Η επίδραση των κραματικών στοιχείων και της συγκέντρωσης χλωριόντων του ηλεκτρολύτη	337
(i) Καταγραφή Ελεύθερου Δυναμικού Διάβρωσης σε αεριζόμενα διαλύματα 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl	337
(ii) Ανοδική γραμμική πόλωση σε αεριζόμενα διαλύματα 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl - Χαλκός και κράματα TB & ZB	341
(iii) Επίδραση του χρόνου εμφάνισης σε συνθήκες OC στις συντεταγμένες των ανοδικών κορυφών - Διάλυμα 0.6 mol/L NaCl	345
(iv) Δοκιμές Tafel καθαρού χαλκού σε αεριζόμενα διαλύματα 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl.....	346
(v) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Συμμετρικοί κύκλοι σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης & συγκεντρώσεις [Cl ⁻]	347
(vi) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Προσδιορισμός τάσης εκδήλωσης βελονισμών (Pitting tests) σε ουδέτερα και οξινισμένα διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων [Cl ⁻]	357

5.4.4 Πειραματική Ενότητα Γ - Μελέτη των διαδικασιών αποκραμάτωσης χυτού α-μπρούντζου και α-ορείχαλκου σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl υπό συνθήκες αργής ανοδικής διάλυσης	363
(i) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl (OCP+1.5 V).....	363
(ii) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης (διεπιφανειών πάτινας και διαστρωμάτωσης) και μελέτη της επίδρασης του μικρο-διαφορισμού στα προϊόντα ανοδικής διάλυσης	364
(iii) Οι διαδικασίες αποκραμάτωσης στον α-μπρούντζο και α-ορείχαλκο	369
5.4.5 Πειραματική Ενότητα Δ - Μελέτη των προϊόντων διάβρωσης χυτού α-μπρούντζου σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες/ - Η επίδραση της περιεκτικότητας Sn, του μακρο- και μικρο- διαφορισμού και της σύστασης του διαβρωτικού μέσου.....	373
(i) Χαρακτηρισμός στρωμάτων διάβρωσης μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl σε συνθήκες OC - Κράμα TB, καθαρός Cu & Sn.....	373
(ii) Μετρήσεις Γραμμικής Καθοδικής Πόλωσης μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl - Κράμα TB & καθαρός Cu	379
(iii) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl AAPM, PRSF, (OCP+600 mV)	383
(iv) Χαρακτηρισμός τοπικών μοτίβων ανοδικής διάλυσης στην επιφάνεια του χυτού	385
(v) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης – Γενικές αναλύσεις	390
(vi) Χαρακτηρισμός στρωμάτων διάβρωσης του κράματος TB μετά από κύκλους πόλωσης στην ανοδική περιοχή σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl.....	396
5.4.6 Πειραματική Ενότητα Ε - Μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς μολυβδούχου α-μπρούντζου σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα λιπασμάτων και συνθετικούς ηλεκτρολύτες χρώματος	400
(i) Η επίδραση της συγκέντρωσης λιπασμάτων στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων λιπασμάτων	400
(ii) Δοκιμές Tafel	400
(iii) Χαρακτηρισμός Προϊόντων Διάβρωσης	405
5.5 Συμπεράσματα	407
Βιβλιογραφία	414
Ευχαριστίες.....	420
Σχετικές Δημοσιεύσεις	420

5.1 Εισαγωγή

Η συμπλήρωση του κενού γνώσης αναφορικά με τα στάδια διάβρωσης που παρεμβάλλονται μεταξύ των αρχικών σταδίων της ηλεκτροχημικής προσβολής και της σύνθετης στρωματογραφίας που σχηματίζεται μετά από τη μακροχρόνια έκθεση των κραμάτων χαλκού πολιτιστικής κληρονομιάς αποτελεί ένα ανοιχτό πεδίο έρευνας. Η κατανόηση της δράσης των τοπικών γαλβανικών κελιών σε διεργασίες αποκραμάτωσης και ο προσδιορισμός των τοπικών χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μεταξύ διακριτών στερεών φάσεων ή διαδοχικών στρωμάτων διάβρωσης παρουσία επιθετικών διαβρωτικών παραγόντων -δύο αλληλένδετα πεδία ερευνών- εξακολουθούν να αποτελούν πρόκληση για τους ειδικούς της διάβρωσης. Οι νέες πτυχές των φαινομένων διάβρωσης που ανακλύπτονται και τα αντίστοιχα φυσικά μοντέλα μπορούν να συμβάλλουν στην πιο ακριβή πρόσληψη της κινητικής της διάβρωσης των αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων και στην επικύρωση των εξεταζόμενων μηχανισμών σε ένα μεγάλο εύρος διαβρωτικών περιβαλλόντων.

Η παρούσα πειραματική ενότητα αποτελεί τον κορμό της διατριβής και επιχειρεί να συμβάλλει στη θεμελίωση ενός ενιαίου πλαισίου για την κατανόηση των τοπικών φαινομένων διάβρωσης σε χυτά αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού με χαρακτηριστικά διαφορισμού. Κατ' αυτό τον τρόπο συνδέεται και με όλα τα υπόλοιπα αυτελή πειραματικά κεφάλαια (Κεφ. 3, 6 και 7).

Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην κατανόηση των μηχανισμών της έντονης ηλεκτροχημικής ανοδικής διάλυσης (electrochemical dissolution) και χημικής έκπλυσης (chemical leaching) σε μία σειρά διαβρωτικών μέσων.

Όλες οι δράσεις παρακολουθούνται υπό το πρίσμα των διεργασιών επιλεκτικής διάλυσης κραματικών στοιχείων, όπως αυτές εξειδικεύονται σε υγρούς ηλεκτρολύτες.

Τα τρία αρχαιομεταλλουργικά κράματα αναφοράς, που χαρακτηρίστηκαν χημικά και μεταλλογραφικά στο Κεφάλαιο 4, μαζί με δοκίμια καθαρού ηλεκτρολυτικού χαλκού χρησιμοποιήθηκαν σε σειρές ποτενσιοδυναμικών δοκιμών σε υδατικά διαλύματα NaCl μεγάλους εύρους συγκεντρώσεων και σε διάφορα συνθετικά διαλύματα που αντιπροσωπεύουν κυρίως χλωριούχα (αν και όχι αποκλειστικά) διαβρωτικά μέσα που σχετίζονται με διαδικασίες διάβρωσης στη θάλασσα, αλλά και στο έδαφος και την ατμόσφαιρα παράκτιων περιοχών. Ένας συνδυασμός ηλεκτροχημικών, μικροσκοπικών και φασματοσκοπικών αναλυτικών μεθόδων και μακροφωτογραφικής αποτύπωσης χρησιμοποιήθηκαν για την υλοποίηση αυτής της πειραματικής ενότητας.

Ο κύριος σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής ενότητας ήταν να διερευνηθεί ο ρόλος:

- ❖ των κραματικών στοιχείων στην ομοιόμορφη ηλεκτροχημική διάβρωση και στην τοπική προσβολή υπό τη μορφή βελονισμών σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες
- ❖ του μακρο- και μικρο- διαφορισμού των χυτών κραμάτων στις διαδικασίες αποκραμάτωσης που εξελίσσονται κατά την εκβιασμένη ανοδική διάλυσή τους σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες, καθώς και στην τοπογραφία και τη στρωματογραφία των προϊόντων διάβρωσης που παράγονται. Επιχειρήθηκε μία εύληπτη απεικόνιση της κατανομής των κραματικών στοιχείων και των διαβρωτικών στοιχείων στις επιφάνειες και τις τομές των ηλεκτροχημικών πατίνων.
- ❖ του pH, της ιοντικής αγωγιμότητας και της συγκέντρωσης διαβρωτικών ιόντων στην ανοδική διάλυση σε επιλεγμένα ηλεκτροχημικά συστήματα των εν λόγω κραμάτων

Δευτερεύον στόχος ήταν η περαιτέρω εξέλιξη ορισμένων πρακτικών που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια του ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος EFESTUS [1]. Η στόχευση ήταν να δοκιμαστούν και να προταθούν εργαστηριακές μεθοδολογίες και πειράματα (διαγνωστικές ηλεκτροχημικές και αναλυτικές τεχνικές, διαδικασίες επιταχυνόμενης διάβρωσης κ.ά.) για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των διαβρωμένων δομών και την ανασύσταση του ιστορικού της διάβρωσης των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού στο εκάστοτε διαβρωτικό μέσο.

5.2 Θεωρητικό υπόβαθρο -Βιβλιογραφική επισκόπηση του πεδίου

5.2.1 Μεθοδολογικές προσεγγίσεις της θεματικής περιοχής στη βιβλιογραφία

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, η έρευνα αναφορικά με την κινητική της διάβρωσης που διέπει τη μακροχρόνια διάβρωση των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού σε διάφορα περιβάλλοντα -όπως το έδαφος, τα θαλάσσια και ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα (εξωτερικά και εσωτερικά) κ.ά.- έχει υπάρξει ένα διαρκώς εξελισσόμενο πεδίο που ακολουθεί όλες τις οργανολογικές καινοτομίες της υγρής ηλεκτροχημείας και τα νεότερα επιστημονικά δεδομένα για τη διάβρωση του χαλκού και των βιομηχανικών κραμάτων του. Ειδικά οι μελέτες υγρής ηλεκτροχημείας σε ένα πολύ ευρύ φάσμα υδατικών διαλυμάτων (χλωριούχα, θειικά, ανθρακικά, νιτρικά ιόντα ή με συνέργειες αυτών) και pH, έχουν πολύ μεγάλη συνεισφορά σε αυτή την κατεύθυνση. Στην παρούσα βιβλιογραφική επισκόπηση επιλέγονται οι σημαντικότερες και πιο αντιπροσωπευτικές πειραματικές εργασίες που αφορούν σε χλωριούχα διαλύματα.

Οι κυρίαρχες μεθοδολογικές προσεγγίσεις στο αντικείμενο διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- ❖ Οι μελέτες περιπτώσεων αποτελούν μία μεθοδολογική προσέγγιση που κυρίως διερευνά τη δομή και τη σύσταση της στρωματογραφίας των προϊόντων διάβρωσης αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων

μετά από μακροχρόνια φυσική έκθεση. Η μεθοδολογία και η χρησιμότητα των ερευνών αυτού του είδους αναδείχτηκε μέσα από τη βιβλιογραφική έρευνα των Κεφαλαίων 1.3 και 3, εστιάζοντας ειδικά στις περιπτώσεις μακροχρόνιας διάβρωσης στο έδαφος. Σε αυτή την ομάδα συγκαταλέγονται και εργασίες ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού φυσικών πατίνων διαβρωμένων αρχαιολογικών ευρημάτων και των συστατικών τους με τεχνικές υγρής ηλεκτροχημείας [2-5]. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις *in situ* σε επιφάνειες μπρούντζινων γλυπτών που εκτίθενται σε εξωτερικό ατμοσφαιρικό περιβάλλον δεν περιλαμβάνονται μεταξύ των ενδεικτικών βιβλιογραφικών αναφορών που προαναφέρθηκαν. Πρόκειται για μία πολύ τυπική μεθοδολογία που χρησιμοποιείται εκτενώς στην παρακολούθηση της της διάβρωσης σε μεταλλικά έργα τέχνης και χρησιμοποιεί φορητό ηλεκτροχημικό κελί που λειτουργεί με ηλεκτρολύτη σε μορφή τζελ (με βάση το άγαρ).

- ❖ Μία δεύτερη κατηγορία μελετών ασχολείται με την προσομοίωση και τη μελέτη των αρχικών σταδίων της ηλεκτροχημικής προσβολής του μπρούντζου και του ορείχαλκου. Σε αυτές χρησιμοποιούνται είτε κράματα αναφοράς που αντιπροσωπεύουν αρχαία και ιστορικά κράματα (με παραπλήσια σύσταση ή/και μικροδομή), είτε - σε μικρό αριθμό περιπτώσεων- δείγματα αυθεντικών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων. Οι έρευνες αυτές υλοποιούνται μέσω εργαστηριακών πειραμάτων που εξετάζουν το ρόλο μίας σειράς παραμέτρων που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων αυτών κατά τα αρχικά στάδια της διάβρωσης στο θαλασσίνο νερό, στο έδαφος και της ατμοσφαιρικής διάβρωσης. Στην παραπάνω κατηγορία ερευνών συγκαταλέγονται πειράματα υγρής ηλεκτροχημείας (ποτενσιοδυναμικές και ποτενσιοστατικές ηλεκτροχημικές τεχνικές πόλωσης και εμπέδησης), πειράματα εμβάπτισης και πειράματα προσομοίωσης ατμοσφαιρικής έκθεσης όπως διατάξεις εναπόθεσης σταγόνων (π.χ. dropping tests) και κύκλοι υγρασίας/ ξήρανσης σε εργαστηριακό περιβάλλον. Τα πειράματα του παρόντος Κεφαλαίου έχουν άμεση συνάφεια με αυτή την ομάδα εργασιών και για το λόγο αυτό καθώς η μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και διάλυσης των εξεταζόμενων κραμάτων προσεγγίζεται με τεχνικές υγρής ηλεκτροχημείας.

5.2.2 Το θεωρητικό υπόβαθρο για τη μελέτη της ηλεκτροχημικής διάβρωσης των μπρούντζων και των ορείχαλκων

Η αποχάλκωση (decuprification) και η αποψευδαργύρωση (dezincification) - δύο φαινόμενα αποκραμάτωσης των μπρούντζων και των ορείχαλκων αντιστοίχως- αποτελούν το απαραίτητο υπόβαθρο για την ερμηνεία όλων των μηχανισμών φθοράς στα αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς από κράματα χαλκού.

Η αποχάλκωση, που τεκμηριώθηκε για πρώτη φορά το 1998 από τον L. Robbiola [6], αποτελεί ένα ευρέως αποδεκτό φαινομενολογικό μοντέλο διάβρωσης των μπρούντζων και υιοθετείται απ' όλους τους επιστήμονες διάβρωσης (όχι μόνο όσους ασχολούνται με αρχαιομετρικές έρευνες). Το γεγονός, ότι αυτό το είδος αποκραμάτωσης αναδείχτηκε μέσω της συστηματικής μελέτης διαβρωμένων αρχαίων αντικειμένων και όχι βιομηχανικών υλικών πιστοποιεί την πολύ πιο αργή εξέλιξη της διαδικασίας σε σχέση με την αποψευδαργύρωση και ταυτόχρονα την ελλιπή μελέτη ηλεκτροχημικών συστημάτων οικογενειών κραμάτων Cu-Sn εν γένει.

Οι Zhou και Ogle (2018) [7], συνοψίζουν όλα τα πρόσφατα επιστημονικά δεδομένα που αφορούν στη διάβρωση του χαλκού και των οικογενειών κραμάτων Cu-Sn και Cu-Zn. Η ανασκόπηση αυτή παρουσιάζει την κινητική της διάλυσης στα κράματα αυτά, συνήθη στρώματα διάβρωσης σε διάφορα διαβρωτικά μέσα και εστιάζει κυρίως στις ηλεκτροχημικές δράσεις που εμπλέκονται στους μηχανισμούς αποκραμάτωσης των ορείχαλκων. Σε αυτή παρουσιάζονται όλες οι πρόσφατες γνώσεις για τους μηχανισμούς αποψευδαργύρωσης [7].

Οι δύο αυτοί μηχανισμοί αποκραμάτωσης και τα κινητικά μοντέλα τους περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφ. 1.3 (§ 1.3.4, σελ. 111-118). Η πρόσληψη της μακροχρόνιας εξέλιξης τους είναι εφικτή μέσω της μελέτης διαβρωμένων αρχαίων μπρούντζων και ορείχαλκων. Τα αρχικά και ενδιάμεσα στάδια αυτών των διαδικασιών μπορούν να προσεγγιστούν μέσω ηλεκτροχημικών πειραμάτων, εργαστηριακών πειραμάτων επιταχυνόμενης διάβρωσης και πειραμάτων πεδίου διάρκειας έως λίγων ετών.

Η φύση και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαβρωτικού μέσου (υγρό άπειρου όγκου, υγροποιημένη δρόσος ή βροχή σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον στερεό υπό μορφή σταγόνων ή λεπτού φιλμ ηλεκτρολύτη, διαβρεγμένο στερεό), η χρονική κλίμακα της έκθεσης των κραμάτων σε αυτό, η φυσική ή εκβιασμένη εξέλιξη καθορίζουν απολύτως τόσο το ρυθμό αποκραμάτωσης όσο και τη μορφολογία της αποκραματοποιημένης επιφάνειας και της κύριας μάζας του υλικού. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η αποχάλκωση και η αποψευδαργύρωση έχουν εντελώς διαφορετικά χαρακτηριστικά όταν εξελίσσονται πολύ αργά επί δεκαετίες έως και χιλιετίες στο χώμα και κατά την επίδραση εκβιασμένης ανοδικής διάλυσης σε υγρό ηλεκτρολύτη άπειρου όγκου.

5.2.3 Ηλεκτροχημικές μελέτες διάβρωσης κραμάτων χαλκού σε υδατικά διαλύματα χλωριόντων

Οι πιο σημαντικές ηλεκτροχημικές δράσεις και τα συνήθη προϊόντα διάβρωσης Cu και Sn, καθώς και η βασική γνώση για τους μηχανισμούς διάβρωσης του χαλκού και του κασσίτερου σε χλωριούχα μέσα έχουν παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 1.3 (βλέπε § 1.3.5 και 1.3.6). Σε αυτό το σημείο παρατίθενται οι σημαντικότερες ηλεκτροχημικές πειραματικές μελέτες που διερευνούν τις ηλεκτροχημικές ανοδικές δράσεις, τη μορφολογία και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των στρωμάτων διάβρωσης σε χλωριούχα διαλύματα ουδέτερου pH (διαλύματα NaCl διαφόρων συγκεντρώσεων, φυσικό και συνθετικό θαλασσινό νερό)

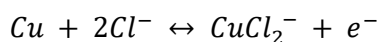
❖ Ηλεκτροχημική συμπεριφορά του καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl

Υπάρχει πλήθος ηλεκτροχημικών ερευνών που έχουν ασχοληθεί με την καταγραφή και κατανόηση της κινητικής των καθοδικών και ανοδικών δράσεων του καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl, με τα αποτελέσματα να εμπλουτίζονται και να αναθεωρούνται συνεχώς

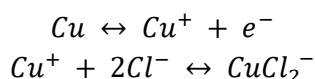
Ο Kear, αρκετά χρόνια νωρίτερα, είχε πραγματοποιήσει εκτεταμένη βιβλιογραφική επισκόπηση ερευνών που εστιάζουν στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά του καθαρού χαλκού σε χλωριούχα διαλύματα [8]. Σε αυτή περιλαμβάνονται οι επικρατέστεροι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την ερμηνεία των ανοδικών και των καθοδικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα κοντά στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης και γενικώς σε χαμηλές τιμές υπέρτασης (η) στην ανοδική και την καθοδική περιοχή.

Σε χλωριούχα διαλύματα μοριακής συγκέντρωσης $[Cl^-]$ έως και 1 mol/L, τα βασικά προϊόντα των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι τα σύμπλοκα $CuCl_2^-$ και $CuCl$ -αναλόγως με το pH του διαλύματος και τη συγκέντρωση των λοιπών ειδών μεταλλικής διάλυσης κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου- τα οποία παράγονται είτε από απευθείας αντίδραση του μεταλλικού Cu με χλωριόντα, είτε με οξείδωση Cu σε Cu^+ και κατόπιν αντίδραση με χλωριόντα προς σχηματισμό $CuCl_2^-$. Τα πιθανά μοντέλα ανοδικής διάλυσης που έχουν προταθεί κατά καιρούς είναι τα ακόλουθα [8]:

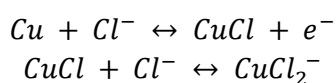
Περίπτωση 1^η



Περίπτωση 2^η



Περίπτωση 3^η

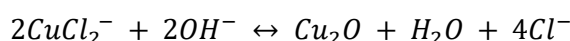


Η ερευνητική ομάδα των Dhar et al. [9] διαπίστωσαν πως το δυναμικό και το ρεύμα διάβρωσης του χαλκού, καθώς και οι τιμές των ανοδικών ρευμάτων στην περιοχή Tafel μεταβάλλονται συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής του ηλεκτροδίου τόσο σε διάλυμα 0.5 mol/L NaCl όσο και σε συνθετικό θαλασσινό νερό.

Συνεπώς, οι ανοδικές δράσεις ελέγχονται από τη διάχυση υδατοδιαλυτών συμπλόκων Cu που παράγονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

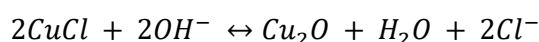
Η ανοδική διάλυση του καθαρού χαλκού έχει μελετηθεί μεταξύ άλλων και σε όξινα χλωριούχα διαλύματα με τη χρήση ποτενσιοδυναμικών ηλεκτροχημικών τεχνικών και περιστρεφόμενων ηλεκτροδίων [10, 11]. Έχει προταθεί ένα μοντέλο, σύμφωνα με το οποίο σε όξινους ηλεκτρολύτες κυρίαρχη δράση είναι ο σχηματισμός στρώματος CuCl, ενώ το ελέγχον στάδιο στην κινητική του φαινομένου είναι η διάχυση των ιόντων χλωρίου προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Έχει αποδειχθεί επίσης ότι σε όξινα διαλύματα, για συγκεντρώσεις $[Cl^-] < 0.7M$ το κυρίαρχο είδος προϊόντων ηλεκτροδιάλυσης είναι τα ευδιάλυτα ιόντα χαλκού της μορφής $CuCl_2^-$, ενώ σε πιο συμπυκνωμένα διαλύματα ευνοείται η παρουσία $CuCl_3^{2-}$ [10]. Σε αραιά διαλύματα με $[Cl^-] < 0.05M$, το κύριο προϊόν ανοδικής διάλυσης είναι τα ιόντα Cu^{2+} σύμφωνα με τους Braun et al [10]. Από τους Lee et al [11] έχει αναφερθεί ότι η ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε όξινα χλωριούχα διαλύματα συγκέντρωσης 0.5 και 1 mol/l (σε στατικά ηλεκτρόδια ή για χαμηλές ταχύτητες περιστροφής ηλεκτροδίων) διέπεται από μία συμπεριφορά ασυνεχούς ταλάντωσης που αντιστοιχεί στα μέγιστα, στα ελάχιστα αλλά και στα plateau της πυκνότητας ρεύματος. Τα φαινόμενα αυτά φαίνεται να διατηρούνται σε περιοχές δυναμικού ανοδικότερες των περιοχών εμφάνισης πλατώ (plateau). Σε αυτές τις συνθήκες το παθητικό στρώμα αποτελείται κυρίως από ναντοκίτη. Μάλιστα έχει προταθεί από τους συγκεκριμένους ερευνητές ένα μοντέλο που συσχετίζει τις παρατηρούμενες ταλαντώσεις με τη διάχυση των χλωριόντων διαμέσου των πόρων του στρώματος CuCl [11]. Στις διαβρωμένες επιφάνειες μετά από εμβάπτιση σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (OCP) σε διαλύματα NaCl, το βασικό προϊόν διάβρωσης είναι το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού Cu_2O .

Οι πιο πρόσφατες ηλεκτροχημικές μελέτες σε διάλυμα NaCl (αλατότητας 3.5% w/v) σε συνδυασμό με in situ φασματοσκοπικές τεχνικές έχουν αποδείξει ότι ο σχηματισμός Cu_2O είναι προϊόν απόθεσης οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη και δεν παράγεται απευθείας από κάποια εκ των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια του μετάλλου [12], όπως εικαζόταν παλαιότερα από αρκετούς ερευνητές. Σε ουδέτερο ή ελαφρώς αλκαλικό pH, η αντίδραση που κυριαρχεί είναι η ακόλουθη:

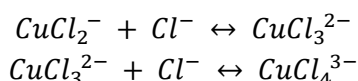


Η συγκεκριμένη αντίδραση πραγματοποιείται με αργό ρυθμό και δεν εξαρτάται άμεσα από το δυναμικό, παρά μόνο από το pH και τη συγκέντρωση $[Cl^-]$. Μάλιστα, έχει παρατηρηθεί ότι η εναπόθεση Cu_2O επιταχύνεται μετά από τις 2 πρώτες ώρες εμβάπτισης, ως αποτέλεσμα της αύξησης της συγκέντρωσης των $CuCl_2^-$ στη διεπιφάνεια.

Σε υψηλότερο δυναμικό από το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης - σε συνθήκες ανοδικής διάλυσης- αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής χλωριούχων συμπλόκων και ευνοείται ο σχηματισμός CuCl (ναντοκίτης). Σε ουδέτερο και αλκαλικό pH (υψηλότερο από 5), είναι θερμοδυναμικά εφικτός ο μετασχηματισμός σε οξείδια Cu(I):



Σε ακόμη πιο ανοδικά δυναμικά και σε ηλεκτρολύτες συγκεντρώσεων $[Cl^-] > 1 \text{ mol/L}$ (ή σε διαλύματα χαμηλότερης συγκέντρωσης, όπου λαμβάνει χώρα εκβιασμένη ανοδική διάλυση χωρίς ανάδευση του ηλεκτρολύτη), τα ήδη υπάρχοντα σύμπλοκα $CuCl_2^-$ ενσωματώνουν περισσότερα χλωριόντα, με αποτέλεσμα να παράγονται νέα είδη κοντά στην διεπιφάνεια του φιλμ προϊόντων διάβρωσης με τον ηλεκτρολύτη:



Τα είδη αυτά συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις κατά τόπους. Παρόλο που σε ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα, η παρουσία των ιόντων Cl^- δεν προκαλεί τη διάλυση των οξειδίων Cu(I) , έχει διαπιστωθεί από *in situ* μικροσκοπικές μελέτες των κρυσταλλικών μετασχηματισμών των προϊόντων διάλυσης του χαλκού ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις $[\text{Cl}^-]$, τα χλωριόντα δρουν ανταγωνιστικά με τα ιόντα OH^- και λειτουργούν ως εστίες σημειακών ατελειών εντός του φιλμ Cu_2O [12, 13].

Η μορφολογία, η στοιχειομετρία, ο βαθμός κρυστάλλωσης και οι ηλεκτρικές ιδιότητες στρωμάτων Cu_2O στα διάφορα στάδια της ηλεκτροδιάλυσης έχουν μελετηθεί από τους Millet et al. [14], ανάλογα με τη θέση στη διαστρωμάτωση και το ποσοστό προσροφημένων ιόντων Cl^- .

Εξετάζοντας με διάφορες μεθόδους τα προϊόντα οξείδωσης του χαλκού μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα NaCl , εντοπίζονται ένα πορώδες διπλό (duplex) στρώμα Cu_2O , που αποτελείται από επιμέρους φιλμ με διαφορετική στοιχειομετρία και διαφορετικά χαρακτηριστικά ημιαγωγού: ένα συμπαγές εσωτερικό στρώμα οξειδίων (ημιαγωγός τύπου *n*) και ένα εξωτερικό στρώμα οξειδίων με ροφημένα χλωριόντα που έχει ιδιότητες ημιαγωγού *p* [14].

❖ Ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων Cu-Zn (ορείχαλκοι) σε διαλύματα NaCl

Οι El-Sherif et al. [15] μελέτησαν τριμερή κράματα Cu-Zn-Pb (α - και $\alpha+\beta$ -ορείχαλκοι) με ηλεκτροχημικές μεθόδους όπως η καταγραφή ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης, η κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωσης και η ποτενσιοστατική φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) και εξήγαγαν πλήθος δεδομένων για την ηλεκτροχημική συμπεριφορά τους σε διαλύματα NaCl : Διαπίστωσαν ότι η αύξηση του Zn οδηγεί στη μετατόπιση του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης προς ηλεκτραρνητικότερες τιμές, ενώ η αύξηση του Pb έως 2.7% κ.β. ενισχύει την μετατόπιση σε πιο θετικές τιμές. Επίσης στους $\alpha+\beta$ -ορείχαλκους, η αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων από 0.01 mol/L έως 1 mol/L έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της τιμής του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης σε πιο αρνητικές τιμές σε συνθήκες ισορροπίας. Υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ηλεκτροχημείας σε διαλύματα NaCl 0.1 και 0.6 mol/L που πιστοποιούν ότι στα κράματα Cu-Zn, ο σχηματισμός ZnO συμβάλλει στην παθητικοποίηση της επιφάνειας μαζί με το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O) [16, 17]. Επίσης οι Alfantazi et al. [18] αναφέρουν την παθητικοποίηση του κράματος Cu_{30}Zn σε διάλυμα 1 mol/L NaCl (με σταθερό pH ρυθμισμένο στο 10) για μία πολύ μεγάλη περιοχή δυναμικού.

Αναφορικά με την επίδραση της συγκέντρωσης χλωριόντων του ηλεκτρολύτη, τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν πως για $[\text{Cl}^-]$ έως 0.3 mol/l, η διάλυση του μετάλλου γίνεται υπό τη μορφή των ευδιάλυτων ιόντων CuCl_2^- (σύμπλοκα ιόντων Cu^+). Επομένως η αύξηση των ιόντων χλωρίου στο διάλυμα αυξάνει την ταχύτητα διάλυσης του παθητικού στρώματος (μείωση πάχους του και ωμικής αντίστασης). Για συγκεντρώσεις $[\text{Cl}^-] > 0.3$ mol/l, η τάση αυτή αντιστρέφεται λόγω της υδρόλυσης των CuCl_2^- που συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια παθητικού στρώματος/διαλύματος, προς σχηματισμό σταθερού οξειδίου Cu_2O [15].

Αναφορικά με την τάση δημιουργίας βελονισμών, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος στην καθαρή τους μορφή τείνουν να εμφανίζουν βελονισμούς ακόμα και μετά από ήπια ανοδική πόλωση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl . Η προσθήκη Zn στον χαλκό εξαλείφει την τάση εμφάνισης βελονισμών κατά την ανοδική πόλωση κοντά στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Μάλιστα, έως ορισμένη συγκέντρωση Zn -της τάξης του 24% κ.β.- παρατηρείται μία ανοδική κορυφή στους ποτενσιοδυναμικούς κύκλους, γεγονός που υποδεικνύει τον σχηματισμό σταθερών ενώσεων. Ταυτόχρονα, με την αύξηση του ποσοστού ψευδαργύρου ο ρυθμός διάβρωσης παρουσιάζει αυξητική τάση. Σε ακόμη υψηλότερες συγκεντρώσεις Zn, παρατηρείται τάση για απότομη ανοδική διάλυση του κράματος ήδη από χαμηλές τιμές υπέρτασης [15]. Η αύξηση του ποσοστού Pb στους ορείχαλκους μειώνει το ρυθμό διάβρωσης και οδηγεί στη μετατόπιση του δυναμικού κατάρρευσης του παθητικού στρώματος (breakdown potential) σε πιο θετικές τιμές σε ποτενσιοδυναμικές δοκιμές. Μετρήσεις EIS σε κράματα Cu-Zn σε διάλυμα NaCl 0.6 mol/L έδειξαν ότι η αύξηση του ποσοστού Zn οδηγεί στη μείωση του σχετικού πάχους του παθητικού στρώματος και στη μείωση της ωμικής αντίστασής του.

Η προσθήκη Pb στα κράματα αυτά οδηγεί γενικά σε αύξηση της ωμικής αντίστασης του παθητικού στρώματος. Σε ό,τι αφορά στο πάχος του στρώματος αυτού, έως την περιεκτικότητα του 1% κ.β. Pb,

παρατηρείται επίσης αυξητική τάση, ενώ για μεγαλύτερα ποσοστά πρόσμιξης καταγράφεται τάση μείωσης [15].

Οι Kumar et al. [19] διερεύνησαν διεξοδικά το ρόλο του μολύβδου (σε ποσοστά από έως 4.85% κ.β.) στη διάβρωση μολυβδόχων ορείχαλκων σε ουδέτερο και οξινομένο διάλυμα NaCl. Διαπίστωσαν ότι η μη αναμιξιμότητα της φάσης Pb εντείνει τη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων κοντά στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και άρα μειώνει την αντίσταση στη διάβρωση. Αντιθέτως, σε ανοδικά δυναμικά η εναπόθεση προϊόντων διάβρωσης Pb, μειώνει την ηλεκτροχημική προσβολή και την τάση αποψευδαργύρωσης, τόσο σε ουδέτερο όσο και σε όξινο pH [19]. Είχε προηγηθεί η έρευνα των Badawy et al. [20] επάνω στη σταθερότητα ενός βιομηχανικού κράματος Cu₄₂Zn_{1.8}Pb σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα Cl⁻ και SO₄²⁻ κοντά στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης. Τα αποτελέσματα μετρήσεων EIS έδειξαν ότι και στους δύο τύπους ηλεκτρολυτών η μεταλλική επιφάνεια καλύπτεται από ροφημένες ενώσεις Cu(I) που λειτουργούν παθητικοποιητικά. Η σταθερότητα και η διάρρηξη αυτού του στρώματος εξαρτάται από το δυναμικό και την αναλογία κατιόντων Cu σε σχέση με άλλα ιόντα ενσωματωμένα σε αυτό.

Σε άλλες εργασίες έχει αξιολογηθεί συγκριτικά η επίδραση και άλλων κραματικών στοιχείων όπως το Ni και το Al στην προστατευτική ικανότητα των στρωμάτων διάβρωσης του ορείχαλκου. Τα τριμερή κράματα Cu₁₀Ni₁₀Zn αξιολογήθηκαν ως καταλληλότερα για εφαρμογές όπου ο ορείχαλκος έρχεται σε επαφή με συμπυκνωμένα χλωριούχα και θειικά διαλύματα [17].

Εστιάζοντας στις διαδικασίες αποκραμάτωσης των ορείχαλκων, μέχρι στιγμής υπάρχουν τα ακόλουθα βιβλιογραφικά δεδομένα:

Σε ορείχαλκους με ποσοστά Zn μεγαλύτερα του 24%, παρατηρείται ενεργή επιλεκτική ανοδική διάλυση του ψευδαργύρου, που εντείνεται από την παρουσία γαλβανικών στοιχείων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (αύξηση καθοδικών περιοχών λόγω απόθεσης προϊόντων διάβρωσης του χαλκού). Λόγω του πλήθους των τεχνολογικών εφαρμογών των ορείχαλκων, υπάρχει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον – και η αντίστοιχη βιβλιογραφία – για την ανάπτυξη κραμάτων που θα προσφέρουν αυξημένη αντίσταση στην ηλεκτροχημική προσβολή αλλά και ειδικότερα σε φαινόμενα αποκραμάτωσης. Ο Davis [21] συνοψίζει την επίδραση των συνηθέστερων κραματικών στοιχείων στο φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης διαφόρων τύπων βιομηχανικών ορείχαλκων. Οι Karagavalli et al. [22] αξιολόγησαν μέσω πειραμάτων εμβάπτισης και ηλεκτροχημικών μετρήσεων σε διάλυμα 1% CuCl₂ το ρόλο των Sn, Pb, As, Sb και P ως υποψήφιων κραματικών στοιχείων που αποσκοπούν στη βελτίωση της αντίστασης του κράματος Cu₃₉Zn₁Pb στην αποψευδαργύρωση. Αντίστοιχες εργασίες υπάρχουν για πλήθος συστημάτων βιομηχανικών κραμάτων/ ηλεκτρολυτών.

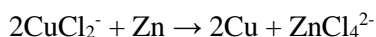
Μεταξύ των μηχανισμών αποψευδαργύρωσης που έχουν προταθεί μέχρι στιγμής και αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 1.3.4, ο μηχανισμός διάλυσης-επανεναπόθεσης (dissolution-redemption mechanism) είναι αυτός που έχει επαληθευτεί συχνότερα από πειραματικά δεδομένα ηλεκτροχημείας [15, 23, 24].

Όπως πολύ εύστοχα έχουν επισημάνει οι Zhou και Ogle [7], η βασική αδυναμία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων σε συστήματα ορειχάλκων, όπου διερευνάται ταυτόχρονα η ανοδική διάλυση Zn και Cu, είναι η δυσκολία να αναλυθεί η συνεισφορά του κάθε κραματικού στοιχείου στην συνολική πυκνότητα ρεύματος που καταγράφεται σε μία δεδομένη τιμή μικτού ηλεκτροδιακού δυναμικού και να αποδοθεί ως επιμέρους ρυθμός διάλυσης χαλκού και ψευδαργύρου αντίστοιχα. Κάτι τέτοιο, απαιτεί τον σύγχρονο προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διαφόρων ειδών μεταλλοκατιόντων που υπάρχουν διαλυμένα στον ηλεκτρολύτη ή τη σήμανση με ισότοπα για την *in situ* παρακολούθηση των δράσεων.

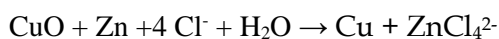
Σε πειραματικές διατάξεις όπως αυτή των Hoshi et al. [25] όπου έγινε χρήση διπλού ηλεκτροδίου ροής καναλιών (channel flow double electrode -CFDE), μετρήθηκαν οι τιμές ρεύματος ηλεκτροδιάλυσης των ιόντων Cu⁺ και Cu²⁺ κατά την ανοδική πόλωση ηλεκτροδίου ορειχάλκου και κατ'αυτό τον τρόπο προσδιορίστηκαν οι περιοχές δυναμικού που επικρατεί η επιλεκτική διάλυση Zn και αυτές όπου καταγράφεται ταυτόχρονη διάλυση Cu και Zn.

Μία πρόσφατη μελέτη των Zhou et al. [26], με τη βοήθεια ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής (AESEC), εμβάθυναν στους μηχανισμούς αποκραμάτωσης των ορείχαλκων με περιεκτικότητες έως και 45% κ.β. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε η απελευθέρωση κατιόντων Zn²⁺ και Cu²⁺ στο διάλυμα καθώς και η ανάπτυξη στρωμάτων διάβρωσης κατά τη διάρκεια ποτενσιοδυναμικών μετρήσεων σε συνθετικό νερό δικτύου. Η έρευνα κατέληξε στο συμπέρασμα πως η διάλυση Cu εξαρτάται μόνο από την τιμή του δυναμικού

και δεν επηρεάζεται από την προσθήκη Zn, ενώ αντίθετα ο ρυθμός της αποψευδαργύρωσης φαίνεται να μειώνεται από την εναπόθεση μεταλλικού Cu και η διάλυση Zn μετατοπίζεται σε πιο ανοδικά δυναμικά [26]. Η αποκραμάτωση των $\alpha+\beta$ -ορείχαλκων σε χλωριούχα διαλύματα οφείλεται στην παράλληλη ηλεκτροδιάλυση ψευδαργύρου και χαλκού. Η αποχάλκωση προχωρά με την επιλεκτική διάλυση χαλκού υπό τη μορφή των ευδιάλυτων ιόντων CuCl_2^- . Μέρους αυτών εναποτίθεται ξανά στην επιφάνεια του μετάλλου και οδηγεί στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων, πυροδοτώντας την επιλεκτική διάλυση του ψευδαργύρου με τη μορφή υδατοδιαλυτών ενώσεων και την αναγωγή των ιόντων Cu^+ σε μεταλλικό χαλκό σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ χλωριούχων συμπλόκων ψευδαργύρου και χλωρίου καθυστερούν τη μεταλλική διάλυση έως κάποιο δυναμικό. Σε πιο ανοδικά δυναμικά σχηματίζεται CuCl στην επιφάνεια οδηγώντας σε προσωρινή παθητικοποίηση και συνεχίζοντας την πόλωση το παθητικό στρώμα διαταράσσεται από άλλον έναν κύκλο αποχάλκωσης και αποψευδαργύρωσης με ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα κάτω από το στρώμα CuCl :



Όταν η γραμμική ανοδική πόλωση ξεκινά από δυναμικά αρνητικότερα του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης, τότε η διάβρωση του κράματος ξεκινά με την επιλεκτική διάλυση ψευδαργύρου υπό τη μορφή ιόντων Zn^{2+} ενώ θεωρείται πως λαμβάνει χώρα και σχηματισμός ZnO . Η παραπάνω ηλεκτροχημική συμπεριφορά και αποκραμάτωσης έχει πιστοποιηθεί με πειράματα κυκλικής βολταμετρίας σε συνδυασμό με χημικές αναλύσεις του ηλεκτρολύτη τόσο σε ορείχαλκο $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl [#16], όσο και σε σειρές κραμάτων Cu-Zn και Cu-Zn-Pb σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl [15]

Η προσθήκη μικρών συγκεντρώσεων Sn και Al -της τάξης του 1-2% βελτιώνει την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων Cu-Zn στο θαλασσινό νερό, επιφέροντας αλλαγές τόσο στη μικροδομή του κράματος όσο και στη σύσταση και ιδιότητες του παθητικού στρώματος [15].

Οι Abd El-Rehim et al. [27] ασχολήθηκαν με την ηλεκτροχημική συμπεριφορά ορείχαλκων με ποσοστό Zn μεταξύ 13-39% κ.β. σε διαλύματα NaCl . Με την εκτέλεση ποτενσιοδυναμικών κύκλων μελέτησαν τις ηλεκτροχημικές δράσεις Cu και Zn και τα προϊόντα τους. Η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα εντόπισε μία περιοχή δυναμικού όπου λαμβάνει χώρα η επιλεκτική διάλυση Zn και μία δεύτερη όπου ο χαλκός και ο ψευδάργυρος διαλύονται ταυτόχρονα. Επίσης μελέτησε την επίδραση της περιεκτικότητας Zn, της συγκέντρωσης χλωριόντων και του ρυθμού σάρωσης δυναμικού στις διαδικασίες διάχυσης.

Οι Pyun et al. [28] διερευνήσαν με ηλεκτροχημικές μετρήσεις την ανοδική συμπεριφορά ομογενών κραμάτων Cu-Sn και Cu-Al σε 3.5% NaCl για ποσοστά δευτερεύοντος κραματικού στοιχείου 3 και 5%. Στην περίπτωση των μπρούντζων διαπίστωσαν τον παθητικοποιητικό ρόλο των επιφανειακών επικαθίσεων CuCl – ενσωματωμένων σε ενώσεις $\text{SnOHCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ – σε σχέση με τον καθαρό χαλκό σε υψηλά ανοδικά δυναμικά. Ειδικότερα βρέθηκε πως συμβάλλουν στην ανάσχεση του σχηματισμού CuO , κάτι που δεν συμβαίνει στα διμερή κράματα Cu-Al .

❖ Ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων Cu-Sn (α -μπρούντζοι) σε διαλύματα NaCl

Τα βιομηχανικά κράματα Cu-Sn έχουν σαφώς λιγότερες εφαρμογές από τις διάφορες οικογένειες ορείχαλκων Cu-Zn . Η πιο μελετημένη κατηγορία μπρούντζων σε χλωριούχα διαλύματα εξαιτίας της πολύ καλής αντοχής τους στη διάβρωση σε θαλάσσια περιβάλλοντα είναι τα κράματα Cu-Ni-Al (NAB) [29-32]. Συνήθεις εφαρμογές είναι οι προπέλες πλοίων, εξαρτήματα αντλιών και εναλλακτών θερμότητας, βάνες κ.ά.- όλα προϊόντα χύτευσης [32]. Εκτός από την επίδραση υδροδυναμικών παραμέτρων και τη γαλβανική σύζευξη με

άλλα κράματα [31], η επίπτωση των ατελειών χύτευσης, αλλά και των τοπικών επιδιορθώσεων με χρήση υλικών συγκόλλησης στο ρυθμό διάβρωσης σε συστήματα θαλασσινού νερού παρουσιάζει επίσης ερευνητικό ενδιαφέρον [32].

Από τις λιγοστές εργασίες που ασχολούνται με την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των διμερών κραμάτων Cu-Sn σε χλωριούχα διαλύματα είναι αυτή των Pyun et al. [28], οι οποίοι διερενήσαν με ηλεκτροχημικές μετρήσεις την ανοδική συμπεριφορά ομογενών κραμάτων Cu-Sn και Cu-Al σε 3.5% NaCl για ποσοστά δευτερεύοντος κραματικού στοιχείου 3 και 5%. Στην περίπτωση των κασσιτερούχων μπρούντζων διαπίστωσαν το παθητικοποιητικό ρόλο των επιφανειακών επικαθίσεων CuCl – ενσωματωμένων σε ενώσεις SnOHCl·H₂O – σε σχέση με τον καθαρό χαλκό σε υψηλά ανοδικά δυναμικά. Ειδικότερα βρέθηκε πως συμβάλλουν στην ανάσχεση του σχηματισμού CuO, κάτι που δεν συμβαίνει στα διμερή κράματα Cu-Al.

Οι dos Santos et al. [33] διερεύνησαν τον μηχανισμό διάβρωσης του μπρούντζου στο θαλασσινό νερό με συστηματικά πειράματα κυκλικής βολταμετρίας και την επίδραση σε αυτόν παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, το pH, το διαλυμένο O₂, η ρυθμιστική ικανότητα περιεχόμενων ιόντων. Για τις δοκιμές επιστρατεύτηκε ένα κράμα με 11.2% κ.β. Sn και μικρές ποσότητες κραματικών στοιχείων Zn, Pb, P και Ni (όλα ≤ 0.2% κ.β.) και συνθετικό θαλασσινό νερό. Τα στρώματα διάβρωσης που παράχθηκαν σε απαερωμένο διάλυμα χαρακτηρίζονταν από μεγαλύτερη σταθερότητα. Η ρύθμιση του pH κοντά στο 9, φάνηκε να ενισχύει την παθητικοποίηση έως και δυναμικά της τάξης των +200 mV/SCE. Σημαντικές διαφοροποιήσεις αναφέρθηκαν μετά από πειράματα εμβάπτισης σε διάλυμα με ρυθμισμένο pH και μη. Μετά από ένα μήνα, το μέγεθος και η πυκνότητα των βελονισμών αλλά και η έκταση της αποχάλκωσης στα δοκίμια που ήταν εμβαπτισμένα σε μη ρυθμισμένο διάλυμα ήταν συγκριτικά πολύ μεγαλύτερα, ενώ πολύ διαφορετική ήταν και μορφολογία των αποθέσεων στις επιφάνειες [33].

Μία σημαντική μελέτη πεδίου που ασχολήθηκε με την διάβρωση ενός κράματος Cu₅.8Sn_{0.077}Pb_{0.023}Zn σε παράκτια περιοχή του Rio de Janeiro στη Βραζιλία [34]. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των εκτεθειμένων δοκιμίων (έκθεση σε splash zone) και δοκιμίων εργαστηριακών πειραμάτων πλήρους εμβάπτισης μελετήθηκαν συγκριτικά με ηλεκτροχημικές μετρήσεις (EIS, καταγραφές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης). Σε όλα τα δοκίμια εντοπίστηκαν πορώδη στρώματα διάβρωσης. Κατά τ' άλλα διαφορετικά στην παραθαλάσσια ατμόσφαιρα τακτοποιήθηκαν ενώσεις Cu₂O και Cu₂(OH)₃Cl, ενώ σε συνθήκες πλήρους εμβάπτισης τα προϊόντα που σχηματίζονται μετά από οκτώ μήνες εμβάπτισης είναι Cu₂O και ίχνη CuCl [34]. Η πιο σημαντική επιστημονική παραγωγή για τη διάβρωση των κασσιτερούχων μπρούντζων γενικότερα, προέρχεται αναμφίβολα από τη θεματική περιοχή της διάβρωσης μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς. Οι ηλεκτροχημικές μελέτες δεν αποτελούν εξαίρεση. Πολύ πριν την συστηματική έρευνα αυτών των συστημάτων σε περιβάλλοντα με χλωριόντα – η οποία οριοθετείται από τις αρχές της δεκαετίας του 2000 και έπειτα - η πιο συνήθης προσέγγιση για την κατανόηση της ηλεκτροχημικής προσβολής του μπρούντζου αλλά και της φύσης των προϊόντων διάβρωσης Cu και Sn ήταν θερμοδυναμικές υποθέσεις βάσει των ιδιοτήτων των χλωριούχων ενώσεων του καθαρού χαλκού και του καθαρού κασσιτέρου. Ωστόσο, μέχρι αρκετά πρόσφατα, πολύ λίγα φυσικοχημικά δεδομένα ήταν διαθέσιμα ακόμη και για τα προϊόντα διάβρωσης του καθαρού κασσιτέρου. Πολύ κομβικές ερευνητικές προσπάθειες για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων διάβρωσης του κασσιτέρου - Sn(II) και Sn(IV)- και των ιδιοτήτων τους κατά τα πρώτα στάδια της ηλεκτροχημικής προσβολής σε χλωριούχα διαλύματα ή στο θαλασσινό νερό έχουν αποδελτιωθεί στο Κεφάλαιο 1.3 (βλέπε §1.3.5, σελ. 130).

Οι περισσότερες ηλεκτροχημικές μελέτες που αφορούν την ηλεκτροχημική διάβρωση των αρχαίων α-μπρούντζων σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες έχουν χρησιμοποιήσει σύγχρονους χυτούς μπρούντζους παραπλήσιας σύστασης με τους αρχαίους [35-37].

Τα τελευταία είκοσι χρόνια, πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με τις βασικές αρχές που διέπουν τους μηχανισμούς διάβρωσης μπρούντζου σε ουδέτερα χλωριούχα διαλύματα μελετώντας σε ηλεκτροχημικά πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης την επίδραση του ρυθμού σάρωσης δυναμικού, της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, είτε της γωνιακής ταχύτητας του περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου.

Τα πειραματικά δεδομένα για το κράμα Cu₁₀Sn σε αεριζόμενα διαλύματα NaCl (συστήματα με περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο) δείχνουν πως στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης η διάβρωση του κράματος βρίσκεται υπό τον μικτό έλεγχο της μεταφοράς φορτίου και της μεταφοράς μάζας της ηλεκτροδιάλυσης και

υπό τον έλεγχο μεταφοράς φορτίου της αναγωγής οξυγόνου [35, 38], όπως ακριβώς ισχύει και στα συστήματα του χαλκού.

Οι Souissi et al. [35] έχουν επιπροσθέτως επισημάνει ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης χλωριόντων οδηγεί σε διαφορετικές ηλεκτροχημικές αποκρίσεις, ενώ η ανοδική διάλυση του μπρούντζου επηρεάζεται τόσο από την ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου όσο και από το ρυθμό σάρωσης δυναμικού.

Τα προϊόντα ανοδικής διάλυσης του μπρούντζου Cu_{10}Sn που αναπτύχθηκαν σε διακριτές υπο-περιοχές των ανοδικών καμπυλών πόλωσης χαρακτηρίστηκαν από τους Robbiola et al. [37] με πλήθος αναλυτικών τεχνικών (SEM-EDS, XRD, FTIR, XPS): Στην ενεργητική περιοχή (περιοχή Tafel), στη θέση του αρχικού φιλμ οξειδωσης εικάζεται η δημιουργία οξυ-υδροξειδίων Sn και οξειδίων Cu(I). Στην περιοχή ανάπτυξης της ανοδικής κορυφής, οι συγγραφείς συμπέραναν πως σχηματίζονται ένυδρα οξυ-χλωρίδια Sn, και πιθανόν Cu_2O ενώ σε πολύ ανοδικά δυναμικά (πλατώ ρεύματος) το στρώμα προϊόντων αποτελείται κυρίως από οξυ-υδροξειδία Sn(IV) και CuCl . Λόγω έλλειψης ενδιάμεσων ενώσεων αναφοράς για τον κασσίτερο, δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός της στοιχειομετρίας των προϊόντων Sn.

Οι Aouadi et al. [36] διερεύνησαν τα αρχικά στάδια του μηχανισμού ανοδικής διάλυσης ενός κράματος με σύσταση Cu_{10}Sn . Πραγματοποίησαν πειράματα ανοδική και καθοδική πόλωσης σε ένα εύρος συγκεντρώσεων ιόντων χλωρίου από 0.1 έως 1 mol/L και σε διάφορες θερμοκρασίες. Υπολόγισαν δύο διαφορετικές τάξεις αντίδρασης για τα διαστήματα συγκεντρώσεων 0.1 mol/L < $[\text{Cl}^-]$ < 0.5 mol/L και 0.5 mol/L < $[\text{Cl}^-]$ < 1 mol/L και σημαντικά θερμοδυναμικά μεγέθη. Παρατηρήθηκε μεταβολή της ηλεκτροχημικής συμπεριφορά και συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Ο χαρακτηρισμός των ηλεκτροχημικά παραχθέντων στρωμάτων σε αυτά τα χλωριούχα συστήματα έγινε με φασματοσκοπία FTIR, όπου εντοπίστηκαν κυρίως χημικά είδη Sn (και ελάχιστα Cu). Αρκετές ακόμη δημοσιεύσεις της ίδιας περιόδου εστιάζουν στην άμορφη φύση των ενώσεων του κασσιτέρου, οι οποίες ευνοούν την παθητικοποίηση και ελαττώνουν το ρυθμό διάβρωσης του μπρούντζου [37]. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι τα χλωριόντα συμμετέχουν σε δράσεις, οι οποίες δύνανται είτε να επιταχύνουν τη διάβρωση, είτε να συμβάλλουν στην παθητικοποίηση των μπρούντζινων επιφανειών [37]. Σε κάποιες από τα προαναφερθείσες ηλεκτροχημικές μελέτες έχει διερευνηθεί η επίδραση της διάχυσης και της μεταφοράς φορτίου σε διάφορα στάδια των ηλεκτροχημικών δράσεων. Η κύρια πειραματική μεθοδολογία είναι η συσχέτιση μεταξύ της απόκρισης της πυκνότητας ρεύματος (σε περιοχές εμφάνισης κορυφών ή plateau της ανοδικής καμπύλης) των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών με τη μεταβολή πειραματικών παραμέτρων όπως η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου και ο επιβαλλόμενος ρυθμός σάρωσης δυναμικού [35, 39].

Σε πολύ λίγες περιπτώσεις ήταν εφικτή η χρήση αυθεντικού αρχαιομεταλλουργικού κράματος για την κατασκευή μικρο-ηλεκτροδίου. Μία τέτοια εργασία είναι αυτή των Souissi et al. [39], οι οποίοι μελέτησαν με κυκλική βολταμετρία τις ηλεκτροχημικές δράσεις που περιλαμβάνονται στο μηχανισμό προσβολής από χλωριόντα ενός αρχαίου καρχηδονιακού κράματος $\text{Cu}_{9.4}\text{Sn}$. Τα αποτελέσματα που παρουσίασαν αφορούν σε μετρήσεις που διεξήχθησαν σε ένα εύρος συγκεντρώσεων $[\text{Cl}^-]$ μεταξύ 0.01 και 0.5 mol/L και σε μία μεγάλη περιοχή δυναμικού, σε ρυθμό περί τα 8 mV/s. Υποδεικνύουν πως η διάχυση των χλωριόντων ελέγχει το σχηματισμό του επιφανειακού στρώματος και ότι οι διαδοχικοί κύκλοι οδηγούν στην κάλυψη της επιφάνειας με προϊόντα διάβρωσης έως σημείου να παραμείνουν ελεύθεροι μόνο οι πόροι. Ένα παρατεταμένο πλατώ ρεύματος παρατηρήθηκε σε όλες τις συγκεντρώσεις διαλύματος σε υψηλά ανοδικά δυναμικά. Η θέση και το ύψος των ανοδικών και καθοδικών κορυφών μεταβάλλονται αναλογικά με την αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων (μετατόπιση σε πιο αρνητικά και θετικά δυναμικά αντιστοίχως και σταδιακή αύξηση ύψους) [39]. Οι λίγες πειραματικές μελέτες σε διαλύματα NaCl -σχεδιασμένες και εκτελεσμένες σε χυτά κράματα που μιμούνται αρχαιομεταλλουργικούς μπρούντζους- έχουν προκύψει από τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής [40-42]. αξιοποιώντας τα χυτά αρχαιομεταλλουργικά κράματα αναφοράς που είχαν παραχθεί στο ερευνητικό πρόγραμμα EFESTUS [1].

Η πιο μεσοπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη εξέλιξη των μηχανισμών προσβολής των κραμάτων Cu-Sn σε χλωριούχα διαβρωτικά μέσα είναι μία θεματική που δεν έχει μελετηθεί επαρκώς και όπου εξακολουθεί να εντοπίζεται ένα σημαντικό κενό γνώσης. Δύο πολύ σημαντικές πρόσφατες έρευνες, ασχολήθηκαν με το ρόλο των προϊόντων διάβρωσης Sn: (i) σε ηλεκτροχημικές δράσεις που σχετίζονται με τον μηχανισμό της "ασθένειας του μπρούντζου" [43] και (ii) σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που εμπλέκονται στις διαδικασίες

απόθεσης και διάλυσης μεταξύ των χλωριούχων στρωμάτων διάβρωσης σε μη προστατευμένες (unsheltered) ατμοσφαιρικές συνθήκες [44]. Τα ευρήματα αυτών των εργασιών θέτουν τις βάσεις για την κατανόηση τοπικών και εξαιρετικά πολύπλοκων διαδικασιών, όπως η διάβρωση με βελονισμούς χυτού μπρούντζου με έντονο διαφορισμό και οι χημικοί μετασχηματισμοί μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων διάβρωσης Cu και Sn ως συνέπεια φαινομένων διάλυσης και εναπόθεσης.

5.2.4 Ηλεκτροχημικές μελέτες σχετικές με τη διάβρωση στο έδαφος και την ατμοσφαιρική διάβρωση μπρούντζων και ορείχαλκων

❖ Ηλεκτροχημική προσβολή κατά την έκθεση στο έδαφος

Οι δημοσιευμένες ηλεκτροχημικές μελέτες που ασχολούνται με τα αρχικά στάδια των μηχανισμών διάβρωσης των μπρούντζων σε διαβρωτικά μέσα εδαφών των τελευταίων δεκαετιών σαφώς υπολείπονται των μελετών περιπτώσεων μακροχρόνιας διάβρωσης στο έδαφος. Οι Chunchun et. al. [45] σχεδίασαν μια ειδική ηλεκτροχημική διάταξη που περιλάμβανε την ηλεκτρική σύνδεση ενός απομονωμένου κελιού-μινιατούρας (occluded cell) με το ηλεκτρόδιο εργασίας και εμβαπτισμένο στο ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ώστε να προσεγγίσουν τα χαρακτηριστικά της τοπικής προσβολής ενός κράματος Cu₅.12Sn0.17Pb κατά την έκθεσή του σε υπόγεια ύδατα εδαφών. Οι ηλεκτροχημικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα αλάτων NaCl, Na₂SO₄ και NaHCO₃ με pH ρυθμισμένο στο 7. Οι κυκλικές καμπύλες που καταγράφηκαν σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης δυναμικού, σε συνδυασμό με τον προσδιορισμό των διαλυμένων ιόντων του ηλεκτρολύτη και του τοπικού pH αποκάλυψαν λεπτομέρειες για τα τοπικά χαρακτηριστικά που εκδηλώνονται κατά τα επιμέρους στάδια της διάλυσης του κράματος. Ένα βασικό εύρημα είναι η τοπικά έντονη οξίνιση του διαλύματος στο μικρό απομονωμένο κελί και ο εμπλουτισμός του σε Cl⁻ και SO₄²⁻ σε σχέση με τον κύριο όγκο του διαλύματος. Παράλληλα με τον ανοδικό σχηματισμό Cu₂O στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, στο μικρό απομονωμένο κελί δημιουργείται και συσσωρεύεται CuCl [45]. Η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα πραγματοποίησε αντίστοιχα πειράματα σε συνθήκες που προσομοιώνουν τη διάβρωση σε ηλεκτρολύτη εδάφους υπό ανοξικές συνθήκες. Τα αποτελέσματά τους πιστοποιούν τη δημιουργία κρυστάλλων CuCl ως το μοναδικό προϊόν οξείδωσης του μπρούντζου. Η συγκεκριμένη ανοδική αποδεικνύεται πλήρως αντιστρέψιμη αν ο ποτενσιοδυναμικός κύκλος αντιστραφεί στα +800 mV/SCE [46].

Οι Hassairi et al. [47] πραγματοποίησαν πειράματα διάβρωσης- βαρυμετρικά και ηλεκτροχημικά- σε δύο μπρούντζους (Cu₉.4Sn και Cu₇.5Sn1Pb), χρησιμοποιώντας χώμα που συλλέχθηκε από παραθαλάσσιο αρχαιολογικό χώρο (Jama, Τυνησία). Ο τριμελής μπρούντζος ήταν ηλεκτροχημικά πιο ενεργός, ευνοώντας το σχηματισμό ενός προστατευτικού φιλμ λίγα λεπτά μετά την έκθεση. Οι μετρήσεις EIS έδωσαν πληροφορίες για τα πρωταρχικά στάδια της διάβρωσης των δύο κραμάτων, τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πατινών και τα χαρακτηριστικά της μεταλλικής διάλυσης. Μετά από σχεδόν ένα έτος στην επιφάνεια των μπρούντζων ανιχνεύτηκαν τοπικές επικαθίσεις χερσογενών υλικών.

Οι ίδιοι ερευνητές σε μεταγενέστερη εργασία τους [48] επιχείρησαν να προσομοιώσουν τα αρχικά στάδια της προσβολής ενός κράματος Cu₉.4Sn (τυπική σύσταση καρχηδονιακών μπρούντζων) στο έδαφος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν χώμα από τον αρχαιολογικό χώρο στη Jama για την παρασκευή υγρού διαλύματος (φιλτραρισμένου μίγματος νερού-χώματος) αλλά και υδατικό διάλυμα χλωριόντων και θεικών ιόντων -τιμές [Cl⁻] και [SO₄²⁻] στα ίδια επίπεδα με την περιεκτικότητα του χώματος Jama- για τη διεξαγωγή μετρήσεων ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης, κυκλικής βολταμετρίας και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Η ερευνητική ομάδα πιστοποίησε το δυναμικό χαρακτήρα των ηλεκτροχημικών δράσεων που εξελίσσονται ταυτόχρονα, προκαλώντας παθητικοποιητικά αλλά και αποπαθητικοποιητικά φαινόμενα. Η προστατευτική ικανότητα της πάτινας που καταγράφηκε στο διήθημα χώματος αποδόθηκε στα θειικά προϊόντα διάβρωσης [48]. Στα υδατικά μίγματα Cl⁻ και SO₄²⁻, τα χλωριόντα είναι εκείνα που διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο στον μηχανισμό διάβρωσης.

Η επίδραση της συγκέντρωσης χλωριόντων και της σχετικής υγρασίας στη διάβρωση του χαλκού στο έδαφος έχει εξεταστεί από τους S. Afonso et al. [49] με εργαστηριακά πειράματα (βαρυμετρικά και ηλεκτροχημικά). Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε χώμα που συλλέχθηκε από προάστιο στην περιοχή Sintra της Πορτογαλίας. Οι ερευνητές τροποποίησαν τη διαβρωτικότητα του αρχικού εδάφους προσθέτοντας διαλύματα Cl⁻ και HClO₄. Τα προϊόντα διάβρωσης χαρακτηρίστηκαν με ημι-ποσοτικές χημικές και κρυσταλλογραφικές αναλύσεις.

Οι Alberghina et al. [50] επιχείρησαν να παρακολουθήσουν τα πρώτα στάδια διάβρωσης οκτώ μπρούντζινων δοκιμών από αρχαιομεταλλουργικά κραμάτα αναφοράς (συστάσεις αντιπροσωπευτικές ρωμαϊκών μπρούντζων). Δύο από αυτά ενταφιάστηκαν επί ένα χρόνο στο έδαφος στον αρχαιολογικό χώρο της Θάρρου στη Σαρδηνία, ενώ τα υπόλοιπα εκτέθηκαν σε κλιματικό θάλαμο στο εργαστήριο. Με τη χρήση αναλύσεων XPS, SEM-EDS, LIBS σε διάφορα επίπεδα των καφέ και πράσινων πατίνων που παράχθηκαν, προσδιόρισαν τις συγκεντρώσεις των κραματικών στοιχείων στα συστατικά των πατίνων (προφίλ εις βάθος).

Τα πιο διαδεδομένα συστατικά των γεωργικών λιπασμάτων είναι διαλυτά άλατα, όπως Ca₃(PO₄)₂, (NH₄)₃PO₄, H₃PO₄, (NH₄)₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)NO₃. Ειδικά οι δοκιμές εμφάνισης και τα ηλεκτροχημικά πειράματα σε διαλύματα NaNO₃ και (NH₄)₂SO₄ δίνουν εμμέσως στοιχεία και για τους ρυθμούς διάβρωσης που διαμορφώνονται από συστατικά ανόργανων λιπασμάτων [51].

Στο Κεφάλαιο 1.3 έγινε αναφορά στις μεταβολές που επιφέρει ο εμπλουτισμός εδαφών με χημικά NPK λιπάσματα στις διαδικασίες μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης των κραμάτων χαλκού στο έδαφος.

Σε αυτό το πεδίο, οι μελέτες περιπτώσεων στη διεθνή βιβλιογραφία που έχουν ασχοληθεί με την επίπτωση των γεωργικών λιπασμάτων στη διάβρωση του μπρούντζου και του ορείχαλκου στο έδαφος είναι λίγες [52-54]. Οι Remazeilles et al. μελέτησαν τα προϊόντα διάβρωσης σε ένα ρωμαϊκό μελανοδοχείο από μολυβδόχο μπρούντζο διαβρωμένο σε αγροτικά εδάφη που είχαν υποστεί εντατική λίπανση. Στο συγκεκριμένο αντικείμενο κυριαρχούσαν τα προϊόντα διάβρωσης του μολύβδου. Μεταξύ αυτών ήταν ο υδροξυπυρομορφίτης (Pb₅(PO₄)₃OH) και ο ανγκλεσίτης (PbSO₄) – ασυνήθιστα ευρήματα σε τυπικά διαβρωτικά περιβάλλοντα -σε μίξη με κερουσίτη (PbCO₃) που δημιουργούν μία σταθερή και αδιάλυτη πάτινα [52]. Σύμφωνα με τους La Iglesia et al. οι ορυκτές ενώσεις του μολύβδου είναι οι λιγότερο υδατοδιαλυτές μεταξύ των μεταλλικών αλάτων. Οι τιμές των πρότυπων ελεύθερων ενεργειών σχηματισμού Gibbs υποδεικνύουν ότι οι φωσφορικές ενώσεις Pb είναι θερμοδυναμικά σταθερότερες από τα φωσφορικά άλατα Cu και τα οξυ-φωσφορικά άλατα Ca [55]. Ως εκ τούτου, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των φωσφορικών ενώσεων του μολύβδου έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον τομέα της απορρύπανσης των εδαφών από βαρέα μέταλλα. Οι βασικές αρχές της δέσμευσης του μολύβδου, βασίζονται στο χημικό μετασχηματισμό τοξικών μορφών Pb σε αδιάλυτο υδροξυ-πυρομορφίτη [52].

❖ Ηλεκτροχημική προσβολή κατά την ατμοσφαιρική έκθεση

Ορισμένες ηλεκτροχημικές μελέτες σε διαλύματα Na₂SO₄ σχεδιάστηκαν προκειμένου να προσεγγίσουν την προσβολή του α-μπρούντζου από ηλεκτρολύτες που συναντώνται σε εδαφικά και κυρίως σε αστικά ή/και παραθαλάσσια περιβάλλοντα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα (όξινη βροχή, δρόσος κ.ά.) [56-58]. Όπως και σε μία σειρά άλλων συστημάτων, η ηλεκτροχημική διάβρωση του μπρούντζου εξελίσσεται μέσω μίας διαδικασίας απογάλκωσης. Τα οξείδια Sn ευνοούν την προσωρινή παθητικοποίηση της μεταλλικής επιφάνειας [56].

Οι Šatovic et al. [58] μέσω ηλεκτροχημικών τεχνικών (κυκλική πόλωση, EIS) και συνδυασμού χημικών αναλύσεων (SEM, FTIR, ATR και PIXE) ανέδειξαν τα χημικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των προϊόντων διάβρωσης Cu και Sn (κρυσταλλικών και άμορφων). Ο ρυθμός διάβρωσης του μπρούντζου προσδιορίστηκε μέσω βαρυμετρικών δοκιμών σε χαμηλότερα επίπεδα από αυτόν του χαλκού, ενώ οι διεπιφανειακές δράσεις πάτινας /ηλεκτρολύτη παρεμποδίζουν τη μεταλλική διάλυση διαμέσου του πορώδους του στρώματος.

Σχετικά με το μηχανισμό ηλεκτροχημικής διάλυσης του α-μπρούντζου σε απαερωμένο διάλυμα Na₂SO₄ συγκέντρωσης 0.01 mol/L – με ρύθμιση του pH στο 6.8 - οι Millet et al. [59] αναφέρουν ότι η διαδικασία βρίσκεται υπό το μικτό έλεγχο μεταφοράς φορτίου και μεταφοράς μάζας. Η αύξηση της περιεκτικότητας Sn

στο κράμα οδηγεί σε ταχύτερη και πιο αποτελεσματική παθητικοποίηση. Από υπολογισμούς του συντελεστή διάχυσης κατιόντων Cu από το κράμα προς το διάλυμα, συμέραναν πως η δομή του παθητικού στρώματος (εμπλουτισμένου σε ενώσεις Sn) ομοιάζει με τζελ. Η φύση, η στοιχειομετρία, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και οι συνθήκες σχηματισμού των προϊόντων οξειδωσης του κασσιτέρου σε ηλεκτροχημικά συστήματα θεικών ιόντων υπήρξε το επίκεντρο και άλλων αξιόλογων ερευνών [60, 61]. Οι Muller et al. [60] χαρακτήρισαν πάτινες που παράχθηκαν ηλεκτροχημικά σε διάλυμα 0.01 mol/L Na₂SO₄ mol/L, με τη βοήθεια αναλύσεων XPS και TEM, αφού προηγουμένως είχαν μελετήσει τις δράσεις αναγωγής αυτών των πατίνων με πειράματα καθοδικής πόλωσης. Τα πειράματά τους πιστοποίησαν μία δομή διπλού στρώματος SnO₂/Cu₂O.

Η παρουσία οξειδίων SnO₂ σε μία σειρά διαβρωτικών περιβαλλόντων θα πρέπει να θεωρείται δεδομένη. Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες συναντάται κυρίως υπό τη μορφή νανο-κρυσταλλινών. Άτομα Sn ανιχνεύονται και ως άτομα αντικατάστασης σε στρώματα Cu₂O, τόσο σε αρχαίους μπρούντζους όσο και σε σύγχρονα κράματα εκτεθειμένα σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον ή σε δοκίμια εργαστηριακών πειραμάτων [61].

Τα προαναφερθέντα ηλεκτροχημικά συστήματα με αναφορές στην ατμοσφαιρική διάβρωση δεν σχετίζονται τόσο με τους αρχαίους μπρούντζους και ορειχαλκούς, αλλά κυρίως με τα ιστορικά και σύγχρονα γλυπτά από χυτά κράματα χαλκού (διμερή Cu-Sn και Cu-Zn-Sn-Pb) που βρίσκονται εκτεθειμένα σε εξωτερικούς χώρους εντός αστικής ζώνης.

Η χημική σύσταση και η τοπογραφία των μεταλλικών υποστρωμάτων αφενός και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαβρωτικού μέσου αφετέρου, είναι εξίσου σημαντικά για την εκτίμηση της εξέλιξης της διαδικασίας διάβρωσης και της φύσης των προϊόντων διάβρωσης. Όπως είχε επισημάνει πριν από κάποιες δεκαετίες ο Bertholon, σε ορισμένες περιπτώσεις εντός της διαστρωμάτωσης των ορυκτοποιημένων προϊόντων διάβρωσης, μπορούν να εντοπιστούν τυπικά χαρακτηριστικά των αρχικών ηλεκτροχημικών δράσεων. Αξιοποιώντας τις παρατηρήσεις από φαινόμενα μακροχρόνιας διάβρωσης σε χυτό ρωμαϊκό μπρούντζινο άγαλμα από την Ιορδανία, τεκμηρίωσε ότι οι ψευδομορφικές δομές (ghost structures) διαβρωμένων δενδριτών μπορούν να πιστοποιήσουν πως το όριο της αρχικής επιφάνειας βρίσκεται λίγο πάνω από αυτές [62]. Ειδικότερα, αναγνώρισε ότι ο σχηματισμός τους οφείλεται σε διαδικασίες επιλεκτικής διάλυσης των πλούσιων σε Cu δενδριτών σε σχέση με τη διαδενδριτική περιοχή, λόγω διαφορετικού δυναμικού.

Παρά την πρόοδο στο αντικείμενο της φθοράς και συντήρησης των μπρούντζινων και ορειχάλκινων αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς και τις ολοένα αυξανόμενες σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές, οι ηλεκτροχημικές μελέτες που εστιάζουν σε τοπικά φαινόμενα διάβρωσης σε δομές μικροδιαφορισμού - τυπικές σε αρχαιομεταλλουργικά χυτά κράματα- είναι ακόμη σχετικά περιορισμένη.

Μία μικρή ομάδα ερευνών έχει ασχοληθεί με την ηλεκτροχημική προσβολή χυτών μπρούντζων (as cast) σε υδατικά διαλύματα νιτρικών, θεικών και χλωριούχων αλάτων ή ακόμη και με την προσομοίωση των μηχανισμών ατμοσφαιρικής διάβρωσης μέσω εργαστηριακών δοκιμών [51, 63-66]. Σε αυτές εξετάζεται η επίδραση τόσο συγκεκριμένων διαβρωτικών παραγόντων όσο και της μικροδομής.

Οι Tommesani et al. [51] μελέτησαν την ηλεκτροχημική συμπεριφορά και την εκδήλωση διάβρωσης με βελονισμούς τριών χυτών μπρούντζων με διαφορετικές περιεκτικότητες Sn σε υδατικά διαλύματα NaCl, NaNO₃ και (NH₄)₂SO₄, που συσχετίζονται με συνήθεις ατμοσφαιρικούς ρύπους. Ως το πλέον διαβρωτικό διάλυμα αποδείχτηκε αυτού του θεικού αμμωνίου, ενώ η αύξηση της περιεκτικότητας Sn στο κράμα αποδείχτηκε ότι αυξάνει την αντοχή στη διάβρωση.

Οι Chiavari et al. [63] πραγματοποίησαν δοκιμές επιταχυνόμενης διάβρωσης σε θάλαμο αλατονέφωσης (με διάλυμα τεχνητής βροχής και 3.5% NaCl), αλλά και κύκλους γήρανσης σε κλιματικό θάλαμο (παροχή αέρα με ρύπους SO₂ και NO_x) σε δύο τύπους χυτών εμπορικών κραμάτων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μπρούντζινων καλλιτεχνικών γλυπτών, με σκοπό να προσομοιώσουν τις συνθήκες διάβρωσης σε εξωτερικές ατμόσφαιρες -αστικές και παράκτιες. Ο μπρούντζος με πρόσμιξη Si έδειξε πολύ καλύτερη αντοχή στη διάβρωση σε όλες διαβρωτικές συνθήκες που εξετάστηκαν.

Οι Bernardi et al. [64] πραγματοποίησαν σειρές πειραμάτων σε ειδικά σχεδιασμένες διατάξεις που προσομοιάζουν την έκθεση σε βροχή (dropping tests) για να διερευνήσουν τη συμπεριφορά ενός ακατέργαστου χυτού κράματος Cu-Sn-Pb-Zn (UNS C83600) στη μεταλλική διάλυση (leaching) από συνθετικό διάλυμα όξινης βροχής. Με εξαίρεση τον κασσίτερο που παραμένει στην πάτινα με τη μορφή ελάχιστα κρυσταλλωμένων ενώσεων SnO_x(OH)_y, καταγράφηκε μία γραμμική τάση διάλυση των κραματικών

στοιχείων Cu, Zn και Pb συναρτησεί του χρόνου. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διάλυσης το κράμα παρέμενε καλυμμένο με ένα πορώδες στρώμα διάβρωσης, ενώ καταγράφηκε μία επιλεκτική διάλυση Zn και Pb σε σχέση με τον Cu. Διαπιστώθηκε ότι είναι εφικτή η απόθεση ενώσεων Cu και Pb ακόμη και σε επιφάνειες που παραμένουν υγρές για μεγάλα διαστήματα.

Ο Masi et al. [66] μέσω του ίδιου τύπου εργαστηριακών δοκιμών ατμοσφαιρικής διάβρωσης (dropping tests) αλλά και κύκλων υγρασίας-ξηρασίας, μελέτησαν συγκριτικά τα μοτίβα διάβρωσης σε χυτά ιστορικά κράματα Cu-Zn-Sn-Pb μετά από βραχυπρόθεσμη έκθεσή τους σε δύο διαφορετικές συνθήκες που προσομοιώνουν την έκθεση σε μη στεγασμένη (unsheltered) και σταγασμένη (sheltered) ατμόσφαιρα. Ο χαρακτηρισμός των τεχνητών πατίνων (OM, SEM-EDS, XPS, GAXRD) ανέδειξε τη δομή των αποθέσεων διάβρωσης, τα χαρακτηριστικά μεταλλικής διάλυσης, τη μειωμένη κρυσταλλικότητα των ενώσεων μετάλλων-οξυγονούχων ενώσεων και το νανο-πορώδες των στρωμάτων διάβρωσης. Παράλληλα επιβεβαιώθηκε η εκδήλωση τοπικών γαλβανικών στοιχείων κατά την ηλεκτροχημική προσβολή εξαιτίας της διαφορετικής χημικής σύστασης των φάσεων του κράματος και της δενδριτικής μικροδομής. Όλες οι προαναφερθείσες εργασίες [51, 64-66] συνομολογούν ότι η εμπλουτισμένη σε χαλκό α φάση – και συγκεκριμένα το δίκτυο των α -δενδριτών-λειτουργεί ως τοπική άνοδος και προσβάλλεται επιλεκτικά κατά την έναρξη, ενώ η ευτηκτοειδής $\alpha+\delta$ -φάση - που συσσωρεύεται στις διαδενδριτικές περιοχές - ως τοπικές κάθοδοι με αποτέλεσμα να διαβρώνονται σε μικρότερο βαθμό. Τα συγκεκριμένα ευρήματα ισχύουν ανεξάρτητα από τη χημική σύσταση του εκάστοτε ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, επί του παρόντος δεν έχουν υπάρξει δημοσιεύσεις που να διερευνούν την εξέλιξη αυτών των φαινομένων και την τοπογραφία της μεταλλικής διάλυσης μεσοπρόθεσμα.

5.3 Πειραματική Διαδικασία

5.3.1 Κατασκευή επαναχρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων για ηλεκτροχημικές δοκιμές

Δοκίμια κυλινδρικής γεωμετρίας (μέσης διαμέτρου 26 mm και πάχους 3 mm), κόπηκαν από χυτές ράβδους των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς, τα οποία χαρακτηρίστηκαν στο Κεφάλαιο 4. Ορθογώνια παραλληλεπίπεδα δοκίμια κόπηκαν από φύλλο καθαρού ηλεκτρολυτικού χαλκού βιομηχανικής παραγωγής (διαστάσεις 15 x 15 mm κατά προσέγγιση), Κατόπιν συγκολλήθηκαν σε υποστρώματα ορειχάλκου (κυλινδρικής γεωμετρίας), τα οποία έφεραν τρύπα με σπείρωμα στην κάτω πλευρά τους και εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη με χρήση εντός κυλινδρικών καλουπιών για την κατασκευή επαναχρησιμοποιούμενων στατικών ηλεκτροδίων εργασίας (με ενεργή επιφάνεια περί τα 5 cm²). Η διαδικασία κατασκευής των ηλεκτροδίων εργασίας έχει περιγραφεί λεπτομερώς στην §2.3.7 (Κεφάλαιο 2).

5.3.2 Διαδικασίες παρασκευής ηλεκτρολυτών & λοιπών διαβρωτικών μέσων για ηλεκτροχημικά πειράματα - Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

(i) Διαλύματα NaCl

Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα NaCl τεσσάρων συγκεντρώσεων (0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L) για τις δοκιμές ανοδικής και κυκλικής πόλωσης. Ειδικά το διάλυμα 0.6 mol/L αντιστοιχεί σε μία συγκέντρωση 3.5% w/v που είναι η μέση αλατότητα του θαλασσινού νερού της Μεσογείου.

Επιπλέον, για τις ανάγκες των pitting tests παράχθηκαν τρία οξινισμένα χλωριούχα διαλύματα (δύο διαλύματα συγκεντρώσεων [Cl⁻]=0.01 και 0.1 mol/L και pH 4 & ένα επιπλέον με [Cl⁻]=0.1 mol/L και pH 2). Μετά από κατάλληλους υπολογισμούς, σταγόνες πυκνού HCl προστέθηκαν με πιπέτα ακριβείας σε υδατικά διαλύματα NaCl για να προκύψουν ηλεκτρολύτες με την επιθυμητή συγκέντρωση χλωριόντων και pH.

(ii) Συνθετικό διάλυμα ατμοσφαιρικών ρύπων

Παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα αλάτων που προσεγγίζει τη χημική σύσταση ενός φιλμ υγρασίας με διαλυμένους ρύπους, που μπορεί να συσσωρευτεί στις επιφάνειες των μπρούντζινων ή ορειχάλκινων γλυπτών που εκτίθενται σε μη στεγασμένες τοποθεσίες εντός του παραθαλάσσιου, αστικού βιομηχανικού περιβάλλοντος της Αθήνας. Στο συνθετικό αυτό μίγμα ατμοσφαιρικών ρύπων της Αθήνας (AAPM) περιέχονται θειικά και νιτρικά ιόντα και χλωριόντα, οι σχετικές συγκεντρώσεις των οποίων προσδιορίστηκαν με βάση μία μελέτη του 1996 [67,] για το προφίλ των ατμοσφαιρικών ρύπων της πόλης (αερολυμάτων και αερίων). Ο υπολογισμός των ανθρακικών ιόντων έγινε με δεδομένο ότι το εύρος συγκεντρώσεων του CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι 0.03-0.05% v/v και με την παραδοχή ότι, σε συνθήκες ισορροπίας, η συγκέντρωση HCO₃⁻ λόγω της διαλυτοποίησης του CO₂ στο φιλμ δρόσου είναι 10⁻⁵ mol/L για τιμές pH ≤ 6 [%]. Τελικά, η [HCO₃⁻] που επιλέχθηκε ήταν μισή τάξη μεγέθους μεγαλύτερη, γιατί λήφθηκαν υπόψη και άλλες πηγές ανθρακικών ιόντων που διαλυτοποιούνται στο φιλμ νερού, όπως τα ασβεστιτικά χρώματα και σε κάποιες περιπτώσεις η προσβολή παρακείμενων μαρμαρίνων επιφανειών από όξινη βροχή. Η συνολική συγκέντρωση αλάτων είναι 0.97%w/v και οι μοριακές συγκεντρώσεις των επιμέρους συστατικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Σε κάθε περίπτωση, ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης πρέπει να θεωρείται λιγότερο διαβρωτικός από την όξινη βροχή.

Πίνακας 1: Μοριακές συγκεντρώσεις των ιοντικών ειδών που περιέχονται στο συνθετικό ηλεκτρολύτη ατμοσφαιρικών ρύπων AAPM.

SO ₄ ²⁻ (mol/L)	NO ₃ ⁻ (mol/L)	Cl ⁻ (mol/L)	HCO ₃ ⁻ (mol/L)
0.050	0.025	0.008	5 · 10 ⁻⁵

(iii) Συνθετικά διαλύματα από εκχύλιση μιγμάτων νερού-χρώματος & υδατικά διαλύματα λιπασμάτων

Ποσότητες χρώματος συλλέχθηκαν από την πόλη του Πειραιά (**PR**), από την περιοχή του Αρχαιολογικού Μουσείου Πειραιά και συγκεκριμένα κοντά σε πεδίο ανασκαφής απ' όπου έχουν ανασυρθεί πλήθος μπρούντζινων ευρημάτων τις τελευταίες δεκαετίες και από την Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου (**NTUA**). Η δειγματοληψία είχε πραγματοποιηθεί στις αρχές της δεκαετίας του 2000 για τις ανάγκες πειραμάτων ημι-επιταχυνόμενης διάβρωσης στο έδαφος προγενέστερων ερευνών [1, 68]. Η χημική σύσταση, η κοκκομετρική ανάλυση και οι υπόλοιπες φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών PR και NTUA ήταν ήδη γνωστά και είχαν προσδιοριστεί σύμφωνα με ειδικό πρότυπο ήταν ήδη γνωστά από προηγούμενες δημοσιεύσεις [68]. και μέρος αυτών χρησιμοποιήθηκε στις ηλεκτροχημικές δοκιμές της παρούσας διατριβής.

Μέσω της συνεργασίας με τον Δρ. Βασίλη Στεργίου (επιστημονικό συνεργάτη της ΣΜΜΜ ΕΜΠ) παραλήφθηκαν:

- ποσότητες χρώματος από την περιοχή της Θεσσαλίας που συλλέχθηκαν από αγροτική περιοχή στο Θεσσαλικό κάμφο σε δύο διαφορετικές περιόδους του έτους: (i) δείγμα **S1** μετά από πρόσφατη προσθήκη λιπασμάτων(φθινόπωρο) και (ii) δείγμα **S2** χωρίς λίπανση (άνοιξη).
- δύο μικρά δείγματα εδάφους υπό μορφή στρωμάτων (Δ1) και κονδύλων (Δ2) από την ευρύτερη περιοχή, ενδεικτικά της ορυκτού υπο του εδάφους.
- ποσότητες δύο διαφορετικών τύπων N-P-K λιπασμάτων σε μορφή κόκκων (pellets).

Τα δείγματα που παραδόθηκαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας, δεν είχαν υποστεί χημική ανάλυση, ούτε δόθηκαν σαφείς πληροφορίες για αυτά. Στην περίπτωση των λιπασμάτων, δεν ήταν γνωστά η εμπορική ονομασία τους, ο τύπος τους (αν ήταν οργανικής ή ανόργανης βάσης) και η σύστασή τους. Όλες οι παραπάνω πρώτες ύλες αντιμετωπίστηκαν ως τυφλά δείγματα και υποβλήθηκαν σε στοιχειώδεις φυσικοχημικές αναλύσεις προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή διαφόρων συνθετικών ηλεκτρολυτών στο εργαστήριο.

Ειδικά τα δείγματα χόματος **S1** και **S2** –για τα οποία δεν έγιναν αναλύσεις κατά ISO 11464- ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία για χαρακτηρισμό τους:

Αρχικά, υποβλήθηκαν σε ένα γρήγορο ποιοτικό τεστ –με την προσθήκη υδατικού διαλύματος 10% w/v HCl – προκειμένου να ταυτοποιηθεί η φύση τους. Κατόπιν, ομογενοποιημένο λειοτριβημένο δείγμα σκόνης **S1** υποβλήθηκε σε ανάλυση με περιθλάση ακτίνων X (XRD). Οι δύο τύποι χόματος ξηράνθηκαν έως ότου επιτεύχθηκε σταθερό βάρος, αλέστηκαν σε κεραμικό γουδί και κοσκινίστηκαν με κόσκινο 0.8mm (DIN4188). Ποσότητες απ’ όλους τους τύπους χόματος (**PR**, **NTUA**, **S1**, **S2**) ξηράνθηκαν μέχρι σταθερού βάρους, στη συνέχεια κονιοποιήθηκαν σε κεραμικό ιγδίο και κοσκινίστηκαν με κόσκινο τύπου DIN4188 (διάμετρος οπών πλέγματος 0.8 mm). Η στοιχειακή χημική ανάλυσή των δύο λιπασμάτων έγινε αρχικά με EDS σε κόκκους. Συνολικά παρασκευάστηκαν δεκατέσσερα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση ηλεκτροχημικών δοκιμών: Τέσσερα εκχυλίσματα μιγμάτων χόματος-νερού (συγκέντρωσης 20% w/v σε χόμα), δύο εκχυλίσματα μιγμάτων χόματος-λιπάσματος-νερού (20% w/v χόμα, 1%w/v λίπασμα) και τέσσερα υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων (0.2, 1, 5 και 10% w/v) για κάθε τύπο λιπάσματος (**F1** και **F2**).

Τα εκχυλίσματα χόματος που παρασκευάστηκαν ήταν τα ακόλουθα:

- 100g χόματος από την Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου προστέθηκαν σε 400mL απιονισμένο νερό, το μίγμα θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 60° -70° C για 30 λεπτά και στη συνέχεια διηθήθηκε υπό κενό και αραιώθηκε με απιονισμένο νερό έως τελικού όγκου 500mL (**SF_NTUA**).
- 100g χόματος Πειραιά σε ένα υδατικό διάλυμα τελικού όγκου 500 mL (20% w/v χόμα), το οποίο παρασκευάστηκε με την ίδια ακριβώς διαδικασία που προαναφέρθηκε (**PRSF**).
- 100g χόματος Θεσσαλίας S1 προστέθηκαν σε 400mL απιονισμένο νερό, το μίγμα θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 60° -70° C για 30 λεπτά και στη συνέχεια διηθήθηκε υπό κενό και αραιώθηκε με απιονισμένο νερό έως τελικού όγκου 500mL (**S1**).
- 100g χόματος Θεσσαλίας S2 σε ένα υδατικό διάλυμα τελικού όγκου 500 mL (20% w/v χόμα), το οποίο παρασκευάστηκε με την ίδια ακριβώς διαδικασία που προαναφέρθηκε (**S2**).
- 100g S2 και 5g F1 προστέθηκαν σε 400 mL απιονισμένου νερού, θερμάνθηκαν στους 60-70 °C για 30 λεπτά και αναδεύτηκαν, διηθήθηκαν και αραιώθηκαν έως τελικού όγκου 500 mL (**S2F1**).
- 100g S2 και 5g F2 σε ένα υδατικό διάλυμα τελικού όγκου 500 mL (20% w/v χόμα, 1%w/v λίπασμα), το οποίο παρασκευάστηκε με την ίδια ακριβώς διαδικασία που προαναφέρθηκε (**S2F2**).

Ειδικά για την περίπτωση του χόματος NTUA, πλην του υγρού εκχυλίσματος, παρασκευάστηκε μία πάστα χόματος (**SP_NTUA**) δηλαδή ένα στερεό μίγμα χόματος -νερού περιεκτικότητας 40% κατά βάρος σε απιονισμένο νερό.

Τρεις εκ των χλωριούχων ηλεκτρολυτών -το διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.6 mol/L και τα συνθετικά PRSF και AAPM- αντιπροσωπεύουν διαβρωτικά μέσα από τοποθεσίες της Μεσογείου (όπως θαλασσινό νερό, χόμα παράκτιας ζώνης και υγροποιημένοι ατμοσφαιρικοί ρύποι από παραθαλάσσια αστική περιοχή). Όπως θα περιγραφεί παρακάτω επιστρατεύτηκαν κατά το σχεδιασμό των ηλεκτροχημικών δοκιμών και για σερ κοινών ηλεκτροχημικών πειραμάτων, ώστε να αποτιμηθεί και συγκριτικά η διαβρωτικότητά τους επί συγκεκριμένων μεταλλικών υποστρωμάτων.

Οι αναλύσεις στις πρώτες ύλες των συνθετικών ηλεκτρολυτών, με βάση το χόμα Θεσσαλίας και λιπάσματα N-P-K έγιναν:

- (i) με περιθλασίμετρο BRUKER D8 (κονιοποιημένο χόμα S1)
- (ii) με φασματογράφο EDAX (κόκκοι λιπασμάτων F1 και F2),

5.3.3 Μέτρηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτών

Το pH και η ιοντική αγωγιμότητα όλων των υγρών διαβρωτικών μέσων (χημικών διαλυμάτων, συνθετικών ηλεκτρολυτών και εκχυλισμάτων χόματος) μετρήθηκε με φορητά όργανα - ψηφιακό πεχάμετρο και

αγωγιμόμετρο που φέρουν μεταλλικό αισθητήρα θερμοκρασίας. Οι τύποι των οργάνων αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2. Ειδικά οι μετρήσεις αγωγιμότητας των δειγμάτων χώματος **PR** και **NTUA**, αντλήθηκαν βιβλιογραφικά από τα παραδοτέα παλαιότερου ερευνητικού προγράμματος [1].

5.3.4 Λείανση και προετοιμασία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων πριν τις μετρήσεις

Πριν από κάθε μέτρηση πραγματοποιούνταν λείανση της επιφάνειας των επαναχρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων σε περιστρεφόμενο τριβείο σύμφωνα με τη διαδικασία λείανσης που περιγράφεται στην §2.3.4. Ειδικά, στην περίπτωση των ηλεκτροδίων των τριών κραμάτων αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά SiC 500 έως 1500 gritt και η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του τριβείου ήταν περί τις 300 στροφές/λεπτό.

5.3.5 Ηλεκτροχημικό κελί, ηλεκτρόδια και ποτενσιοστάτης & Συνθήκες μέτρησης

(i) Ηλεκτροχημικό κελί

Σε όλες τις μετρήσεις αυτής της ενότητας χρησιμοποιήθηκε κελί τριών ηλεκτροδίων Σχεδιάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά ηλεκτροχημικά κελιά με όγκο ηλεκτρολύτη 500 mL και 2 L, σύμφωνα με τις ανάγκες των επιμέρους πειραμάτων. Οι διατάξεις περιγράφονται λεπτομερώς στην §2.3.7 (Κεφάλαιο 2). Όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν σε αεριζόμενα υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία μεταξύ 22-25°C, με στατικό ηλεκτρόδιο εργασίας, χωρίς ανάδευση του ηλεκτρολύτη και απουσία ρυθμιστικών διαλυμάτων.

(ii) Ποτενσιοστάτης & ηλεκτρόδια

Όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις του παρόντος κεφαλαίου πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων, συνδεδεμένο με ποτενσιοστάτη-γαλβανοστάτη τύπου PC3 της GAMRY. Η εισαγωγή παραμέτρων για την εκτέλεση των ηλεκτροχημικών δοκιμών και η καταγραφή των πειραματικών καμπυλών, καθώς και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ο γραφικός προσδιορισμός παραμέτρων και οι υπολογισμοί έγιναν μέσω H/Y με χρήση του πακέτου λογισμικού CMS100. Στη συγκεκριμένη διάταξη το κράμα αναφοράς ήταν το στατικό ηλεκτρόδιο εργασίας (WE), ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (AUX) χρησιμοποιήθηκε ένα σύρμα πλατίνας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (REF) επιλεγόταν κατά περίπτωση ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού μέσου:

- κορεσμένο καλομέλινα (SCE) για υδατικά διαλύματα NaCl (ουδέτερου pH και οξινοσμένα) και για το συνθετικό διάλυμα AAPM
- ηλεκτρόδιο Ag/AgCl_{3.5M} KCl(ASE) για τα διαλύματα λιπασμάτων, τα εκχυλίσματα χώματος και για μίγματα χώματος/λιπασμάτων και
- ηλεκτρόδιο Cu/CuSO₄(CSE) για μετρήσεις σε πάστα χώματος με περιεκτικότητα νερού 40% κ.β.

(iii) Υπολογισμοί φυσικοχημικών παραμέτρων

Για όλα τα μεταλλικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια των δοκιμών αυτού του κεφαλαίου, υπολογίστηκαν βασικές ιδιότητες, οι οποίες εισάγονται ως παράμετροι στις ρουτίνες των ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Πρόκειται για το εμβαδό της εκτιθέμενης επιφάνειας, την πυκνότητα και το ισοδύναμο βάρος του εκάστοτε μετάλλου ή κράματος.

Ο υπολογισμός της πυκνότητας κραμάτων γνωστής χημικής σύστασης, με n πλήθος κραματικών στοιχείων, προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$\rho_{\text{κράμα}} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \rho_i \quad (1)$$

όπου

x_i : το γραμμομοριακό κλάσμα του κάθε κραματικού στοιχείου

ρ_i : η πυκνότητα του κάθε κραματικού στοιχείου

Πρακτικά, η πυκνότητα των τριμερών μπρούντζων υπολογίστηκε από τη σχέση

$$\rho_{\text{Cu-Sn-Pb}} = \left[\left(\frac{\% \text{ άτομα Cu}}{100} \right) \cdot \rho_{\text{Cu}} \right] + \left[\left(\frac{\% \text{ άτομα Sn}}{100} \right) \cdot \rho_{\text{Sn}} \right] + \left[\left(\frac{\% \text{ άτομα Pb}}{100} \right) \cdot \rho_{\text{Pb}} \right] \quad (2)$$

και η πυκνότητα του τετραμερούς ορείχαλκου από τη σχέση

$$\rho_{\text{Cu-Zn-Sn-Pb}} = \left[\left(\frac{\% \text{ άτομα Cu}}{100} \right) \cdot \rho_{\text{Cu}} \right] + \left[\left(\frac{\% \text{ άτομα Sn}}{100} \right) \cdot \rho_{\text{Sn}} \right] + \left[\left(\frac{\% \text{ άτομα Zn}}{100} \right) \cdot \rho_{\text{Zn}} \right] + \left[\left(\frac{\% \text{ άτομα Pb}}{100} \right) \cdot \rho_{\text{Pb}} \right] \quad (3)$$

με

$\rho_{\text{Cu}} = 8.96 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Sn}} = 7.30 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Pb}} = 11.34 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Zn}} = 7.14 \text{ g/cm}^3$

Το χημικό ισοδύναμο ή ισοδύναμο βάρος (equivalent weight) ενός κράματος ορίζεται ως:

$$EW_{\text{κράμα}} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \left(\frac{Ar_i}{z} \right)$$

όπου

x_i : το γραμμομοριακό κλάσμα του κάθε κραματικού στοιχείου

Ar_i : η ατομική μάζα του κάθε κραματικού στοιχείου

z : ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσει το μεταλλικό στοιχείο κατά την οξείδωσή του

Τα χημικά ισοδύναμα των επιμέρους κραματικών στοιχείων υπολογίστηκαν με βάση τις τιμές:

$Ar_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g/mol}$, $Ar_{\text{Sn}} = 118.71 \text{ g/mol}$, $Ar_{\text{Pb}} = 207.20 \text{ g/mol}$, $Ar_{\text{Zn}} = 65.38 \text{ g/mol}$

και $z_{\text{Cu}} = 2$, $z_{\text{Sn}} = 4$, $z_{\text{Zn}} = 2$, $z_{\text{Pb}} = 2$

Οι τιμές πυκνότητας και ισοδύναμου βάρους των μετάλλων που υποβλήθηκαν σε ηλεκτροχημικές μετρήσεις δίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων και του καθαρού χαλκού

	TB	ZB	LB	Cu
Ατομική συγκέντρωση	95.8% Cu	84.1% Cu	95.0% Cu	100
	4.1% Sn	13.9% Zn	2.3% Pb	
	0.1% Pb	1.8% Sn	2.7% Sn	
		0.2% Pb		
Πυκνότητα (g/cm ³)	8.89	88.68	8.98	8.96
Ισοδύναμο Βάρος (g/mol)	31.73	31.97	33.61	31.77

(iv) Συνθήκες ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Σε όλες σχεδόν τις μετρήσεις η εκτιθέμενη επιφάνεια περιλάμβανε όλη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση των τριών κραμάτων το εμβαδό της κυκλικής τομής ήταν 5 cm^2 και για τον χαλκό οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων ήταν 2.4 cm^2 (εμβαδό ορθογώνιας παραλληλόγραμμης τομής). Σε μεμονωμένες περιπτώσεις όπου οι τιμές ρεύματος που αναπτύχθηκαν κατά τη μέτρηση ήταν

Στο παρόν κεφάλαιο, όλα τα ηλεκτροχημικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν:

- σε αεριζόμενα διαλύματα
- με χρήση στατικών ηλεκτροδίων εργασίας
- σε θερμοκρασία δωματίου και
- απουσία ανάδευσης

(v) Έκφραση δυναμικού - Συμβάσεις

Ανεξαρτήτως του τύπου ηλεκτροδίου που χρησιμοποιήθηκε για όλες οι τιμές δυναμικού είναι εκφρασμένες: (α) είτε ως προς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (σχετικές τιμές) –κυρίως για τις ανάγκες ορισμού των πειραματικών παραμέτρων στις ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις αλλά και σε επιλεγμένες γραφικές παραστάσεις των αποτελεσμάτων και (β) είτε ως προς κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα SCE (+0.241V/SHE) (απόλυτες τιμές σε πειραματικές καμπύλες).

5.3.6 Προκαταρκτικές ηλεκτροχημικές δοκιμές των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς

Στην πρώτη αυτή πειραματική ενότητα πραγματοποιήθηκαν πιλοτικές μετρήσεις καταγραφής ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης και ανοδικής γραμμικής πόλωσης με σκοπό τη μελέτη

(i) Καταγραφή Ελεύθερου Δυναμικού Διάβρωσης (Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος - OCP)

Αρχικά, έγιναν μετρήσεις καταγραφής ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης (δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος), με σκοπό να μελετηθεί η προδιάθεση των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς ως προς τη διάβρωση σε κατάσταση ηλεκτροχημικής ισορροπίας. Μία πρώτη σειρά πιλοτικών δοκιμών διενεργήθηκε σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl , στις οποίες εξετάστηκε η επαναληψιμότητα των καταγραφών συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης (1000s, 30min, 60min, 120min, 150min). Ανάλογες καταγραφές έγιναν και σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl (1000s, 60min). Στις περιπτώσεις των σύντομων καταγραφών (1000s), εξετάστηκαν συγκριτικά οι εξής συνθήκες αναφορικά με την μεταλλική επιφάνεια:

- (α) σε «φρέσκες» επιφάνειες αμέσως μετά την προετοιμασία (λείανση & καθαρισμός) των ηλεκτροδίων και
- (β) μετά την πάροδο 1 έως 2 ημερών από τη λείανση των ηλεκτροδίων.

(ii) Δοκιμές Tafel σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl

Οι καμπύλες Tafel των τριών χυτών κραμάτων χαλκού - και καθαρού ηλεκτρολυτικού Cu για λόγους σύγκρισης - λήφθηκαν σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.6 mol/L (αλατότητα παραπλήσια με αυτή του θαλασσινού νερού της Μεσογείου - περίπου 3.5% w/v) και οι συνθήκες μέτρηση δίνονται στον Πίνακα 3.

Ο υπολογισμός των χαρακτηριστικών ηλεκτροχημικών παραμέτρων και των ρυθμών διάβρωσης των συγκεκριμένων κραμάτων έγινε μέσω γραμμικής προεκβολής Tafel.

Πίνακας 2: Πειραματικές παράμετροι των δοκιμών Tafel σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl.

Εύρος σάρωσης δυναμικού	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC	Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη
OCP ± 250 mV	1000 s	1	500 mL

(iii) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl

Οι προκαταρκτικές μετρήσεις ανοδικής πόλωσης πραγματοποιήθηκαν σε αεριζόμενο διάλυμα 0.1 mol/L NaCl, απουσία ανάδευσης, υπό αργούς ρυθμούς σάρωσης. Δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικά κελιά με όγκους ηλεκτρολύτη 500 mL και 2L και χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά δοκίμια ανά τύπο κράματος για την κατασκευή επαναχρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων. Για τις μετρήσεις στον μεγάλο όγκο ηλεκτρολύτη έγινε χρήση Luggin capillary.

Οι συγκεκριμένες μετρήσεις λειτούργησαν διερευνητικά, προκειμένου να επιλεγούν τα χαρακτηριστικά της πειραματικής διάταξης για τη μετέπειτα συστηματική ηλεκτροχημική μελέτη των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων. Το ζητούμενο ήταν να διερευνηθεί αφενός η επίδραση του όγκου του διαλύματος στις διαδικασίες ηλεκτροδιάλυσης και αφετέρου η επίδραση της χημικής και μεταλλουργικής ανομοιογένειας των ακατέργαστων χυτών και ο χρόνος παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων.

Μεγαλύτερη βαρύτητα δόθηκε στις διαδικασίες αργής ηλεκτροδιάλυσης και για το σκοπό αυτό εκτελέστηκαν μετρήσεις ανοδικής πόλωσης σε μία ευρεία περιοχή δυναμικού από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος έως +1.5 V πάνω από αυτό (OCP + 1.5V), με πολύ αργό ρυθμό σάρωσης 0.25 mV/s και με χρόνο παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος 30 min. Επιπλέον, δοκιμάστηκαν και άλλες πειραματικές συνθήκες (τρία χρονικά διαστήματα εμβάπτισης και δύο ρυθμοί σάρωσης δυναμικού σε μεγάλο όγκο ηλεκτρολύτη), οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Πειραματικές παράμετροι των προκαταρκτικών μετρήσεων ανοδικής πόλωσης που εκτελέστηκαν με τα τρία κράματα αναφοράς σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl.

Εύρος σάρωσης δυναμικού	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC	Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη
OCP → +1.5 V/OCP	30 min	0.25	500 mL
			2 L
(OCP → + 600 mV/ OCP	1000 s	0.25	2 L
		1	
	30 min	0.25	
		1	
	2.5 h	0.25	
		1	

Τα πειράματα συνοδεύονταν από ταυτόχρονη *in situ* ψηφιακή μακρο-φωτογράφιση (Time-lapse photography) της επιφάνειας των ηλεκτροδίων (λήψη 1 φωτογραφίας/ λεπτό) για την παρακολούθηση των δράσεων στην επιφάνεια του μετάλλου. Επίσης, σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της μέτρησης, γινόταν λήψη δειγμάτων ηλεκτρολύτη (10mL) με σύριγγα από σημείο κοντά στις οξειδωτικές ηλεκτροδιακές δράσεις με σκοπό την μέτρηση του pH του ηλεκτρολύτη σε διάφορες φάσεις της ηλεκτροδιάλυσης. Το pH του ηλεκτρολύτη μετρήθηκε και μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της φωτογραφικής διάταξης και του ψηφιακού πεχάμετρου με αισθητήρα θερμοκρασίας περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2.

(iv) Ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις & Μετρήσεις EIS σε στερεά και υγρά μίγματα χώματος-νερού - Συγκριτική αποτίμηση

Σε αυτή την πειραματική ενότητα διερευνήθηκε η δυνατότητα μελέτης των αρχικών σταδίων της ηλεκτροχημικής διάβρωσης στο χώμα με τεχνικές υγρής ηλεκτροχημείας, χωρίς να απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος χώματος αλλά ούτε χρήση ειδικών ηλεκτροδίων που μπορούν να μετρήσουν σε βρεγμένο χώμα.

Το σκεπτικό της διεξαγωγής των συγκεκριμένων πιλοτικών πειραμάτων ήταν να πραγματοποιηθούν οι ίδιες ηλεκτροχημικές δοκιμές σε στερεό και υγρό ηλεκτρολύτη, ώστε να συγκριθούν οι μορφές των καμπυλών στο υγρό μεσο- και οι ηλεκτροχημικές παράμετροι που προκύπτουν υπολογιστικά από αυτές- με αυτές του βρεγμένου εδάφους. Ο τελικός σκοπός ήταν να ελεγχθεί η αντιπροσωπευτικότητα των μετρήσεων σε υγρό ηλεκτρολύτη και η τυχόν αντιστοιχία ή απόκλισή τους με τη συμπεριφορά του μετάλλου στο χώμα.

Οι δοκιμές έγιναν με τη χρήση του τετραμερούς ορείχαλκου ZB. Τα δείγματα εδαφών και οι υγροί ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν από αυτά (κολλοειδή διαλύματα μετά από εκχύλιση μιγμάτων χώματος-νερού) περιγράφονται στην παράγραφο 5.3.2.

Οι μετρήσεις ποτενσιοστατικής ηλεκτροχημικής εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν σε διαβρωμένη επιφάνεια δοκιμίων μετά από 15 χρόνια παραμονής στο έδαφος. Το πρωτόκολλο ημι-επιταχυνόμενης διάβρωσης έχει περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενες μελέτες [69, 70]. Οι λοιπές ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις ανοδικής γραμμικής πόλωσης πραγματοποιήθηκαν σε μη διαβρωμένο κράμα και του ίδιου μεταλλικού υποστρώματος

Πίνακας 4: Είδη ηλεκτροχημικών μετρήσεων και πειραματικές παράμετροι αυτών που εκτελέστηκαν πιλοτικά σε κράμα αναφοράς ZB σε στερεούς (SP_NTUA) και υγρούς ηλεκτρολύτες (SF_NTUA) χώματος.

Ποτενσιοστατική Τεχνική	Εύρος σάρωσης συχνότητας	Ρυθμός Σάρωσης Δυναμικού (rms)	Όγκος Ηλεκτρολύτη	Κατάσταση μετρούμενης επιφάνειας
EIS	0.1-1000 Hz (στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος-OCP)		250 mL	προδιαβρωμένη - 15 χρόνια παραμονής σε χώμα τύπου NTUA
Ποτενσιοδυναμική Τεχνική	Εύρος σάρωσης δυναμικού	Ρυθμός Σάρωσης Δυναμικού (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη	Κατάσταση μετρούμενης επιφάνειας
Tafel	-250 mV/OCP → +250 mV/OCP	1	500 mL	απρόσβλητο μέταλλο - λειασμένη επιφάνεια
Ανοδική πόλωση	OCP → +600 mV/OCP	1		
Δοκιμή ανάπτυξης βελονισμών (Pitting tests)	OCP → +500 mV/OCP (ή E_{apex} όταν $j > 1\text{mA/cm}^2$) → OCP	0.166		

5.3.7 Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων και καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl- Η επίδραση των κραματικών στοιχείων και της συγκέντρωσης χλωριόντων του ηλεκτρολύτη

Στα πλαίσια αυτής της ενότητας εξετάστηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των τριών κραμάτων αναφοράς και του καθαρού χαλκού σε αεριζόμενα διαλύματα NaCl ουδέτερου pH, με ένα σημαντικό εύρος

συγκεντρώσεων χλωριόντων. Οι τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν ήταν 0.01, 0.06, και 0.6 mol/L.

(i) Καταγραφή Ελεύθερου Δυναμικού Διάβρωσης (Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος - OCP)

Οι καταγραφές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος των τριών κραμάτων αναφοράς είχαν διάρκεια 1 ώρας (60min) και πραγματοποιήθηκε σε διαλύματα συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl. Η επιφάνεια των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις είχε λειανθεί 1-2 ημέρες πριν τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

(ii) Ανοδική Πόλωση κραμάτων TB, ZB και χαλκού σε διαλύματα NaCl

Οι γραμμικές σαρώσεις έγιναν σε διαλύματα συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/l NaCl. Οι πειραματικές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Πειραματικές παράμετροι των μετρήσεων ανοδικής γραμμικής πόλωσης που εκτελέστηκαν σε διαλύματα NaCl τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Εύρος σάρωσης δυναμικού	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC	Ρυθμός Σάρωσης Δυναμικού (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη	Συγκέντρωση δ/ματος NaCl (mol/L)
OCP → + 600mV/ OCP	1 h	1	500 mL	0.01
				0.06
				0.1
				0.6

Για κάθε σύστημα, έγινε συστηματική καταγραφή της θέσης και του ύψους των παρατηρούμενων ανοδικών κορυφών (E_a , J_a).

Αξιοποιώντας πειραματικά δεδομένα ανοδικών ποτενσιοδυναμικών σαρώσεων σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl από τις ενότητες 5.3.6(ii), (iii) και 5.3.7(ii), εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου εμβάπτισης σε συνθήκες OC στις συντεταγμένες των ανοδικών κορυφών

(iii) Δοκιμές Tafel καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl

Πίνακας 6: Πειραματικές παράμετροι των δοκιμών Tafel που πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρόδια χαλκού σε διαλύματα NaCl τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Εύρος σάρωσης δυναμικού	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC	Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη
-250 mV/OCP → +250 mV/OCP	1000 s	1	500 mL

(iv) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Συμμετρικοί κύκλοι σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης & [Cl⁻]

Στα πειράματα κυκλικής πόλωσης σαρώθηκε μία περιοχή δυναμικού από -800 mV/1h OCP έως +800 mV/1h OCP (ανοδικό σκέλος) και από +800 mV/1h OCP πίσω στα -800 mV/1h OCP (καθοδικό σκέλος). Ηλεκτρόδια των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού μετρήθηκαν σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις: 0.01 και 0.1 mol/l NaCl. Οι σαρώσεις πραγματοποιήθηκαν σε πέντε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης.

Πριν τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων μετρήσεων, δεν υπήρξε διάστημα παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος για επίτευξη ηλεκτροχημικής ισορροπία σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Αντ' αυτού το ηλεκτρόδιο εργασίας υποβαλλόταν σε conditioning 30 δευτερολέπτων με επιβαλλόμενη τιμή δυναμικού το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης όπως είχε μετρηθεί σε καταγραφές με διάρκεια 1 ώρας σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος που είχαν προηγηθεί. Οι πειραματικές παράμετροι συνοψίζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Πειραματικές παράμετροι των μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας που εκτελέστηκαν στα κράματα αναφοράς TB, ZB LB και καθαρό Cu σε διαλύματα NaCl.

Conditioning	Κύκλος Σάρωσης	Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη	Συγκέντρωση δ/ματος NaCl (mol/L)
πόλωση για 30 s στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος 1 ώρας (1h-OCP)	(-800mV/1h-OCP → + 800 mV/ 1h-OCP SCE → -800 mV/1h-OCP)	0.25	2 L	0.01
		1		
		5		0.1
		10		
		20		

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού σάρωσης στο εκάστοτε σύστημα κράματος/ηλεκτρολύτη, της $[Cl^-]$ για δεδομένο ρυθμό σάρωσης και κραματική σύσταση καθώς και της επίδρασης των κραματικών στοιχείων Sn, Zn και Pb μεταξύ συστημάτων ίδιας $[Cl^-]$ και υπό τον ίδιο ρυθμό σάρωσης.

Για κάθε σύστημα, έγινε συστηματική καταγραφή της θέσης και του ύψους των παρατηρούμενων ανοδικών κορυφών (E_a , J_a) και καθοδικών κορυφών (E_c , I_c).

(v) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Προσδιορισμός τάσης εκδήλωσης βελονισμών (Pitting tests) σε ουδέτερα και οξινισμένα διαλύματα NaCl

Σε αυτή τη σειρά μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν και πάλι διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.01 και 0.1 mol/L, καθώς και οξινισμένα - με σταγόνες πυκνού HCl - διαλύματα NaCl ίδιων τελικών συγκεντρώσεων. Η προσθήκη οξέος έγινε με τη χρήση πιπέτας ρυθμιζόμενης σταγόνας 20-100 μ L

Εκτελέστηκαν ειδικές κυκλικές δοκιμές για την συγκριτική εκτίμηση της τάσης εμφάνισης βελονισμών, με δυναμικό έναρξης και λήξης του κύκλου το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP). Ως σημείο αντιστροφής και έναρξης της καθοδικής σάρωσης ορίστηκε είτε η τιμή δυναμικού στην οποία η πυκνότητα ρεύματος ξεπερνά το κατώφλι του 1 mA/cm^2 (I_{apex}), είτε το κατώφλι δυναμικού +500 mV/OCP (E_{apex}) – όποιο εκ των δύο ορίων προσεγγιστεί πρώτο. Όλες οι παράμετροι των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Περισσότερες λεπτομέρειες για τη μορφή των καμπυλών που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη δοκιμή, την ερμηνεία και τους τρόπους γραφικού προσδιορισμού των ηλεκτροχημικών μεγεθών E_{pits} , E_{pro} και Q_{loop} δίνονται στην §2.3.1 του Κεφαλαίου 2.

Πίνακας 8: Πειραματικές παράμετροι των προκαταρκτικών μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας που εκτελέστηκαν στα κράματα αναφοράς TB, ZB LB και καθαρό Cu σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl.

Κύκλος Σάρωσης	Σημείο αντιστροφής σάρωσης (E_{rev})	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC	Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη
(OCP → E_{rev} → OCP)	$I_{apex} = 1 \text{ mA/cm}^2$ ή $E_{apex} = +500 \text{ mV/OCP}$	5 min	0.167	2 L

5.3.8 Μελέτη των διαδικασιών αποκραμάτωσης α-μπρούντζου και α-ορείχαλκου σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl υπό συνθήκες αργής ανοδικής διάλυσης

Όλα τα πειράματα αυτής της ενότητας έγιναν σε ηλεκτρόδια των χυτών κραμάτων TB και ZB και εστίασαν στα μοτίβα διάβρωσης και τις διαδικασίες αποκραμάτωσης του α-μπρούντζου και α-ορείχαλκου.

(i) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl (OCP+1.5 V)

Κρίθηκε σκόπιμο να επαναληφθούν ορισμένα εκ των τα πειραμάτων ανοδικής πόλωσης της ενότητας 5.3.6(iv) (Πίνακας 9) ώστε: (α) να μελετηθεί εκτενέστερα ο ρόλος του μικροδιαφορισμού των κραμάτων στις ηλεκτροχημικές δράσεις (β) να επιχειρηθεί ο χαρακτηρισμός των σχηματιζόμενων προϊόντων διάβρωσης και η αποτύπωση των μηχανισμών αποκραμάτωσης με τη βοήθεια ενόργανων τεχνικών χημικής ανάλυσης.

Πίνακας 9: Πειραματικές παράμετροι των δοκιμών αργής ανοδικής διάλυσης των κραμάτων TB και ZB που εκτελέστηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl.

Εύρος σάρωσης δυναμικού	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC	Ρυθμός Σάρωσης Δυναμικού (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη	Συγκέντρωση δ/ματος NaCl (mol/L)
OCP → +1.5 V/OCP	30 min	0.25	2 L	0.1

(ii) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης (διεπιφανειών πάτινας και διαστρωμάτωσης)

Ο *ex situ* χαρακτηρισμός των αποκολλημένων στρωμάτων διάβρωσης και των προσβεβλημένων μεταλλικών υποστρωμάτων των ηλεκτροδίων και οι μορφολογικές παρατηρήσεις στις διαβρωμένες επιφάνειες των ηλεκτροδίων και στις αποκολλημένες πάτινές τους πραγματοποιήθηκε με :

- οπτικό το μικροσκόπιο (σε φωτεινό πεδίο και με χρήση πολωτικού φίλτρου φως κατά περίπτωση).
- ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) συζευγμένη με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS).

Οι μετρήσεις τόσο των μεταλλικών διαβρωμένων επιφανειών όσο και των δειγμάτων σκόνης έγιναν με εφαρμογή δυναμικού επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων μεταξύ 20 και 25 kV, σε υψηλό κενό και με χρήση ανιχνευτή ETD. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν με συστηματικές χημικές αναλύσεις -και κατόπιν χαρτογράφησης των επιφανειών- οι εξωτερικές πλευρές των πατίνων (διεπιφάνεια με ηλεκτρολύτη) επί των μεταλλικών υποστρωμάτων, οι εσωτερικές επιφάνειες των πατίνων σε δείγματα που αποκολλήθηκαν από τα ηλεκτρόδια και στερεώθηκαν σε αγωγήμη ταινία άνθρακα και οι μεταλλικές επιφάνειες των ηλεκτροδίων στα σημεία αποκόλλησης των προϊόντων διάβρωσης.

Με κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων ατομικής στοιχειακής ανάλυσης και στοιχειομετρικούς υπολογισμούς επιχειρήθηκε η αποτύπωση της κατανομής των κραματικών στοιχείων και των διαβρωτικών στοιχείων από το μεταλλικό πυρήνα έως την εξωτερική επιφάνεια της πάτινας.

Η μεθοδολογία του χαρακτηρισμού είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης του μικρο-διαφορισμού στα μοτίβα ανοδικής διάλυσης και των διαδικασιών αποκραμάτωσης στον α-μπρούντζο και α-ορείχαλκο.

5.3.9 Μελέτη των προϊόντων διάβρωσης χυτού α-μπρούντζου σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες - Η επίδραση της περιεκτικότητας Sn, του μακρο- και μικρο- διαφορισμού και της σύστασης του διαβρωτικού μέσου

Όλα τα πειράματα αυτής της ενότητας έγιναν σε ηλεκτρόδια του κράματος TB, προκειμένου να διερευνηθεί η φύση των προϊόντων διάβρωσης του Sn, που σχηματίζονται τόσο κατά το αρχικό στάδιο της ηλεκτροχημικής προσβολής όσο και κατά την ανοδική διάλυση του α-μπρούντζου.

(i) Δοκιμές εμφάνιση κράματος TB, καθαρού Cu και Sn σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl

Εμβάπτιστηκαν δοκίμια κράματος TB, καθαρού χαλκού και καθαρού κασσιτέρου σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl για χρόνους εμφάνισης 1 ώρα, 2.5 ώρες και 72 ώρες (3 ημέρες). Μία σειρά δοκιμών μετά την απομάκρυνσή τους από το διάλυμα, εκπλύθηκαν, στεγνώθηκαν και υποβλήθηκαν σε φασματοσκοπικές αναλύσεις όπως περιγράφεται παρακάτω στην παράγραφο 5.3.8(i). Δοκίμια μπρούντζου TB και καθαρού χαλκού από μία δεύτερη σειρά - που εμβάπτιστηκαν στις ίδιες ακριβώς συνθήκες - αμέσως μετά την απομάκρυνσή τους από το λουτρό υποβλήθηκαν σε καθοδική πόλωση σε διάλυμα NaCl ίδιας συγκέντρωσης, προκειμένου να μελετηθεί η αναγωγή τους.

(ii) Χαρακτηρισμός στρωμάτων διάβρωσης μετά από εμφάνιση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl σε συνθήκες OC - Κράμα TB, καθαρός Cu & Sn

- Τα φιλμ διάβρωσης πάνω στις επιφάνειες των δοκιμών Cu, Sn και TB μετά τις 72 ώρες εμφάνισης αναλύθηκαν με XRD.
- Περιοχές από τα φιλμ διάβρωσης των τριών μετάλλων μετά και από τους τρεις χρόνους εμφάνισης (1, 2.5 και 72 ώρες) αναλύθηκαν με μικροσκόπιο Raman, με δέσμη διέγερσης laser μήκους κύματος 532 nm.
-

(iii) Αναγωγή στρωμάτων διάβρωσης μετά από εμφάνιση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl σε συνθήκες OC μέσω καθοδικής πόλωσης- Κράμα TB & καθαρός Cu

Πίνακας 10: Πειραματικές παράμετροι των σαρώσεων καθοδικής πόλωσης του κράματος TB και του καθαρού χαλκού που εκτελέστηκαν σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl.

Εύρος σάρωσης δυναμικού	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC	Ρυθμός Σάρωσης Δυναμικού (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη	Συγκέντρωση δ/ματος NaCl (mol/L)
OCP → -1.5V/ OCP	5 min	1 mV/s	500 mL	0.6

Τα πειράματα των 5.3.9(i)- (iii) είχαν ως στόχο τον χαρακτηρισμό των προστατευτικών προϊόντων Cu και Sn που αναπτύσσονται στον μπρούντζο κατά την έναρξη της ηλεκτροχημικής προσβολής σε συνθήκες εμφάνισης σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl και την σύγκριση με τα προϊόντα διάβρωσης του καθαρού Cu και Sn, που δημιουργούνται στις ίδιες συνθήκες.

(iv) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl AAPM, PRSF, (OCP+600 mV)

Ηλεκτρόδια τύπου TB υποβλήθηκαν σε γραμμική ανοδική πόλωση, για να μελετηθούν οι διαδικασίες ανοδικής διάλυσης του χυτού σε τρία χλωριούχα διαβρωτικά μέσα. Η σύνθεση και η αντιστοιχία τους με συγκεκριμένα διαβρωτικά περιβάλλοντα περιγράφηκαν στην §5.3.2

Η πόλωση σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl είχε πραγματοποιηθεί νωρίτερα στο πλαίσιο της §5.3.7(ii). Οι συνθήκες των πειραμάτων - ίδιες με εκείνες της §5.3.7(ii)- παρουσιάζονται στον Πίνακα 11

Πίνακας 11: Πειραματικές παράμετροι των σαρώσεων ανοδικής πόλωσης του κράματος TB σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες.

Εύρος σάρωσης δυναμικού	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC	Ρυθμός Σάρωσης Δυναμικού (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη	Ηλεκτρολύτης
OCP → + 600 mV/ OCP	1 h	1 mV/s	500 mL	0.1 mol/L NaCl
				0.6 mol/L NaCl
				AAPM
				PRSF

(v) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης (εξωτερικής επιφάνειας και bulk)

Ο *ex situ* χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης πραγματοποιήθηκε με μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές μεθόδους:

- Μορφολογικές παρατηρήσεις στην εξωτερική επιφάνεια των πατίνων // Τα τοπικά μοτίβα ηλεκτροχημικής διάβρωσης στις εξωτερικές επιφάνειες των ηλεκτροδίων TB μετά την ανοδική διάλυση σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl, AAPM και PRSF καταγράφηκαν με OM. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις με SEM-EDS
- Bulk χημικές αναλύσεις σε δείγματα σκόνης // Η μοριακή δομή των συστατικών των πατίνων που παράχθηκαν σε 0.6 mol/L NaCl, AAPM και PRSF μελετήθηκε με δονητική φασματοσκοπία υπερούθρου FTIR. Οι μετρήσεις έγιναν σε παστίλιες KBr που περιείχαν κονιοποιημένα και ομογενοποιημένα δείγματα σκόνης, κατόπιν δειγματοληψίας (απόξεσης) από τις διαβρωμένες επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Το εύρος των φασμάτων που λήφθηκαν ήταν 4000-400 cm⁻¹.
- Σημειακές χημικές αναλύσεις στην εξωτερική επιφάνεια των πατίνων // Επιχειρήθηκε ο χημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροχημικών πατίνων που παράχθηκαν σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl στα τρία κράματα με φασματοσκοπία Raman. Οι μετρήσεις έγιναν σε αντιπροσωπευτικές περιοχές των διαβρωμένων ηλεκτροδίων, με τη βοήθεια στερεοσκοπίου (μεγέθυνση x20) συζευγμένου με το φασματογράφο Renishaw inVia Raman Microscope (δέσμη διέγερσης μήκους κύματος 532 nm). Πραγματοποιήθηκε σειρά αναλύσεων με ισχύ δέσμης 1% και το εύρος των φασμάτων που ελήφθησαν ήταν 100-1500 cm⁻¹.

Τα πειράματα των 5.3.9(iv), (v) είχαν ως στόχο να αναδειχτεί αφενός η επίδραση του μακρο- και μικροδιαφορισμού και αφ' ετέρου η σύσταση διαφορετικών χλωριούχων διαβρωτικών μέσων στην ανάπτυξη των προϊόντων διάβρωσης στον α- μπρούντζο.

Η οργανολογία και οι πειραματικές παράμετροι των φασματογράφων FTIR και Raman περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφ.2.

(vi) Κυκλική πόλωση κράματος TB σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl & χαρακτηρισμός στρωμάτων διάβρωσης

Πραγματοποιήθηκε ένα στοχευμένο σετ μετρήσεων κυκλικής πόλωσης σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl αποκλειστικά με ηλεκτρόδια του κράματος αναφοράς TB. Εφαρμόστηκαν μεγάλοι και μικροί χρόνοι παραμονής στον ηλεκτρολύτη πριν τις μετρήσεις που σχετίζονται άμεσα με το σχηματισμό ενός πρωταρχικού προστατευτικού φιλμ στην επιφάνεια του κράματος.

Σκοπός ήταν ο χαρακτηρισμός των σταθεροποιημένων ηλεκτροχημικών πατίνων μετά από έντονη ανοδική διάλυση και ειδικότερα στην διερεύνηση για πιθανές ενδείξεις παθητικοποίησης από ενώσεις Sn υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

Πραγματοποιήθηκαν μικρές (OCP → + 350 mV/ OCP → OCP) και μεγαλύτερες σαρώσεις (OCP → +1 V / OCP → OCP) στην ανοδική περιοχή και μικρός συμμετρικός κύκλος σάρωσης εκατέρωθεν του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (-250 mV/SCE → + 350 mV/SCE → -250 mV/SCE), που καλύπτει τα τμήματα της καθοδικής και ανοδικής περιοχής

Ο χρόνος παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος πριν τις σαρώσεις OCP → +1 V / OCP → OCP ήταν 150 λεπτά (2.5 ώρες) και 30 λεπτά στους μικρούς κύκλους (ανοδικούς και συμμετρικούς). Ο ρυθμός σάρωσης δυναμικού ήταν 1 mV/s σε όλες τις συνθήκες, με εξαίρεση κάποιες OCP → +1 V / OCP → OCP, οι οποίες καταγράφηκαν και σε ρυθμό σάρωσης 0.25 mV/s. Οι πειραματικές συνθήκες συνοψίζονται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12: Πειραματικές παράμετροι των μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας που εκτελέστηκαν στο κράμα αναφοράς TB και σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl σε διάφορες πειραματικές συνθήκες.

Κύκλος Σάρωσης	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC (min)	Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)
(OCP → +1 V / OCP → OCP)	150	0.25 mV/s
		1 mV/s
(OCP → + 350 mV/ OCP → OCP)	30	1 mV/s
(-250 mV/SCE → + 350 mV/SCE → -250 mV/SCE)		

Μετά την ολοκλήρωση των κύκλων σάρωσης εντός της ανοδικής περιοχής (OCP → +1 V / OCP → OCP), τμήματα των πατινών ανοδικής διάλυσης αποκολλήθηκαν από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και θραύσματα αυτών τοποθετήθηκαν σε αγωγίμη ταινία άνθρακα. Τα δείγματα αυτά (εσωτερικές και εξωτερικές πλευρές κρούστας και εγκάρσιες τομές τους) υποβλήθηκαν σε *ex situ* χημικές και μορφολογικές αναλύσεις με SEM-EDS.

5.3.10 Μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς μολυβδούχου α-μπρούντζου σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα λιπασμάτων και συνθετικούς ηλεκτρολύτες χρώματος - Η επίδραση της συγκέντρωσης λιπασμάτων

Σε αυτή την πειραματική ενότητα χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά το κράμα αναφοράς LB. Μελετήθηκε η επίδραση των διαβρωτικών παραγόντων του εδάφους μίας αγροτικής περιοχής και των συστατικών των N-P-K λιπασμάτων στην ηλεκτροχημική προσβολή και ανοδική διάλυση του χυτού μολυβδούχου μπρούντζου.

(i) Προσδιορισμός φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υδατικών διαλυμάτων λιπασμάτων

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH και ιοντικής αγωγιμότητας σε συνολικά οκτώ ηλεκτρολύτες λιπασμάτων (τέσσερις συγκεντρώσεις ανά τύπο λιπάσματος) και τεσσάρων διηθημάτων που παράχθηκαν από μίγματα νερού-χρώματος Θεσσαλίας (λιπασμένου και μη). Ο τρόπος παρασκευής και οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών αναφέρθηκαν ήδη στην § 5.3.2(iii).

(ii) Δοκιμές Tafel

Μέσω δοκιμών Tafel εξετάστηκε η σχετική διαβρωτικότητα όλων των συστημάτων ως προς το μολυβδούχο κράμα LB και υπολογίστηκαν βασικές ηλεκτροχημικές παράμετροι μέσω της γραμμικής προεκβολής. Οι πειραματικές παράμετροι των ποτενσιοδυναμικών ηλεκτροχημικών δοκιμών αυτής της ενότητας συνοψίζονται στον Πίνακα 13.

(iii) Μετρήσεις ανοδικής πόλωσης & Χαρακτηρισμός Προϊόντων Διάβρωσης

Καταγράφηκαν οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης όλων των συστημάτων (Πίνακας 13) και έγιναν ποιοτικές συγκρίσεις του ρυθμού ανοδικής διάλυσης σε δεδομένες περιοχές δυναμικού. Στη συνέχεια τα μοτίβα διάβρωσης στα ηλεκτρόδια εργασίας εξετάστηκαν με ΟΜ και πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικά στοιχειακές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS σε προϊόντα ανοδικής διάλυσης -τόσο σε αδιάλυτες ενώσεις που σχηματίστηκαν στις επιφάνειες, όσο και σε ιζήματα που συλλέχθηκαν από τα διαλύματα μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων και ξηράνθηκαν.

Πίνακας 13: Πειραματικές παράμετροι των δοκιμών Tafel που πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρόδια κράματος LB σε υδατικά διαλύματα λιπασμάτων και συνθετικούς ηλεκτρολύτες χώματος.

Εύρος σάρωσης δυναμικού	Χρόνος Παραμονής σε συνθήκες OC	Ρυθμός Σάρωσης Δυναμικού (mV/s)	Όγκος Ηλεκτρολύτη
-250 mV/OCP → +250 mV/OCP	1000 s	1 mV/s	500 mL
OCP → + 600 mV/ OCP	1 h		

5.4 Αποτελέσματα & Συζήτηση

5.4.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Διαλυμάτων και Συνθετικών Ηλεκτρολυτών

Για τις ανάγκες των ηλεκτροχημικών δοκιμών της συγκεκριμένης πειραματικής ενότητας χρησιμοποιήθηκε μία σειρά υγρών και στερεών ηλεκτρολυτών (υδατικών χημικών διαλυμάτων, υδατικών μιγμάτων και διηθημάτων τους, διαβρεγμένων εδαφών κ.ά).

Οι δύο τύποι εδάφους από το Νομό Αττικής είχαν χρησιμοποιηθεί για τις έρευνες του προγράμματος EFESTUS [1], οπότε και είχαν υποβληθεί σε πλήθος φυσικοχημικών, χημικών και κοκκομετρικών αναλύσεων οι οποίες συνοψίζονται και αναδημοσιεύονται στους Πίνακες 14 και 15.

Και οι δύο τύποι εδαφών έχουν αλκαλικό pH (~ 9) και βάσει της χημικής τους σύστασης χαρακτηρίζονται ως αλκαλικά ασβεστίτικα. Αναφορικά με την κατανομή του μεγέθους των κόκκων, παρουσιάζουν επίσης μεγάλη ομοιότητα. Το 35% περίπου είναι μικρής διαμέτρου (0.2mm), το 45% μέσης διαμέτρου κόκκων (1mm) και μόνο το 20% είναι χονδρόκοκκα σωματίδια (2mm).

Πίνακας 14: Ανάλυση δύο τύπων εδαφών από τον Νομό Αττικής σύμφωνα με το ISO11464 [α].

Τοποθεσία	Cl ⁻ (mg/g)	SO ₄ ²⁻ (mg/g)	HCO ₃ ⁻ (mg/g)	TOC (mg/g)	Mg (mg/g)	Fe (mg/g)	Ca (mg/g)
Πειραιάς- PR	11.5	25.0	0.5	1.2	32.0	4.9	98.0
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου- NTUA	0.2	5.0	0.5	0.3	28.0	14.0	80.0

Οι θεμελιώδεις διαφορές εντοπίζονται στην περιεκτικότητα χλωριόντων, θεικών ιόντων και φυσικά στην ιοντική αγωγιμότητα, ιδιότητες που έχουν άμεση σχέση με τη διαβρωτικότητα των δύο μέσων.

Συγκεκριμένα, το χώμα PR περιέχει σχεδόν 60 φορές υψηλότερο ποσοστό ιόντων Cl⁻ και 5 φορές υψηλότερο ποσοστό SO₄²⁻, και απείρως υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, της τάξης των 10.8 mS/cm. Τέλος, ανιχνεύθηκε

σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Όλες οι παραπάνω ιδιότητες καθιστούν το χώμα Πειραιά ως ένα πολύ επιθετικό διαβρωτικό μέσο, ενώ το χώμα που συλλέχθηκε από το campus της Πολυτεχνειούπολης έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Fe, χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα και γενικά θεωρείται ήπιας διαβρωτικότητας.

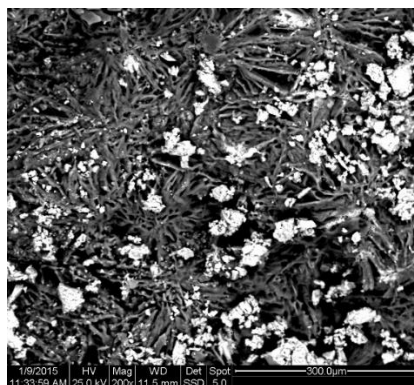
Κατά την πρώτη ποιοτική δοκιμή με την προσθήκη σταγόνων 10% w/v υδατικού διαλύματος HCl στα δύο ορυκτά δείγματα εδάφους Θεσσαλίας Δ1 και Δ2 δεν παρατηρήθηκε αντίδραση και ως εκ τούτου κατηγοριοποιήθηκαν ως όξινα εδάφη, αργιλοπυριτικής βάσης. Τα φάσματα XRD που λήφθηκαν παρατίθεται στο Παράρτημα 5 (Γράφημα Π.5.1). Η κύρια κρυσταλλική φάση που ταυτοποιήθηκε σε δείγματα εδαφών Δ1 και Δ2 είναι αυτή του ασβεστίστη (CaCO₃). Η περιεκτικότητα σε χαλαζία (SiO₂ - quartz) ήταν πολύ χαμηλή, αλλά στα φάσματα παρατηρήθηκε υπερυψωμένη γραμμή βάσης, που αποδίδεται σε υπόβαθρο άμορφων ενώσεων. Οι αναλύσεις EDS έδειξαν ότι περιέχονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις αργιλοπυριτικών συστατικών, πιθανότατα σε μεγάλο βαθμό άμορφων. Τα αποτελέσματα των ποσοτικοποιημένων στοιχειακών αναλύσεων με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς, των δύο ορυκτών δειγμάτων εδάφους (Δ1 & Δ2) και των δύο τύπων λιπασμάτων (F1 & F2) με παρατίθενται στον Πίνακα 16. Τα φάσματα EDS αυτών των μετρήσεων υπάρχουν στο Παράρτημα 5 (Γράφημα Π.5.2- Π.5.5).

Πίνακας 15: Τιμές pH και ιοντικής αγωγιμότητας τεσσάρων τύπων χώματος που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή διαλυμάτων και παστών.

	Αγωγιμότητα (mS/cm)	(H ₂ O) pH (25°C)
Πειραιάς - PR	10.800	8.9
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου - NTUA	0.275	8.7
Θεσσαλία - S1	0.078	-
Θεσσαλία -S2	0.146	-

Πίνακας 16: % Κατά βάρος στοιχειακές αναλύσεις EDS δύο ορυκτών δειγμάτων εδάφους Θεσσαλίας και των δύο τύπων λιπασμάτων που συλλέχθηκαν από χωράφια στο Θεσσαλικό κάμπο (υπό μορφή κόκκων).

Στοιχείο	F1		F2		Δ1		Δ2	
	% κ.β.	% ατομ.	% κ.β.	% ατομ.	% κ.β.	% ατομ.	% κ.β.	% ατομ.
C K	6.4	8.8	6.8	9.8	17.0	25.0	11.2	17.4
N K	27.8	32.8	18.2	22.4	-	-	-	-
O K	47.4	48.9	49.8	53.5	58.5	63.0	57.9	67.4
F K	1.3	1.2	1.2	1.1	-	-	-	-
Na K	0.2	0.1	0.3	0.2	-	-	-	-
Mg K	0.5	0.3	0.6	0.4	0.8	0.6	0.6	0.5
Si K	0.2	0.1	0.7	0.4	7.2	4.4	2.2	1.4
P K	6.2	3.3	14.3	7.9	-	-	-	--
S K	4.3	2.2	7.0	3.7	-	-	-	-
K K	0.1	0.1	0.1	0.1	0.7	0.3	-	-
Ca K	5.6	2.3	1.0	0.4	10.9	4.7	27.1	12.6
Al K	-	-	-	-	3.4	2.1	0.8	0.6
Fe K	-	-	-	-	1.6	0.5	-	-



Εικόνα 1: Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (x200) από κόκκο λιπάσματος τύπου F1.

Πίνακας 17: Τιμές pH και ιοντικής αγωγιμότητας διαλυμάτων και παστών χώματος που χρησιμοποιήθηκαν σε εργαστηριακά πειράματα.

	Διαβρωτικό Μέσο	Συγκέντρωση	pH (25° C)	Αγωγιμότητα στους 25° C (mS/cm)
Χλωριούχα Διαλύματα	Υδατικό δ/μα NaCl	0.01 mol/L	5.5	1.134
		0.06 mol/L	5.8	6.300
		0.1 mol/L	6.3	10.240
		0.6 mol/L (3.5% w/v)	6.5	52.200
	Υδατικό δ/μα NaCl (οξιμισμένο με σταγόνες πυκνού HCl)	0.01 mol/L	4	-
		0.1 mol/L	4	-
		0.1 mol/L	2.5	-
HCl	0.01 mol/L	2.0	4.320	
Συνθετικά Διαλύματα που προσομοιάζουν διαβρωτικά μέσα (Ατμόσφαιρα & Έδαφος)	Athens Atmospheric Pollutants Mixture (AAPM)	0.083 mol/L (0.97% w/v) συνολικά ανόργανα άλατα	5.8	11.290
	Διήθημα μίγματος νερού / χώματος Πειραιά (PR_SF)	20% w/v χώμα	6.5	10.120
	S1	20% w/v χώμα	7.0	0.58
	S2	20% w/v χώμα	7.0	0.48
	S2F1	20% w/v χώμα- 1% λίπασμα	5.5	9.22
	S2F2	20% w/v χώμα- 1% λίπασμα	5.3	7.78
Υδατικά Διαλύματα Λιπασμάτων	F1	0.2% w/v λίπασμα	6.3	254.00
		1%	6.0	10.70
		5%	6.0	41.20
		10%	5.5	74.00

		0.2% w/v λίπασμα	5.9	240.00
	F2	1%	5.1	10.10
		5%	5.0	41.50
		10%	5.2	72.90

Ο χαρακτηρισμός του του κοσκινισμένου και λειοτριβημένου λιπασμένου χώματος S1 (που συλλέχθηκε απευθείας από καλλιεργούμενη έκταση) πραγματοποιήθηκε με XRD. Από την ανάλυση ταυτοποιήθηκαν κορυφές σε 21.2, 22.5 και 27.1° (γωνίες περίθλασης 2θ) που αποδίδονται σε αργιλοπυριτικές φάσεις – κυρίως SiO₂ (quartz)-, ενώ ανιχνεύθηκαν επίσης φωσφορικά άλατα τύπου KH₂PO₄ (στις 30.2°), θειικό αμμώνιο (NH₄)₂SO₄ (20.2 και 22.5 °) και νιτρικό αμμώνιο NH₄NO₃ (28.25 και 22.5°). Στο φάσμα ανιχνεύθηκε άμορφο υπόβαθρο (ευρεία κορυφή στις 6.4°), πιθανότατα λόγω περιεκτικότητας σε άμορφη πυριτία.

Στον Πίνακα 17 συνοψίζονται οι μετρήσεις pH και ιοντικής αγωγιμότητας όπως διαλυμάτων αυτά για όλους τους υγρούς ηλεκτρολύτες (χλωριούχους και μη) και για τις πάστες χώματος που χρησιμοποιήθηκαν στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις του παρόντος κεφαλαίου.

5.4.2 Πειραματική Ενότητα A: Προκαταρκτικές Δοκιμές Υγρής Ηλεκτροχημείας Κραμάτων Αναφοράς σε Συστήματα Υδατικών Ηλεκτρολυτών

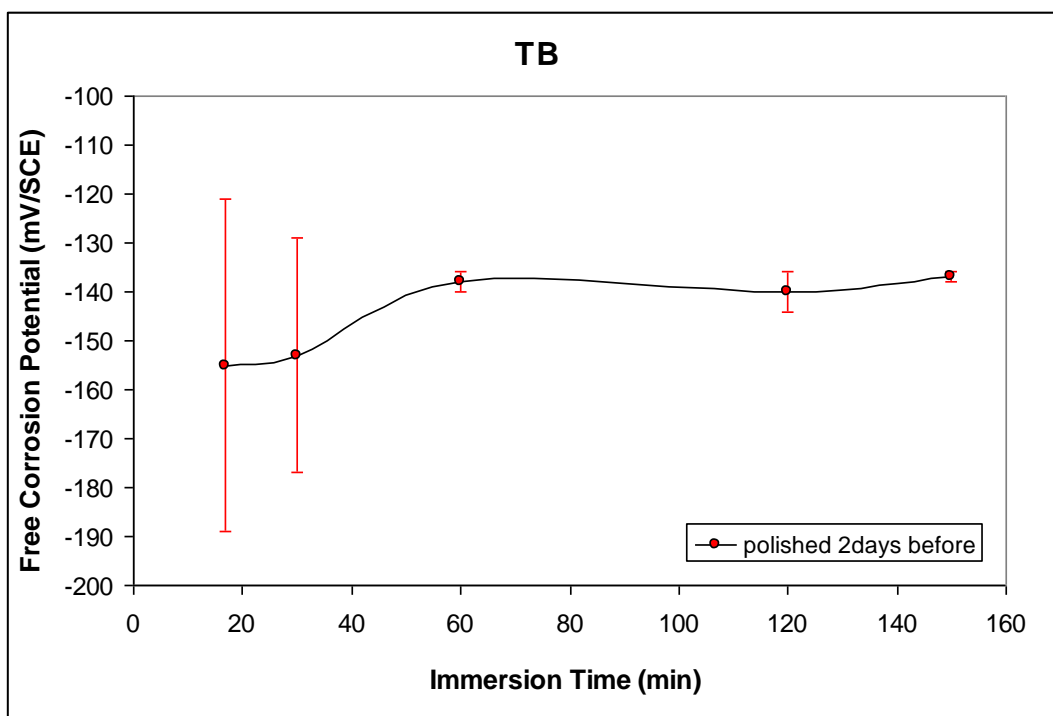
(i) Καταγραφή Ελεύθερου Δυναμικού Διάβρωσης (Δυναμικού Ανοιχτού Κυκλώματος- OCP) σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl

Κατά την 1^η σειρά πειραμάτων καταγράφηκε δοκιμαστικά και για τα τρία κράματα αναφοράς TB, ZB και LB το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου για διάφορα χρονικά διαστήματα εμβάπτισης – ξεκινώντας από τα 1000 s έως το διάστημα των 2.5 ωρών- σε διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.1 mol/L. Η πλειοψηφία των μετρήσεων έγινε με ηλεκτρόδια, η επιφάνεια των οποίων είχε υποστεί λείανση 1 έως 2 ημέρες νωρίτερα. Η συνθήκη αυτή επιλέχθηκε αφενός γιατί εξυπηρετούσε καλύτερα τον προγραμματισμό των ηλεκτροχημικών πειραμάτων και την μαζική προετοιμασία ηλεκτροδίων στο τριβείο και αφετέρου γιατί η έκθεση των μετάλλων σε ένα διαβρωτικό μέσο σπανίως συμβαίνει άμεσα μετά την κατεργασία μίας επιφάνειας. Πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον 3 μετρήσεις ανά χρόνο εμβάπτισης ανά κράμα.

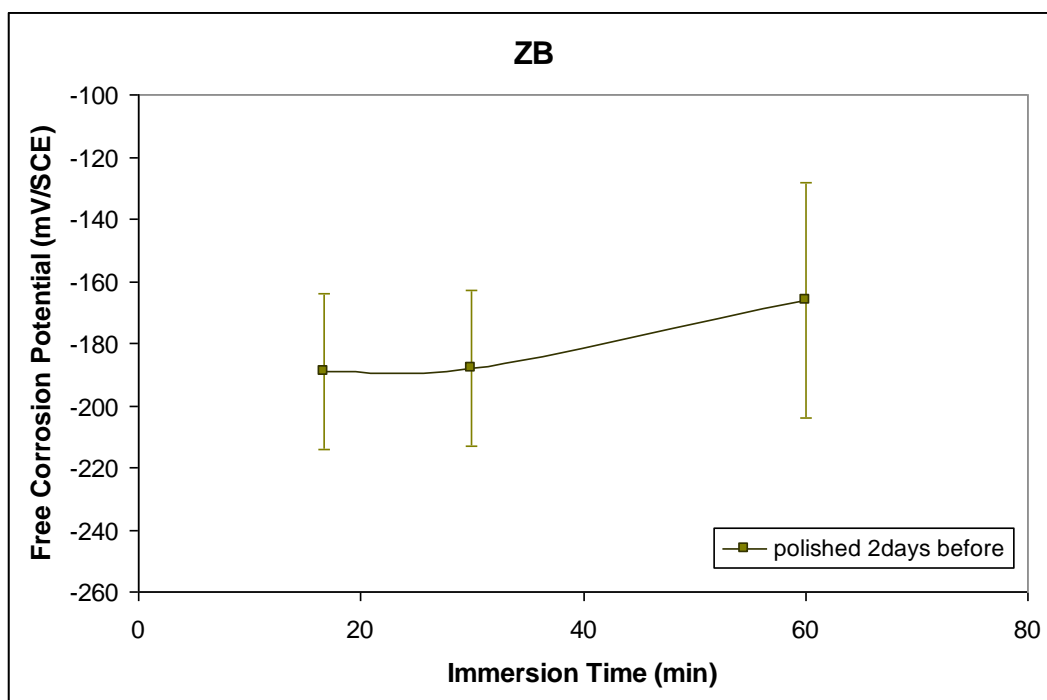
Οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 18. Ωστόσο, για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικές μετρήσεις και σε ηλεκτρόδια αμέσως μετά τη λείανσή τους, καθώς και σε ηλεκτρόδια καθαρού χαλκού. Η μεταλλουργική ανομοιογένεια των κραμάτων έχει άμεση επίπτωση στο εύρος των τυπικών αποκλίσεων που υπολογίστηκαν. Πιο μεγάλη διακύμανση παρατηρείται για το κράμα LB, εξαιτίας του υψηλού ποσοστού μολύβδου που είναι αποτελεί μία ξεχωριστή, μη αναμίξιμη φάση στο κράμα.

Αναζητώντας το βέλτιστο χρόνο ηλεκτροχημικής ισορροπίας στο διάλυμα 0.1 mol/L καταλήγουμε στη 1 ώρα εμβάπτισης, με βάση τις καταγραφές για τα κράματα TB και LB.

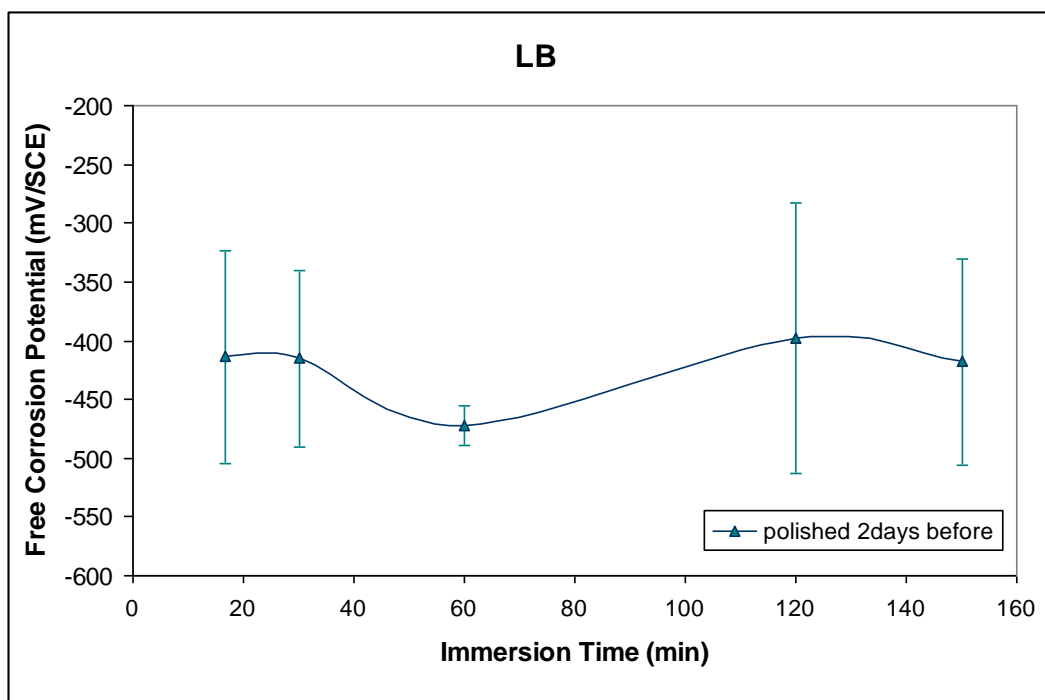
- Το κράμα TB τείνει να ισορροπεί ευκολότερα με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης (Γράφημα 1). Συγκεκριμένα, η τυπική απόκλιση ελαχιστοποιείται στη 1 h και η τιμή του δυναμικού παραμένει πρακτικά σταθερή μεταξύ 1 και 2 h εμβάπτισης).
- Το κράμα LB εμφανίζει τάση σταθεροποίησης του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος σε χαμηλότερες τιμές κοντά στη 1 h και κατόπιν παρουσιάζει εκ νέου σημαντικές διακυμάνσεις ανά περίπτωση (Γράφημα 2).
- Το κράμα ZB παρουσιάζει τάση προς μεγαλύτερες διακυμάνσεις στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης, γεγονός που οφείλεται στην ηλεκτροχημική ενεργότητα του ψευδαργύρου στα χλωριούχα ηλεκτροχημικά συστήματα.



Γράφημα 1: Στατιστική επεξεργασία καταγραφών OCP για διάφορους χρόνους εμβάπτισης και γενική τάση εξέλιξης ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης για το κράμα TB σε διάλυμα NaCl 0.1 mol/L συναρτήσεως του χρόνου εμβάπτισης. Ηλεκτρόδια λειασμένα 2 ημέρες πριν τη μέτρηση. Το κάθε πειραματικό σημείο αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή από τουλάχιστον 3 καταγραφές ανά χρόνο εμβάπτισης με διαστήματα εμπιστοσύνης τις τυπικές αποκλίσεις.



Γράφημα 2: Στατιστική επεξεργασία καταγραφών OCP για διάφορους χρόνους εμβάπτισης και γενική τάση εξέλιξης ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης για το κράμα ZB σε διάλυμα NaCl 0.1 mol/L συναρτήσεως του χρόνου εμβάπτισης. Ηλεκτρόδια λειασμένα 2 ημέρες πριν τη μέτρηση. Το κάθε πειραματικό σημείο αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή από τουλάχιστον 3 καταγραφές ανά χρόνο εμβάπτισης με διαστήματα εμπιστοσύνης τις τυπικές αποκλίσεις.



Γράφημα 3: Στατιστική επεξεργασία καταγραφών OCP για διάφορους χρόνους εμφάνισης και γενική τάση εξέλιξης ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης για το κράμα LB σε διάλυμα NaCl 0.1 mol/L συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης. Ηλεκτρόδια λειασμένα 2 ημέρες πριν τη μέτρηση. Το κάθε πειραματικό σημείο αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή από τουλάχιστον 3 καταγραφές ανά χρόνο εμφάνισης με διαστήματα εμπιστοσύνης τις τυπικές αποκλίσεις.

- Ο χαλκός εμφανίζει πολύ μικρή διακύμανση στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος εντός της πρώτης ώρας εμφάνισης (Πίνακας 18). Ήδη από τα πρώτα 1000 s της εμφάνισης φαίνεται να έχει επιτευχθεί ηλεκτροχημική ισορροπία, καθώς η τιμή του ελεύθερου δυναμικού παραμένει αμετάβλητη έως τα 30 αλλά και έως τα 60 min.

Υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα που δείχνουν πως οι α - και α,β -ορείχαλκοι με ποσοστά Zn από 5.5.% έως 38% κ.β. και ο καθαρός χαλκός παρουσιάζουν σταθεροποίηση της τιμής του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος -δηλαδή του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης- περίπου εντός 30 λεπτών από την έναρξη της εμφάνισης σε διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.6 mol/L [15]. Για τον καθαρό ψευδάργυρο, ο χρόνος ηλεκτροχημικής ισορροπίας είναι σημαντικά μεγαλύτερος, περίπου 100 λεπτά [15].

Αξίζει να σημειωθεί και για τα τρία κράματα ότι μετά από 1 ώρα εμφάνισης, ηλεκτροδίων λειασμένων τα προηγούμενα εικοσιτετράωρα, οι τιμές του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης έχουν προσεγγίσει τις τιμές δυναμικού που καταγράφονται μετά από 1000 s για επιφάνειες λειασμένες ακριβώς πριν την εμφάνιση. Η συγκεκριμένη παρατήρηση οδηγεί σε δύο βασικά συμπεράσματα:

- Σε επιφάνειες που έχουν προετοιμαστεί λίγα εικοσιτετράωρα νωρίτερα, τα λεπτά φιλμ οξείδωσης που έχουν σχηματιστεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες έχουν διαβραχεί επαρκώς εντός μίας ώρας. Ο ηλεκτρολύτης έχει έρθει σε επαφή με το καθαρό κράμα και έχει επιτευχθεί ηλεκτροχημική ισορροπία.
- Σε πρόσφατα λειασμένες επιφάνειες των συγκεκριμένων κραμάτων, ένα διάστημα 1000 s μπορεί να θεωρηθεί επαρκής χρόνος ηλεκτροχημικής ισορροπίας, όπως προκύπτει από τη σταθερότητα στις τιμές που καταγράφονται για 1000 s και 30 min.

Από τη μορφή των καμπυλών OCP-t για καταγραφές λίγων ωρών (Γραφήματα 1 έως 3) φαίνεται ότι το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης του κράματος TB παρουσιάζει μία τάση σταθεροποίησης σε πιο θετικές τιμές, γεγονός που υποδεικνύει την κάλυψη από κάποια πρώιμα προϊόντα διάβρωσης. Το ίδιο ισχύει και για το ZB. Για το κράμα LB, λόγω των σοβαρών αποκλίσεων που παρουσιάζει το κάθε δοκίμιο από την ονομαστική

σύσταση του κράματος (βλέπε φαινόμενα διαχωρισμού λόγω βαρύτητας στις ράβδους που παράχθηκαν με χύτευση - Κεφάλαιο 4), η αντίστοιχη καμπύλη δεν μπορεί να θεωρηθεί εξίσου ενδεικτική και αξιόπιστη. Θα απαιτούνταν η στατιστική επεξεργασία πολύ μεγαλύτερου όγκου μετρήσεων –από πλήθος δοκιμών που έχουν κοπεί από διαφορετικό ύψος χυτής ράβδου. Από τη σύγκριση των ελεύθερων δυναμικών διάβρωσης για όλα τα μέταλλα (τιμές μετά από 1 h εμφάνισης) στο διάλυμα 0.1 mol/L, παρατηρείται ότι τα για κράματα TB και ZB καταγράφονται πολύ πιο ηλεκτροθετικές τιμές σε σχέση με τον καθαρό χαλκό (-214 mV/SCE), με το κράμα TB να είναι εκείνο με την πιο θετική τιμή (-138 ± 2 mV/SCE). Αυτό οφείλεται στην έναρξη σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης κασσιτέρου, όπως θα τεκμηριωθεί και στις ενότητες που ακολουθούν. Στην περίπτωση του κράματος LB το δυναμικό είναι πολύ πιο ηλεκτραρνητικό (-472 ± 17 mV/SCE) από τον χαλκό λόγω της υψηλής συγκέντρωσης μολύβδου.

Πίνακας 18: Τιμές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης που καταγράφηκαν κατά την εμφάνιση ηλεκτροδίων των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού σε υδατικά διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.1 και 0.6 mol/L.

0.1 mol/L NaCl		OCP (mV/SCE)			
Χρόνος Εμβάπτισης	Χρονικό διάστημα μεταξύ λείανσης επιφάνειας & εμφάνισης	Cu	TB	ZB	LB
1000s (16.7 min)	λίγα λεπτά	-	-139	-169	-490
	1-2 ημέρες	-210 ± 8	-155 ± 34	-189 ± 25	-414 ± 90
30 min	λίγα λεπτά	-	-142	-	-490
	1-2 ημέρες	-213	-153 ± 24	-188 ± 25	-415 ± 75
1 h (60 min)	1-2 ημέρες	-214	-138 ± 2	-166 ± 38	-472 ± 17
2 h (120 min)		-	-140	-	-398
2.5 h (150 min)		-	-137 ± 1	-	-418 ± 88
0.6 mol/L NaCl		OCP (mV/SCE)			
Χρόνος Εμβάπτισης	Χρονικό διάστημα μεταξύ λείανσης επιφάνειας & εμφάνισης	Cu	TB	ZB	LB
1000s (16.7 min)	λίγα λεπτά	-382	-225	-	-
	1-2 ημέρες	-259	-196 ± 71	-216 ± 1	-475 ± 31
	2 εβδομάδες	-	-105	-	-
1 h (60 min)	1-2 ημέρες	-430 ± 3	-261 ± 1	-237 ± 18	-311 ± 9

Αντίστοιχες μετρήσεις –για χρόνους εμφάνισης 1000 s και 1h – έγιναν και σε διάλυμα NaCl 0.6 mol/L. Οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 18. Συγκρίνοντας τις τιμές δυναμικού των ηλεκτροδίων των τριών κραμάτων με αυτή του καθαρού χαλκού για εμφάνιση 1h, παρατηρούνται γενικά πιο ηλεκτροθετικές τιμές σε αυτή τη συγκέντρωση διαλύματος (-261 ± 1 για ηλεκτρόδιο TB, -237 ± 18 για ηλεκτρόδιο ZB και -311 ± 9 mV/SCE για ηλεκτρόδιο LB) έναντι -430 ± 3 mV/SCE για το ηλεκτρόδιο Cu. Στην προκειμένη περίπτωση το τετραμερές κράμα ZB φαίνεται να ισορροπεί στην πιο θετική τιμή.

Μία σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από τα δεδομένα του Πίνακα 18 είναι ότι σε 6 φορές υψηλότερη [Cl⁻] το εύρος τυπικών αποκλίσεων που καταγράφονται σε όλες τις περιπτώσεις είναι πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο σε διάλυμα 0.1 mol/L. Η γενική τάση στην εξέλιξη του ελεύθερου δυναμικού των μετάλλων μεταξύ 1000 s και 1h έχει ως εξής: (i) ο χαλκός παρουσιάζει έντονη πτωτική τάση που δείχνει ότι η επιφάνεια καθίσταται ηλεκτροχημικά ενεργή και διαβρώνεται ενεργά, (ii) ομοίως για τα κράματα TB και ZB, αλλά η μείωση είναι μικρότερης κλίμακας και (iii) στο κράμα LB, αντιστρόφως, καταγράφεται άνοδος του δυναμικού που παραπέμπει στο σχηματισμό αδιάλυτων προϊόντων διάβρωσης.

Συμπερασματικά:

- I. Η εμφάνιση -διάρκειας 1h- των ηλεκτροδίων είναι ικανός χρόνος ώστε να επέλθει ηλεκτροχημική ισορροπία στο ηλεκτροχημικό κελί και να προσδιοριστεί με αποδεκτή ακρίβεια το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του κάθε κράματος για δεδομένη συγκέντρωση χλωριόντων. Ως εκ τούτου, η συνθήκη αυτή επιλέχθηκε και εφαρμόστηκε σε όλες τις καταγραφές που παρουσιάζονται στην ενότητα 5.4.3(i), σε ηλεκτρολύτες διαφορετικών συγκεντρώσεων. Κάνοντας μία σύγκριση με πειραματικά δεδομένα δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος από τη διεθνή βιβλιογραφία, διαπιστώνουμε ότι ο απαιτούμενος χρόνος έως την ηλεκτροχημική ισορροπία είναι μεγαλύτερος στα αρχαιομεταλλουργικά κράματα Cu-Sn-Pb σε σχέση με τους σύγχρονους μπρούντζους. Η συμπεριφορά του τετραμερούς ορείχαλκου και του χαλκού συμβαδίζει με εκείνη των βιομηχανικών μετάλλων.
- II. Η χρήση ηλεκτροδίων που δεν έχουν λειανθεί αμέσως πριν τη μέτρηση, αλλά 1 έως 2 ημέρες νωρίτερα, μπορεί να ενταχθεί στον πειραματικό σχεδιασμό των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χωρίς να επηρεάζονται οι ιδιότητες που διερευνώνται. Με βάση αυτό το σκεπτικό, σε όλες τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις αυτής της ενότητας που ακολουθούν, η κατάσταση της επιφάνειας πριν τη διεξαγωγή των μετρήσεων ανταποκρίνεται σε αυτή τη συνθήκη.
- III. Η χημική και μεταλλουργική ετερογένεια των χυτών μεταλλικών υποστρωμάτων που συνδέεται με τον τρόπο παρασκευής τους, δημιουργεί αποκλίσεις ακόμη και σε μία καλά σχεδιασμένη διάταξη και με πλήρη έλεγχο των πειραματικών συνθηκών και της μεθοδολογίας προετοιμασίας των επιφανειών των επαναχρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων. Ωστόσο, τα δεδομένα των καταγραφών OCP-t είναι απολύτως ενδεικτικά της προδιάθεσης προς διάβρωση, προκειμένου να οριστούν οι κατάλληλες πειραματικές παράμετροι για τον σχεδιασμό ποτενσιοδυναμικών δοκιμών.

(ii) Δοκιμές Tafel σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl & προσδιορισμός ηλεκτροχημικών παραμέτρων

Οι ποτενσιοδυναμικές δοκιμές Tafel σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.6 mol/L (αλατότητα 3.5% w/v) προσφέρουν μία πρώτη εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης και της αντοχής των χυτών μπρούντζων σε υποθαλάσσιες συνθήκες και των αποκλίσεων των κραμάτων αυτών από τις γνωστές ανοδικές και καθοδικές δράσεις του χαλκού κοντά στο δυναμικό διάβρωσης του συστήματος. Ωστόσο, οι επιταχυνόμενες δοκιμές αυτού του είδους δεν ενδείκνυνται για τον υπολογισμό της απώλειας μετάλλου σε φαινόμενα μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης.

Από τις πειραματικές καμπύλες (Γράφημα 4) και τα αποτελέσματα προεκβολής Tafel του Πίνακα 19, προκύπτει ότι ο χαλκός, από θερμοδυναμικής άποψης, παρουσιάζει τη μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση -λόγω της πιο ηλεκτροθετικής τιμής δυναμικού διάβρωσης E_{corr} - ενώ για τον μολυβδόχο μπρούντζο (LB), καταγράφηκε το πιο ηλεκτραρνητικό δυναμικό διάβρωσης (-666 mV/ SCE).

Αντιθέτως, με βάση τα κινητικά μεγέθη, ο μολυβδόχος μπρούντζος έχει την μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση στο εξεταζόμενο εύρος δυναμικού, επιδεικνύοντας τον χαμηλότερο ετήσιο ρυθμό διάβρωσης (30 $\mu\text{m}/\text{έτος}$). Πέραν του ρυθμού διάβρωσης, έχει σημασία να εξεταστούν και άλλες ηλεκτροχημικές παράμετροι των συστημάτων.

Ο χυτός α -ορείχαλκος (κράμα ZB) έχει την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), τον υψηλότερο ετήσιο ρυθμό διάβρωσης (113 $\mu\text{m}/\text{έτος}$, δηλαδή σχεδόν τριπλάσιος από αυτόν του χαλκού) και δύο φορές χαμηλότερη τιμή αντίστασης πόλωσης R_p (0.256 $\Omega \cdot \text{m}^2$ έναντι 0.528 $\Omega \cdot \text{m}^2$ του Cu). Ακολουθεί ο α -μπρούντζος (κράμα TB), με τιμή i_{corr} και ρυθμό διάβρωσης πολύ κοντά σε αυτά του α -ορείχαλκου, αλλά υψηλότερη τιμή αντίστασης πόλωσης (0.374 $\Omega \cdot \text{m}^2$). Η βελτιωμένη τιμή R_p του κράματος TB σε σχέση με τα κράματα ZB και LB μπορεί να αποδοθεί στα σχετικά πιο σταθερά προϊόντα διάβρωσης Sn -συγκριτικά με τις ασταθείς και υδατοδιαλυτές ενώσεις Zn- και στη μεγαλύτερη χημική ομοιογένεια του στρώματος διάβρωσης -σε σχέση με το πλήθος ατελειών με τη μορφή μη ανομοιόμορφα κατανεμημένων προσμίξεων Pb- αντιστοίχως. Η χημική και μεταλλουργική ομοιογένεια του βιομηχανικού φύλλου χαλκού σε συνδυασμό με την εγγενή ικανοποιητική αντοχή στη διάβρωση ακόμη και σε χλωριούχα μέσα δικαιολογεί απόλυτα την υψηλότερη αντίσταση πόλωσης R_p και τον σχετικό μικρό ρυθμό διάβρωσης (Πίνακας 19).

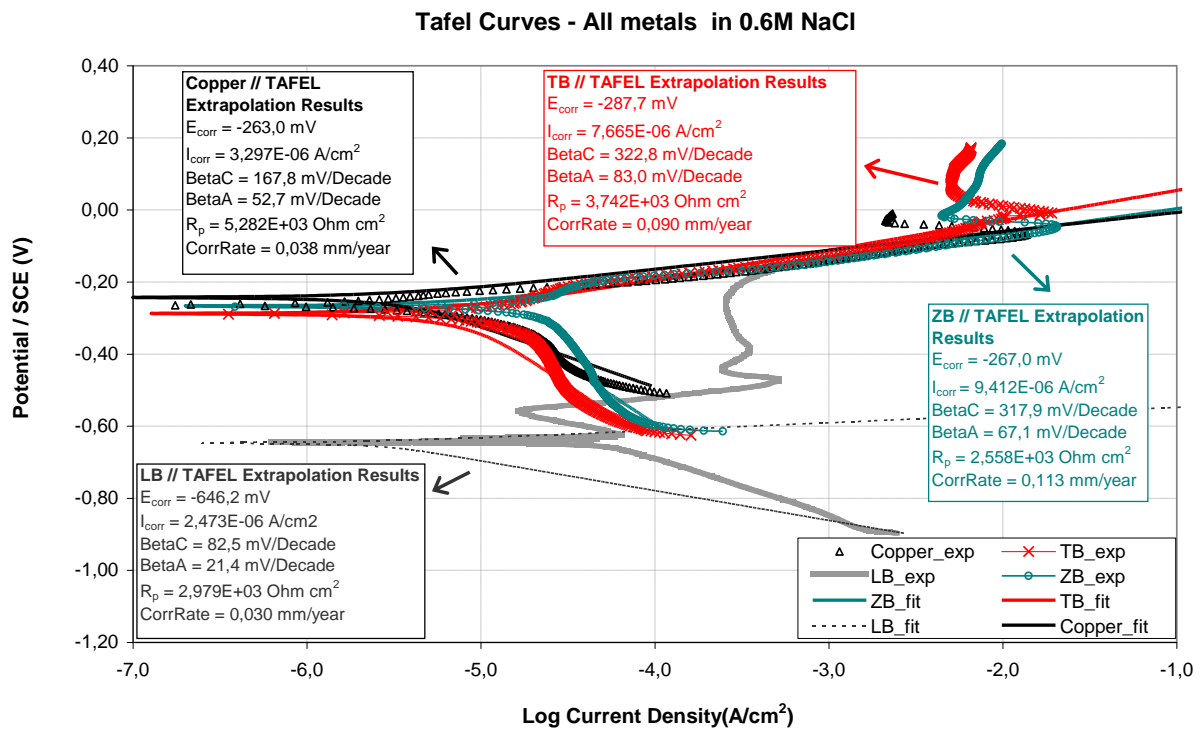
Είναι γνωστό ότι το ρεύμα διάβρωσης συνδέεται με την αντίσταση πόλωσης R_p με την ακόλουθη σχέση

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} = \frac{b_a \times b_c}{R_p \times [2.3 \times (b_a + b_c)]}$$

όπου B: η σταθερά Stern-Geary

b_a, b_c : οι κλίσεις της ανοδικής και καθοδικής περιοχής Tafel

Οι τιμές της σταθεράς B που υπολογίστηκαν για το κάθε μέταλλο, δείχνουν ότι το διάλυμα 0.6 mol/L -στις συγκεκριμένες συνθήκες της δοκιμής- λειτουργεί ως πιο έντονα διαβρωτικό μέσο για τον α-μπρούντζο (κράμα TB) και ως πιο ήπια διαβρωτικό για τον μολυβδούχο μπρούντζο, καθώς για το συγκεκριμένο κράμα η σταθερά Stern-Geary παίρνει την μικρότερη τιμή.



Γράφημα 4: Πειραματικές καμπύλες Tafel των τριών κραμάτων σε διάλυμα NaCl 0.6 mol/L και προσαρμογή μοντέλων μετά από γραμμική προεκβολή.

Πίνακας 19: Αποτελέσματα προεκβολής Tafel και υπολογισμοί ηλεκτροχημικών παραμέτρων για τα τρία κράματα αναφοράς συγκριτικά με καθαρό Cu, κατόπιν δοκιμών σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στις καμπύλες του Γραφήματος 4.

	Cu	TB	ZB	LB
E_{corr} (mV/ SCE)	-243.0	-308.0	-287.0	-666.0
i_{corr} (μ A/cm ²)	3.30	7.67	9.41	2.47
b_a (mV/ decade)	52.7	83.0	67.1	21.4
b_c (mV/ decade)	167.8	322.8	317.9	82.5
B (mV)	17.4	28.7	24.1	7.4
R_p ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	5.28	3.74	2.56	2.98
Ρυθμός Διάβρωσης (mm/y)	0.038	0.090	0.113	0.030

Οι πειραματικές παράμετροι που υπολογίστηκαν γραφικά από τις πειραματική καμπύλη του καθαρού χαλκού (Γράφημα 4) βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα για φρεσκολειασμένες επιφάνειες χωρίς προϊόντα διάβρωσης [8]. Ειδικότερα, η κλίση της ανοδικής περιοχής Tafel b_a ταυτίζεται με

μετρήσεις που έχουν προκύψει από στατικά ηλεκτρόδια Cu σε αεριζόμενα διαλύματα NaCl συγκέντρωσης 3-3.5% w/v στους 18 °C ($55 \pm 5 \text{ mV/decade}$) [#1]. Ακόμη, η τιμή b_c είναι συγκρίσιμη με τις μετρήσεις των Dhar et al. [9] από περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο χαλκού (1600 και 2500 στροφές/λεπτό) σε διάλυμα 0.5 mol/L στους 25 °C ($167 \pm 5 \text{ mV/decade}$). Τέλος, η τιμή της σταθεράς Stern-Geary (B) προσδιορίστηκε ακριβώς μέσα στο εύρος πειραματικών τιμών σε διαλύματα 3-3.5% w/v NaCl [9] και σε φυσικό θαλασσινό νερό που έχει αναφερθεί στο παρελθόν και από άλλους ερευνητές [72].

Δυστυχώς, δεν υπάρχουν δημοσιευμένα ηλεκτροχημικά μεγέθη για αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού και τα σύγχρονα βιομηχανικά κράματα (α -μπρούντζοι και α -ορείχαλκοι) δεν έχουν αποτελούν επαρκώς μελετημένα συστήματα σε γλωριούχα μέσα. Μία σχετική μελέτη σε κράμα Cu10Sn είναι αυτή των Aouadi et al [36], όπου δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) και η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) προσδιορίστηκαν -160.0 mV/SCE και $26 \mu \text{ A/cm}^2$ αντίστοιχα σε διάλυμα 0.5 mol/L NaCl με στατικό ηλεκτρόδιο. Η παράμετρος B που επίσης αναφέρουν οι ερευνητές είναι 22 mV. Παρατηρείται σημαντική απόκλιση από τα χαρακτηριστικά του κράματος TB, το οποίο λόγω της χαμηλότερης συγκέντρωσης Sn και της μικρής πρόσμιξης Pb έχει πιο ηλεκτραρνητικό E_{corr} . Ωστόσο, το ρεύμα διάβρωσης είναι σημαντικά χαμηλότερο

Οι τιμές E_{corr} και i_{corr} του κράματος ZB σχεδόν συμπίπτουν με τις αναφορές των Babouri et al. για βιομηχανικό α -ορείχαλκο με προσμίξεις Al και Co, οι οποίες μετρήθηκαν -333.2 mV/ASE (δηλαδή -289.2 mV/SCE) και $9.6 \mu \text{ A/cm}^2$ [73].

Επίσης, η τιμή E_{corr} του κράματος ZB αν και προσεγγίζει αρκετά τις αντίστοιχες τιμές που έχουν προσδιοριστεί από τους Sadawy et al. σε διάλυμα 3.5% NaCl για χυτό κράμα Cu-8Zn-8Sn-8Pb [74], εντούτοις παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές i_{corr} και κλίσεων b_c και b_a (από τα $4.45 \mu \text{ A/cm}^2$ και 146.1 και 21.8 αντιστοίχως [74]). Έχει άλλωστε διαπιστωθεί πειραματικά ότι η αύξηση του ποσοστού μολύβδου στους ορείχαλκους μειώνει το ρυθμό διάβρωσης και οδηγεί στη μετατόπιση του δυναμικού κατάρρευσης του παθητικού στρώματος (breakdown potential) σε πιο θετικές τιμές σε ποτενσιοδυναμικές δοκιμές [15].

Όπως έχει επισημανθεί από προϋπάρχουσες ηλεκτροχημικές μελέτες σε γλωριούχα μέσα [8], η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του Cu κοντά στο δυναμικό διάβρωσης (σε πρόσφατα λειασμένες επιφάνειες χωρίς προϊόντα οξειδωσης) χαρακτηρίζεται από:

- την αναντίστροφη αντίδραση αναγωγής οξυγόνου στην καθοδική περιοχή, η οποία ελέγχεται πλήρως από τη μεταφορά φορτίου
- ανοδικές αντιδράσεις, η κινητική των οποίων βρίσκεται υπό τον μικτό έλεγχο μεταφοράς φορτίου και μεταφοράς μάζας. Το στάδιο που φαίνεται να ελέγχει τη διαδικασία είναι ο ρυθμός διάχυσης των διαλυμένων ιόντων CuCl_2^- από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς το διάλυμα. Έως κάποια τιμή ανοδικής υπέρτασης (όχι πολύ μακριά από το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης) οι ανοδικές δράσεις μπορούν να θεωρηθούν αντιστρεπτές.

Ακριβώς στο δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), όπου λαμβάνουν χώρα οι προαναφερθείσες ανοδικές και καθοδικές δράσεις, ο ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται από τις παραμέτρους εκείνες που σχετίζονται με τη μεταφορά μάζας. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων χαλκού (με κύριο κραματικό στοιχείο τον Cu), όπως είναι αναμενόμενο παρουσιάζει ομοιότητες με αυτή του χαλκού ειδικά στα κράματα TB και ZB που έχουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Cu.

Εκτός από τη χημική σύσταση και τη μικροδομή, ο ρόλος των οποίων εξετάζεται με συστηματικό τρόπο στις επόμενες ενότητες, και η κατεργασία της εκτιθέμενης επιφάνειας επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των μεταλλικών επιφανειών.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αντιπαραβολή των συγκεκριμένων μετρήσεων με τις δοκιμές των ίδιων κραμάτων από τη διατριβή της Κ. Σαμαρά [68], που είχαν επίσης διεξαχθεί σε διάλυμα 3.5 % NaCl αλλά σε επιφάνειες με μεγαλύτερη τραχύτητα (λειασμένα δοκίμια με φινιρίσματα 320 και 800 grit) μετά από 30 min σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Η προετοιμασία πιο στιλπνών επιφανειών (χαρτιά SiC κοκκομετρίας 1500 grit) και ο μικρότερος χρόνος παραμονής σε συνθήκες OC (1000 s) οδηγούν σε πολύ σημαντική μείωση του ρυθμού διάβρωσης - 0.090 mm/y στην περίπτωση του κράματος TB έναντι 0.181 mm/y [68] για επιφάνειες με φινιρίσμα 800 grit. Επιπλέον, σημαντικές είναι και οι διαφορές ως προς τη σχετική τάση προς διάβρωσης

των τριών κραμάτων με την τροποποίηση των πειραματικών παραμέτρων. Η μειωμένη τραχυτητα και ο μικρός χρόνος εμβάπτισης καθιστούν το κράμα LB -με το υψηλό ποσοστό μολύβδου - το λιγότερο ηλεκτροχημικά ενεργό μέταλλο. Τα προϋπάρχοντα δεδομένα ανέδειξαν το εν λόγω κράμα ως αυτό με τον υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης (0.279 mm/y). Γίνεται φανερό ότι το έντονο προφίλ μιας επιφάνειας και οι όποιες γεωμετρικές ανωμαλίες-ασυνέχειες δημιουργούν περισσότερα τοπικά γαλβανικά στοιχεία και αλλοιώνουν σημαντικά τις πληροφορίες που μπορούν να προκύψουν από την αμιγώς χημική και ηλεκτροχημική συνεισφορά των επιμέρους κραματικών στοιχείων στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων. Επομένως, η εφαρμογή πολύ συστηματικής λείανσης των ηλεκτροδίων για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις θεωρείται προαπαιτούμενη κατεργασία για την εξαγωγή όσο το δυνατό πιο αντιπροσωπευτικών συμπερασμάτων για τα φαινόμενα της ηλεκτροχημικής διάβρωσης.

(iii) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε Διάλυμα 0.1 mol/L NaCl

Κατά το προπαρασκευαστικό στάδιο του σχεδιασμού του παρόντος κεφαλαίου, μία πρώτη σειρά πειραμάτων ανοδικής πόλωσης εκτελέστηκε σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl, καθώς το σύστημα α -μπρούντζου/0.1 mol/L NaCl αποτελεί ένα μελετημένο σύστημα απ' όπου μπορούν να προκύψουν συσχετίσεις με βιβλιογραφικά δεδομένα.

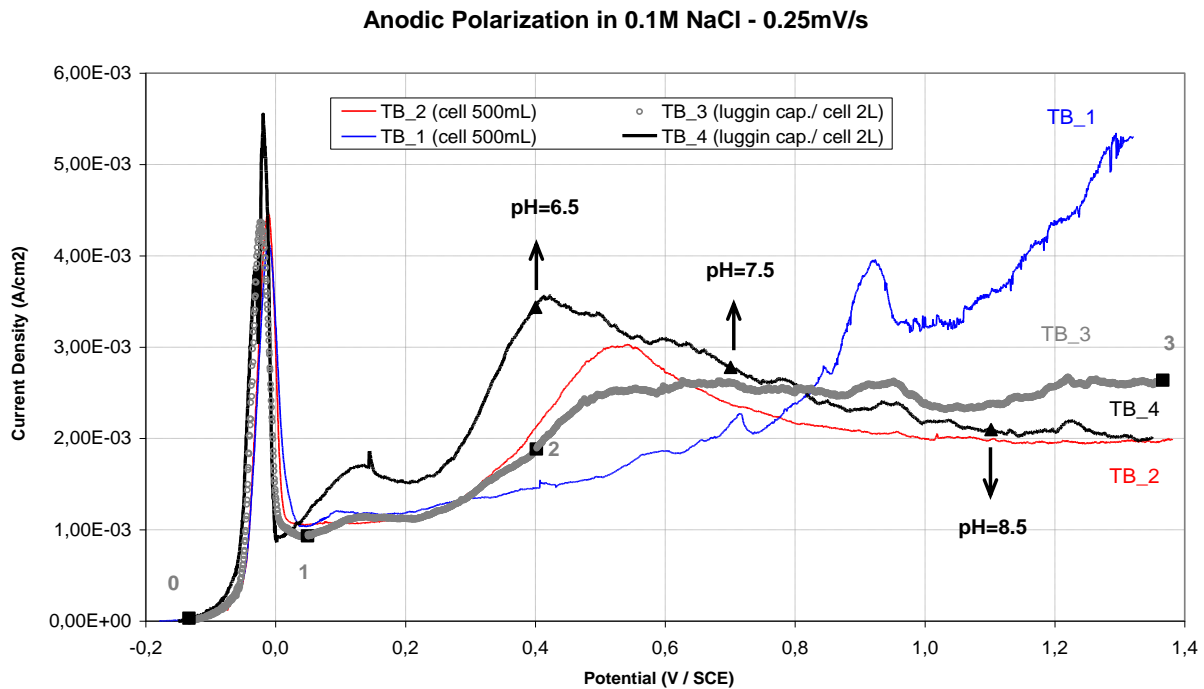
Τα αποτελέσματα -όπως θα εξηγηθεί παρακάτω - αξιοποιήθηκαν για την πρωταρχική κατανόηση των ηλεκτροχημικών δράσεων και των χαρακτηριστικών της προσβολής και της διάλυσης των μη ομογενοποιημένων χυτών. Επίσης, αυτό το σετ μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί η επίδραση του όγκου του ηλεκτρολύτη στην εξέλιξη της ανοδικής διάλυσης και για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα σε όγκο διαλύματος 500 mL και 2L.

Οι ανοδικές καμπύλες καταγράφηκαν στον πολύ αργό ρυθμό σάρωσης των 0.25 mV/s μετά από 30 λεπτά παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, σε συνδυασμό με την φωτογραφική καταγραφή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και του pH κατά την ανοδική διάλυση.

Μέσα στο διάστημα παραμονής των ηλεκτροδίων σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος – πριν την έναρξη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων- σχηματίζεται ένα πολύ λεπτό φιλμ οξειδίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, σε συνθήκες ισορροπίας. Στην περίπτωση των κραμάτων TB και LB τα στρώματα αυτά είναι φυσικό να περιέχουν σημαντικό ποσοστό οξειδίων Sn και Pb. Με βάση τις βαθμίδες συγκέντρωσης του Sn στις δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές των χυτών – που πιστοποιήθηκαν κατά το χαρακτηρισμό των κραμάτων στο Κεφάλαιο 4 - αναμένεται μεγαλύτερη συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στις διαδενδριτικές περιοχές.





Ακολουθούν ο παρατηρήσεις επί των ανοδικών καμπυλών ανά κράμα.

- ❖ Κράμα TB // Στο Γράφημα 5 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στο τριμερές κράμα Cu-Sn-Pb. Σημειώνεται πως η μέτρηση TB_1 δεν θεωρείται αξιόπιστη στο διάστημα άνω των +800 mV/SCE, καθώς διαπιστώθηκε μικρή αστοχία στη μόνωση του χαλύβδινου βραχίονα του ηλεκτροδίου εργασίας. Η γενική μορφή των καμπυλών περιλαμβάνει μία περιοχή περιοχής Tafel, μία έντονη ανοδική κορυφή και αμέσως μετά την πτώση της πυκνότητας ρεύματος και στη συνέχεια βαθμιαία μεταλλική διάλυση έως τη σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος περί τα 2 mA/cm². Σε υψηλότερες τιμές υπέρτασης (η), παρατηρείται μια αργή και κλιμακωτή περιοχή ήπιας ανοδικής διάλυσης (διακρίνονται 2 διαδοχικά στάδια είτε υπό τη μορφή πεπλατυσμένων κορυφών είτε βαθμίδων που καταλήγει σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος J . Στο πρώτο τμήμα της καμπύλης και έως το σημείο της παθητικοποίησης περί τα +50 mV/SCE, η επαναληψιμότητα κρίνεται ικανοποιητική ανεξάρτητα από τον όγκο του ηλεκτρολύτη. Σε πιο υψηλές τιμές δυναμικών παρατηρούνται ανά περίπτωση μη συστηματικές αποκλίσεις από τη γενική μορφή των καμπυλών. Στην καμπύλη TB_3 αναγράφονται τα σημεία για τα οποία παρουσιάζονται φωτογραφικά στιγμιότυπα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου στον Πίνακα 20.



Γράφημα 5: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης στατικού ηλεκτροδίου TB από μετρήσεις σε αεριζόμενο διάλυμα NaCl 0.1 mol/L που πραγματοποιήθηκαν για δύο διαφορετικούς όγκους ηλεκτρολύτη. Οι καμπύλες TB_1 και TB_2 καταγράφηκαν σε ηλεκτροχημικό κελί όγκου 500mL και οι TB_3 και TB_4 σε κελί όγκου 2L.

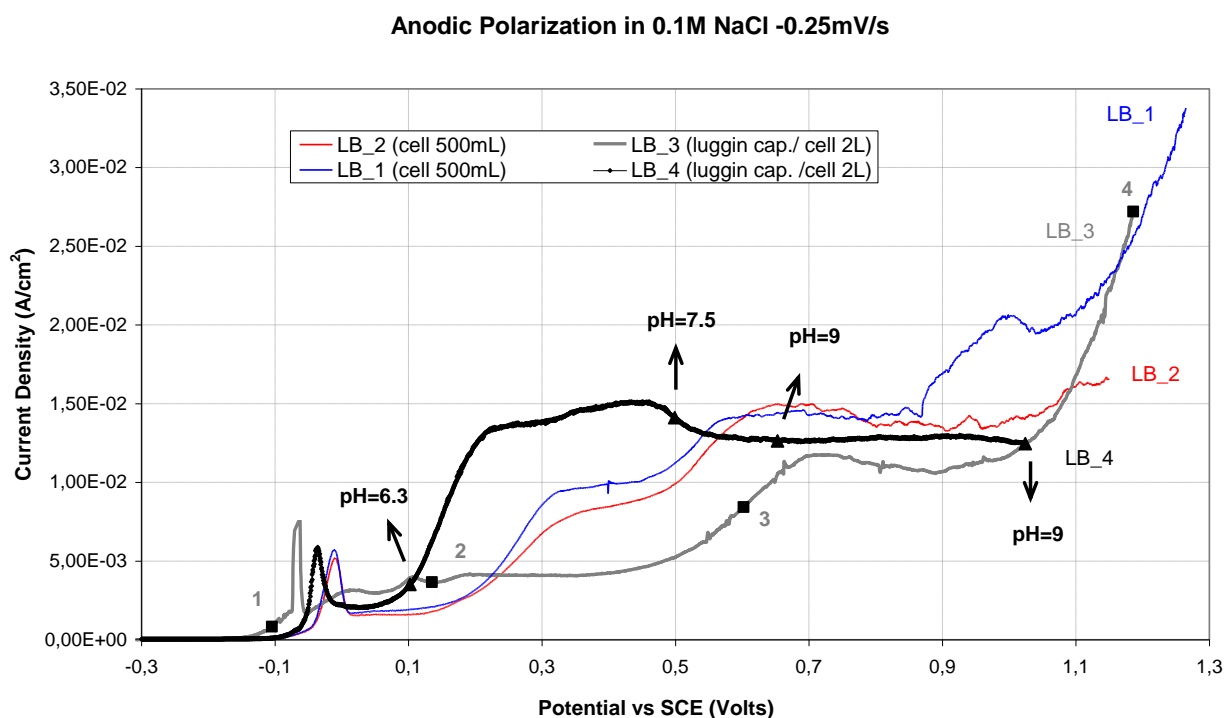
Πίνακας 20: Τιμές δυναμικού, pH και απεικόνιση της επιφάνειας του κράματος TB στα σημεία δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια ανοδικής πόλωσης σε 2L διαλύματος NaCl 0.1 mol/L.

Σημείο Καμπύλης TB_3			
0	1	2	3
Δυναμικό (E) - Volt/ SCE			
-0.134 (OCP)	+0.049	+0.402	+1.366
pH			
6.3	6.4	9.4	10.5
Στιγμιότυπο			
			

Το σημείο προσωρινής παθητικοποίησης στα +0.049 V/SCE (**σημείο 1**), συμπίπτει με την κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από λευκά προϊόντα (εμπλουτισμένα σε ενώσεις Sn) και την έναρξη της καταβίθισης κάποιων διαλυτών χλωριούχων ενώσεων. Σε υψηλότερες τιμές δυναμικού η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται βαθμιαία και κάτω από το λευκό στρώμα κάνουν την εμφάνισή τους οξειδία του χαλκού πιο σκούρου χρώματος, ενόσω η μεταλλική διάλυση εντείνεται διαμέσου του εμπλουτισμένου σε Sn στρώματος. Η πολύ μεγάλη άνοδος του pH καταγράφηκε κοντά την κορύφωση της δεύτερης περιοχής ανοδικής διάλυσης (**σημείο 2**), οφείλεται στην ένονη αντίδραση αναγωγής αναγωγής οξυγόνου (ORR). Σε αυτές τις συνθήκες δυναμικού και pH, έχει ξεκινήσει η ηλεκτρόλυση

των μορίων H₂O, οπότε σε αυτό το φωτογραφικό στιγμιότυπο είναι φανερή και η παραγωγή αερίου υδρογόνου(HER) στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο, ενώ επιταχύνεται η καθίζηση προϊόντων ανοδικής διάλυσης (λευκό νέφος σε αιώρηση στο διάλυμα). Πάνω από +1V/SCE, κυριαρχεί η ηλεκτρόλυση του νερού οπότε είναι πολύ έντονη η παραγωγή αερίων, τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Το τελικό pH του διαλύματος **στο σημείο 3** φτάνει στο 10.5. Στα διαγράμματα Roubaix για το σύστημα Cu-Sn-H₂O-Cl και για διάφορες συγκεντρώσεις διαλυμένων ιόντων (**Εικόνες Π.5.1 και Π.5.2**, Παράρτημα 5) έχουν επισημανθεί οι συνταραγμένες δυναμικού και pH επιλεγμένων πειραματικών σημείων της ανοδικής καμπύλης TB_3 (για τις οποίες υπάρχουν φωτογραφικά στιγμιότυπα), ώστε να υπάρχει μία άμεση σύγκριση των δράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μπρούντζου με τα θερμοδυναμικά αναμενόμενα χημικά είδη. Έχει ενδιαφέρον η παρεμπόδιση/ καθυστέρηση σχηματισμού CuO και η κυρίαρχη παρουσία των ενώσεων Cu₂O. Με βάση τα θερμοδυναμικά δεδομένα, η περαιτέρω οξείδωση από Cu⁺ σε Cu²⁺ θα μπορούσε να έχει συμβεί ήδη από το σημείο 2.

- ❖ **Κράμα LB** // Στο Γράφημα 6 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στο τριμερές κράμα Cu-Pb-Sn. Μέχρι τα +100 mV/SCE, το σχήμα της ανοδικής καμπύλης είναι παραπλήσιο με τις μετρήσεις του κράματος TB (περιοχή Tafel και ανοδική κορυφή), αν και η ανοδική κορυφή εμφανίζεται σε πιο αρνητική τιμή δυναμικού. Σε πιο ηλεκτροθετικές τιμές δυναμικού ακολουθεί βαθμιαία ηλεκτροδιάλυση και αύξουσα πορεία της πυκνότητας ρεύματος. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται εναλλάξ περιοχές πρόσκαιρης σταθεροποίησης ρεύματος και έντονης ανοδικής διάλυσης, με το ολικό μέγιστο των καμπυλών να εντοπίζεται στη λήξη των μετρήσεων. Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων είναι ικανοποιητική σε μικρό όγκο ηλεκτρολύτη, γεγονός που αποδίδεται στην ομοιόμορφη εναπόθεση/ κάλυψη της επιφάνειας με προϊόντα. Η εξέλιξη των δράσεων παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις ανά δοκίμιο στο ηλεκτροχημικό κελί των 2 L, όπως προκύπτει από τις καμπύλες LB_3 και LB_4.



Γράφημα 6: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης στατικού ηλεκτροδίου LB από μετρήσεις σε αεριζόμενο διάλυμα NaCl 0.1 mol/L που πραγματοποιήθηκαν για δύο διαφορετικούς όγκους ηλεκτρολύτη. Οι καμπύλες LB_1 και LB_2 καταγράφηκαν σε ηλεκτροχημικό κελί όγκου 500mL και οι LB_3 και LB_4 σε κελί όγκου 2L. Στην καμπύλη LB_3 αναγράφονται τα σημεία για τα οποία παρουσιάζονται φωτογραφικά στιγμιότυπα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Για τις μετρήσεις ZB_3 και LB_4 έγινε χρήση Luggin capillary.

Στον Πίνακα 21 παρουσιάζονται στιγμιότυπα της ανοδικής διάλυσης της καμπύλης LB_3. Διακρίνεται η καταβύθιση προϊόντων από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Η ένταση των φαινομένων μεταλλικής διάλυσης είναι εξαρχής σημαντική όπως πιστοποιείται από τις πολύ έντονες καθοδικές δράσεις στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Καθώς το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης του μολυβδούχου μπρούντζου βρίσκεται πολύ κοντά στο κάτω όριο σταθερότητας του νερού, από την έναρξη της πόλωσης λαμβάνει χώρα παραγωγή αερίου υδρογόνου (HER). Παράλληλα με την ταχέως εξελισσόμενη ανοδική διάλυση συμβαδίζει και η καθοδική αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR) σε OH^- που οδηγεί στην απότομη αύξηση του pH – το οποίο ανέρχεται στο 10.1 από τα +0.136 V/ SCE (**σημείο 2**). Κρίνοντας από την απόχρωση των προϊόντων στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου, φαίνεται πως έως το σημείο 2 κυριαρχούν ενώσεις Sn, Pb και CuCl. Η συσσώρευση οξειδίων Cu(I) προσδίδουν βυσσινί χρώμα στα αδιάλυτα προϊόντα, ενώ στο τέλος της σάρωσης δυναμικού το μαύρο χρώμα υποδηλώνει το σχηματισμό CuO στη συνέχεια. Στα +1.185 V/SCE (**σημείο 4**) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας το κύριο αδιάλυτο προϊόν ανοδικής διάλυσης είναι μαύρες ενώσεις CuO παράλληλα με την αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (OER). Η ανταγωνιστική αντίδραση παραγωγής χλωρίου (CER) – που είναι σημαντική σε πυκνούς χλωριούχους ηλεκτρολύτες -δεν εκτιμάται ότι έχει σημαντική συνεισφορά σε $[\text{Cl}^-]= 0.1 \text{ mol/L}$.

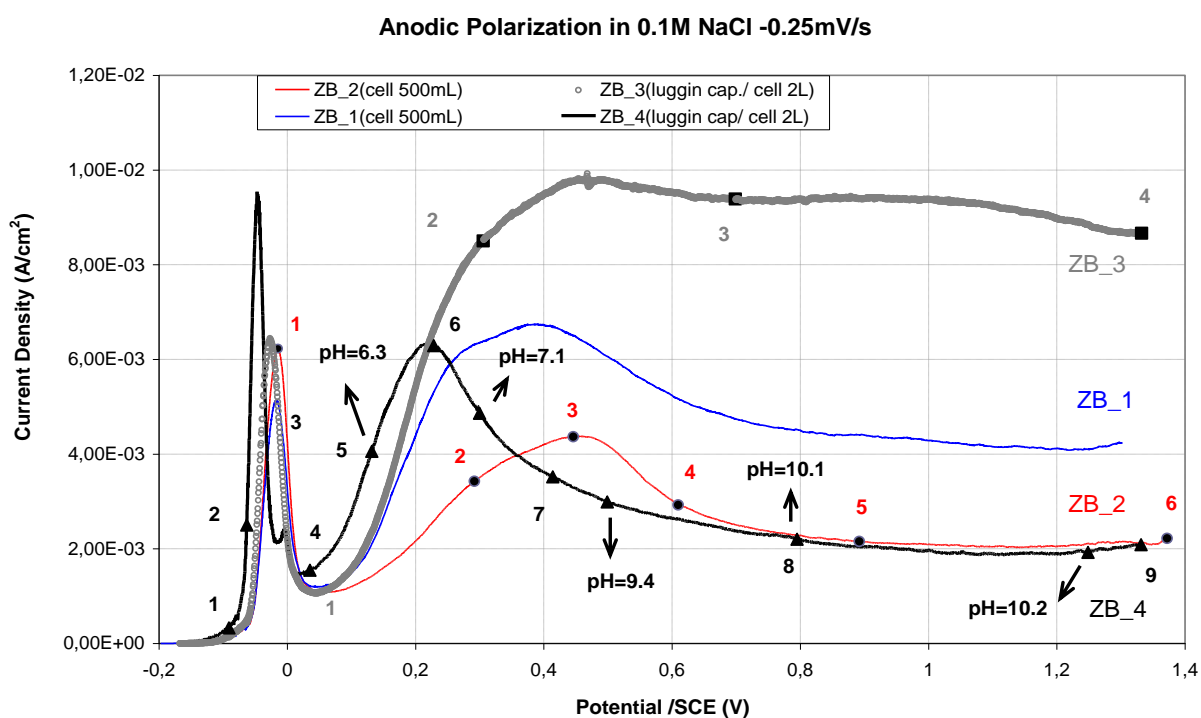
Πίνακας 21: Τιμές δυναμικού, pH και απεικόνιση της επιφάνειας του κράματος LB στα σημεία δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια ανοδικής πόλωσης σε 2L διαλύματος NaCl 0.1 mol/L.

Σημείο Καμπύλης LB_3			
1	2	3	4
Δυναμικό (E) - Volt/ SCE			
-0.104	+0.136	+0.601	+1.185
pH			
6.2	10.1	10.5	11.0
Στιγμιότυπο			
			

- ❖ **Κράμα ZB** // Στο Γράφημα 7 και στους Πίνακες 22-24 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στο τετραμερές κράμα Cu-Zn-Sn-Pb. Η γενική μορφή των ανοδικών καμπυλών συνίσταται σε μία αρχική περιοχή Tafel, μία οξεία πρώτη ανοδική κορυφή που καταλήγει σε παροδική παθητικοποίηση, μία δεύτερη περιοχή έντονης ανοδικής διάλυσης, η οποία μετά από ένα τοπικό μέγιστο (πεπλατυσμένη κορυφή) εξελίσσεται σε διάλυση σταθερής κατάστασης (πλατώ μικρότερης ή περίπου ίσης πυκνότητας ρεύματος). Όπως και στην περίπτωση του κράματος LB, για μικρότερο όγκο ηλεκτρολύτη παρατηρείται σαφώς καλύτερη επαναληψιμότητα, ειδικά στην αρχή της ανοδικής περιοχής. Κατά τα λοιπά, η εξέλιξη της ανοδικής διάλυσης διαφοροποιείται σημαντικά ανά περίπτωση εξαιτίας και της παρέκκλισης των δοκιμών από την ονομαστική σύσταση του κράματος. Για να γίνει κατανοητό αυτό, σημειώνεται πως οι καμπύλες ZB_1 και ZB_3 προέρχονται από την πόλωση του ίδιου ηλεκτροδίου. Από ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο έχουν προκύψει οι μετρήσεις ZB_2 και ZB_4. Στις καμπύλες ZB_2, ZB_3 και ZB_4 αναγράφονται τα σημεία για τα οποία παρουσιάζονται φωτογραφικά στιγμιότυπα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Συγκρίνοντας τα στιγμιότυπα από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων

των καμπυλών ZB_2 και ZB_4, γίνεται αντιληπτό ότι η εξέλιξη των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι ταχύτερη στο κελί των 2 L. Π.χ. στο σημείο 5 της ZB_4 έχει ήδη ξεκινήσει από την περιφέρεια του δοκιμίου η εναπόθεση Cu_2O , ενώ στο σημείο 2 της καμπύλης ZB_2 (στα +292 mV/SCE) δεν έχει ξεκινήσει ακόμη η δράση παραγωγής του. Στην καμπύλη ZB_2, η HER στην επιφάνεια της πλατίνας ξεκινά περί τα +300 mV/SCE, πριν το **σημείο 3** όπως προκύπτει από τα φωτογραφικά στιγμιότυπα του Πίνακα 22. Με βάση τις καταγραφές pH σε σημεία της καμπύλης ZB_3 (Πίνακας 23), στο **σημείο 2** το pH έχει ανέλθει στο 9.1 ως αποτέλεσμα της έντονης ORR. Η ταχύτερη αύξηση του pH έχει ως αποτέλεσμα και την ταχύτερη υπέρβαση του ορίου σταθερότητας του νερού και την έναρξη της ηλεκτρόλυσης των μορίων νερού σε χαμηλότερο δυναμικό. Επίσης, στον μεγάλο όγκο διαλύματος γίνεται εμφανής ο τοπικός χαρακτήρας των ηλεκτροχημικών δράσεων στις διακριτές περιοχές δενδριτική μικροδομή. Όλα τα παραπάνω οφείλονται στη γρηγορότερη απομάκρυνση και διαλυτοποίηση των προϊόντων ηλεκτροδιάλυσης. Παρακολουθώντας την καμπύλη ZB_4 παράλληλα με τα φωτογραφικά στιγμιότυπα που λήφθηκαν κατά την καταγραφή της (Γράφημα 7 και Πίνακας 24), προκύπτουν τα ακόλουθα ευρήματα:

Ήδη από τα 30 λεπτά εμπάτισης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ZB καλύπτεται ήδη από ένα λεπτό στρώμα προϊόντων.










Γράφημα 7: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης στατικού ηλεκτροδίου ZB από μετρήσεις σε αεριζόμενο διάλυμα NaCl 0.1 mol/L που πραγματοποιήθηκαν για δύο διαφορετικούς όγκους ηλεκτρολύτη. Οι καμπύλες ZB_1 και ZB_2 καταγράφηκαν σε ηλεκτροχημικό κελί όγκου 500mL και οι ZB_3 και ZB_4 σε κελί όγκου 2L.

Κατά το ξεκίνημα της ανοδικής πόλωσης, παρατηρείται μία απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος στην περιοχή Tafel (**σημείο 2**). Τα ιόντα Cl^- αντιδρούν με τον χαλκό προς σχηματισμό ναντοκίτη (CuCl), ο οποίος σε φιλμ μικρού πάχους είναι μία υποκίτρινη διαφανής ένωση που δεν αναγνωρίζεται εύκολα μακροσκοπικά και είναι μερικώς διαλυτή σε υδατικούς ηλεκτρολύτες. Τα χλωρίδια του Zn και Sn είναι πολύ ευδιάλυτα και όταν σχηματίζονται, πολύ σύντομα διαλυτοποιούνται μέσα στον ηλεκτρολύτη. Αμέσως μετά το σχηματισμό της πρώτης ανοδικής κορυφής, η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται. Η μεταφορά μάζας γίνεται πιο αργή και επομένως πιο καθοριστική για την κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων. Διακρίνεται η έκλυση αερίου υδρογόνου στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (**σημείο 3**). Παρατηρώντας σε διάφορα στιγμιότυπα κατά

την ανοδική πόλωση την επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε μεγέθυνση (Πίνακας 24) είναι διακριτή η ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης –με μηχανισμό επιταξίας επάνω στις φάσεις του κράματος- που αναδεικνύει την δενδριτική μικροδομή του κράματος. Η ηλεκτροχημική αυτή προσβολή (electrochemical etching effect) ξεκινά από την περιφέρεια της κυκλικής διατομής του χυτού ηλεκτροδίου (ενεργειακά αναβαθμισμένη επιδερμίδα και βασαλτική ζώνη) και εξελίσσεται προς το κέντρο του (πιο ομοιόμορφοι κρύσταλλοι μεγαλύτερου μεγέθους) (**σημεία 3-5**, Πίνακας 24). Το **σημείο 4** συμπίπτει με το τοπικό ελάχιστο της τιμής πυκνότητας ρεύματος –αμέσως μετά την πρώτη δίδυμη ανοδική κορυφή. Το **σημείο 5** (+132 mV/SCE) αντιστοιχεί στα μέσα της δεύτερης περιοχής ανοδικής διάλυσης, πριν το σχηματισμό της δεύτερης ανοδικής κορυφής και το pH του διαλύματος παραμένει αμετάβλητο στο 6.3. Αυτό δείχνει πως η απελευθέρωση των προϊόντων ηλεκτροδιάλυσης στο διάλυμα δεν είναι έντονη και πως η συσσώρευση σταθερών προϊόντων διάβρωσης στην εξωτερική επιφάνεια της πάτινας προχωρά με ταχύτερο ρυθμό.

Πίνακας 22: Στιγμιότυπα από την επιφάνεια του κράματος ZB κατά τη διάρκεια ανοδικής πόλωσης σε 500mL διαλύματος NaCl 0.1 mol/L και οι αντίστοιχες τιμές δυναμικού, κατά τη διάρκεια της καταγραφής της καμπύλης ZB_2.

Σημείο Καμπύλης ZB_2			
0	1	2	3
			
Δυναμικό (E) - Volt/ SCE			
-0.128 (OCP) (0)	-0.020 V (1)	+0.292V (2)	+0.442V (3)
Σημείο Καμπύλης ZB_2			
4	5	6	
			
Δυναμικό (E) - Volt/ SCE			
+0.607 V (4)	+0.892 V (5)	+1.372 V (6)	











Πίνακας 23: Τιμές δυναμικού και pH στα σημεία δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια ανοδικής πόλωσης του κράματος ZB σε 2L διαλύματος NaCl 0.1 mol/L. Τα δεδομένα προέρχονται από την καταγραφή της καμπύλης ZB_3.

Σημείο Καμπύλης ZB_3			
1	2	3	4
Δυναμικό (E) - Volt/ SCE			
+0.080	+0.306	+0.698	+1.330
pH			
6.3	9.1	10.3	11.1

Σε αυτό το στιγμιότυπο η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ξεκινά να καλύπτεται από σκούρες μωβ ενώσεις του χαλκού - πιθανολογείται πως πρόκειται για κυπρίτη (Cu_2O). Η ανάπτυξη των αδιάλυτων αυτών προϊόντων είναι ακτινική -από την περιφέρεια προς το κέντρο- και η εναπόθεσή τους φαίνεται να ευνοείται στις διαδενδριτικές περιοχές (interdendritic areas), σε αντίθεση με το δενδριτικό δίκτυο όπου λαμβάνει χώρα η επιλεκτική διάλυση του χαλκού (αποχάλκωση) που ξεκινά από τη διεπιφάνεια κράματος/ πάτινας και προχωρά διαμέσου του στρώματος διάβρωσης. Με την αύξηση του δυναμικού, η αποκραμάτωση και η αντίδραση των ιόντων Cu^+ στη διεπιφάνεια πάτινας/διαλύματος επεκτείνεται και προς το κέντρο της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Περί τα +414 mV/SCE (σημείο 7) παρατηρείται ολοκληρωτική κάλυψη της επιφάνειας από αδιάλυτες ενώσεις, αφού έχει προηγηθεί η εμφάνιση μίας δεύτερης ανοδικής κορυφής μεγάλου πλάτους (σημείο 6). Αμέσως μετά από αυτό το δεύτερο μέγιστο πυκνότητας ρεύματος καταγράφεται μία σταδιακή μείωση της πυκνότητας ρεύματος και το σχηματισμό ενός πλατώ περί τα 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Μετά την εμφάνιση της δεύτερης ανοδικής κορυφής καταγράφεται μία βαθμιαία αύξηση του pH, το οποίο καταγράφηκε 7.1 μεταξύ σημείων 6 και 7 και ανήλθε έως το 11.1 στη λήξη της πόλωσης (+1.332 V/SCE). Σε αυτό το δυναμικό είναι πολύ έντονη και η αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (OER). Στα φωτογραφικά στιγμιότυπα 7 έως 9 (Πίνακας 24) φαίνεται πολύ έντονα το θόλωμα του διαλύματος εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης προϊόντων ηλεκτροδιάλυσης.

Πίνακας 24: Στιγμιότυπα από την επιφάνεια του κράματος ZB κατά τη διάρκεια ανοδικής πόλωσης σε 2L διαλύματος NaCl 0.1 mol/L, κατά τη διάρκεια της καταγραφής της καμπύλης ZB_4. Δίνονται λεπτομέρειες (σε μεγέθυνση) από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε διάφορα στάδια της ανοδικής διάλυσης.

Σημείο Καμπύλης ZB_4			
1	3	5	9
Δυναμικό (E) - Volt/ SCE			
-0.092	+0.036	+0.132	+1.332
Στιγμιότυπο από επιφάνεια ηλεκτροδίου – Καμπύλη ZB_4			
			
Λεπτομέρεια από επιφάνεια ηλεκτροδίου – Καμπύλη ZB_4			
	Σημείο 2		Σημείο 5
	-0.063		+0.132
	Σημείο 3		Σημείο 6
	-0.034		+0.228
	Σημείο 4		Σημείο 7
	+0.036		+0.414

➤ *Οι κυριότερες ανοδικές δράσεις και καθοδικές δράσεις των τριών συστημάτων*

Σε γενικές γραμμές η μορφή των ανοδικών καμπυλών των τριών χυτών κραμάτων έως τα + 200 mV/ SCE περίπου ακολουθεί τα τυπικά χαρακτηριστικά της ανοδικής πόλωσης που έχουν αναφερθεί για τον καθαρό χαλκό [8]. Από εκεί και πέρα, ο ρόλος των επιμέρους κραματικών στοιχείων και η επίδραση συγκεκριμένων πειραματικών παραμέτρων όπως ο όγκος του ηλεκτρολύτη, η χρήση ανάδευσης διαλύματος ή μη, η χρήση περιστρεφόμενου ή στατικού ηλεκτροδίου, το pH, ο ρυθμός σάρωσης δυναμικού μπορούν να επιφέρουν πολύ σημαντικές μεταβολές στην κινητική των δράσεων.

Στα εξεταζόμενα συστήματα διαμορφώνονται οι ακόλουθες συνθήκες:

Κατά την έναρξη της πόλωσης ξεκινάει η διάχυση Cu^+ (και Zn^{2+} στην περίπτωση του κράματος ZB) από το μέταλλο προς τη διεπιφάνεια οξειδίων/διαλύματος, διαμέσου του στρώματος οξειδίων, όπου αντιδρά με OH^- και Cl^- τα οποία οδεύουν προς την άνοδο λόγω ηλεκτρομεταφοράς. Στη διεπιφάνεια οξειδίου/διαλύματος, το ποσοστό των ατόμων Cu που υφίσταται διάλυση με τη μορφή CuCl_2^- και το ποσοστό των ατόμων Cu που σχηματίζει CuCl και σε υψηλότερα δυναμικά Cu_2O εξαρτάται από τη συγκέντρωση Cl^- και OH^- κοντά στην διεπιφάνεια στρώματος διάβρωσης/διαλύματος. Αυτό ισχύει τόσο σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος απουσία ανάδευσης [75] αλλά είναι πολύ πιθανό να ισχύει και σε περίπτωση ανοδικής πόλωσης με αργό ρυθμό όπως στην παρούσα εργασία (0.25 mV/s) και χωρίς ανάδευση. Είναι εμφανές από τη δειγματοληψία σε διάφορα στάδια των μετρήσεων ότι το pH αυξάνεται ραγδαία κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας καθώς κορυφώνεται και η καταβύθιση ιζήματος μέχρι το τέλος της μέτρησης (Πίνακας 20). Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η μεταφορά μάζας και οι χημικές αντιδράσεις παίζουν το καθοριστικότερο ρόλο από τη μεταφορά φορτίου από σχετικά μικρές τιμές δυναμικού και άρα γενικά ευνοούνται οι προσωρινές παθητικοποιήσεις και η διατήρηση των προστατευτικών στρωμάτων για αρκετά μεγάλα διαστήματα.

Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία με μελέτες της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς κράματος Cu-10Sn (% κ.β.) σε αεριζόμενα υδατικά διαλύματα NaCl [35], οι οποίες πιστοποιούν το σχηματισμό ενός στρώματος διάβρωσης που για συγκεντρώσεις χλωριόντων μεγαλύτερες από 0.05 mol/L παρουσιάζει προστατευτικές ιδιότητες σε ένα μεγάλο εύρος ανοδικών δυναμικών.

Εστιάζοντας στις κυριότερες ηλεκτροχημικές δράσεις και τα προϊόντα που ευνοούνται σε συγκεκριμένες περιοχές pH και δυναμικού των πειραμάτων μπορούν να ειπωθούν τα εξής:

Οι καθοδικές δράσεις στην επιφάνεια του βοηθητικού ηλεκτροδίου (πλατίνα), λόγω του ουδέτερου pH του διαλύματος, περιλαμβάνουν τα διάφορα στάδια της αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (oxygen reduction reaction - ORR). Σε πολύ ανοδικά δυναμικά και υψηλό pH -μετά την υπέρβαση του ορίου σταθερότητας του νερού-, ξεκινάει η ηλεκτρόλυση των μορίων H_2O . Στην κάθοδο λαμβάνει χώρα η παραγωγή αερίου οξυγόνου (HER).

Στο ηλεκτρόδιο εργασίας τα συστατικά της α -φάσης του εκάστοτε κράματος προσβάλλονται ηλεκτροχημικά από τα χλωριόντα και σε υψηλότερες τιμές pH από OH^- .

Σε διάλυμα με συγκέντρωση χλωριόντων $[\text{Cl}^-]=0.1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ και $\text{pH}=6.3$, σύμφωνα με τα διαγράμματα Rourbaix για διφασικό κράμα Cu-Sn (βλέπε Παράρτημα Κεφαλαίου 5, **Εικόνα Π.5/1**), στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ευνοείται θερμοδυναμικά ο σχηματισμός ιόντων CuCl_2^- και ενώσεων SnO_2 στην α -φάση του κράματος TB, και ενώσεων SnO_2 στην α -φάση του κράματος κράμα LB. Όσο για την μη αναμίξιμη φάση του μολύβδου σύμφωνα με τα διαγράμματα Rourbaix του καθαρού Pb, για τα συστήματα Pb- H_2O και Pb-Cl- H_2O , τα πιθανά προϊόντα διάβρωσης σε υδατικά διαλύματα σε χαμηλά ανοδικά δυναμικά με pH 6-6.5 είναι PbOH^+ και Pb(OH)Cl [76, 77]. Σε υψηλό pH και υψηλή ενεργότητα χλωριόντων, το Pb(OH)Cl ενδέχεται να σταθεροποιηθεί στη μορφή $\text{Pb}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$, ενώ σε πολύ ανοδικά δυναμικά ευνοείται και ο απευθείας σχηματισμός PbO από τα διαλυμένα κατιόντα Pb^{2+} , ή ακόμη και PbO_2 (πάνω από το όριο σταθερότητας του νερού) [78]. Σε συνθήκες που δεν ευνοείται ο σχηματισμός αδιάλυτων ενώσεων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ο μολύβδος διαβρώνεται ενεργά σε όλο το εξεταζόμενο εύρος δυναμικού και pH του συγκεκριμένου πειράματος. Σε διαλύματα με υπολογίσιμη περιεκτικότητα διαλυμένου CO_2 σε μέτρια αλκαλικό pH, είναι εφικτή η παθητικοποίηση του μολύβδου, ως αποτέλεσμα του σχηματισμού PbCO_3 [78].

Από διαγράμματα Pourbaix του καθαρού ψευδαργύρου σε χλωριούχα συστήματα [79] φαίνεται πως σε περιοχές που οριοθετούνται από pH 5 έως 8 και από ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης μεγαλύτερο του -1 V/SHE, τα είδη που επικρατούν είναι τα κατιόντα Zn^{2+} και $ZnCl^+$. Οι ενώσεις $ZnCl_2$ που αποτίθενται στο ηλεκτρόδιο διαλύονται πολύ εύκολα. Σε δυναμικά άνω του $+1$ V/SCE στο ηλεκτρόδιο εργασίας παράλληλα με τις δράσεις μεταλλικής διάλυσης λαμβάνει χώρα η αντίδραση παραγωγής οξυγόνου (oxygen evolution reaction - OER) και σε μικρό βαθμό η ανταγωνιστική αντίδραση παραγωγής χλωρίου (chlorine evolution reaction - CER). Η CER εννοείται σε πυκνούς χλωριούχους ηλεκτρολύτες, οπότε σε $[Cl^-] = 0.1$ mol/L δεν εκτιμάται ότι έχει σημαντική συνεισφορά επί της συνολικής παραγωγής αερίων.

Εξετάζοντας την ηλεκτροχημική προσβολή της α -φάσης στον τετραμερή ορείχαλκο ZB (που αποτελεί και την πιο σύνθετη περίπτωση), με βάση τα θερμοδυναμικά δεδομένα, ήδη από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος αναμένεται να υφίσταται διάλυση του ψευδαργύρου υπό τη μορφή ιόντων $ZnCl_4^{2-}$, παράλληλα με την παραγωγή συμπλόκων $CuCl_2^-$ που συσσωρεύονται κοντά στην επιφάνεια και τον σχηματισμό $CuCl$ και SnO_2 στις επιφάνειες.

Δεν μπορεί να αποκλειστεί η παρουσία ZnO στις επιφάνειες κατά την έναρξη της πόλωσης, καθώς έχει αναφερθεί πως η διάλυση του ψευδαργύρου στον α -ορείχαλκο σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl ξεκινά από τη διάλυση του στρώματος ZnO (που δημιουργείται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες αλλά και κατά τη διάρκεια της πόλωσης) και λαμβάνει χώρα σε ένα πολύ ευρύ φάσμα εξεταζόμενου δυναμικού από τα -1 V/SCE έως τα $+0.6$ V/SCE [16]. Σε υψηλότερα δυναμικά, ο σχηματισμός Cu_2O πιθανότατα προκύπτει από την υδρόλυση των $CuCl_2^-$ και η κάλυψη της επιφάνειας με το οξείδιο συνδέεται με το σχηματισμό της δεύτερης πεπλατυσμένης ανοδικής κορυφής. Η ανοδική διάλυση Zn και Cu εξελίσσεται ταυτόχρονα και διαμέσου των αδιάλυτων προϊόντων που έχουν συσσωρευτεί. Σύμφωνα με μελέτες, οι σχετικοί ρυθμοί διάλυσης των δύο μεταλλικών στοιχείων εξαρτώνται από τα ζεύγη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μεταξύ χαλκού και ψευδαργύρου που εννοούνται στο εκάστοτε δυναμικό και τους σχετικούς ρυθμούς τους [16]. Σε αλκαλικό pH λαμβάνει χώρα η σταδιακή οξείδωση του Cu_2O σε CuO [80, 81].

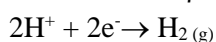
Η διάλυση του καθαρού ψευδαργύρου σε διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.1 mol/L σε τιμές pH μεταξύ 7 και 10 ελέγχεται από τον ρυθμό της καθοδικής αντίδρασης, ενώ τα υδροξείδια και τα οξείδια που σχηματίζονται σε αλκαλικές συνθήκες δεν παθητικοποιούν την επιφάνεια του μετάλλου [82]. Επομένως, αναμένεται προς το τέλος της μέτρησης, σε υψηλό pH, η διάλυση του Zn να επιταχύνεται.

Σε ό,τι αφορά τον κασσίτερο, θεωρούμε πως έχει ήδη αντιδράσει σε ατμοσφαιρικές συνθήκες προς σχηματισμό πολύ λεπτού φιλμ τετρασθενούς οξειδίου SnO_2 επί της α -φάσης του κράματος [78]. Κατά την αύξηση του δυναμικού το στρώμα αυτό αυξάνει σε πάχος χωρίς να διαλύεται, καθώς τα κατιόντα Sn^{4+} δεν συμμετέχουν στις διαδικασίες μεταλλικής διάλυσης. Σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά διαγράμματα Pourbaix των συστημάτων $Sn-H_2O$ [78] αλλά και $Cu-Sn-Cl$ [80, 81], σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας δεν αναμένονται μετασχηματισμοί κατά την αύξηση του pH και του δυναμικού. Σε άλλες συνθήκες δεν μπορεί να αποκλειστεί μία πιθανή ενυδάτωση των ενώσεων SnO_2 ή σχηματισμός άμορφων υδροξυ-οξειδίων $Sn(IV)$. Σύμφωνα με τον Pourbaix [78], όσο μεγαλύτερος ο βαθμός ενυδάτωσης των ενώσεων SnO_2 τόσο αυξάνεται η διαπερατότητά τους σε άλλα ιόντα. Συνεπώς, μόνο τα άνυδρα στρώματα SnO_2 πρέπει να θεωρούνται προστατευτικά. Η φάση του μολύβδου προσβάλλεται και αυτή από χλωριόντα προς σχηματισμό $PbCl_2$, το οποίο σε pH μεταξύ 4 και 8 περίπου αναμένεται να υδρολύεται προς $Pb(OH)Cl$ (παραλαυριονίτης). Σε έντονα αλκαλικό pH – καθώς η πρόσβαση των Cl^- παρεμποδίζεται από τα αιωρούμενα προϊόντα ηλεκτροδιάλυσης και την παραγωγή αερίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/διαλύματος - η παραγωγή PbO θεωρείται πιθανότερη.

Ηλεκτρόδιο Pt // ΚΑΘΟΛΟΣ

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ Καθοδική αναγωγική δράση

Πάνω από το όριο σταθερότητας του H_2O :



Ηλεκτρόδιο εργασίας // ΑΝΟΔΟΣ

α-(Cu, Zn, Sn) φάση

Χαλκός

$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_{(s)}$ / Συσσωρευση κατά τόπους (ειδικά σε εσοχές) και μικρός βαθμός διάλυσης

$\text{CuCl}_{\text{ads}} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^- + e^-$ / Συσσωρευση αυτών των ιόντων κοντά στην επιφάνεια

$2\text{CuCl}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ / Υδρόλυση και σχηματισμός ανοδικής κορυφής

$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{CuO}_{(s)} + \text{H}^+$ / Οξειδωση σε Cu(II)

Ψευδάργυρος

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-_{\text{ads}} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(\text{aq})} + 2e^-$ / Άμεση υδρόλυση λόγω πολύ υψηλής διαλυτότητας

$\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ZnCl}^+_{(\text{aq})}$

$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-_{\text{ads}} \rightarrow \text{ZnO}_{(s)} + \text{H}^+ + 2e^-$ / σε 9.4 < pH < 10.5

$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ / Σε υψηλές τιμές pH και δυναμικού

Ηλεκτρόδιο εργασίας, // ΑΝΟΔΟΣ

Φάση Pb

Μόλυβδος

$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_{2(s)}$

$\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}_{(s)} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ / Σε ενδιάμεσες τιμές pH και δυναμικού

$\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{PbO} + \text{H}^+ + 2e^-$ / Σε υψηλές τιμές pH και δυναμικού

Πάνω από το όριο σταθερότητας του H_2O :

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4e^-$

- Το προφίλ της μεταλλικής διάλυσης στις εξωτερικές επιφάνειες των στρωμάτων διάβρωσης (ηλεκτροχημικό κελί 500 mL)

Στο Παράρτημα 5 παρουσιάζονται κάποια πρώτα στοιχεία για τις συγκεντρώσεις των κραματικών στοιχείων στις διαβρωμένες επιφάνειες των τριών κραμάτων αναφοράς (Εικόνα Π.5.1, Πίνακας Π.5.A) μετά την ανοδική πόλωση στον μικρό όγκο ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση του κράματος TB τα επιφανειακά προϊόντα είναι κατά κύριο λόγο ενώσεις Cu και παρατηρείται εμπλουτισμός σε σχέση με την ονομαστική σύσταση του κράματος. Το έλλειμμα Sn (1.4% at έναντι 4.1%) δεν αποδίδεται στη διάλυσή του, αλλά στην συγκέντρωσή του κοντά στη διεπιφάνεια με το μέταλλο. Άλλωστε η φωτογραφικές καταγραφές των πειραμάτων δείχνουν ξεκάθαρα τη διάλυση χημικών ειδών Cu διαμέσου του αρχικού λευκού στρώματος οξειδίων Sn(IV) και την εναπόθεσή τους ως αποτέλεσμα αντιδράσεων στην εξωτερική επιφάνεια. Στο κράμα ZB, ο εμπλουτισμός σε Cu είναι πολύ εντονότερος (97.4% έναντι 84.1% στο μέταλλο), ενώ παρατηρείται σχεδόν ολοκληρωτική διάλυση του Zn (1.6% έναντι 13.9% στο μέταλλο). Το ποσοστό Sn είναι μειωμένο, αλλά όχι στο βαθμό που καταγράφηκε στο TB. Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά έχει η διάλυση του μολυβδούχου μπρούντζου LB, όπου παρατηρήθηκε μειωμένη συγκέντρωση Cu (91.9% έναντι 95.0%). Παράλληλα, οι συγκεντρώσεις των κραματικών στοιχείων Pb και Sn είναι αυξημένες. Ιδιαίτερα το ποσοστό Sn διπλασιάζεται σε σχέση με την ονομαστική σύσταση του κράματος. Διαπιστώνεται η απελευθέρωση Cu^{2+} στο διάλυμα και η αποκάλυψη των εσωτερικών στρωμάτων οξειδίων Sn(IV). Δεν είναι ξεκάθαρο, κατά πόσο ο μόλυβδος υπάρχει με τη μορφή αδιάλυτων στην διεπιφάνεια με το διάλυμα, ή αν πρόκειται για Pb^{2+} από την έντονη ενεργή διάλυση του μεταλλικού υποστρώματος.

Τα δεδομένα αυτά παρέχουν μία αρχική εικόνα για τις διαδικασίες μεταλλικής διάλυσης στη διεπιφάνεια προϊόντων διάβρωσης/ηλεκτρολύτη, ανά κράμα. Στην Πειραματική Ενότητα Γ οι διαδικασίες αυτές περιγράφονται εκτενώς για δύο εκ των τριών κραμάτων (TB και ZB).

➤ *Η επίδραση του όγκου του ηλεκτρολύτη στην εξέλιξη της ανοδικής διάλυσης και στο pH*

Κελί 500 mL // Για περιοχές δυναμικού μέχρι και $+0.1V/ SCE$ περίπου, όπου στις καμπύλες και των τριών κραμάτων η πυκνότητα ρεύματος παρουσιάζει την πρώτη ανοδική κορυφή μετά από μια περιοχή Tafel, παρατηρείται ικανοποιητική επαναληψιμότητα σε διαδοχικές μετρήσεις για το κάθε κράμα. Η κορυφή αυτή και στα τρία κράματα είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερα δυναμικά σε σύγκριση με αυτή του καθαρού χαλκού [!]. Σε πιο ανοδικές περιοχές (από $+0.1$ έως $+1.2 V/ SCE$) οι πειραματικές καμπύλες για το εκάστοτε κράμα, αν και έχουν παρόμοια μορφή, διαφοροποιούνται σημαντικά. Ωστόσο, οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων, υποδεικνύουν ομοιογενή καθίζηση και κάλυψη από προϊόντα. Η γρήγορη συμπύκνωση και ο κορεσμός του διαλύματος από τα υδατοδιαλυτά προϊόντα Cu και Zn φαίνεται να οδηγεί σε οξειδοαναγωγικής φύσης αντιδράσεις στη διεπιφάνεια στρώματος διάβρωσης/ηλεκτρολύτη που περιπλέκει την κινητική των φαινομένων. Αυτή η εκτίμηση προκύπτει και από τα τρία κράματα.

Κελί 2 L // Κατά την επανάληψη των πειραμάτων σε μεγαλύτερο όγκο ηλεκτρολύτη, καταγράφονται σημαντικές διαφοροποιήσεις στη μορφή των καμπυλών και για τα τρία κράματα συγκριτικά με εκείνες που καταγράφηκαν στο κελί των 500 mL (Γραφήματα 5, 6 και 7). Ως προς την επαναληψιμότητα των μετρήσεων ανά κράμα προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

Οι καμπύλες των κραμάτων ZB και LB παρουσιάζονται πολύ μεγαλύτερες αποκλίσεις στον μεγαλύτερο όγκο ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται από τη σύγκριση των μετρήσεων ZB_3 και ZB_4 μεταξύ τους και αντίστοιχα των LB_3 και LB_4 μεταξύ τους. Οι διαφοροποιήσεις αφορούν τόσο στη θέση και την ένταση της πρώτης ανοδικής κορυφής όσο και τη γενική μορφή των καμπυλών πάνω από τα $+0.1V/ SCE$ (εμφάνιση πλατώ και τοπικών μεγίστων), αλλά και τις μέγιστες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Στην περίπτωση του κράματος ZB, το πλατώ σταθερής πυκνότητας ρεύματος σε έντονα ανοδικές συνθήκες κυμαίνεται μεταξύ 2 και $8.5 mA/cm^2$.

Γενικά, η απουσία επαναληψιμότητας - και στους δύο όγκους διαλύματος που δοκιμάστηκαν - αποδίδεται στις αποκλίσεις σύστασης μεταξύ των διαφορετικών δοκιμών του ίδιου κράματος, ωστόσο είναι πολύ εντονότερη στο κελί 2 L, όπου τα προϊόντα ανοδικής διάλυσης διαλυτοποιούνται ευκολότερα στον ηλεκτρολύτη και απομακρύνονται από τις επιφάνειες. Για τα κράματα ZB και LB, όπου ο διαχωρισμός της φάσης του Pb λόγω βαρύτητας (κάθετος μακροδιαφορισμός), οι αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τον μπρούντζο TB.

Το αρχικό διάλυμα NaCl έχει pH 6.3. Στο τέλος της ηλεκτροχημικής σάρωσης, ο ηλεκτρολύτης περιείχε πολύ μεγάλη συγκέντρωση προϊόντων ηλεκτροδιάλυσης και έντονα αλκαλικό pH. Το τελικό pH κυμαινόταν μεταξύ 10.5 και 12.3 (αναλόγως το κράμα αναφοράς και τον όγκο του ηλεκτρολύτη). Αυτό οφείλεται στο ότι η ανοδική διάλυση του ηλεκτροδίου εργασίας έως υψηλές τιμές δυναμικού συνοδευόταν από την παραγωγή ιόντων OH^- στην κάθοδο (προϊόντα αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου).

Στον Πίνακα 25 παρατίθενται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στον ηλεκτρολύτη αμέσως μετά την ολοκλήρωση της ηλεκτροχημικής πόλωσης και την μηχανική ανάδευση του διαλύματος και για τους δύο όγκους ηλεκτρολύτη που δοκιμάστηκαν.

Ειδικότερα τα διαλύματα από το κελί των 500 mL περιείχαν πολύ πυκνό ίζημα σε αιώρηση. Για το λόγο αυτό, αμέσως μετά το τέλος της μέτρησης το ηλεκτρολυτικό διάλυμα υποβαλλόταν σε ανάδευση και κατόπιν σε πεχαμέτρηση. Στη συνέχεια, ακολουθούσε διήθηση και εκ νέου πεχαμέτρηση του διηθήματος. Παρατηρήθηκε ότι ένα μέρος των μη υδατοδιαλυτών προϊόντων ηλεκτροδιάλυσης των τριμερών κραμάτων TB και LB (που συγκρατήθηκαν στους ηθμούς) ήταν ελαφρώς αλκαλικά και όξινα αντιστοίχως. Ο διαχωρισμός τους είχε ως αποτέλεσμα μικρή μείωση του pH στο κράμα TB και την αύξησή του στο κράμα LB.

Επίσης, από τη σύγκριση μεταξύ των δύο τύπων ηλεκτροχημικού κελιού μετά το πέρας της πόλωσης φαίνεται ότι σε 4 φορές μεγαλύτερο όγκο διαλύματος τα επίπεδα αλκαλοποίησης είναι χαμηλότερα στα συστήματα των κραμάτων TB και ZB, γεγονός που οφείλεται στην μεγαλύτερη αραίωση των προϊόντων των καθοδικών δράσεων παραγωγής οξυγόνου και της ανοδικής διάλυσης. Η μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται για την περίπτωση του τετραμερούς κράματος Cu-Zn-Sn-Pb (ZB). Ειδικά, στο σύστημα LB δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη εξάρτηση της τελικής τιμής pH (μετρήθηκε κοντά στο 11) από τον όγκο του διαλύματος.

Πίνακας 25: Μετρήσεις pH του διαλύματος 0.1 mol/L NaCl που πραγματοποιήθηκαν μετά την ολοκλήρωση της ανοδικής πόλωσης στα τρία κράματα αναφοράς και στους δύο όγκους ηλεκτρολύτη.

		TB	ZB	LB
Αρχικό pH ηλεκτρολύτη		6.25 (27° C)		
500 mL	Τελικό pH - κατόπιν ανάδευσης ηλεκτρολύτη	10.9 (27° C)	12.3 (24° C)	11.1 (27° C)
	Τελικό pH - διήθημα ηλεκτρολύτη	10.5 (27° C)	12.2 (24° C)	11.9 (27° C)
2 L	Τελικό pH - μετά το τέλος της μέτρησης/ κατόπιν ανάδευσης	10.5 (24° C)	11.1 (25° C)	11.0 (25° C)

- *Η επίδραση της χημικής και μεταλλουργικής ανομοιογένειας στην εξέλιξη της ανοδικής διάλυσης - Πρώτες παρατηρήσεις*

Οι πρώτες παρατηρήσεις από τη μελέτη των προκαταρκτικών μετρήσεων ανοδικής πόλωσης υποδεικνύουν την ανομοιόμορφη ηλεκτροχημική προσβολή των επιφανειών των χυτών κραμάτων. Ειδικότερα, είναι σαφής η επιλεκτική διάβρωση της περιφέρειας του ηλεκτροδίου εξαιτίας του **μακροδιαφορισμού** και της επιλεκτικής διάλυσης του εμπλουτισμένου σε Cu δένδριτικού δικτύου εξαιτίας του **μικροδιαφορισμού**, με τις . Ο τοπικός χαρακτήρας των ηλεκτροχημικών δράσεων χρήζει ειδικής διερεύνησης και θα συζητηθεί στις Πειραματικές Ενότητες Γ και Δ.

- *Η επίδραση του χρόνου παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και του ρυθμού σάρωσης δυναμικού στην εξέλιξη της ανοδικής διάλυσης*

Οι προκαταρκτικές ποτενσιοδυναμικές δοκιμές σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl περιλάμβαναν επίσης και μετρήσεις μετά από διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και με δύο διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης δυναμικού. Στο στάδιο αυτό αξιολογήθηκε η δυνατότητα αποκατάστασης ηλεκτροχημικής ισορροπίας, η εξέλιξη της ηλεκτροχημικής ενεργότητας και η επίδραση των αρχικών προϊόντων διάβρωσης στη μορφή των καμπυλών και στη θέση/ ένταση των ανοδικών κορυφών.

Εξετάστηκαν οι χρόνοι 1000 s, 30 min και 2.5 h και οι ρυθμοί 0.25 mV/s και 1 mV/s σε ηλεκτρολύτη όγκου 2 L.

Στον Πίνακα 26 παρουσιάζονται συνοπτικά οι συντεταγμένες E-J των ανοδικών κορυφών που εντοπίζονται στις καμπύλες ανοδικής γραμμικής πόλωσης των τριών κραμάτων αναφοράς σε υδατικά διαλύματα NaCl όγκου 2 L, συναρτήσει του χρόνου παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος πριν τη μέτρηση και ρυθμός σάρωσης δυναμικού). Τα δεδομένα αυτά προέρχονται από τις καμπύλες ανοδικής γραμμικής πόλωσης που παρουσιάστηκαν προηγουμένα και από την επεξεργασία μετρήσεων που παρουσιάζονται σε επόμενες ενότητες είτε δεν συμπεριλήφθηκαν.

Πίνακας 26: Οι θέσεις των κορυφών στις δοκιμαστικές καμπύλες ανοδικής πόλωσης που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl όγκου 2 L για τα τρία κράματα αναφοράς.

Όγκος Ηλεκτρολύτη: 2 L	0.1 mol/L NaCl					
	TB					
	0.25 mV/s			1 mV/s		
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1000 s	30 min	2.5 h	1000 s	30 min	2.5 h
E_{a1} (mV/SCE)	-40	-20.5 ± 0.7	-37	+3	-15	-27 ± 2.8
J_{a1} (mA/cm ²)	3.74	4.96 ± 0.83	4.77	6.77	7.74	12.50 ± 0.64
E_{a2} (mV/SCE)	-	-	-	-	-	234.0 ± 18.4
J_{a2} (mA/cm ²)	-	-	-	-	-	22.1 ± 0.57
ZB						
	0.25 mV/s		1 mV/s			
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1000 s	30 min	1000 s			
E_{a1} (mV/SCE)	-30.0	-35.0 ± 14.1	+11.0			
J_{a1} (mA/cm ²)	5.26	7.91 ± 2.14	10.70			
LB						
	0.25 mV/s			1 mV/s		
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1000 s	30 min	2.5 h	1000 s	30 min	2.5 h
E_{a1} (mV/SCE)	-40.0	-48.5 ± 19.1	-43.0	+4.0	-6.5 ± 2.1	-30.0 ± 11.3
J_{a1} (mA/cm ²)	3.74	6.77 ± 1.36	7.04	6.69	5.27 ± 0.40	10.90 ± 0.92

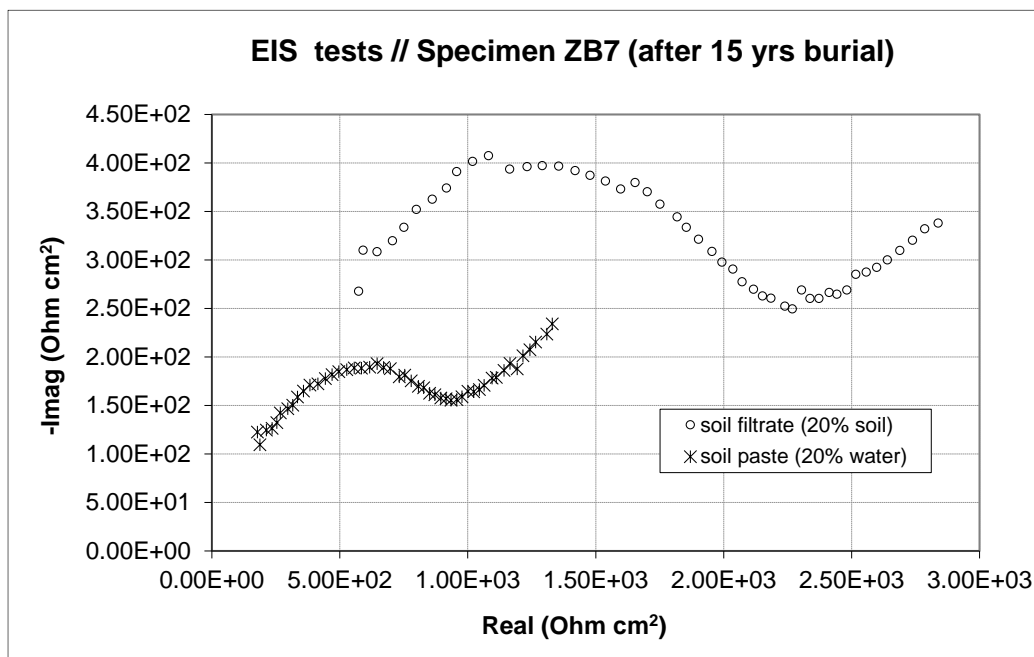
Η γενική τάση που φαίνεται να επαληθεύεται και για τα τρία κράματα αναφοράς, είναι ότι η αύξηση – κατά τέσσερις φορές – του ρυθμού σάρωσης δυναμικού στα πειράματα ανοδικής πόλωσης μετατοπίζει την εμφάνιση της 1^{ης} ανοδικής κορυφής σε πιο θετικά δυναμικά.

Επίσης σε ρυθμό σάρωσης 1 mV/s, στους δύο τριμερείς μπρούντζους (TB και LB), με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα πριν τη μέτρηση παρατηρείται μία συστηματική μετατόπιση της θέσης της ανοδικής κορυφής σε πιο αρνητικά δυναμικά και μία μικρή αύξηση της έντασής της.

Η αύξηση του χρόνου παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος από 1000 s σε 30 min μειώνει το δυναμικό εμφάνισης της ανοδικής κορυφής στα κράματα ZB και LB, τόσο σε ρυθμό σάρωσης 0.25 mV/s όσο και σε 1 mV/s. Αντιθέτως στον μπρούντζο TB (με το υψηλότερο ποσοστό Sn), υπό αργό ρυθμό σάρωσης η θέση της κορυφής μετατοπίζεται σε πιο θετικό δυναμικό με την αύξηση του χρόνου από 1000 s σε 30 min. Έως τις 2.5 h οι συντεταγμένες αυτής τις κορυφής προσεγγίζουν ξανά αυτές του μικρού χρόνου εμβάπτισης.

(iv) Πιλοτικές ηλεκτροχημικές δοκιμές κράματος ZB σε εκχυλίσματα μιγμάτων νερού-χώματος & σε πάστα χώματος - Συγκριτική αποτίμηση, όρια και πλεονεκτήματα υγρών συνθετικών ηλεκτρολυτών

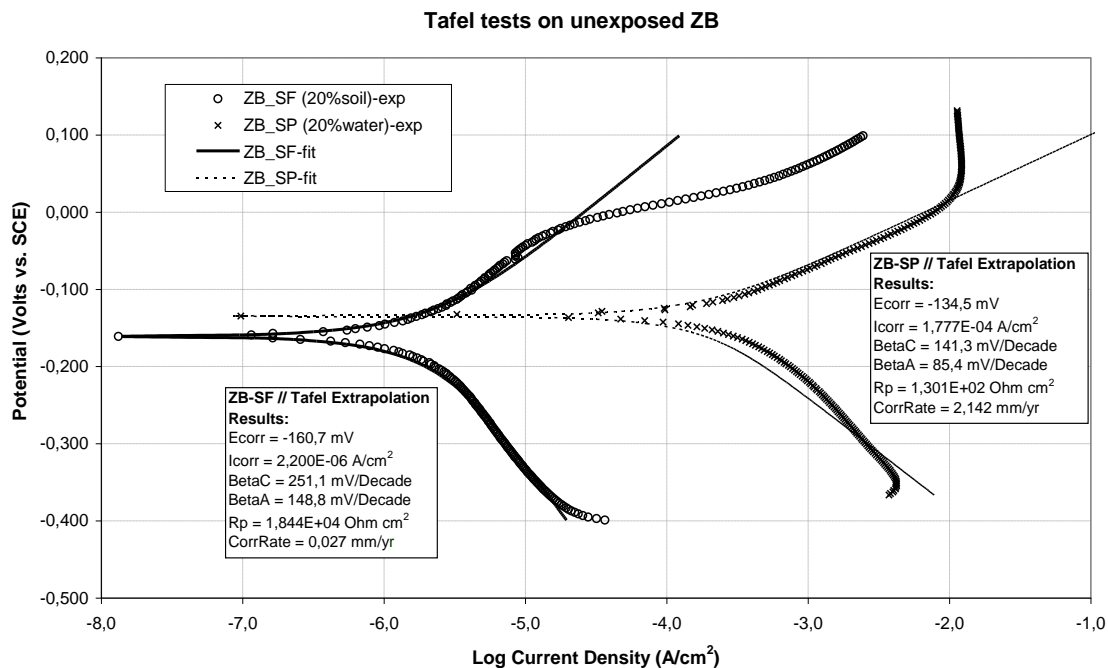
Από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) σε δοκίμια κράματος ZB που έχουν υποστεί ημι-επιταχυνόμενη διάβρωση στο χώμα επί 15 έτη αξιολογήθηκαν οι ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες της φυσικής πάτινας.



Γράφημα 8: Διάγραμμα Nyquist μετρήσεων EIS προδιαβρωμένου κράματος ZB σε χώμα τύπου NTUA (εμπλουτισμένου με 3.5% NaCl) επί 15 έτη. Συγκριτικές δοκιμές σε πάστα βρεγμένου χώματος (SP) και σε υγρό εκχύλισμα χώματος (SF).

Τα διαγράμματα Nyquist που καταγράφηκαν στην πάστα χώματος και στον υγρό ηλεκτρολύτη έχουν κοινά γενικά χαρακτηριστικά (Γράφημα 9), αλλά διαφοροποιούνται ως προς τα απόλυτα επίπεδα ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Οι καμπύλες αποτελούνται από ένα ημικύκλιο σε υψηλότερες συχνότητες και ένα ευθύγραμμο τμήμα με κλίση αρκετά κοντά στην τιμή των 45° σε χαμηλότερες συχνότητες, υποδεικνύοντας ότι οι προϋπάρχουσες πάτινες που σχηματίστηκαν κατά τη 15ετή παραμονή στο έδαφος δρουν εν μέρει μονωτικά προσφέροντας μία αντίσταση πόλωσης, αλλά το νερό εισχωρεί μέσω διάχυσης (διάχυση Warburg) και επομένως διαβρέχονται. Στο σύστημα της πάστας καταγράφονται μειωμένα επίπεδα εμπέδησης, παρά τη μικρότερη περιεκτικότητα νερού σε σχέση με το υγρό μέσο. Οι ποτενσιοστατικές μετρήσεις αυτές έγιναν στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του εκάστοτε συστήματος και τα παραπάνω ευρήματα θα μπορούσαν να σχετίζονται με μεγαλύτερες ενεργότητες των ιόντων στο σύστημα της πάστας. Επίσης η πάστα έχει πολύ υψηλότερο pH και ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με τον υγρό ηλεκτρολύτη, όπου όλα τα διαβρωτικά ιόντα βρίσκονται σε μεγαλύτερη αραιώση και σε κολλοειδή διασπορά.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα μίας σειράς διαφορετικών ποτενσιοδυναμικών μετρήσεων σε μη διαβρωμένες επιφάνειες του ίδιου κράματος στα δύο διαβρωτικά μέσα. Οι πειραματικές καμπύλες Tafel και τα μοντέλα που προσαρμόστηκαν με τη βοήθεια της γραμμικής προεκβολής Tafel παρουσιάζονται στο Γράφημα 10. Στον Πίνακα 15 παρατίθενται συγκριτικά οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες που υπολογίστηκαν από τα δύο μοντέλα. Η διαβρωτικότητα των δύο μέσων είναι διαφορετικής κλίμακας, όπως φαίνεται ξεκάθαρα από τις πολύ υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος που μετρήθηκαν στο μέσο SP_NTUA, ενώ περί τα 150 mV/OCP το κράμα παρουσιάζει τάση παθητικοποίησης.



Γράφημα 9: Πειραματικές καμπύλες δοκιμών Tafel και προσαρμογή μοντέλων μετά από γραφική προεκβολή Tafel επί των πειραματικών καμπυλών σε πάστα βρεγμένου χώματος (SP) και σε υγρό εκχύλισμα χώματος (SF).

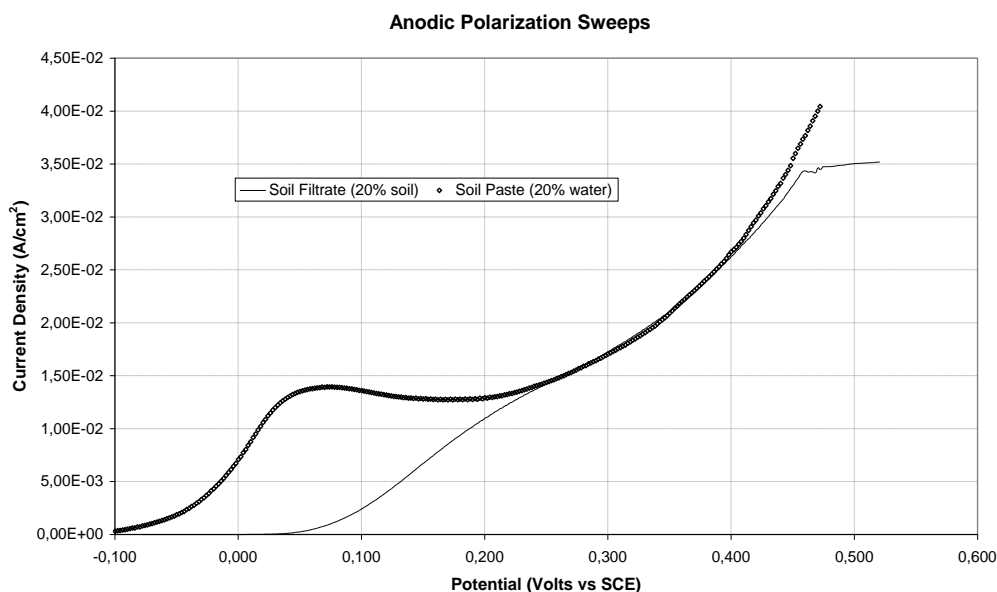
Πίνακας 15: Αποτελέσματα προεκβολής Tafel για τον αρχαιομεταλλουργικό ορείχαλκο (ZB) σε διαβρωτικά μέσα με βάση χώμα τύπου NTUA (εμπλουτισμένου με 3.5% NaCl): (i) πάστα βρεγμένου χώματος (SP), με περιεκτικότητα σε νερό 20% w/w και (ii) κολλοειδές υδατικό διάλυμα που παρασκευάστηκε με διήθηση μίγματος νερού-χώματος, με περιεκτικότητα σε χώμα 20% w/v (SF).

	SP_NTUA	SF_NTUA
$E_{corr}(\text{mV/SCE})$	-134.5	-160.7
$I_{corr}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	178.00	2.20
$R_p(10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2)$	0.01	1.84
Ρυθμός Διάβρωσης (mm/y)	2.142	0.027

Τέλος, αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα κυκλικών ποτενσιοδυναμικών δοκιμών εκδήλωσης βελονισμών, επίσης σε προσφάτως λειασμένες, μη διαβρωμένες επιφάνειες.

Οι καμπύλες του κράματος ZB που καταγράφηκαν σε πάστα χώματος και φιλτραρισμένο διάλυμα νερού-χώματος και οι σχετικοί γραφικοί υπολογισμοί επί των καμπυλών απεικονίζονται στο **Γράφημα Π.5.6** του Παραρτήματος 5 και οι ηλεκτροχημικές παράμετροι που υπολογίστηκαν δίνονται στον Πίνακα 16.

Από το εμβαδό των βρόχων υστέρησης, είναι φανερό ότι το μέταλλο εμφανίζει τελικά εντονότερη εκδήλωση βελονισμών στο εκχύλισμα χώματος, αν και το φαινόμενο εκδηλώνεται σε πιο ηλεκτροθετικό δυναμικό συγκριτικά με το βρεγμένο χώμα. Στον υγρό ηλεκτρολύτη η αντιστροφή της σάρωσης δυναμικού λαμβάνει χώρα πολύ σύντομα, καθώς καταγράφεται η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή πυκνότητα ρεύματος που έχει οριστεί από τη δοκιμή (1 mA/cm^2).



Γράφημα 10: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης κράματος ZB σε πάστα χώματος NTUA

Πίνακας 16: Ηλεκτροχημικές παράμετροι για το τετραμερές κράμα (ZB), που προσδιορίστηκαν γραφικά από του βρόχους υστέρησης των καμπυλών κυκλικής πόλωσης του Γραφήματος 12 -

	SF_NTUA	SP_NTUA
E_{pit} (mV/SCE)	8.0	-72.0
E_{pro} (mV/SCE)	-3.0	-76.0
E_{apex} (mV/SCE)	36.0	-64.0
Q_{loop} ($10^{-6} C \cdot cm^{-2}$)	21.80	2.08

Αποτιμώντας συγκριτικά τις τιμές των παραμέτρων E_{pit} , E_{pro} και Q_{loop} διαπιστώνουμε πως ο υγρός ηλεκτρολύτης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο διαβρωτικό μέσο για να εκτιμηθεί η τοπική προσβολή από βελονισμούς, καθώς οι τιμές E_{pit} και E_{pro} απέχουν κατά πολύ από αυτές των συτημάτων υγρού χώματος και υπερεκτιμάται η έκταση του φαινομένου (το εμβαδό των βρόχων υστέρησης υπολογίστηκε περίπου 10 φορές μεγαλύτερο).

5.4.3 Πειραματική Ενότητα Β: Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων και καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl- Η επίδραση των κραματικών στοιχείων και της συγκέντρωσης χλωριόντων του ηλεκτρολύτη

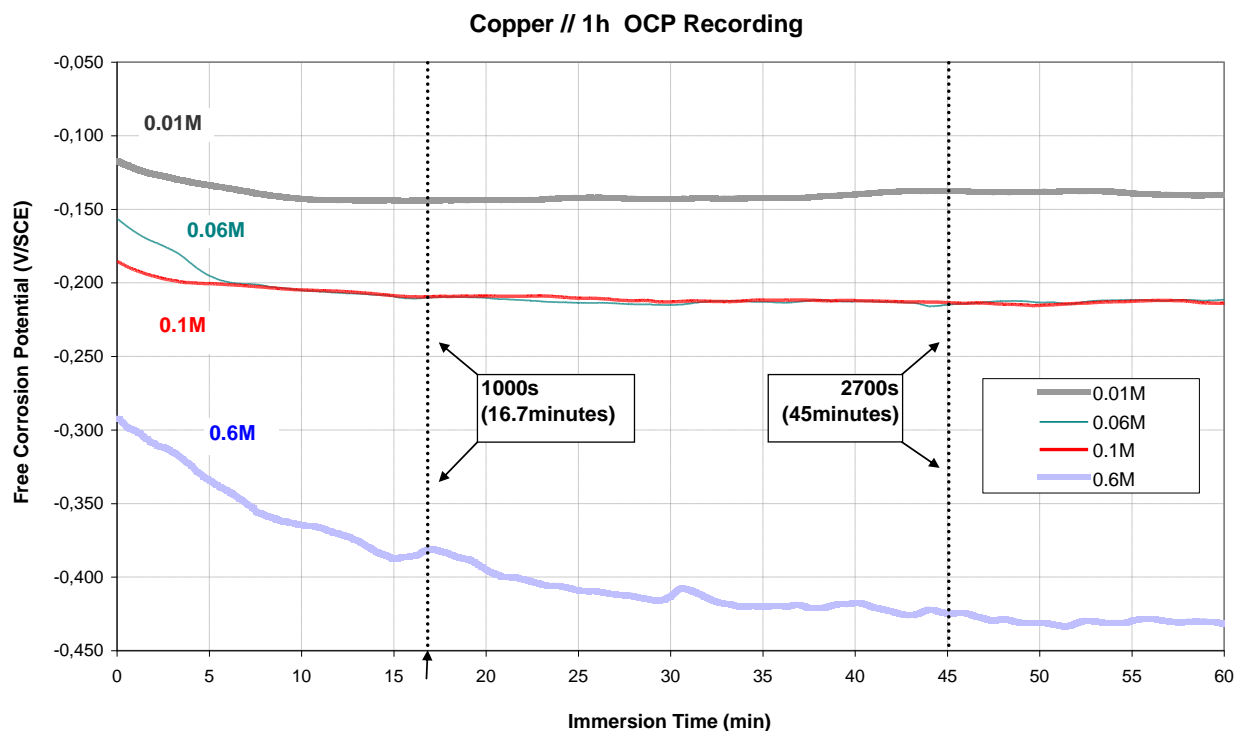
(i) Καταγραφή Ελεύθερου Δυναμικού Διάβρωσης σε αεριζόμενα διαλύματα 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl

Οι συγκεκριμένες μετρήσεις είναι ενδεικτικές της τάσης για διάβρωση συναρτήσει της αλατότητας του ηλεκτρολύτη.

Χαλκός

Για την περίπτωση του καθαρού χαλκού, παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις συγκεντρώσεις NaCl καταγράφεται μία πτωτική τάση του δυναμικού από την αρχή της εμβάπτισης μέχρι την ισορροπία που επέρχεται εντός 1h. Η διαφορά μεταξύ $E(t_0)$ και $E(t=1 h)$ είναι μεγαλύτερη στην υψηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων, άρα η

ηλεκτροχημική ισορροπία καθυστερεί περισσότερο σε υψηλότερες τιμές $[Cl^-]$. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων οδηγεί στη μετατόπιση της τιμής του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης προς πιο ηλεκτραρνητικές τιμές (Γράφημα 4) και άρα η μεταλλική επιφάνεια είναι ηλεκτροχημικά περισσότερο ενεργή. Μία ειδική παρατήρηση είναι ότι οι τιμές δυναμικού για τις συγκεντρώσεις 0.06 και 0.1 mol/L, μετά τα 5 πρώτα λεπτά της εμβάπτισης, σχεδόν ταυτίζονται. Το εύρημα αυτό θα μπορούσε να συνδέεται με το σχηματισμό σταθερών ενώσεων (οξειδίων), ως αποτέλεσμα των επιφανειακών δράσεων χωρίς την αυστηρή εξάρτηση από την $[Cl^-]$.

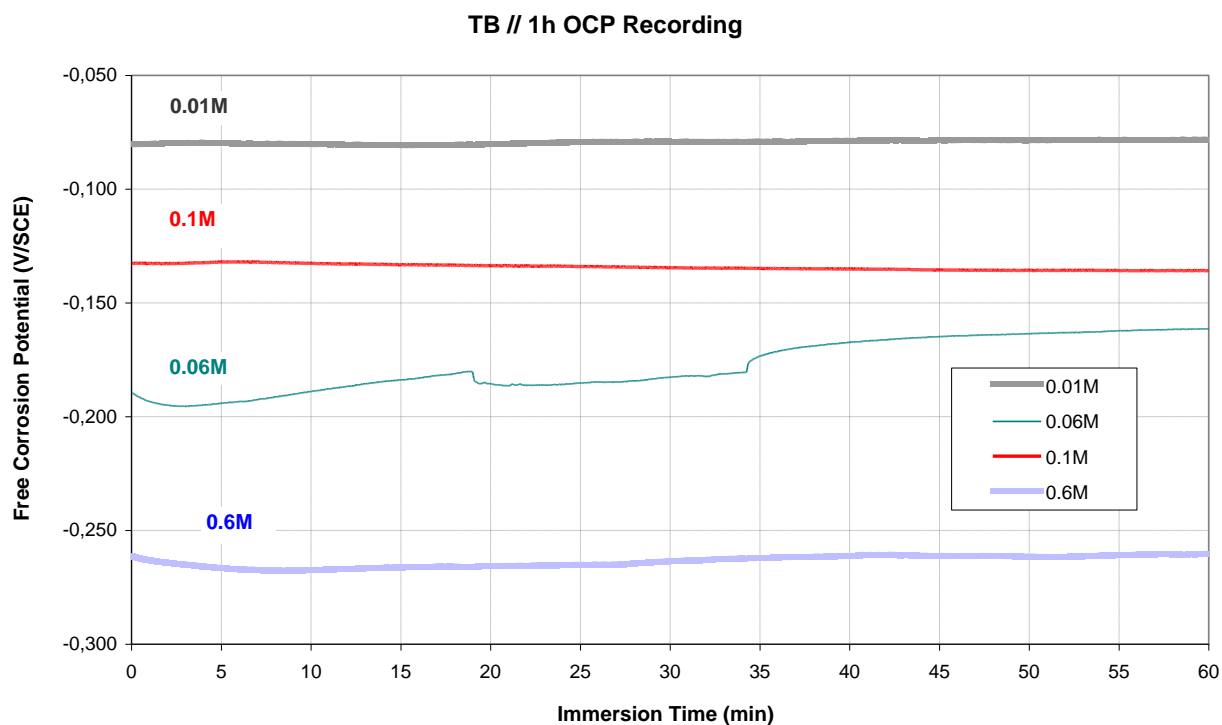


Γράφημα 13: Ενδεικτικές καταγραφές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης, διάρκειας 1h, για τον καθαρό χαλκό κατά την εμβάπτιση σε υδατικά διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L.

Τριμερές κράμα Cu-Sn-Pb (TB)

Αναφορικά με την τάση του κράματος TB για διάβρωση, από το Γράφημα 14 διαφαίνεται και εδώ μία τάση μετατόπισης του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης προς πιο ηλεκτραρνητικές τιμές με την αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων. Συγκεκριμένα, η καμπύλη καταγραφής που αντιστοιχεί για το πιο αραιό δ/μα 0.01 mol/L είναι περί τα +200 mV μετατοπισμένη σε σχέση με την καταγραφή στην υψηλότερη συγκέντρωση των 0.6 mol/L. Ομοίως με την περίπτωση του καθαρού χαλκού, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χλωριόντων παρατηρείται μεγαλύτερη τάση προς διάβρωση. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις καμπύλες δυναμικού Cu και κράματος TB σε διάλυμα NaCl ίδιας συγκέντρωσης, προκύπτει ότι ο μπρούντζος παρουσιάζει γενικά πιο ηλεκτροθετικό δυναμικό σε όλο το φάσμα συγκεντρώσεων $[Cl^-]$ και συνεπώς μικρότερη τάση για διάβρωση, γεγονός που αποδίδεται στον σχηματισμό προστατευτικών φιλμ ενώσεων Sn, ήδη από τα πρώτα λεπτά της έκθεσης στον ηλεκτρολύτη. Μία σημαντική διαφοροποίηση -ως προς τη γενικότερη τάση μείωσης των επιπέδων δυναμικού συναρτήσει της συγκέντρωσης NaCl- παρατηρείται για την καμπύλη καταγραφής σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 mol/L. Η επιφάνεια του αρχαιομεταλλουργικού κράματος Cu-Sn-Pb παρουσιάζει πιο θετικό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συγκριτικά με την αμέσως χαμηλότερη $[Cl^-]=0.06$ mol/L. Μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι, σε μία περιοχή συγκεντρώσεων χλωριόντων κοντά στα 0.1 mol/L, ευνοείται η διατήρηση προστατευτικών προϊόντων που σχηματίζονται αυθόρμητα κατά τα αρχικά στάδια της ηλεκτροχημικής προσβολής του μπρούντζου σε ουδέτερο pH, πιθανώς εξαιτίας της περιορισμένης διαλυτότητάς τους σε υδατικά διαλύματα αλλά και των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα

στον ηλεκτρολύτη, κοντά στη διεπιφάνεια με το φιλμ διάβρωσης. Η φύση των εμπλεκόμενων δράσεων και ο ρόλος των ιόντων Cl^- σε αυτές, καθώς και στη σύσταση των προϊόντων χρήζει ειδικής διερεύνησης.



Γράφημα 14: Ενδεικτικές καταγραφές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης, διάρκειας 1h, για το κράμα TB κατά την εμβάπτιση σε υδατικά διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L.

Κάτι ανάλογο έχει επιβεβαιωθεί και για εκβιασμένες συνθήκες ηλεκτροδιάλυσης κραμάτων Cu-Sn. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα ανοδικής πόλωσης των Aouadi et al. [36], υφίσταται μία κρίσιμη τιμή συγκέντρωσης $[\text{Cl}^-] = 0.5 \text{ mol/L}$, η οποία συνδέεται με την αλλαγή μηχανισμού ηλεκτροδιάλυσης του μπρούντζου.

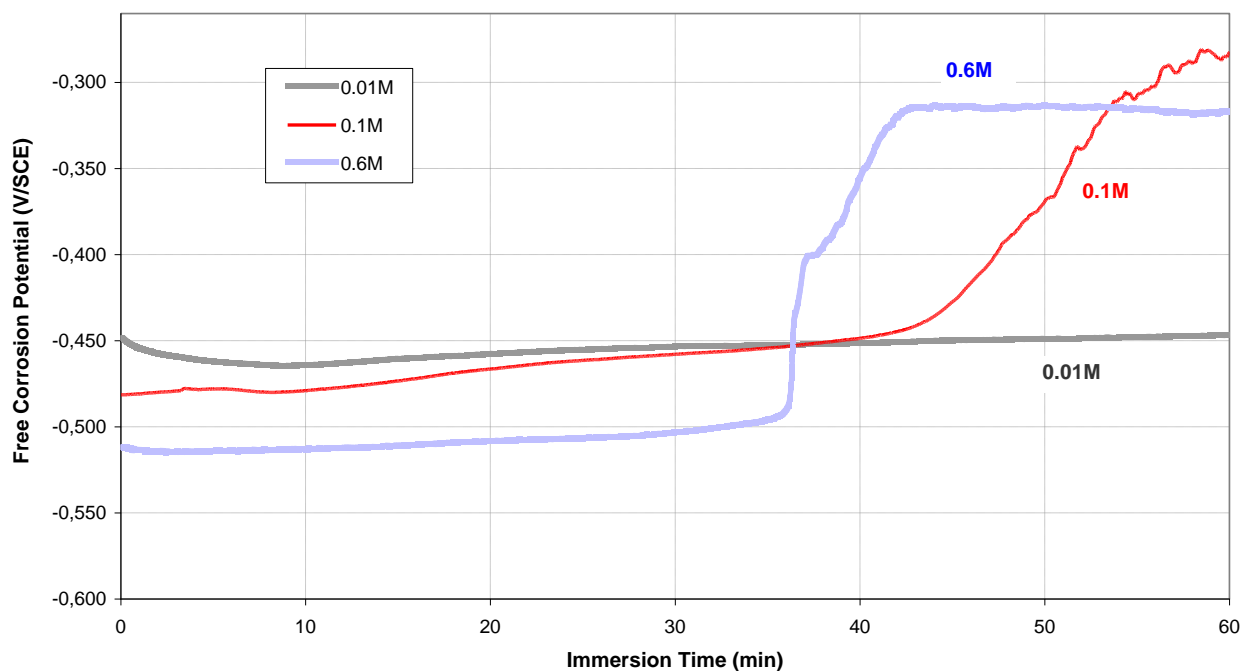
Τριμερές κράμα Cu-Pb- Sn (LB)

Το κράμα LB επιδεικνύει για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις σχετικά πολύ κοντινές τιμές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης κατά τα πρώτα 30 λεπτά της εμβάπτισης στο διάλυμα (Γράφημα 15). Κατά τα πρώτα λεπτά της εμβάπτισης, η υψηλή περιεκτικότητα του κράματος σε Pb ωθεί το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε ηλεκτραρνητικότερες τιμές συγκριτικά με τον χαλκό και το κράμα TB.

Στο κοινό διάγραμμα δεν έχει συμπεριληφθεί η καταγραφή για τη συγκέντρωση 0.06 mol/L. Σε χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων 0.01 mol/L η μεταλλική επιφάνεια παραμένει ηλεκτροχημικά σταθερή κατά την πρώτη ώρα της εμβάπτισης στο διάλυμα, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις λαμβάνουν χώρα οι πρώτες οξειδωτικές δράσεις του μολύβδου, που έχουν ως αποτέλεσμα την απότομη αύξηση δυναμικού.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένα λόγω της μη αναμιξιμότητας του Pb στο κράμα παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις στην κατανομή των κραματικών στοιχείων του συγκεκριμένου κράματος Cu-Pb-Sn. Αυτή η χημική και μεταλλουργική ανομοιογένεια είναι φυσικό να προκαλεί αξιοσημειώτες αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων διαφορετικών ηλεκτροδίων.

LB // 1h OCP Recording



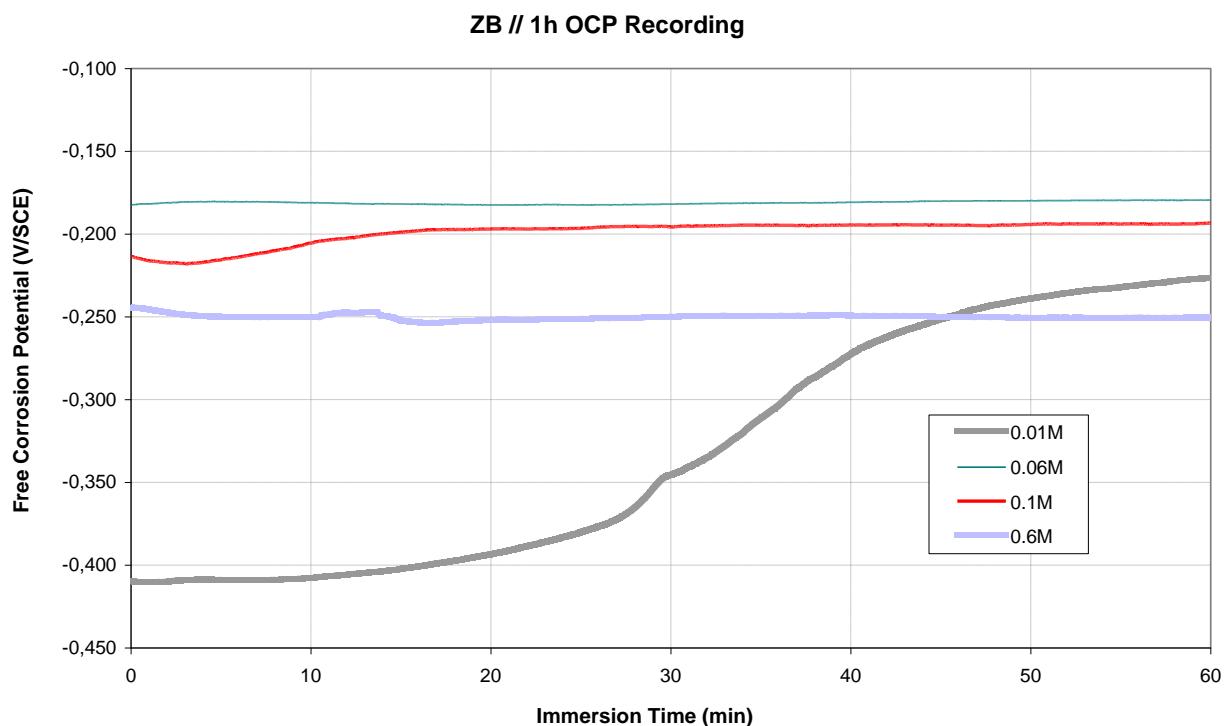
Γράφημα 15: Ενδεικτικές καταγραφές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης, διάρκειας 1h, για το κράμα LB κατά την εμβάπτιση σε υδατικά διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L.

Ενδεικτικά, η καταγραφή του δυναμικού μετά από εμβάπτιση 1 ώρας σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 mol/L, που παρουσιάζεται στο Γράφημα 15 είναι κοντά στα -300mV/SCE και βρίσκεται εκτός των διαστημάτων εμπιστοσύνης που προσδιορίστηκαν κατά τις δοκιμαστικές μετρήσεις που συνοψίζονται στο Γράφημα 3. Αποδεικνύεται στην πράξη ότι κάθε δοκίμιο (άρα και κάθε ηλεκτρόδιο) του συγκεκριμένου κράματος αναφοράς είναι αναμενόμενο να παρουσιάζει μία ιδιαίζουσα συμπεριφορά ως προς την εξέλιξη των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων.

Τετραμερές κράμα Cu-Zn-Sn-Pb (ZB)

Πολύ διαφορετική συμπεριφορά παρατηρείται στην περίπτωση του τετραμερούς κράματος ZB (Γράφημα 16). Η παρουσία του ψευδαργύρου καθιστά τη μεταλλική επιφάνεια περισσότερο ενεργή ηλεκτροχημικά στη χαμηλή συγκέντρωση 0.01 mol/L κατά την αρχή της εμβάπτισης, με συνακόλουθη αύξηση του δυναμικού και σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης. Στις ενδιάμεσες τιμές [Cl⁻] το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος παίρνει τις πιο θετικές τιμές, οι οποίες παραμένουν σε σταθερά επίπεδα κατά τη διάρκεια της 1 h. Δεν παρατηρείται κάποια σαφής τάση που να συνδέει την αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων με την διαμόρφωση του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης. Η ηλεκτροχημική ισορροπία αποκαθίσταται γρήγορα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις [Cl⁻], ενώ σε 0.01 mol/L η εμβάπτιση 1 h είναι απαραίτητη για τη σταθεροποίηση του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης.

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του κράματος Cu-Zn-Sn-Pb σε NaCl υψηλής αλατότητας 0.6 mol/L είναι παρόμοια με αυτή του κράματος Cu-Sn-Pb σε συνθήκες ηλεκτροχημικής ισορροπίας, με πολύ μικρότερη τάση για διάβρωση συγκριτικά με τον καθαρό χαλκό αλλά και από το κράμα LB. Ειδικά στον αρχαιομεταλλουργικό ορείχαλκο φαίνεται ότι στα αρχικά στάδια της διάβρωσης η μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων δρα σταθεροποιητικά και δεν οδηγεί σε ραγδαία προσβολή. Αυτά τα ευρήματα είναι σε καλή συμφωνία και με τα αποτελέσματα άλλων ηλεκτροχημικών μελετών [15] που δείχνουν ότι μετά από την εμβάπτιση αρκετών ωρών σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες με [Cl⁻] > 0.3 mol/L, ευνοείται ο σχηματισμός σταθερών και προστατευτικών προϊόντων που αυξάνουν την αντοχή των κραμάτων χαλκού στη διάβρωση.



Γράφημα 16: Ενδεικτικές καταγραφές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης, διάρκειας 1h, για το κράμα ZB κατά την εμβάπτιση σε υδατικά διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L.

Ειδικά σε διαλύματα NaCl συγκέντρωσης 0.6 mol/L, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι η αύξηση του Zn σε βιομηχανικά κράματα Cu-Zn (χωρίς προσθήκη Sn) οδηγεί στη μετατόπιση του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης προς ηλεκτραρνητικότερες τιμές. Η αύξηση του Pb έως 2.7% φαίνεται ότι μετατοπίζει το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης των ορείχαλκων σε πιο θετικές τιμές. Ωστόσο, για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Pb, τα κράματα Cu-Zn-Pb έχουν μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση, καθώς η τιμή OCP ακολουθεί πτωτική τάση [15]. Έχει ενδιαφέρον επίσης, η αντιπαράβολή της επίδρασης της $[Cl^-]$ στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά του αρχαιομεταλλουργικού κράματος ZB (α - ορείχαλκος με κραματικά στοιχεία Sn και Pb) με εκείνη των εμπορικών α, β -ορείχαλκων. Σε αυτή την τελευταία οικογένεια κραμάτων -με υψηλή συγκέντρωση Zn και απουσία Sn- η αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων από 0.01 mol/L έως 1 mol/L έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της τιμής του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης σε πιο αρνητικές τιμές σε συνθήκες ισορροπίας [15]. Αντίθετα, ο κασσίτερος συμβάλλει στο σχηματισμό παθητικοποιητικών προϊόντων διάβρωσης η οποία ευνοείται στο εύρος $0.01 < [Cl^-] < 0.1$ mol/L σε μονοφασικό κράμα, που ούτως ή άλλως επιδεικνύει μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση [15].

(ii) Ανοδική γραμμική πόλωση σε αεριζόμενα διαλύματα 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl - Χαλκός και κράματα TB & ZB

Στη συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται δεδομένα από τη συστηματική καταγραφή καμπυλών ανοδικής πόλωσης στο διάστημα $OCP + 600$ mV, εστιάζοντας στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των κραμάτων TB, ZB και του καθαρού χαλκού (Γραφήματα 17-19).

- Από τη μελέτη των ανοδικών καμπυλών $OCP + 600$ mV, προκύπτει ότι η κάλυψη της μεταλλικής επιφάνειας με σταθερές ενώσεις που συμβάλλουν στη μείωση του ρυθμού διάλυσης για τον καθαρό χαλκό παρατηρείται σε $[Cl^-] = 0.1$ mol/L. Αντιθέτως, στην περίπτωση του μπρούντζου και του ορείχαλκου αυτό φαίνεται να συμβαίνει σε $[Cl^-] = 0.6$ mol/L.

- Στο διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 mol/L, ο καθαρός χαλκός παρουσιάζει ολικό μέγιστο πυκνότητας ρεύματος στην ανοδική κορυφή περί τα +120 mV/ SCE και στη συνέχεια πλατώ σταθερού ρεύματος σε χαμηλότερο επίπεδο συγκριτικά με τις καμπύλες των υπόλοιπων συγκεντρώσεων (Γράφημα 17), φαινόμενο που υποδεικνύει τον σχηματισμό σταθερών και πιθανόν παθητικοποιητικών ενώσεων. Αντιθέτως, στην περίπτωση του μπρούντζου (Γράφημα 18) και του ορείχαλκου (Γράφημα 19) δεν παρατηρείται σε $[Cl^-]=0.1 \text{ mol/L}$ αντίστοιχη τάση μείωσης του ρυθμού ανοδικής διάλυσης ή παθητικοποίησης μετά την εμφάνιση της. Οι ανοδικές κορυφές αποτελούν ένα τοπικό μέγιστο και σε υψηλότερες τιμές εφαρμοζόμενης υπέρτασης η πυκνότητα ρεύματος έχει αυξητική τάση. Εστιάζοντας στη συγκέντρωση των 0.1 mol/L, φαίνεται ότι ο μπρούντζος - αν και πολύ περισσότερο ενεργός από τον χαλκό- παρουσιάζει χαμηλότερα επίπεδα i συγκριτικά με τα αραιότερα διαλύματα.
- Στο διάλυμα συγκέντρωσης 0.6 mol/L, η εμφάνιση της 1^{ης} ανοδικής κορυφής σε όλα τα μέταλλα παρατηρείται σε πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά. Στα κράματα TB και ZB, στο τέλος των δοκιμών η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται και η μεταλλική διάλυση συνεχίζεται με σταθερό ρυθμό.

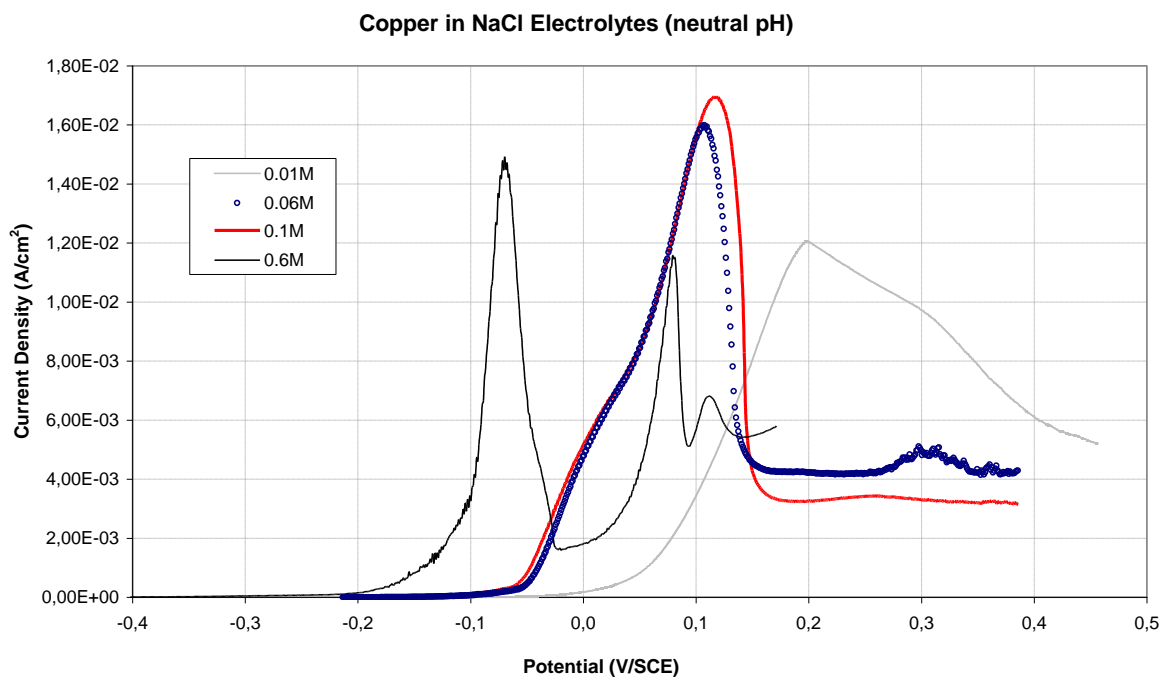
Η 1^η ανοδική κορυφή, αντιστοιχεί στο σχηματισμό CuCl [28, 30]. Οι Kear et al [30] παρουσίασαν καμπύλες κυκλικής πόλωσης καθαρού χαλκού για τρεις διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης (μεταξύ 10-50 mV/s), στις οποίες προσδιόρισαν επίσης τρεις ανοδικές κορυφές στο διάστημα $[-99 \pm 15 \text{ mV/SCE}]$. Παρά την πολύ μεγάλη διαφορά στους επιβαλλόμενους ρυθμούς σάρωσης και την επίδραση του χρόνου παραμονής σε συνθήκες OC, προκύπτει καλή αντιστοιχία με την ανοδική καμπύλη Cu της παρούσας εργασίας (καταγράφηκε σε 1mV/s μετά από 1 h σε OCP), όπου διακρίνονται τρεις καλά διαχωρισμένες κορυφές με τη θέση της 1^{ης} να είναι στα -70 mV/SCE. Οι συντεταγμένες της 2^{ης} και 3^{ης} ανοδικής κορυφής σχετίζονται με πλήρως αναντίστρεπτες δράσεις και εξαρτώνται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από το ρυθμό σάρωσης δυναμικού. Οι εν λόγω ερευνητές αναφέρουν πως αυτές παρατηρούνται σε $[+156 \pm 17 \text{ mV/SCE}]$ και $[+272 \pm 38 \text{ mV/SCE}]$ αντίστοιχα. Οι θέσεις τους εντοπίζονται σε πολύ υψηλότερα δυναμικά σε σχέση με την παρούσα έρευνα. Πιο εκτενής συζήτηση θα γίνει στην §5.4.3 (v), όπου παρουσιάζονται οι δοκιμές κυκλικής πόλωσης.

Μία πολύ σημαντική παρατήρηση είναι η πολύ καλή συμφωνία της ανοδικής καμπύλης του μπρούντζου TB (Cu_{7.5}Sn_{0.2}Pb) που καταγράφηκε σε 0.1 mol/L (υπό 1 mV/s) μετά από 1 h παραμονής σε OCP με την καμπύλη ενός αρχαίου Καρχηδονιακού μπρούντζου Cu_{9.4}Sn που καταγράφηκε σε 0.1 mol/L (υπό 0.25 mV/s) μετά από 1 h παραμονής σε OCP [35]. Τόσο η γενική μορφή της καμπύλης όσο και η περιοχή εμφάνισης της ανοδικής κορυφής (+8 mV/SCE) προσεγγίζει αυτή του αρχαίου χυτού (~+16 mV/SCE) πολύ περισσότερο σε σχέση με καμπύλες που έχουν προκύψει από σύγχρονους ομογενοποιημένους μπρούντζους (Cu₁₀Sn) σε πειράματα πόλωσης με στατικά ηλεκτρόδια. Τα πειράματα με περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια καταλήγουν σε ακόμη πιο διαφορετικές καμπυλών, με πλάτυση των κορυφών, μετατόπιση των θέσεών τους σε πιο θετικές τιμές και συνολική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος των καμπυλών [35].

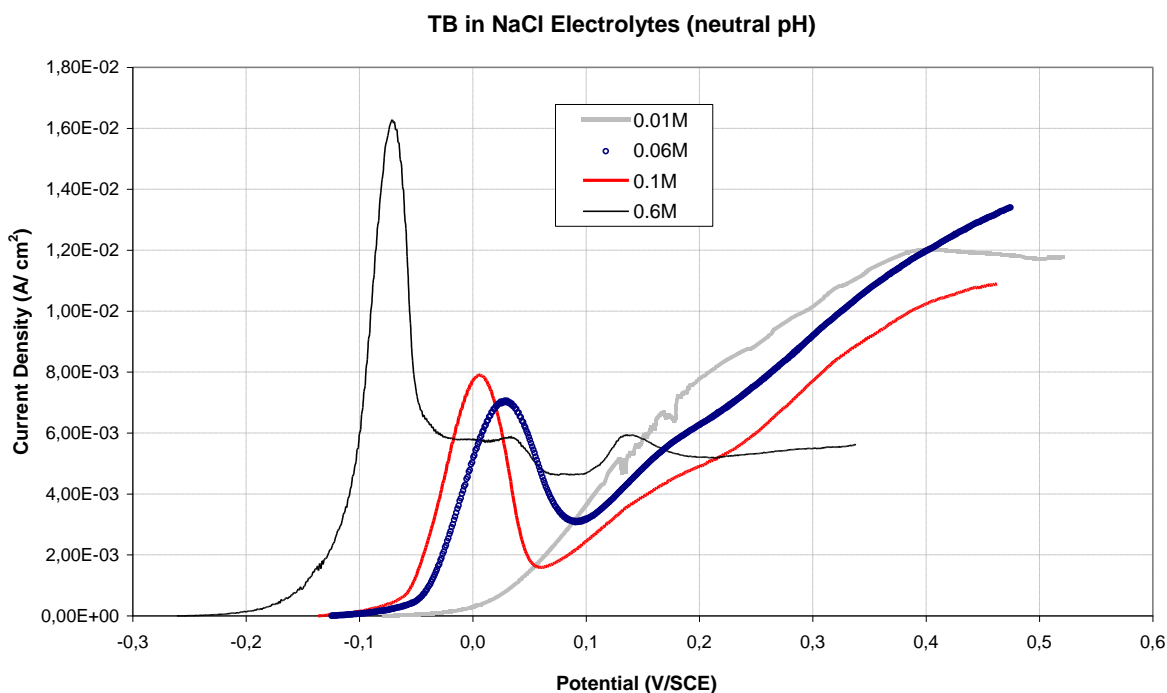
Στον Πίνακα 19 συνοψίζονται οι συντεταγμένες των ανοδικών κορυφών για τα τρία μέταλλα (δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος) στις τέσσερις συγκεντρώσεις χλωριόντων.

Η αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων $[Cl^-]$, στην περίπτωση του καθαρού χαλκού και του μπρούντζου TB οδηγεί στη σταδιακή μετατόπιση της θέσης της ανοδικής κορυφής σε πιο αρνητικά δυναμικά. Σε ό,τι αφορά στον καθαρό χαλκό και τον ορείχαλκο ZB, η τάση αυτή ανατρέπεται σε $[Cl^-]=0.1 \text{ mol/L}$. Η ανοδική κορυφή μετατοπίζεται σε πιο θετικά δυναμικά. Αυτό το στοιχείο φανερώνει διαφορετική απόκριση της α -(Cu, Sn) και α -(Cu, Zn, Sn) φάσης των κραμάτων TB και ZB. Η φάση α -(Cu, Zn, Sn) προσεγγίζει τη συμπεριφορά του καθαρού χαλκού.

Εξαιτίας των αποκλίσεων που παρατηρήθηκαν κατά τα πειράματα με διαφορετικά ηλεκτρόδια κράματος ZB, στο Γράφημα 19 παρουσιάζονται δύο ενδεικτικές καμπύλες για τη συγκέντρωση 0.6 mol/L που αποτυπώνουν αυτή τη συμπεριφορά για τον χυτό τετραμερή ορείχαλκο. Αντίστοιχα, στο Πίνακα 19 αναγράφεται η μέση τιμή και τυπική απόκλιση στις συντεταγμένες της ανοδικής κορυφής.

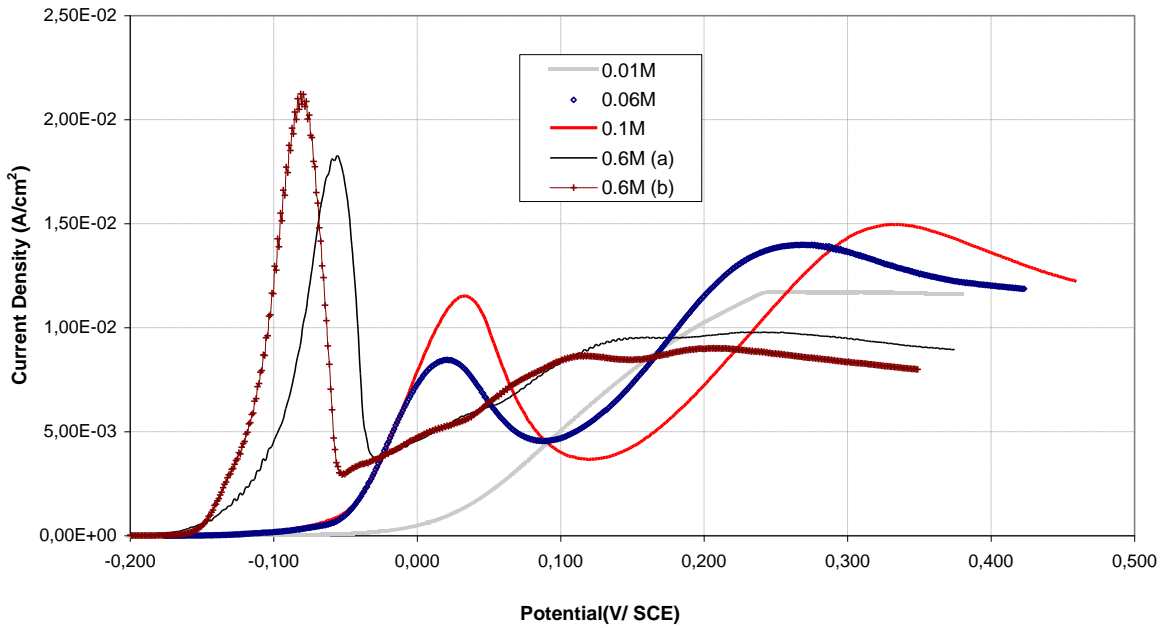


Γράφημα 17: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης (OCP +600 mV) του καθαρού χαλκού σε διάλυματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L, μετά από 1h ώρα παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.



Γράφημα 18: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης (OCP +600 mV) του κράματος TB σε διάλυματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L, μετά από 1h ώρα παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

ZB in NaCl Electrolytes (neutral pH)



Γράφημα 19: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης (OCP +600 mV) του κράματος ZB σε διάλυμα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L, μετά από 1h ώρα παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Πίνακας 19: Οι θέσεις των κορυφών στις καμπύλες ανοδικής πόλωσης καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν στο διάστημα OCP+ 600 mV, σε διαλύματα NaCl διαφόρων συγκεντρώσεων και όγκου 500 mL. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μετά από 1 ώρα παραμονής συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και με ρυθμό σάρωσης δυναμικού 1 mV/s. Το σύμβολο ‘-’ υποδηλώνει πως στις εκάστοτε καμπύλες δεν υπάρχει εμφάνιση κάποιας ανοδικής κορυφής.

Συγκέντρωση δ/τος NaCl	0.01 mol/L	0.06 mol/L	0.1 mol/L	0.6 mol/L
Χαλκός				
E _{a1} (mV/SCE)	+ 202.0	+ 105.0	+ 120.0	-70.0
J _{a1} (mA/cm ²)	12.00	16.20	16.9	14.90
E _{a2} (mV/SCE)	-	-	-	+ 81.0
J _{a2} (mA/cm ²)	-	-	-	11.50
E _{a3} (mV/SCE)	-	-	-	+ 113.0
J _{a3} (mA/cm ²)	-	-	-	6.99
TB				
E _{a1} (mV/SCE)	-	+ 33.0	+ 8.0	-70.0
J _{a1} (mA/cm ²)	-	7.0	7.9	16.50
E _{a2} (mV/SCE)	-	-	-	+ 139.0
J _{a2} (mA/cm ²)	-	-	-	5.93
ZB				
E _{a1} (mV/SCE)	-	+ 22.0	+ 36.0	-67.5 ± 16.3
J _{a1} (mA/cm ²)	-	8.4	11.5	19.8 ± 2.1

Οι καμπύλες των παραπάνω μετρήσεων ανά κράμα, παρουσιάζονται και εκφρασμένες ως προς OCP στο Παράρτημα 5 (Γραφήματα Π.5.7-Π.5.9).

Επίσης παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα όλων των πειραμάτων ανοδικής πόλωσης που εκτελέστηκαν στα πλαίσια των **Πειραματικών Ενοτήτων Α και Β** σε διάφορες πειραματικές συνθήκες για τα τρία κράματα αναφοράς και για καθαρό χαλκό (**Πίνακες Π.5.Β-Π.5.Ζ**). Σε αυτά περιλαμβάνονται και μετρήσεις που αφορούν στο κράμα LB, που δεν συμπεριλήφθηκαν στο σχολιασμό της παρούσας παραγράφου.

(iii) Επίδραση του χρόνου εμφάνισης σε συνθήκες OC στις συντεταγμένες των ανοδικών κορυφών - Διάλυμα 0.6 mol/L NaCl

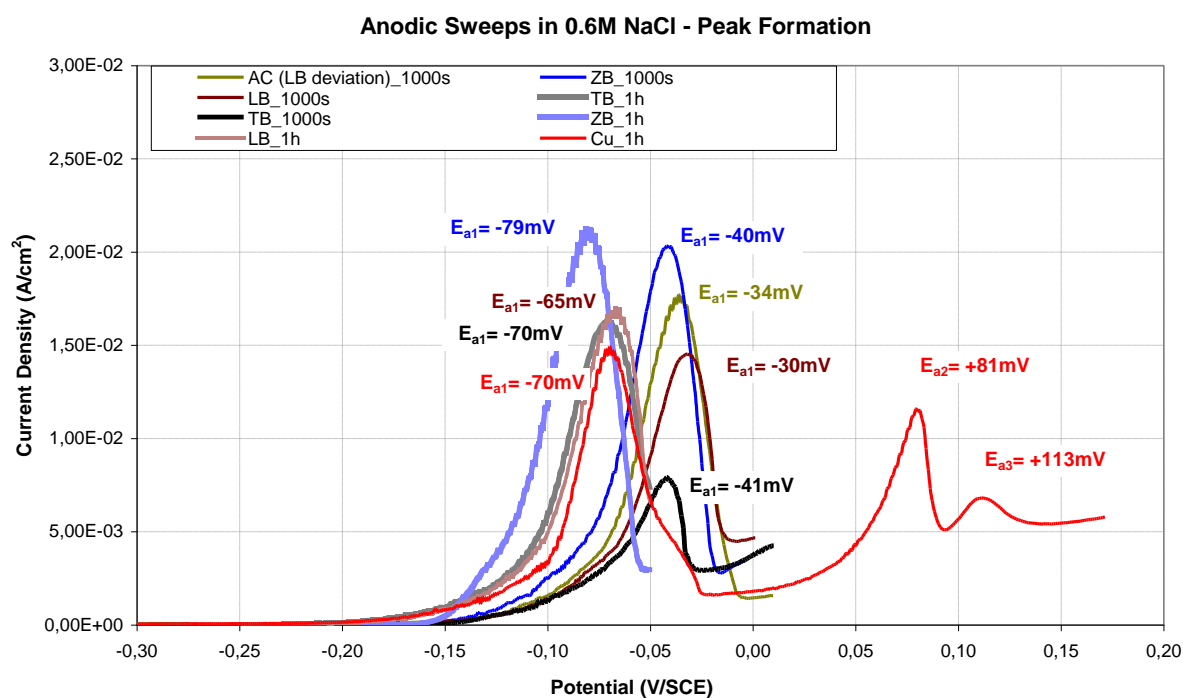
Ειδικά για την υψηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων (0.6 mol/L) -που αντιστοιχεί στην μέση αλατότητα του θαλασσινού νερού της Μεσογείου- μελετήθηκε συγκριτικά η ηλεκτροχημική συμπεριφορά όλων των μετάλλων κατά το πρώτο στάδιο της ανοδικής σάρωσης μέχρι την κάλυψη των επιφανειών με αδιάλυτα προϊόντα.

Στο Γράφημα 20 παρουσιάζονται εκείνα τα τμήματα των ανοδικών καμπυλών OCP+600mV των τριών χυτών κραμάτων και του καθαρού χαλκού όπου παρατηρείται η ανοδική κορυφή, καθώς και ολόκληρη η ανοδική καμπύλη του καθαρού χαλκού, στην οποία παρατηρήθηκαν τρεις ανοδικές κορυφές.

Από τη συγκριτική εξέταση των πειραματικών δεδομένων αναδεικνύεται η επίδραση:

- του χρόνου παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (1000 s και 1 h) και
- των κραματικών στοιχείων

στις συντεταγμένες δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος των ανοδικών κορυφών που καταγράφηκαν στο διάλυμα 0.6 mol/L για τα τρία κράματα και συμπληρώνει τον αντίστοιχο σχολιασμό που είχε ξεκινήσει στην § 5.4.2 (iii) για το διάλυμα 0.6 mol/L.



Γράφημα 20: Η επίδραση των κραματικών στοιχείων και του χρόνου παραμονής σε συνθήκες OC πριν την ανοδική πόλωση στη θέση και την ένταση των ανοδικών κορυφών που παρατηρούνται κατά την ανοδική πόλωση με ρυθμό 1 mV/s σε διάλυμα 0.6 mol/L.

Με την αύξηση του αρχικού χρόνου εμφάνισης παρατηρείται ως γενική τάση η μετατόπιση της θέσης της ανοδικής κορυφής προς πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά. Αυτό δείχνει πως η επιφάνεια μεταξύ 1000 s και 1 h καθίσταται περισσότερο ηλεκτροχημικά ενεργή και πως το πρωταρχικό φιλμ διάβρωσης δεν είναι μονωτικό (barrier), ώστε να καθυστερήσει την εξέλιξη των ανοδικών δράσεων. Η μετατόπιση αυτή είναι ελαφρώς

μεγαλύτερη στον ορείχαλκο ZB, με το μολυβδόχο μπρούντζο LB και τον μπρούντζο TB να ακολουθούν. Συνεπώς, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα Sn φαίνεται να μειώνει την ταχύτητα διάχυσης διαβρωτικών παραγόντων διαμέσου του αρχικού φιλμ.

Συγκρίνοντας τις μετρήσεις για τα τρία κράματα μετά από 1000 s παραμονής σε OCP, διαπιστώνεται ταύτιση του δυναμικού E_{a1} για τον μπρούντζο TB και τον ορείχαλκο ZB, αλλά η ένταση J_{a1} είναι πολύ μεγαλύτερη στο ZB. Αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερη συσσώρευση CuCl στην επιφάνεια. Στον μολυβδόχο μπρούντζο LB, η κορυφή μετατοπίζεται σε πιο θετικό δυναμικό. Ενδεικτικά παρουσιάζεται και η καταγραφή μίας καμπύλης από δοκίμιο LB, το οποίο βρέθηκε ότι αποκλίνει σημαντικά από την ονομαστική σύσταση του κράματος (περιέχει χαμηλότερη συγκέντρωση Pb αλλά και Sn και φέρει κωδική ονομασία AC). Το E_{a1} της καμπύλης του είναι στα -34 mV/SCE – ενδιάμεση τιμή μεταξύ TB και LB)

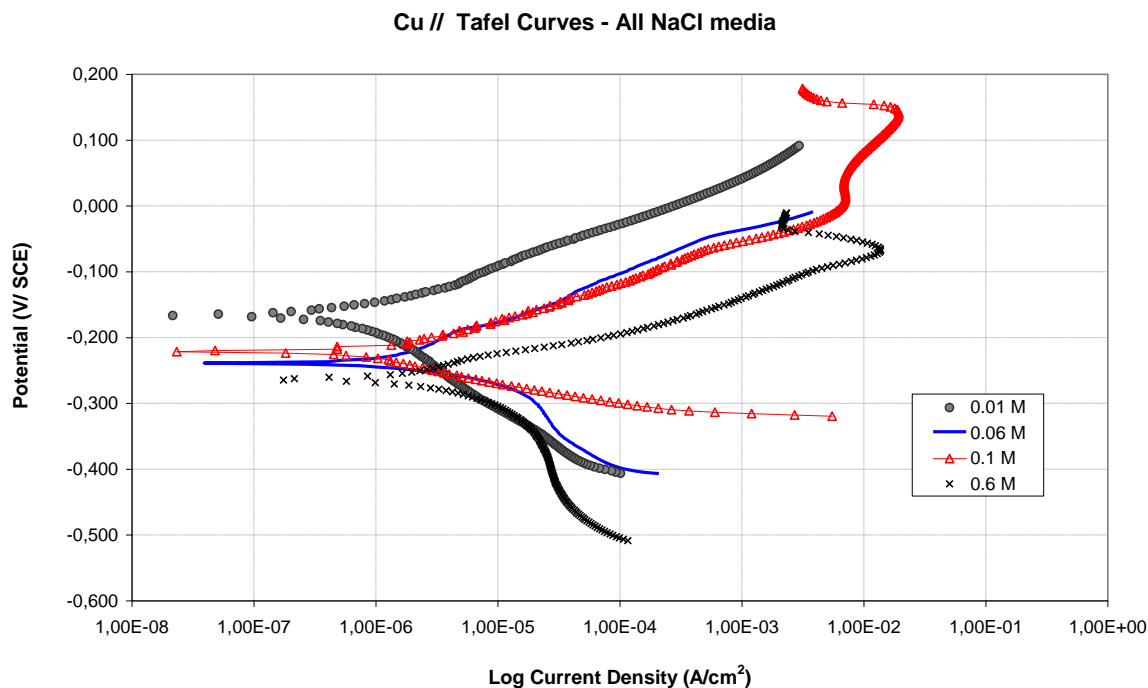
Συγκρίνοντας τις μετρήσεις μετά από 1h παραμονής σε OCP για τα τρία κράματα και το χαλκό παρατηρούνται τα εξής:

- Μία θεμελιώδης διαφορά ανάμεσα στον χαλκό και τα τρία κράματα είναι η εμφάνιση τριών ανοδικών κορυφών κατά την πόλωση του χαλκού στα -70 , $+81$ και $+113 \text{ mV/SCE}$ έναντι μίας μοναδικής ανοδικής κορυφής για τους μπρούντζους μεταξύ -79 και -65 mV/SCE .
- Η θέση της πρώτης ανοδικής κορυφής προσδιορίστηκε για τον καθαρό χαλκό και για τον χυτό μπρούντζο TB στα -70 mV/SCE και η ένταση αυτής είναι παραπλήσια (ελαφρώς μεγαλύτερη για τους μπρούντζο). Επομένως, το μέγιστο αυτό σχετίζεται αποκλειστικά με το σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης το χαλκού. Συνεπώς σε αυτή τη συγκέντρωση χλωριόντων η πρόσμιξη Sn δεν διαδραματίζει κάποιο ρόλο.
- Η προσθήκη Zn στην α -φάση φαίνεται να μετατοπίζει τη συγκεκριμένη κορυφή σε πιο ηλεκτραρνητικό δυναμικό (-79 mV/SCE για το ZB) μετά σύντομη εμφάνιση στο διάλυμα.
- Η προσθήκη Pb στον μπρούντζο φαίνεται να μετατοπίζει τη συγκεκριμένη κορυφή σε πιο θετικό δυναμικό (-65 mV/SCE για το LB), υποδεικνύοντας σχηματισμό προστατευτικών ενώσεων.
- Δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές στην ένταση της κορυφής, με εξαίρεση τον ορείχαλκο, όπου καταγράφεται μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος J_{a1} .

(iv) Δοκιμές Tafel καθαρού χαλκού σε αεριζόμενα διαλύματα 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl

Από τη σειρά πειραμάτων της παραγράφου 5.4.3(ii) αναδείχθηκε ο καθοριστικός ρόλος του αρχικού στρώματος προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζεται κατά την παραμονή σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Ως εκ τούτου, κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί μεμονωμένα και να ποσοτικοποιηθεί η συμπεριφορά του χαλκού κοντά στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης, ώστε να κατανοηθεί η συνεισφορά των ανοδικών στρωμάτων διάβρωσης του Cu στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά του α -μπρούντζου και του α -ορείχαλκου στις διάφορες τιμές $[\text{Cl}^-]$ που εξετάστηκαν.

Από τις δοκιμές Tafel που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό σε φρεσκοκλειασμένα ηλεκτρόδια χαλκού (Γράφημα 21), υπολογίστηκαν οι βασικές ηλεκτροχημικές παράμετροι στις τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις $[\text{Cl}^-]$ από 0.01 έως 0.6 mol/L (Πίνακας 20). Η θετικότερη τιμή δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, η χαμηλότερη τιμή ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) και ο χαμηλότερος ρυθμός διάβρωσης ($8 \mu\text{m}/\text{έτος}$) παρατηρούνται πράγματι σε διάλυμα με $[\text{Cl}^-]=0.1 \text{ mol/L}$, ενώ την υψηλότερη αντίσταση πόλωσης R_p παρουσιάζει η επιφάνεια του χαλκού στη μικρότερη συγκέντρωση $[\text{Cl}^-]=0.01 \text{ mol/L}$. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά σε αυτή τη συγκέντρωση χλωριόντων έρχεται σε αντίθεση με τη γενική τάση αύξησης του i_{corr} και του ρυθμού διάβρωσης, μείωσης της R_p και μετατόπισης του E_{corr} σε πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά που διαφαίνεται κατά την αύξηση της $[\text{Cl}^-]$. Το εύρημα αυτό υποδεικνύει πώς τα χλωριούχα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού μπορούν υπό συνθήκες να επιβραδύνουν το ρυθμό διάβρωσης ή και να παθητικοποιήσουν προσωρινά την επιφάνεια του χαλκού και του μπρούντζου. Συνεπώς, στην περίπτωση των μπρούντζων η προστατευτική ικανότητα των προϊόντων διάβρωσης και η αύξηση της αντίστασης πόλωσης δεν θα έπρεπε να αποδίδεται de facto στα οξειδία του κασσιτέρου και χρήζει διερεύνησης και η συνεισφορά του χαλκού.



Γράφημα 21: Πειραματικές καμπύλες Tafel καθαρού χαλκού σε διάλυματα NaCl 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl.

Πίνακας 20: Υπολογισμοί ηλεκτροχημικών παραμέτρων από τη γραμμική προεκβολής Tafel για τον καθαρό Cu, κατόπιν δοκιμών σε διαλύματα 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στις καμπύλες του Γραφήματος 20.

Ηλεκτροχημικές Παράμετροι	Συγκέντρωση δ/ματος NaCl			
	0.01 mol/L	0.06 mol/L	0.1 mol/L	0.6 mol/L
OCP(mV/ SCE)	-156	-207	-69	-259
E_{corr} (mV/ SCE)	-166	-239	-222	-263
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0.82	1.76	0.71	3.30
R_p ($10^4\Omega\cdot\text{cm}^2$)	2.36	1.00	1.38	0.53
Ρυθμός Διάβρωσης (mm/έτος)	0.010	0.020	0.008	0.038

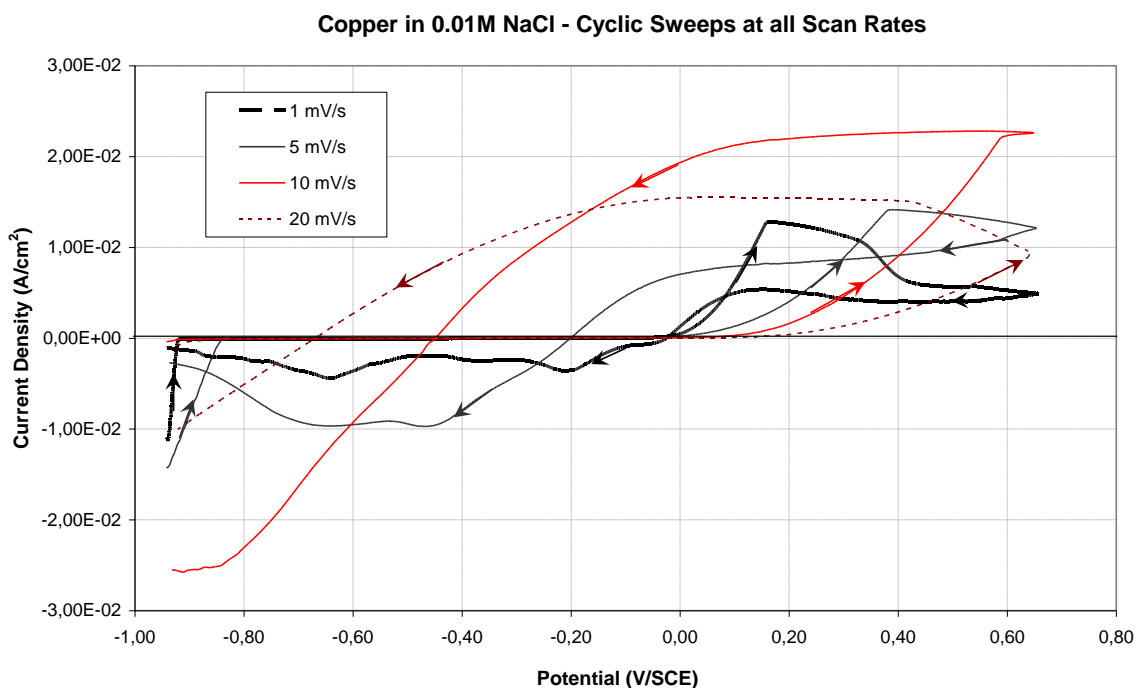
(v) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Συμμετρικοί κύκλοι σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης & συγκεντρώσεις $[\text{Cl}^-]$

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής βολταμετρίας σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριόντων, προκειμένου να μελετηθούν οι ανοδικές και καθοδικές δράσεις των συστημάτων, να γίνει μία ποιοτική εκτίμηση της τάσης του χαλκού και των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων του για την εμφάνιση βελονισμών υπό συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και να ελεγχθεί η αντιστρεψιμότητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στο εύρος δυναμικών που διερευνάται. Οι κύκλοι σάρωσης πραγματοποιήθηκαν χωρίς να έχει προηγηθεί παραμονή σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και επομένως τα μοναδικά προϊόντα διάβρωσης που μπορεί να προϋπάρχουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων κατά την έναρξη του κύκλου είναι αποτέλεσμα ατμοσφαιρικής έκθεσης μετά τη λείανση. Σύμφωνα με τις βασικές αρχές και τα διαγνωστικά κριτήρια της κυκλικής βολταμετρίας [83], από τις καμπύλες κυκλικής πόλωσης των τριών μετάλλων σε διαλύματα NaCl συνάγεται ότι, ακόμη και για πολύ αργούς ρυθμούς σάρωσης δυναμικού, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν σε αυτό το εύρος δυναμικών είναι αναντίστροφες.

Διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.01 mol/L

Σε χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων, ο χαλκός είναι ευπαθής ως προς την ανάπτυξη βελονισμών, όπως φαίνεται από τους βρόχους υστέρησης που καταγράφονται κατά την καθοδική σάρωση με ρυθμό σάρωσης δυναμικού από 5 mV/s και πάνω (Γράφημα 22). Εξαιρέση αποτελεί η ποτενσιοδυναμική καμπύλη που λήφθηκε με ρυθμό σάρωσης δυναμικού 1 mV/s.

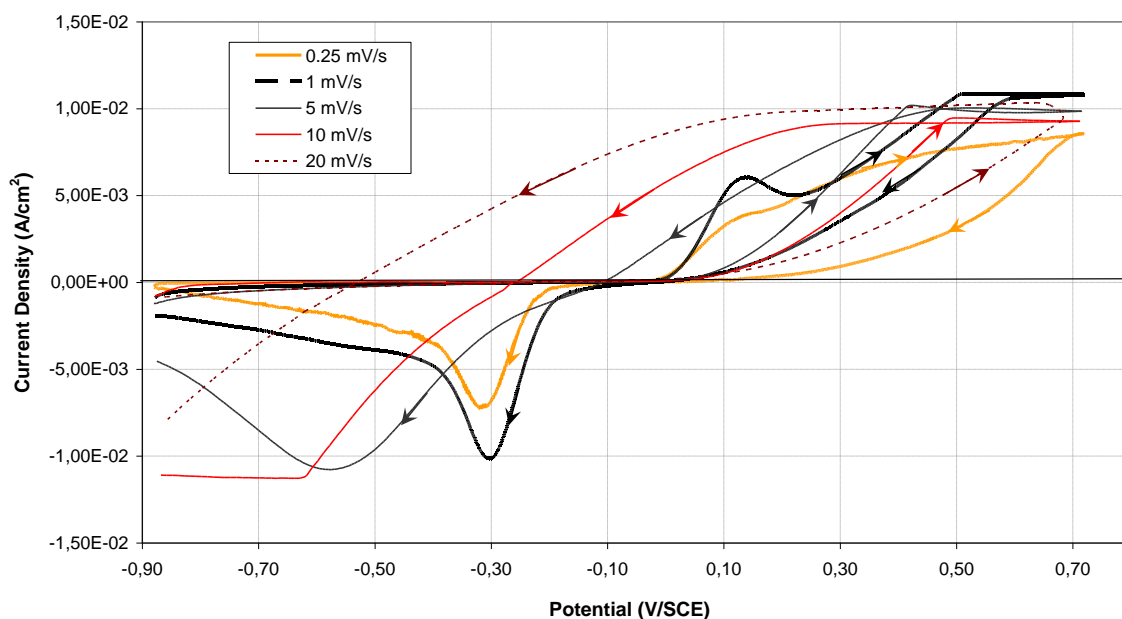
Επίσης, σε όλους τους ρυθμούς σάρωσης που χρησιμοποιήθηκαν παρατηρείται η απουσία ανοδικών κορυφών, ενώ στην καθοδική περιοχή τα τοπικά μέγιστα έχουν τη μορφή πεπλατυσμένων και όχι ευκρινώς οριοθετημένων κορυφών (ρυθμοί 1 και 5 mV/s).



Γράφημα 22: Καμπύλες κυκλικής πόλωσης καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.01 mol/L NaCl με ρυθμούς σάρωσης δυναμικού 1, 5, 10 και 20 mV/s.

Η καμπύλη του κράματος TB σε ίδια συγκέντρωση χλωριόντων δεν παρουσιάζει βρόχους υστέρησης σε αργούς ρυθμούς σάρωσης δυναμικού (συγκεκριμένα για πειράματα σε 0.25 και 1 mV/s), αλλά για τους τρεις υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης κατά την αντίστροφη καθοδική σάρωση, στην ανοδική περιοχή το κράμα υφίσταται εκτεταμένη ανάπτυξη βελονισμών (Γράφημα 23). Μία μοναδική ανοδική κορυφή παρατηρείται στα +144 mV/SCE κατά τη σάρωση με 1 mV/s – και όχι κατά τον πιο αργό ρυθμό σάρωσης, όπου παρατηρείται σταδιακή ανοδική διάλυση σε όλη την ανοδική περιοχή. Κατά την αντίστροφη σάρωση, στην καθοδική περιοχή για αυτούς τους συγκεκριμένους ρυθμούς σάρωσης παρατηρείται μία ισχυρή καθοδική κορυφή, η ένταση της οποίας είναι μεγαλύτερη σε 1 mV/s. Ωστόσο, κατά τη σάρωση με 0.25 mV/s, η θέση της κορυφής μετατοπίζεται σε πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά (-321 mV/SCE έναντι -309 mV/SCE σε 1 mV/s). Η αντίστροφη συμπεριφορά θα ήταν η αναμενόμενη. Τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων, κάποιες από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κοντά στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, οι οποίες σχετίζονται με την απόθεση σταθερών ενώσεων, ελέγχονται κυρίως από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου και όχι από τη μεταφορά μάζας των μεταλλοκατιόντων προς τον κύριο όγκο του διαλύματος. Μία πεπλατυσμένη καθοδική κορυφή παρατηρείται και σε ρυθμό 5 mV/s.

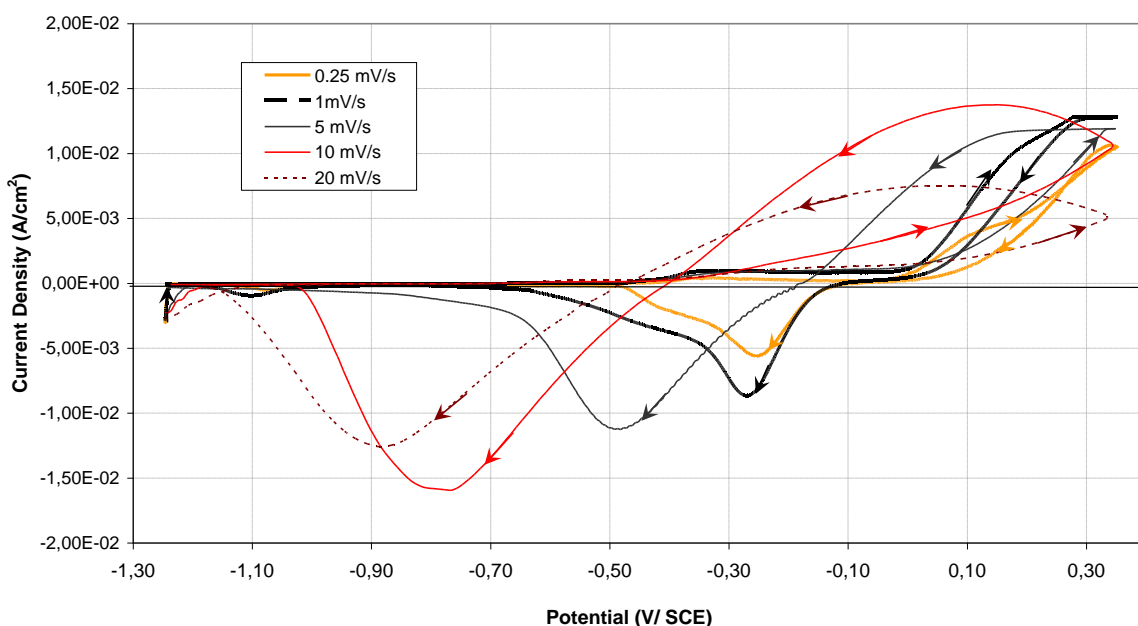
TB in 0.01M NaCl - Cyclic Sweeps at all Scan Rates



Γράφημα 23: Καμπύλες κυκλικής πόλωσης του κράματος TB που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.01 mol/L NaCl με ρυθμούς σάρωσης δυναμικού 0.25, 1, 5, 10 και 20 mV/s.

Στην περίπτωση του κράματος LB, οι κύκλοι έχουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά με το κράμα TB (Γράφημα 24). Ομοίως, για ρυθμό σάρωσης 5 mV/s ή υψηλότερο, η τάση για εμφάνιση βελονισμών κυριαρχεί σε αυτή την περιοχή δυναμικού. Η καθοδική σάρωση μετά το σημείο αντιστροφής της καμπύλης οδηγεί στη δημιουργία βρόχων υστέρησης στις καμπύλες, οι οποίες καταλαμβάνουν ολόκληρη την ανοδική περιοχή. Επιπλέον απουσιάζουν εντελώς οι ανοδικές κορυφές.

LB in 0.01M NaCl - Cyclic Sweeps at all Scan Rates

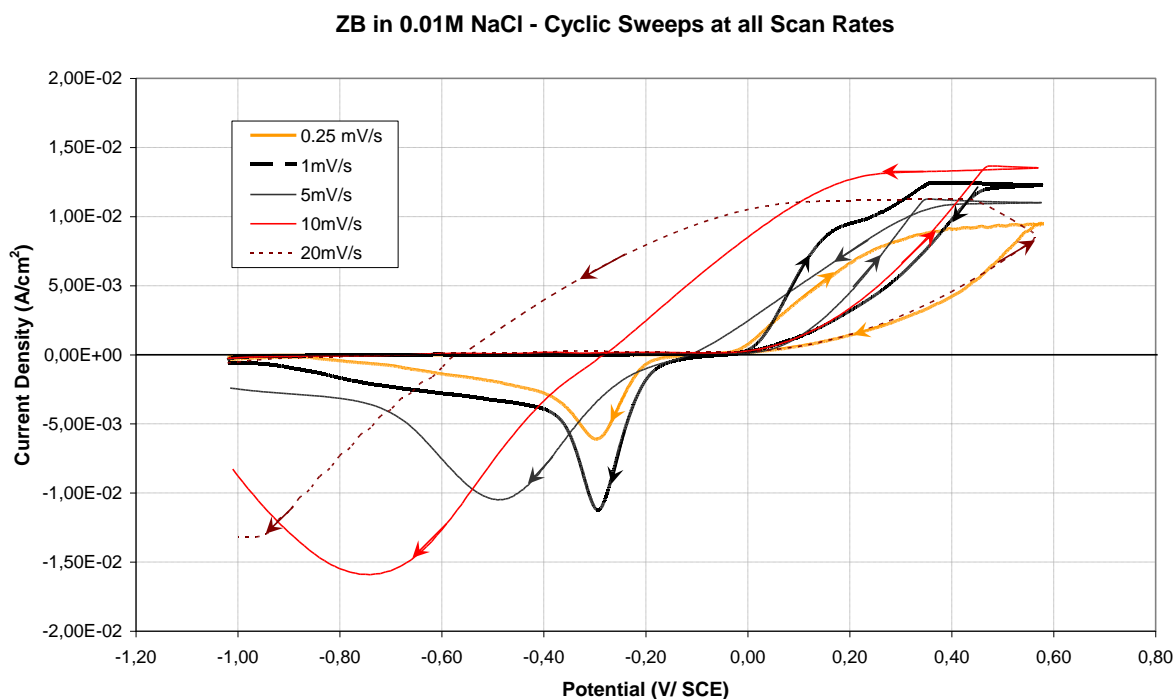


Γράφημα 24: Καμπύλες κυκλικής πόλωσης του κράματος LB που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.01 mol/L NaCl με ρυθμούς σάρωσης δυναμικού 0.25, 1, 5, 10 και 20 mV/s.

Στην πιο αργή σάρωση των 0.25 mV/s παρατηρείται ο σχηματισμός ενός πολύ μικρού βρόχου, ενώ αντιθέτως σε ρυθμό 1 mV/s, παρατηρείται το αρχικό τμήμα ενός ανοδικού πλατώ ρεύματος και καμία τάση δημιουργίας βελονισμών. Αναφορικά με τα καθοδικά σκέλη των καμπυλών, παρατηρήθηκε μία καθοδική κορυφή σε όλους του ρυθμούς που εξετάστηκαν. Η θέση της εμφανίζει μία τάση μετατόπισης προς πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης. Αντίστοιχα υπάρχει και μία τάση αύξησης της έντασής της για ρυθμούς έως και 10 mV/s. Η καθοδική κορυφή θεωρείται πως σχετίζεται με την αναγωγή των προσροφημένων χλωριούχων συμπλόκων ή την αναγωγή Cu^{2+} προς Cu^0 .

Η μορφή των καμπυλών και η θέση των καθοδικών κορυφών του τετραμερούς κράματος ZB (Γράφημα 25) παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με αυτές του μπρούντζου TB. Ωστόσο, για δεδομένο ρυθμό σάρωσης, η θέση της καθοδικής κορυφής στο σύστημα ZB εντοπίζεται σε ελαφρώς πιο ηλεκτροθετικό δυναμικό σε σχέση με αυτή του κράματος TB. Αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με την περιεκτικότητα Sn της α -φάσης.

Οι συντεταγμένες E-J των ανοδικών και καθοδικών κορυφών των παραπάνω κυκλικών καμπυλών συνοψίζονται στον Πίνακα 21. Σε όλα τα μεταλλικά υποστρώματα παρατηρήθηκε ως γενική τάση, η μετατόπιση των καθοδικών κορυφών σε πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης 0.25 και 1 mV/s. Επίσης, η αύξηση του ρυθμού σάρωσης από 0.25 έως 10 mV/s, οδηγεί σε αύξηση των μεγίστων πυκνότητας ρεύματος στην καθοδική περιοχή. Ειδικά στα κράματα ZB και LB, στον υψηλότερο ρυθμό 20 mV/s, η ένταση της πυκνότητας ρεύματος παρουσιάζει μικρή μείωση. Στους χαμηλότερους ρυθμούς 0.25 και 1 mV/s, η καθοδική κορυφή του κράματος LB καταγράφεται σε ελαφρώς πιο ηλεκτροθετικές τιμές.



Γράφημα 25: Καμπύλες κυκλικής πόλωσης του κράματος ZB που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.01 mol/L NaCl με ρυθμούς σάρωσης δυναμικού 0.25, 1, 5, 10 και 20 mV/s.

Πίνακας 21: Συντεταγμένες ανοδικών και καθοδικών κορυφών που παρατηρήθηκαν σε καμπύλες κυκλικής πόλωσης σε ουδέτερο υδατικό διάλυμα 0.01 mol/L NaCl για διάφορους ρυθμούς σάρωσης.

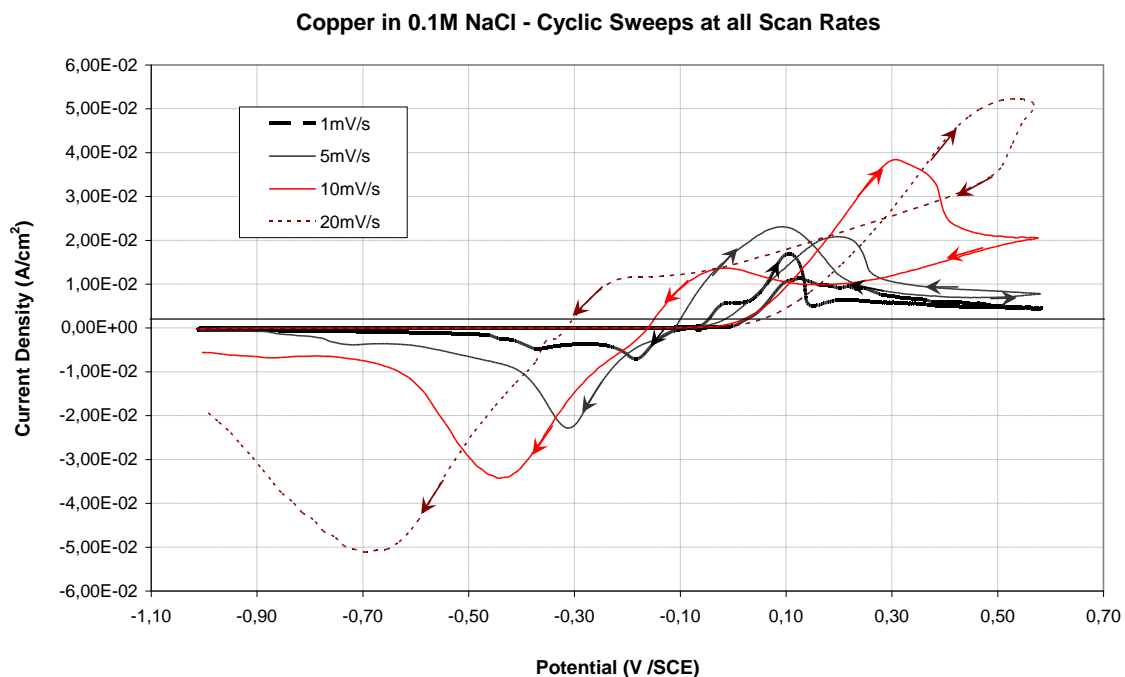
0.01 mol/L NaCl		Ανοδικές Κορυφές		Καθοδικές Κορυφές			
		E _{a1} (mV/SCE)	J _{a1} (mA/cm ²)	E _{c1} (mV/SCE)	J _{c1} (mA/cm ²)	E _{c2} (mV/SCE)	J _{c2} (mA/cm ²)
Χαλκός							
Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	0.25	Δεν μετρήθηκε					
	1	Δεν παρατηρούνται ανοδικές κορυφές		-214	-3.56	-652	-4.33
	5			-467	-9.70	-647	-9.66
	10			-	-	-	-
	20			-	-	-	-
Κράμα TB (Cu- Sn- Pb /μπρούντζος)							
Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	0.25	-	-	-321	-7.19	-	-
	1	+144	6.04	-309	-10.00	-	-
	5	Δεν παρατηρούνται ανοδικές κορυφές		-585	-10.80	-	-
	10			-	-	-	-
	20			-	-	-	-
Κράμα LB (Cu-Pb-Sn /μπρούντζος)							
Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	0.25	Δεν παρατηρούνται ανοδικές κορυφές		-258	-5.60	-	-
	1			-277	-8.57	-	-
	5			-487	-11.20	-	-
	10			-777	-15.90	-	-
	20			-887	-12.60	-	-
Κράμα ZB (Cu-Zn- Sn- Pb /ορείχαλκος)							
Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	0.25	Δεν παρατηρούνται ανοδικές κορυφές		-304	-6.04	-	-
	1			-300	-11.00	-	-
	5			-490	-10.50	-	-
	10			-740	-15.90	-	-
	20			-1000	-13.20	-	-

Διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.1 mol/L

Ο χαλκός έχει μία απόλυτη τάση για διάβρωση με εμφάνιση βελονισμών και σε ηλεκτρολύτη NaCl με δεκαπλάσια συγκέντρωση χλωριόντων (Γράφημα 26). Η συγκέντρωση επιτρέπει τον σχηματισμό ενός στρώματος CuCl με σημαντικό πάχος, όπως προκύπτει από τις ανοδικές κορυφές των κυκλικών σαρώσεων με ρυθμό από 1 έως 10 mV/s.

Οι θέσεις των ανοδικών και καθοδικών κορυφών δίνονται στον Πίνακα 22. Η αύξηση του ρυθμού σάρωσης δυναμικών οδηγεί σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος και ταυτόχρονα παρατηρείται μία μετατόπιση των καθοδικών κορυφών προς πιο αρνητικά δυναμικά.

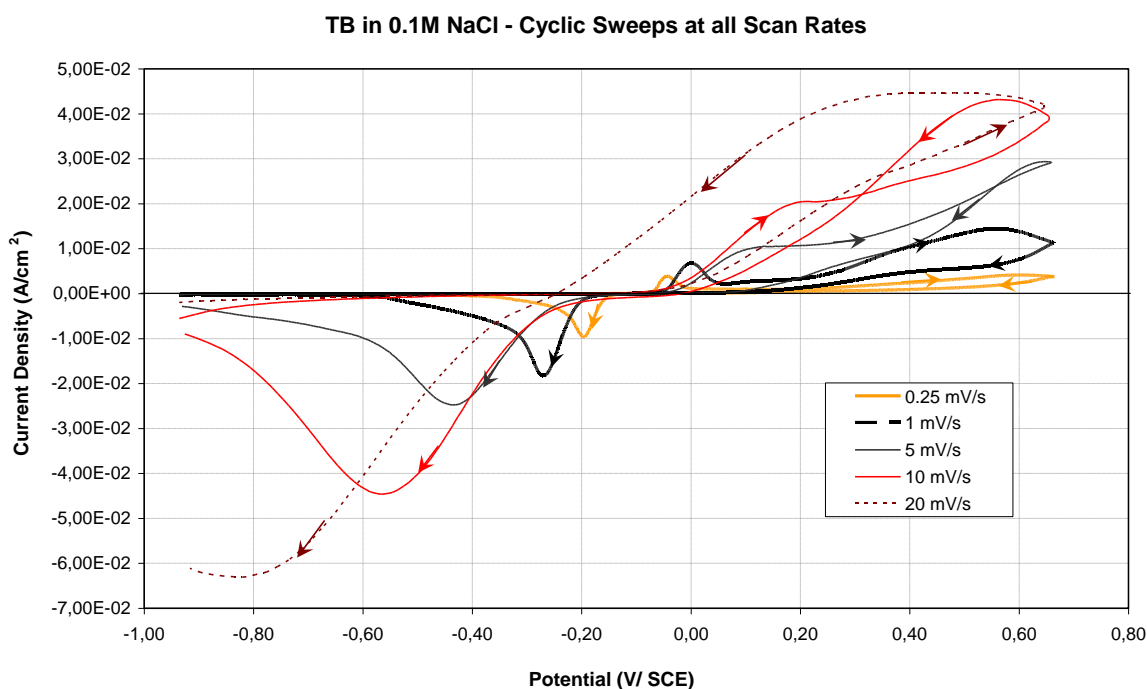
Όπως προκύπτει από τις καμπύλες κυκλικής πόλωσης του Γραφήματος 27, το κράμα με κύριο κραματικό στοιχείο τον κασσίτερο (TB) φαίνεται να είναι ανθεκτικό ως προς την εμφάνιση βελονισμών σε χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης των 0.25 και 1 mV/s. Η ανοδική σάρωση (forward scan) παρουσιάζει τα τυπικά χαρακτηριστικά, που έχουν αναδειχθεί από τις δοκιμές αργής ανοδικής ή κυκλικής πόλωσης και από άλλες μελέτες που αφορούν συνθετικούς και αρχαίους α-μπρούντζους [35, 39].



Γράφημα 26: Καμπύλες κυκλικής πόλωσης καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl με ρυθμούς σάρωσης δυναμικού 1, 5, 10 και 20 mV/s.

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του καθαρού Sn σε κυκλική πόλωση με βορικό ρυθμιστικό διάλυμα (pH= 7.5) έχει μελετηθεί από τους Diaz et al. [84]. Η μορφή του ανοδικού τμήματος της καμπύλης που έχει καταγραφεί σε ρυθμό σάρωσης 15 mV/s παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το ανοδικό σκέλος της καμπύλης TB. Αντιπαραβάλλοντας τα επίπεδα πυκνότητας ρεύματος όμως αντιλαμβανόμαστε ότι το πλατώ σταθερού ρεύματος του χυτού μπρούντζου δεν αντιστοιχεί σε παθητικοποίηση, αλλά σε σταθερό ρυθμό διάλυσης του στρώματος ανοδικών προϊόντων. Η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στο πλατώ παθητικοποίησης του κασσιτέρου κυμαίνεται μεταξύ 0.1-0.2 mA/cm² [84], έναντι ~4 mA/cm² για τον μπρούντζο TB. Οι Souissi et al. [35] έχουν δημοσιεύσει μία ευρεία καμπύλη κυκλικής πόλωσης του Sn σε διάλυμα 0.1 mol/L όπου είναι εμφανής η παθητικοποίησή του σε ένα πολύ μεγάλο εύρος αρνητικών δυναμικών και η συνακόλουθη έντονη ανοδική διάλυσή του από 0 mV/SCE και άνω. Συνεπώς, η όποια συνεισφορά του κασσιτέρου στην παθητικοποίηση του α-μπρούντζου περιορίζεται στο διάστημα μεταξύ δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και 0 mV/SCE και όχι σε συνθήκες ανοδικής διάλυσης.

Οι αντιδράσεις αναγωγής που προκαλούνται από την αντίστροφη καθοδική σάρωση, απεικονίζονται ως μία συμμετρική απόκριση, αλλά η συνολική ηλεκτροχημική συμπεριφορά είναι αναντίστρεπτη. Για ρυθμούς σάρωσης από 5mV/s και πάνω, στη θέση των ανοδικών κορυφών και του πλατώ παθητικοποίησης που ακολουθεί, καταγράφονται ευθείες ανοδικής διάλυσης (απότομη ευθύγραμμη αύξηση στις τιμές πυκνότητας ρεύματος). Ο κρίσιμος ρυθμός σάρωσης δυναμικού για την εμφάνιση βελονισμών είναι κοντά στα 5mV/s. Αυξάνοντας το ρυθμό σάρωσης, οι μεν ανοδικές κορυφές μετατοπίζονται προς πιο θετικές τιμές δυναμικού, οι δε καθοδικές προς πιο αρνητικές τιμές (Πίνακας 21). Στην περίπτωση του καθαρού χαλκού, επισημαίνεται μία αύξηση των μεγίστων της πυκνότητας ρεύματος (J_c) στην καθοδική περιοχή.

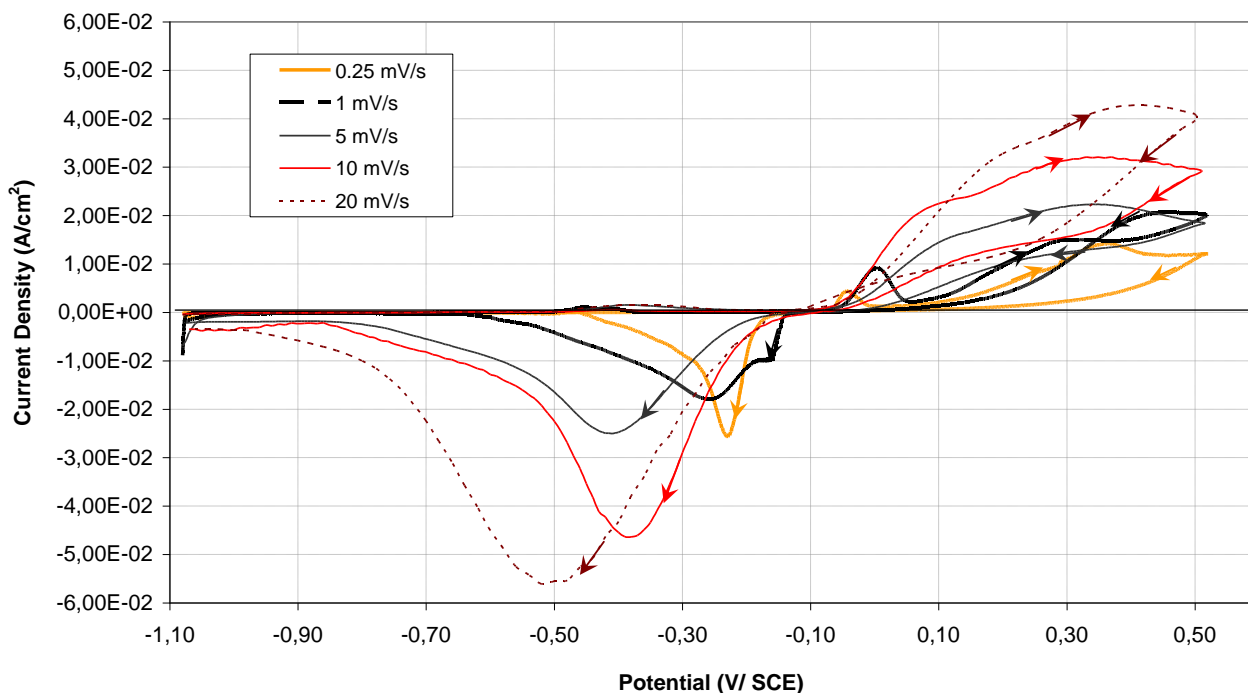


Γράφημα 27: Καμπύλες κυκλικής πόλωσης του κράματος TB που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0. 1 mol/L NaCl με ρυθμούς σάρωσης δυναμικού 0.25, 1, 5, 10 και 20 mV/s.

Οι κυκλικές σαρώσεις σε διάλυμα NaCl 0.1 M για το κράμα με κύριο κραματικό στοιχείο το μόλυβδο (LB), αποκαλύπτουν μία εντελώς διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά TB (Γράφημα 28). Σε αντίθεση με τον καθαρό χαλκό και το κράμα TB και παρά την εξαιρετικά ετερογενή κατανομή της μη αναμίξιμης φάσης του μολύβδου και τον διαχωρισμό λόγω βαρύτητας, η συγκέντρωση Pb (που ανέρχεται σε 8% κ.β. σε αυτό το κράμα) φαίνεται να επιδρά αποφασιστικά στις ηλεκτροχημικές δράσεις σχηματισμού βελονισμών. Αν και παρουσιάζει πολύ παρόμοιες αποκρίσεις ρεύματος με το κράμα TB (βλέπε Πίνακα 22), η προδιάθεση για εμφάνιση βελονισμών υπό τις συνθήκες που εξετάστηκαν περιορίζεται δραστικά. Η πιο κρίσιμη παρατήρηση είναι ότι στον πολύ αργό ρυθμό (0.25 mV/s) και σε γρήγορους ρυθμούς σάρωσης (5 mV/s και άνω) δεν παρατηρούνται βρόχοι υστέρησης στις κυκλικές καμπύλες κατά την αντίστροφη σάρωση του δυναμικού με μοναδική εξαίρεση την κυκλική καμπύλη που λήφθηκε με ρυθμό σάρωσης 1mV/s.

Αυτή η αποκλίνουσα ηλεκτροχημική συμπεριφορά δεν μπορεί να εξηγηθεί επαρκώς με τα υπάρχοντα δεδομένα. Όπως έχει διαπιστωθεί και από άλλα είδη ηλεκτροχημικών δοκιμών, συχνά παρατηρούνται αξιοσημείωτες αποκλίσεις μεταξύ διαφορετικών δοκιμών του συγκεκριμένου κράματος (που έχουν κοπεί από διαφορετικές χυτές ράβδους ή ακόμη και από διαφορετικό ύψος μίας συγκεκριμένης ράβδου). Ωστόσο, δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο, ο συγκεκριμένος ρυθμός σάρωσης δυναμικού να αντιστοιχεί σε μία οριακή συνθήκη που ευνοεί την διάρρηξη ή διάλυση ενός στρώματος σταθερών ενώσεων από τη διεπιφάνεια εξωτερικού στρώματος διάβρωσης/ ηλεκτρολύτη. Όπως είναι γνωστό για τα συστήματα του καθαρού χαλκού σε χλωριούχα διαλύματα, ο ρυθμός μεταφοράς φορτίου τόσο των ανοδικών όσο και των καθοδικών δράσεων τείνει να μειώνεται όταν η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι καλυμμένη από στρώματα προϊόντων. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η επίδραση της μεταφοράς μάζας γίνεται λιγότερο καθοριστική και οι διαδικασίες διάβρωσης περιπλέκονται [8]. Η πολυπλοκότητα του συστήματος εντείνεται αν συνυπολογιστεί και ο ρόλος των κραματικών στοιχείων Sn και Pb. Ο συγκεκριμένος ρόλος των ιόντων Pb^{2+} και των προϊόντων διάλυσής του στους μηχανισμούς τοπικής προσβολής των επιφανειών και στη σταθεροποίηση των παθητικών προϊόντων διάβρωσης χρήζει ειδικότερης διερεύνησης.

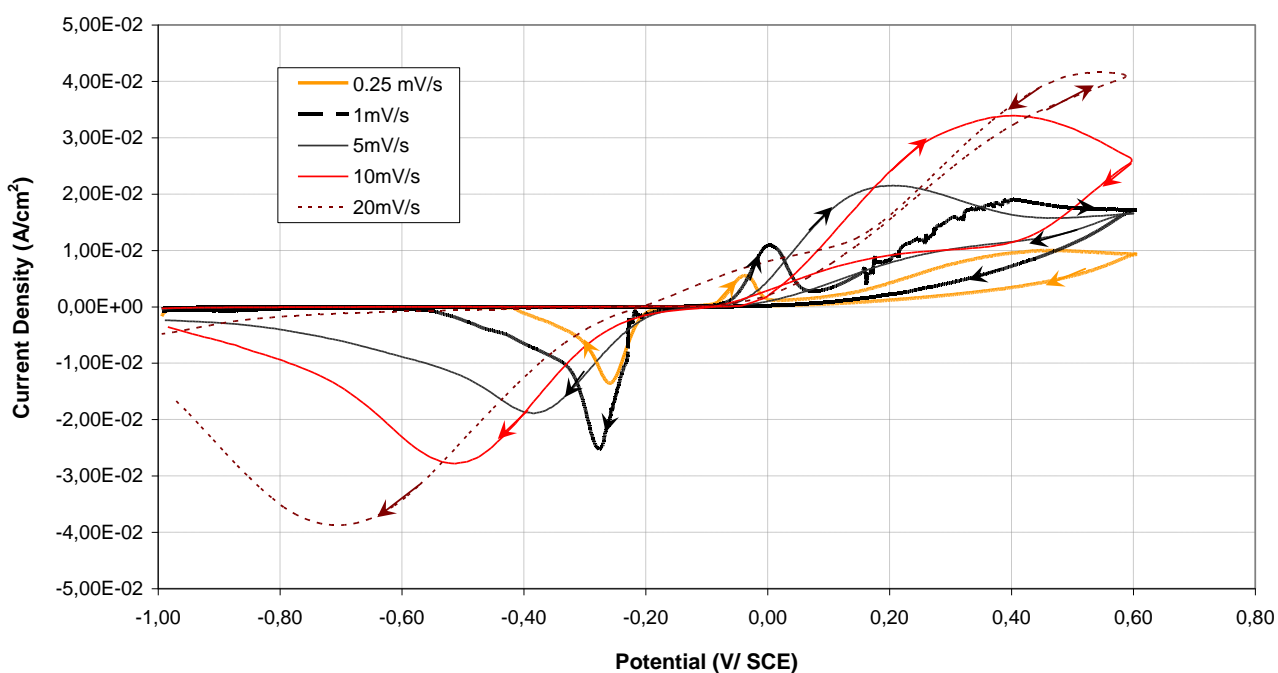
LB in 0.1M NaCl - Cyclic Sweeps at all Scan Rates



Γράφημα 28: Καμπύλες κυκλικής πόλωσης του κράματος LB που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl με ρυθμούς σάρωσης δυναμικού 0.25, 1, 5, 10 και 20 mV/s.

Οι καμπύλες κυκλικής πόλωσης του ορείχαλκου ZB παρουσιάζονται στο Γράφημα 29. Το γενικό σχήμα των καμπυλών έχει ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά με αυτές του κράματος LB.

ZB in 0.1M NaCl - Cyclic Sweeps at all Scan Rates



Γράφημα 29: Καμπύλες κυκλικής πόλωσης του κράματος ZB που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl με ρυθμούς σάρωσης δυναμικού 0.25, 1, 5, 10 και 20 mV/s.

Στους πιο αργούς ρυθμούς σάρωσης καταγράφεται μία μοναδική ανοδική κορυφή και σε όλους τους ρυθμούς μία μοναδική καθοδική κορυφή. Δεν εντοπίζεται άμεση συσχέτιση των καμπυλών του χυτού αρχαιομεταλλουργικού κράματος Cu-Zn-Sn-Pb (με 14% κ.β. Zn) με βιομηχανικό διμερή ορείχαλκο (13.2% κ.β. Zn) [27] αλλά ούτε και με άλλους α-ορείχαλκους. Αυτό οφείλεται στη μικροδομή και τα πρόσθετα κραματικά στοιχεία, αλλά ο κύριος λόγος που εμποδίζει τη σύγκριση είναι η χρήση πολύ γρηγορότερων ρυθμών σάρωσης από τις συγκεκριμένες μελέτες (50 mV/s)

Πίνακας 22: Συντεταγμένες ανοδικών και καθοδικών κορυφών που παρατηρήθηκαν σε καμπύλες κυκλικής πόλωσης σε ουδέτερο υδατικό διάλυμα 0.1 mol/L NaCl για διάφορους ρυθμούς σάρωσης.

0.1mol/L NaCl		Ανοδικές Κορυφές				Καθοδικές Κορυφές	
		E _{a1} (mV/SCE)	J _{a1} (mA/cm ²)	E _{a2} (mV/SCE)	J _{a2} (mA/cm ²)	E _{c1} (mV/SCE)	J _{c1} (mA/cm ²)
Χαλκός							
Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	0.25	Δεν μετρήθηκε					
	1	-10	5.76	+106	18.10	-192	-6.77
	5	+91	23.10	-	-	-314	-22.90
	10	+306	38.4	-	-	-444	-34.30
	20	-	-	-	-	-694	-51.20
Κράμα TB (Cu- Sn- Pb /μπρούντζος)							
Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	0.25	-40	3.74	-	-	-202	-9.06
	1	+3	6.77	-	-	-275	-18.00
	5	Δεν παρατηρούνται ανοδικές κορυφές				-436	-24.80
	10					-566	-44.60
	20					-836	-63.00
Κράμα LB (Cu-Pb-Sn /μολυβδόχος μπρούντζος)							
Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	0.25	-40	4.34	-	-	-233	-25.30
	1	0	10.00	-	-	-258	-17.90
	5	Δεν παρατηρούνται ανοδικές κορυφές				-415	-25.00
	10					-380	-46.40
	20					-520	-56.10
Κράμα ZB (Cu-Zn- Sn- Pb /ορείχαλκος)							
Ρυθμός Σάρωσης (mV/s)	0.25	-32	5.21	-	-	-265	-13.10
	1	+10	10.60	-	-	-283	-24.40
	5	Δεν παρατηρούνται ανοδικές κορυφές				-389	-18.80
	10					-514	-27.80
	20					-694	-38.70

Σε μελέτη των El-Sherif et al. [15], που περιλαμβάνει μεταξύ άλλων πειράματα κυκλικής πόλωσης α-ορείχαλκων σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl με ρυθμό σάρωσης 10 m V/s, ο σχηματισμός ανοδικής κορυφή που εμφανίζεται αναφέρεται μεταξύ +0.100 και +0.150 V/ASE -αναλόγως με το ποσοστό Zn στο κράμα. Μάλιστα, την αποδίδουν στο σχηματισμό ενός παθητικού στρώματος που αποτελείται από οξειδίο και χλωρίδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu₂O και CuCl). Η εμφάνιση καθοδικής κορυφής παρατηρείται στα -0.255 V/ASE λόγω της αναγωγής των κατιόντων Cu⁺ σε μεταλλικό χαλκό Cu⁰ [15]. Αν και τα αποτελέσματα αυτά αφορούν σε έξι φορές υψηλότερη συγκέντρωση [Cl⁻], τα δεδομένα αυτά προσφέρουν μία κοινή βάση για τη διερεύνηση των δράσεων που αφορούν στις δράσεις του Cu. Οι ίδιοι ερευνητές πιστοποίησαν ότι ο καθαρός χαλκός και ο καθαρός ψευδάργυρος τείνουν να εμφανίζουν βελονισμούς ακόμα και μετά από ήπια ανοδική πόλωση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl. Έχει αποδειχτεί επίσης, ότι προσθήκη ψευδαργύρου στον χαλκό εξαλείφει την τάση εμφάνισης βελονισμών κατά την ανοδική πόλωση κοντά στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Από τις καμπύλες του Γραφήματος 29, αντίστοιχο συμπέρασμα προκύπτει και για τον χυτό ορείχαλκο σε διάλυμα 0.1

mol/L και μάλιστα σε ένα πολύ μεγαλύτερο παράθυρο δυναμικού. Με εξαίρεση την καμπύλη που αντιστοιχεί στον ταχύτερο ρυθμό σάρωσης (20 mV/s) δεν παρατηρείται προδιάθεση ανάπτυξης βελονισμών. Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα δεδομένα των πειραμάτων σε διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.1 mol/L.

Στο Παράρτημα 5 (Γραφήματα Π.5.10 – Π.5.13) παρατίθενται πρόσθετα γραφήματα με τα παραπάνω δεδομένα που επιτρέπουν την σύγκριση των κυκλικών καμπυλών των τριών κραμάτων αναφοράς και του χαλκού στις συγκεντρώσεις 0.01 και 0.1 mol/L και για ρυθμό σάρωσης δυναμικού 1 και 5 mV/s για την εκάστοτε συγκέντρωση. Ορισμένα ενδιαφέροντα στοιχεία προς σχολιασμό είναι τα ακόλουθα:

Διάλυμα 0.01 mol/L

- ❖ 1 mV/s // Για τον μπρούντζο TB Εμφάνιση μίας ανοδικής κορυφής που δεν εμφανίζεται για το χαλκό και τα άλλα δυο κράματα αναφοράς. Στον χαλκό μετά το πρώτο μέγιστο λίγο πριν τα +200 mV/SCE, η τιμή ρεύματος πέφτει ενώ στα τρία κράματα παρατηρείται ανοδική διάλυση και εμφανίζεται ένα πλατώ ρεύματος στη μέγιστη τιμή μεταξύ 10 και 15 mA/cm². Η μοναδική καθοδική κορυφή συμπίπτει για τον μπρούντζο και τον ορείχαλκο και έχει την ίδια ένταση, ενώ εμφανίζεται λίγο νωρίτερα στον μολυβδόχο μπρούντζο και έχει ελαφρώς μικρότερο υψος. Ο καθαρός χαλκός εμφανίζει δύο καθοδικές κορυφές που αντιστοιχεί στην αναγωγή ενώσεων Cu(II) και Cu(I) και το ύψος τους δεν ξεπερνάει τα 5 mA/cm². Για κανένα μέταλλο δεν παρατηρείται εμφάνιση βελονισμών σε συγκέντρωση 0.01 mol/L και για ρυθμό σάρωσης 1 mV/s.
- ❖ 5 mV/s // Στην ίδια συγκέντρωση (0.01 mol/L) αλλά σε 5 φορές μεγαλύτερη ταχύτητα σάρωσης ο χαλκός παρουσιάζει πολύ μεγάλο βρόχο υστέρησης κατά το καθοδικό σκέλος ειδικότερα σε δυναμικά κοντά στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Πολύ μεγάλη προδιάθεση για βελονισμούς εμφανίζει και το κράμα LB. Ο α-μπρούντζος (TB) και ο α-ορείχαλκος (ZB) έχουν πολύ παρόμοια συμπεριφορά και οριακά εμφανίζουν ένα μικρό βρόχο υστέρησης στο ξεκίνημα της καθοδικής σάρωσης αμέσως μετά την αντιστροφή του δυναμικού. Δεν παρατηρείται καμία ανοδική κορυφή στα τέσσερα μέταλλα, παρά μόνο ανοδική διάλυση. Τα κράματα ZB και LB εμφανίζουν μία σχεδόν όμοια καθοδική κορυφή (πλατιά, ίδιες συντεταγμένες). Στο κράμα TB είναι μετατοπισμένη σε ελαφρώς πιο καθοδικό δυναμικό και έχει μεγαλύτερο πλάτος. Ο χαλκός παρουσιάζει μία διπλή καθοδική κορυφή (δύο αδιαχώριστες πεπλατυσμένες κορυφές).

Διάλυμα 0.1 mol/L

- ❖ Σε διάλυμα NaCl με 10 φορές υψηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων, στον αργό ρυθμό σάρωσης του 1 mV/s, τα τρία κράματα αναφοράς εμφανίζουν την ανοδική τους κορυφή στην ίδια θέση στα 0 mV/SCE, αρκετά νωρίτερα από τον καθαρό χαλκό ο οποίος εμφανίζει την αντίστοιχη κορυφή περί τα +100 mV/SCE. Οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος στην ανοδική περιοχή καταγράφηκαν στις περιπτώσεις των κραμάτων ZB και LB, ενώ στην καθοδική περιοχή από το ZB. Οι καθοδικές κορυφές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Όπως και στην χαμηλότερη συγκέντρωση, παρατηρούνται δύο καθοδικές κορυφές Cu, η πρώτη και πάλι περί τα -200 mV/SCE αλλά ή δεύτερη αρκετά νωρίτερα πριν τα -400 mV/SCE. Ο μολυβδόχος μπρούντζος (LB) εμφανίζει μία πρώτη μικρή και όχι πλήρως διαχωρισμένη καθοδική κορυφή στο ίδιο δυναμικό με τον καθαρό χαλκό (περί τα -180 mV/SCE) και αμέσως μετά μία δεύτερη στο διάστημα μεταξύ -250 και -300 mV/SCE -εκεί όπου παρατηρείται η μοναδική καθοδική κορυφή για τα κράματα TB και ZB.
- ❖ Τα μέγιστα της πυκνότητας ρεύματος της καθοδικής περιοχής για τα τρία χυτά κράματα είναι υψηλότερα από αυτά της ανοδικής, ενώ στην περίπτωση του χαλκού ισχύει το αντίστροφο. Συμπεραίνουμε ότι στους μπρούντζους και τον ορείχαλκο κατά την ανοδική πόλωση πολλά τα κατιόντα ηλεκτροδιάλυσης επαναναποτίθενται μετά από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στη διεπιφάνεια με το διάλυμα και τελικά προσροφώνται από το επιφανειακό στρώμα. Επομένως οι

δράσεις αναγωγής περιλαμβάνουν όλα τα παραπάνω χημικά είδη. Στην περίπτωση του χαλκού μέρος των συστατικών του στρώματος υφίσταται σταδιακή διάλυση και τελικά ανάγεται μόνο το εναπομείναν ποσοστό.

- ❖ Ένα ιδιάζον χαρακτηριστικό της κυκλικής καμπύλης του χαλκού σε συγκέντρωση 0.1 mol/L NaCl (στους δύο μικρότερους ρυθμούς 1 και 5 mV/s) είναι ότι διαγράφεται ανοδική κορυφή και στην ανοδική και στην καθοδική σάρωση μετά την αντιστροφή του κύκλου. Αυτό υποδηλώνει το σχηματισμό προϊόντων και στο εσωτερικό των βελονισμών ή σε άλλες τοπικές ανόδους.

Γενικά Σχόλια

Στα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας ή γραμμικής ανοδικής πόλωσης -είτε πρόκειται για μπρούντζο είτε για ορείχαλκο-, όταν η ποτενσιοδυναμική σάρωση ξεκινά από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του κράματος μετά από παραμονή σε συνθήκες OC, τότε στην ανοδική περιοχή παρατηρείται ο σχηματισμός και η διάλυση ενώσεων του μονοσθενούς χαλκού και του τετρασθενούς κασσιτέρου. Με βάση τις τιμές OCP του καθαρού κασσιτέρου, του καθαρού μολύβδου και ψευδαργύρου στους υπό εξέταση χλωριούχους ηλεκτρολύτες, γίνεται αντιληπτό ότι ο σχηματισμός των αδιάλυτων οξειδίων και χλωριούχων υδροξυ-οξειδίων του δισθενούς κασσιτέρου (SnO -romarchite και $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$ -abhurite αντιστοίχως), καθώς και των υδατοδιαλυτών χλωριούχων ενώσεων του ψευδαργύρου (ZnCl_2) λαμβάνει χώρα σε πολύ χαμηλότερα δυναμικά. Από τα παραπάνω γίνεται φανερό πως στο εξεταζόμενο εύρος δυναμικού δεν παρατηρούνται οι δράσεις σχηματισμού των συγκεκριμένων ενώσεων του δισθενούς κασσιτέρου.

Ο σχηματισμός και η διάλυση των ενώσεων αυτών μπορεί να καταγραφεί σε ηλεκτροχημικές καμπύλες που λαμβάνονται σε ένα εύρος δυναμικού που περιλαμβάνει και αρκετά πιο αρνητικές τιμές από το σύνηθες εύρος ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης του καθαρού και των κραμάτων του. Επίσης πειράματα εμβάπτισης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος με διάρκεια λίγων ωρών έως λίγων ημερών και ο χαρακτηρισμός των επιφανειών αυτών με φασματοσκοπικές μεθόδους η πιο ενδεδειγμένη μέθοδος για την ταυτοποίηση των αρχικών σταδίων σχηματισμού του προϊόντων διάβρωσης Sn και του Pb. Συμπληρωματικές πληροφορίες μπορούν να προκύψουν και από ηλεκτροχημικές καμπύλες καθοδικής πόλωσης (από την τρέχουσα τιμή OCP έως και το δυναμικό HER), μελετώντας τις καθοδικές κορυφές που αντιστοιχούν στην αναγωγή των προϊόντων διάβρωσης. Στην **Πειραματική Ενότητα Δ**, επιχειρείται μία τέτοια προσέγγιση.

(vi) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Προσδιορισμός τάσης εκδήλωσης βελονισμών (Pitting tests) σε ουδέτερα και οξινισμένα διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων $[\text{Cl}^-]$

Η τάση εκδήλωσης βελονισμών στα διάφορα μεταλλικά υποστρώματα και η σύγκριση της συμπεριφοράς των κραμάτων προσεγγίστηκε με την εκτέλεση ενδεδειγμένων ηλεκτροχημικών δοκιμών κυκλικής πόλωσης, που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικά μέταλλα. Οι καμπύλες που λήφθηκαν χρησιμοποιήθηκαν για τον γραφικό υπολογισμό ηλεκτροχημικών παραμέτρων όπως το δυναμικό δημιουργίας βελονισμού (E_{pit}), το δυναμικό αντιστροφής της κυκλικής σάρωσης (E_{apex}), το δυναμικό προστασίας (E_{pro}), και το ανταλασσόμενο φορτίο κατά τη δημιουργία του βελονισμού (Q_{loop}).

Στο συγκεκριμένο σετ μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε διαλύματα NaCl, πλην των τριών κραμάτων, μετρήθηκαν για λόγους σύγκρισης και δύο βιομηχανικά μέταλλα: καθαρός ηλεκτρολυτικός χαλκός (διαμορφωμένος σε φύλλο) και ομογενοποιημένος χυτός ($\alpha+\beta$)- ορείχαλκος. Οι πλήρεις καμπύλες κυκλικής πόλωσης αυτής της παραγράφου παρατίθενται στο Παράρτημα 5 (**Γραφήματα Π.5.14 - Π.5.26**). Παρακάτω παρουσιάζονται μόνο τα τμήματα εκείνα των καμπυλών που χρησιμοποιήθηκαν για γραφικούς υπολογισμούς των ηλεκτροχημικών παραμέτρων που συνοψίζονται στον Πίνακα 23.

❖ *Επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης χλωριόντων*

Στον Πίνακα 23 παρουσιάζονται οι τιμές των ηλεκτροχημικών αυτών παραμέτρων των τριών κραμάτων αναφοράς, του καθαρού χαλκού και βιομηχανικού χυτού ορείχαλκου σε διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.01 και 0.1 mol/L. Στα Γραφήματα 30(α) και 30(β) απεικονίζονται οι βρόχοι υστέρησης των τριών κραμάτων και του χαλκού σε συγκεντρώσεις 0.01 και 0.1 mol/L. Στο Γράφημα 31 δίνονται οι βρόχοι υστέρησης του βιομηχανικού ορείχαλκου στις δύο αυτές συγκεντρώσεις NaCl.

[Cl⁻]=0.01 mol/L NaCl // Ο τετραμερής ορείχαλκος (κράμα ZB) παρουσιάζει την πιο ηλεκτραρνητική τιμή δυναμικού έναρξης βελονισμού μεταξύ των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων και τη μεγαλύτερη τιμή Q_{loop} , επομένως η εκδήλωση βελονισμών ξεκινά ευκολότερα (σε λιγότερο ανοδικές συνθήκες) και είναι εντονότερη. Ο τριμερής μπρούντζος TB, υφίσταται σχηματισμό βελονισμών στην ανοδικότερη τιμή (-4 mV/SCE). Η συνολική ηλεκτροχημική απόκριση του μπρούντζου πρακτικά δεν διαφέρει σημαντικά από αυτή του χαλκού. Από θερμοδυναμικής άποψης τα κράματα ZB και LB είναι πιο ευπρόσβλητα σε χαμηλότερα δυναμικά και παρουσιάζουν παραπλήσια τιμή E_{pit} . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στα δευτερεύοντα κραματικά στοιχεία τους Zn και Pb αντίστοιχα.

Εξετάζοντας αποκλειστικά το κινητικό μέγεθος της ανταλλαγής φορτίου βελονισμού, την πιο μικρή βλάβη φαίνεται να υφίσταται ο μολυβδούχος μπρούντζος (κράμα LB) που εμφανίζει την, οριακά, μικρότερη τιμή Q_{loop} , η οποία οφείλεται στο υψηλότερο ποσοστό Pb. Κατά τα λοιπά, η α -(Cu,Sn) και η α -(Cu,Zn,Sn) φάση εμφανίζουν παραπλήσια τάση για ανάπτυξη βελονισμών με τον χαλκό, με ανεπαισθητες αρνητικές και θετικές αποκλίσεις, που πιθανά σχετίζονται με την παρουσία Sn και Zn αντίστοιχα. Ο $(\alpha+\beta)$ -βιομηχανικός ορείχαλκος, με $E_{pit} = -79$ mV/SCE και με το μεγαλύτερο εμβαδό Q_{loop} είναι συγκριτικά το πιο ευάλωτο μέταλλο σε αυτή τη συγκέντρωση [Cl⁻] και σε ουδέτερο pH.

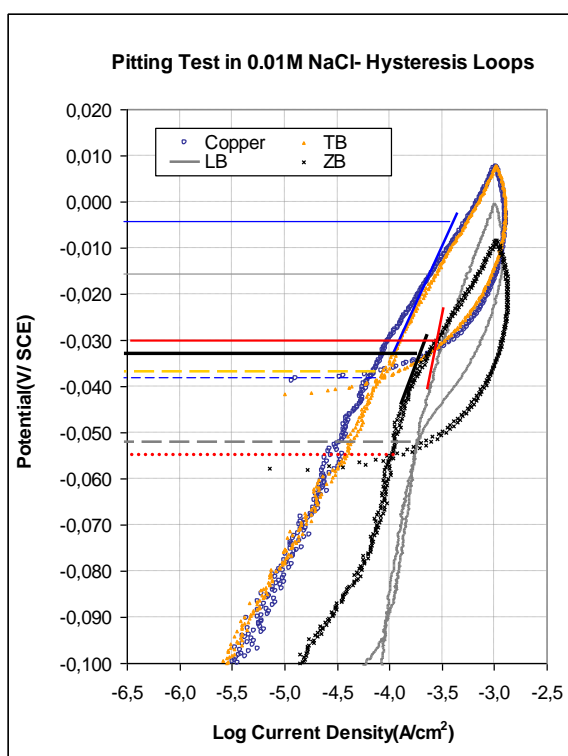
Πίνακας 23: Ηλεκτροχημικές παράμετροι για τα τρία κράματα αναφοράς, καθαρό χαλκό και έναν σύγχρονο βιομηχανικό ορείχαλκο, που προσδιορίστηκαν γραφικά από του βρόχους υστέρησης των καμπυλών κυκλικής πόλωσης σε υδατικά διαλύματα 0.01 mol/L NaCl και 0.1 mol/L NaCl (ουδέτερου pH).

0.01 mol/L NaCl / ουδέτερο pH					
	Cu	TB	LB	ZB	Βιομηχανικός Ορείχαλκος
E_{pit} (mV/SCE)	-15.0	-4.0	-30.0	-34.0	-79.0
E_{pro} (mV/SCE)	-36.0	-39.0	-53.0	-55.0	-128.0
E_{apex} (mV/SCE)	7.0	7.0	-1.0	-9.0	-48.0
Q_{loop} (10^{-6} C/cm ²)	22.8	19.5	17.3	26.1	63.5
0.1 mol/L NaCl / ουδέτερο pH					
	Cu	TB	LB	ZB	Βιομηχανικός Ορείχαλκος
E_{pit} (mV/SCE)	-71.0	-77.0	-76.0	-86.0	-176.0
E_{pro} (mV/SCE)	-78.0	-90.0	-89.0	-101.0	-204.0
E_{apex} (mV/SCE)	-63.0	-69.0	-69.0	-82.0	-117.0
Q_{loop} (10^{-6} C·cm ⁻²)	7.7	12.1	10.1	12.4	8.1

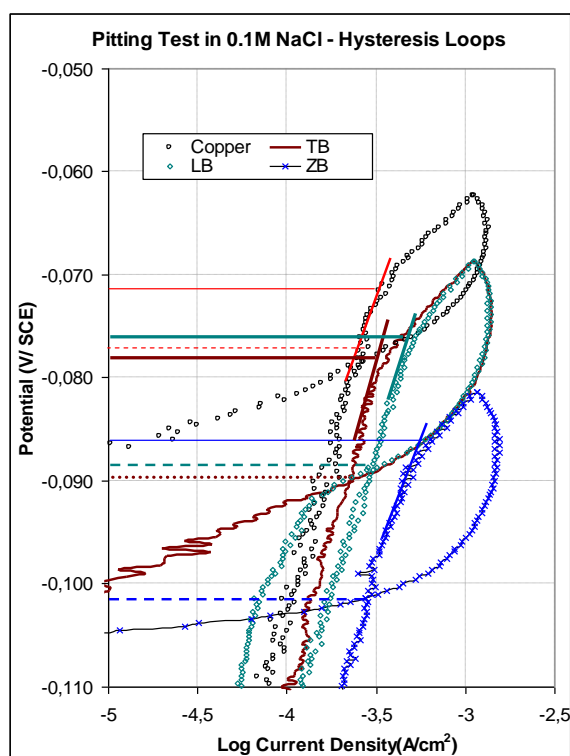
[Cl⁻]=0.1 mol/L NaCl // Σε αυτή τη συγκέντρωση χλωριόντων τα τρία κράματα αναφοράς και ο καθαρός χαλκός παρουσιάζουν παραπλήσια ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Το δυναμικό E_{pit} σχεδόν ταυτίζεται για τους δύο χυτούς μπρούντζους και τον χαλκό. Το τετραμερές κράμα ZB και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζει την πιο ηλεκτραρνητική τιμή. Οι βρόχοι υστέρησης των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων και των δυο βιομηχανικών μετάλλων έχουν πρακτικά ίδιο εμβαδό, με ελαφρώς μικρότερες τιμές Q_{loop} για τον χαλκό και τον βιομηχανικό ορείχαλκο (γεγονός που αποδίδεται κυρίως στην ομοιογενή τους σύσταση). Από τις

προηγούμενες σειρές πειραμάτων προέκυψε ότι σε αργό ρυθμό ποτενσιοδυναμικής πόλωσης λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός παθητικοποιητικού στρώματος ενώσεων Cu(I) στον χαλκό και στα τρία κράματα. Παρόλο που στους κύκλους των δοκιμών βελονισμών, η σάρωση αντιστρέφεται σε αρκετά χαμηλότερο δυναμικό από το σχηματισμό ανοδικών κορυφών και στην πράξη δεν ξεπερνάει την περιοχή Tafel, το στρώμα των ανοδικών προϊόντων θεωρείται συμπαγές και πριν τη μέγιστη κάλυψη από CuCl και αργότερα Cu₂O. Υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι η εκδήλωση βελονισμών εξαρτάται αποκλειστικά από τη διάρρηξη του στρώματος αυτού από Cl⁻ ή την ενσωμάτωσή τους σε αυτό και την επιτάχυνση της διάλυσής του.

Σε αυτό το σετ πειραμάτων δεν εξετάστηκε η επίδραση της μικροδομής στην τοπική εμφάνιση των βελονισμών μέσω χαρακτηρισμού των επιφανειών. Θεωρείται αναμενόμενο κάποιες συγκεκριμένες κρυσταλλικές φάσεις και διακριτές συστασιακές ζώνες που προκύπτουν από το μικροδιαφορισμό να προσβάλλονται περισσότερο κατά τόπους. Σε κάθε περίπτωση όμως - με βάση την ολική ηλεκτροχημική συμπεριφορά των επιφανειών των χυτών και συνεκτιμώντας την εναρμόνιση ακόμη και του βιομηχανικού ορείχαλκου (πολύ υψηλότερης περιεκτικότητας σε Zn) - η επίδραση των κραματικών στοιχείων δεν φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τάση εμφάνισης βελονισμών.

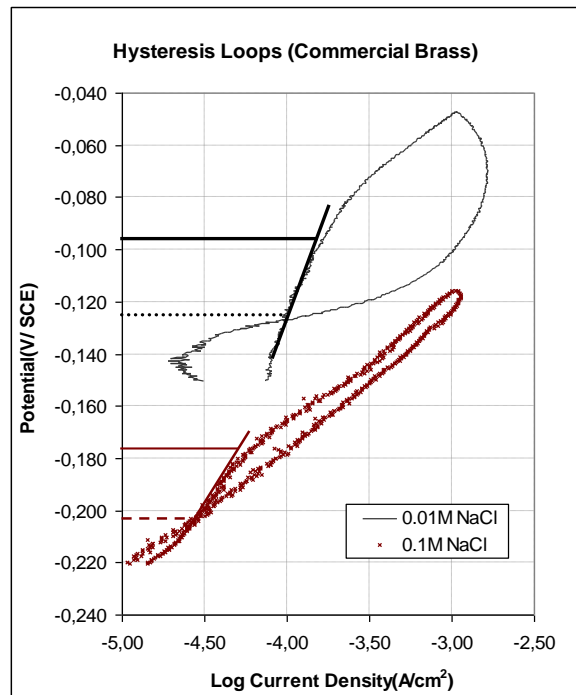


(α)



(β)

Γράφημα 30: Τμήμα των κυκλικών καμπυλών (pitting tests) που εστιάζουν στους βρόχους υστέρησης των τριών κραμάτων αναφοράς και του καθαρού Cu σε διαλύματα NaCl συγκέντρωσης (α) 0.01 mol/L και (β) 0.1 mol/L - Γραφικός προσδιορισμός ηλεκτροχημικών παραμέτρων επί αυτών σε διαγράμματα ημιλογαριθμικής μορφής.



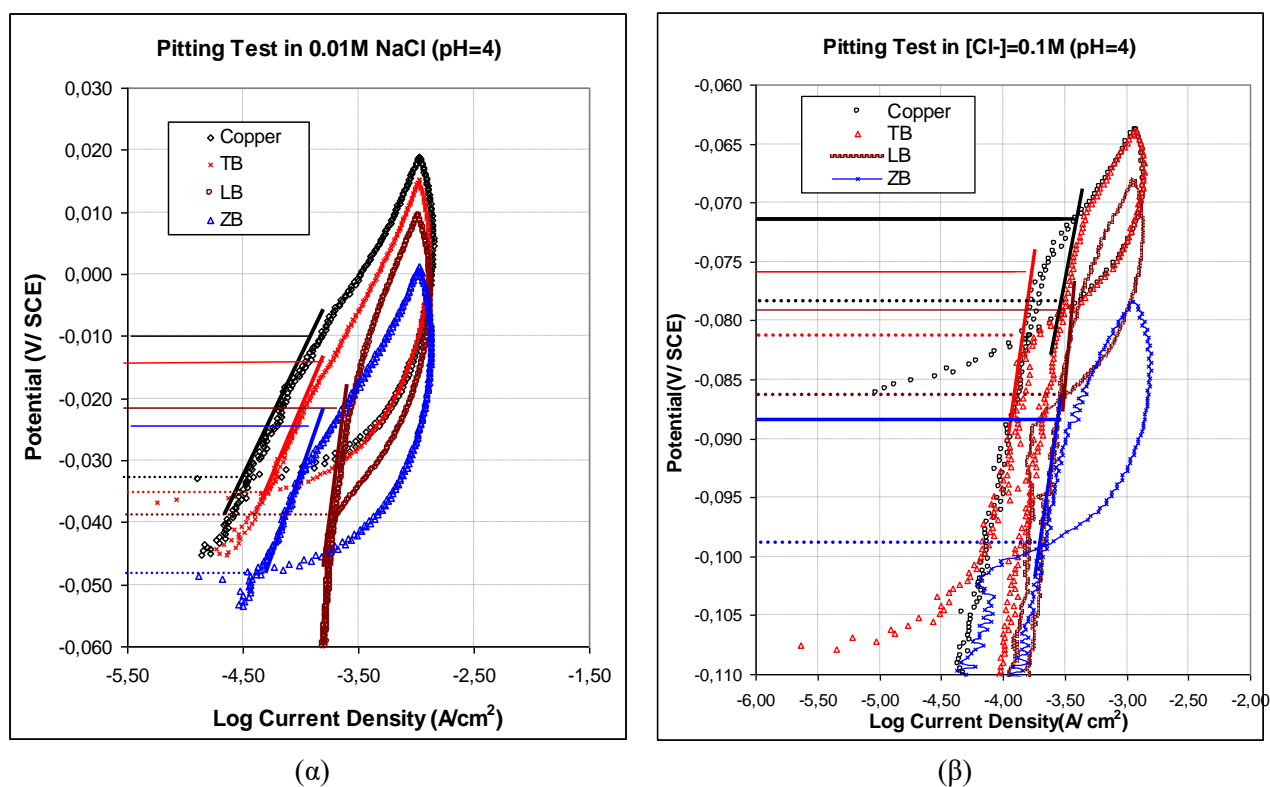
Γράφημα 31: Τμήμα των κυκλικών καμπυλών (pitting test) του βιομηχανικού ορείχαλκου σε διαλύματα NaCl συγκέντρωσης 0.01 mol/L και 0.1 mol/L - Γραφικός προσδιορισμός ηλεκτροχημικών παραμέτρων επί αυτών σε διαγράμματα ημιλογαριθμικής μορφής

Γενικά Σχόλια

- Γενικά από τα πειραματικά δεδομένα όλων των μετάλλων είναι σαφές ότι σε 10 φορές υψηλότερη συγκέντρωση $[Cl^-]$, η εκδήλωση βελονισμών μετατοπίζεται σε πολύ πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά, αλλά η έκταση του φαινομένου είναι σαφώς μικρότερη, όπως φαίνεται από τη μείωση του εμβαδού των βρόχων υστέρησης. Η πιο αξιοσημείωτη μείωση της τιμής Q_{loop} λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης χλωριόντων παρατηρήθηκε στην περίπτωση του βιομηχανικού ορείχαλκου.
- Στον τετραμερή χυτό α-ορείχαλκο και στον βιομηχανικό ορείχαλκο η τιμή του ανταλλασσόμενου φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας στο διάλυμα 0.1 mol/L είναι αντιστοίχως 2 και 8 φορές μικρότερη από αυτή του διαλύματος 0.01 mol/L. Στην περίπτωση του καθαρού χαλκού η συγκεκριμένη τιμή είναι 3 φορές μικρότερη σε 10 φορές υψηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων.
- Αντιθέτως, στα χυτά τριμερή κράματα TB και LB, η μεταβολή της παραμέτρου Q_{loop} είναι πολύ μικρότερη. Αυτό υποδεικνύει πως η προσθήκη Sn και Pb στο κράμα μειώνει την επίδραση που έχει η επίδραση της συγκέντρωσης χλωριόντων του διαλύματος στην εμφάνιση βελονισμών.
- Η ανάπτυξη βελονισμών στους ορείχαλκους είναι απαραίτητο να μελετηθεί σε βάθος, λαμβάνοντας υπόψη την επιλεκτική ανοδική διάλυση του ψευδαργύρου που εξελίσσεται παράλληλα. Θα πρέπει να αποσαφηνιστεί κατά πόσο η ραγδαία μείωση της ανάπτυξης βελονισμών σε κράματα με υψηλή περιεκτικότητα Zn, οφείλεται στην παρουσία του ψευδαργύρου ή στην έλλειψή του από τις επιφάνειες λόγω της ταυτόχρονης διάλυσής του.

❖ Επίδραση της μείωσης του pH

Οι ίδιες ηλεκτροχημικές παράμετροι αποτιμήθηκαν κατόπιν δοκιμών σε οξινισμένα διαλύματα NaCl (pH 4) συγκεντρώσεων 0.01 mol/L και 0.1 mol/L. Τα αποτελέσματα για τα τρία κράματα αναφοράς και τον καθαρό χαλκό παρουσιάζονται στα Γραφήματα 32(α) και 32(β) και στον Πίνακα. Επίσης, ειδικά στην περίπτωση του μπρούντζου TB πραγματοποιήθηκε μία επιπρόσθετη δοκιμή σε οξινισμένο διάλυμα συγκέντρωσης



Γράφημα 32: Οι παρατηρούμενοι βρόχοι υστέρησης στις καμπύλες κυκλικής πόλωσης (pitting tests) των τριών κραμάτων αναφοράς και του καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl οξινισμένα με HCl: (α) $[Cl^-]=0.01$ mol/L, pH=4 και (β) $[Cl^-]=0.1$ mol/L, pH=4 - Γραφικός προσδιορισμός του δυναμικού έναρξης βελονισμού (E_{pit}) και του δυναμικού προστασίας (E_{pro}) και υπολογισμός ανταλλασσόμενου φορτίου βελονισμού (Q_{loop}) με εμβαδομέτρηση του βρόχου.

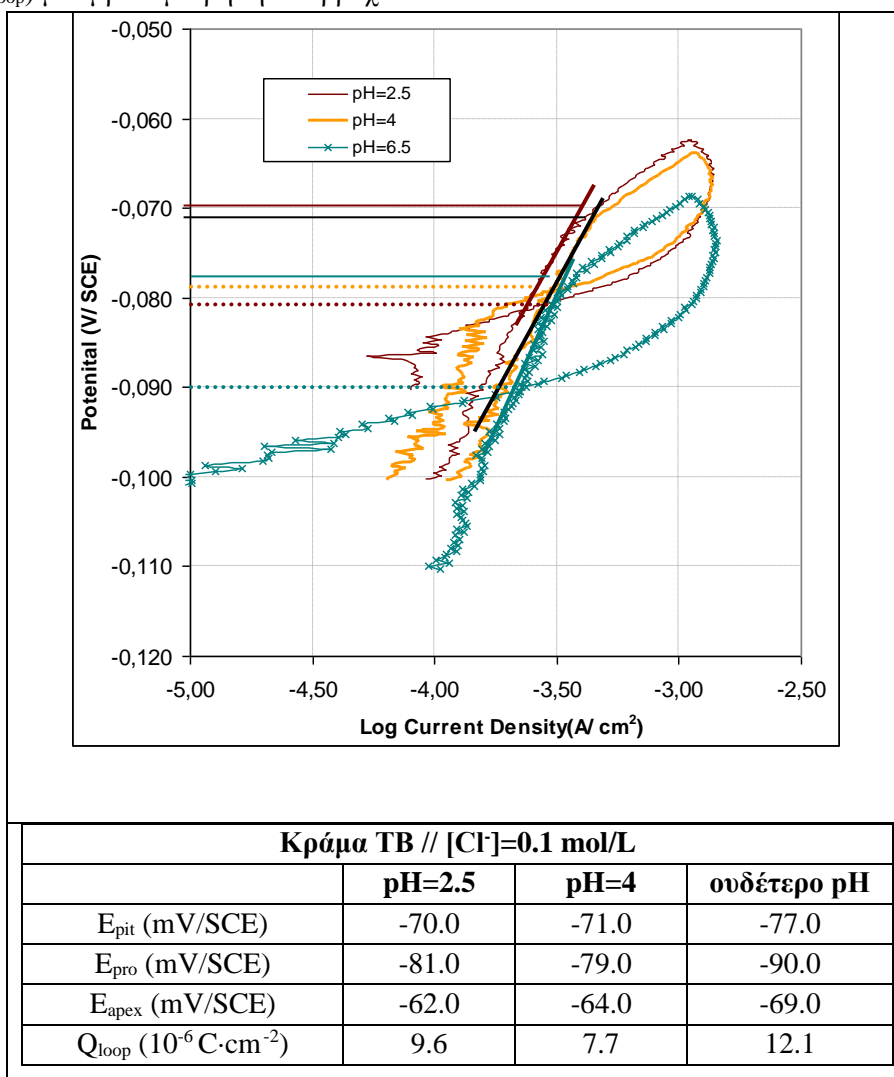
$[Cl^-]=0.01$ mol/L // Η επιφάνεια του καθαρού χαλκού και του κράματος TB παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές ηλεκτροχημικών παραμέτρων στην εκάστοτε συγκέντρωση διαλύματος, με τον καθαρό χαλκό να είναι ελαφρώς πιο ευπαθής. Η έκταση των βελονισμών είναι ελαφρώς αυξημένη, σε διάλυμα 0.01mol/L και pH 4 συγκριτικά με το ουδέτερο διάλυμα. Σε 10 φορές υψηλότερη συγκέντρωση, η μείωση του pH δεν φαίνεται να διαδραματίζει κάποιο ρόλο για τα δύο αυτά μέταλλα.

$[Cl^-]=0.1$ mol/L // Η γενική παρατήρηση στην υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων ($[Cl^-]=0.1$ mol/L) είναι πως δεν καταγράφονται αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά του κάθε μετάλλου συγκριτικά με το ουδέτερο pH. Αυτό υποδεικνύει ότι η τοπική προσβολή από χλωριόντα δεν επηρεάζεται ούτε από τη μείωση του pH. Από τη μεταξύ τους σύγκριση στον ίδιο ηλεκτρολύτη, φαίνεται πως ο ορείχαλκος ZB έχει την μεγαλύτερη τάση για εμφάνιση βελονισμών. Μαζί με τον μπρούντζο LB παρουσιάζουν μία μικρή μετατόπιση του E_{pit} σε πιο αρνητικό δυναμικό.

Πίνακας 24: Ηλεκτροχημικές παράμετροι για τα τρία κράματα αναφοράς και καθαρό χαλκό που προσδιορίστηκαν γραφικά από του βρόχους υστέρησης των καμπυλών κυκλικής πόλωσης σε οξινομένα υδατικά διαλύματα 0.01mol/L NaCl και 0.1mol/L NaCl (pH=4).

[Cl⁻]=0.01mol/L / pH=4				
	Cu	TB	LB	ZB
E _{pit} (mV/SCE)	-10.0	-14.0	-22.0	-25.0
E _{pro} (mV/SCE)	-33.0	-35.0	-41.0	-48.0
E _{apex} (mV/SCE)	18.0	14.0	9.0	0.0
Q _{loop} (10 ⁻⁶ C·cm ⁻²)	32.6	25.6	17.7	72.3
[Cl⁻]=0.1mol/L / pH=4				
	Cu	TB	LB	ZB
E _{pit} (mV/SCE)	-76.0	-71.0	-81.0	-88.0
E _{pro} (mV/SCE)	-82.0	-79.0	-87.0	-99.0
E _{apex} (mV/SCE)	-64.0	-64.0	-69.0	-79.0
Q _{loop} (10 ⁻⁶ C·cm ⁻²)	8.6	7.7	8.7	13.7

Πίνακας 25: Οι παρατηρούμενοι βρόχοι υστέρησης στις καμπύλες κυκλικής πόλωσης (pitting tests) του κράματος TB σε διάλυμα συγκέντρωσης [Cl⁻] =0.1 mol/L : (i) ουδέτερο NaCl, (ii) NaCl οξινομένο με HCl (pH=4) και (iii) NaCl οξινομένο με HCl (pH=2.5) - Γραφικός προσδιορισμός του δυναμικού έναρξης βελονισμού (E_{pit}) και του δυναμικού προστασίας (E_{pro}) και υπολογισμός ανταλλασσόμενου φορτίου βελονισμού (Q_{loop}) με εμβαδομέτρηση του βρόχου.



Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 25 η επίδραση του pH στην τάση εκδήλωσης βελονισμών στον α -μπρούντζο (κράμα TB) είναι μηδαμινή σε συγκέντρωση $[Cl^-]=0.1 \text{ mol/L}$. Η τιμή δυναμικού E_{pit} είναι παραπλήσια και στις τρεις τιμές pH που εξετάστηκαν (2.5, 4 και 6.3).

Το ανταλλασσόμενο φορτίο του βρόχου υστέρησης έχει τη μικρότερη τιμή σε pH 4, ενώ σε ουδέτερο pH ο μπρούντζος έχει τη μεγαλύτερη τιμή και κατά συνέπεια τη μεγαλύτερη τάση για ανάπτυξη βελονισμών. Ωστόσο, στην πράξη οι διακυμάνσεις αυτές είναι πολύ μικρές και δεν αξιολογούνται.

Γενικά Σχόλια

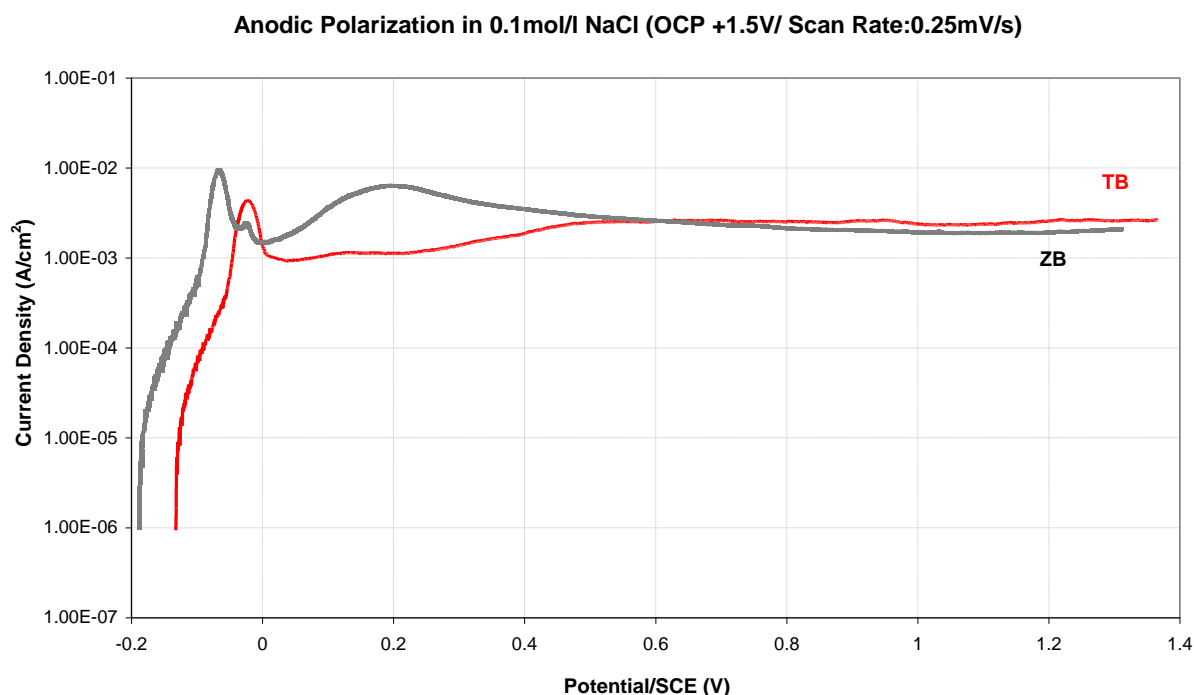
- Σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα – σε ουδέτερα και οξινισμένα χλωριούχα διαλύματα- τόσο ο καθарός χαλκός όσο και τα τρία χυτά κράματα η μεγαλύτερη τάση εμφάνισης βελονισμών καταγράφεται για χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων (0.01 mol/L). Ταυτόχρονα, σε $[Cl^-]=0.01 \text{ mol/L}$ η μείωση του pH από 6.5 σε 4 αυξάνει την τάση εκδήλωσης βελονισμών σε όλα τα μέταλλα, πλην του μολυβδούχου μπρούντζου. Πιο ευπαθής καθίσταται ο ορείχαλκος ZB και δευτερευόντως ο καθарός χαλκός, με τον μπρούντζο TB. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Οι Arjmand et al. [85] μετά τη διεξαγωγή μίας μεγάλης μήτρας ηλεκτροχημικών πειραμάτων με μακρο- και μικρο-ηλεκτρόδια καθарού χαλκού σε συστήματα NaCl και σε μεγάλο εύρος συγκέντρωσης χλωριόντων και pH, διαπίστωσαν ότι αν και ως πιο διαβρωτικά διαλύματα χαρακτηρίζονται αυτά με πολύ υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων (περί τα 5 mol/L) και τα πολύ αλκαλικά (pH ~11), εντούτοις η μεγαλύτερη τάση εμφάνισης βελονισμών παρατηρείται σε ουδέτερο pH και χαμηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων.
- Ειδικά ο μολυβδούχος μπρούντζος LB, δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις στις τιμές των ηλεκτροχημικών του παραμέτρων κατά τη μείωση του pH σε καθεμία από τις δύο συγκεντρώσεις. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη πως τα προϊόντα διάβρωσης του Pb παρεμποδίζουν την εκδήλωση βελονισμών, πιθανόν μέσω της παθητικοποίησης ή απλώς της κάλυψης της μεταλλικής επιφάνειας.
- Μία ιδιαίτερη συνθήκη διαμορφώνεται σε διάλυμα με $[Cl^-]=0.1 \text{ mol/L}$ ανεξαρτήτως pH. Το επιφανειακό φιλμ που σχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου κατά την ανοδική πόλωση ως το δυναμικό έναρξης βελονισμών E_{pit} -σε συνδυασμό με τις διεπιφανειακές δράσεις των $CuCl_2^-$ – αποτελεί τον καθοριστικό παράγοντα που διαμορφώνει το δυναμικό έναρξης των βελονισμών αλλά και την κινητική για την ανάπτυξή τους. Λόγω των πολύ παραπλήσιων παραμέτρων που καταγράφονται για τον χαλκό και τα τρία κράματα αναφοράς, οδηγούμαστε στην υπόθεση ότι πρόκειται για ενώσεις και ιόντα Cu. Ούτε η πτώση του pH, αλλά ούτε και κάποιο εκ των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων φαίνεται να επιδρά σε σημαντικό βαθμό στο ηλεκτροχημικό προφίλ. Ωστόσο, ο Zn γενικά φαίνεται να αυξάνει ελαφρώς την προδιάθεση εκδήλωσης βελονισμών.

5.4.4 Πειραματική Ενότητα Γ - Μελέτη των διαδικασιών αποκραμάτωσης χυτού α -μπρούντζου και α -ορείχαλκου σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl υπό συνθήκες αργής ανοδικής διάλυσης

(i) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl (OCP+1.5 V)

Οι καμπύλες αργής ανοδικής πόλωσης του α -μπρούντζου και α -ορείχαλκου σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl παρουσιάζονται συγκριτικά στο Γράφημα 33. Παρατηρούνται πολλές ομοιότητες ως προς τη γενική μορφή και περιλαμβάνουν μία περιοχή Tafel, μία περιοχή έντονης ανοδικής διάλυσης που καταλήγει σε έντονη ανοδική κορυφή (αντιστοιχεί σε ολικό μέγιστο J) και από τα +400 mV/SCE ένα πλατώ πυκνότητας ρεύματος ($J \sim 3-4 \text{ mA/cm}^2$) που υποδεικνύει μία αργή διαδικασία διάλυσης του στρώματος ανοδικών προϊόντων. Στην ενδιάμεση περιοχή δυναμικού στην καμπύλη του ορείχαλκου παρατηρείται ένα δεύτερο τοπικό μέγιστο (πεπλατυσμένη κορυφή) που σχετίζεται με την ολοκληρωτική κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με Cu_2O . Η συγκεκριμένη Οι ηλεκτροχημικές δράσεις έχουν περιγραφεί αναλυτικά στην §5.4.3(iii).

Αξίζει να σημειωθεί πως στην καμπύλη του ορείχαλκου ZB διακρίνεται και μία δεύτερη ασθενής ανοδική κορυφή, η οποία συμπίπτει με το δυναμικό εμφάνισης της κύριας ανοδικής κορυφής του μπρούντζου TB. Αυτή η εξαιρετικά ενδιαφέρουσα λεπτομέρεια υποδεικνύει πως περιοχές που αντιστοιχούν σε διαφορετικές βαθμίδες συγκέντρωσης της α -φάσης - εξαιτίας του μικροδιαφορισμού των χυτών - οξειδώνονται σε διακριτά δυναμικά. Φαίνεται πως οι εμπλουτισμένες σε Zn περιοχές της α (Cu, Zn, Sn)-φάσης αντιστοιχούν στην 1^η έντονη ανοδική κορυφή και οι εμπλουτισμένες σε Sn περιοχές της α (Cu, Zn, Sn)-φάσης στην 2^η μικρότερη κορυφή που εμφανίζεται σε ελαφρώς πιο θετικό δυναμικό μαζί με εκείνη που αντιστοιχεί στην α (Cu, Sn)-φάση του μπρούντζου TB. Ο πολύ αργός ρυθμός σάρωσης, η χρήση Luggin capillary και ο μεγάλος όγκος ηλεκτρολύτη συνέβαλαν στο διαχωρισμό των επιμέρους αποκρίσεων.



Γράφημα 33: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης των κραμάτων TB και ZB (OCP+ 1.5 V) που λήφθηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl υπό αργό ρυθμό σάρωσης 0.25 mV/s, μετά από παραμονή 30 min σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

(ii) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης (διεπιφανειών πάτινας και διαστρωμάτωσης) και μελέτη της επίδρασης του μικρο-διαφορισμού στα προϊόντα ανοδικής διάλυσης

Μετά το τέλος των ηλεκτροχημικών μετρήσεων ανοδικής πόλωσης, πραγματοποιήθηκε *ex situ* χαρακτηρισμός στρωμάτων διάβρωσης και μεταλλικών υποστρωμάτων με SEM-EDS στα πλαίσια της μελέτης των διεπιφανειακών δράσεων μέταλλο/πάτινα και πάτινα/ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, έγινε μορφολογική εξέταση και στοιχειακές χημικές αναλύσεις στη διαβρωμένη επιφάνεια των ηλεκτροδίων αναφοράς (πάτινα σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη) και κατόπιν στην εσωτερική πλευρά δειγμάτων αποκολλημένης πάτινας και στο μεταλλικό υπόστρωμα που ήταν σε επαφή με το στρώμα διάβρωσης.

Χαρακτηρισμός προϊόντων διάβρωσης στη διεπιφάνεια πάτινας/ηλεκτρολύτη

Στον Πίνακα 26 συνοψίζονται οι μέσες τιμές των στοιχειακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στην εξωτερική επιφάνεια των ηλεκτροχημικών πατίνων των δύο κραμάτων.

Πίνακας 26: Στοιχειακές Αναλύσεις EDS (% ατομική συγκέντρωση) από την εξωτερική πλευρά πάτινας αποκολλημένης από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου LB μετά από ανοδική πόλωση σε δ/μα 0.1 mol/L NaCl (30 min OCP πριν τη μέτρηση, 0.25 mV/s). Υπολογισμοί κανονικοποιημένων ποσοστών κραματικών στοιχείων & ατομικών λόγων.

Στοιχείο	M.O. fullframe αναλύσεων EDS				Ονομαστική Σύσταση Κραμάτων	
	TB		ZB		TB	ZB
O K	14.6		6.5			
SiK	0.4		0.3			
ClK	40.8		43.4			
SnL	0.6	1.5	0.5	0.9	4.1	1.8
CuK	43.6	98.5	48.4	97.4	95.8	84.1
ZnK	-	-	0.9	1.7	-	13.9
PbL	-	-	-	-	0.1	0.2
Μέταλλα	44.3	100.0	49.7	100.0	100	100
Σύνολο	100.0		100.0			
Sn/Cu	0.015		0.009		0.043	0.021
Pb/Cu	-		-		0.001	0.002
Pb/Sn	-		-		0.024	0.111
Zn/Cu	-		0.018		-	0.165
Cl/Cu	0.936		0.897			

- Από αντιπροσωπευτικές αναλύσεις EDS πλήρους εικόνας σε χαμηλές μεγεθύνσεις (x100), για το κράμα TB παρατηρούνται: εμπλουτισμός σε Cu συγκριτικά με την ονομαστική σύσταση του κράματος (λόγος ατόμων Sn/Cu περίπου 3 φορές μικρότερος, από 0.043 σε 0.015) και υψηλή συγκέντρωση Cl⁻, της τάξης του 41% ατομ. (32% κ.β.). Το ποσοστό οξυγόνου είναι γενικά χαμηλό, περί το 14.6% ατομ. (5.2% κ.β.). Τοπικά, εντοπίζονται περιοχές, όπου η επιλεκτική διάλυση χαλκού είναι πιο περιορισμένη (μείωση του λόγου Sn/Cu 2 φορές περίπου, από 0.043 σε 0.026) και συνεπώς με υψηλότερες συγκεντρώσεις κασσιτέρου συγκριτικά με τη μέση σύσταση των προϊόντων διάβρωσης. Η μεγαλύτερη παρουσία Sn συμβαδίζει με τριπλάσια συγκέντρωση οξυγόνου -σε σχέση με τη μέση τιμή από αναλύσεις fullframe- και με μικρότερο ποσοστό χλωρίου που κυμαίνεται στο 26% ατομ. (24% κ.β.).
- Σε ό,τι αφορά στο κράμα ZB αντιστοίχως: η εξωτερική επιφάνεια της πάτινας είναι φτωχή σε ψευδάργυρο (μείωση του λόγου Zn/Cu κατά 10 φορές, από 0.165 σε 0.018). Αυτό οφείλεται στην επιλεκτική διάλυση Zn διαμέσου του στρώματος διάβρωσης και της απομάκρυνσης στο διάλυμα όλων των υδατοδιαλυτών ενώσεών του. Αντιθέτως παρατηρείται εμπλουτισμός σε Cu (μείωση του λόγου Sn/Cu 2 φορές περίπου, από 0.021 σε 0.009). Κάνοντας μία σύγκριση με το κράμα TB, παρατηρούνται παραπλήσιες περιεκτικότητες χλωρίου στις διαβρωμένες επιφάνειες σε επαφή με το διάλυμα, αλλά αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις οξυγόνου (της τάξης του 6.5% άτομα. έναντι 14.6%).

Σημειώνεται ότι το πάχος των στρωμάτων διάβρωσης είναι σε όλες τις περιπτώσεις πάνω από τα 15μm - που αποτελεί το μέγιστο βάθος διείσδυσης της δέσμης ηλεκτρονίων της συγκεκριμένης μεθόδου- και δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι η στοιχειακές αναλύσεις επηρεάζονται από την σύσταση του υποστρώματος.

Χαρακτηρισμός προϊόντων διάβρωσης στη διεπιφάνεια πάτινας/μεταλλικού υποστρώματος

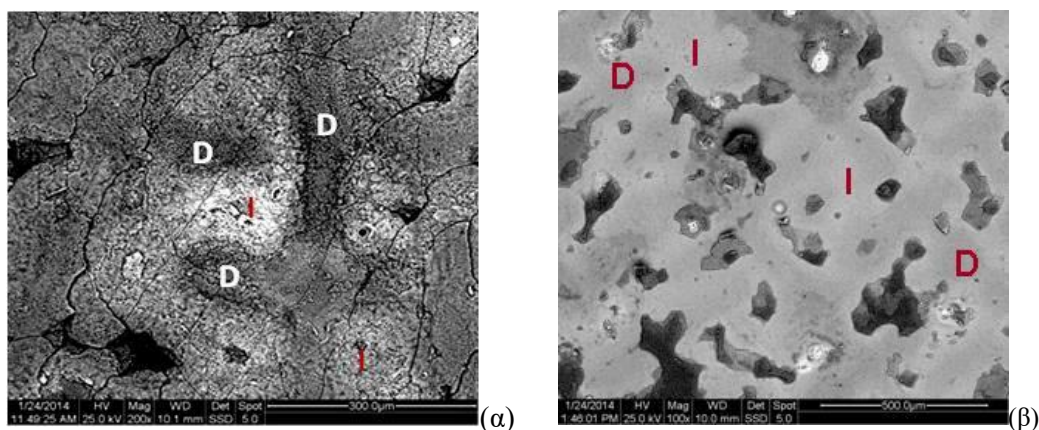
Η ανομοιομορφία της σύστασης των χυτών κραμάτων εν γένει ευνοεί την ανάπτυξη τοπικών γαλβανικών στοιχείων, με αποτέλεσμα την έναρξη των ηλεκτροχημικών κατά τόπους και όχι ομοιόμορφα σε ολόκληρη την εκτεθειμένη επιφάνεια. Αυτό συνεπάγεται ότι, αν και λαμβάνουν χώρα οι ίδιες δράσεις, εν τούτοις αυτές εκκινούν σε διαφορετικούς χρόνους και εξελίσσονται με διαφορετικό ρυθμό και φυσικά οδηγούν στο

σχηματισμό προϊόντων με ένα εύρος συστάσεων. Λόγω της εκβιασμένης ανοδικής διάλυσης, οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις είναι μικροκρυσταλλικές είτε άμορφες. Αυτό καθιστά την ταυτοποίησή τους εξαιρετικά δύσκολη με τις περισσότερες αναλυτικές τεχνικές, ενώ δεν παρέχονται πληροφορίες για τον τοπικό χαρακτήρα των δράσεων.

Ως εκ τούτου, τα αποτελέσματα των διεπιφανειακών δράσεων στα συστήματα των δύο χυτών κραμάτων TB και ZB μελετήθηκαν εκτενέστερα με τη βοήθεια συστηματικών χημικών αναλύσεων EDS σε αντιπροσωπευτικές δενδριτικές (**D**) και διαδενδριτικές (**I**) περιοχές που διακρίνονται στο προσβεβλημένο κράμα όσο και στην εσωτερική επιφάνεια της πάτινας. Μέσω κατάλληλων υπολογισμών, προέκυψαν αρκετές πληροφορίες για τη φύση των ανοδικών προϊόντων και έγινε η χαρτογράφηση των διαδικασιών μεταλλικής διάλυσης. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στο Παράρτημα 5.

- ❖ TB // Από τις απεικονίσεις των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM σε δείγματα της αποκολλημένης κρούστας, αναδεικνύεται ξεκάθαρα η επιταξιακή ανάπτυξη των προϊόντων διάβρωσης πάνω στην τυπική δενδριτική μικροδομή του χυτού κράματος. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε διακριτές περιοχές των στρωμάτων –οι οποίες αντιστοιχούν τόσο στους σχηματισμούς των δενδριτών όσο και στις διαδενδριτικές περιοχές (Εικόνα 2). Αντιπροσωπευτικά δεδομένα αυτών των αναλύσεων παρουσιάζονται στις Εικόνες Π.5.2 και Π.5.3 και τον Πίνακα Π.5.Η. Σε δείγματα αποκολλημένης πάτινας (εσωτερική επιφάνεια) ανιχνεύτηκαν χαμηλά ποσοστά χαλκού σε όλες τις περιοχές, γεγονός που πιστοποιεί εκτεταμένη αποχάλκωση (*decuprification*) στη διεπιφάνεια κράματος-στρώματος διάβρωσης. Οι διαδενδριτικές περιοχές είναι περισσότερο εμπλουτισμένες με Sn και Pb. Η αναλογία Sn/Cu είναι κατά μέσο όρο 11 φορές υψηλότερη, ενώ η αντίστοιχη Pb/Sn είναι σχεδόν 6 φορές υψηλότερη από τις αρχικές κραματικές αναλογίες. Στους δενδρίτες, ο λόγος Sn/Cu είναι 4 φορές υψηλότερος από την κραματική αναλογία.

Σε ό,τι αφορά στη φύση των προϊόντων διάβρωσης, στο δενδριτικό δίκτυο μετρήθηκε υψηλότερη ατομική συγκέντρωση χλωριόντων –κατά μέσο όρο 32%- και μικρότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Ο λόγος Cl/Cu προσδιορίστηκε 0.928 και αυτό δείχνει πως οι χλωριούχες ενώσεις είναι ενώσεις Cu. Στις διαδενδριτικές περιοχές (μεταξύ των κλάδων των δενδριτών), ο Sn ανέρχεται στο 31% επί των συνολικών μετάλλων έναντι 4.1% που ήταν η ονομαστική ατομική συγκέντρωση στο κράμα. Σε αυτές φαίνεται να συσσωρεύονται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό οξειδία και ένυδρα υδροξυ-οξειδία του κασσιτέρου.



Εικόνα 2: Κράμα TB - Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (α) της εσωτερικής επιφάνειας της αποκολλημένης πάτινας (x200) και (β) του μεταλλικού υποστρώματος απ' όπου αποκολλήθηκε η πάτινα (x100) μετά το τέλος της ανοδικής σάρωσης (OCP+ 1.5 V) στο διάλυμα 0.1 mol/L. Με τη σήμανση 'D' και 'I' υποδεικνύονται δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές, όπου πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικές χημικές στοιχειακές αναλύσεις.

Ωστόσο, ο χαλκός και σε αυτές τις περιοχές φαίνεται να προσβάλλεται κυρίως από χλωριόντα (Cl/Cu=0.922). Από σημειακές αναλύσεις σε δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές του μεταλλικού

υποστρώματος ο λόγος Sn/Cu προσδιορίστηκε 0.033 και 0.060 αντιστοίχως (έναντι 0.043 από τις αρχικές κραματικές αναλογίες). Η αναλογία Cl/Cu βρέθηκε ομοιόμορφη παντού και στο μεταλλικό υπόστρωμα με τιμή μεταξύ 0.02-0.03.

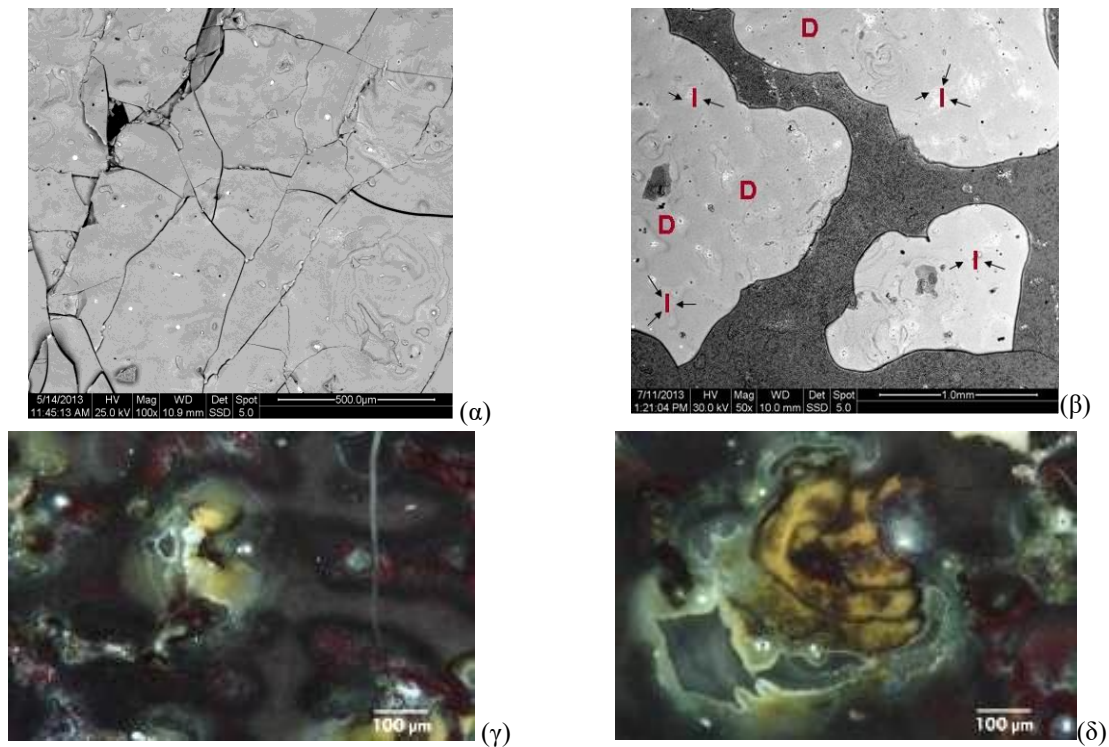
- ❖ ZB // Τα δεδομένα των αναλύσεων SEM-EDS σε δείγματα αποκολλημένης πάτινας και σε περιοχές του μεταλλικού υποστρώματος παρουσιάζονται στην Εικόνα 3, καθώς και στην Εικόνα Π.5.4 και τον Πίνακα Π.5.Θ του Παρατήματος 5.

Όλες οι γενικές και σημειακές αναλύσεις στην εσωτερική επιφάνεια της πάτινας ZB φανερώουν μία ολική διάλυση και απομάκρυνση του Zn (*dezincification*), με την ατομική περιεκτικότητα Cu να ανέρχεται στο 92.7% επί των συνολικών μετάλλων έναντι του αρχικού 84.1%. Η ομοιομορφία που αποτυπώνεται στις απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM φανερώνει ότι πρόκειται για μία μίξη οξειδίων και χλωριούχων ενώσεων Cu και Sn, χωρίς σημαντικές διακυμάνσεις στην επιφανειακή τους κατανομή. Από τις μέσες τιμές fullframe αναλύσεων προκύπτει ότι η στοιχειομετρική αναλογία Sn/Cu έχει σχεδόν τετραπλασιαστεί σε σχέση με την ονομαστική σύσταση του κράματος (0.078 έναντι του αρχικού 0.021) και πιστοποιεί τον εμπλουτισμό του εσωτερικού στρώματος σε Sn. Η αναλογία Cl/Cu υπολογίστηκε 0.965, πολύ κοντά στο 1 και στη στοιχειομετρική αναλογία του CuCl. Η τιμή O/Sn υπολογίστηκε 7.690 (κατά πολύ υψηλότερη από 2). Από τα παραπάνω επιβεβαιώνεται πως τα χλωριόντα προσβάλλουν το χαλκό προς σχηματισμό CuCl, ενώ το οξυγόνο προέρχεται κυρίως από SnO₂ και δευτερευόντως οξείδια Cu(I) και Cu(II). Η φάση του μολύβδου φαίνεται να προσβάλλεται κυρίως από Cl και όχι από O (η συγκέντρωση χλωρίου είναι σχεδόν διπλάσια). Η κατανομή των μεταλλικών στοιχείων στα προϊόντα διάβρωσης σε μία τέτοια διαβρωμένη περιοχή προσδιορίστηκε 42.2% Pb, 54.7%Cu, 3.2%Sn.

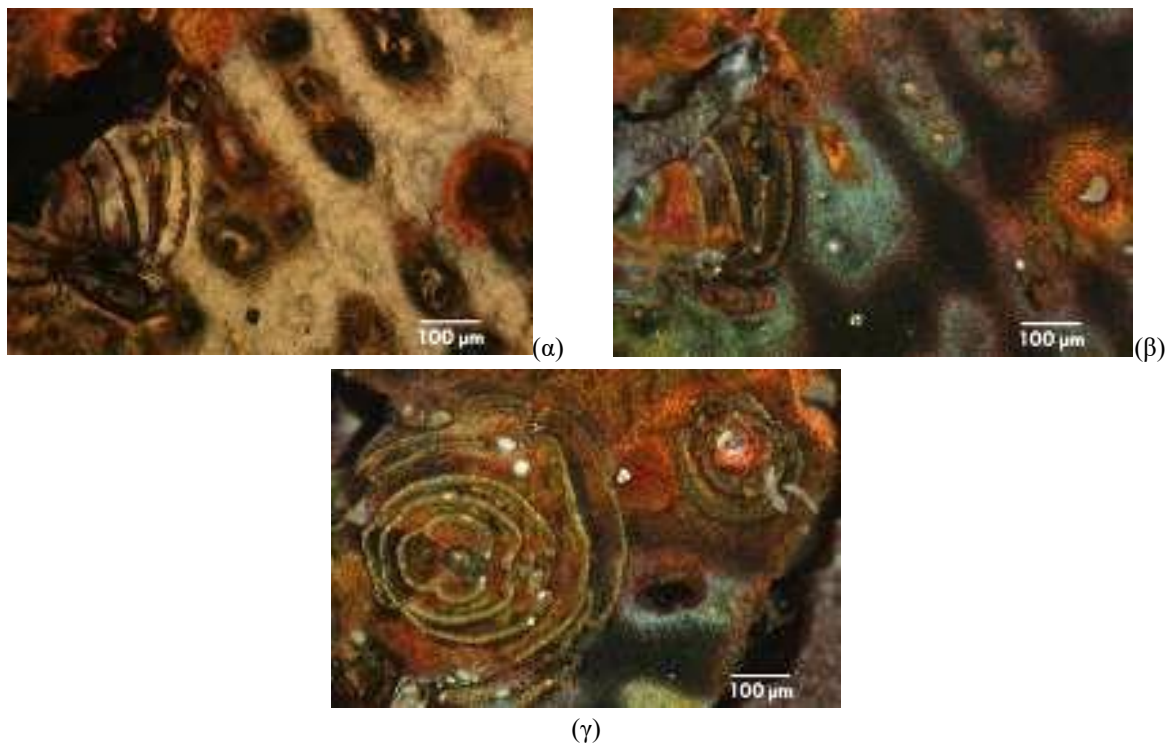
Οι τοπικές αναλύσεις σε δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές του προσβεβλημένου μετάλλου κάτω από την πάτινα πιστοποίησαν πλεόνασμα Sn σε όλες διακριτές περιοχές της δενδριτικής μορφολογίας. Στους δενδρίτες καταγράφεται η αναλογία Zn/Cu παρουσιάζει σημαντική μείωση, ενώ στις διαδενδριτικές περιοχές δεν παρατηρήθηκε απόκλιση από τις αρχικές κραματικές αναλογίες. Συνεπώς, αναδεικνύεται η ταχύτερη διάλυση ψευδαργύρου στο δενδριτικό δίκτυο. Στο εσωτερικό ενός βελονισμού η ατομική συγκέντρωση Cl μετρήθηκε 17.4%.

Από τη συμπληρωματική εξέταση δειγμάτων της αποκολλημένης πάτινας και του προσβεβλημένου κράματος με OM αποτυπώνεται η επιταξιακή ανάπτυξη των προϊόντων ανοδικής διάλυσης επί της δενδριτικής μικροδομής (Εικόνες 3 και 4) που δεν ήταν ορατή σε απεικονίσεις SEM εξαιτίας της πολύ παραπλήσιας ατομικής πυκνότητας των συστατικών των επιμέρους περιοχών. Η εναπόθεση Cu₂O έχει κορυφωθεί ταχύτερα στο δενδριτικό δίκτυο και το σκούρο μαύρο χρώμα πιστοποιεί τη σταδιακή οξείδωσή του προς CuO. Στις διαδενδριτικές περιοχές εντοπίζεται με βαθύ κόκκινο χρώμα

Οι ενώσεις που ξεκίνησαν να αναπτύσσονται μέσα στο εσωτερικό διακενώσεων και βελονισμών είναι κυρίως ναντοκίτης (CuCl). Μετά το τέλος της ανοδικής διάλυσης οι βελονισμοί έχουν βαθύνει και διευρυνθεί με αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτές να παραμένουν συσσωρευμένες τοπικά. Στις Εικόνες 3(γ) και (δ) διακρίνονται με κίτρινο χρώμα και πιθανόν να υφίστανται προσμίξεις ένυδρων οξειδίων SnO₂ ή υδροξυ-οξειδίων Sn(IV) (λευκό χρώμα). Η μορφολογία και επέκταση ενός τέτοιου βελονισμού – προσβολή με μορφή ομόκεντρων κύκλων- στο μέταλλο φαίνεται πολύ καθαρά στην Εικόνα 4(γ). Στο φωτεινό πεδίο (Εικόνα 4(α)), ο δενδρίτης διακρίνεται με μεταλλική απόχρωση, ενώ στις διαδενδριτικές περιοχές με πορτοκαλί χρώμα φαίνεται ένα λεπτό φιλμ κυπρίτη με καλή πρόσφυση. Οι σκούρες περιοχές αντιστοιχούν στην προσβεβλημένη φάση του μολύβδου και στους βελονισμούς. Με τη χρήση πολωτικού φίλτρου, στην ίδια περιοχή διακρίνεται με διαφορετικά χρώματα τα πολύ λεπτά φιλμ διαφόρων προϊόντων διάβρωσης που έχουν απομείνει με τη μορφή πούδρας μετά την αποκόλληση της πάτινας. Στην επιφάνεια του δενδρίτη υπάρχουν ίχνη CuO μαύρου χρώματος - πιο σκούρο στο κέντρο του δενδρίτη και καφέ προς τα όριά του -, ενώ σε σημεία των διαδενδριτικών περιοχών πάνω από Cu₂O και πολύ κοντά σημεία βελονισμών με CuCl, διακρίνεται πούδρα ενώσεων Cu₂(OH)₃Cl πράσινου χρώματος. Εκτιμάται πως οι εν λόγω ενώσεις σχηματίστηκαν από την έκθεση του CuCl σε ατμοσφαιρικό οξυγόνο μετά την λήξη του πειράματος και την αφαίρεση της πάτινας.



Εικόνα 3: Κράμα ZB - Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (α) της εσωτερικής επιφάνειας της αποκολλημένης πάτινας (x100), (β) του μεταλλικού υποστρώματος απ' όπου αποκολλήθηκε η πάτινα (x50) και (γ), (δ) φωτογραφίες OM (x100, με χρήση πολωτικού φίλτρου) της εσωτερικής επιφάνειας της αποκολλημένης πάτινας μετά το τέλος της ανοδικής σάρωσης (OCP+ 1.5 V) στο διάλυμα 0.1 mol/L. Με τη σήμανση 'D' και 'I' υποδεικνύονται δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές, όπου πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικές χημικές στοιχειακές αναλύσεις.



Εικόνα 4: Κράμα ZB - Φωτογραφίες OM (x100) της προσβεβλημένης δενδριτικής μικροδομής στην επιφάνεια του κράματος σε φωτεινό πεδίο (α) και με τη χρήση πολωτικού φίλτρου (β), (γ) που αποκαλύφθηκαν μετά την αποκόλληση της πάτινας και είναι ενδεικτικές του κατά τόπους διαφορετικού ρυθμού εξέλιξης των διεπιφανειακών ηλεκτροχημικών δράσεων και της εκδήλωσης βελονισμών

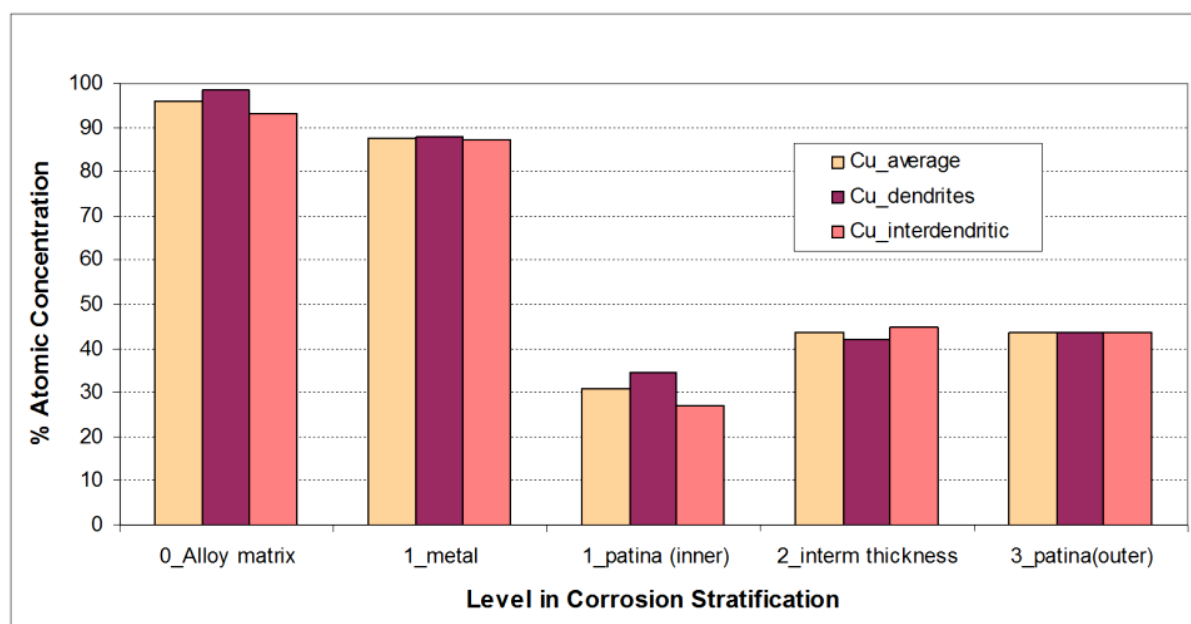
Η συνολική αποτύπωση των διαδικασιών αποκραμάτωσης και της τοπογραφίας της διάβρωσης στα δύο χυτά αρχαιομεταλλουργικά κράματα επιχειρείται στην παράγραφο που ακολουθεί, με τη βοήθεια κατάλληλων υπολογισμών και στατιστικής επεξεργασίας των στοιχειακών αναλύσεων EDS σε διάφορα επίπεδα των στρωμάτων ανοδικής διάλυσης και διακριτών περιοχών ανά επίπεδο.

(iii) Οι διαδικασίες αποκραμάτωσης στον α-μπρούντζο και α-ορείχαλκο

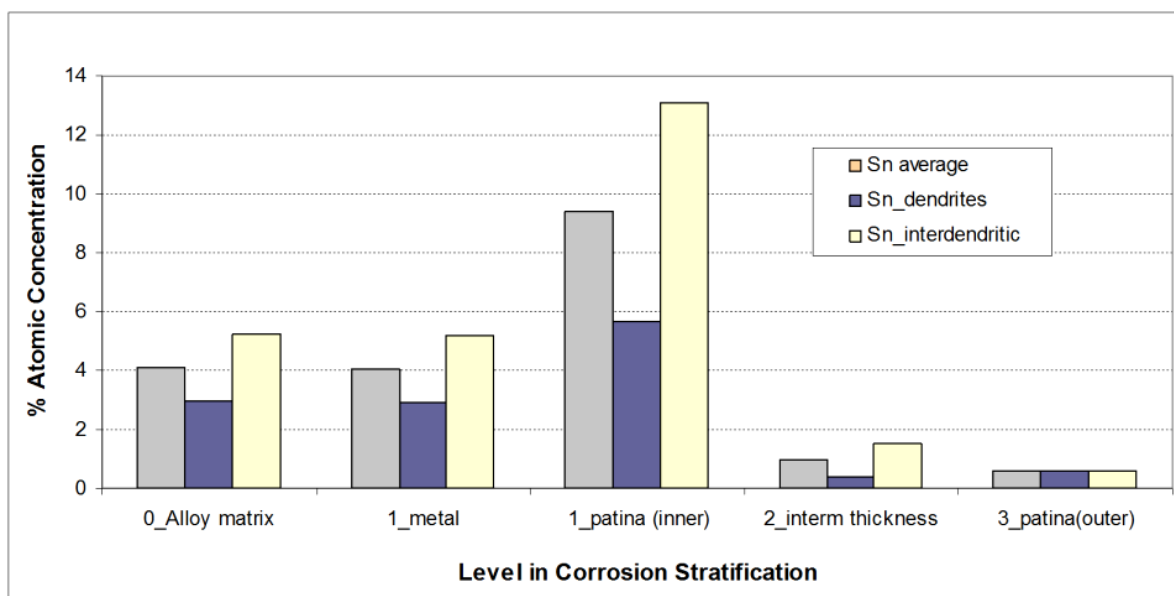
Κράμα TB (χυτός α-μπρούντζος)

Το προφίλ της κατανομής των κραματικών στοιχείων, κατά την εξέταση από το μεταλλικό υπόστρωμα του μπρούντζου TB προς τη διεπιφάνεια πάτινας/ηλεκτρολύτη, υποδεικνύει την επιλεκτική διάλυση του Cu (αποχάλκωση - decuprification), η οποία αγγίζει ένα ελάχιστο στην εσωτερική επιφάνεια πάτινας. Αυτή η τάση εν μέρει αντιστρέφεται οδεύοντας προς την εξωτερική επιφάνεια της πάτινας (Γράφημα 34). Σε υψηλά ανοδικά δυναμικά, αποκαθίσταται μία σταθερή κατάσταση όπου τα ανοδικά προϊόντα εναποτίθενται και διαλύονται με σταθερό ρυθμό. Ταυτόχρονα, ο ηλεκτρολύτης εμπλουτίζεται με διαλυμένα χημικά είδη (κυρίως σύμπλοκα CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} κ.ά.) και η αύξηση του pH στη διεπιφάνεια πάτινας/ηλεκτρολύτη επιτρέπει την μερική επανεναπόθεση άμορφων και νανο-κρυσταλλικών προϊόντων Cu. Σε αυτές τις συνθήκες διατηρείται ένα παχύ και συμπαγές στρώμα πάνω στην επιφάνεια του α-μπρούντζου. Ειδικότερα, η εσωτερική επιφάνεια της πάτινας χαρακτηρίζεται από έντονο εμπλουτισμό σε Sn.

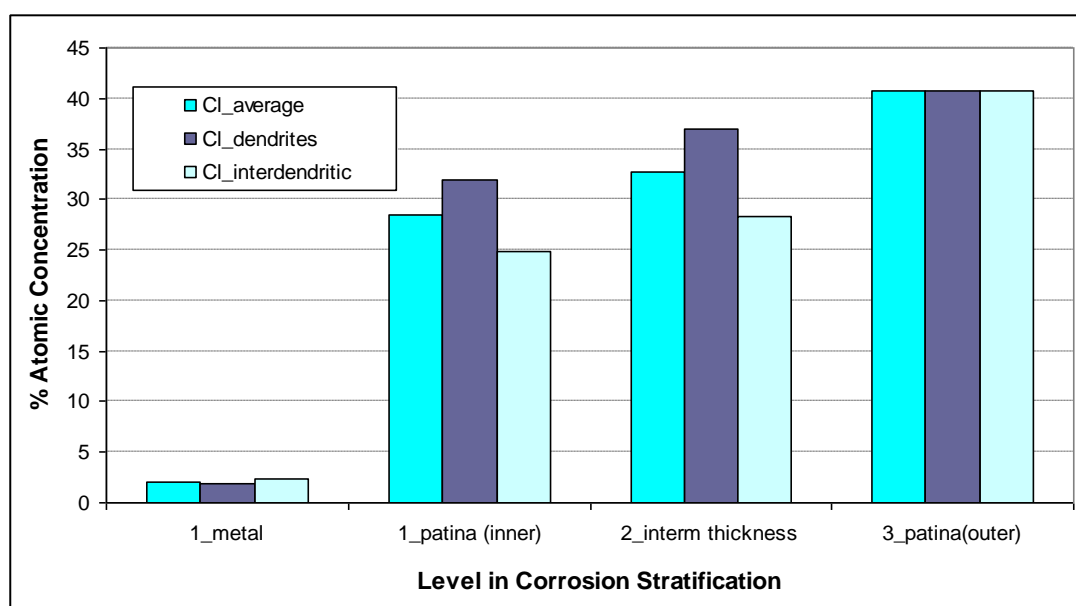
Τα εξωτερικά στρώματα – με έλλειμα Sn – αποτελούνται από ένα μίγμα μερικώς διαλυμένων στρωμάτων Cu (που είχαν σχηματιστεί στα αρχικά στάδια της ανοδικής πόλωσης) και ενώσεων Cu που έχουν επανεναποτεθεί από το διάλυμα. Επιπλέον, η συσχέτιση της κατανομής Cu και Sn με διαφορετικές περιοχές της δενδριτικής μικροδομής δίνει επιπρόσθετες πληροφορίες για την τοπογραφία των διαδικασιών αποκραμάτωσης. Στο μεταλλικό υπόστρωμα (σε επαφή με την πάτινα), ο χαλκός στις δενδριτικές περιοχές υφίσταται επιλεκτική οξειδωση. Ως εκ τούτου, τα προϊόντα διάβρωσης που αναπτύσσονται στο δενδριτικό δίκτυο είναι εμπλουτισμένα σε Cu, ενώ οι διαδενδριτικές περιοχές είναι εμπλουτισμένες σε Sn, όπως φαίνεται από τα Γραφήματα 34 και 35. Στην εσωτερική πλευρά της πάτινας, η ατομική συγκέντρωση Sn προσεγγίζει το 13%.



Γράφημα 34: Προφίλ κατανομής Cu (% ατομική συγκέντρωση) στα διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας διάβρωσης σε δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές, μετά την ανοδική πόλωση του κράματος TB σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl— Στατιστική επεξεργασία δεδομένων από χημικές αναλύσεις EDS (αναλύσεις fullframe και σημειακές).



Γράφημα 35: Προφίλ κατανομής Sn (% ατομική συγκέντρωση) στα διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας διάβρωσης σε δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές, μετά την ανοδική πόλωση του κράματος TB σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl— Στατιστική επεξεργασία δεδομένων από χημικές αναλύσεις EDS (αναλύσεις fullframe και σημειακές).



Γράφημα 36: Προφίλ κατανομής Cl (% ατομική συγκέντρωση) στα διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας διάβρωσης σε δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές, μετά την ανοδική πόλωση του κράματος TB σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl— Στατιστική επεξεργασία δεδομένων από χημικές αναλύσεις EDS (αναλύσεις fullframe και σημειακές).

Η κατανομή χλωριόντων στα διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας προϊόντων ανοδικής διάλυσης απεικονίζεται στο Γράφημα 36, ενώ στον Πίνακα 27 αποτυπώνεται η σχετική κατανομή Cl και O, ως ποσοστά επί του συνόλου των διαβρωτικών στοιχείων. Σε ενδιάμεσο πάχος των στρωμάτων ανοδικής διάλυσης, η αποχάλκωση εξελίσσεται ταχύτερα στα προϊόντα του δενδριτικού δικτύου. Στην εξωτερική επιφάνεια της πάτινας η κατανομή Cu και Sn εξισορροπείται. Αναφορικά με την ατομική συγκέντρωση Cl⁻, αυτή μετρήθηκε 41% στην εξωτερική και 27% στην εσωτερική επιφάνεια της πάτινας. Στη διεπιφάνεια με το διάλυμα μετρήθηκαν επίσης χαμηλά επίπεδα χημικών ειδών οξυγόνου (14.5% άτομα κατ' απόλυτη τιμή και 26.3 % επί του αθροίσματος διαβρωτικών στοιχείων).

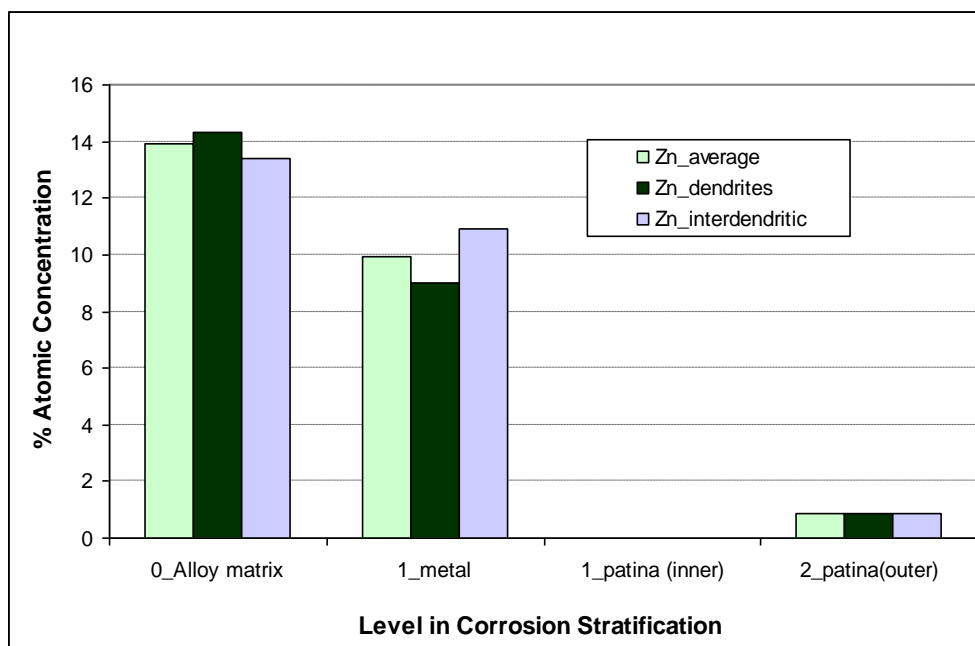
Εστιάζοντας στο κατώτερο επίπεδο της πάτινας, διαπιστώνεται ότι το εμπλουτισμένο σε Cu δενδριτικό δίκτυο χαρακτηρίζεται από λόγο Cl/O ίσο με 1.33, ενώ η τιμή στις διαδενδριτικές περιοχές είναι ίση με 0.75. Ειδικότερα, οι σημειακές χημικές αναλύσεις EDS επιβεβαιώνουν ότι οι πλούσιες σε Sn διαδενδριτικές περιοχές περιέχουν τρεις φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση O και σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα Cl (26% άτομα κατ' απόλυτη τιμή και 57.1% επί του αθροίσματος διαβρωτικών στοιχείων) συγκριτικά με τη μέση ατομική συγκέντρωση που μετρήθηκε σε αναλύσεις μεγάλων περιοχών (απεικονίσεις fullframe σε μικρές μεγεθύνσεις).

Πίνακας 27: Κανονικοποιημένες % ατομικές στοιχειακές κατανομές οξυγόνου και χλωρίου (που αντιστοιχούν σε ιοντικά είδη O^{2-} και Cl^{-}) που ανιχνεύτηκαν με αναλύσεις EDS στις ηλεκτροχημικές πάτινες των κραμάτων TB και ZB μετά από ανοδική πόλωση σε διάλυμα 0.1 mol/ LNaCl. Μέσες τιμές που υπολογίστηκαν από ενδεικτικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην εσωτερική επιφάνεια (σε επαφή με το κράμα) και στην εξωτερική επιφάνεια της πάτινας (διεπιφάνεια με τον ηλεκτρολύτη).

Στοιχείο	TB			ZB	
	Διεπιφάνεια με Κράμα		Διεπιφάνεια με Ηλεκτρολύτη	Διεπιφάνεια με Κράμα	Διεπιφάνεια με Ηλεκτρολύτη
	Δίκτυο Δενδριτών	Διαδενδριτικές Περιοχές			
O	43.0	57.1	26.3	38.6	13.1
Cl	57.0	42.9	73.7	61.4	86.9
Cl/O	1.33	0.75	2.80	1.59	6.64

Κράμα ZB (χυτός α-ορείχαλκος)

Το πρώτο στάδιο αποκραμάτωσης του ορείχαλκου ZB περιλαμβάνει την ταχεία επιλεκτική διάλυση Zn (αποψευδαργύρωση - dezincification) με κατεύθυνση τη διεπιφάνεια πάτινας/ηλεκτρολύτη. Το προσβεβλημένο κράμα στην εσωτερική διεπιφάνεια έχει υποστεί σημαντική διάλυση ψευδαργύρου, με το φαινόμενο να είναι εντονότερο στο δενδριτικό δίκτυο. Στην εσωτερική επιφάνεια της πάτινας, ο Zn έχει απομακρυνθεί πλήρως, ενώ στην εξωτερική επιφάνεια (διεπιφάνεια με τον ηλεκτρολύτη) μόνο ένα πολύ χαμηλό ποσοστό Zn έχει παραμείνει αδιάλυτο (Γράφημα 37).

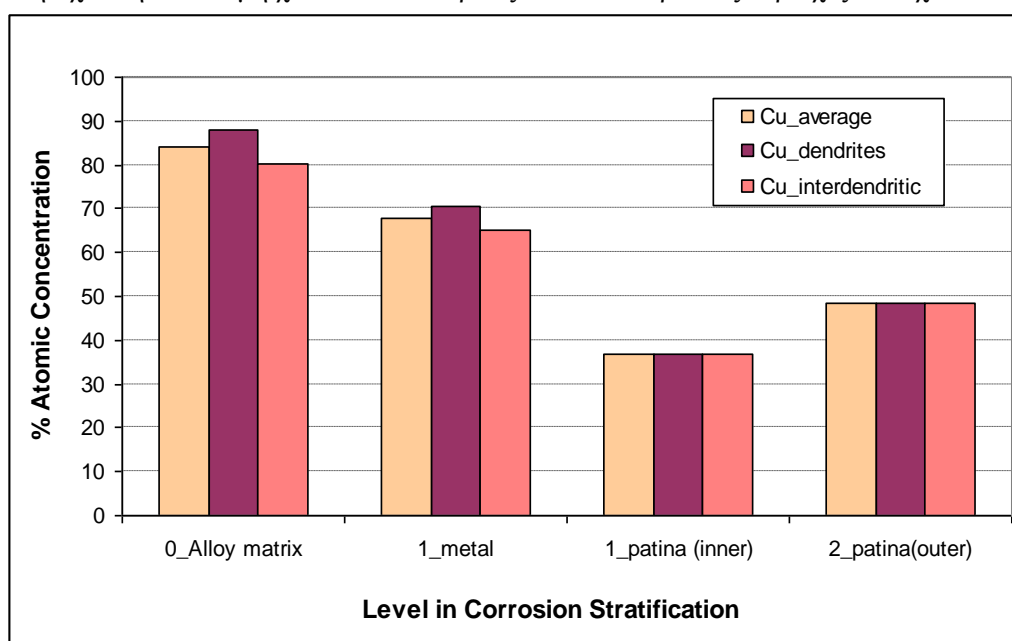


Γράφημα 37: Προφίλ κατανομής Zn (% ατομική συγκέντρωση) στα διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας διάβρωσης σε δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές, μετά την ανοδική πόλωση του κράματος ZB σε

διάλυμα 0.1 mol/L NaCl — Στατιστική επεξεργασία δεδομένων από χημικές αναλύσεις EDS (αναλύσεις fullframe και σημειακές).

Η γενική τάση αποψευδαργύρωσης και συνακόλουθης ταυτόχρονης αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης σε υψηλότερα δυναμικά είναι απόλυτα σύμφωνη με τα ευρήματα των Abd El-Rehim et al. για την ανοδική διάλυση βιομηχανικών ορείχαλκων [27].

Ταυτόχρονα, σε πιο αργό ρυθμό, λαμβάνει χώρα και διάλυση Cu. Το γενικό προφίλ της αποχάλκωσης στη διαστρωμάτωση των προϊόντων (Γράφημα 38) φανερώνει μία σταδιακή μείωση της περιεκτικότητας Cu οδεύοντας από την κύρια μάζα του κράματος έως το εσωτερικό στρώμα, η οποία ακολουθείται με μία ελαφρά αύξηση στην εξωτερική επιφάνεια της πάτινας, λόγω της μείωσης του ρυθμού διάλυσης του στρώματος από την επανεναπόθεση διαλυμένων συμπλόκων σε υψηλά ανοδικά δυναμικά. Στο κράμα κάτω από την πάτινα εξακολουθεί η σχετική κατανομή χαλκού σε δενδρίτες και διαδενδριτικές περιοχές δεν έχει διαταραχθεί.



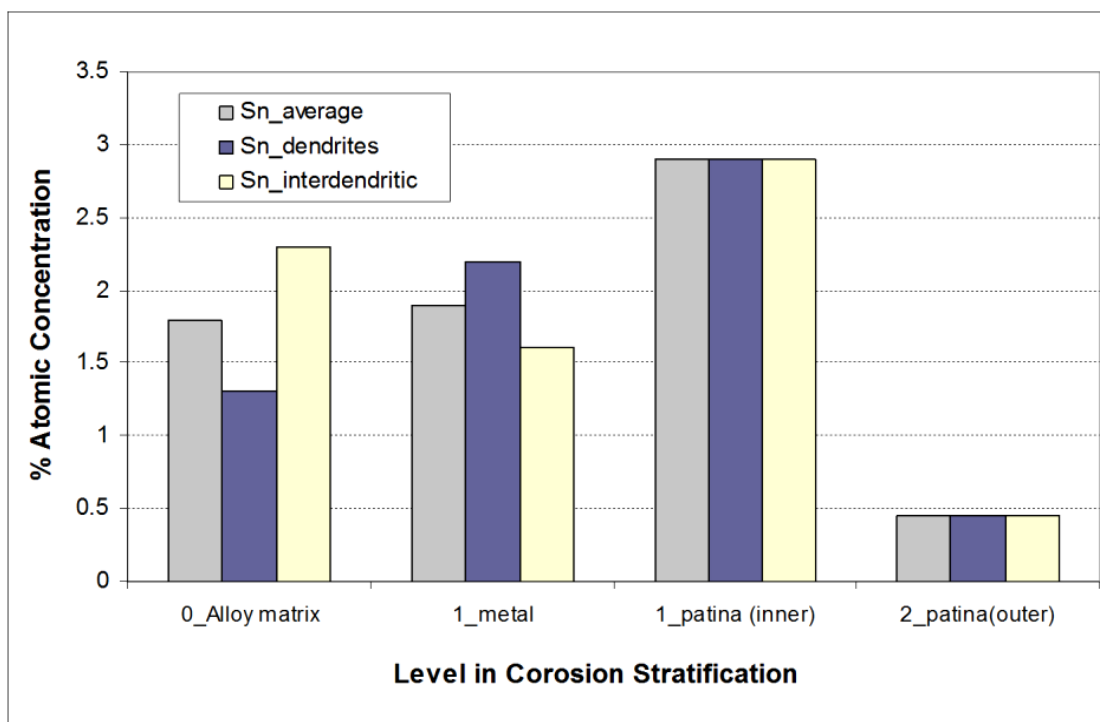
Γράφημα 38: Προφίλ κατανομής Cu (% ατομική συγκέντρωση) στα διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας διάβρωσης σε δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές, μετά την ανοδική πόλωση του κράματος ZB σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl — Στατιστική επεξεργασία δεδομένων από χημικές αναλύσεις EDS (αναλύσεις fullframe και σημειακές).

Η κατανομή του κασσιτέρου (Γράφημα 39), εκτός από τον αναμενόμενο εμπλουτισμό του εσωτερικού στρώματος σε Sn αναδεικνύει κάποια πολύ ενδιαφέροντα στοιχεία για το προσβεβλημένο μέταλλο. Ανιχνεύεται αύξηση της συγκέντρωσης Sn στους δενδρίτες και μείωση στις διαδενδριτικές περιοχές, σε πλήρη αντίθεση με την αρχική σύσταση των περιοχών αυτών του χυτού. Αυτό υποδηλώνει ένα σημαντικό ποσοστό απώλειας Sn από τις διαδενδριτικές περιοχές, που θα μπορούσε να συνδέεται με αντιστροφή πολικότητας στα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, από κάποιο σημείο της ανοδικής διάλυσης και μετά (μετατροπή των διαδενδριτικών περιοχών σε τοπικές ανόδους). Ως κρίσιμη παράμετρος για αυτή τη μεταβολή θα μπορούσε να θεωρηθεί ο εμπλουτισμός των περιοχών αυτών σε Zn, καθώς η αποψευδαργύρωση έχει πιο αργό ρυθμό σε σχέση με τη ραγδαία διάλυση Zn από τους δενδρίτες.

Συνολικά, η ηλεκτροχημική πάτινα παρουσιάζει ομοιόμορφη κατανομή Cu και Sn – γεγονός που φανερώνει το πολύ μεγάλο ποσοστό διάλυσης στοιχείων από το αρχικό στρώμα που είχε σχηματιστεί επιταξιακά στην επιφάνεια του χυτού και την ομοιόμορφη εξέλιξη της διάλυσης σε πολύ υψηλά δυναμικά.

Τα σχετικά ποσοστά χημικών ειδών οξυγόνου και χλωριόντων στις δύο πλευρές της ηλεκτροχημικής πάτινας δίνονται στον Πίνακα 27. Στη διεπιφάνεια με το διάλυμα το 86.9% των ατόμων των διαβρωτικών στοιχείων είναι χλωριόντα, ενώ τα χημικά είδη O αντιπροσωπεύουν το 13.1%. Στην εσωτερική επιφάνεια το ποσοστό οξυγόνου διπλασιάζεται. Αν και οι απόλυτες ατομικές συγκεντρώσεις χλωριόντων που ανιχνεύθηκαν στην

εξωτερική επιφάνεια των ηλεκτροχημικών πατίνων του μπρούντζου και του ορείχαλκου ήταν περίπου ίσες (40.8% για το TB έναντι 43.4% για το ZB), η αναλογία ατόμων Cl/O που παρατηρείται στο ZB (6.64) είναι σχεδόν 2.5 φορές υψηλότερη σε σχέση με το κράμα TB.



Γράφημα 39: Προφίλ κατανομής Sn (% ατομική συγκέντρωση) στα διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας διάβρωσης σε δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές, μετά την ανοδική πόλωση του κράματος ZB σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl — Στατιστική επεξεργασία δεδομένων από χημικές αναλύσεις EDS (αναλύσεις fullframe και σημειακές).

5.4.5 Πειραματική Ενότητα Δ - Μελέτη των προϊόντων διάβρωσης χυτού α-μπρούντζου σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες/ - Η επίδραση της περιεκτικότητας Sn, του μακρο- και μικρο- διαφορισμού και της σύστασης του διαβρωτικού μέσου

(i) Χαρακτηρισμός στρωμάτων διάβρωσης μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl σε συνθήκες OC - Κράμα TB, καθαρός Cu & Sn

Οι διαβρωμένες επιφάνειες δοκιμίων καθαρού χαλκού, κασσιτέρου αλλά και του κράματος αναφοράς TB, μετά την παραμονή τους σε συνθήκες εμβάπτισης σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl -που κυμαινόταν μεταξύ λίγων λεπτών και λίγων ημερών- σε φασματοσκοπικές αναλύσεις με XRD και Raman προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για τη φύση των προϊόντων διάβρωσης Cu και Sn που σχηματίζονται κατά τα πρώτα στάδια της ηλεκτροχημικής προσβολής. Διαβρωμένες επιφάνειες ηλεκτροδίων κράματος TB και καθαρού χαλκού, μετά την εμβάπτιση στις ίδιες συνθήκες υποβλήθηκαν σε ποτενσιοδυναμικές ηλεκτροχημικές δοκιμές για να καταγραφούν οι καθοδικές δράσεις και το αναγωγικό προφίλ των επιφανειών.

Χαρακτηρισμός Προϊόντων Διάβρωσης με Ενόργανες Μεθόδους Ανάλυσης μετά από πειράματα εμβάπτισης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (OCP)

Αρχικά επιχειρήθηκε η ταυτοποίηση των ενώσεων χαλκού και κασσιτέρου που σχηματίζονται κατά τον μεγαλύτερο χρόνο εμβάπτισης στο διάλυμα 0.6 mol/L (~ 3.5% w/v) NaCl. Σε όλα τα δείγματα τα προϊόντα

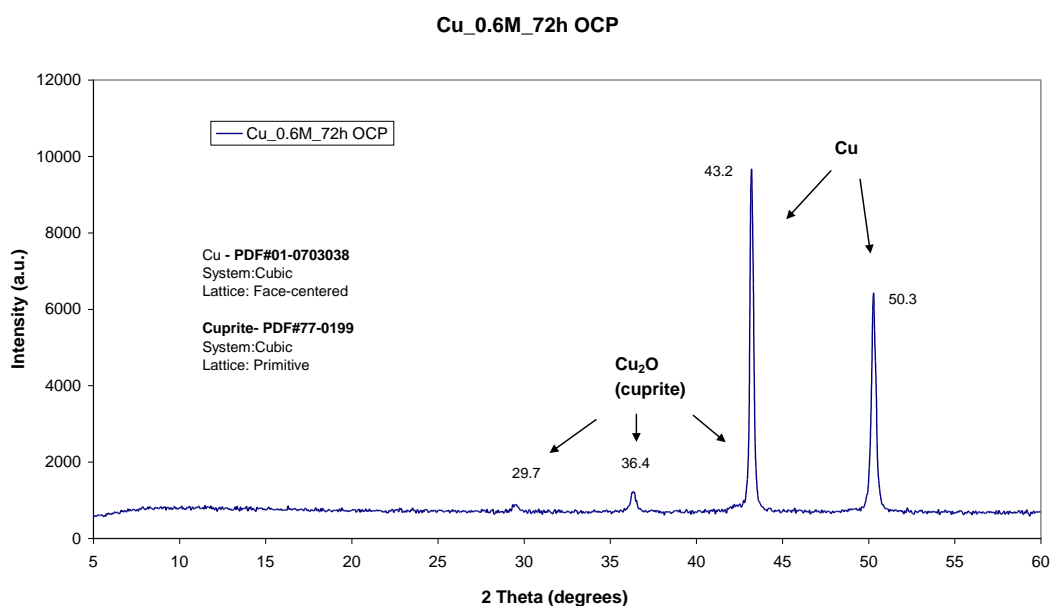
διάβρωσης είναι λεπτά ολιγομοριακά στρώματα με καλή πρόσφυση στη μεταλλική επιφάνεια. Επιλέχθηκαν οι επιφάνειες

Με βάση τα διαγράμματα Pourbaix για διάλυμα NaCl αλατότητας 3.5% w/v, σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, τα αναμενόμενα προϊόντα διάβρωσης είναι:

- για το χαλκό Cu_2O [78, 86],
- για τον κασσίτερο $\text{Sn}(\text{OH})_2$ στα πρώτα στάδια της εμβάπτισης (ηλεκτρολύτης χωρίς διαλυμένα Sn) [78] και SnO με συγκεντρώσεις διαλυμένων μετάλλων $[\text{Cu}^+] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{Sn}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ [87]
- για τον μπρούντζο Cu_2O και SnO_2 [81]

Τα φάσματα XRD έχουν ληφθεί από το κέντρο της επιφάνειας των δοκιμίων. Στα γραφήματα 40-42 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ταυτοποίησης των κρυσταλλικών ενώσεων στις επιφάνειες του χαλκού, του κασσιτέρου και του μπρούντζου.

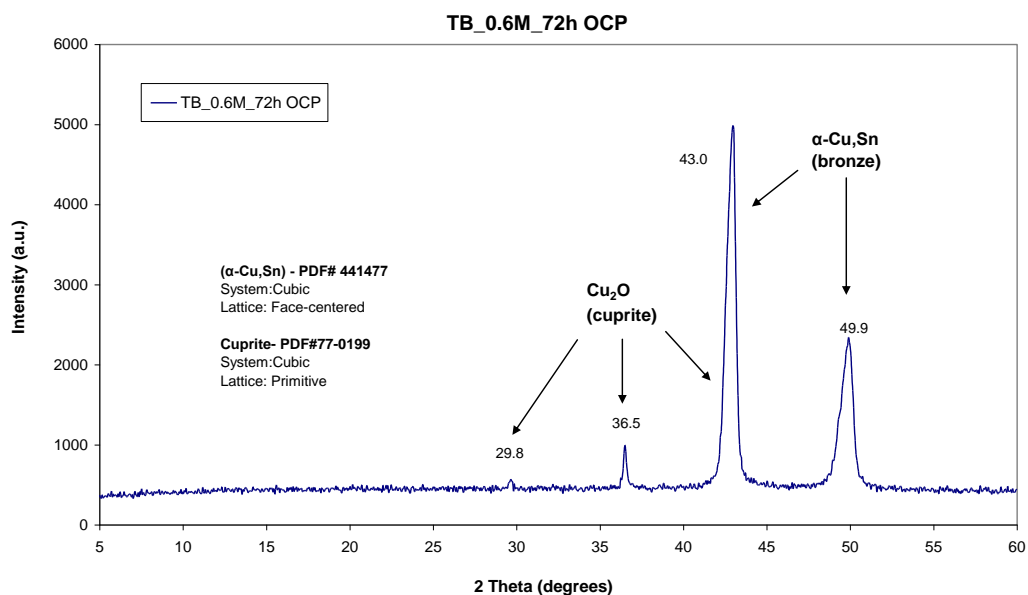
Τα φάσματα περίθλασης του χαλκού (Γράφημα 40) και του αρχαιομεταλλουργικού α-μπρούντζου (Γράφημα 41) παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες, καθώς πέραν των κρυσταλλικών φάσεων των μεταλλικών υποστρωμάτων ανιχνεύονται μόνο ασθενείς κορυφές κυπρίτη (Cu_2O). Σε καμία από τις δύο περιπτώσεις δεν βρέθηκαν χλωριούχες ενώσεις του $\text{Cu}(\text{I})$, ενώ δεν βρέθηκαν ούτε προϊόντα διάβρωσης του $\text{Sn}(\text{II})$ ή $\text{Sn}(\text{IV})$ στη διαβρωμένη επιφάνεια του μπρούντζου. Για πληρέστερο χαρακτηρισμό, κρίθηκε απαραίτητη η χρήση αναλυτικής τεχνικής με δυνατότητα ανίχνευσης άμορφων ή νανοκρυσταλλικών ενώσεων.



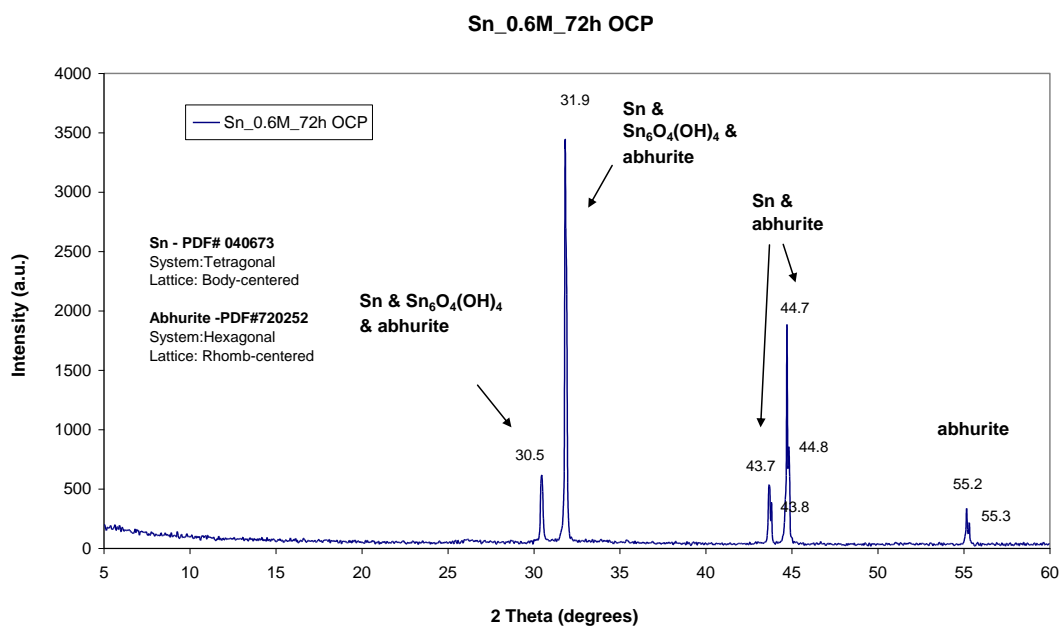
Γράφημα 40: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X σε δοκίμιο καθαρού Cu μετά από εμβάπτιση διάρκειας 3 ημερών σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L.

Στην επιφάνεια του κασσιτέρου, μετά από 3 ημέρες εμβάπτισης, ανιχνεύονται κρυσταλλικά προϊόντα οξείδωσης του δισθενούς κασσιτέρου (Γράφημα 42). Συγκεκριμένα, ταυτοποιήθηκαν οξυ-υδροξυλωρίδια του $\text{Sn}(\text{II})$ με το χημικό τύπο $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ (abhurite) και υπάρχουν ενδείξεις για την παρουσία ένυδρου οξειδίου $\text{Sn}(\text{II})$ με χημικό τύπο $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ (hydroromarchite).

Λόγω της επικάλυψης των χαρακτηριστικών κορυφών των δύο συγκεκριμένων ενώσεων με αυτές του μεταλλικού κασσιτέρου (στις 30.5 και 31.9 μοίρες), δεν μπορεί να εκτιμηθεί ποιοτικά η σχετική αναλογία μεταξύ ένυδρων οξειδίων και οξυ-υδροξυλωριδίων.



Γράφημα 41: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X από την επιφάνεια μπρούντζου TB μετά από εμβάπτιση διάρκειας 3 ημερών σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L.



Γράφημα 42: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X σε δοκίμιο καθαρού Sn μετά από εμβάπτιση διάρκειας 3 ημερών σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L.

Στα ίδια δείγματα των τριών μετάλλων -που αντιστοιχούν σε χρόνο εμβάπτισης 3 ημερών-, αλλά και σε δοκίμια μετά από 1 ώρα εμβάπτισης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με φασματογράφο Raman (Γραφήματα 43-45). Όπως προκύπτει από μία πρώτη αντιπαραβολή καθαρού χαλκού (Γράφημα 43) και μπρούντζου (Γράφημα 44), παρατηρούνται πολύ παραπλήσιες χαρακτηριστικές κορυφές Raman, με κυριότερες αυτές στους 127, 150, 218, 412-414, 527-534, 632-638 cm^{-1} . Εξ αυτών, οι πιο καλά σχηματισμένες είναι εκείνες που παρατηρούνται στους 150, 218 cm^{-1} – με τη δεύτερη να είναι η ισχυρότερη του φάσματος - και αποδίδονται με βεβαιότητα σε οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O -κυπρίτης) [61, 88]. Σύμφωνα με τους Ospitali et al. [61] η σχετική ένταση των δύο παραπάνω κορυφών είναι ενδεικτική του βαθμού κρυσταλλικότητας του οξειδίου. Πιο ισχυρή κορυφή περί τους 215 cm^{-1} υποδηλώνει άμορφη ή νανο-κρυσταλλική μορφή.

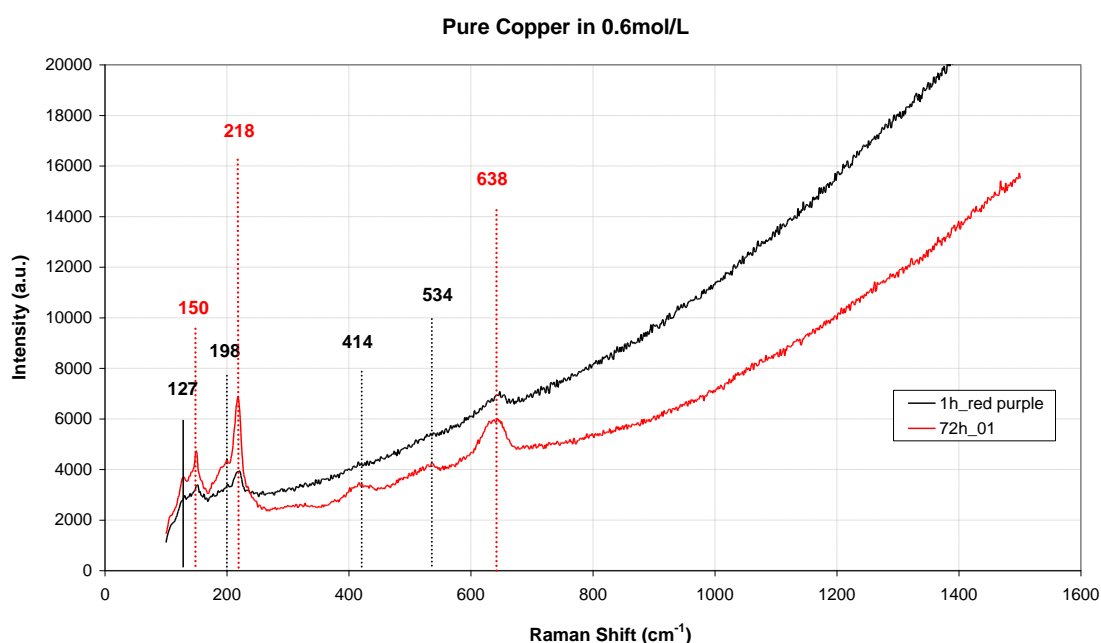
Αν και δεν ανιχνεύτηκε κρυσταλλικός ναντοκίτης από την ανάλυση της επιφάνειας με XRD (Γραφήματα 40 και 41), η ασθενής κορυφή στους 127 cm^{-1} και η ευρεία κορυφή στους 414 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία κάποιας "ελαττωματικής" (defective) μορφής CuCl, καθώς συμπίπτουν με τις ασθενείς κορυφές στους 127 και 404 cm^{-1} φάσματος αναφοράς ορυκτού ναντοκίτη (CuCl) [89]. Το εύρημα αυτό είναι σε καλή συμφωνία με τις in-situ μετρήσεις Raman των Liu και Li [90] κατά τη διάρκεια πειραμάτων εμφάνισης χαλκού σε διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl, οι οποίες απέδειξαν ότι κατά το πρώτο στάδιο της ηλεκτροχημικής διάβρωσης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος παράγεται CuCl και ιόντα CuCl_2^- , το οποίο μετά από τις 2 πρώτες ώρες ξεκινά τον αργό μετασχηματισμό του προς Cu_2O μέσω αντίδρασης καταβύθισης. Είναι, λοιπόν λογικό μετά από 72 ώρες εμφάνισης να ανιχνεύεται στην επιφάνεια του χαλκού κυρίως Cu_2O ταυτόχρονα με ό,τι έχει απομείνει από το αρχικό φιλμ CuCl.

Οι ευρείες κορυφές του διαστήματος $632\text{-}638\text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσαν να συσχετιστούν τόσο με Cu_2O (με ενσωματωμένα άτομα Sn)[61], όσο και με SnO_2 [91]. Η δόνηση περί τους 630 cm^{-1} , παρουσιάζει μία μικρή μετατόπιση προς ελαφρώς χαμηλότερη τιμή στον μπρούντζο. Συγκρίνοντας τα φάσματα που λήφθηκαν μετά από 1 ώρα και μετά από 3 ημέρες, δεν παρατηρούνται μετατοπίσεις της θέσης των κορυφών αλλά η ένταση σχεδόν όλων των κορυφών αυξάνει και εμφανίζονται καλύτερα διαχωρισμένες.

Ωστόσο και η ασθενής οξεία κορυφή στους 127 cm^{-1} και ασθενείς ευρείες κορυφές στις περιοχές $412\text{-}414\text{ cm}^{-1}$ και $527\text{-}534\text{ cm}^{-1}$, που εμφανίζονται ξεκάθαρα στα φάσματα των δύο μετάλλων μετά από τις 72 ώρες, είναι σε καλή συμφωνία με αποτελέσματα ατμοσφαιρικής έκθεσης μπρούντζου σε παραθαλάσσιο περιβάλλον, που υποδεικνύουν ότι σχετίζονται και αυτές με ενώσεις Cu_2O .

Από αναλύσεις Raman σε επιμέρους κρυσταλλικές φάσεις οξειδωμένου μπρούντζου έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία οι εξής κορυφές:

- ❖ για την α -φάση: 219 cm^{-1} (οξεία, έντονη), 523 cm^{-1} (ευρεία, ασθενής), $\sim 630\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ (ευρεία, ασθενής)
- ❖ για την $\alpha+\delta$ -ευτηκτοειδή φάση: 533 cm^{-1} (ευρεία, ασθενής), $\sim 635\text{ cm}^{-1}$ (ευρεία, ασθενής)



Γράφημα 43: Φάσμα Raman από την επιφάνεια δοκιμίων Cu μετά από εμφάνιση διάρκειας 1 ώρας και 3 ημερών σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L.

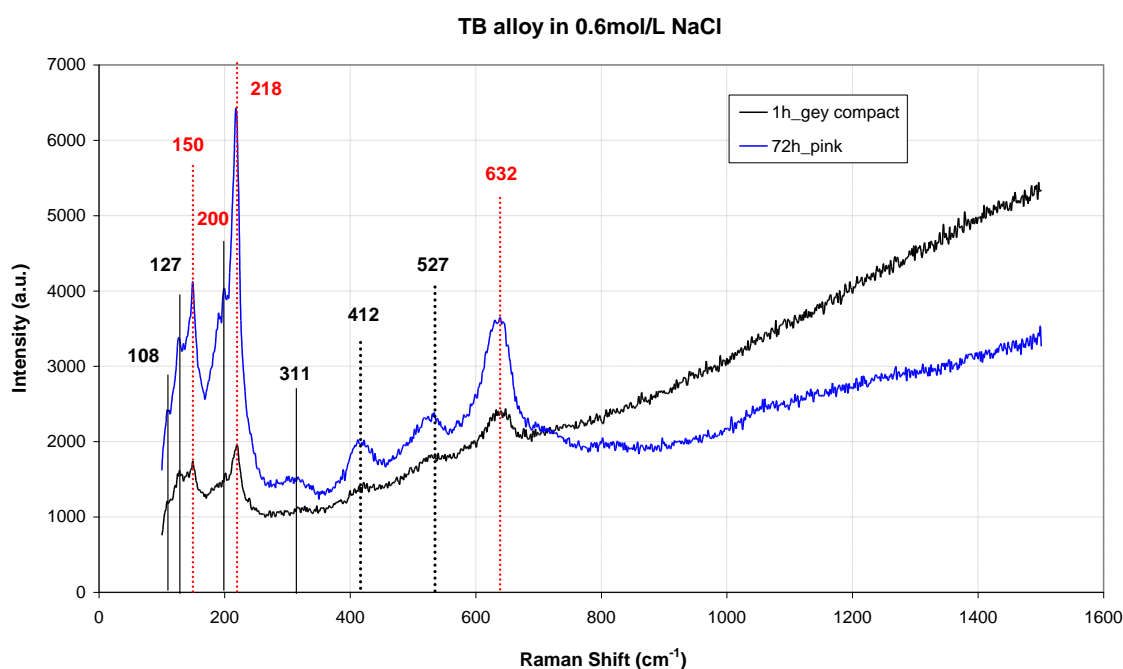
Τα δεδομένα αυτά είναι άμεσα συγκρίσιμα με ευρήματα της παρούσας έρευνας (Γράφημα 44) και επομένως επιβεβαιώνεται ότι οι κορυφές στους 218 , 527 και 632 cm^{-1} στα φάσματα του κράματος TB αντιστοιχούν σε οξείδια που έχουν αναπτυχθεί πάνω στην α φάση. Σχετικά με την επίδραση του μεγέθους κρυσταλλιτών είναι

γνωστό ότι η μείωση του μεγέθους των κόκκων των οξειδίων οδηγεί σε μικρή μετατόπιση προς μικρότερους κυματάρθμους [91]. Με βάση τη γενικότερη μορφή των φασμάτων (Γραφήματα 43 και 44), το εύρος ορισμένων κορυφών και τη μετατόπισή τους σε σύγκριση με τις ενώσεις αναφοράς, είναι πιθανό τα περισσότερα από τα προϊόντα οξείδωσης (Cu_2O και SnO_2) να είναι μερικώς κρυσταλλωμένα ή νανοκρυσταλλικά. Κάτι τέτοιο είναι ακόμη περισσότερο αναμενόμενο σε συνθήκες που απέχουν από τη θερμοδυναμική ισορροπία, όπως η ατμοσφαιρική διάβρωση σε παράκτιο, εξωτερικό περιβάλλον, εκτεθειμένο σε εναλλαγή καιρικών συνθηκών.

Στον μπρούντζο TB δεν ανιχνεύθηκαν ενώσεις Sn(II) -ούτε οξείδια αλλά ούτε χλωριούχες ενώσεις. Αυτό είναι αναμενόμενο με βάση την τιμή του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης του α -μπρούντζου και τα θερμοδυναμικά διαγράμματα Pourbaix για συστήματα Cu-Sn- H_2O -Cl. Επίσης, είναι φανερό πως υπάρχουν σημαντικές επικαλύψεις κορυφών μεταξύ ενώσεων Cu και Sn, που καθιστούν δύσκολη την απόδοσή τους. Για την πληρέστερη ερμηνεία του φάσματος που έχει ληφθεί από την πάτινα του μπρούντζου κρίθηκε αναγκαία η εκτέλεση του ίδιου πειράματος σε δοκίμια καθαρού κασσιτέρου και σύγκριση και με τα φάσματα αυτών των πατίνων.

Δεν ήταν εφικτό να ληφθεί αξιοποιήσιμο φάσμα από την προσβεβλημένη επιφάνεια κασσιτέρου μετά από 1 ώρα εμβάπτισης. Ωστόσο, στην πάτινα των 3 ημερών εμβάπτισης (και μετέπειτα έκθεσης στον αέρα) αναλύθηκαν δύο περιοχές με διαφορετικά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά -επιφάνεια με μεταλλική λάμψη που φέρει λεπτό διαφανές φιλμ προϊόντων οξείδωσης (# α) και κηλίδες λευκών ενώσεων (# β). Φάσματα από αυτές τις διακριτές περιοχές παρουσιάζονται στο Γράφημα 45. Οι δύο έντονες κορυφές στους 208 και 259 cm^{-1} καθώς και η ελλιπώς καταγεγραμμένη μικρή κορυφή στην αρχή του φάσματος (# α) είναι σε καλή συμφωνία με βιβλιογραφική αναφορά αμπχουρίτη ($\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$) [87]. Η ευρεία κορυφή στους 392 cm^{-1} , επίσης πιθανολογείται ότι ανήκει στη συγκεκριμένη ένωση.

Οι κορυφές του φάσματος (# β) δεν σχετίζονται με χλωριούχες ενώσεις Sn(II). Η ισχυρή οξεία κορυφή στους 788 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία SnO_2 . Υπάρχουν διαθέσιμα φασματοσκοπικά δεδομένα για ενώσεις SnO_2 -τόσο από χαρακτηρισμό προϊόντων διάβρωσης μετά από εργαστηριακά πειράματα σε αλκαλικά διαλύματα NaOH [92], όσο και προϊόντων χημικής σύνθεσης [93]- που αναφέρουν επίσης την ύπαρξη κορυφής στους 788 cm^{-1} .

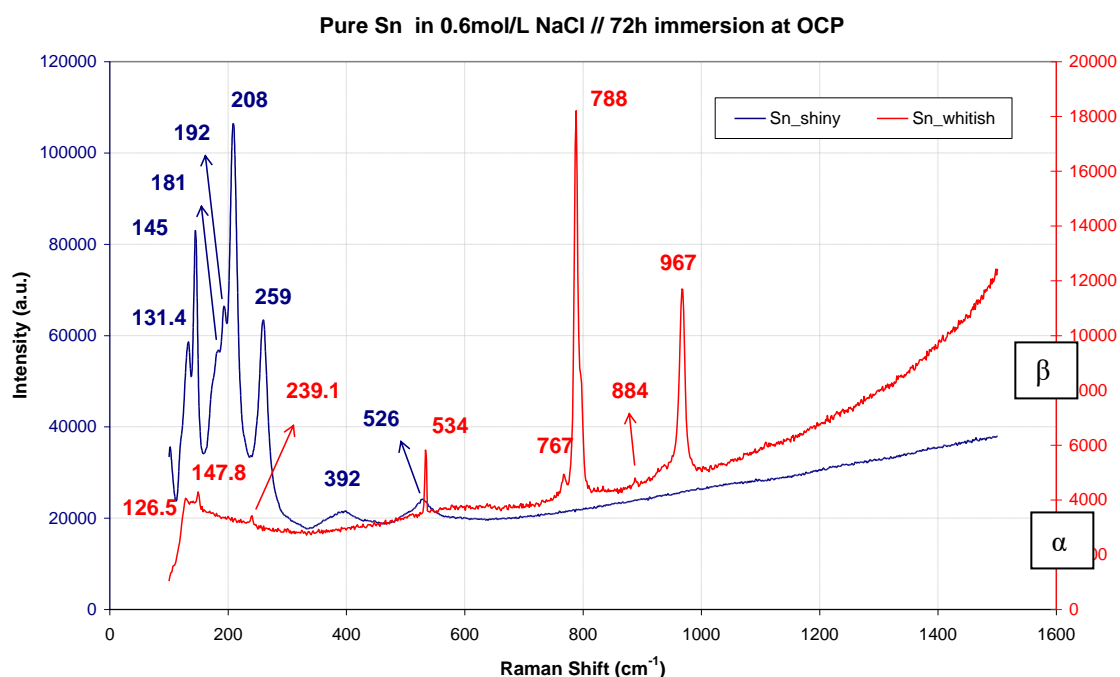


Γράφημα 44: Φάσμα Raman από την επιφάνεια δοκιμίων μπρούντζου TB μετά από εμβάπτιση διάρκειας 1 ώρας και 3 ημερών σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L.

Επιπλέον, μετρήσεις Raman σε εμπορική σκόνη SnO₂ αναφέρουν κορυφές στους 635, 696 και 775 cm⁻¹, ενώ μικρότερης κοκκομετρίας SnO₂ που έχει παραχθεί εργαστηριακά με υδροθερμική μέθοδο παρουσιάζει κορυφές στις ίδιες περιοχές, αλλά μεγαλύτερου εύρους και ελαφρώς μετατοπισμένες προς μικρότερους κυματαριθμούς, και μία επιπλέον ευρεία κορυφή στους 574 cm⁻¹ [91]. Η αδύναμη κορυφή στους 767 cm⁻¹ θα μπορούσε επίσης να αποδοθεί σε οξειδία Sn(II) [92].

Δεν βρέθηκαν δεδομένα αναφοράς για τις κορυφές 534 cm⁻¹ και 967 cm⁻¹ αλλά πιθανολογείται ότι μπορεί να συνδέεται με κάποια ενδιάμεση ένωση μετασχηματισμού ενώσεων Sn(II), πιθανόν του αμυχουρίτη Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆ σε υδρορομαρχίτη Sn₃O₂(OH)₂ [84]. Δεν ήταν εφικτή η ταυτοποίηση των κορυφών στους 127, 131, 148 και 239 cm⁻¹.

Επίσης δεν απαντήθηκε αν η ευρεία κορυφή στους 527 cm⁻¹ της πάτινας του μπρούντζου συσχετίζεται με την ασθενή και εξίσου ευρεία κορυφή 534 cm⁻¹ στην πάτινα του Cu ή με την οξεία κορυφή 534 cm⁻¹ στην πάτινα του Sn.



Γράφημα 45: Φάσμα Raman από την επιφάνεια του δοκιμίων Sn μετά από εμβάπτιση διάρκειας 1 ώρας και 3 ημερών σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L.

Πίνακας 28: Χαρακτηριστικές κορυφές Raman που εμφανίζονται στα φάσματα των διαβρωμένων επιφανειών μπρούντζου TB, χαλκού και κασσιτέρου μετά από εμβάπτιση τριών ημερών (72 h) σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl (σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος).

Φάσμα Raman	Θέση εμφάνισης κορυφής (cm ⁻¹)	Απόδοση	Βιβλιογραφική αναφορά
κράμα TB ροζ περιοχή	108 (w)	Cu ₂ O	[88]
	127(w)	CuCl	[89], [94], [95]
	150 (sharp)	Cu ₂ O	[88]
	200(w)	CuCl	[89], [94], [95]
	218 (s, sharp)	μη στοιχειομετρικό ή άμορφο Cu ₂ O	[61]
	311 (w, br)	χλωριούχες ενώσεις Sn(IV) ?	
	412 (w, br)	CuCl	[89], [94], [95]

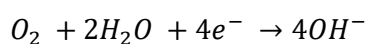
	527 (w, br)	Cu ₂ O με ατέλειες	[96]
	632 (br)	άμορφο Cu ₂ O, Cu ₂ O με άτομα υποκατάστασης Sn ή SnO ₂	[61], [91], [94],
Cu περιοχή #01	127(w)	CuCl	[89], [94], [95]
	150 (sharp)	Cu ₂ O	[88]
	198 (w)	CuCl	[89], [94], [95]
	218 (s, sharp)	Cu ₂ O	[61]
	414 (w, br)	CuCl	[89], [94], [95]
	534 (w, br)	μη στοιχειομετρικό ή άμορφο Cu ₂ O	[61]
	638 (br)	Cu ₂ O	[88]
Sn #α- γυαλιστερή περιοχή	131	χλωριούχες ενώσεις Sn(II) ?	
	145	SnO _x , 1<x<2 ?	[91]
	181	SnO _x , 1<x<2	[91]
	192	Sn ₃ O ₂ (OH) ₂	
	208(s)	Sn ₂₁ Cl ₁₆ (OH) ₁₄ O ₆ ή SnO	[87]
	259	Sn ₂₁ Cl ₁₆ (OH) ₁₄ O ₆	[87]
	392	χλωριούχες ενώσεις Sn(II) ?	
	526	ενδιάμεσες ενώσεις Sn(II)	
Sn #β- υπόλευκη περιοχή	127	χλωριούχες ενώσεις Sn(II) ?	
	148 (w)	SnO _x , 1<x<2 ?	[91]
	239 (w)	χλωριούχες ενώσεις Sn(II) ?	
	534 (m)	ενδιάμεσες ενώσεις Sn(II)	
	767 (w)	SnO (760 cm ⁻¹)	[92]
	788 (s)	SnO ₂ (788 cm ⁻¹)	[91], [92],[93]
	967 (s)	ενδιάμεσες ενώσεις Sn(II)	

(ii) Μετρήσεις Γραμμικής Καθοδικής Πόλωσης μετά από εμφάνιση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl - Κράμα TB & καθαρός Cu

Επιχειρήθηκε η καταγραφή της ηλεκτροχημικής αναγωγής των προϊόντων διάβρωσης -που σχηματίστηκαν κατά την εμφάνιση στις επιφάνειες του κράματος TB και των καθαρών μετάλλων- με καθοδική γραμμική πόλωση. Το εύρος της καθοδικής περιοχής που εξετάστηκε είχε αφετηρία το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP) του εκάστοτε μετάλλου -την τιμή δυναμικού που είχε διαμορφωθεί στο τέλος της εμφάνισης- και έφτανε έως -1V/ OCP. Όλα τα κρυσταλλικά ή άμορφα προϊόντα που περιέχονται στο φιλμ οξειδωσης κατά την καθοδική αυτή σάρωση, ανάγονται σε χαρακτηριστικές τιμές δυναμικού. Οι δράσεις αποτυπώνονται ως καθοδικές κορυφές στην ποτενσιοδυναμική καμπύλη μαζί τις υπόλοιπες καθοδικές δράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια του μετάλλου δίνοντας, με έμμεσο τρόπο, πληροφορίες για το είδος των ενώσεων που έχουν σχηματιστεί στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης μετά δεδομένο χρόνο εμφάνισης.

Οι καθοδικές δράσεις στην επιφάνεια του καθαρού χαλκού κατά τη διάρκεια μίας σάρωσης δυναμικού από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP) έως τα -1.4 V/SCE, τυπικά περιλαμβάνουν την αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου, την αναγωγή των οξειδίων Cu(I) και την έναρξη της αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου (HER). Αυτές αποτυπώνονται ως διακριτές περιοχές στην καθοδική καμπύλη.

Η αναγωγή του οξυγόνου σε ένα ουδέτερο διάλυμα γίνεται σύμφωνα με την συνολική αντίδραση:



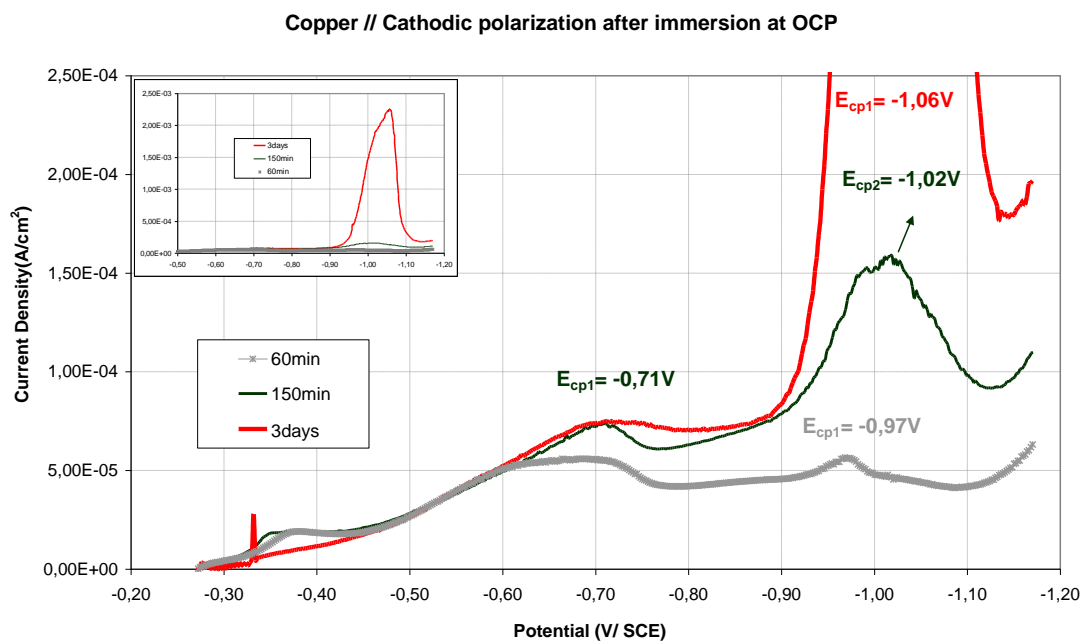
Ο μηχανισμός της συγκεκριμένης δράσης, στην πραγματικότητα, είναι αρκετά πολύπλοκος και ενδέχεται να περιλαμβάνει το σχηματισμό στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ως ενδιάμεσο προϊόν. Τα επιμέρους στάδια είναι πλήρως διακριτά σε πειραματικές συνθήκες που περιλαμβάνουν περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια εργασίας (με υψηλές γωνιακές ταχύτητες περιστροφής) και απουσία προϋπαρχόντων προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια [8]. Οι καθοδικές καμπύλες προδιαβρωμένων επιφανειών -φυσικά ή τεχνητά- σε πειράματα με στατικό ηλεκτρόδιο εργασίας, είναι φυσικό να έχουν διαφοροποιημένη μορφή και να κυριαρχούν σε αυτές οι καθοδικές κορυφές που σχετίζονται με την αναγωγή των προϊόντων διάβρωσης του χαλκού. Στην προκειμένη περίπτωση κατά την καθοδική πόλωση διαβρωμένων επιφανειών Cu (Γράφημα 46), η περιοχή αναγωγής του οξυγόνου (υπό τον έλεγχο της μεταφοράς φορτίου) έχει εμφανιστεί έως τα -0.37 V/SCE και ακολουθεί η συνέχιση της δράσης υπό μικτό έλεγχο μεταφοράς φορτίου και μεταφοράς μάζας έως τα -0.70 V/SCE περίπου [8]. Η περιοχή από τα -0.70 V/SCE έως τα -1.10 V/SCE αντιστοιχεί στις δράσεις αναγωγής οξυγόνου που ελέγχονται αποκλειστικά από τη μεταφορά μάζας και επιπλέον εντός αυτής εντοπίζονται δύο περιοχές ενδιαφέροντος που σχετίζονται με την αναγωγή των προϊόντων οξείδωσης του χαλκού. Μετά τα -1.10 V/SCE ξεκινά η αντίδραση παραγωγής αέριου υδρογόνου (HER) [8].

Αντιπαραβάλλοντας τις καθοδικές καμπύλες του καθαρού χαλκού για όλους τους χρόνους εμφάνισης που προηγήθηκαν των ποτενσιοδυναμικών μετρήσεων και εστιάζοντας στην αναγωγή των προϊόντων διάβρωσης αξίζει να αναφερθούν τα εξής:

- Παρατηρούνται δύο καθοδικές κορυφές. Η πρώτη καταγράφεται στα -0.71 V/SCE και η δεύτερη περί τα -1 V/SCE. Στον ενδιάμεσο χρόνο εμφάνισης των 2.5 ωρών σε αυτές τις τιμές δυναμικού καταγράφονται ευκρινώς και οι δύο, ενώ στις καμπύλες των επιφανειών μετά από 1 και 72 ώρες εμφάνισης εμφανίζεται μόνο η δεύτερη. Η πρώτη καθοδική κορυφή απουσιάζει από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες 1 και 72 ωρών. Αντ' αυτής, στην περιοχή δυναμικού περί τα -0.70 V/SCE κάνει την εμφάνισή του ένα καθοδικό plateau διάχυσης, δηλαδή μία περιοχή όπου καταγράφεται μία σταθερή πυκνότητα ρεύματος –στην καμπύλη 60 min στο δυναμικό αυτό αντιστοιχεί ο τερματισμός του plateau ενώ στην καμπύλη 72 ωρών αντιστοιχεί η έναρξή του. Με βάση τα θερμοδυναμικά δεδομένα για το συγκεκριμένο φυσικοχημικό σύστημα και τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού με XRD και Raman, κατά την εμφάνιση σχηματίζονται μόνο οξειδία Cu(I) και όχι οξειδία Cu(II) ή χλωριούχες ενώσεις. Τα ευρήματα αυτά βρίσκονται σε καλή συμφωνία με παλαιότερη ηλεκτροχημική μελέτη σε διάλυμα 0.5 mol/L NaCl, όπου αντίστοιχες καθοδικές κορυφές αποδίδονται στην αναγωγή του Cu_2O [14]. Οι ενώσεις με γενικό χημικό τύπο Cu_2O , αναλόγως με τις συνθήκες και τη διαδικασία σχηματισμού τους (επιταξία, χημικός μετασχηματισμός ή μέσω εναπόθεσης προϊόντων διάλυσης από τον ηλεκτρολύτη), μπορεί να είναι κρυσταλλικά, ναοκρυσταλλικά ή άμορφα. Επιπλέον, η ενσωμάτωση ανιόντων Cl^- κατά τη διάχυσή τους προς την επιφάνεια του μετάλλου ενδέχεται να τροποποιεί την υπάρχουσα δομή των οξειδίων. Με βάση τα παραπάνω, είναι λογική η υπόθεση ότι οι δύο αναγωγικές κορυφές δεν αφορούν στις αναγωγικές δράσεις δύο διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων Cu^{2+}/Cu^+ και Cu^+/Cu^0 , αλλά στην αναγωγή δύο διαφορετικών μορφών Cu_2O προς Cu^0 . Για την αναγωγή οξειδίων μετά από 72 ώρες εμφάνισης, οι Millet et al. [14] καταγράφουν μία παραπλήσια καθοδική καμπύλη, με μία μοναδική πολύ έντονη καθοδική κορυφή. Ωστόσο το δυναμικό E_{cp} προσδιορίστηκε σε πιο αρνητικό δυναμικό, περί τα -1.00 V/SHE (δηλαδή ~ -1.241 V/SCE), συγκριτικά με την παρούσα εργασία. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί να αποδοθεί αφενός στην μικρή διαφορά συγκέντρωσης $[Cl^-]$, αλλά κυρίως στο διαφορετικό ρυθμό σάρωσης δυναμικού. Η καθοδική πόλωση αυτής της ενότητας έχει εκτελεστεί σε 10 φορές πιο αργό ρυθμό, με αποτέλεσμα οι αναγωγικές κορυφές να εμφανίζονται γενικά σε πιο θετικά δυναμικά κατά την αργή ηλεκτροδιάλυση και να μην εμφανίζονται σε κανένα πειραματικό χρόνο διπλές κορυφές (σε σύγκριση με τους Millet et al. [14]). Υπό τις υπάρχουσες πειραματικές συνθήκες -απουσία ανάδευσης και περιστροφής του ηλεκτροδίου και παρουσία άλλων διαλυμένων χλωριούχων συμπλόκων στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/οξειδίου- δεν θεωρείται πιθανή η παραγωγή H_2O_2 ως ενδιάμεσου προϊόντος κατά την αναγωγή του οξυγόνου. Αντιθέτως, σε μη χλωριούχα διαλύματα η καθοδική συμπεριφορά

επιφανειών χαλκού -προδιαβρωμένων με τεχνητό τρόπο- έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να περιλαμβάνει την αντίδραση του Cu_2O με H_2O_2 προς σχηματισμό CuO και τη διαδοχική αναγωγή του πίσω σε Cu_2O . Σε κάθε περίπτωση, έχει διαπιστωθεί ότι τα φιλμ οξειδίων Cu(I) γενικά καταλύουν τις δράσεις αναγωγής του οξυγόνου [8].

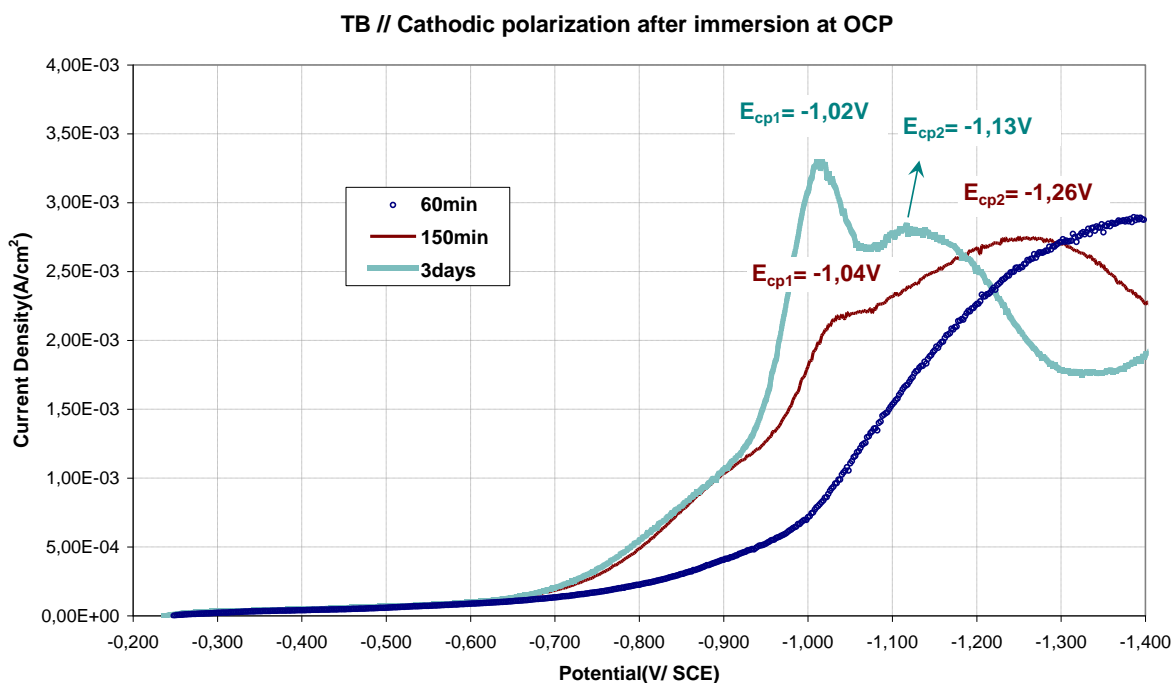
- Με την αύξηση του χρόνου εμβάπτισης προκύπτει μία ευθέως ανάλογη αύξηση της έντασης της καθοδικής κορυφής που εμφανίζεται περί τα -1.0 V/SCE -και του εμβαδού που αυτή περικλείει- και επιπλέον μία μετατόπιση στο δυναμικό της προς ηλεκτραρνητικότερες τιμές. Συγκεκριμένα, το δυναμικό E_{cp2} του γραφήματος 14 μετατοπίζεται από τα -0.97 V/SCE (-0.729 V/SHE) μετά την πρώτη ώρα της εμβάπτισης, στα -1.06 V/SCE (-0.819 V/SHE) μετά από 72 ώρες. Από πειραματικά αποτελέσματα σε άλλα είδη, μη χλωριούχων και λιγότερο διαβρωτικών, ηλεκτρολυτών έχει αποδειχθεί ότι η μετατόπιση αυτή σχετίζεται με την βαθμιαία αύξηση του πάχους των στρωμάτων διάβρωσης. Ωστόσο καταγράφονται βιβλιογραφικά και περιπτώσεις όπου η μετατόπιση της καθοδικής κορυφής κατά την αναγωγή οξειδίων Cu(I) οφείλεται σε γήρανση του παραχθέντος οξειδίου. Οι περιπτώσεις αυτές αφορούν κυρίως ανοδικά προϊόντα ηλεκτροχημικής πόλωσης και όχι προϊόντα που έχουν σχηματιστεί με φυσικό τρόπο [14]. Στην προκειμένη περίπτωση, φαίνεται να ευσταθούν και οι δύο τάσεις. Αφ' ενός λαμβάνει χώρα πάχυνση του αρχικού ολιγομοριακού στρώματος σε συνθήκες σταθερής κατάστασης, αλλά ταυτόχρονα συντελούνται αλλαγές σε ό,τι αφορά το βαθμό κρυσταλλικότητας, την ενυδάτωση και την ενσωμάτωση άλλων ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα.



Γράφημα 46: Καμπύλες γραμμικής καθοδικής πόλωσης σε ηλεκτρόδιο καθαρού χαλκού μετά από εμβάπτιση διάρκειας 60 λεπτών, 150 λεπτών και 3 ημερών σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L . Ένθετη λεπτομέρεια το πλήρες κοινό γράφημα όπου φαίνεται ξεκάθαρα το μέγεθος της καθοδικής κορυφής που αντιστοιχεί στο στρώμα διάβρωσης 3 ημερών.

Η καμπύλη καθοδικής πόλωσης του χαλκού βρίσκεται σε καλή συμφωνία με το καθοδικό σκέλος (από OCP έως -1.2V) των καμπυλών κυκλικής πόλωσης που έχουν δημοσιευτεί από τους Liu et al., όπου καταγράφονται επίσης μία διπλή κορυφή περί τα -0.6 V που αποδίδονται στην αναγωγή ενώσεων CuCl και συμπλόκων CuCl_2^- και μία ισχυρή κορυφή περί το -1.0 V/SCE που συνδέεται με την αναγωγή του Cu_2O [12].

Αναφορικά με την καθοδική συμπεριφορά του μπρούντζου, όπως φαίνεται στο Γράφημα 47, παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τον καθαρό χαλκό. Κατά την αναγωγή του φιλμ οξείδωσης μετά από 1 ώρα εμβάπτισης, δεν παρατηρούνται οι ηλεκτροχημικές δράσεις Cu^+/Cu^0 , αλλά μία αναγωγική δράση που ξεκινά από τα -1000 mV/SCE και εμφανίζει μέγιστο περίπου στα -1400 mV/SCE . Το εύρος της συγκεκριμένης κορυφής είναι πιθανό να αντιστοιχεί σε περισσότερες από μία ηλεκτροχημικές δράσεις. Η αναγωγή SnO_2 θα μπορούσε να εξελίσσεται παράλληλα με αυτή άλλων ενώσεων Sn(II) . Με δεδομένα τα πολύ κοντινά δυναμικά των οξειδοαναγωγικών δράσεων για τα ζεύγη $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$ και $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, είναι δύσκολη η διάκριση μεταξύ αναγωγής ενώσεων Sn(II) και Sn(IV) . Ωστόσο, η παρουσία οξειδίων ή χλωριούχων ενώσεων Sn(II) δεν επιβεβαιώθηκε από τις φασματοσκοπικές αναλύσεις.



Γράφημα 47: Καμπύλες γραμμικής καθοδικής πόλωσης σε ηλεκτρόδιο κράματος TB μετά από εμβάπτιση διάρκειας 60 λεπτών, 150 λεπτών και 3 ημερών σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L .

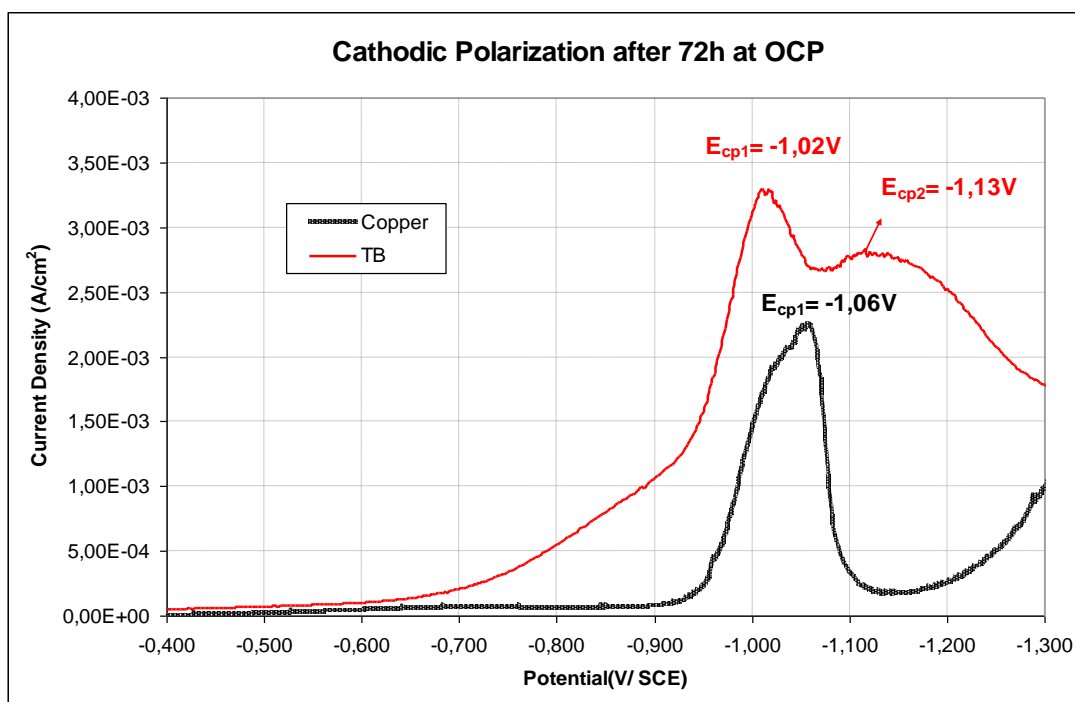
Πίνακας 29: Θέση καθοδικών κορυφών στις καμπύλες γραμμικής καθοδικής πόλωσης σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L για τους τρεις εξεταζόμενους χρόνους εμβάπτισης.

		Χαλκός			
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	E_{c1} (mV/SCE)	J_{c1} (mA/cm²)	E_{c2} (mV/SCE)	J_{c2} (mA/cm²)	
1h	-970	0.06			
2.5 h (150 min)	-710	0.08	-1020	0.16	
72 h (3 μέρες)	-1060	2.24			
		TB			
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	E_{c1} (mV/SCE)	J_{c1} (mA/cm²)	E_{c2} (mV/SCE)	J_{c2} (mA/cm²)	
1h	-1400	2.89			
2.5 h (150 min)	-1040	2.19	-1260	2.57	
72 h (3μέρες)	-1020	3.30	-1130	2.81	

Με την αύξηση του χρόνου εμφάνισης, το μέγιστο αυτής της ευρείας κορυφής μετατοπίζεται προς πιο θετικά δυναμικά (-1.26 V/SCE), ενώ αρχίζει να εμφανίζεται σταδιακά και μία κορυφή στα -1.04 V/SCE, γεγονός που υποδηλώνει ότι από τις 2.5 ώρες και μετά αρχίζει σταδιακά να σχηματίζεται Cu_2O . Η ένταση της εν λόγω κορυφής εντείνεται έως τις 72 ώρες, καταγράφοντας μία μετατόπιση της τάξης των +20 mV. Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος κατά την αναγωγή κυπρίτη ανέρχεται στα 3.25 mA/cm^2 , έναντι 2.25 mA/cm^2 για τον καθαρό χαλκό.

Οι θέσεις των καθοδικών κορυφών παρουσιάζονται συγκριτικά για τον χαλκό και το κράμα TB στον Πίνακα 29.

Στο Γράφημα 48 γίνεται η αντιπαραβολή των καθοδικών καμπυλών του χαλκού και του μπρούντζου μετά τη μέγιστη διάρκεια εμφάνισης. Είναι φανερό ότι το δυναμικό αναγωγής του Cu_2O είναι ελαφρώς μετατοπισμένο σε πιο θετική τιμή (+40 mV) και επιπλέον το μικρότερο εμβαδό που περικλείεται από το περίγραμμα της κορυφής υποδηλώνει μικρότερη ποσότητα οξειδίου Cu(I) σε σχέση με το χαλκό.

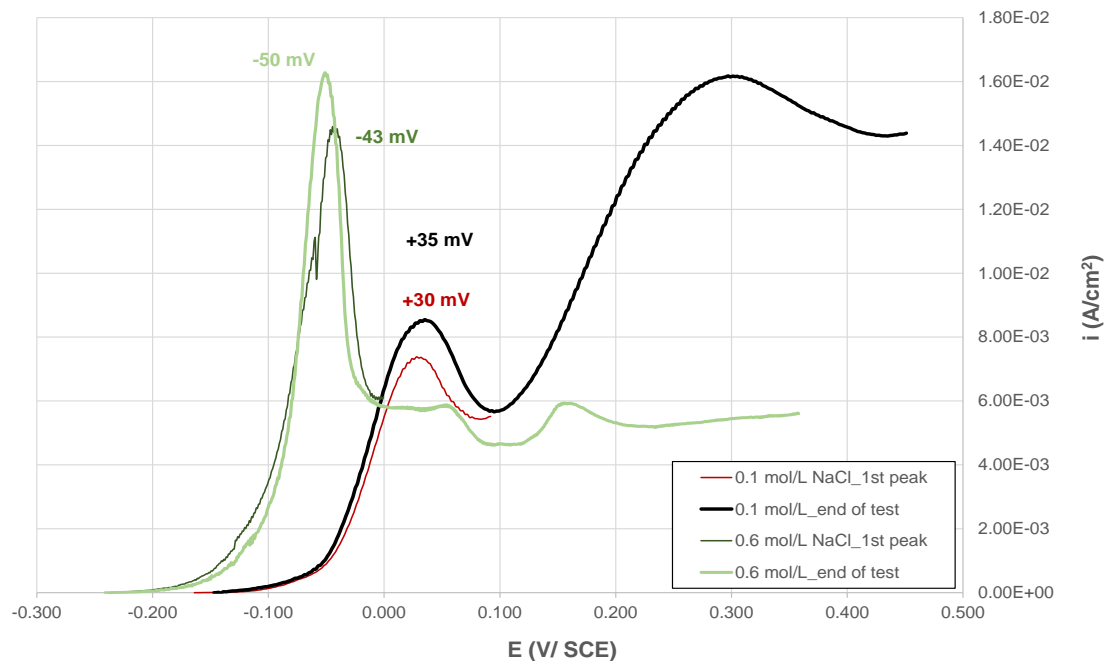


Γράφημα 48: Συγκριτική απεικόνιση καμπυλών γραμμικής καθοδικής πόλωσης σε ηλεκτρόδιο κράματος TB μετά από εμφάνιση διάρκειας 60 λεπτών, 150 λεπτών και 3 ημερών σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L.

Το υψηλότερο υπόβαθρο της καμπύλης του μπρούντζου από -700 έως -1300, όπως προαναφέρθηκε, οφείλεται στην ευρεία αναγωγική κορυφή που εμφανίζεται στα -1130 mV/SCE. Η απουσία αυτού του μεγίστου από την καμπύλη του καθαρού χαλκού, ενισχύει την υπόθεση ότι μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των ενώσεων Sn(IV) που ανιχνεύτηκαν με αναλυτικές μεθόδους.

(iii) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl AAPM, PRSF, (OCP+600 mV)

Επιχειρήθηκε ο χαρακτηρισμός των προϊόντων ανοδικής διάλυσης του κράματος TB σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl προκειμένου να κατανοηθεί καλύτερα η φύση ή και πιθανός μετασχηματισμός των προϊόντων διάβρωσης Sn κατά την ανοδική διάλυση του α -μπρούντζου. Για το σκοπό αυτό επαναλήφθηκαν πειράματα σε αυτά τα δύο συστήματα εκτελώντας την πλήρη σάρωση αλλά και σάρωση έως την καταγραφή της ανοδικής κορυφής (Γράφημα 49).



Γράφημα 49: Συγκριτική απεικόνιση καμπυλών γραμμικής ανοδικής πόλωσης (OCP+0.6 V) του κράματος TB σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl. Σε αυτό παρουσιάζονται και μετρήσεις οι οποίες διακόπηκαν αμέσως μετά την καταγραφή της ανοδικής κορυφής προκειμένου να χαρακτηριστούν τα προϊόντα διάβρωσης.

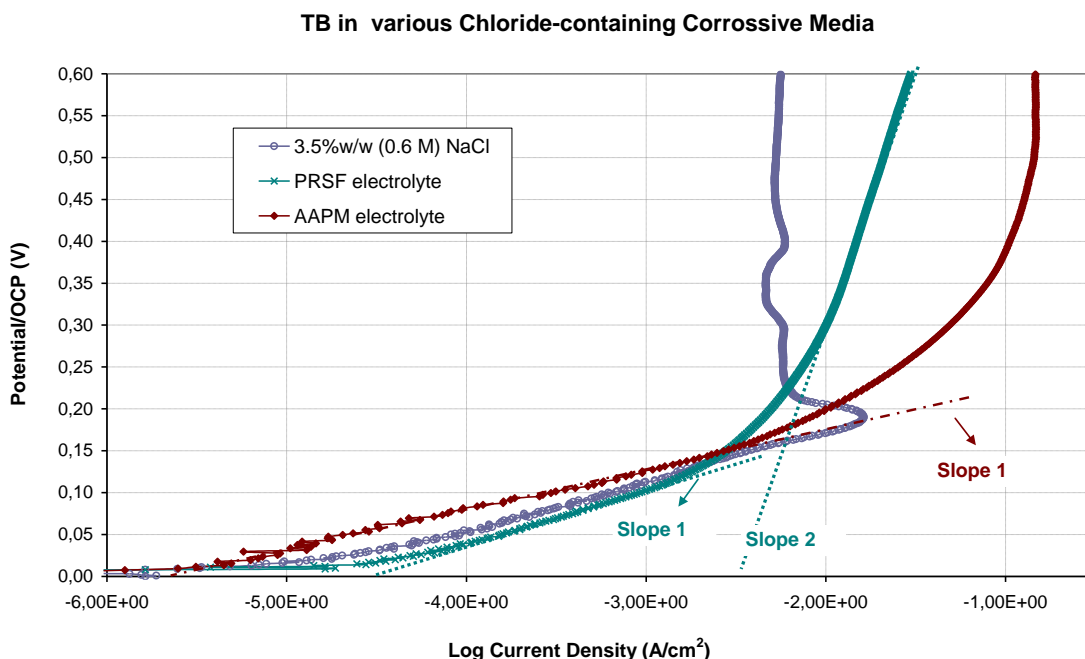
Επίσης, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του χυτού κράματος TB εξετάστηκε κατ' αντιπαραβολή στα τρία είδη χλωριούχων ηλεκτρολυτών 0.6 mol/L NaCl και των συνθετικών ηλεκτρολυτών PRSF και AAPM που σχετίζονται με τρία διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα (θαλασσίνο νερό, έδαφος παράκτιας τοποθεσίας και αστική παραθαλάσσια ατμόσφαιρα). Οι καμπύλες παρουσιάζονται στο Γράφημα 50. Στον Πίνακα 30 συνοψίζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των τριών μέσων, καθώς και τα αποτελέσματα του γραφικού υπολογισμού των κλίσεων στις περιοχές της ανοδικής διάλυσης.

Οι συνθήκες ανοδικής πόλωσης του κράματος που εφαρμόστηκαν στους τέσσερις αυτούς χλωριούχους ηλεκτρολύτες ήταν: όγκος ηλεκτρολύτη 500 mL, παραμονή 1 h σε συνθήκες OC, ρυθμός σάρωσης 1 mV/s και εύρος πόλωσης OCP+0.6 V.

Από τη σύγκριση των ανοδικών καμπυλών του Γραφήματος 50, προκύπτει ότι στην περίπτωση του μίγματος AAPM παρατηρείται η μικρότερη κλίση στην περιοχή Tafel (46.6 mV/decade) και συνεπώς ο μεγαλύτερος ρυθμός προσβολής, ενώ από +200 mV/OCP και άνω η απόκριση ρεύματος είναι τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από τα άλλα δύο συστήματα. Το μίγμα ατμοσφαιρικών διαβρωτικών παραγόντων (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^-) με αρχικό pH 5.8, αποδεικνύεται ως ο πιο διαβρωτικός ηλεκτρολύτης που προκαλεί πάρα πολύ έντονη διάλυση του α-μπρούντζου. Το εκχύλισμα χρώματος Πειραιά PRSF, παρά την πολύ χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με το αρχικό χρώμα, σε υψηλά ανοδικά δυναμικά είναι επίσης εξαιρετικά διαβρωτικό. Ωστόσο, ο ρυθμός διάλυσης του κράματος TB σε αυτό είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο στο σύστημα AAPM. Στην καμπύλη 0.6 mol/L NaCl, καταγράφηκε μία ενδιάμεση κλίση στην περιοχή Tafel που καταλήγει στην ανοδική κορυφή της ενεργητική-παθητική περιοχή. Άνω των +220 mV/OCP καταγράφεται ένα παρατεταμένο πλατώ σταθερής πυκνότητας ρεύματος σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από τις άλλες δύο καμπύλες. Φαίνεται ξεκάθαρα πως ο σχηματισμός και η παραμονή στην επιφάνεια μεγαλύτερης συγκέντρωσης χλωριούχων ενώσεων μειώνει την ένταση της ηλεκτροδιάλυσης.

Σε συνθήκες πολύ έντονης ανοδικής διάλυσης είναι τόσο ραγδαία η αύξηση του pH -εξαιτίας της παραγωγής OH^- στην κάθοδο- ώστε η ιοντική αγωγιμότητα δεν διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Ωστόσο, φαίνεται πως επηρεάζει τη διαμόρφωση του ελευθέρου δυναμικού διάβρωσης, πριν την έναρξη της πόλωσης. Οι τιμές OCP

μετά από 1 ώρα δείχνουν πως το κράμα είναι ηλεκτροχημικά πολύ περισσότερο ενεργό στο διάλυμα NaCl. Στον ηλεκτρολύτη PRSF παρατηρήθηκε η πιο θετική τιμή OCP.



Γράφημα 50: Συγκριτική απεικόνιση καμπυλών γραμμικής ανοδικής πόλωσης (OCP+0.6 V) του κράματος TB σε δ/μα NaCl 0.6 mol/L και συνθετικούς ηλεκτρολύτες PRSF και AAPM, εκφρασμένες ως προς OCP – Ημι-λογαριθμικό διάγραμμα επί του οποίου υπολογίστηκαν οι κλίσεις των περιοχών ανοδικής διάλυσης.

Πίνακας 30: Φυσικοχημικές ιδιότητες των χλωριούχων διαβρωτικών μέσων -που αντιπροσωπεύουν θαλασσινό νερό και ηλεκτρολύτες εδάφους και και ηλεκτροχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν μετά από ποτενσιοδυναμικές δοκιμές γραμμικής πόλωσης (OCP +600mV) των κραμάτων TB και ZB σε αυτά.

	0.6 mol/L NaCl	PRSF	AAPM
pH	6.5	6.5	5.8
Αγωγιμότητα (mS/cm)	52.20	10.12	11.29
1h OCP (mV/SCE)	-240.0	-58.5	-122.2
Κλίση περιοχής Tafel (mV/decade)	54.8	67.8	46.6
Κλίση 2 ^{ης} περιοχής ανοδικής διάλυσης (mV/decade)		618.0	

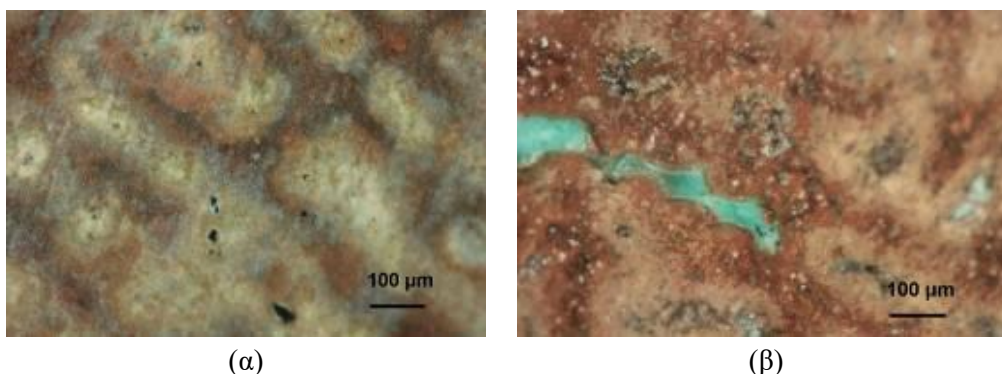
(iv) Χαρακτηρισμός τοπικών μοτίβων ανοδικής διάλυσης στην επιφάνεια του χυτού

Εξωτερική επιφάνεια πάτινας

Μετά από τα πειράματα ανοδικής πόλωσης, η ανάπτυξη των προϊόντων ανοδικής διάλυσης στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων TB εξετάστηκε με OM (με τη χρήση πολωτικού φίλτρου), ενώ πραγματοποιήθηκαν και ενδεικτικές χημικές αναλύσεις EDS. Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται τα πιο αντιπροσωπευτικά μοτίβα διαβρωτικής προσβολής που παρατηρούνται στις διακριτές ζώνες στερεοποίησης εξαιτίας του μακρο-

διαφορισμού στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τοπικών στοιχειακών αναλύσεων στα προϊόντα που έχουν αναπτυχθεί επιταξιακά πάνω στη μικροδομή που έχει προκύψει από τον δενδριτικό μικρο-διαφορισμό.

Σε όλα τα διαβρωτικά μέσα, η ηλεκτροχημική προσβολή στο εκάστοτε στάδιο εκκινεί από την περιφέρεια του κυλινδρικού ηλεκτροδίου, όπως ακριβώς καταγράφηκε και στην §5.4.2(iii) κατά την ανοδική πόλωση σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl, ακολουθώντας την κατεύθυνση του μετώπου στερεοποίησης του χυτού. Στις Εικόνες 5 και 6 παρουσιάζονται μοτίβα διάβρωσης και διάλυσης του μπρούντζου που εντοπίστηκαν μετά το τέλος της ανοδικής σάρωσης στο διάλυμα 0.6 mol/L NaCl κατά τη μικροσκοπική εξέταση της εξωτερικής επιφάνειας των πατινών στην περιφέρεια και στο κέντρο του ηλεκτροδίου, αντίστοιχα.



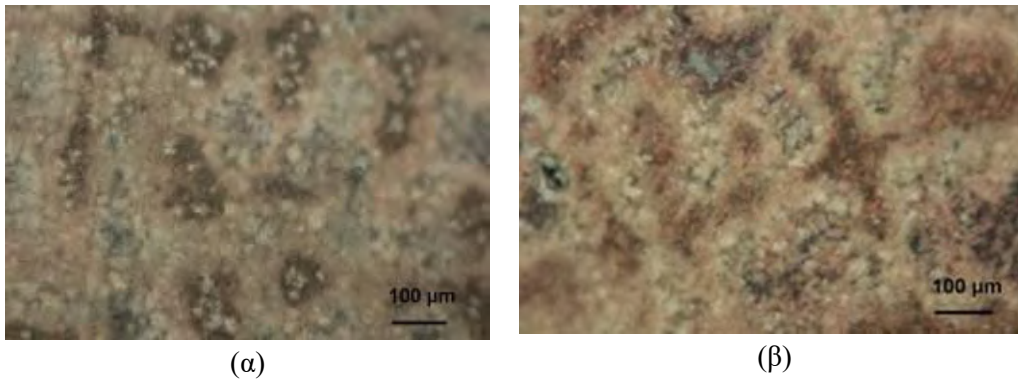
Εικόνα 5: Φωτογραφίες OM ($\times 100$, πολωμένο φως) των μοτίβων διάβρωσης και αποκραμάτωσης που παρατηρούνται στην περιφέρεια των χυτών ηλεκτροδίων TB εξαιτίας του μακροδιαφορισμού, μετά το τέλος των ανοδικών σαρώσεων (OCP+0.6 V) στο διάλυμα 0.6 mol/L NaCl : (α) προσβεβλημένη δενδριτική μικροδομή που φανερώνουν την επιλεκτική μεταλλική διάλυση των δενδριτών και την υπερίσχυση ενώσεων Sn(IV) στις διαδενδριτικές περιοχές (β) σχηματισμός ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ στο εσωτερικό διακενώσεων του χυτού.

Τα κέντρα του σώματος των δενδριτών και των κλάδων τους αντιστοιχούν σε μεταλλικό Cu ή σε οξειδωμένη κατάσταση Cu(I), όπως φαίνεται από την εξέταση της περιφέρειας και του κέντρου του ηλεκτροδίου (Εικόνες 5 και 6).

Στην Εικόνα 5(β), διακρίνεται η συσσώρευση γαλαζοπράσινων υδροξυ-χλωριδίων Cu(II) στο εσωτερικό διακενώσεων του χυτού, που έχουν λειτουργήσει ως τοπικοί άνοδοι σε σχέση με τις γειτονικές περιοχές της α -φάσης. Ειδικά στο κέντρο του χυτού, οι βαθμίδες συγκέντρωσης στους α -δενδρίτες αναδεικνύεται ακόμη περισσότερο από την επιταξιακή ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης (Εικόνα 6). Τα όρια των δενδριτών (που διακρίνονται με ροζ απόχρωση) είναι καλυμμένα από ένα μίγμα οξειδίων Cu(I) και Sn(IV). Στις διαδενδριτικές περιοχές κυριαρχούν ο CuCl (ναντοκίτης) και οι ενώσεις Sn(IV), οι οποίες συνέβαλαν στην σταθεροποίηση του ρυθμού διάλυσης σε υψηλά δυναμικά. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του αρχαιομεταλλουργικού μπρούντζου σε συνθήκες ανοδικής διάλυσης, παρά τις τοπικές διαφοροποιήσεις, συμβαδίζει με το γενικό πλαίσιο που θέτουν τα αποτελέσματα των Pyun et al. [28] για ομογενοποιημένους βιομηχανικούς μπρούντζους.

Η παρουσία ναντοκίτη επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα SEM-EDS (Πίνακας 32). Σε υψηλή μεγέθυνση ($\times 1000$) διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί κρυσταλλίτες της ένωσης με γεωμετρία τριγωνικής πυραμίδας, ενώ και η αναλογία Cu/Cl δείχνει πως αποτελεί το κυρίαρχο χημικό είδος. Οι στοιχειακές αναλύσεις ανιχνεύουν επίσης μεγαλύτερη συγκέντρωση χημικών ειδών οξυγόνου στην περιφέρεια του χυτού (27.7% έναντι 13.3. στο κέντρο του), ενώ η συγκέντρωση χλωριόντων μετρήθηκε στα ίδια επίπεδα.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε πως στην περιφέρεια, η μεταλλική διάλυση φαίνεται να έχει προχωρήσει ταχύτερα, απογυμνώνοντας την επιφάνεια από κρυσταλλίτες CuCl (Εικόνα 5(α)) και οδηγώντας αφενός στην αποκάλυψη κατώτερων επιπέδων της πάτινας και αφετέρου στην ανάπτυξη οξειδίων Cu(I). Επίσης ο λόγος ατόμων Sn/Cu στην περιφέρεια διαμορφώνεται ως 0.076, ενώ η αντίστοιχη τιμή στο κέντρο του δοκιμίου υποδιπλασιάζεται (Sn/Cu=0.033).

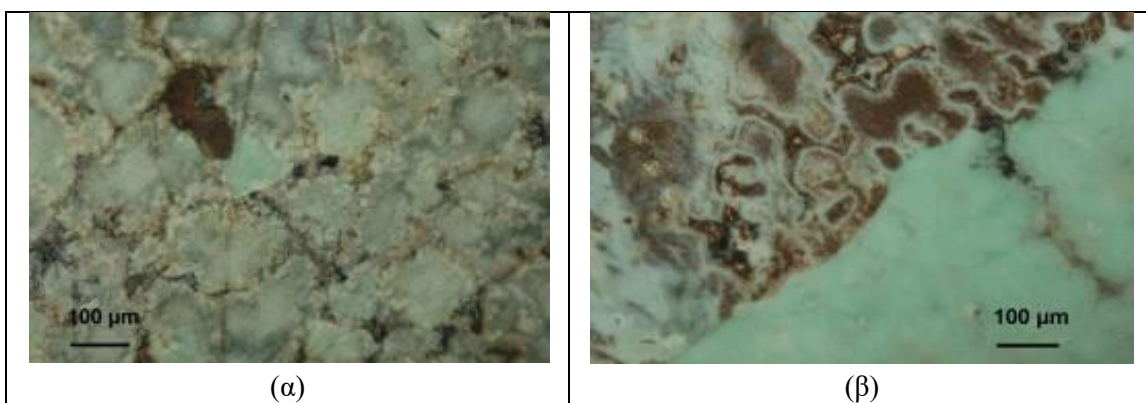


Εικόνα 6: Φωτογραφίες OM ($\times 100$, πολωμένο φως) των μοτίβων διάβρωσης και αποκραμάτωσης που παρατηρούνται στο κέντρο των χυτών ηλεκτροδίων TB εξαιτίας του μακροδιαφορισμού, μετά το τέλος των ανοδικών σαρώσεων (OCP+0.6 V) στο διάλυμα 0.6 mol/L NaCl.

Πίνακας 32: Απεικόνιση SEM ($\times 100$) της διαβρωμένης επιφάνειας στο κέντρο του ηλεκτροδίου και % ατομικές συγκεντρώσεις συστατικών προϊόντων ανοδικής διάλυσης στην περιφέρεια και το κέντρο ηλεκτροδίου TB μετά από ανοδική πόλωση σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl- Μέσες τιμές από fullframe αναλύσεις EDS.

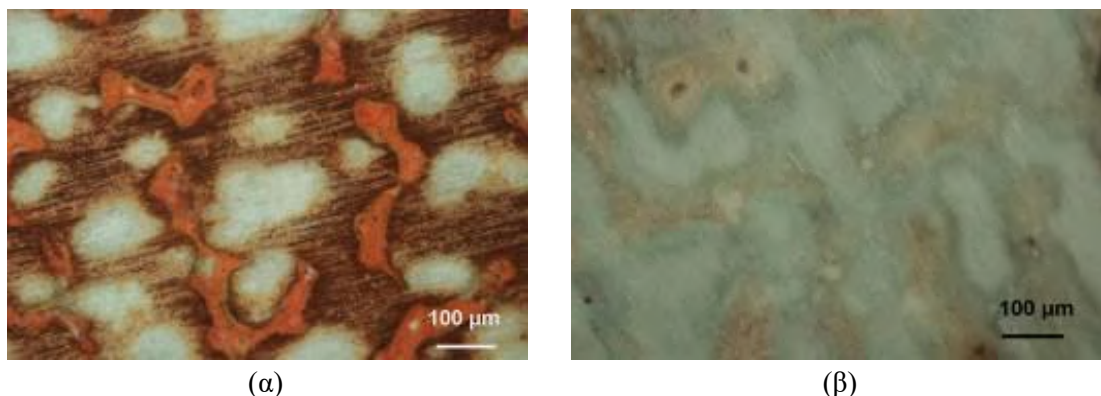
Στοιχείο	Θέση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου TB	
	Κέντρο	Περιφέρεια
O	13.3	27.7
Cl	37.3	38.1
Sn	1.6	2.4
Cu	47.9	31.7
Pb	-	-

Στην Εικόνα 7, παρουσιάζεται η μορφολογία των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του μπρούντζου μετά την ανοδική διάλυση στο AAPM. Στο κέντρο του ηλεκτροδίου διακρίνονται υπόλευκες-υποκίτρινες ενώσεις (με κύριο συστατικό CuCl) με τη μορφή ενός κατακερματισμένου στρώματος που διακόπτεται στα όρια των δενδριτών. Στην περιφέρεια του χυτού βρέθηκε ένα παχύ στρώμα ανοιχτόχρωμων πράσινων Cu(II), κάτω από το οποίο διακρίνεται η επιλεκτική προσβολή των ορίων των δενδριτών και η ανάπτυξη των ίδιων ενώσεων περιμετρικά.



Εικόνα 7: Φωτογραφίες ($\times 100$) από τα επιφανειακά μοτίβα διάβρωσης (α) στο κέντρο και (β) στην περιφέρεια του ηλεκτροδίου TB μετά την ανοδική πόλωση στον ηλεκτρολύτη AAPM.

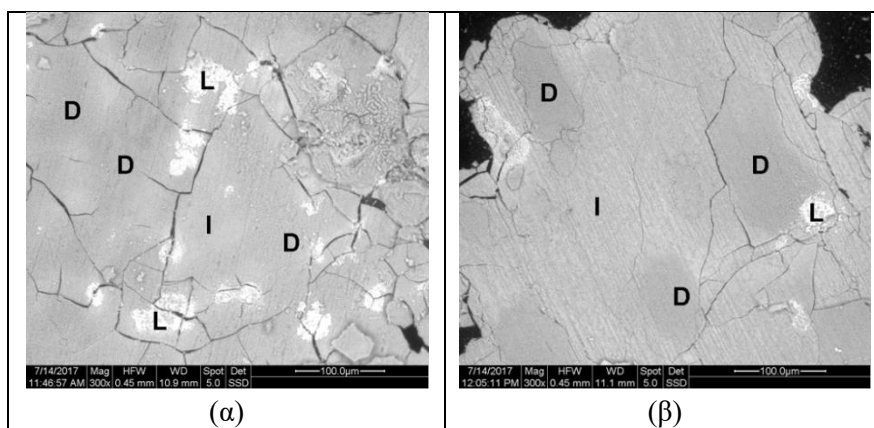
Στην Εικόνα 8 φαίνεται ξεκάθαρα η μακροσκοπική διαφοροποίηση των μοτίβων ανοδικής διάλυσης του μπρούντζου στο σύστημα PRSF κατά μήκος της ακτίνας του χυτού. Ταυτόχρονα, ο τοπικός διαχωρισμός ενώσεων Cu που αντιστοιχούν σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις αποτυπώνει ακόμη πιο ξεκάθαρα τη χημική και μεταλλουργική ανομοιογένεια που οφείλεται στο μικροδιαφορισμό. Η ανοδική διάλυση οδήγησε στην απόθεση πράσινων ενώσεων δισθενούς χαλκού στους α -δενδρίτες. Πολύ μεγαλύτερη κάλυψη των δενδριτών με αυτές παρατηρήθηκε στην περιφέρεια του χυτού (Εικόνα 8(β)). Στο κέντρο του δοκιμίου (Εικόνα 8(α)) - και συγκεκριμένα στις διαδενδριτικές περιοχές που λειτούργησαν ως τοπικές κάθοδοι - παρατηρήθηκε η συσσώρευση Cu_2O (νησίδες κόκκινου χρώματος).



Εικόνα 8: Φωτογραφίες (x100) από τα επιφανειακά μοτίβα διάβρωσης (α) στο κέντρο και (β) στην περιφέρεια του ηλεκτροδίου TB μετά την ανοδική πόλωση στον ηλεκτρολύτη PRSF.

Εσωτερική επιφάνεια πάτινας

Ειδικά στις περιπτώσεις των συστημάτων PRSF και AAPM, δείγματα πάτινας αποκολλήθηκαν από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων για να εξεταστούν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά εσωτερικής τους πλευράς στη διεπιφάνεια με το κράμα με τη βοήθεια SEM. Η επιταξιακή ανάπτυξη των προϊόντων διάλυσης είναι ευδιάκριτη στις απεικονίσεις αυτές (Εικόνα 9).



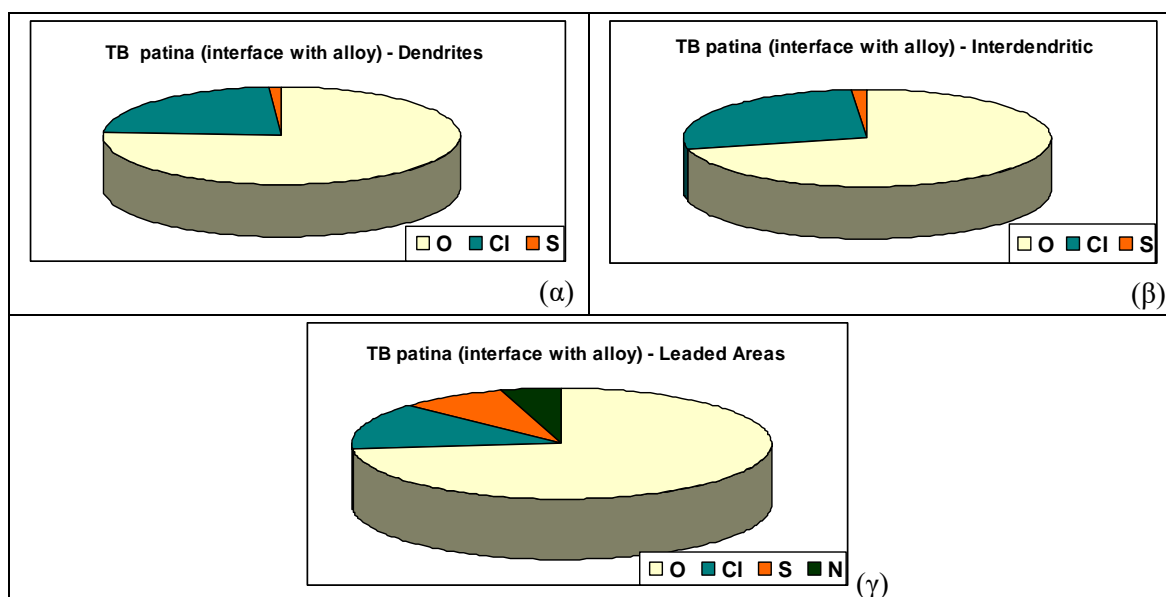
Εικόνα 9: Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (x300) από την εσωτερική επιφάνεια δείγματος αποκολλημένης πάτινας από ηλεκτρόδια κράματος TB μετά από ανοδική πόλωση (OCP+ 0.6 V) σε ηλεκτρολύτη (α) AAPM και (β) PRSF - Όπου D: δενδρίτης, I: διαδενδριτική περιοχή, L: φάση Pb, για τη σήμανση ενδεικτικών περιοχών σημειακών αναλύσεων.

Ο χημικός χαρακτηρισμός της πάτινας AAPM πραγματοποιήθηκε πιο λεπτομερειακά με σκοπό να αναδειχτεί η συσχέτιση του μικροδιαφορισμού με την προσβολή από συγκεκριμένα ιοντικά είδη του διαλύματος. Η μορφολογία της διάβρωσης και κατανομή των διαβρωτικών στοιχείων – που προσδιορίστηκαν με SEM-EDS

- σε περιοχές της δενδριτικής μικροδομής και της φάσης του μολύβδου του α -μπρούντζου παρουσιάζεται στην Εικόνα 9(α) και τον Πίνακα 33.

Πίνακας 33: Κανονικοποιημένες % ποσοστιαίες ατομικές συγκεντρώσεις O, Cl, S και N (που αντιστοιχούν σε ανιόντα O^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} και NO_3^-) ως προς σύνολο διαβρωτικών στοιχείων από περιοχές της εσωτερικής επιφάνειας της πάτινας που παράχθηκε με ανοδική πόλωση στον ηλεκτρολύτη AAPM - Μέσες τιμές από σημειακές αναλύσεις EDS σε δενδριτικές και διαδενδριτικές περιοχές και νησίδες Pb.

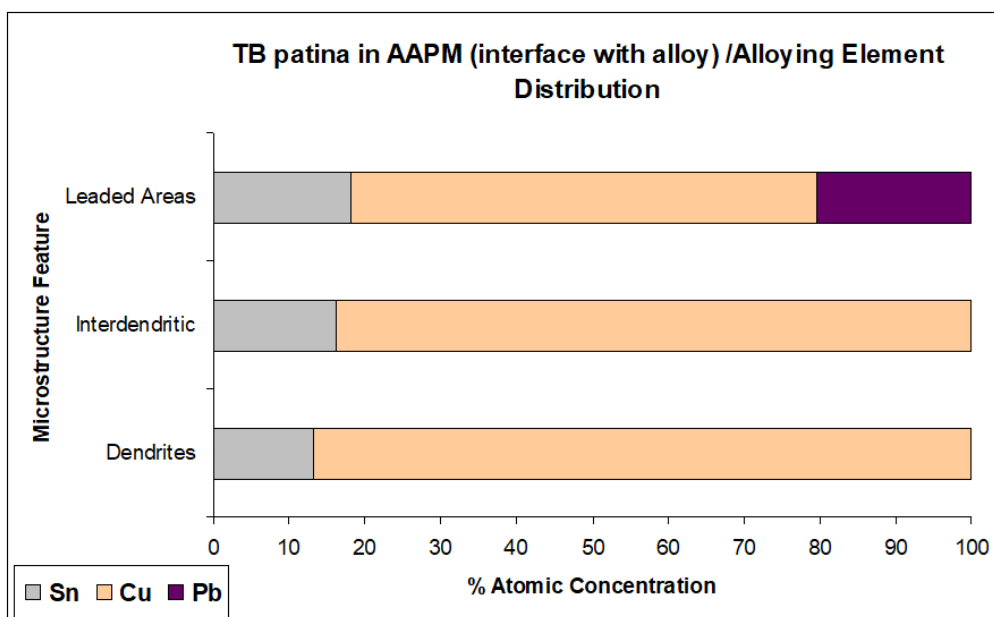
Στοιχείο	Δενδριτικό Δίκτυο	Διαδενδριτικές Περιοχές	Φάση Pb
O	76.0	71.5	73.2
Cl	22.8	27.0	14.0
S	1.2	1.5	8.0
N	-	-	4.8



Γράφημα 51: Οι ατομικές κατανομές των διαβρωτικών στοιχείων O, Cl, S και N (που αντιστοιχούν σε ανιόντα O^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} και NO_3^-) (α) στους δενδρίτες, (β) στις διαδενδριτικές περιοχές και (γ) στη φάση Pb – Γραφική αποτύπωση των αποτελεσμάτων του Πίνακα 33.

Αναφορικά με την κατανομή των κραματικών στοιχείων στο εσωτερικό στρώμα διάβρωσης, διαπιστώνεται πως τόσο οι δενδριτικές όσο και οι διαδενδριτικές περιοχές είναι έντονα εμπλουτισμένες σε Sn σε σχέση με την ατομική σύσταση του μπρούντζου (4% Sn). Μία μέση τιμή 13% ατόμων Sn μετρήθηκε στο δενδριτικό δίκτυο, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό στις διαδενδριτικές περιοχές ήταν 16%. Τα συστατικά της διαβρωμένης φάσης του μολύβδου περιείχαν κατά μέσο όρο 20% άτομα Pb και 18% Sn (Γράφημα 52).

Γενικά, ακολουθείται η γενική τάση επιλεκτικής προσβολής του χαλκού στους δενδρίτες, που έχει ήδη περιγραφεί για τον α -μπρούντζο με δενδριτικό διαφορισμό στο παρόν κεφάλαιο. Καλή αντιστοιχία υπάρχει και με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των προϊόντων διάβρωσης σε χυτό τετραμερή ορείχαλκο μετά από πειράματα προσομοίωσης ατμοσφαιρικής έκθεσης με χρήση διαλύματος τεχνητής βροχής (περιοδική διαβροχή με σταγόνες, κύκλοι υγρασίας και ξηρασίας) [66]. Στην εν λόγω έρευνα των Masi et al. το συνθετικό διάλυμα περιέχει επίσης θεικές, χλωριούχες και νιτρικές ενώσεις.



Γράφημα 52: Οι ατομικές κατανομές των κραματικών στοιχείων(α) στους δενδρίτες, (β) στις διαδενδριτικές περιοχές και (γ) στη φάση Pb – Γραφική αποτύπωση κανονικοποιημένων ατομικών συγκεντρώσεων ως προς ολικά μέταλλα (βασισμένα σε μέσες τιμές αναλύσεων EDS).

(v) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης – Γενικές αναλύσεις

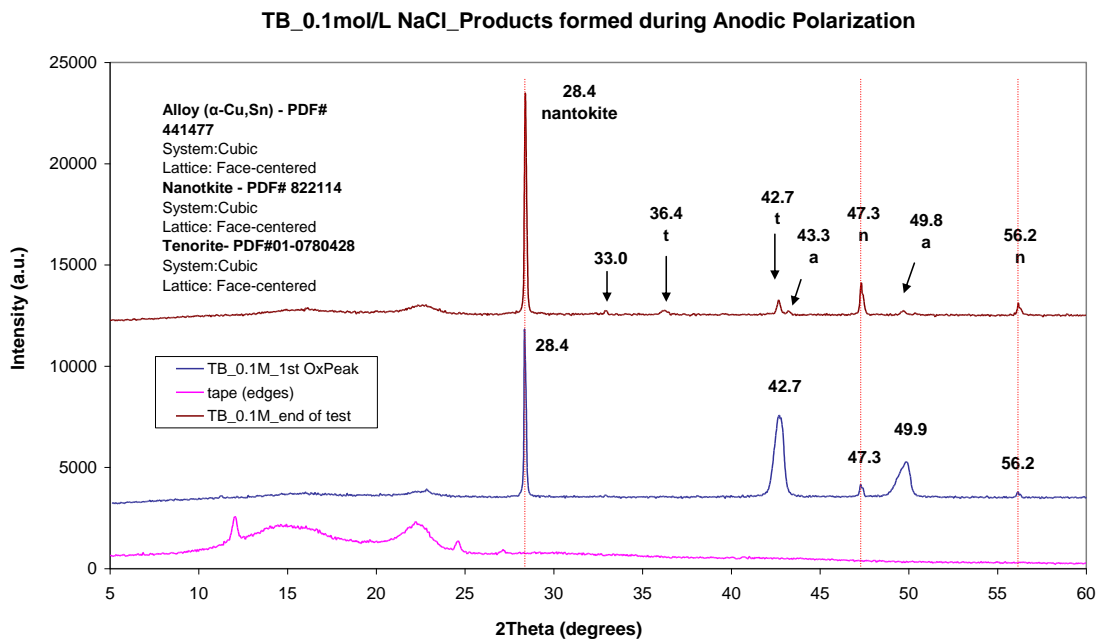
Αναλύσεις εξωτερικής επιφάνειας πατίνων

Καταρχάς έγινε προσπάθεια ταυτοποίησης των συστατικών των επιφανειακών στρωμάτων ανοδικής διάλυσης του κράματος TB στα συστήματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl, σε δύο στάδια της πόλωσης. Το πρώτο στάδιο ήταν αμέσως μετά την πλήρη καταγραφή της ανοδικής κορυφής και το δεύτερο μετά τη λήξη της πλήρους σάρωσης (OCP+600 mV). Τα δυναμικά στα οποία αντιστοιχούν οι παρακάτω αναλύσεις είναι τα σημεία τερματισμού της ανοδικής σάρωσης που φαίνονται στο Γράφημα 49.

Όλα τα φάσματα Raman που λήφθηκαν επίσης από περιοχές της εξωτερικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων στις αντίστοιχες τιμές δυναμικού και των δύο εξεταζόμενων συστημάτων κρίθηκαν μη αξιοποιήσιμα λόγω της απουσίας κορυφών είτε εξαιτίας θερμικών αλλοιώσεων των εξεταζόμενων προϊόντων. Ορισμένα από αυτά παρατίθενται στο Παράρτημα 5 (Γραφήματα Π.5.27-Π.5.29). Η δυσκολία ταυτοποίησης ενώσεων με δονητική φασματοσκοπία αποδίδεται στη σύνθεση των προϊόντων ανοδικής διάλυσης (πολύ μεγάλο ποσοστό ελεύθερων μεταλλοκατιόντων και μίξη μη στοιχειομετρικών άμορφων ενώσεων) εξαιτίας του πολύ γρήγορου ρυθμού των δράσεων.

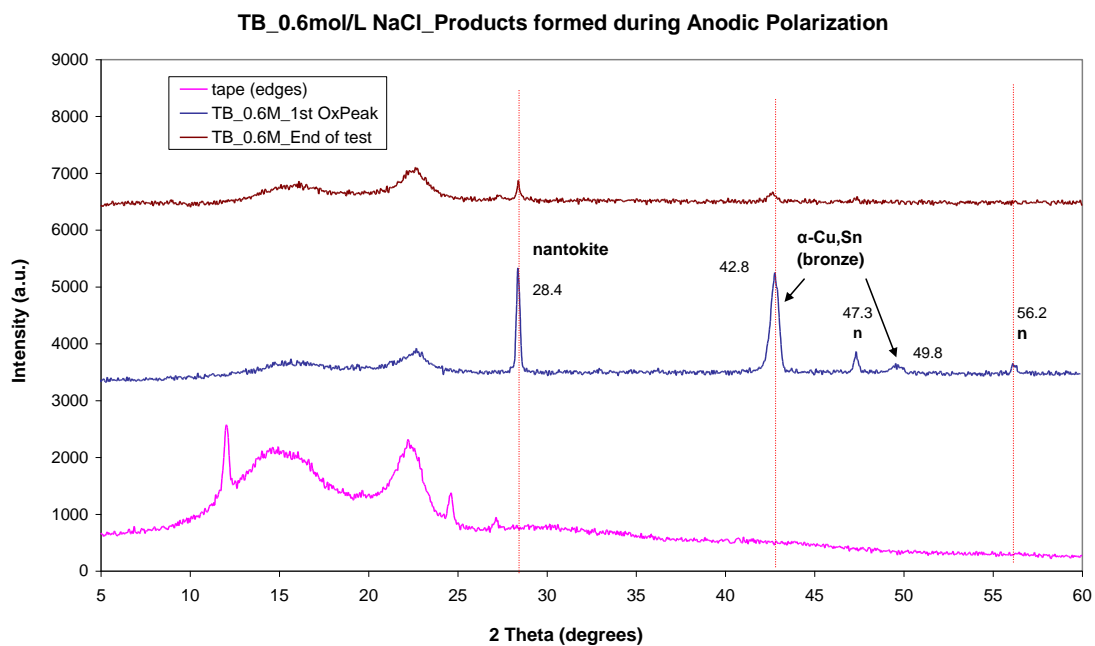
Ακολούθως οι διαβρωμένες επιφάνειες των ηλεκτροδίων αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων X για να ταυτοποιηθούν τα κρυσταλλικά συστατικά τους. Τα φάσματα που λήφθηκαν για τις ηλεκτροχημικές πάτινες των συστημάτων 0.1 και 0.6 mol/L δίνονται στα Γραφήματα 53 και 54.

Διάλυμα 0.1 mol/L // Η εμφάνιση της ανοδικής κορυφής στην καμπύλη πόλωσης αντιστοιχεί στην εναπόθεση και κρυστάλλωση CuCl (ναντοκίτης), ενώ στο φάσμα XRD παρατηρήθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στη μεταλλική α-(Cu,Sn) φάση του κράματος. Μετά την λήξη της πόλωσης, η παρουσία CuCl έχει ενισχυθεί, ενώ εντοπίζονται ίχνη CuO (τενορίτης). Επιβεβαιώνεται πως τα οξείδια Sn(IV) και Cu₂O -τα οποία αναμφίβολα σχηματίζονται με βάση την τεκμηρίωση των πειραμάτων- είναι πλήρως άμορφα ή νανο-κρυσταλλικά, καθώς δεν εμφανίζονται στο Γράφημα 53.



Γράφημα 53: Φάσματα XRD από επιφανειακά προϊόντα ανοδικής διάλυσης του κράματος TB σε διάλυμα 0.1 mol/L που συλλέχθηκαν μετά τον σχηματισμό της 1^{ης} ανοδικής κορυφής (+100 mV/SCE) και μετά το τέλος της ανοδικής σάρωσης (OCP+600 mV). Παρατίθεται συγκριτικά και το φάσμα της αυτοκόλλητης ταινίας που έχει χρησιμοποιηθεί για την οριοθέτηση των περιοχών ανάλυσης στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων, για να αποκλειστούν κάποιες μορφολογίες παρεμβολής στα δύο φάσματα.

Διάλυμα 0.6mol/L // Σε έξι φορές υψηλότερη [Cl⁻], τα κρυσταλλικά προϊόντα ανοδικής διάλυσης μετά την εμφάνιση της ανοδικής κορυφής είναι ενώσεις CuCl, αν και σε μικρότερη αναλογία σε σχέση με τη μεταλλική α-φάση. Σε δυναμικό OCP+600 mV, η ηλεκτροχημική πάτινα δεν περιέχει κανένα κρυσταλλικό συστατικό και καταγράφεται η ολική διάλυση CuCl (Γράφημα 54).



Γράφημα 54: Φάσματα XRD από επιφανειακά προϊόντα ανοδικής διάλυσης του κράματος TB σε διάλυμα 0.6 mol/L που συλλέχθηκαν μετά τον σχηματισμό της 1^{ης} ανοδικής κορυφής (0 mV/SCE) και μετά το τέλος της ανοδικής σάρωσης (OCP+600 mV). Παρατίθεται συγκριτικά και το φάσμα της αυτοκόλλητης ταινίας όπως στο γράφημα 53.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει πως η δημιουργία χλωριούχων ενώσεων Cu(I), εξαρτάται αποκλειστικά από το δυναμικό και όχι από τη συγκέντρωση χλωριόντων. Η τιμή $[Cl^-]$ επηρεάζει τα όρια σταθερότητας τους πριν τη διάλυσή τους από τη μεταλλική επιφάνεια.

Αναλύσεις (bulk) σε ομογενοποιημένα δείγματα σκόνης

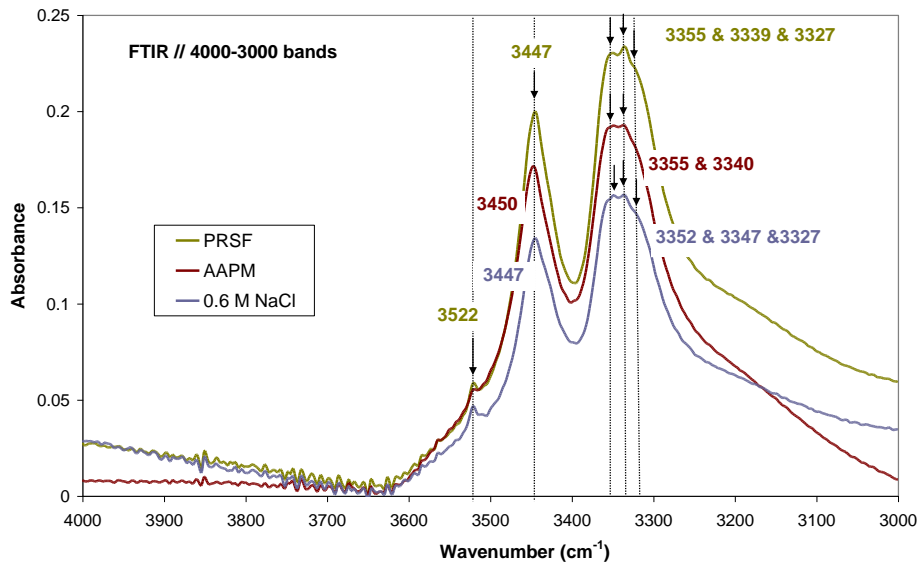
Η ταυτοποίηση της πλειονότητας των προϊόντων ανοδικής διάλυσης (από όλα τα επίπεδα της διαστρωμάτωσης και όχι μόνο από το εξωτερικό επιφανειακό στρώμα) για τα συστήματα 0.6 mol/L NaCl, PRSF και AAPM πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπικές αναλύσεις στα κονιοποιημένα και ομογενοποιημένα δείγματα προϊόντων ανοδικής διάλυσης. Στο Γράφημα 55 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις που αποτυπώθηκαν στα φάσματα FTIR και για τις τρεις πάτινες που παράχθηκαν ηλεκτροχημικά. Τα δείγματα σκόνης των συστημάτων AAPM και PRSF ήταν ανοιχτόχρωμα πράσινα και το τρίτο (0.6 mol/L NaCl) ήταν υπόλευκο. Οι πιο σημαντικές δονήσεις και η βιβλιογραφική ταυτοποίησή τους παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 34. Τα πλήρη φάσματα των τριών δειγμάτων βρίσκονται στο Παράρτημα 5 (**Γραφήματα Π.5.30-Π.5.32**).

Οι βασικοί τύποι ενώσεων που ανιχνεύτηκαν και στα τρία δείγματα πάτινας είναι τα υδροξυχλωρίδια του Cu(II), γνωστά με τον γενικό τύπο $Cu_2(OH)_3Cl$. Για την ακρίβεια, οι παρατηρούμενες κορυφές ταιριάζουν πολύ περισσότερο με συνθετικά προϊόντα αυτού του είδους, που έχουν παραχθεί από πειράματα χημικής καταβύθισης [96], παρά με φυσικά ορυκτά [97, 98] και αντιστοιχούν σε ενδιάμεσα προϊόντα δύο πολυμορφών $Cu_2(OH)_3Cl$, του βοταλακίτη και του ατακαμίτη και των πρόδρομων ενώσεων χλωριούχου χαλκού. Το εν λόγω μίγμα είναι ελάχιστα κρυσταλλωμένο, όπως υποδεικνύει η ισχυρή και ευρεία κορυφή εντός του διαστήματος $3360-3310\text{ cm}^{-1}$. Αυτή η ζώνη αποτελείται από μία τριπλέτα συμπλεγμένων κορυφών, που είναι μετά βίας διακριτές. Η ασθενής κορυφή στους 3522 cm^{-1} και η ισχυρή κορυφή μεταξύ $419-429\text{ cm}^{-1}$ ταιριάζουν απολύτως με το φάσμα αναφοράς του βοταλακίτη.

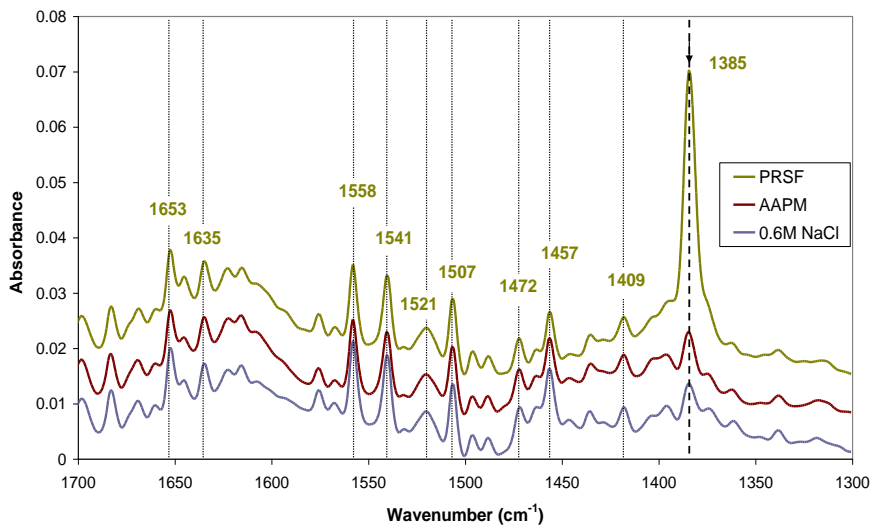
Μεταξύ των συστατικών των τριών πατινών ταυτοποιήθηκε και μαλαχίτης ($Cu_2(OH)_2CO_3$). Στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής πάτινας που παράχθηκε στον ηλεκτρολύτη PRSF, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μαλαχίτη συνάδει με την υψηλή συγκέντρωση $CaCO_3$ στο διήθημα χώματος. Στην πάτινα που παράχθηκε σε AAPM, η παρουσία $Cu_2(OH)_2CO_3$ σχετίζεται με τα διαλυμένα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στον ηλεκτρολύτη, ενώ και στα τρία διαβρωτικά μέσα το διαλυμένο ατμοσφαιρικό CO_2 πρέπει να θεωρείται μία επιπρόσθετη πηγή ανθρακικών ιόντων.

Επίσης στην πάτινα AAPM και σε μικρότερο βαθμό στην πάτινα PRSF, παρατηρούνται κάποιες αδύναμες χαρακτηριστικές κορυφές (1124 και 482 cm^{-1}), που αποδίδονται σε βασικές ενώσεις θεικού Cu(II) – παρατηρείται πιο μεγάλη συνάφεια με τον βροχαντίτη $Cu_4(OH)_6SO_4$. Οι συγκεκριμένες κορυφές επικαλύπτονται με δονητικές ζώνες των ενώσεων $Cu_2(OH)_3Cl$, γεγονός που καθιστά δύσκολο τον διαχωρισμό τους.

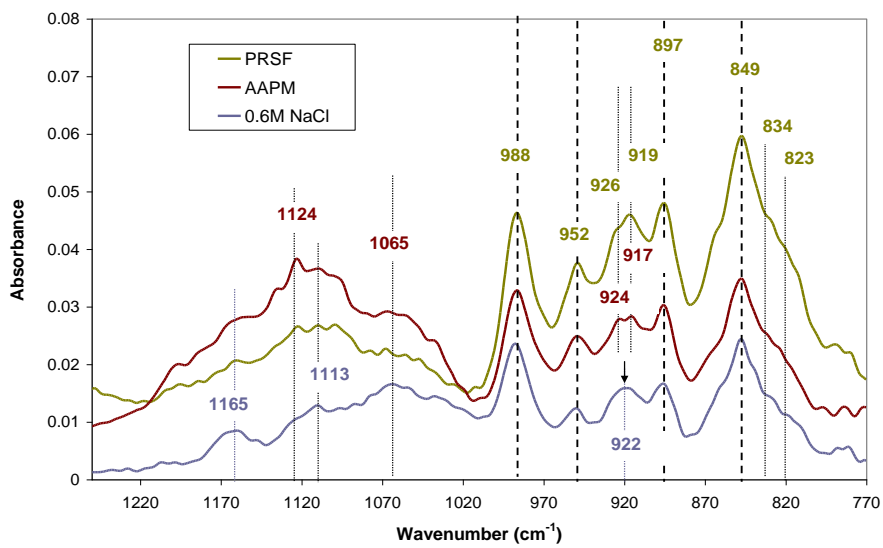
Παρά την κατά τόπους ανίχνευση αζώτου από τις στοιχειακές αναλύσεις EDS στην πάτινα AAPM, δεν προέκυψε συσχέτιση με βασικές ενώσεις νιτρικού Cu(II) - της μορφής $Cu_2(OH)_3NO_3$. Ορισμένες ασθενείς κορυφές περί τους $1620-1660\text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσαν να αποδοθούν στην παραμόρφωση των μορίων H_2O . Ευρείες κορυφές μέσα σε αυτό το διάστημα έχουν αναφερθεί σε δείγματα προϊόντων διάβρωσης μετά από ανοδική πόλωση σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl [37], καθώς και σε κρούστες ενταφιασμένων αρχαιολογικών μπρούντζων [101].



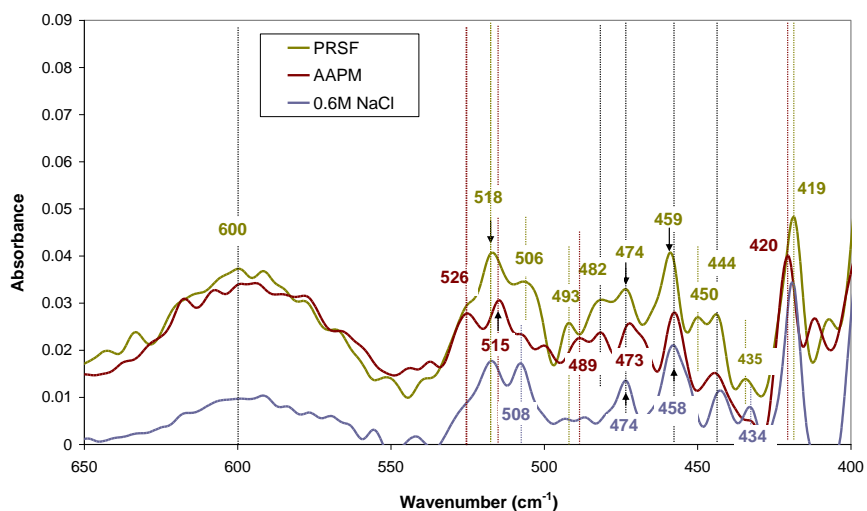
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Γράφημα 55: Φάσματα FTIR προϊόντων ανοδικής διάλυσης που συλλέχθηκαν από τις επιφάνειες ηλεκτροδίων TB μετά το τέλος της ανοδικής πόλωσης (OCP+ 0.6 V) σε 0.6 mol/L NaCl και συνθετικούς ηλεκτρολύτες AAPM και PRSF: Κορυφές (α) εντός 4000–3000 cm⁻¹, (β) εντός 1700–1300 cm⁻¹, (γ) εντός 1270–770 cm⁻¹ και (δ) εντός 650–400 cm⁻¹ – Κορυφές απορρόφησης.

Πίνακας 34: Χαρακτηριστικές δονήσεις μορίων που παρατηρήθηκαν σε φάσματα FTIR ομογενοποιημένων δειγμάτων σκόνης που συλλέχθηκαν από πάτινες ηλεκτροδίων κράματος TB μετά από ανοδική πόλωση (OCP +0.6V, 1mV/s) σε συνθετικούς ηλεκτρολύτες PRSF, AAPM και σε 0.6 mol/L NaCl - Ταυτοποίηση με χρήση βιβλιογραφικών αναφορών (όπου w:ασθενής, s: ισχυρή, br: ευρεία, sh: ώμος).

Διαβρωτικό Μέσο	Τύπος Δονήσεων	Θέση Κορυφής (cm ⁻¹)	Απόδοση	Αναφορά
PRSF	τάση OH	3522 (w), 3447(s), 3355, 3339, 3327 (τριπλή, br)	Cu ₂ (OH) ₃ Cl— ενδιάμεση ένωση βοταλακίτη & ατακαμίτη	[96-98]
AAPM		3522 (w), 3450(s), 3355, 3340 (τριπλή, br)		
0.6 mol/L NaCl		3522 (w), 3447 (s), 3352, 3347, 3327 (τριπλή ευρεία)		
όλοι οι ηλεκτρολύτες	εντός επιπέδου κάμψη OH σε H ₂ O	πολλές ασθενείς κορυφές εντός του διαστήματος 1620– 1660	οξυ-υδροξείδια Sn	[37]
όλοι οι ηλεκτρολύτες	ασθενείς υπερτονικές Sn-O- Sn & Sn-O-H	1558, 1541, 1521, 1507, 1472, 1457, 1409	οξυ-υδροξείδια Sn	[99]
PRSF		1385 (s)	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ — μαλακίτης	[100, 101]
AAPM		1385 (w)		
0.6 mol/L NaCl		1385 (w)		
AAPM	εσωτερική δόνηση SO ₄ ²⁻	1124	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ — βροχαντίτης ή ποσνακίτης ή οξυ- υδροξείδια Sn	[99, 100]

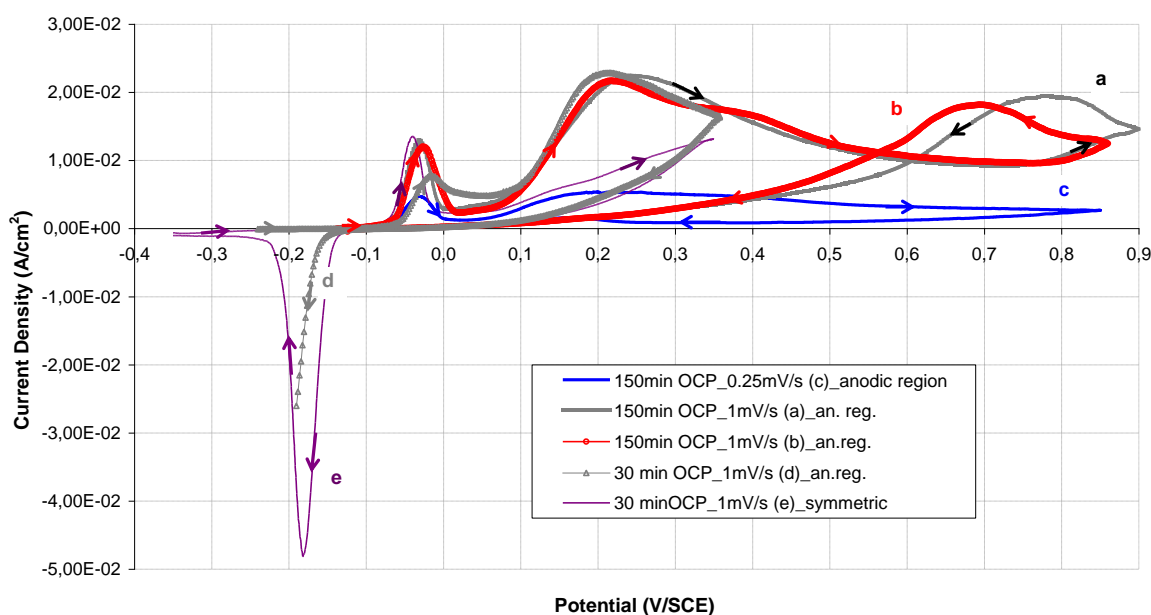
0.6 mol/L NaCl	ασθενείς υπερτονικές Sn-O-Sn & Sn-O-H	1113	οξυ-υδροξείδια Sn	
PRSF	κάμψη OH	988, 952, 926, 919, 897, 849	Cu ₂ (OH) ₃ Cl—ατακαμίτης	[96-98, 100]
AAPM		988*, 952, 924, 917, 897, 849	Cu ₂ (OH) ₃ Cl—ατακαμίτης * επίσης Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ —βροχαντίτης (κάμψη Cu-OH)	[96-98, 100]
0.6 mol/L NaCl		988, 952, 922, 897,	Cu ₂ (OH) ₃ Cl—ατακαμίτης	[96-98]
όλοι οι ηλεκτρολύτες		834(sh), 823(sh)	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ —μαλαχίτης	[100]
όλοι οι ηλεκτρολύτες	δονήσεις Sn-O ή Cu-O	600 (br)	νανοκρυσταλλικά ή άμορφα SnO ₂ ή Cu ₂ O	[36]
PRSF	δονήσεις Cu-O & Cu-OH	526(sh), 518, 506	ενδιάμεση ένωση ατακαμίτη & βοταλακίτη, μαλαχίτης	[31,35]
AAPM		526, 515, 508		
0.6 mol/L NaCl		526(sh), 518, 508		
PRSF	τάση Cu-O	492, 482	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ —μαλαχίτης & Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ —βροχαντίτης	[101]
AAPM		489, 482		
PRSF	τάση Cu-O	474	Cu ₂ (OH) ₃ Cl—ατακαμίτης	[97]
AAPM		473		
0.6 mol/L NaCl		474		
PRSF	τάση Cu-O	459, 450, 444, 435	Cu ₂ (OH) ₃ Cl—βοταλακίτης & ατακαμίτης	[96, 97]
AAPM		458, 444		
0.6 mol/L NaCl		458, 444, 434		
PRSF	τάση Cu-O ή εσωτερική δόνηση SO ₄ ²⁻	419	Cu ₂ (OH) ₃ Cl—βοταλακίτης	[97, 100]
AAPM		420	Cu ₂ (OH) ₃ Cl—βοταλακίτης ή Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ —βροχαντίτης	
0.6 mol/L NaCl		419	Cu ₂ (OH) ₃ Cl—βοταλακίτης	

Η ταυτοποίηση των κορυφών που εμφανίζονται μεταξύ 1570–1020 cm⁻¹ είναι ημιτελής. Ωστόσο, δεν έχει αποκλειστεί το ενδεχόμενο να περιλαμβάνονται μέσα σε αυτό το τμήμα του φάσματος υπερτονικές των δονήσεων Sn-O-Sn και Sn-O-H. Κάποιες μεμονωμένες κορυφές που εμφανίζονται στους 526, 518, 506 και 473, 917–922 cm⁻¹, θα μπορούσαν να αποδοθούν στο CuSnO₃ και στον αμπουρίτη (Sn₂₁O₆Cl₁₆(OH)₁₄) αντιστοίχως. Παρ' όλα αυτά, σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά διαγράμματα Roubaix και σχετική βιβλιογραφία [37, 101, 102], η ύπαρξη μικτών οξειδίων Cu-Sn δεν θεωρείται πιθανή και ο σχηματισμός χλωριούχων ενώσεων Sn(II) δεν ευνοείται στο συγκεκριμένο pH και σε αυτή την περιοχή δυναμικού. Ειδικά στο τέλος της γραμμικής πόλωσης (υψηλό ανοδικό δυναμικό και έντονα αλκαλικό pH), ενώσεις όπως ο αμπουρίτης -ο σχηματισμός και η σταθερότητα του οποίου είναι γνωστό ότι ευνοείται σε όξινο pH- δεν θα μπορούσαν σε

καμία περίπτωση να διατηρηθούν μέσα στην πάτινα χωρίς να λάβει χώρα περαιτέρω οξείδωση. Μεταξύ των προϊόντων διάβρωσης χαλκού που έχουν αναφερθεί μετά από εμβάπτιση σε υδατικά διαλύματα θειικών, νιτρικών και χλωριούχων αλάτων ήταν βροχαντίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4$), γκερχαρντίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) και ατακαμίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) [51]. Αντίστοιχες ενώσεις βρέθηκαν και μετά την ανοδική πόλωση στο μίγμα AAPM, με εξαίρεση τον γκερχαρντίτη. Με βάση τα όρια σταθερότητας της συγκεκριμένης ένωσης, δεν θα μπορούσε να ανιχνευθεί στην επιφάνεια στο τέλος της μέτρησης μετά την κατακόρυφη αύξηση του pH [51].

(vi) Χαρακτηρισμός στρωμάτων διάβρωσης του κράματος TB μετά από κύκλους πόλωσης στην ανοδική περιοχή σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl

Στο Γράφημα 56 αντιπαραβάλλονται καμπύλες κυκλικής πόλωσης για το τριμερές κράμα TB, οι οποίες καταγράφηκαν εφαρμόζοντας διαφορετικές πειραματικές παραμέτρους, όπως ο χρόνος παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, ο ρυθμός σάρωσης δυναμικού, το εύρος σάρωσης και το σημείο έναρξης αυτής. Σε αντίθεση με τους συμμετρικούς κύκλους, η έναρξη του κύκλου από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος φαίνεται να επιταχύνει τη διαδικασία ανοδικής διάλυσης σε ρυθμό σάρωσης 1 mV/s. Η μείωση κατά τέσσερις φορές του ρυθμού διάλυσης μειώνει το ρυθμό την ένταση της ηλεκτροδιάλυσης και δρα ανασταλτικά στην εκδήλωση βελονισμών, όπως ακριβώς έχει παρατηρηθεί και σε μικρότερο εύρος κύκλων σε προηγούμενες ενότητες.



Γράφημα 56: Καμπύλες κυκλικής πόλωσης σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl – Μετά από 2.5 ώρες παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος ληφθηκαν οι καμπύλες (a) και (b) σε ρυθμό 1 mV/s και η (c) σε ρυθμό 0.25 mV/s (ευρύς κύκλος στην ανοδική περιοχή). Μετά από 30 λεπτά και σε ρυθμό 1 mV/s λήφθηκαν οι καμπύλες (d) που αντιστοιχεί σε μικρό κύκλο στην ανοδική περιοχή και (e) που αντιστοιχεί σε μικρό κύκλο, συμμετρικό ως προς OCP.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον χαρακτηρισμό των προϊόντων ανοδικής διάλυσης που παρέμειναν σταθερά στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων μετά την ολοκλήρωση των ποτενσιοδυναμικών κύκλων εντός της ανοδικής περιοχής και την επιστροφή στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν για χημικές και μορφολογικές αναλύσεις με SEM-EDS τα στρώματα ανοδικής διάλυσης που προέκυψαν μετά από μεγάλους κύκλους σε χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης 1 και 0.25 mV/s, μετά από 2.5 ώρες παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (κυκλικές καμπύλες (a), (b) και (c)).

Η πλήρης αποκόλληση των ηλεκτροχημικών πατίνων που αντιστοιχούν στις καμπύλες (b) και (c) ήταν επιτυχής. Οι γενικές αναλύσεις (fullframe) των δειγμάτων αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 35. Στην περίπτωση της πάτινας που αντιστοιχεί στην καμπύλη (a), εξαιτίας της πολύ καλής πρόσφυσης στο κράμα, ένα τμήμα παρέμεινε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στη συνέχεια συλλέχθηκε με απόξεση και τα θραύσματα προετοιμάστηκαν επίσης για ανάλυση. Ως εκ τούτου, οι αναλύσεις της συγκεκριμένης πάτινας έγιναν σε δύο ξεχωριστά δείγματα (άθικτο αποκολλημένο φιλμ και θραύσματά του), που παρουσιάζονται στις απεικονίσεις SEM (Εικόνες 10 και 11). Κατ' αυτό το τρόπο αποκαλύφθηκαν πολλές λεπτομέρειες για τη δομή και τα συστατικά των προϊόντων διάλυσης. Το μέσο πάχος της συγκεκριμένης πάτινας προσδιορίζεται περί τα 20-25 μm .

Σε αργό ρυθμό σάρωσης δυναμικού (0.25 mV/s) παρατηρείται τάση ενσωμάτωσης μεγαλύτερης συγκέντρωσης χλωριόντων στη διεπιφάνεια κράματος/πάτινας σε σχέση με σαρώσεις υπό 1 mV/s. Ο λόγος Cl/Cu I (καμπύλη c) υπολογίστηκε περί το 0.9 έναντι τιμών κοντά στο 0.8 (καμπύλες a και b). Παράλληλα σε 0.25 mV/s καταγράφεται πολύ μεγαλύτερος ρυθμός αποχάλκωσης και εμπλουτισμός σε Sn (23.7% at επί συνόλου μετάλλων, έναντι 15.1 και 17.9% σε 1 mV/s). Ο λόγος Sn/Cu στην εσωτερική επιφάνεια της πάτινας σε ρυθμό διάλυσης 1 mV/s κυμαίνεται κοντά στο 0.2, ενώ η τιμή αυτή αυξάνεται στο 0.3 σε ρυθμό διάλυσης 0.25 mV/s. Φαίνεται οι ενώσεις Sn να λειτουργούν ως συγκολλητικό πορώδες μέσο, μέσω του οποίου μετακινούνται ιόντα και εντός του οποίου ενσωματώνονται οι σταθερές ενώσεις Cu. Σε αργό ρυθμό, η μεταφορά φορτίου γίνεται απρόσκοπτα και αυτό επιταχύνει τη αποκραμάτωση. Παράλληλα, σε αυτές τις συνθήκες η σταθερότητα των ενώσεων CuCl διατηρείται για μεγαλύτερο διάστημα δυναμικού.

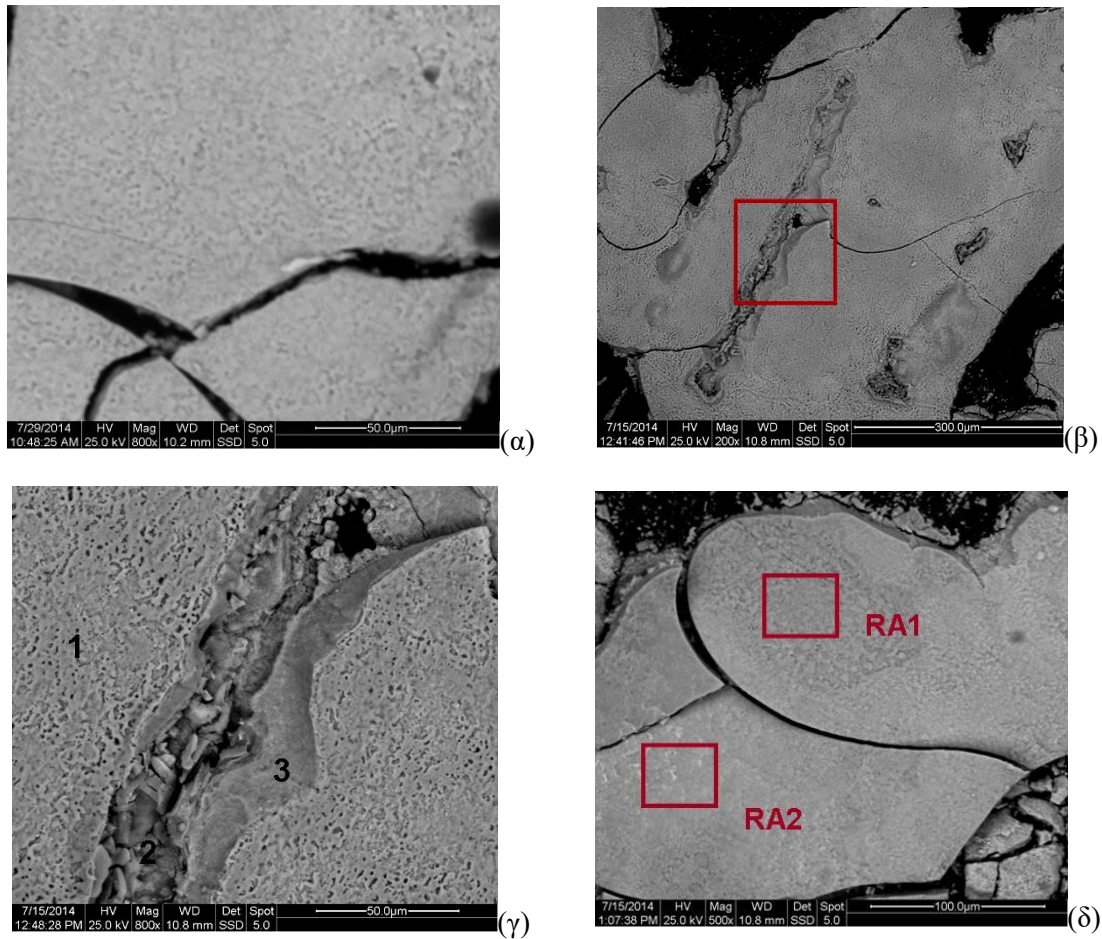
Παρατηρώντας τη στρωματογραφία που αποκαλύπτει το δείγμα θραυσμάτων της πάτινας που φαίνονται στην Εικόνα 11(β), διακρίνεται ξεκάθαρα μία συμπαγής δομή διπλού στρώματος (duplex) που έχει καλή αντιστοιχία με την τυπική δομή του παθητικού στρώματος σε μία σειρά μετάλλων και κραμάτων [29-32]. Το στρώμα αποτελείται από:

- (i) ένα συμπαγές και μεγαλύτερου πάχους εσωτερικό στρώμα (L1), η εσωτερική επιφάνεια του οποίου ξεχωρίζει ως ένα ανοιχτόχρωμο πορώδες υμένιο πλούσιο σε Sn και O (και κατά τόπους περιέχει Pb) και σχετικά χαμηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων περί το 7-8% άτομα (**σημείο 1**)
- (ii) ένα λιγότερο συνεκτικό εξωτερικό στρώμα (L2), η εξωτερική επιφάνεια του οποίου φαίνεται κοκκώδης, η περιεκτικότητα O είναι χαμηλή και οι αναλογίες Sn/Cu και Cl/Cu σαφώς μειωμένες (**σημείο 3**). Παρά την υψηλότερη συγκέντρωση Cl⁻, η στοιχειομετρική αναλογία με το χαλκό υποδεικνύει πως το μεγαλύτερο ποσοστό είναι ροφημένα σύμπλοκα CuCl₂⁻ που δεν απομακρύνθηκαν από την εξωτερική επιφάνεια της πάτινας κατά την αντιστροφή του κύκλου πόλωσης και όχι σταθερές ενώσεις CuCl.

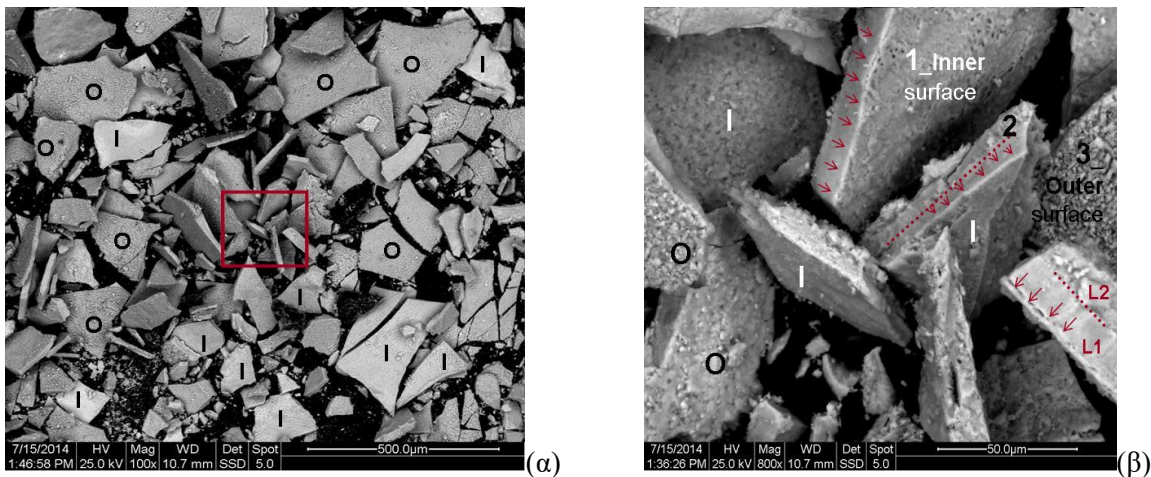
Οι αναλύσεις των **σημείων 1 έως 3** στην Εικόνα 11(β) φανερώνουν μία βαθμιαία μείωση του λόγου ατόμων Sn/Cu που αποδεικνύει την τάση αποχάλκωσης και μία μείωση του λόγου Cl/Cu, που συμβαδίζει με την τάση διάλυσης των σταθερών ενώσεων CuCl. Η υφή και τα χαρακτηριστικά των επιμέρους στρωμάτων της πάτινας φαίνεται πολύ ξεκάθαρα και στην Εικόνα 10(γ), από την τυχαία τομή της πάτινας Η σύσταση του σημείου 1 είναι σε καλή αντιστοιχία και με αυτή του εσωτερικού στρώματος της Εικόνας 11(β). Το σημείο 2 αντιστοιχεί στο εξωτερικό κοκκώδες στρώμα L2, ενώ το σημείο 3 στο εσωτερικό στρώμα L1. Επίσης στην Εικόνα 10(β) διακρίνονται περιοχές (RA1 και RA2) όπου διατηρείται μερικώς η επιταξιακή ανάπτυξη του αρχικού στρώματος στο υπόβαθρο του δενδριτικού μικροδιαφορισμού του χυτού. Οι αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις το επιβεβαιώνουν (Πίνακας 35).

Σημειώνεται πως το συγκεκριμένο στρώμα παρά:

- (i) την πολύ αποτελεσματική πρόσφυση
- (ii) τα δομικά του χαρακτηριστικά
- (iii) το γεγονός ότι μειώνει σημαντικά το ρυθμό ανοδικής διάλυσης και συμβάλλει στην προσέγγιση μίας σταθερής κατάστασης των διεπιφανειακών δράσεων



Εικόνα 10: Απεικονίσεις SEM δειγμάτων αποκολλημένης ηλεκτροχημικής πάτινας μετά την ολοκλήρωση κυκλικής σάρωσης που αντιστοιχεί στην καμπύλη (α) του Γραφήματος 56 (συνθήκες: 150 min OCP_1mV/s). Η μορφολογία της εσωτερικής πλευράς της αποκολλημένης ηλεκτροχημικής πάτινας φαίνεται σε μεγέθυνση (α) x800, (β) x200, (γ) x800, (δ) x500 – Επισημαίνονται οι περιοχές και τα σημεία των EDS αναλύσεων σε όλες τις εικόνες.



Εικόνα 11: Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM από θραύσματα του εσωτερικού στρώματος της ηλεκτροχημικής πάτινας μετά την ολοκλήρωση κυκλικής σάρωσης (συνθήκες: 150 min OCP_1mV/s - Καμπύλη (α) Γραφήματος 56), όπου διακρίνεται: (α) η γενική εικόνα των θραυσμάτων (x100), όπου **I**: εσωτερική (inner) και **O**: εξωτερική (outer) επιφάνεια και (β) η δομή του στρώματος και η υφή της εσωτερικής και εξωτερικής πλευράς του (x800), όπου **L1**: το εσωτερικό στρώμα και **L2**: το εξωτερικό στρώμα.

δεν είναι barrier και δεν παρέχει ηλεκτρική μόνωση στην επιφάνεια του μπρούντζου, με βάση και τις τιμές πυκνότητας ρεύματος που καταγράφονται από τις καμπύλες πόλωσης. Συνεπώς, δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως παθητικό στρώμα σταθερής κατάστασης, με όλη τη σημασία του όρου [103-106].

Ένα αντίστοιχο διπλό στρώμα έχουν αναφέρει και οι Millet et al. [14] κατά την ηλεκτροδιάλυση του χαλκού σε χλωριούχα διαλύματα. Αναφέρουν μάλιστα πως το εσωτερικό στρώμα έχει ιδιότητες ημιαγωγού τύπου *n* και το εξωτερικό ιδιότητες ημιαγωγού τύπου *p*.

Πίνακας 35: % Ατομικές στοιχειακές αναλύσεις σε διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας και σημεία των εσωτερικών και εξωτερικών επιφανειών των στρωμάτων ανοδικής διάλυσης - Ποσοτικοποίηση fullframe και σημειακών αναλύσεων EDS. Η ονοματολογία των καμπυλών συμβαδίζει με αυτή του Γραφήματος 56 και η αρίθμηση των αναλύσεων των Εικόνων 10 και 11.

Κράμα TB // % Ατομική Συγκέντρωση – Ποσοτικοποίηση EDS						
Δείγμα Αποκολλημένης Πάτινας (εσωτερική επιφάνεια)						
Στοιχείο	Ρυθμός Σάρωσης 1 mV/s					Σημείο 1
	Καμπύλη (α) / Εικόνες 10(δ) και 10(γ)					
	RA1		RA2			
C K	55.1		52.3			55.3
O K	11.4		12.6			14.5
ClK	13.9		13.8			7.1
SnL	2.3	12.0	3.5	16.5		3.5
CuK	17.2	88.0	17.8	83.5		19.5
PbL	-	-	-	-		0.2
Μέταλλα	19.6	100.0	21.3	100.0		23.2
Σύνολο	100		100			100
Sn/Cu	0.136		0.197			0.179
Pb/Cu	-		-			0.010
Pb/Sn	-		-			0.055
Cl/Cu	0.809		0.778			0.363
Δείγμα αποκολλημένης πάτινας (εσωτερική επιφάνεια)						
Στοιχείο	Ρυθμός Σάρωσης 1 mV/s				Ρυθμός Σάρωσης 0.25mV/s	
	Καμπύλη (α) /Εικόνα 10(α)		Καμπύλη (b)		Καμπύλη (c)	
	fullframe x800		fullframe x800		fullframe x400	
C K	45.5		69.3		42.3	
O K	14.0		11.9		19.4	
ClK	16.4		7.4		15.5	
SnL	3.6	15.1	2.0	17.9	5.4	23.7
CuK	20.5	84.9	9.4	82.1	17.4	76.3
PbL	0.0	0.0	-	-	-	-
Μέταλλα	24.1	100.0	11.4	100.0	22.8	100.0
Σύνολο	100		100		100	
Sn/Cu	0.178		0.217		0.311	
Pb/Cu	-		-			
Pb/Sn	-		-			
Cl/Cu	0.800		0.789		0.891	

	Δείγμα κατακερματισμένης πάτινας (δείγμα που συλλέχθηκε με απόξεση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου)							
Στοιχείο	Καμπύλη (α)/Εικόνες 11 (α), (β) - Ρυθμός Σάρωσης 1 mV/s							
	fullframe x800		Σημείο 1		Σημείο 2		Σημείο 3	
C K	75.2		54.1		54.4		49.1	
O K	6.1		21.2		6.8		6.5	
ClK	6.9		8.7		16.4		15.2	
SnL	0.7	5.7	2.4	15.2	1.1	4.9	0.7	2.4
CuK	11.2	94.3	13.5	84.8	21.3	95.1	28.5	97.6
PbL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Μέταλλα	11.9	100.0	16.0	100.0	22.4	100.0	29.3	100.0
Σύνολο	100		100		100		100	
Sn/Cu	0.061		0.179		0.052		0.025	
Pb/Cu	-		-		-		-	
Pb/Sn	-		-		-		-	
Cl/Cu	0.614		0.645		0.772		0.532	

5.4.6 Πειραματική Ενότητα E - Μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς μολυβδούχου α-μπρούντζου σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα λιπασμάτων και συνθετικούς ηλεκτρολύτες χόματος

(i) Η επίδραση της συγκέντρωσης λιπασμάτων στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων λιπασμάτων

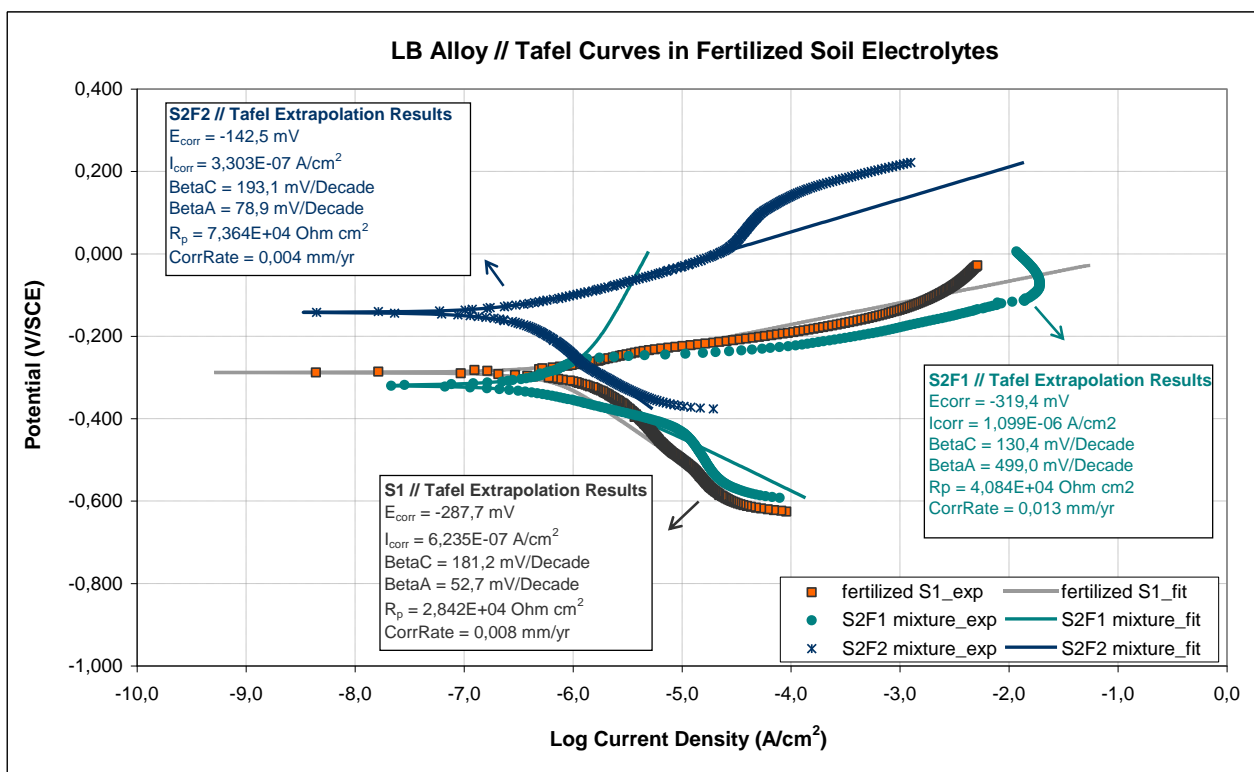
Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δύο τύπων χόματος, των διαλυμάτων λιπασμάτων και των συνθετικών ηλεκτρολυτών χόματος παρατίθενται στην παράγραφο 5.4.1 του παρόντος κεφαλαίου.

Οι καμπύλες του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσεως της %κ.β. συγκέντρωσης των δύο τύπων λιπασμάτων παρατίθενται στο Παράρτημα του Κεφαλαίου 5 (Γραφήματα Π.5.33 και Π.5.34).

Πάνω από τη συγκέντρωση 1%w/v παρατηρείται ένα φαινόμενο κορεσμού και όλες οι παράμετροι παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις. Η υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας καταγράφηκαν στις χαμηλές συγκεντρώσεις του 0.2% w/v. Και οι δύο τύποι λιπασμάτων παρουσιάζουν πολύ παρόμοιες τιμές αγωγιμότητας σε όλες τις συγκεντρώσεις. Το λίπασμα F1 έχει γενικά υψηλότερο pH σε όλες τις συγκεντρώσεις. Ωστόσο για το F1 παρατηρείται πτωτική τάση με την αύξηση της συγκέντρωσης, ενώ για το F2 η τάση είναι αυξητική.

(ii) Δοκιμές Tafel

Μία πρώτη ένδειξη της διαβρωτικότητας των τεσσάρων διηθημάτων χόματος προκύπτει από τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης και λοιπών ηλεκτροχημικών παραμέτρων με βάση τις δοκιμές Tafel. Οι πειραματικές καμπύλες και τα προσαρμοσμένα μοντέλα μετά από γραμμική προεκβολή παρουσιάζονται στο Γράφημα 57. Το μη λιπασμένο χόμα (διάλυμα S2) προκαλεί τον υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης I_{corr} , ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν για το σύστημα S2F2. Η γενική μορφή των καμπυλών S1 και S2F1 παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες. Σημειώνεται πάντως, πως τα μίγματα χόματος-λιπασματος έχουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα και χαμηλότερο pH από το λιπασμένο χόμα S1. Επομένως, μπορεί να γίνει η υπόθεση πως το δείγμα λιπασμένου χόματος που συλλέχθηκε έχει περιεκτικότητα λιπασματος μικρότερη του 1%w/v. Στο Παράρτημα 5 (Γραφήματα Π.5.36 και Π.5.37) παρουσιάζονται επίσης οι καμπύλες Tafel στον ηλεκτρολύτη S2 σε αντιπαραβολή με εκείνες των μιγμάτων S2F1, S2F2 και των υδατικών διαλυμάτων 0.2% w/v F1 και F2.



Γράφημα 57: Πειραματικές καμπύλες Tafel του κράματος LB σε ηλεκτρολύτη λιπασμένου χώματος S1 και μιγμάτων χώματος-λιπάσματος S2F1, S2F2. Παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα γραμμικής προεκβολής και προσαρμοσμένα μοντέλα.

Πίνακας 36: Ηλεκτροχημικά μεγέθη για το κράμα LB που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο προεκβολής Tafel από ημι-λογαριθμικές καμπύλες ή προσδιορίστηκαν γραφικά από γραμμικές καμπύλες ανοδικής πόλωσης σε διηθήματα χώματος με και χωρίς την προσθήκη λιπασμάτων.

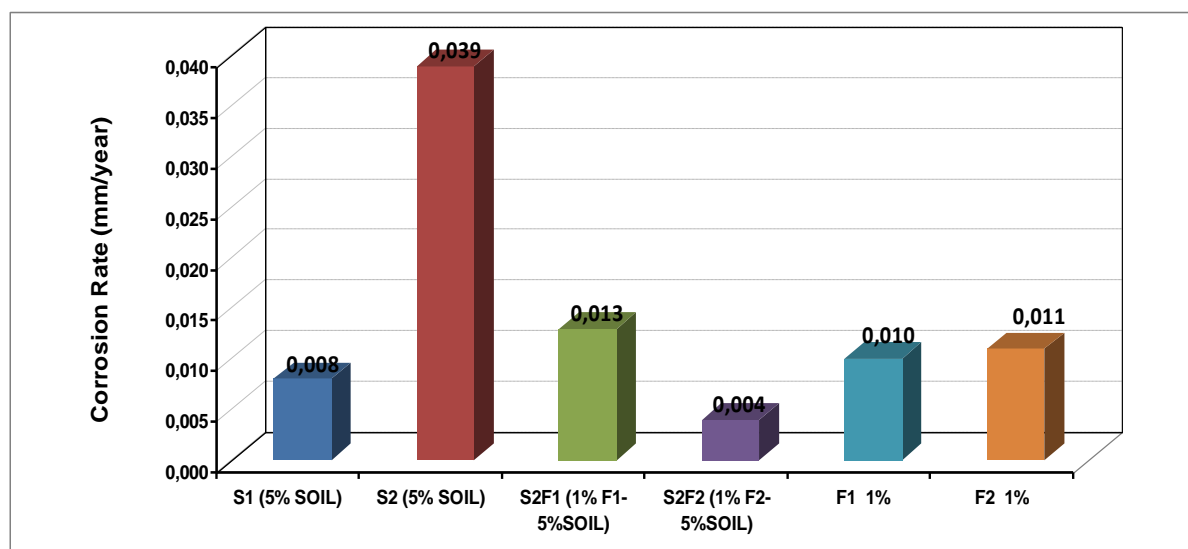
	Συνθετικοί Ηλεκτρολύτες -Διηθήματα χώματος Θεσσαλίας			
	S1 (υδατικό δ/μα 20% w/v λιπασμένου χώματος S1)	S2 (υδατικό δ/μα 20% w/v σκέτου χώματος S2)	S2F1 (υδατικό δ/μα μίγματος 1% F1- 20% w/v χόμα S2)	S2F2 (υδατικό δ/μα μίγματος 1% F2- 20% w/v χόμα S2)
OCP (mV/SCE)	-328	-392	-383	-50
Ρυθμός Διάβρωσης (mm/year)	0.008	0.039	0.013	0.004
E_{corr} (mV/SCE)	-288	-318	-319	-143
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	0.62	3.19	1.10	0.33
R_p ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	2.84	0.79	4.08	7.36
κλίση 1^{ns} περιοχής ανοδικής διάλυσης (mV/decade)	60	419	91	72
κλίση 2^{ns} περιοχής ανοδικής διάλυσης (mV/decade)	205	237		

Όλες οι ηλεκτροχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν από τις δοκιμές Tafel στα συστήματα υδατικών ηλεκτρολυτών F1 και F2 δίνονται στον Πίνακα 37.

Πίνακας 37: Ηλεκτροχημικά μεγέθη για το κράμα LB που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο προεκβολής Tafel από ημι-λογαριθμικές καμπύλες σε υδατικά διαλύματα λιπασμάτων πέντε διαφορετικών συγκεντρώσεων.

% w/v Συγκέντρωση Υδατικών Δ/μάτων Λιπασμάτων	Ρυθμός Διάβρωσης (mm/year)		OCP (mV/SCE)		E _{corr} (mV/SCE)		I _{corr} (μA/cm ²)	
	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2
0.2	0.007	0.018	-267	-45	-208	-323	0.58	1.47
1	0.010	0.011	-66	-38	-105	-113	0.82	0.88
5	0.016	0.059	-58	-46	-102	-93	1.28	4.84
10	0.018	0.086	-72	-64	-129	-93	1.46	7.06

Η καμπύλη του ρυθμού διάβρωσης του κράματος αναφοράς LB συναρτήσει της %κ.β. συγκέντρωσης των δύο τύπων λιπασμάτων δίνεται επίσης στο Παράρτημα του Κεφαλαίου 5 (**Γράφημα Π.5.35**). Γενικώς, ο ρυθμός διάβρωσης του κράματος στα διαλύματα λιπάσματος F2 είναι συγκριτικά υψηλότερος σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, πλην του 1%w/v όπου τα συστήματα F1 και F2 προκαλούν ίδιο ρυθμό διάβρωσης.

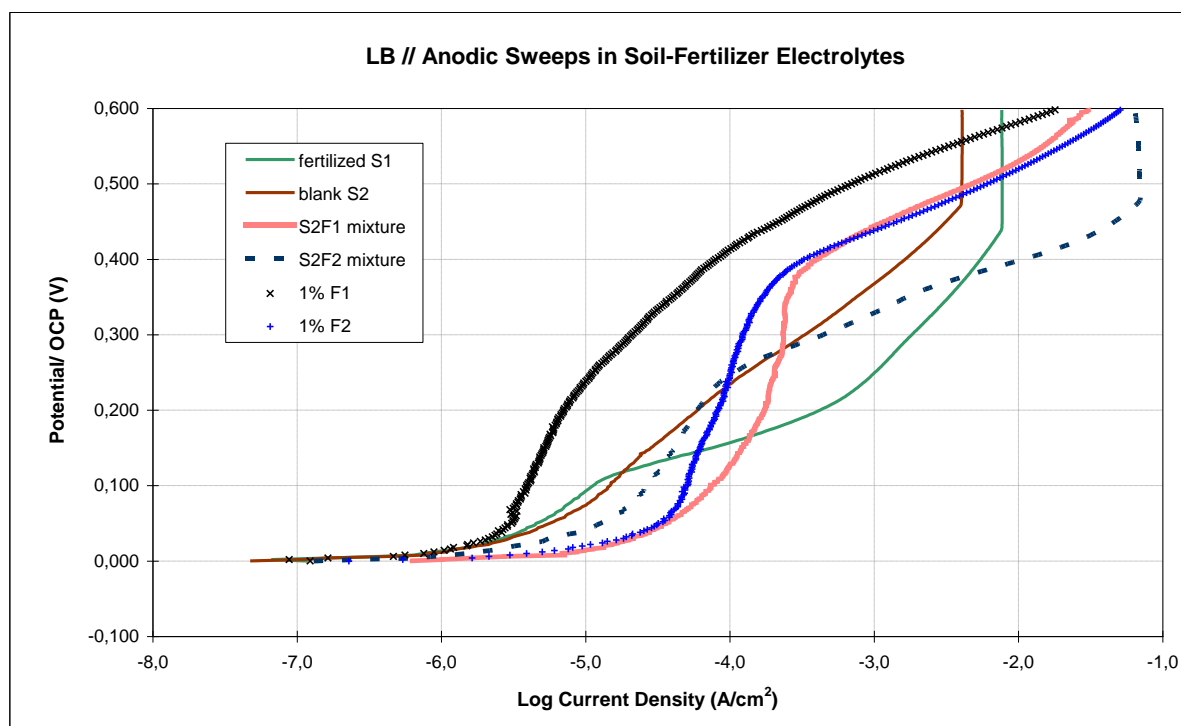


Γράφημα 58: Συγκριτική αποτύπωση των ρυθμών διάβρωσης των συστημάτων μολυβδούχου μπρούντζου με συνθετικούς ηλεκτρολύτες χώματος και με ηλεκτρολύτες των δύο λιπασμάτων συγκέντρωσης 1% w/v που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο προεκβολής Tafel από τις πειραματικές καμπύλες.

Από το Γράφημα 58 προκύπτει η άμεση σύγκριση των ρυθμών διάβρωσης των συνθετικών ηλεκτρολυτών χώματος, των μιγμάτων χώματος-λιπάσματος και των υδατικών διαλυμάτων λιπασμάτων με ίδιες περιεκτικότητες σε χώμα ή/και λίπασμα. Με βάση αυτές τις τιμές το διήθημα μη λιπασμένου χώματος φαίνεται να κατατάσσεται ως το πιο διαβρωτικό και το μίγμα S2F2 ως το λιγότερο διαβρωτικό μέσο. Τα συστήματα με συστατικό το F1 παρουσιάζουν παραπλήσιους ρυθμούς διάβρωσης, είτε πρόκειται για υδατικό διάλυμα είτε για διήθημα μίγματος χώματος-λιπάσματος. Αντιθέτως, το λίπασμα F2, με υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο και φώσφορο, φαίνεται να είναι πολύ πιο διαβρωτικό υπό μορφή υδατικού διαλύματος (11 μm/έτος έναντι 4 μm/έτος κατά την προσθήκη στο χώμα). Τα εν λόγω αποτελέσματα δεν θεωρήθηκαν αντιπροσωπευτικά για την πλήρη περιγραφή της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του μολυβδούχου μπρούντζου και του ρόλου των προϊόντων διάβρωσης, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις έρχονταν σε αντίφαση με την οπτική εκτίμηση της προσβολής των επιφανειών. Για το λόγο αυτό, τα πειράματα ανοδικής πόλωσης και η μελέτη των μοτίβων διάβρωσης κρίθηκαν απαραίτητα για μία πιο σφαιρική εκτίμηση.

Οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης όλων των συστημάτων παρουσιάζονται στα Γραφήματα 59 έως 61 και είναι εκφρασμένες ως προς δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (mV/OCP) και όχι ως απόλυτες τιμές δυναμικού προς διευκόλυνση της συγκριτικής μελέτης των περιοχών των καμπυλών.

Λόγω της πολύ έντονης ανοδικής δράσης (αντίστοιχα βίαιη ήταν και η καθοδική αντίδραση στο ηλεκτρόδιο πλατίνας) σε τιμές δυναμικού πάνω από +400 mV/OCP καταγράφηκαν τιμές ρεύματος που υπερέβαιναν την μέγιστη τιμή ρεύματος του ποτενσιοστάτη, λόγω και της μεγάλης επιφάνειας των ηλεκτροδίων εργασίας. Σε ορισμένες καμπύλες (S1, S2, S2F2, 0.2% w/v F2), εξαιτίας του «κόφτη ρεύματος» τα πειραματικά σημεία που υπερβαίνουν τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή αποτυπώνονται γραφικά ως ένα ευθύγραμμο τμήμα που δεν πρέπει να συγχέεται με πλατώ παθητικοποίησης. Επομένως δεν λήφθηκαν υπόψη τα ανώτερα τμήματα των ανοδικών καμπυλών.



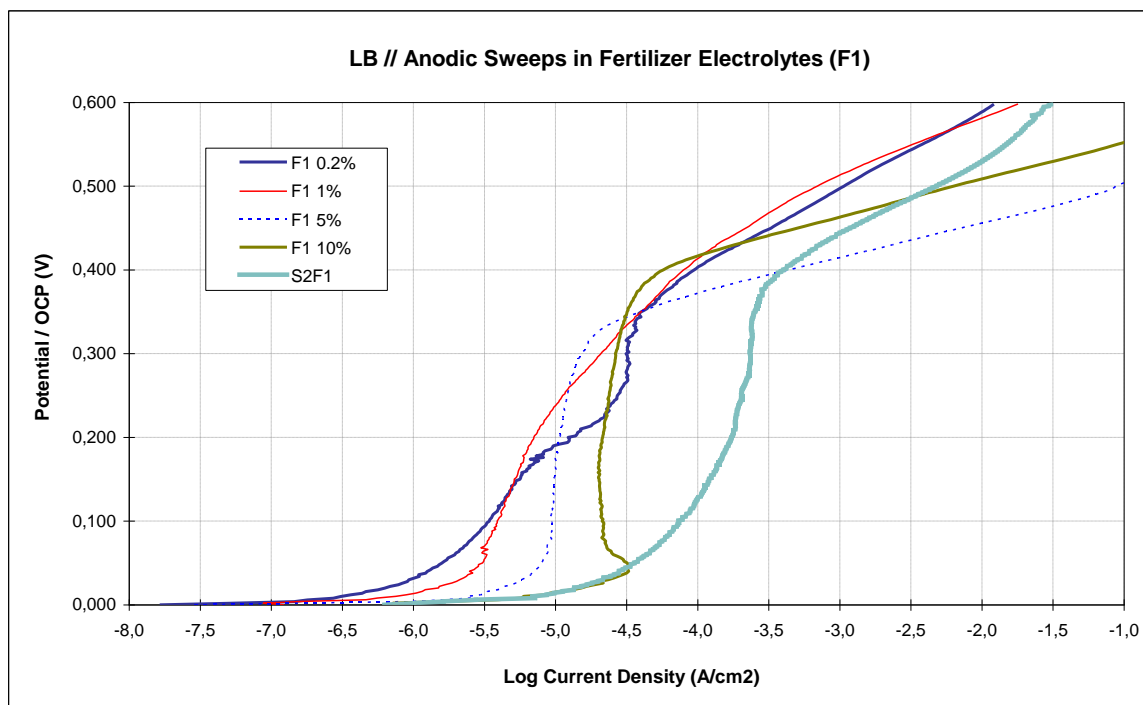
Γράφημα 59: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης στους διαφορετικούς ηλεκτρολύτες χώματος σε αντιπαραβολή με τις καμπύλες των συστημάτων 1% w/v F1 και 1% w/v F2 - Έκφραση κλίμακας δυναμικού ως προς OCP.

Οι κλίσεις των περιοχών ανοδικής διάλυσης υπολογίστηκαν γραφικά σε όλα τα συστήματα ηλεκτρολυτών χώματος και παρατίθενται στον Πίνακα 36.

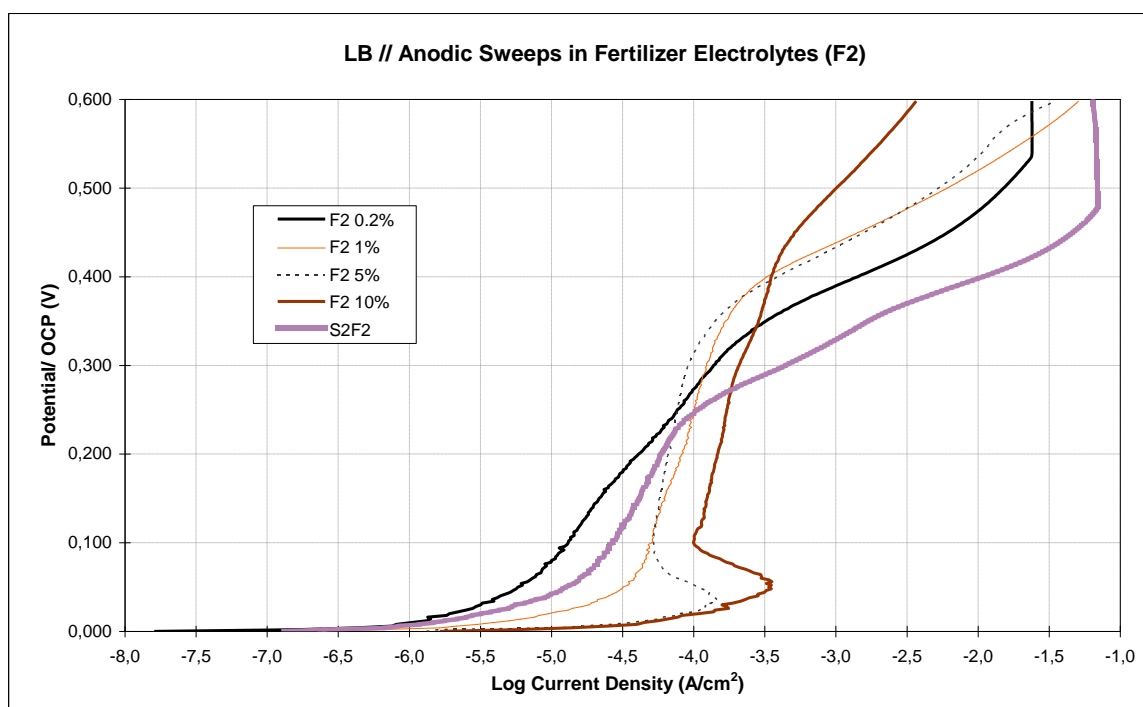
Ο ηλεκτρολύτης S1 ευθύνεται για μία πολύ πιο απότομη ανοδική διάλυση μεταξύ +100 mV/OCP και +200 mV/OCP (1^η ανοδική περιοχή) σε σχέση με τον S2. Η κλίση της 2^{ης} περιοχής ανοδικής διάλυσης είναι παραπλήσια για τα δύο διαλύματα. Σε ό,τι αφορά στα μίγματα χώματος-λιπάσματος, η καμπύλη S2F1 παρουσιάζει μία παρατεταμένη περιοχή Tafel και η ανοδική διάλυση εκκινεί περί τα +0.38 V/ OCP. Στην S2F2 παρατηρείται μία πολύ πιο απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, η διάλυση ξεκινά νωρίτερα, λίγο πάνω από τα +200 mV/OCP και ο ρυθμός διάλυσης είναι συγκριτικά μεγαλύτερος με βάση τις κλίσεις που υπολογίστηκαν (Πίνακας 36). Ο ρυθμός διάλυσης του μπρούντζου στον ηλεκτρολύτη του λιπασμένου χώματος S1 είναι σαφώς υψηλότερος σε σχέση με εκείνους που μετρήθηκαν στα μίγματα με περιεκτικότητα 5% χόμα και 1% λίπασμα, αλλά και τον αντίστοιχο του μη λιπασμένου χώματος S2.

Δεν προκύπτει συσχέτιση μεταξύ των τιμών pH και ιοντικής αγωγιμότητας – οι οποίες μετρήθηκαν σε παραπλήσια επίπεδα - και της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των δύο συνθετικών μιγμάτων. Ως πιο καθοριστικές παράμετροι για τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες που καταγράφονται θεωρούνται οι σχετικές κινητικότητες των ιοντικών ειδών (αναλόγως και με την χημική σύσταση των λιπασμάτων), αλλά κυρίως ο ρυθμός της καθοδικής δράσης.

Οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης στα υδατικά διαλύματα των δύο τύπων λιπασμάτων παρουσιάζονται στα Γραφήματα 60 και 61. Σε καθένα από αυτά παρατίθενται προς σύγκριση και τα συνθετικά μίγματα χώματος-λιπάσματος με περιεκτικότητα 1% σε λίπασμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης λιπάσματος στα ηλεκτροχημικά συστήματα F1 πάνω από 1% οδηγεί στην εμφάνιση μίας ανοδικής κορυφής και της επιβράδυνσης του ρυθμού ανοδικής διάλυσης. Στα συστήματα F2, η ανοδική κορυφή είναι ευδιάκριτη μόνο στην υψηλότερη συγκέντρωση 10%, αλλά στις καμπύλες 5% και 10% F1 είναι σαφής η παροδική παθητικοποίηση μεταξύ +80 έως +300-350 mV/OCP.



Γράφημα 60: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης στα διαλύματα F1 συγκεντρώσεων 0.2, 1, 5 and 10% w/v και στον ηλεκτρολύτη S2F1 - Έκφραση κλίμακας δυναμικού ως προς OCP.

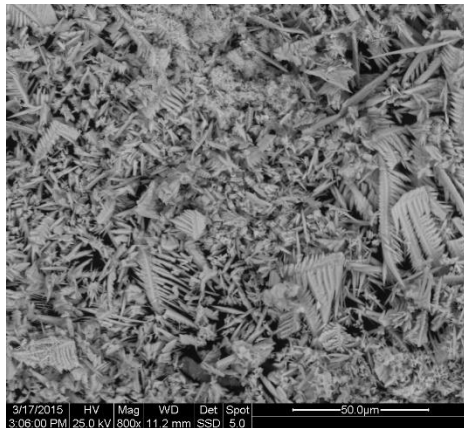


Γράφημα 60: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης στα διαλύματα F2 συγκεντρώσεων 0.2, 1, 5 and 10% w/v και στον ηλεκτρολύτη S2F2 - Έκφραση κλίμακας δυναμικού ως προς OCP.

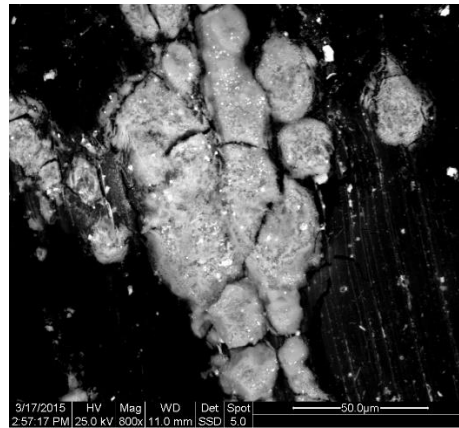
(iii) Χαρακτηρισμός Προϊόντων Διάβρωσης

Η μορφολογία και η χημική σύσταση των πατίνων και των ιζημάτων σε ορισμένα από τα εξεταζόμενα συστήματα υδατικών διαλυμάτων λιπασμάτων εξετάστηκε με OM και SEM-EDS.

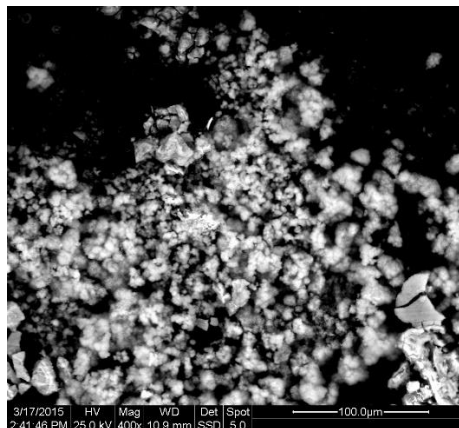
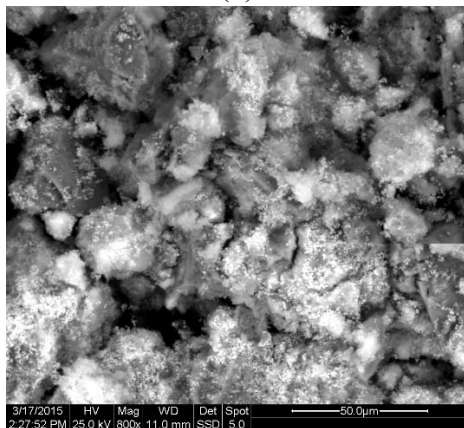
Στις Εικόνες 12(α) και 12(β) διακρίνονται οι μορφολογίες προϊόντων διάβρωσης που έχουν αποκολληθεί από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων μετά τις μετρήσεις στα σύστημα 0.2% w/v F1 και F2 αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση βρέθηκαν καλά σχηματισμένοι δενδριτικοί κρύσταλλοι, ενώ τα προϊόντα από 0.2% w/v F2 είχαν τοπική ανάπτυξη και ήταν συμπαγή.



(α)



(β)



(δ)

Εικόνα 12: Απεικονίσεις SEM προϊόντων ανοδικής διάλυσης του κράματος LB (α) σε δείγμα αποκολλημένης πάτινας μετά από ανοδική πόλωση σε διάλυμα 0.2% w/v F1 (x800), (β) σε δείγμα αποκολλημένης πάτινας μετά από ανοδική πόλωση σε διάλυμα 0.2% w/v F2 (x800), (γ) που συλλέχθηκαν υπό μορφή ιζήματος από δ/μα 10% w/v F1 (x800), (δ) σε δείγμα αποκολλημένης πάτινας μετά από ανοδική πόλωση σε διάλυμα 10% w/v F2 (x400). Το μαύρο φόντο είναι η αγώγιμη ταινία άνθρακα επί της οποίας στερεώνονταν τα δείγματα σκόνης.

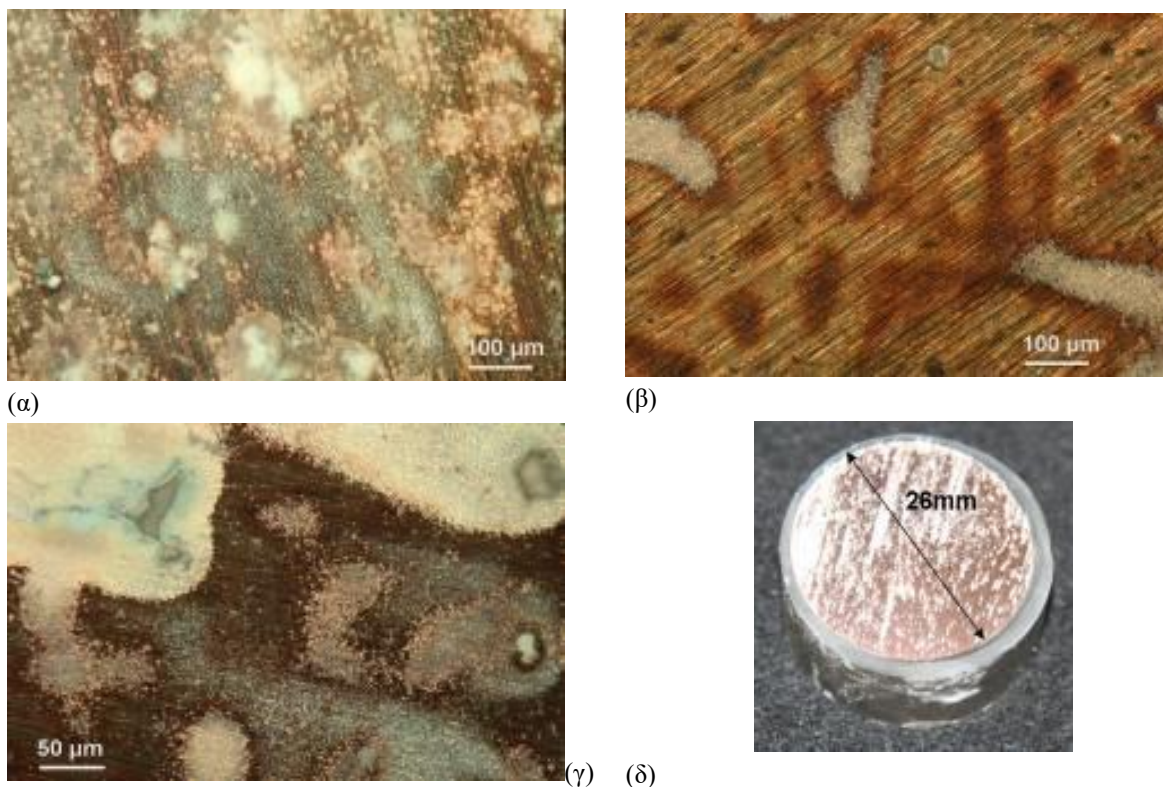
Πιο λεπτομερής εξέταση και χημική ανάλυση των προϊόντων ανοδικής διάλυσης που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων εργασίας κράματος LB μετά το τέλος των ποτενσιοδυναμικών μετρήσεων έγινε στα συστήματα 10% w/v F1 και 10% w/v F2, δηλαδή στους πιο συμπυκνωμένους ηλεκτρολύτες.

Όπως διαπιστώθηκε και από τα αντίστοιχα πειράματα που διενεργήθηκαν σε χλωριούχα διαβρωτικά μέσα, κατά την ανοδική πόλωση τα μοτίβα ηλεκτροχημικής προσβολής αναδεικνύουν τοπική όχι ομοιόμορφη διάλυση, με τις εμπλουτισμένες δενδριτικές δομές.

Το λίπασμα τύπου F1 ευθύνεται για τη συσσώρευση πιο συμπαγών ενώσεων που καλύπτουν ολόκληρη την μεταλλική επιφάνεια (Εικόνα 13 (α)). Επομένως, ο μικρότερος ρυθμός διάβρωσης που προσδιορίστηκε από τις δοκιμές Tafel οφείλεται στην ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας από σχετικά σταθερές ενώσεις.

Όπως παρατηρείται μακροσκοπικά στην περίπτωση του συστήματος LB -10 % w/v F2 (Εικόνα 13(δ)), υπάρχει μία συσσώρευση των προϊόντων κατά μήκος των γραμμών λείανσης της μεταλλικής επιφάνειας. Το λίπασμα τύπου F2 δεν προκαλεί γενικευμένη ηλεκτροχημική προσβολή, αφήνοντας απρόσβλητες μεταλλικές περιοχές (Εικόνα 13(β)) οι οποίες είναι ηλεκτροχημικά ενεργές. Ωστόσο τοπικά πιστοποιείται πολύ έντονη διάλυση (Εικόνα 13(γ)). Και στα δύο συστήματα παρατηρήθηκε επιλεκτική προβολή των δενδριτών του κράματος LB, οι οποίοι στο σύστημα F1 καλύπτονται από γκριζοπράσινες ενώσεις (υδροξυ-φωσφορικές ενώσεις Cu) και στο F2 από οξειδία καφέ χρώματος (κυπρίτης) αρχικά και επί αυτών κρυσταλλικές υπόλευκες ενώσεις. Στις διαδενδρικές περιοχές και εντός των κοιλοτήτων αναπτύσσονται υπόλευκες και γαλάζιες ενώσεις σε μορφή πούδρας που θα μπορούσε να είναι μίγμα φωσφορικών και νιτρικών αλάτων Pb και άμορφων οξειδίων Sn (Εικόνα 13 (α), (γ)).

Είναι αξιοσημείωτη η απουσία N από τα προϊόντα διάβρωσης και τα ιζήματα με βάση τις χημικές αναλύσεις EDS (Πίνακας 38). Αυτό οφείλεται αφενός στην πολύ μεγάλη διαλυτότητα των νιτρικών αλάτων σε υδατικές φάσεις, αλλά κυρίως στην κατακόρυφη άνοδο του pH του διαλύματος λόγω των προϊόντων της καθοδικής αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου. Είναι γνωστό ότι η θερμοδυναμική σταθερότητα των ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ευνοείται σε υψηλές συγκεντρώσεις $[\text{NO}_3^-]$ και σε ένα εύρος pH μεταξύ 3 και 7 [51].



Εικόνα 13: Φωτογραφίες OM (με χρήση πολωμένου φωτός) των προϊόντων διάβρωσης μετά την ανοδική πόλωση του κράματος LB (α) σε ηλεκτρολύτη περιεκτικότητας 10% w/v F1 (x100) και (β), (γ) σε ηλεκτρολύτη περιεκτικότητας 10% w/v F2 (x100 και x200 αντιστοίχως). (δ) Μακρο-φωτογραφία της επιφάνειας ηλεκτροδίου LB μετά το τέλος της μέτρησης σε ηλεκτρολύτη περιεκτικότητας 10 % w/v F2.

Το δείγμα ιζήματος από το σύστημα F1 ήταν πράσινου-μπλε χρώματος και αποτελούνταν από συμπαγή συσσωματώματα και κρυσταλλίτες πολύ μικρών διαστάσεων (Εικόνα 13 (γ)). Σύμφωνα με ανάλυση EDS πρόκειται για κυρίως για ενώσεις χαλκού (υδροξείδια και σε μικρότερο βαθμό φωσφορικά άλατα) σε ανάμιξη με αδιάλυτα συστατικά του λιπάσματος (K, Ca, Mg, Al, Si). Η πάτινα του συστήματος F2 περιέχει υψηλή συγκέντρωση P, ενώ αντίθετα οι προσμίξεις S ήταν μηδαμινές .

Πίνακας 38: % Ατομική χημική σύσταση των προϊόντων ανοδικής διάλυση του κράματος LB μετά την ανοδική πόλωση σε υδατικά διαλύματα 10% w/v των λιπασμάτων F1 και F2 10% - Ποσοτικοποίηση φασμάτων EDS.

Στοιχείο	Ίζημα F1 10%	Αποκολλημένη πάτινα F2 10%
N K	-	-
O K	73.5	83.4
MgK	0.4	-
SiK	1.2	0.2
P K	0.2	8.5
S K	-	0.1
K K	0.6	-
CaK	0.5	0.9
AlK	0.6	-
CuK	21.4	6.5
PbL	0.9	-
SnL	-	0.2
Σύνολο	100	100

Κατά την ανάλυση των επιφανειακών προϊόντων με XRD δεν βρέθηκαν συσχετίσεις με κρυσταλλικές φωσφορικές ενώσεις Cu και Pb [52, 107]. Ο πολύ γρήγορος ρυθμός ανοδικής διάλυσης είναι λογικό να οδηγεί στο σχηματισμό μη στοιχειομετρικών άμορφων προϊόντων διάβρωσης.

5.5 Συμπεράσματα

Από την **Πειραματική Ενότητα Α** προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα αναφορικά με τη μεθοδολογία σχεδιασμού των ηλεκτροχημικών πειραμάτων:

- Η χημική και μεταλλουργική ετερογένεια των ακατέργαστων χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αποκλείει εξ αρχής την συμβατική ηλεκτροχημική μελέτη τους με τις διαθέσιμες τεχνικές υγρής ηλεκτροχημείας, οι οποίες προϋποθέτουν την ομοιόμορφη προσβολή ενός ομογενούς μεταλλικού υλικού. Ακόμη και αν η ηλεκτροχημική απόκριση των επιφανειών μελετηθεί ως η συνισταμένη πολλών γαλβανικών και μικρογαλβανικών στοιχείων της επιφάνειας, η επαναληψιμότητα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων επηρεάζεται και υπονομεύεται σε τέτοιο βαθμό από την δομική ανομοιογένεια, ώστε δεν είναι εφικτός ο ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός των ηλεκτροχημικών παραμέτρων. Για τη στατιστική επεξεργασία ηλεκτροχημικών δεδομένων σε αυτά τα συστήματα θα απαιτούνταν είτε πολύ μεγάλες πειραματικές μήτρες με πλήθος δοκιμίων ανά κράμα, είτε ομάδες δοκιμίων που αντιπροσωπεύουν συγκεκριμένες ζώνες των χυτών ράβδων που παρασκευάστηκαν. Συνεπώς, ελλείπει μεγάλου πλήθους δοκιμίων ή συνοδευτικής τεκμηρίωσης κατά την κοπή τους από τις χυτές ράβδους, οι ηλεκτροχημικές δοκιμές μπορούν να λειτουργήσουν μόνο ως μέθοδοι επιταχυνόμενης ηλεκτροχημικής διάβρωσης ετερογενών επιφανειών και ως εργαλεία ποιοτικής ερμηνείας των μηχανισμών διάβρωσης.
- Ο αργός ρυθμός διάβρωσης και ο μεγάλος όγκος ηλεκτρολύτη διευκολύνουν την παρατήρηση των τοπικών δράσεων και ρυθμών διάλυσης στις χημικά ετερογενείς επιφάνειες, χωρίς σημαντικές παρεμβολές από διεπιφανειακές οξειδοαναγωγικές χημικές αντιδράσεις. Από την άλλη πλευρά, η εξέλιξη της διάβρωσης σε έναν υπερσυμπυκνωμένο – από τα προϊόντα ανοδικών και καθοδικών δράσεων- ηλεκτρολύτη είναι πιο ρεαλιστική αν αναλογιστεί κανείς συνήθη περιβάλλοντα διάβρωσης

και επιτρέπει την καλύτερη επαναληψιμότητα των μετρήσεων στα εξεταζόμενα συστήματα των χυτών κραμάτων, λόγω της ταχύτερης και πιο ομοιόμορφης κάλυψης των επιφανειών των ηλεκτροδίων από τα αποτιθέμενα χημικά είδη. Η αύξηση του ρυθμού σάρωσης δυναμικού διευκολύνει την ταχύτερη ανταλλαγή φορτίου και συμβάλλει στην καλύτερη κατανόηση του ηλεκτροχημικού σκέλους των δράσεων. Επομένως, για τη μελέτη ηλεκτροχημικών δράσεων και τη σύγκριση ηλεκτροχημικών παραμέτρων, προκρίνεται η χρήση μικρού όγκου ηλεκτρολύτη και η εφαρμογή ρυθμού σάρωσης 1 mV/s και άνω σε όλες τις δοκιμές όπου δεν εξετάζεται η συμβολή της μικροδομής.

- Το σκεπτικό των παράλληλων δοκιμών σε πάστα χρώματος και εκχύλισμα μίγματος νερού-χρώματος ήταν ο σχεδιασμός μίας προτεινόμενης μεθοδολογίας που θα επιτρέπει την εύκολη διεξαγωγή εργαστηριακών πειραμάτων σε διαβρωμένες επιφάνειες ή σε μεταλλικούς πυρήνες ανεσκαμμένων αντικειμένων, με μικρές ποσότητες χρώματος από τις τοποθεσίες ανασκαφής, χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση διαφορετικών τύπων ηλεκτροδίων ή κελιού μέτρησης.
- Ο υγρός ηλεκτρολύτης που μπορεί να παρασκευαστεί εργαστηριακά από μίγματα νερού-χρώματος φαίνεται ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο διαβρωτικό μέσο - αντί του υγρού χρώματος- και να δώσει αντιπροσωπευτικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις:
 - i. ανοδικής γραμμικής πόλωσης σε ένα εύρος δυναμικών OCP+500 mV σε απρόσβλητες μεταλλικές επιφάνειες. Οι ρυθμοί ανοδικής διάλυσης έχουν καλή αντιστοιχία στα δύο μέσα.
 - ii. ποτενσιοστατικής φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) για ποιοτικό χαρακτηρισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και της υδατοπερατότητας των πατινών. Η μορφή των διαγραμμάτων Nyquist είναι ίδια στους δύο ηλεκτρολύτες, υποδεικνύοντας την ίδια φυσικοχημική συμπεριφορά. Ωστόσο, οι μετρήσεις EIS στον υγρό ηλεκτρολύτη υπερεκτιμούν την απόλυτη τιμή της ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Τα πειράματα στον υγρό ηλεκτρολύτη δεν προσφέρονται για μοντελοποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της πάτινας μέσω του ισοδύναμου κυκλώματος. Οι απόλυτες τιμές των βασικών στοιχείων του μοντέλου αυτού (αντίσταση στη μεταφορά φορτίου του μετάλλου, χωρητικότητα διπλοστοιβάδας, χωρητικότητα και ωμική αντίσταση της πάτινας, στοιχείο Warburg κ.ά.) δεν αντιστοιχούν στα μεγέθη κατά την έκθεση στο υγρό χρώμα.
- Αντιθέτως, η υποκατάσταση του στερεού ηλεκτρολύτη με το εκχύλισμα υγρού μίγματος δεν ενδείκνυται για δοκιμές Tafel -συνεπώς η εκτίμηση μεγεθών όπως η αντίσταση πόλωσης, η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, ο ρυθμός διάβρωσης κ.ο.κ.- αλλά ούτε και για δοκιμές εκδήλωσης βελονισμών (pitting tests) απ' όπου υπολογίζονται χαρακτηριστικά μεγέθη του ηλεκτροχημικού συστήματος (δυναμικό δημιουργίας βελονισμού, ανταλασσόμενο φορτίο βελονισμού, δυναμικό προστασίας κ.ο.κ.). Τα μετρούμενα μεγέθη στα δύο συστήματα δεν παρουσιάζουν αξιοποιήσιμη αντιστοιχία.

Τα κύρια συμπεράσματα που προκύπτουν από τις **Πειραματικές Ενότητες Α και Β** σχετικά με την επίδραση των κραματικών στοιχείων και της συγκέντρωσης χλωριόντων στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των τριών χυτών κραμάτων αναφοράς και στην διάβρωση με βελονισμούς σε διαλύματα NaCl είναι τα εξής:

- Από τις δοκιμές Tafel των τριών κραμάτων αναφοράς και χαλκού σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl διαπιστώθηκε ότι ο μολυβδόχος μπρούντζος έχει την μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση στο εξεταζόμενο εύρος δυναμικού, επιδεικνύοντας τον χαμηλότερο ετήσιο ρυθμό διάβρωσης (30 $\mu\text{m}/\text{έτος}$). Ο χυτός α -ορείχαλκος (κράμα ZB) έχει την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), τον υψηλότερο ετήσιο ρυθμό διάβρωσης (113 $\mu\text{m}/\text{έτος}$), ο οποίος είναι σχεδόν τριπλάσιος από αυτόν του χαλκού. Ο α -μπρούντζος (κράμα TB) παρουσιάζει τιμή i_{corr} και ρυθμό διάβρωσης πολύ κοντά σε αυτή του α -ορείχαλκου, αλλά υψηλότερη τιμή αντίστασης πόλωσης (0.374 $\Omega \cdot \text{m}^2$). Η βελτιωμένη τιμή R_p του κράματος TB σε σχέση με τα κράματα ZB και LB, σε μία πρώτη εκτίμηση, μπορεί να αποδοθεί στα σχετικά πιο σταθερά προϊόντα διάβρωσης Sn.
- Από τα πειράματα ανοδικής πόλωσης (OCP+0.6V) των κραμάτων TB, ZB και χαλκού σε διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl, μελετήθηκαν συγκριτικά οι γενικές μορφές

των καμπυλών και ηλεκτροχημικά μεγέθη όπως η θέση και το ύψος των ανοδικών κορυφών. Η μοναδική ανοδική κορυφή που παρατηρείται στα τρία αρχαιομεταλλουργικά κράματα συνδέεται με την ίδια αντίδραση σχηματισμού CuCl . Η θέση και το ύψος της επηρεάζεται αφενός από τη συγκέντρωση Cl^- και αφετέρου από την πρόσμιξη κραματικών στοιχείων στην α -φάση των κραμάτων. Η αύξηση της συγκέντρωσης χλωριόντων $[\text{Cl}^-]$, στην περίπτωση του καθαρού χαλκού και του μπρούντζου TB οδηγεί στη σταδιακή μετατόπιση της θέσης της ανοδικής κορυφής σε πιο αρνητικά δυναμικά. Στον καθαρό χαλκό και τον ορείχαλκο ZB, η ανοδική κορυφή μετατοπίζεται σε πιο θετικά δυναμικά. Αναδεικνύεται μία διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά των φάσεων α -(Cu, Sn) και α -(Cu, Zn, Sn), με τη φάση α -(Cu, Zn, Sn) να προσεγγίζει τη συμπεριφορά του καθαρού χαλκού. Η αύξηση του χρόνου παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος προκαλεί τη μετατόπισή της σε πιο αρνητικά δυναμικά. Η κάλυψη της ηλεκτροδιακής επιφάνειας με σταθερές ενώσεις που συμβάλλουν στη μείωση του ρυθμού διάλυσης για τον καθαρό χαλκό παρατηρείται σε $[\text{Cl}^-]=0.1 \text{ mol/L}$. Αντιθέτως, στην περίπτωση του μπρούντζου και του ορείχαλκου αυτό φαίνεται να συμβαίνει σε $[\text{Cl}^-]=0.6 \text{ mol/L}$.

- Από τους κύκλους πόλωσης του χαλκού και των τριών κραμάτων αναφοράς σε διαλύματα 0.01 και 0.1 mol/L NaCl σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης, φαίνεται ότι η τάση του καθαρού χαλκού για ανάπτυξη βελονισμών υφίσταται σε όλες τις πειραματικές συνθήκες ανεξάρτητα από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου ή το ρυθμό διάλυσης του αποτεθειμένου στρώματος $\text{CuCl}/\text{Cu}_2\text{O}$. Συνολικά, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του χαλκού στα ουδέτερα χλωριούχα διαλύματα ενδιάμεσων συγκεντρώσεων περί τα 0.1 mol/L συνδυάζει δύο αντιφατικά στοιχεία: Ευνοείται ο σχηματισμός πιο σταθερών ενώσεων και ταυτόχρονα το μέταλλο παραμένει εξαιρετικά ευπαθές στο σχηματισμό των βελονισμών. Η παράλληλη ανοδική διάλυση Pb ή/και Zn και η συσσώρευση των προϊόντων Sn και άλλων αδιάλυτων ενώσεων Pb στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων μετριάζουν σημαντικά την τάση εμφάνισης βελονισμών, παρόλο που τα επίπεδα πυκνότητας ρεύματος στα οποία γίνονται οι ηλεκτροχημικές δράσεις είναι υψηλά και δεν υποδεικνύουν παθητικοποίηση των επιφανειών. Ειδικά ο μολυβδούχος μπρούντζος (LB) και ο τετραμερής ορείχαλκος (ZB) -και σε μικρότερο βαθμό ο μπρούντζος TB – παρουσίασαν μεγάλη αντοχή στη δημιουργία βελονισμών, ειδικά σε συγκέντρωση 0.1 mol/L NaCl. Το κράμα LB δεν εμφάνισε βελονισμούς σε κανέναν από τους εφαρμοζόμενους ρυθμούς σάρωσης, το κράμα ZB δεν εμφάνισε βελονισμούς σε ρυθμούς έως και 10 mV/s και το κράμα TB εν εμφάνισε βελονισμούς σε ρυθμούς έως και 5 mV/s. Στη χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων και τα τρία κράματα αποδείχτηκαν πολύ ευπαθή στην εκδήλωση βελονισμών.
- Οι δοκιμές βελονισμών (pitting tests) για τις συγκεκριμένες δύο συγκεντρώσεις (0.01 και 0.1 mol/L) – σε ουδέτερα και οξινισμένα χλωριούχα διαλύματα- έδειξαν ότι τόσο για τον καθαρό χαλκό όσο και τα τρία χυτά κράματα η μεγαλύτερη τάση εμφάνισης βελονισμών καταγράφεται για χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων (0.01 mol/L). Ταυτόχρονα, σε $[\text{Cl}^-]=0.01 \text{ mol/L}$ η μείωση του pH από 6.5 σε 4 αυξάνει την τάση εκδήλωσης βελονισμών σε όλα τα μέταλλα, πλην του μολυβδούχου μπρούντζου. Πιο ευπαθής καθίσταται ο ορείχαλκος ZB και δευτερευόντως ο καθαρός χαλκός. Ειδικά ο μολυβδούχος μπρούντζος LB, δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις στις τιμές των ηλεκτροχημικών του παραμέτρων κατά τη μείωση του pH σε καθεμία από τις δύο συγκεντρώσεις. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη πως τα προϊόντα διάβρωσης του Pb παρεμποδίζουν την εκδήλωση βελονισμών, πιθανόν μέσω της παθητικοποίησης ή απλώς της κάλυψης της μεταλλικής επιφάνειας. Σε 10 φορές υψηλότερη συγκέντρωση $[\text{Cl}^-]$, σε ουδέτερο pH, η τιμή E_{pit} μετατοπίζεται σε πολύ πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά, αλλά η έκταση του φαινομένου είναι σαφώς μικρότερη. Μεγαλύτερη μείωση της προδιάθεσης για βελονισμούς παρατηρήθηκε στον ορείχαλκο ZB και αποδίδεται στην πρόσμιξη Zn. Η παρουσία Sn και Pb στο κράμα αμβλύνει την επίδραση που έχει η συγκέντρωση χλωριόντων του διαλύματος στην εμφάνιση βελονισμών. Στο οξινισμένο διάλυμα η πτώση του pH δε φαίνεται να επιδρά σε σημαντικό βαθμό στο ηλεκτροχημικό προφίλ των μπρούντζων. Στην περίπτωση του ορείχαλκου ο Zn γενικά φαίνεται να αυξάνει ελαφρώς την προδιάθεση εκδήλωσης βελονισμών σε όξινο pH.

- Σε συγκέντρωση $[Cl^-]=0.1 \text{ mol/L}$ από τις καταγραφές ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης αλλά και από τις ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις (γραμμική ανοδική πόλωση και δοκιμές βελονισμών) διαπιστώθηκε μία ιδιαίτερη συνθήκη. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης μετατοπίζεται σε πιο ηλεκτροθετικά δυναμικά για όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα, αντιβαίνοντας στη γενική τάση αύξησης της διαβρωτικότητας των διαλυμάτων NaCl με την αύξηση της συγκέντρωσης που καταγράφηκε από τις καταγραφές OCP. Αλλά και σε συνθήκες ανοδικής διάλυσης, τα επιφανειακά προϊόντα που αποτίθενται μειώνουν σημαντικά τα επίπεδα πυκνότητας ρεύματος και το ρυθμό διάλυσης αλλά και την τάση δημιουργίας βελονισμών. Ως προς την προδιάθεση εμφάνισης βελονισμών η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε και σε pH ίσο με 4, γεγονός που πιστοποιεί τόσο την ηλεκτροχημική όσο και τη χημική σταθερότητα του στρώματος ανοδικής διάλυσης. Με βάση τα συγκριτικά πειράματα σε καθαρό χαλκό αλλά και τη σύγκριση μεταξύ των τριών κραμάτων προκύπτει ότι αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται κυρίως σε ενώσεις Cu, η σταθερότητα των οποίων ενισχύεται σημαντικά από την ανάμιξη με άλλες αδιάλυτες ενώσεις του στρώματος.

Ορισμένα από τα σημαντικότερα ευρήματα των **Πειραματικών Ενοτήτων Α και Γ** για το προφίλ ανοδικής διάλυσης των τριών κραμάτων αναφοράς σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl και συγκεκριμένα ηλεκτροχημική προσβολή και την αποκραμάτωση των χυτών TB (α -μπρούντζος) και ZB (α -ορείχαλκος) είναι συνοπτικά τα ακόλουθα:

- Τα πειράματα ανοδικής πόλωσης (OCP+1.5V) των τριών χυτών κραμάτων σε (OCP+1.5V) σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl υπό αργό ρυθμό σάρωσης δυναμικού 0.25 mV/s και με σύγχρονη καταγραφή των ηλεκτροδιακών δράσεων και του pH, αποκάλυψαν πληροφορίες τόσο για τη φύση και τη σταθερότητα ορισμένων ανοδικών προϊόντων όσο και για τις καθοδικές δράσεις, από το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης έως και συνθήκες ηλεκτρόλυσης
- Κατά την έναρξη της πόλωσης ξεκινάει η διάχυση Cu^+ (και Zn^{2+} στην περίπτωση του κράματος ZB) από το μέταλλο προς τη διεπιφάνεια οξειδίων/διαλύματος, διαμέσου του στρώματος οξειδίων, όπου αντιδρά με OH^- και Cl^- . Στη διεπιφάνεια πάτινας/διαλύματος, το ποσοστό των ατόμων Cu που υφίσταται διάλυση με τη μορφή $CuCl_2^-$ και το ποσοστό των ατόμων Cu που σχηματίζει $CuCl$ και σε υψηλότερα δυναμικά Cu_2O εξαρτάται από τη συγκέντρωση Cl^- και OH^- κοντά στην διεπιφάνεια στρώματος διάβρωσης/διαλύματος. Τα κραματικά στοιχεία Zn και Pb αντιδρούν με τα χλωριόντα σχηματίζοντας σύμπλοκα και σταθερές χλωριούχες ενώσεις αντίστοιχα. Οι χλωριούχες ενώσεις Zn δεν αποτίθενται στην επιφάνεια αλλά διαλύονται κατευθείαν στον ηλεκτρολύτη. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων προϋπάρχουν αδιάλυτες ενώσεις SnO_2 , οι οποίες συνεχίζουν να συσσωρεύονται -πιθανά υπό κάποια ένυδρη μορφή- χωρίς να συμμετέχουν ενεργά στην ανοδική διάλυση. Σε αντίθεση με τα θερμοδυναμικά δεδομένα, δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός οξειδίων Cu(II) παρά μόνο στην περίπτωση του μολυβδούχου μπρούντζου LB πάνω από το όριο σταθερότητας του νερού.
- Η διαφορική χημική σύσταση της δενδριτικής μικροδομής εντός των κόκκων προκαλεί τη δράση τοπικών μικρο-γαλβανικών στοιχείων, στα οποία ενοείται ο σχηματισμός διαφορετικών προϊόντων διάβρωσης και μεταξύ αυτών παρατηρούνται διακυμάνσεις ως προς τους ρυθμούς αποκραμάτωσης. Η ύπαρξη ανοδικών και καθοδικών περιοχών συνεπάγεται ότι τοπικά λαμβάνουν χώρα διαφορετικές ηλεκτροχημικές δράσεις. Ως εκ τούτου, η φύση των προϊόντων διάβρωσης είναι επίσης εξαρτημένη από την τοπογραφία (site-specific).
- Η συστηματική ex situ χημική και μορφολογική ανάλυση των στρωμάτων ανοδικής διάλυσης στα δύο εκ των τριών κραμάτων (TB και ZB), αποκάλυψε τα μοτίβα προσβολής και την κατανομή τόσο των κραματικών στοιχείων όσο και των διαβρωτικών παραγόντων O, Cl στις διεπιφάνειες κράματος/πάτινας και πάτινας/ηλεκτρολύτη. Εντοπίστηκε αυξημένη συγκέντρωση χλωριόντων έως και τις εσωτερικές επιφάνειες και ιδιαίτερα σε κοιλότητες στα σημεία διευρυμένων βελονισμών. Οι αναλογίες ατόμων Cl/Cu υπολογίζονται πολύ κοντά στη μονάδα και επιβεβαιώνουν την κυριαρχία ενώσεων $CuCl$ σε πολλές περιοχές της εσωτερικής διεπιφάνειας, όπου χρωματικά φαίνεται να

υπερτερούν τα οξειδία Cu_2O . Επίσης πιστοποιήθηκε πως ηλεκτροχημική προσβολή ξεκινά από τους δενδρίτες οι οποίοι λειτουργούν ως άνοδοι, ενώ οι διαδενδριτικές περιοχές αποτελούν τις καθόδους. Όλα τα αρχικά προϊόντα διάβρωσης αναπτύσσονται με επιταξία επάνω στην προϋπάρχουσα μικροδομή και τείνουν να διαλύονται ταχύτερα.

- Η διαστρωμάτωση των ηλεκτροχημικών πατίνων στον χυτό α -μπρούντζο (TB) και τον α -ορείχαλκο (ZB), αποκάλυψε το προφίλ μίας διαδικασίας αποχάλκωσης για το κράμα TB και την ταυτόχρονη εξέλιξη αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης για το κράμα ZB. Η πλήρης απουσία Zn από την εσωτερική επιφάνεια της πάτινας υποδεικνύει τον ταχύτερο ρυθμό της αποψευδαργύρωσης.
- Στον τριμερή α -μπρούντζο (TB) παρατηρήθηκε επιλεκτική οξείδωση των εμπλουτισμένων σε Cu δενδριτών και υψηλότερος ρυθμός αποχάλκωσης σε αυτές όπως περιοχές. Οι διαβρωμένες διαδενδριτικές περιοχές παραμένουν εμπλουτισμένες σε Sn, συγκριτικά με τη μέση συγκέντρωση της προσβεβλημένης επιφάνειας του κράματος κάτω από την πάτινα, και τα προϊόντα διάβρωσης σε αυτές παρουσιάζουν ατομικό λόγο Cl/O ίσο με 0.75. Η συγκεκριμένη τιμή είναι κατά πολύ χαμηλότερη από την αντίστοιχη που υπολογίστηκε για το δίκτυο των δενδριτών (1.33), όπου εντοπίζεται η πιο έντονη προσβολή από χλωριόντα. Ο λόγος Cl/O της εξωτερικής επιφάνειας της πάτινας προσδιορίστηκε περί το 2.80.
- Ο τετραμερής α -ορείχαλκος (ZB) παρουσιάζει ταχύτερες διαδικασίες αποκραμάτωσης υπό παρόμοιες συνθήκες. Η επιλεκτική διάλυση Zn ξεκινά από το δενδριτικό δίκτυο. Η αποψευδαργύρωση φαίνεται να εξελίσσεται ταχύτερα σε συγκεκριμένες περιοχές, όπως πιστοποιήθηκε από την εξάντληση (ολική απομάκρυνση) Zn από το εσωτερικό στρώμα πάτινας και εντείνεται ακόμη περισσότερο λόγω της υψηλής διαλυτότητας των χλωριούχων ενώσεων του ψευδαργύρου. Ο ρυθμός αποχάλκωσης είναι ομοιόμορφος σε διακριτές περιοχές που δημιουργούνται εξαιτίας του μικροδιαφορισμού. Η ραγδαία απώλεια Zn από τους α -δενδρίτες, φαίνεται να οδηγεί στη μετατροπή των συγκεκριμένων περιοχών από τοπικές ανόδους σε τοπικές καθόδους. Το αποτέλεσμα των δύο διαδικασιών αποκραμάτωσης και της δράσης τοπικών γαλβανικών στοιχείων στη διεπιφάνεια κράματος/ πάτινας είναι μία μεταλλική επιφάνεια που χαρακτηρίζεται από α -δενδρίτες εμπλουτισμένους σε Sn (συγκριτικά με τον μεταλλικό πυρήνα) και διαδενδριτικές περιοχές που σταδιακά εμπλουτίζονται σε Zn. Και οι δύο διεπιφάνειες (με το κράμα αλλά και με τον ηλεκτρολύτη) παρουσιάζουν ένα υψηλότερο λόγο ατόμων Cl/O συγκριτικά με το τριμερές κράμα Cu-Sn-Pb (TB).
- Κατόπιν ανοδικής διάλυσης (OCP+1.5 V) με πολύ αργό ρυθμό σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl, στις εξωτερικές επιφάνειες των πατίνων των χυτών TB και ZB, η ανομοιόμορφη κατανομή των κραματικών στοιχείων εξισορροπείται από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ηλεκτροδιάλυσης και επαναναπόθεσης συμπλόκων Cu, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν ομοιόμορφη χημική σύσταση, όπως επιβεβαιώθηκε από τον χαρακτηρισμό των προϊόντων αυτών.

Από την **Πειραματική Ενότητα Δ** προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα για την διάβρωση του τριμερούς α -μπρούντζου TB σε χλωριούχα διαβρωτικά μέσα:

- Δοκίμια μπρούντζου κράματος TB, Cu και Sn υποβλήθηκαν σε πειράματα εμβάπτισης σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης μετά από 72 ώρες με XRD και μικροσκοπία Raman οδήγησε στην ταυτοποίηση:
 - i. στα δοκίμια κασσιτέρου/ $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ (αμπχουρίτης) και πιθανώς ενδιάμεσες ενώσεις εξαιτίας του μετασχηματισμού του σε $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ (υδρορομαρχίτης), SnO_2 και ενδεχομένως SnO_x (με $1 < x < 2$),
 - ii. στα δοκίμια χαλκού/ Cu_2O και ίχνη CuCl ,
 - iii. στα δοκίμια μπρούντζου/ μίξη Cu_2O και SnO_2 και CuCl .

Ο κυρίτης βρέθηκε σε μη στοιχειομετρική και ατελώς κρυσταλλωμένη μορφή, ενώ οι ενώσεις SnO_2 και CuCl ήταν άμορφες. Η παρουσία των οξειδίων του Sn στο στρώμα του μπρούντζου τεκμηριώθηκε και με πειράματα καθοδικής πόλωσης στο ίδιο διάλυμα. Αποδείχτηκε πως σε περιοχές δυναμικού από

το δυναμικό διάβρωσης του μπρούντζου και άνω και σε ουδέτερο pH δεν λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός χλωριούχων ή ένυδρων οξειδίων Sn(II).

- Από την ανάλυση των προϊόντων ανοδικής διάλυσης του χυτού κράματος TB με XRD σε δύο στάδια της ανοδικής πόλωσης (OCP+0.6V) σε διαλύματα 0.1 και 0.6 mol/L NaCl, επιβεβαιώθηκε ότι η εμφάνιση ανοδικής κορυφής σχετίζεται με το σχηματισμό ναντοκίτη (CuCl). Η συγκεκριμένη ένωση ήταν το μοναδικό κρυσταλλικό συστατικό, επιβεβαιώνοντας τον άμορφο χαρακτήρα των οξειδίων SnO₂ και Cu₂O που εντοπίζονται με άλλες μεθόδους. Ειδικά στην υψηλή συγκέντρωση, πιστοποιείται η πλήρης διάλυση σε πολύ ανοδικά δυναμικά.
- Από τον χαρακτηρισμό του στρώματος προϊόντων ανοδικής διάλυσης που παράχθηκαν μετά από ευρείς κύκλους πόλωσης στην ανοδική περιοχή σε διάλυμα 0.1 mol/L, τεκμηριώθηκε ο σχηματισμός ενός διπλού (duplex) στρώματος με πολύ καλή πρόσφυση και πάχος που προσεγγίζει τα 25 μm. Η δομή του συνίσταται σε ένα συμπαγές εσωτερικό στρώμα με ατομική συγκέντρωση χλωριόντων περί το 7-8% και σε ένα πιο λεπτό εξωτερικό στρώμα που εκτιμάται ότι περιέχει ροφημένα σύμπλοκα CuCl₂. Στη διεπιφάνεια με τον μπρούντζο, το εσωτερικό στρώμα παρουσιάζει έντονο πορώδες. Στη διεπιφάνεια με τον ηλεκτρολύτη, το στρώμα παρουσιάζει περισσότερο ανάγλυφη υφή. Η διαστρωμάτωση αυτή παραπέμπει σε τυπική δομή παθητικού στρώματος. Ωστόσο, με αυστηρά κριτήρια δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως παθητικό στρώμα σταθερής κατάστασης, καθώς τα επίπεδα πυκνότητας ρεύματος που καταγράφονται κατά την ανοδική διάλυση είναι υψηλά.
- Από τη μελέτη της ανοδικής διάλυσης του χυτού κράματος TB κατά την ανοδική πόλωση (OCP+0.6V) σε συνθετικούς ηλεκτρολύτες που έχουν αναφορά σε τρία διαβρωτικά περιβάλλοντα με χλωριόντα προέκυψαν συμπεράσματα για τη φύση των ενώσεων που σχηματίζονται γενικώς αλλά για τα τοπικά μοτίβα προσβολής σε συνάρτηση με τα χαρακτηριστικά διαφορισμού του κράματος. Ο μπρούντζος υπέστη πιο έντονη διάβρωση στον τεχνητό ηλεκτρολύτη ατμοσφαιρικών ρύπων Αθήνας (AAPM) συγκριτικά με το εκχύλισμα χώματος Πειραιά (PRSF) και το διάλυμα 0.6 mol/L NaCl (μέση αλατότητα Μεσογείου), όπως φάνηκε από τις ανοδικές καμπύλες.
- Τα κύρια προϊόντα ανοδικής διάλυσης του κράματος TB που ταυτοποιήθηκαν με φασματοσκοπία FTIR στις ηλεκτροχημικές άτινες των συνθετικών ηλεκτρολυτών PRSF, AAPM και 0.6 mol/L NaCl ήταν υδροξυχλωρίδια του Cu(II) με χημικό τύπο Cu₂(OH)₃Cl (ενδιάμεσες ενώσεις βοταλακίτη και ατακαμίτη), Cu₂(OH)₂CO₃ (μαλαχίτης) -στην περίπτωση του συστήματος PRSF σε μεγαλύτερη συγκέντρωση- και άμορφα οξείδια Cu και οξυ-υδροξείδια Sn. Τα πολύ παραπλήσια συστατικά αυτών των στρωμάτων παρά τις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων δικαιολογούνται απολύτως από τη φύση των πειραμάτων. Διεξάγονται υπό τον ίδιο ρυθμό σάρωσης, σε παραπλήσια περιοχή δυναμικού και σε αντίστοιχα αλκαλοποιημένο ηλεκτρολύτη (το τελικό pH αυξάνεται κατακόρυφα εξαιτίας της αντίδρασης αναγωγής υδρογόνου στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο). Από την τοπική ανάλυση των μοτίβων διάβρωσης στο σύστημα AAPM βρέθηκε ότι στο εσωτερικό στρώμα διάβρωσης η μέση συγκέντρωση ατόμων στο δενδριτικό δίκτυο Sn ήταν 13%, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό στις διαδενδριτικές περιοχές ήταν 16%. Τα συστατικά της διαβρωμένης φάσης του μολύβδου περιείχαν κατά μέσο όρο 20% άτομα Pb και 18% Sn. Παρατηρήθηκε παραπλήσια κατανομή O, Cl και S στους δενδρίτες και τις διαδενδριτικές περιοχές. Οι φάσεις Pb προσβλήθηκαν επιλεκτικά από θειικά και νιτρικά ιόντα.
- Ο μακρο-διαφορισμός, ανάλογα με τη γεωμετρία του χυτού και το μέτωπο στερεοποίησης του τήγματος, επηρεάζει κατά τόπους τους ρυθμούς οξειδωτικής και αποκρυστάτωσης. Τα δοκίμια που έχουν κοπεί από χυτές ράβδους παρουσιάζουν χαμηλότερη συγκέντρωση Sn και μικρότερο μέγεθος κόκκων στην περιφέρεια, ενώ αντιθέτως στο κέντρο η περιεκτικότητα σε Sn είναι μεγαλύτερη από την ονομαστική σύσταση του κράματος και το μέγεθος των κόκκων πολύ μεγαλύτερο. Η τοπογραφία της ανοδικής διάλυσης (χημικά και μορφολογικά τα μοτίβα) αποδεικνύει πως ο μακρο-διαφορισμός του χυτού επηρεάζει χρονικά την διεξαγωγή συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών δράσεων εξαιτίας του μεγάλου φάσματος τοπικών δυναμικών που παρουσιάζονται κατά μήκος μίας ακτίνας στην εκτιθέμενη επιφάνεια. Η διαβρωτική προσβολή ξεκινάει από τα εμπλουτισμένα σε Cu άκρα και

εξελίσσεται προς το κέντρο. Ο δενδριτικός μικροδιαφορισμός επηρεάζει σε επίπεδο μικρο-κλίμακας το είδος των ηλεκτροχημικών δράσεων (δημιουργία τοπικών μικρογαλβανικών στοιχείων). Συνολικά, οι διαφορετικές αυτές δράσεις εξελίσσονται ασύγχρονα στις διάφορες ζώνες του χυτού (επιδερμίδα-βασαλτική ζώνη-κεντρική ζώνη) στην εκάστοτε τιμή εφαρμοζόμενου δυναμικού.

Από την **Πειραματική Ενότητα Ε** προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα για την διάβρωση του τριμερούς μολυβδούχου μπρούντζου LB σε διαλύματα ανόργανων λιπασμάτων και λιπασμένου χώματος:

- Οι ποτενσιοδυναμικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις (δοκιμές Tafel και ανοδική πόλωση OCP+ 0.6 V, με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s) σε υδατικά διαλύματα ανόργανων λιπασμάτων έδειξαν ότι το λίπασμα – με υψηλότερο λόγο N/P και N/S - οδηγεί σε ταχύτερη ηλεκτροχημική προσβολή του μολυβδούχου μπρούντζου και στον σχηματισμό νιτρικών και φωσφορικών προϊόντων διάβρωσης σε όλη την επιφάνεια, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση του ρυθμού διάβρωσης σε χαμηλές τιμές δυναμικού. Η αύξηση της συγκέντρωσης από 5% και άνω στα διαλύματα F1 προκαλεί προσωρινή παθητικοποίηση σε ενδιάμεσες περιοχές δυναμικού. Ωστόσο, οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης υποδεικνύουν πως σε πολύ ανοδικές περιοχές δυναμικού, το πλούσιο σε άζωτο λίπασμα F1 προκαλεί εντονότερη διάλυση του μολυβδούχου μπρούντζου, καθώς οι αζωτούχες ενώσεις του Cu(II) είναι ιδιαίτερα ασταθείς σε υψηλό pH και ως εκ τούτου δεν ανιχνεύονται στο τέλος της πόλωσης.
- Σχεδόν σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις για τα διαλύματα λιπάσματος F2 μετρήθηκαν υψηλότεροι ρυθμοί διάβρωσης, καθώς τμήματα των επιφανειών παραμένουν ηλεκτροχημικά ενεργά και η εναπόθεση προϊόντων διάβρωσης είναι εντοπισμένη. Η παρουσία θεικών και φωσφορικών αλάτων σε πυκνά διαλύματα 10% w/v περιορίζει τον ρυθμό διάλυσης ακόμη και στο διάστημα +450 mV/OCP.
- Μεταξύ των τεσσάρων συνθετικών ηλεκτρολύτων χώματος, ως περισσότερο διαβρωτικός για τον μολυβδούχο μπρούντζο κρίθηκε ο S2 (χώμα χωρίς πρόσφατη λίπανση). Ο μικρότερος ρυθμός διάβρωσης καταγράφηκε για το μίγμα S2F2. Γενικά, τα συστατικά των δύο εξεταζόμενων λιπασμάτων οδηγούν στη μείωση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και στην αύξηση της αντίστασης πόλωσης R_p του κράματος LB στους συνθετικούς ηλεκτρολύτες S2F1 και S2F2 σε σύγκριση με τον ηλεκτρολύτη S2.
- Ο μολυβδούχος μπρούντζος παρουσιάζει παραπλήσια ηλεκτροχημική συμπεριφορά στους συνθετικούς ηλεκτρολύτες S1 και S2F1 με βάση τις δοκιμές Tafel. Πιθανολογείται πως το λιπασμένο χώμα S1 περιέχει κάποιο προϊόν με παραπλήσια χημική σύσταση με το λίπασμα F1 και σε συγκέντρωση κάτω του 1 % w/v.
- Συνολικά, διαπιστώνεται ότι η ανοδική διάλυση του χυτού μολυβδούχου μπρούντζου στους ηλεκτρολύτες λιπασμάτων επηρεάζεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο από τη μικροδομή όπως και στα χλωριούχα διαβρωτικά μέσα. Οι α -δενδρίτες προσβάλλονται εντονότερα και επί αυτών αναπτύσσονται με επιταξία κυρίως φωσφορικές ενώσεις του χαλκού. Από τις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη, σημαντικότερες ως προς την εξέλιξη της διάβρωσης κρίνονται οι σχετικές κινητικότητες των ιοντικών ειδών (νιτρικών, φωσφορικών και θεικών ανιόντων) και όχι η ιοντική αγωγιμότητα και το αρχικό pH του διαλύματος. Ο ρυθμός διάλυσης φαίνεται να ελέγχεται κυρίως από την καθοδική αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

Σε επίπεδο μεθοδολογίας και πειραματικού σχεδιασμού, προκύπτει το συμπέρασμα πως η ηλεκτροχημική ανοδική διάλυση σε συνθετικούς ατμοσφαιρικούς ηλεκτρολύτες και διηθήματα χώματος δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να προσομοιώσει τους μηχανισμούς διάβρωσης στο έδαφος και το ατμοσφαιρικό περιβάλλον για κανένα μέταλλο. Με βάση και τους περιορισμούς των παραδοσιακών ηλεκτροχημικών τεχνικών που διατυπώθηκαν παραπάνω, η συνεισφορά πειραμάτων υγρής ηλεκτροχημείας αυτού του τύπου μπορεί να είναι η παραγωγή προσβεβλημένων επιφανειών και ηλεκτροχημικών πατίνων που είναι αντιπροσωπευτικές για:

- (i) τη διερεύνηση των γενικών τάσεων των διαδικασιών αποκραμάτωσης παρουσία διαφόρων διαβρωτικών ειδών που συναντώνται σε συγκεκριμένα διαβρωτικά μέσα,
- (ii) την κατανόηση της δράσης των τοπικών γαλβανικών στοιχείων (σε μακρο- και μικρο-κλίμακα) σε μεταλλικές επιφάνειες γνωστής τοπογραφίας και των προϊόντων που αυτά παράγουν σε διάφορα φυσικοχημικά συστήματα
- (iii) τη μελέτη των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στις διεπιφάνειες μετάλλου/στρώματος διάλυσης/ηλεκτρολύτη.

Βιβλιογραφία

- [1] EFESTUS -Tailored strategies for the conservation and restoration of archaeological value Cu-based artefacts from Mediterranean countries, Research project funded under FP5 programme INCO 2, Grant Agreement ID: ICA3-CT-2002-10030, 2003-2005, URL: <https://cordis.europa.eu/project/id/ICA3-CT-2002-10030>
- [2] N. Souissi, L. Bousselmi, S. Khosrof, E. Triki (2006), Comparison between archaeological and artificially aged bronze interfaces, *Materials and Corrosion*, 57(10), pp.794-799, DOI: 10.1002/maco.200503974
- [3] H. Hassairi, L. Bousselmi, S. Khosrof, E. Triki (2008), Characterization of archaeological bronze and evaluation of the benzotriazole efficiency in alkali medium, *materials and Corrosion*, 59(1), pp.3240, DOI:10.1002/maco.200704064
- [4] F. Rodríguez-Acuña, J. Genescá, J. Uruchurtu (2010), Electrochemical evaluation of patinas formed on nineteenth century bronze bells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, pp.311-320, DOI:10.1007/s10800-009-9977-0
- [5] D. Imbardelli, M. C. Gallucci, G. Chidichimo (2017), SEM and electrochemical characterization of bronze artifacts from the Francavilla archaeological site, *Archaeological and Anthropological Science*, 9, pp. 567-578, DOI:10.1007/s12520-016-0396-y
- [6] L. Robbiola, J.-M. Blengino, C. Fiaud (1998), ‘Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys’, *Corrosion Science*, 40, No.12, pp.2083-2111
- [7] P. Zhou, K. Ogle (2018), The Corrosion of Copper and Copper Alloys, In: K. Wandelt (ed.) *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Vol. 6, Elsevier, ISBN: 9780128097397, pp. 478-489
- [8] G. Kear, B.D.Barker, F.C. Walsh (2004), Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—A critical review. *Corrosion Science*, 46, pp.109–135, DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00257-3
- [9] H. P. Dahr, R.E. White, G. Burnell, L. R. Cornwell, R. B. Griffin, R. Darby (1985), Corrosion of Cu and Cu-Ni alloys in 0.5M NaCl and in synthetic seawater, *CORROSION*, 41(6), pp. 317-323, DOI: 10.5006/1.3582011
- [10] Braun, M., Nobe, K. (1979), Electrodissolution Kinetics of Copper in Acidic Chloride Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 126 (10), pp. 1666-1671, DOI: 10.1149/1.2128773
- [11] H. P. Lee, Ken Nobe and Arne J. Pearlstein (1985), Film Formation and Current Oscillations in the Electrodissolution of Cu in Acidic Chloride Media: I . Experimental Studies, *Journal of The Electrochemical Society*, 132 (5), pp. 1031-1037, DOI: 10.1149/1.2114010
- [12] M. Liu, J. Li (2019), In-Situ Raman Characterization of Initial Corrosion Behavior of Copper in Neutral 3.5% (wt.) NaCl solution, *Materials*, , 12, 2164, DOI: 10.3390/ma12132164
- [13] D.W.Suggs, A.J. Bard (1995), Scanning tunneling microscopic study with atomic resolution of the dissolution of Cu(100) electrodes in aqueous chloride media, *Journal of Physical Chemistry*, 99, pp. 8349–8355, DOI: 10.1021/j100020a070
- [14] B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen, E. M. M. Sutter (1995), A correlation between electrochemical behaviour, composition and semiconducting properties of naturally grown oxide films on copper, *Corrosion Science*, 37(12), pp. 1903-1918, DOI: 10.1016/0010-938X(95)00072-R.

- [15] R.M. El-Sherif, K.M. Ismail, W.A. Badawy (2004), Effect of Zn and Pb alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions, *Electrochimica Acta*, 49, pp.5139-5150, DOI: 10.1016/j.electacta.2004.06.027
- [16] M. Kabasakaloğlu, T. Kıyak, O. Şendil, A. Asan (2002), Electrochemical behavior of brass in 0.1M NaCl, *Applied Surface Science*, 193, pp.167-174/
- [17] W. A. Badawy, M.M. El-Rabiei, H. Nady (2014), Synergistic effects of alloying elements in Cu-ternary alloys in chloride solutions, *Electrochimica Acta*, 120, pp.39-45, DOI:10.1016/j.electacta.2013.12.043
- [18] A.M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D.. Tromans (2009), Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, *Materials and Design*, 30(7), pp.2425-2430, DOI:10.1016/j.matdes.2008.10.015
- [19] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, A. Manimaran, M. Suresh Kumar (2007), Effect of lead content on the dezincification behaviour of leaded brass in neutral and acidified 3.5% NaCl solution, *Materials Chemistry and Physics*, 106, pp. 134-141, DOI:10.1016/j.matchemphys.2007.05.030
- [20] W.A. Badawy, S.S. El-Egamy, A.S.Azab (1997), Investigation of corrosion and stability of lead-brass alloy in acid and neutral solutions using electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion*, 53(11), pp.842-851.
- [21] D. D. Davis (1993), A note on the dezincification of brass and the inhibiting effect of elemental additions, Copper Development Association Inc., <https://www.copper.org/applications/rodbar/pdf/7013.pdf>
- [22] R. Karpagavalli, R. Balasubramaniam (2007), Development of novel brasses to resist dezincification, *Corrosion Science*, 49, pp.963-979, DOI: 10.1016/j.corsci.2006.06.24
- [23] A. P Pchelnikov, , A. D.Sitnikov, I. K. Marshakov, V. V. Losev (1981), Study of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification by Radiotracer and Electrochemical Methods, *Electrochim. Acta*, 26, pp. 591–600
- [24] A. V. Polunin, A. P.Pchelnikov, V. V.Losev, I. K. Marshakov (1982), Electrochemical Studies of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification., *Electrochim. Acta*, 27, pp. 467–475.
- [25] Y. Hoshi, M.Itagaki, K. Tabei, I. Shitanda (2015), Anodic dissolution of brass and dezincing-resistant brass investigated using channel flow double electrode, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19, pp.3551-3557.
- [26] P. Zhou, M. J. Hutchison, J.W. Erning, J.R. Scully, K.Ogle (2017), An in situ kinetic study of brass dezincification and corrosion, *Electrochimica Acta*, 229, pp.141-154, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.078
- [27] S. S. Abd El-Rehim, F. H. Assaf, A. El-Sayed, A. M.Zaky (1995), Cyclic voltammetric behaviour of copper rich brasses in NaCl solution, *British Corrosion Journal*, 30 (4), 297-301.
- [28] S.-I. Pyun, Y.-G. Chun (1996), Role of alloying elements tin and aluminium in anodic behaviour of homogeneous copper based alloys in 3.5% wt-% NaCl solution, *British Corrosion Journal*, 131(2), pp. 147-152.
- [29] G. Kear, B.D. Barker, K.R. Sokes, F.C. Walsh (2007), Electrochemistry of non-aged 90-10 copper-nickel alloy (UNS C70610) as a function on fluid flow Part1: Cathodic and anodic characteristics, *Electrochimica Acta*, 52, pp.1889-1898, DOI:10.1016/j.electacta.2006.07.054
- [30] G. Kear, B.D. Barker, K.R. Sokes, F.C. Walsh (2007), Electrochemistry of non-aged 90-10 copper-nickel alloy (UNS C70610) as a function on fluid flow Part2: Cyclic voltammetry and characterization of the corrosion mechanism, *Electrochimica Acta*, 52, pp.2343-2351, DOI:10.1016/j.electacta.2006.07.050
- [31] J.A. Wharton, R.C. Barik, G. Kear, R.J.K. Wood, K.R. Stokes, F.C. Walsh (2005), The corrosion of nickel-aluminium bronze in seawater, *Corrosion Science*, 47(12), pp.3336-3367, DOI:10.1016/j.corsci.2005.05.053
- [32] X. Zhao, Y. Qi, J. Wang, T. Peng, Z. Zhang, K. Li (2020), Effect of Weld and Surface Defects on the Corrosion Behavior of Nickel Aluminum Bronze in 3.5% NaCl Solution, *Metals*, 10(9), 1227, DOI:10.3390/met10091227
- [33] L. M.M. dos Santos, M. M. Lemos Salta, I.T.E. Fonseca (2007), The electrochemical behaviour of bronze in synthetic seawater, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11, pp.259-266, DOI: 10.1007/s10008-006-0102-6

- [34] F. J. R. de Oliveira, D.C.B. Lago, L.F. Senna, L.R. M. de Miranda, E. D' Elia (2009), Study of patina formation on bronze specimens, *Materials Chemistry and Physics*, 115, pp.761-770, DOI:10.1016/j.matchemphys.2009.02.035
- [35] N. Souissi, E. Sidot, L. Bousselmi, E. Triki, L. Robbiola (2007), Corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated NaCl aqueous media – Electrochemical investigation, *Corrosion Science*, 49, pp. 3333-3347, DOI : 10.1016/j.corsci.2007.01.013.
- [36] S. Aouadi, N. Souissi (2016), Early stages of tin bronze corrosion in neutral aqueous chloride media: Electrochemical and FTIR investigations, *Materials and Corrosion*, 67(10), pp. 1105-1113, DOI: 10.1002/maco.201608856
- [37] L. Robbiola, T. T. M. Tran, P. Dubot, O. Majerus, K. Rahmouni (2008), Characterisation of anodic layers on Cu-10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution, *Corrosion Science*, 50, pp. 2205-2215, DOI: 10.1016/j.corsci.2008.06.003.
- [38] C. Deslouis, B. Tribollet (1988), Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution.I. Steady-state investigation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 pp. 374-383.
- [39] N. Souissi , L. Bousselmi, S. Khosrof, E. Triki (2004), Voltammetric behaviour of an archaeological bronze alloy in aqueous chloride media, *Materials and Corrosion*, 55(4), pp. 291284, DOI: 10.1002/maco.200303719.
- [40] O. Papadopoulou, M. Delagrammatikas, P. Vassiliou, S. Grassini, E. Angelini, V. Gouda (2014), Surface and interface investigation of electrochemically induced corrosion on a quaternary bronze, *Surface and Interface Analysis*, 2014, 46(10-11), 771- 775, DOI:10.1002/sia.5502
- [41] O. Papadopoulou, P. Vassiliou, 'Electrochemical behaviour of ancient-like ternary Cu alloys in aqueous chloride media', Joint EUROCORR 2017/ 20th International Corrosion Congress & Process Safety Congress 2017, Prague (Czech Republic), 3-7 September 2017
- [42] O. Papadopoulou, P. Vassiliou (2021), The Influence of Archaeometallurgical Copper Alloy Castings Microstructure towards Corrosion Evolution in Various Corrosive Media. *Corrosion and . Materials. Degradation*, , 2(2), 227-247, DOI:10.3390/cmd2020013
- [43] B. Bozzini, B.Alemán, M.Amati, M. Boniardi, V. Caramia, G. Giovannelli, L. Gregoratti, M. KazemianAbyaneh (2017), Novel insight into bronze disease gained by synchrotron-based photoelectron spectro-microscopy, in support of electrochemical treatment strategies. *Stud. Conserv.*, 62, pp. 465–473, doi:10.1080/00393630.2016.1235339.
- [44] T. Chang, A. Maltseva, P.Volovitch, I. O. Wallinder, C. Leygraf (2020), A mechanistic study of stratified patina evolution on Sn-bronze in chloride-rich atmospheres, *Corros. Sci.*, 166, 108477, doi:10.1016/j.corsci.2020.108477.
- [45] C. Xu, J. Wang (2003), Investigation of the chemical and electrochemical behaviour of mass transfer at an archaeological bronze/soil interface, *Anti-Corrosion Method and Materials*, 50, pp. 326-333, DOI: 10.1108/00035590310492234
- [46] J. Wang, C. Xu, G. Lv (2006), Formation processes of CuCl and regenerated Cu crystals on bronze surfaces in neutral and acidic media, *Applied Surface Science*, 252, pp.6294-6303, DOI:10.1016/j.apsusc.2005.08.041
- [47] H. Hassairi, L. Bousselmi, E. Triki. G.M. Ingo (2007), Assessment of the interphase behaviour of two bronze alloys in archaeological soil, *Materials and Corrosion* , 58(2), pp.121-128, DOI:10.1002/maco.200603999
- [48] H. Hassairi, L. Bousselmi, E. Triki (2010), Bronze degradation processes in simulating archaeological soil media, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, pp.393-401, DOI: 10.1007/s10008-009-0881-7
- [49] F. Soares Afonso, M.M.M. Neto, M. H. Mendonça, G. Pimenta, L.Proenca, I.T.E. Fonseca (2009), Copper corrosion in soil: influence of chloride contents, aeration and humidity, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, pp.1757-1765, DOI: 10.1007/s10008-009-0868-4
- [50] M.F. Alberghina, R. Barraco, M. Brai, T. Schillaci, L. Trachina (2011), Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes, *Spectrochimica Acta Part B*, 66, pp.129-137, DOI:10.1016/j.sab.2010.12.010

- [51] L. Tommesani, G. Brunoro, G. L. Garagnani, R. Montanari, R. Volterri (1997), Corrosion behaviour of modern bronzes simulating historical alloys, *Revue d' Archeometrie*, 21, pp. 131-139, DOI: 10.3406/arsci.1997.954.
- [52] C. Remazeilles and E. Conforto (2008), A buried roman bronze inkwell, *Studies in Conservation*, 53, pp. 110.
- [53] Romanoff, M., *Underground Corrosion*, Washington, D.C, National Bureau of Standards, 1957, circ. 479.
- [54] A.G.Nord, E. Mattsson and K. Tronner, (2005), Factors Influencing the Long-term Corrosion of Bronze Artefacts in Soil.
- [55] A. La Iglesia (2009), Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units, *Estudios Geológicos*, 65(2), pp. 109-119, DOI: 10.3989/egeol.39849.060.
- [56] I. Mabilie, A. Bertrand, E.M.M. Sutter C. Fiaud (2003), Mechanism of dissolution of a Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions, *Corrosion Science*, 45, pp. 855-866, DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00207-X
- [57] E. Sidot, N. Souissi, L. Bouselmi, E. Triki, L. Robbiola (2006), Study of the corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution, *Corrosion Science*, 48, pp. 2241-2257, DOI: 10.1016/j.corsci.2005.08.020
- [58] D. Šatovic, L. Valek Žulj, V. Desnica, S. Fazinić, S. Martinez (2009), Corrosion evaluation and surface characterization of the corrosion product layer formed on Cu-6Sn bronze in aqueous Na₂SO₄ solution, *Corrosion Science*, 51, pp.1596-1603, DOI:10.1016/j.corsci.2009.04.002
- [59] J. Millet, B. Laïk, I. Guillot (2013), α -CuSn bronzes in sulphate medium: Influence of the tin content on corrosion processes, *Corrosion Science*, 77, pp.46-51, DOI:10.1016/j.corsci.2013.07.025
- [60] J. Muller, G. Lorang, E. Leroy. B. Laïk, I. Guillot (2010), *Corrosion Engineering*, Science and Technology, 45(5), pp.322-326, DOI: 10.1179/147842210X12692706339265
- [61] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, L. Robbiola (2012), The characterization of Sn-based corrosion products in ancient bronzes: A Raman approach, *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, pp. 1596–1603, DOI:10.1002/jrs.4037.
- [62] R. Bertholon, The original surface of corroded metallic archaeological objects: characterization and location, *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, pp.817-823.
- [63] C. Chiavari, A. Colledan, A. Frignani, G. Brunoro, (2006), Corrosion evaluation of traditional and new bronzes. *Materials Chemistry and Physics*, 95, pp.252–259, DOI:10.1016/j.matchemphys.2005.06.034
- [64] E. Bernardi, C. Chiavari, B. Lenza, C. Martini, L.Morselli, F. Ospitali, L. Robbiola (2009), The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: the leaching action of acid rain, *Corrosion Science*, 51, pp.159-170, DOI: 10.1016/j.corsci.2008.10.008
- [65] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, L. Robbiola (2012), The characterization of Sn-based corrosion products in ancient bronzes: A Raman approach, *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, pp. 1596–1603, DOI:10.1002/jrs.4037.
- [66] G.Masi, J. Esvan, C. Josse, C. Chiavari, E. Bernardi, C.Martini, M.C. Bignozzi, N. Gartner, T. Kosec, L. Robbiola, (2017), Characterization of typical patinas simulating bronze corrosion in outdoor conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 200, pp. 308–321, DOI:10.1016/j.matchemphys.2017.07.091.
- [67] Eleftheriadis, K.; Balis, D.; Ziomas, I.C.; Colbeck, I.; Manalis, N. Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece. *Atmos. Environ.* **1998**, 32, 2183–2191, doi:10.1016/S1352-231000412-3.
- [68] Κ. Σαμαρά, Μελέτη της πάτινας αρχαίων κραμάτων χαλκού, Καθαρισμός & Συντήρηση, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2008
- [69] J. Novakovic, O. Papadopoulou, M. Delagrammatikas, P.Vassiliou, E. Filippaki, C. Xaplanteris, Y. Bassiakos, Plasma Reduction of Accelerated Soil Corrosion on Ancient-like Bronzes , 8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, ‘Monument Damage Hazards and Rehabilitation Technologies’, Patras, Greece, June 2010.
- [70] J. Novakovic, O. Papadopoulou, P. Vassiliou, E. Filippaki, Y Bassiakos (2009), Plasma Reduction of Bronze Corrosion developed under long-term artificial ageing, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 395(7), 2235-2244, DOI: 10.1007/s00216-009-3015-2.

- [71] H. Lal, H. R. Thirsk (1953), The anodic behaviour of copper in neutral and alkaline chloride solutions, *Journal of the Chemical Society*, pp.2638-2644, DOI: 10.1039/JR9530002638.
- [72] G.Kear, Electrochemical corrosion of of marine alloys under flowing conditions, Thesis, University of Portsmouth, UK, 2001.
- [73] L. Babouri, K. Belmokre, A. Abdelouas, J.-F. Bardeau, Y. El Mendili (2015), The inhibitive effect of cerium carbonate on the corrosion of brass in 3% NaCl solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 10, pp.7818-7839.
- [74] M. M. Sadawy, M. Ghanem, K. M. Zohdy (2014), Corrosion and electrochemical behavior of leaded-bronze alloys in 3.5% NaCl solution, *American Journal of Chemistry and Application*, 1(1), pp. 1-6
- [75] C. Debienne-Chouvy, F. Ammeloot, E.M.M. Sutter (2001), X-ray photoemission investigation of the corrosion film formed on a polished Cu–13Sn alloy in aerated NaCl solution, *Applied Surface Science*, 174(1), pp. 55-61, DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00023-X
- [76] J.-C. Yoo, Y.-J. Shin, E.-J. Kim, J.-S. Yang (2016), Extraction mechanism of lead from shooting range soil by ferric salts, *Process Safety and Environmental Protection*, 103, pp.174-182, DOI: 10.1016/j.psep.2016.07.002
- [77] P.A. Nikolaychuk (2018), The revised potential-pH diagram for Pb-H₂O system, *Ovidius University Annals of Chemistry*, 29, pp.55-67, DOI: 10.2478/auoc-2018-0008.
- [78] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, printed by National Association of Corrosion Engineers and CEBELCOR, 1974, pp. 384-392, 406-413, 475-484, 485-492. [79] M. B. Kannan, C. Moore, S. Saptarshi, S. Somasundaram, M. Rahuma, A. L. Lopata (2017), Biocompatibility and biodegradation studies of a commercial zinc alloy for temporary mini-implant applications, *Scientific Reports*, 7 (1), DOI:10.1038/s41598-017-15873-w
- [80] W. T. Chase, M. Notis, A.D. Pelton (2007), New Eh-pH (Pourbaix) diagrams for the copper-tin system, *METAL 07*, Proceedings of the Interim Meeting of ICOM-CC Metal WG, Vol. 3 Use of electrochemical techniques in metal conservation, pp.15-21
- [81] A. D. Pelton (July 2006), Calculation and Analysis of EpH Diagrams Related to the Corrosion of Chinese Bronzes, Report submitted by THERMOFACT LTD, available at <http://www.lehigh.edu/~inarcmet>, last accessed in 2012..
- [82] S. Thomas, N. Birbilis, M.S. Venkatraman, I.S. Cole (2012), Corrosion of Zinc as a Function of pH, *Corrosion*, 68(1), 015009-1–015009-9, DOI:10.5006/1.3676630
- [83] F. Marken, A. Neudeck, A. M. Bond, "Cyclic Voltammetry", in: *Electroanalytical Methods: Guide to Experiment and Applications*, 1st ed., Ed. F.Scholz, Springer (2002), pp.51-72.
- [84] R. Diaz, S. Joiret, A. Cuesta, I. Diez-Perez, P. Allongue, C. Gutierrez, P. Gorostiza, F. Sanz (2004), Electrochemically grown tin oxide thin films: In situ characterization of electronic properties and growth mechanism, *J. Phys. Chem. B*, 108, 8173-8181.
- [85] F. Arjmand, A. Adriaens (2012), Influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of unalloyed copper in NaCl solution: A comparative study between the Micro and Macro scales, *Materials*, 5, 2439-2464, DOI: 10.3390/ma5122439
- [86] G. Bianchi, P. Longhi (1973), 'Copper in sea-water, Potential-pH diagrams', *Corrosion Science*, Vol. 13, pp. 853-864
- [87] T. Chang, A. Maltseva, P. Volovitch, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf (2020), *A mechanistic study of stratified evolution on Sn-bronze in chloride-rich atmospheres*, *Corrosion Science*, 166, 108477, DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108477
- [88] M. Ivanda, D. Waasmaier, A. Endriss, J. Ihringer, A. Kirfel W. Kiefer (1997), Low-temperature anomalies of cuprite observed by Raman spectroscopy and x-ray powder diffraction, *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(7), pp. 487-493, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199707)28:7<487::AID-JRS115>3.0.CO;2-V.
- [89] R. L. Frost, P.A. Williams, T. Klorogge, W. Martens (2003), Raman spectroscopy of the copper chloride minerals nantokite, eriochalcite and claringbullite -Implication for copper corrosion, *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, 2003(10), pp. 433-445, DOI: 10.1127/0028-3649/2003/2003-0433

- [90] M. Liu, J. Li (2019) , In situ Raman characterization of initial corrosion behavior in neutral 3.5% (wt.) NaCl solution, *Materials*, 12, 2164, doi: 10.3390/ma12132164
- [91] L. Z. Liu, X. L. Wu, T.H. Li, J. C. Shen (2015), Correlation of the 755-788 cm^{-1} Raman mode with oxygen vacancies in tin oxide nanostructures, *Applied Surface Science*, 347, pp.265-268, DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.085
- [92] Huang, B.X.; Tomatore, P.; Si, Y.-S. IR and Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on tin, *Electrochimica Acta* 2000, 46, pp. 671-679.
- [93] Ocana, M; Serna, C. J.; Garcia-Ramos, J. V; Matijevic, E. A vibrational study of uniform SnO_2 powders of various morphologies, *Solid State Ionics* 1993, 63-65, 170-177.
- [94] R. L. Frost (2003), Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion, *Spectrochimica Acta. Part A : molecular and biomolecular spectroscopy*, 59(6), 1195-1204
- [95] M.Bouchard, D. C. Smith (2003), Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass, *Spectrochimica Acta Part A*, 59, pp. 2247-2266, DOI: 10.1016/S1386-1425(03)00069-6.
- [96] H. Y. H. Chan, C.G. Takoudis, M. J. Weaver (1999), Oxide film formation and oxygen adsorption on copper in aqueous media as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, pp.357-365, DOI: 10.1021/jp983787c
- [96] Stoilova, D.; Vassileva, V. Infrared spectroscopic study of solids in the $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (paratacamite)— $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (simonkolleite) series. *Comptes Rendus Académie Bulg. Sci.* 2002, 55, 51– 54.
- [97] Braithwaite, R.S.; Mereiter, K.; Paar, W.H.; Clark, A.M. Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new species, and the definition of paratacamite. *Mineral. Mag.* 2004, 68, 527–539, doi:10.1180/0026461046830204.
- [98] Martens, W.; Frost, R.L.; Williams, P.A. Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals—implications for the study of the copper and brass corrosion and “bronze disease”. *N.Jb. Miner. Abh.* 2003, 178, 197–215, doi:10.1127/0077-7757/2003/0178-0197.
- [99] Di Carlo, G.; Giuliania, C.; Riccucci, C.; Pascucci, M.; Messina, E.; Fierro, G.; Lavorgna, M.; Ingo, G.M. Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 421, 120–127, doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.080.
- [100] Malvault, J.Y.; Lopitiaux, J.; Delahaye, D.; Lenglet, M. Cathodic reduction and infrared reflectance spectroscopy of basic copper(II) salts on copper substrate. *J. Appl. Electrochem.* 1995, 25, 841–845, doi:10.1007/BF00233902.
- [101] Robbiola, L.; Hurtel, L.-P. Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological Bronze—The Example of Two Roman Half-length Portraits. In *Proceedings of the METAL 95: International Conference on Metals Conservation, Semur-en-Auxois, France, 25–28 September 1995*; pp. 109–117. Available online: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00975718> (accessed on 1st March 2021).
- [102] Jouen, S.; Lefez, B.; Sougrati, T.; Hannoyer, B. Fourier transform infrared spectroscopic study of abhurite $\text{Sn}_{21}\text{O}_6\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}$. *Mater. Chem. Phys.* 2007, 105, 189–193, doi:10.1016/j.matchphys.2007.04.030.
- [103] D.D. Macdonald (1990), Theory of Steady-State Passive Film, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, No.8, pp.2395-2402
- [104] D.D. Macdonald (1992), The Point Defect Model for the Passive State, *Journal of the Electrochemical Society*, 139, No.12, pp.3434-3449
- [105] D.D. Macdonald (2011), The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects, *Electrochimica Acta*, 56, pp. 1761–1772, DOI:10.1016/j.electacta.2010.11.005
- [106] E. Sikora, D.D. Macdonald (1997), Defining the passive state, *Solid State Ionics*, 94, pp. 141-150.
- [107] Scott D. A., *Copper and Bronze in Art/ Corrosion-Colorants- Conservation*, Getty Conservation Institute, Los Angeles (2002), pp. 241-251.

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ τον Δρ. Βασίλη Στεργίου, μεταλλειολόγο-μεταλλουργό και επιστημονικό συνεργάτη του ΕΜΠ για την προμήθεια των πρώτων υλών εδάφους από την περιοχή της Θεσσαλίας και των δύο τύπων λιπασμάτων καθώς και για τις ιδέες του. Με βάση αυτές σχεδιάστηκε η Πειραματική Ενότητα Ε.

Σχετικές Δημοσιεύσεις

- O. Papadopoulou, P. Vassiliou (2021), The Influence of Archaeometallurgical Copper Alloy Castings Microstructure towards Corrosion Evolution in Various Corrosive Media. *Corrosion and Materials Degradation*, 2(2), 227-247, <https://doi.org/10.3390/cmd2020013>
- O. Papadopoulou, P. Vassiliou, 'Electrochemical behaviour of ancient-like ternary Cu alloys in aqueous chloride media', Joint EUROCORR 2017/ 20th International Corrosion Congress & Process Safety Congress 2017, Prague (Czech Republic), 3-7 September 2017
- O. Papadopoulou, M. Delagrammatikas, P. Vassiliou, S. Grassini, E. Angelini, V. Gouda (2014), Surface and interface investigation of electrochemically induced corrosion on a quaternary bronze, *Surface and Interface Analysis*, 2014, 46(10-11), 771- 775, <https://doi.org/10.1002/sia.5502>
- O. Papadopoulou, D. Daskalaki-Mountanou and P. Vassiliou, Electrochemical Study of Soil Corrosion on an Ancient-Like Ternary Cu-Pb-Sn Alloy, 10^o Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Ιούνιος 2015
- O. Παπαδοπούλου, Π. Βασιλείου, «Ηλεκτροχημική διερεύνηση της διάβρωσης αρχαίων κραμάτων χαλκού σε υδατικά διαλύματα NaCl», 9^o Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 2013

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Χημική σύνθεση τεχνητών προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με την «ασθένεια του μπρούντζου»

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Χημική σύνθεση τεχνητών προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με την «ασθένεια του μπρούντζου»	421
6.1 Εισαγωγή	422
6.2 Πειραματική Διαδικασία	423
6.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων και χημικών διαλυμάτων	423
6.2.2 Προκαταρκτικές δοκιμές χημικής προσβολής κραμάτων αναφοράς σε υδατικά διαλύματα CuCl_2	423
6.2.3 Μέθοδοι χημικής ανάλυσης των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίστηκαν κατά τη χημική προσβολή κραμάτων αναφοράς σε υδατικά διαλύματα CuCl_2	424
6.2.4 Πιλοτική σύνθεση τεχνητών προϊόντων "ασθένειας του μπρούντζου" σε επιφάνειες κραμάτων αναφοράς & χαλκού.....	424
6.2.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των τεχνητών προϊόντων "ασθένειας του μπρούντζου"	426
<input type="checkbox"/> Μακροσκοπική και μικροσκοπική εξέταση	426
<input type="checkbox"/> Bulk αναλύσεις & μορφολογική εξέταση προϊόντων διάβρωσης	426
<input type="checkbox"/> Επιφανειακές αναλύσεις στρωματογραφίας πατίνων	427
6.2.6 Δοκιμές χημικής σύνθεσης οξειδίων Cu(I) σε επιφάνειες χαλκού & Μέθοδοι χαρακτηρισμού	427
6.2.7 Πρωτόκολλα διάβρωσης για τη δημιουργία τεχνητών πατίνων σε επιφάνειες χαλκού & κραμάτων του... ..	428
<input type="checkbox"/> Χημικό Πρωτόκολλο#1 -Τεχνητή πάτινα υδροξυχλωριδίων δισθενούς χαλκού - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$...	428
<input type="checkbox"/> Χημικό Πρωτόκολλο #2 -Τεχνητή πάτινα οξειδίων μονοσθενούς χαλκού - Cu_2O σε επιφάνειες χαλκού	429
6.2.8 Μέθοδοι φυσικοχημικού χαρακτηρισμού δοκιμίων προδιαβρωμένων με πρωτόκολλα τεχνητής διάβρωσης	430
6.3 Αποτελέσματα & Συζήτηση	430
6.3.1 Προκαταρκτικές δοκιμές χημικής προσβολής σε υδατικά διαλύματα CuCl_2 - Χημική σύσταση προϊόντων διάβρωσης	430
<input type="checkbox"/> Αναλύσεις δειγμάτων σκόνης με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)	430
<input type="checkbox"/> Αναλύσεις διαβρωμένων επιφανειών με φασματοσκοπία Raman	435
<input type="checkbox"/> Αναλύσεις διαβρωμένων επιφανειών με περίθλαση ακτίνων Χ(XRD)	440
6.3.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός & Διερεύνηση ιδιοτήτων των τεχνητών προϊόντων "ασθένειας του μπρούντζου" σε επιφάνειες κραμάτων αναφοράς & χαλκού	443
<input type="checkbox"/> Η επίδραση της σχετικής διάρκειας των σταδίων της πειραματικής μεθόδου στις τελικές φυσικοχημικές ιδιότητες των πατίνων Cu και κράματος TB μετά την έκθεση σε $\text{RH}>90\%$	443
<input type="checkbox"/> Η επίδραση της πρόσμιξης Sn στη χημική σύσταση και τη θερμική συμπεριφορά των τεχνητών ενώσεων "ασθένειας του μπρούντζου" - Σύγκριση χαλκού & μπρούντζου (Cu_{24_24} & TB_{24_24}).....	446
<input type="checkbox"/> Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των τεχνητών πατίνων των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων (TB_{24_24} , ZB_{24_24} & LB_{24_24}) - Επίδραση των κραματικών στοιχείων στη σύσταση και τη μορφολογία των προϊόντων διάβρωσης της "ασθένειας του μπρούντζου"	449
6.3.3 Δοκιμές χημικής σύνθεσης οξειδίων Cu(I) σε επιφάνειες χαλκού	457
<input type="checkbox"/> 1 ^η Πειραματική Σειρά	457
<input type="checkbox"/> 2 ^η Πειραματική Σειρά	458
6.3.4 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός προδιαβρωμένων δοκιμίων των κραμάτων αναφοράς με το Χημικό Πρωτόκολλο#1	462
<input type="checkbox"/> Στάδιο 1	462

□ Στάδιο 2	466
Βιβλιογραφία	468
Ευχαριστίες.....	470
Σχετικές Δημοσιεύσεις	470

6.1 Εισαγωγή

Ο κύριος σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής ενότητας ήταν η χημική παρασκευή στις επιφάνειες των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς τεχνητών προϊόντων διάβρωσης, με χημική σύσταση αντιπροσωπευτική των ενώσεων που συναντώνται σε ενάλια μπρούντζινα αντικείμενα προσβεβλημένα από χλωριόντα και με ενεργή "ασθένεια του μπρούντζου".

Αποσαφηνίζοντας εξ αρχής ότι κανένα χημικό πρωτόκολλο δεν μπορεί να προσομοιώσει τη μακροχρόνια ηλεκτροχημική διάβρωση - στην προκειμένη περίπτωση διάβρωση με βελονισμούς από ιόντα Cl^- - και επομένως καμία αντιπροσωπευτική επιφάνεια - και κατ' επέκταση διαστρωμάτωση-, έχει σημασία να οριστεί η χρησιμότητα που μπορεί να έχουν τα εργαστηριακά πειράματα αυτού του είδους.

Η πολλαπλή συμβολή της ανάπτυξης χημικών πρωτοκόλλων και του ενδεδειχένου φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των τεχνητών πατίνων έγκειται στους εξής βασικούς άξονες:

- ❖ Την παραγωγή επιθυμητών προϊόντων διάβρωσης ελεγχόμενης σύστασης σε δοκίμια χαλκού και κραμάτων του που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εν δυνάμει καταστρεπτικά πειράματα καθαρισμού και συντήρησης και βαθμονόμηση αναλυτικών οργάνων. Τα δοκίμια με τεχνητές πάτινες είναι ιδανικά σε πρωταρχικά στάδια μελέτης της αλληλεπίδρασης συγκεκριμένων ενώσεων με αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες στα πλαίσια εργαστηριακών μεθόδων (εμβάπτιση σε χημικά μέσα, πόλωση σε ηλεκτρολύτες, έκθεση σε ακτινοβολίες διαφόρων μηκών κύματος και θερμότητα, εφαρμογή αναστολέων διάβρωσης και προστατευτικών επικαλύψεων).
- ❖ Τη φυσικοχημική διερεύνηση ανεπαρκώς μελετημένων χημικών δράσεων που συναντώνται σε διάφορα συστήματα διάβρωσης αρχαίων και ιστορικών κραμάτων χαλκού. Προσφέρεται ευκολία στην απομόνωση και το χαρακτηρισμό προϊόντων ενδιάμεσων σταδίων ή ασταθών ενώσεων που είναι δύσκολο ή ανέφικτο να συμβεί σε μελέτες περιπτώσεων μακροχρόνιας φυσικής διάβρωσης.

Στην παρούσα διατριβή η μεθοδολογία του Κεφαλαίου 6 εξυπηρετεί:

(α) την κατανόηση του ρόλου των κραματικών στοιχείων Sn, Zn και Pb, πλην του χαλκού, στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια μετάλλου/ χημικού διαλύματος αλλά και μεταξύ των φάσεων των χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων σε υδατικά διαλύματα μέτριας έως υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων. Ακολουθώς, την ανίχνευση και την ταυτοποίηση τους σε προδιαβρωμένες επιφάνειες.

(β) την διερεύνηση και την ανάδειξη των διαφοροποιήσεων στη σύσταση και τη μορφολογία των προϊόντων διάβρωσης της «ασθένειας του μπρούντζου» (τρι-υδροξυχλωριδίων $Cu(II)$ και άλλων), που αναπτύσσονται στα τρία διαφορετικά κράματα αναφοράς και τη σύγκριση με την περίπτωση του καθαρού χαλκού.

(γ) την επιλογή των κατάλληλων πειραματικών παραμέτρων για το σχεδιασμό χημικών πρωτοκόλλων διάβρωσης που οδηγούν στην παραγωγή τεχνητών πατίνων τρι-υδροξυχλωριδίων $Cu(II)$ και οξειδίου $Cu(I)$ αντιπροσωπευτικής σύστασης και ικανοποιητικού πάχους σε κράματα χαλκού.

(δ) το χαρακτηρισμό των στρωμάτων διάβρωσης που παράχθηκαν με χρήση του πρωτοκόλλου τεχνητής πάτινας $Cu_2(OH)_3Cl$ στα τρία κράματα αναφοράς, με σκοπό τη χρήση τους σε εργαστηριακές δοκιμές καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG και αναγωγικό πλάσμα υδρογόνου (Κεφάλαιο 7).

6.2 Πειραματική Διαδικασία

6.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων και χημικών διαλυμάτων

Η προετοιμασία των επιφανειών των δοκιμών χαλκού και των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς πριν τις διαδικασίες χημικής διάβρωσης περιλάμβανε τα εξής στάδια:

- i. Μηχανική λείανση σε περιστρεφόμενο τριβείο με χαρτιά SiC μειούμενης κοκκομετρίας (από 500 έως 1500 grit) με ταυτόχρονη χρήση νερού.
- ii. Έκπλυση λειασμένων δοκιμών σε τρεχούμενο νερό και ακολούθως με απιονισμένο νερό
- iii. Έκπλυση με ακετόνη για την απολίπανση της επιφάνειας
- iv. Στέγνωμα των επιφανειών σε ρεύμα αέρα
- v. Παραμονή στο πυριαντήριο για 1h στους 80° C και επαναφορά σε θερμοκρασία δωματίου
- vi. Φύλαξη σε ξηραντήρα με silica gel έως τη χρήση σε κάποιο από τα εργαστηριακά πειράματα χημικής διάβρωσης

Περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται στο Κεφάλαιο 2.

Τα υδατικά διαλύματα CuCl₂ διαφόρων συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα χημικής προσβολής στην παρούσα πειραματική ενότητα, παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, διαλύοντας -υπό συνεχή ανάδευση σε σκεπασμένο δοχείο για να αποφευχθεί η γρήγορη οξείδωση του διαλύματος- άνυδρο CuCl₂ καθαρότητας ≥89% σε απιονισμένο νερό. Το pH των υδατικών διαλυμάτων αυτών δίνεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Τιμές pH των υδατικών διαλυμάτων CuCl₂ που χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα χημικής προσβολής επιφανειών σε συνθήκες εμβάπτισης.

Μοριακή συγκέντρωση (mol/L)	pH (23° C)
0.01	5.48
0.05	5.00
0.1	4.71
0.5	3.65
1.0	3.10

6.2.2 Προκαταρκτικές δοκιμές χημικής προσβολής κραμάτων αναφοράς σε υδατικά διαλύματα CuCl₂

Πραγματοποιήθηκαν σειρές χημικών δοκιμών εκβιασμένης διάβρωσης των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς, μέσω εμβάπτισης σε υδατικά διαλύματα CuCl₂, προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της συγκέντρωσης χλωριόντων και του pH στις χημική σύσταση των παραγόμενων πατίνων.

Οι διαφορετικές μοριακές συγκεντρώσεις που δοκιμάστηκαν ως πρώτο στάδιο της χημικής προσβολής ήταν 0.05, 0.1, 0.5 και mol/L και οι χρόνοι εμβάπτισης ήταν 24 και 72 ώρες. Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες και οι μέθοδοι ανάλυσης των προϊόντων διάβρωσης που παράχθηκαν σε αυτές.

Πίνακας 2: Συνθήκες χημικής προσβολής των κραμάτων αναφοράς με διαλύματα CuCl_2 - Σύνοψη των μεθόδων χαρακτηρισμού των πατίνων

Μεταλλικό Υπόστρωμα	Συγκέντρωση δ/ματος CuCl_2 (mol/L)	Διάρκεια εμφάπτισης (ώρες)	Αναλύσεις & Μέθοδοι χαρακτηρισμού
TB	0.05	24	FTIR
		72	
	0.1	24	Raman
		72	FTIR, Raman
	0.5	72	FTIR
	1	24	FTIR, Raman
72			
ZB	0.05	72	FTIR
	0.5	72	
	1	24	
		72	FTIR, Raman
LB	0.05	72	FTIR
	0.5	72	
	1	24	
		72	FTIR, Raman

6.2.3 Μέθοδοι χημικής ανάλυσης των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίστηκαν κατά τη χημική προσβολή κραμάτων αναφοράς σε υδατικά διαλύματα CuCl_2

Η μελέτη της μοριακής δομής των προϊόντων διάβρωσης που παράχθηκαν στις μεταλλικές επιφάνειες στα πλαίσια της ενότητας 6.3.2 με χημική προσβολή, εξυπηρετήθηκε με bulk χημικές αναλύσεις. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι δονητικής φασματοσκοπίας - FTIR και Raman.

- ❖ Οι μετρήσεις με φασματοσκοπία υπερώθρου (FTIR) έγιναν σε παστίλιες KBr που περιείχαν κονιοποιημένα και ομογενοποιημένα δείγματα σκόνης, κατόπιν δειγματοληψίας από τα στρώματα διάβρωσης. Το εύρος των φασμάτων που λήφθηκαν ήταν από $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, που ενδείκνυται για την παρατήρηση δονήσεων ομάδων υδροξυλίων, μοριακού H_2O και δεσμών Cu-O, Sn-O.
- ❖ Οι μετρήσεις Raman ήταν οι πλέον κατάλληλες για τη μελέτη των δονητικών καταστάσεων Cu-O, Sn-O, Cu-Cl και Sn-Cl και κρίθηκαν απαραίτητες για την προσπάθεια ταυτοποίησης των άμορφων προϊόντων διάβρωσης του χαλκού και του κασσιτέρου. Οι μετρήσεις έγιναν σε αντιπροσωπευτικές περιοχές των διαβρωμένων επιφανειών, με τη βοήθεια στερεοσκοπίου (μεγέθυνση x20) συζευγμένου με το φασματογράφο Renishaw inVia Raman Microscope (δέσμη διέγερσης 532 nm). Πραγματοποιήθηκε σειρά αναλύσεων με ισχύ δέσμης 1% και το εύρος των φασμάτων που ελήφθησαν ήταν $100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

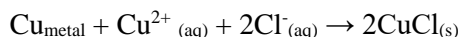
Η οργανολογία και οι πειραματικές παράμετροι των δύο μεθόδων περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφ.2

6.2.4 Πιλοτική σύνθεση τεχνητών προϊόντων "ασθένειας του μπρούντζου" σε επιφάνειες κραμάτων αναφοράς & χαλκού

Η μεθοδολογία περιλαμβάνει δύο διαδοχικά χημικά στάδια εκβιασμένης διάβρωσης, που όμως τυχαίνει να αποτελούν μέρος των αυθόρμητων ηλεκτροχημικών δράσεων που εμπλέκονται στον μηχανισμό της "ασθένειας του μπρούντζου".

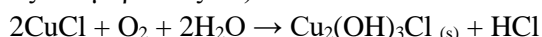
- 1) Το πρώτο βήμα βασίζεται στην προδιάβρωση χαλκού ή κραμάτων του σε υδατικό διάλυμα CuCl_2 υψηλής συγκέντρωσης. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται η έντονη προσβολή από χλωριόντα σε

ήπια όξινο pH (κάθε 1 mol CuCl₂ που δίσταται στο διάλυμα παράγει 2 mol Cl⁻). Αναφορικά με την χημική προσβολή του χαλκού, η κυριότερη αντίδραση ενδιαφέροντος αφορά στο σχηματισμό χλωριδίου του Cu(I) (CuCl -ναντοκίτη), η οποία αποτελεί την πρόδρομη ένωση για τη δημιουργία υδροξυχλωριδίων του Cu(II).



Η μελέτη της χημικής σύνθεσης των προϊόντων διάβρωσης που παρασκευάστηκαν στην ενότητα 6.3.2 σε ένα εύρος συγκεντρώσεων διαλυμάτων CuCl₂, επιβεβαιώνει πως η συγκέντρωση 1 mol/L, είναι η καταλληλότερη για την ομοιόμορφη προσβολή και κάλυψη όλης της επιφάνειας.

- 2) Το δεύτερο βήμα περιλαμβάνει την έκθεση σε υψηλά επίπεδα υγρασίας (άνω του 90%RH) παρουσία οξυγόνου, το οποίο επιταχύνει την αντίδραση που έτσι κι αλλιώς ευνοείται σε αεριζόμενο περιβάλλον με ποσοστό σχετική υγρασίας άνω του 45%. Στις συνθήκες αυτές λαμβάνει χώρα η οξείδωση του Cu(I) προς Cu(II) και ειδικότερα ο ακόλουθος μετασχηματισμός (μία από τις δράσεις που συνδέονται με το μηχανισμό της "ασθένειας του μπρούντζου"):



Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων σε δοκίμια καθαρού χαλκού και κράματος TB, προδιαβρωμένων σε διάλυμα CuCl₂ συγκέντρωσης 1 mol/L, δοκιμάστηκαν διαφορετικοί συνδυασμοί χρόνων παραμονής χημικής προσβολής και έκθεσης σε συνθήκες 100% RH. Το σκεπτικό ήταν να διερευνηθούν οι συνθήκες που ευνοούν τη σταθερότητα των διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών Cu₂(OH)₃Cl (βοταλλακίτης, ατακαμίτης και κλινοατακαμίτης) και ο ρόλος των ενώσεων κασσιτέρου που παράγονται κατά τη χημική προβολή.

Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις σε δοκίμια Cu και του τριμερούς κράματος TB:

- (i) μεγάλος χρόνος χημικής προσβολής και λίγες ώρες έκθεσης σε υγρασία (φάση ατελούς μετασχηματισμού αρχικών χλωριούχων ενώσεων του 1ου σταδίου)
- (ii) ίσος χημικής προσβολής και έκθεσης στην υγρασία
- (iii) διπλάσιος χρόνος έκθεσης στην υγρασία

Πίνακας 3: Χρόνοι έκθεσης που δοκιμάστηκαν σε πειραματικές δοκιμές χημικής παρασκευής τεχνητής πάτινας χλωριούχων ενώσεων Cu(II) δύο σταδίων - Σύνοψη των μεθόδων χαρακτηρισμού των πατίνων (συνολικός όγκος προϊόντων διάβρωσης και επιμέρους επίπεδα της διαστρωμάτωσης)

Δοκίμιο	Διάρκεια (ώρες)		Αναλύσεις & Μέθοδοι χαρακτηρισμού
	Χημική προσβολή σε δ/μα 1mol/L CuCl ₂	Έκθεση σε δοχείο με 100%RH	
Cu72_5	72	5	FTIR, XRD, παχυμέτρηση πάτινας
Cu24_24	24	24	FTIR, XRD, TGA, SEM-EDS
Cu24_48	24	48	XRD, παχυμέτρηση πάτινας
TB72_5	72	5	FTIR, XRD, Eddy current
TB24_24	24	24	FTIR, XRD, TGA, SEM-EDS, XPS
TB24_48	24	48	FTIR, XRD, SEM-EDS, παχυμέτρηση πάτινας
ZB24_24	24	24	FTIR, XRD, SEM-EDS, XPS
LB24_24	24	24	FTIR, XRD, TGA, SEM-EDS, XPS

Ειδικά με τις συνθήκες 24+24 ώρες, παράχθηκαν πάτινες τόσο στα τρία κράματα αναφοράς όσο και σε καθαρό χαλκό, προκειμένου να κατανοηθεί ο ρόλος των κραματικών στοιχείων Sn, Zn και Pb στην ανάπτυξη και τη μορφολογία των στρωμάτων. Επίσης εξετάστηκε η πιθανή ενσωμάτωση Zn στο κρυσταλλικό πλέγμα των τρι-οξυχλωριδίων Cu και η ενδεχόμενη παρουσία παρατακαμίτη στην τελική πάτινα του κράματος ZB. Η ονοματολογία των πατίνων που παράχθηκαν και μία σύνοψη των τεχνικών με τις οποίες μελετήθηκαν δίνεται στον Πίνακα 3.

6.2.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των τεχνητών προϊόντων "ασθένειας του μπρούντζου"

Οι τεχνητές πάτινες που παράχθηκαν στα πλαίσια της ενότητας 6.3.4 χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά με συνδυασμό ενόργανων αναλυτικών τεχνικών κατάλληλων για την διερεύνηση των ειδικών ζητημάτων που περιγράφηκαν παραπάνω.

❖ Μακροσκοπική και μικροσκοπική εξέταση

- Ψηφιακή μακρο-φωτογράφιση όλων των διαβρωμένων δοκιμίων
- Στερεομικροσκόπιο (επιφάνειες επιλεγμένων δοκιμίων TB24_24 και ZB24_24)
- Οπτικό Μικροσκόπιο σε λειτουργία ανακλώμενης δέσμης και με χρήση πολωτικού φίλτρου (επιφάνειες επιλεγμένων δοκιμίων & τομή δοκιμίου TB24_48)

Ζυγίσεις & Παχυμετρήσεις

Τα δοκίμια χαλκού και τριμερούς κράματος TB ζυγίστηκαν με ζυγό ακριβείας πριν και μετά από κάθε στάδιο της μεθόδου τεχνητής διάβρωσης για να προσδιοριστούν οι μεταβολές μάζας τους. Μετά το τέλος του δεύτερου σταδίου πραγματοποιήθηκαν σειρές παχυμετρήσεων σε καθένα από αυτά με τη μέθοδο των δινορρευμάτων (φορητό όργανο ELCOMETER 256 με ακροδέκτη για μη-σιδηρούχα υποστρώματα). Από τη στατιστική επεξεργασία αυτών των δεδομένων υπολογίστηκε το μέσο πάχος κάθε πάτινας.

❖ Bulk αναλύσεις & μορφολογική εξέταση προϊόντων διάβρωσης

- Η μοριακή δομή των πατίνων μελετήθηκε με φασματοσκοπία υπερούθρου FTIR σε παστίλιες KBr που περιείχαν κονιοποιημένα και ομογενοποιημένα δείγματα σκόνης.
- Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων έγινε με περίθλαση ακτίνων X (SIEMENS D5000, με λυχνία Cu K_α) σε όλα τα διαβρωμένα δοκίμια με χρήση κατάλληλου δειγματοφορέα. Ειδικά στην περίπτωση TB24_24 μετρήθηκε με αργό ρυθμό σάρωση και δείγμα σκόνης.
- Η θερμική ανάλυση μικροδειγμάτων σκόνης (της τάξης των 80 -100 mg) με θερμοζυγό Mettler Toledo TGA-DTA. Προϊόντα διάβρωσης συλλέχθηκαν από τα διαβρωμένα δοκίμια TB24_24 και Cu24_24, κατόπιν λειοτρίβησης σε ιγδίο και ομογενοποίησης.
- Η μορφολογία και η στοιχειακή ανάλυση SEM-EDS (όργανο FEI Quanta 200 με φασματογράφο EDAX, δέσμη ηλεκτρονίων έντασης 30 kV) στα εξωτερικά στρώματα διαβρωμένων δοκιμίων και σε τομή ειδικά για το δοκίμιο Cu24_48.

❖ Επιφανειακές αναλύσεις στρωματογραφίας πατίνων

Τα διακριτά στρώματα των πατίνων TB24_24 και ZB24_24 υποβλήθηκαν σε επιφανειακές αναλύσεις φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων X (όργανο Kratos Axis Ultra DLD XPS) εξοπλισμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ενέργειας), προκειμένου να μελετηθούν τα χημικά είδη και οι οξειδωτικές καταστάσεις τους σε διαφορετικά επίπεδα της διαστρωμάτωσης των προϊόντων διάβρωσης. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε εντατική διαδικασία απαέρωσης (degassing) και για το σκοπό αυτό παρέμειναν υπό κενό για μία ολόκληρη νύχτα έως ότου επιτευχθεί η τιμή των $7 \cdot 10^{-8}$ Torr. Η μονωτική φύση των πατίνων που κάλυπτε και τις δύο πλευρές του δοκιμίου απαίτησε τη χρήση της εξισορρόπησης αποτελεσματικού φορτίου (effective charge compensation), μέσω ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (1.8 A, 3.1 V). Τα δοκίμια παρέμειναν χωρίς γείωση κατά τη λήψη. Λόγω της δυσκολίας να επιτευχθούν οι συνθήκες βέλτιστης εξισορρόπησης φορτίου κατά την αρχική ανάλυση ορισμένων δειγμάτων, ορισμένες μετρήσεις επαναλήφθηκαν. Οι νέες συνθήκες εξισορρόπησης φορτίου (charge compensation conditions) ήταν 2.2 A σε 5 V για όλες τις λήψεις φασμάτων. Πριν από τη διεξαγωγή των αναλύσεων, τμήματα της εξωτερικής κρούστας απομακρύνθηκαν με μηχανικό τρόπο, για να αποκαλυφθούν τα ενδιάμεσα στρώματα που παρεμβάλλονται έως τη διεπιφάνεια με το μεταλλικό υπόστρωμα. Όλες οι περιοχές των επιφανειών στις οποίες έγιναν αναλύσεις XPS χαρτογραφήθηκαν από στερεομικροσκόπιο.

Η οργανολογία όλων των ενόργανων αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν κεφάλαιο, καθώς και οι πειραματικές παράμετροι των μετρήσεων και της επεξεργασίας τους περιγράφονται λεπτομερώς στο Κεφ.2.

6.2.6 Δοκιμές χημικής σύνθεσης οξειδίων Cu(I) σε επιφάνειες χαλκού & Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σύνθεσης τεχνητών πατίνων οξειδίων Cu(I) σε υπόστρωμα καθαρού χαλκού, προς διερεύνηση της τελικής σύστασης και μικροδομής τους. Δύο σειρές δοκιμών κόπηκαν από φύλλο ηλεκτρολυτικού χαλκού (βιομηχανικό προϊόν), διαστασιολογήθηκαν, έγινε προετοιμασία των επιφανειών σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 6.3.1 και στη συνέχεια προζυγίστηκαν.

Η γενική μεθοδολογία περιλάμβανε χημική προσβολή με εμβάπτιση σε διαλύματα CuCl_2 και σε δεύτερο στάδιο, αμέσως μετά την έκπλυσή τους, εμβάπτιση σε λουτρά απιονισμένου νερού. Τα προδιαβρωμένα δοκίμια παρέμειναν αδιατάρακτα μέσα στο πρώτο υδατόλουτρο για δύο ημέρες, ώστε να μην διακοπεί η διάχυση. Στη συνέχεια του πειράματος, τα λουτρά συνέχισαν να ανανεώνονται ανά δύο ημέρες με καθαρό νερό. Κατά την αλλαγή, στα χρησιμοποιημένα λουτρά, πριν την απόρριψή τους, πραγματοποιούνταν ποιοτικός προσδιορισμός ιόντων Cl^- με προσθήκη σταγόνων διαλύματος 1.67% w/w AgNO_3 (αντίδραση καταβύθισης AgCl που θολώνει το διάλυμα παρουσία χλωριόντων). Για κάθε δοκίμιο, χρησιμοποιούνταν ξεχωριστό γυάλινο δοχείο εμβάπτισης (μικρό ποτήρι σκεπασμένο με parafilm για την ελαχιστοποίηση της εξάτμισης και της οξείδωσης), τόσο για το στάδιο της χημικής προσβολής όσο και για τα υδατόλουτρα.

Η 1^η πειραματική σειρά περιλάμβανε 4 δοκίμια σε καθένα από τα οποία δοκιμάστηκε σύντομη χημική προσβολή διάρκειας 1 ώρας σε δ/μα CuCl_2 διαφορετικής συγκέντρωσης και στη συνέχεια παραμονή στο λουτρό νερού για 8 ημέρες. Η 2^η πειραματική σειρά περιλάμβανε 4 δοκίμια που υπέστησαν χημική προσβολή 24 ωρών σε διαλύματα CuCl_2 με ίδιο εύρος συγκεντρώσεων όπως προηγούμενα. Σε ένα 5^ο δοκίμιο, δοκιμάστηκε χημική προσβολή 72 ωρών στο διάλυμα με την υψηλότερη συγκέντρωση (0.5 mol/L). Τα δοκίμια αυτής της πειραματικής σειράς παρέμειναν σε λουτρά απιονισμένου νερού για 8 έως 12 ημέρες. Οι πειραματικές συνθήκες των δύο πειραματικών σειρών παρατίθενται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Χρόνοι έκθεσης που δοκιμάστηκαν σε πειραματικές δοκιμές χημικής παρασκευής τεχνητής πάτινας οξειδίων Cu(I) δύο σταδίων

Δοκίμιο	Συγκέντρωση δ/ματος CuCl ₂ (mol/L)	Διάρκεια Εμβάπτισης	
		Χημική προσβολή σε δ/μα CuCl ₂ (ώρες)	Παραμονή σε λουτρό απιονισμένου H ₂ O (μέρες)
Cu _{0.01_1}	0.01	1	8
Cu _{0.01_24}		24	8
Cu _{0.05_1}	0.05	1	8
Cu _{0.05_24}		24	8
Cu _{0.1_1}	0.1	1	8
Cu _{0.1_24}		24	12
Cu _{0.1_72}		72	15
Cu _{0.5_1}	0.5	1	8
Cu _{0.5_24}		24	12

Κατά τη διάρκεια του πειράματος (1^η και τη 2^η σειρά δοκιμίων) καταγράφηκαν οι μεταβολές μάζας δοκιμίων για να προκύψουν επιπλέον παρατηρήσεις για την επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος και του χρόνου εμβάπτισης στις χημικές και φυσικές δράσεις των δύο σταδίων.

Οι πάτινες στα δοκίμια της 1^{ης} σειράς εξετάστηκαν με οπτικό μικροσκόπιο με χρήση πολωτικού φίλτρου.

Οι πάτινες στα δοκίμια της 2^{ης} σειράς μελετήθηκαν αρχικά με οπτικό μικροσκόπιο με χρήση πολωτικού φίλτρου και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν στοχευμένες αναλύσεων σε ορισμένα από αυτά:

- Πάτινες Cu_{0.05_24} & Cu_{0.1_24} : Εξέταση μορφολογίας και στοιχειακές αναλύσεις με SEM-EDS (όργανο FEI Quanta 200 με φασματογράφο EDAX, υψηλό κενό, ανιχνευτής ETD, δέσμη ηλεκτρονίων έντασης 25 kV)
- Πάτινες Cu_{0.05_24}, Cu_{0.1_24} & Cu_{0.1_72} : Ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων με XRD (περιθλασίμετρο SIEMENS 5000, με λυχνία CuK_α) και ταυτοποίηση με χρήση βάσης δεδομένων

Ο σκοπός των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν να προταθεί κατάλληλο χημικό πρωτόκολλο για την δημιουργία τεχνητής πάτινας κυπρίτη.

6.2.7 Πρωτόκολλα διάβρωσης για τη δημιουργία τεχνητών πατίνων σε επιφάνειες χαλκού & κραμάτων του

- ❖ Χημικό Πρωτόκολλο#1 -Τεχνητή πάτινα υδροξυχλωριδίων δισθενούς χαλκού - Cu₂(OH)₃Cl

Με βάση τα αποτελέσματα των πιλοτικών πειραμάτων που εκτελέστηκαν στα πλαίσια της ενότητας 6.3.4, έχοντας δοκιμάσει διαφορετικούς χρόνους έκθεσης για κάθε στάδιο της διαδικασίας, η παρακάτω μεθοδολογία προτείνεται ως ο καταλληλότερος τρόπος για να παραχθούν, με χημικό τρόπο, αντιπροσωπευτικές χλωριούχες ενώσεις που συναντώνται σε επιφάνειες με προχωρημένη "ασθένεια του μπρούντζου". Η μέθοδος ενδείκνυται για την δημιουργία τεχνητής πάτινας σε χαλκό, μπρούντζο και ορείχαλκο. Ωστόσο, πρέπει να διευκρινιστεί πως σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να προσομοιάσει τον ηλεκτροχημικό μηχανισμό της διάβρωσης με βελονισμούς από χλωρίοντα, ο οποίος έχει περιγραφεί αναλυτικά στο Κεφ 1.2.

- **ΣΤΑΔΙΟ 1//** Χημική προσβολή με εμβάπτιση δοκιμίων σε υδατικό διάλυμα δισθενούς γλωριούχου χαλκού CuCl_2 συγκέντρωσης 1 mol/L για 72 ώρες (3 ημέρες). Κάθε δοκίμιο τοποθετείται υπό κλίση σε ξεχωριστό μικρό δοχείο, ώστε να στηρίζονται στα τοιχώματα και να εκτίθενται στο διάλυμα και οι δύο πλευρές αλλά και να αποφεύγεται η υπερβολική καταβύθιση μεταλλικού χαλκού στην επιφάνεια. Στη συνέχεια γεμίζεται με το δ/μα, η στάθμη του οποίου πρέπει να καλύπτει πλήρως το δοκίμιο. Το δοχείο σφραγίζεται με μονωτική μεμβράνη parafilm, για να εμποδιστεί η οξείδωση του διαλύματος και η εξάτμιση.
- **ΣΤΑΔΙΟ 2//** Τοποθέτηση σε θάλαμο με 100% σχετική υγρασία για 72 ώρες (3 ημέρες). Χρησιμοποιήθηκε γυάλινος ξηραντήρας μικρού μεγέθους που κλείνει αεροστεγώς, στον πυθμένα του οποίου προστέθηκε νερό. Τα δοκίμια είναι τοποθετημένα πάνω σε κεραμική σχάρα αρκετά ψηλότερα από τη στάθμη του νερού.

Μεταξύ των δύο σταδίων και μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου τα δοκίμια εκπλένονται με απιονισμένο νερό, στεγνώνουν σε ρεύμα αέρα και παραμένουν στο πυριαντήριο στους 80°C για 24 ώρες και φυλάσσονται σε ξηραντήρα έως την ανάλυσή τους με ενόργανες τεχνικές και τη χρησιμοποίησή τους σε δοκιμές καθαρισμού.

Με το συγκεκριμένο πρωτόκολλο παράχθηκαν αρκετές σειρές προδιαβρωμένων δοκιμίων των τριών κραμάτων αναφοράς, που στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για δοκιμές σταθεροποίησης και καθαρισμού (Κεφάλαιο 7). Ο λεπτομερής χαρακτηρισμός αντιπροσωπευτικών επιφανειών των συγκεκριμένων σειρών παρουσιάζεται στην ενότητα 6.4.2 και 6.4.3 του παρόντος κεφαλαίου.

❖ Χημικό Πρωτόκολλο #2 -Τεχνητή πάτινα οξειδίων μονοσθενούς χαλκού - Cu_2O σε επιφάνειες χαλκού

Οι προτεινόμενες συνθήκες για το συγκεκριμένο πρωτόκολλο βασίστηκαν στις πειραματικές δοκιμές της παραγράφου 6.3.6 και στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων τους που παρουσιάζεται στην παράγραφο 6.4.3. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά από αντίστοιχα πρωτόκολλα ηλεκτροχημικής δημιουργίας πάτινας κυπρίτη, σε εργαστήρια που δεν διατίθενται ηλεκτροχημικές διατάξεις. Για να επιτευχθεί καλύτερη πρόσφυση της τεχνητής πάτινας και να μειωθεί η πιθανότητα αποφλοίωσης προκρίνεται η δημιουργία ενός προφίλ επιφάνειας μέτριας τραχύτητας και όχι η τέλεια λείανση/ στίλβωση των δοκιμίων χαλκού.

- **ΣΤΑΔΙΟ 1//** Χημική προσβολή με εμβάπτιση δοκιμίων σε υδατικό διάλυμα δισθενούς γλωριούχου χαλκού CuCl_2 συγκέντρωσης 0.1 mol/L για 24 ώρες (1 ημέρα). Κάθε δοκίμιο τοποθετείται υπό κλίση σε ξεχωριστό μικρό δοχείο. Στη συνέχεια γεμίζεται με το δ/μα, η στάθμη του οποίου πρέπει να καλύπτει πλήρως το δοκίμιο. Το δοχείο σφραγίζεται με μονωτική μεμβράνη parafilm, για να εμποδιστεί η οξείδωση του διαλύματος και η εξάτμιση. Μετά την απομάκρυνση από το διάλυμα, έκπλυση με απιονισμένο νερό και κατευθείαν εμβάπτιση στο λουτρό του επόμενου σταδίου.
- **ΣΤΑΔΙΟ 2//** Εμβάπτιση κάθε προδιαβρωμένου δοκιμίου σε λουτρό απιονισμένου νερού και παραμονή για τα πρώτα εικοσιτετράωρα ώστε να επιτευχθεί ισορροπία και να μη διαταραχτεί η διάχυση. Αλλαγή υδατόλουτρου ανά 2-3 ημέρες. Η συνολική διάρκεια εμβάπτισης μπορεί να είναι μεταξύ 15-20 ημερών.

Το εν λόγω πρωτόκολλο δεν χρησιμοποιήθηκε σε εργαστηριακές δοκιμές καθαρισμού στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

6.2.8 Μέθοδοι φυσικοχημικού χαρακτηρισμού δοκιμίων προδιαβρωμένων με πρωτόκολλα τεχνητής διάβρωσης

Οι επιφάνειες των δοκιμίων των τριών κραμάτων αναφοράς που διαβρώθηκαν σύμφωνα με το χημικό πρωτόκολλο #1, υποβλήθηκαν στην ακόλουθη σειρά μετρήσεων για τον χαρακτηρισμό τους μετά από κάθε στάδιο της διαδικασίας:

- Μακροφωτογράφιση
- Εξέταση μορφολογίας και στοιχειακή ανάλυση με SEM-EDS (όργανο FEI Quanta 200 με φασματογράφο EDAX, υψηλό κενό, ανιχνευτής ETD, δέσμη ηλεκτρονίων έντασης 30 kV)
- Ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων με XRD (περιθλασίμετρο SIEMENS 5000, με λυχνία CuK_α) και ταυτοποίηση με χρήση βάσης δεδομένων.

Μετά το στάδιο 2, δείγμα σκόνης συλλέχθηκε από την πάτινα του δοκιμίου TB72_72 για ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR).

Επίσης, έγιναν επιφανειακές αναλύσεις με XPS σε ενδεικτικά σημεία των στρωμάτων διάβρωσης σε δοκίμιο LB72_72. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Κεφ.7 μαζί με τις αναλύσεις που αφορούν σε καθαρισμένες περιοχές με παλμικό laser.

Τα δεδομένα EDS, και ειδικότερα οι ατομικές συγκεντρώσεις που προέκυψαν από την ποσοτικοποίηση των φασμάτων, αξιοποιήθηκαν και για μία σειρά υπολογισμών και για διαδικασίες κανονικοποίησης των δεδομένων (κυρίως για την απαλοιφή των μη αξιόπιστων -από τη συγκεκριμένη μέθοδο-ποσοστών άνθρακα). Οι κυριότεροι τύποι υπολογισμών ήταν ο προσδιορισμός ατομικών λόγων (atomic ratios) και ποσοστών- προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για τη στοιχειομετρία των προϊόντων διάβρωσης και για να αποτυπωθούν ποιοτικά τα και γενικώς τα προφίλ της διάχυσης ιόντων εντός της διαστρωμάτωσης των προϊόντων διάβρωσης (φαινόμενα αποκραμάτωσης, διάχυση χλωριόντων κλπ.).

6.3 Αποτελέσματα & Συζήτηση

6.3.1 Προκαταρκτικές δοκιμές χημικής προσβολής σε υδατικά διαλύματα CuCl_2 - Χημική σύσταση προϊόντων διάβρωσης

❖ Αναλύσεις δειγμάτων σκόνης με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)

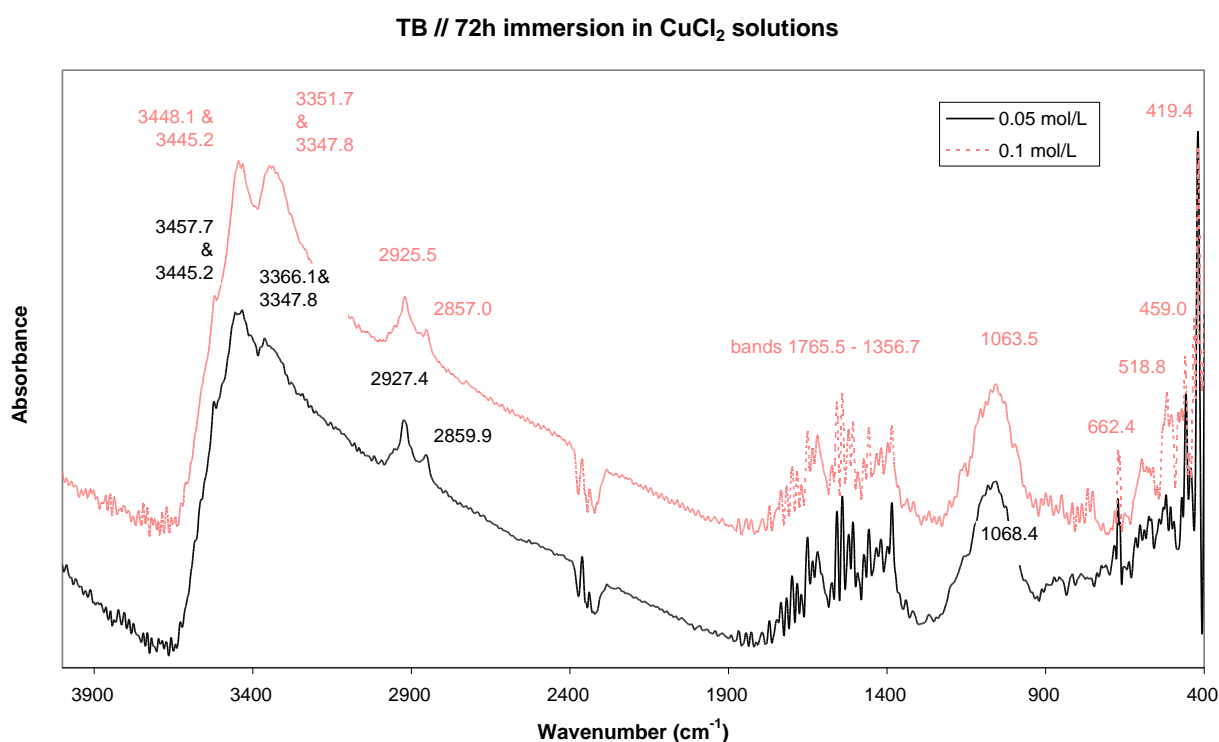
Οι επιφάνειες των προσβεβλημένων επιφανειών των τριών κραμάτων αναφοράς μετά την εμφάνιση στα διαλύματα CuCl_2 των τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων και για τους δύο εξεταζόμενους χρόνους εμφάνισης (24 και 72 ώρες) φωτογραφήθηκαν και παρουσιάζονται στο Παράρτημα 6 (Εικόνες Π.6.1 και Π.6.2). Κατόπιν λήφθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα σκόνης, τα οποία ομογενοποιήθηκαν και παρασκευάστηκαν παστίλιες KBr για φασματοσκοπικές αναλύσεις FTIR.

Παρατηρώντας ένα μεγάλο πειραματικό σετ δονητικών φασμάτων από προϊόντα διάβρωσης που παράχθηκαν κατά τη χημική προσβολή των τριών κραμάτων αναφοράς σε διαλύματα CuCl_2 διαφόρων συγκεντρώσεων, μπορεί να γίνει κατανοητή η επίδραση της $[\text{Cl}^-]$ και των κραματικών στοιχείων Sn, Zn και Pb στη φύση του μίγματος ενώσεων που σχηματίζεται. Με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου μπορούν να αναγνωριστούν όλες οι χημικές ομάδες των μορίων και να αποδοθούν σε συγκεκριμένες ενώσεις.

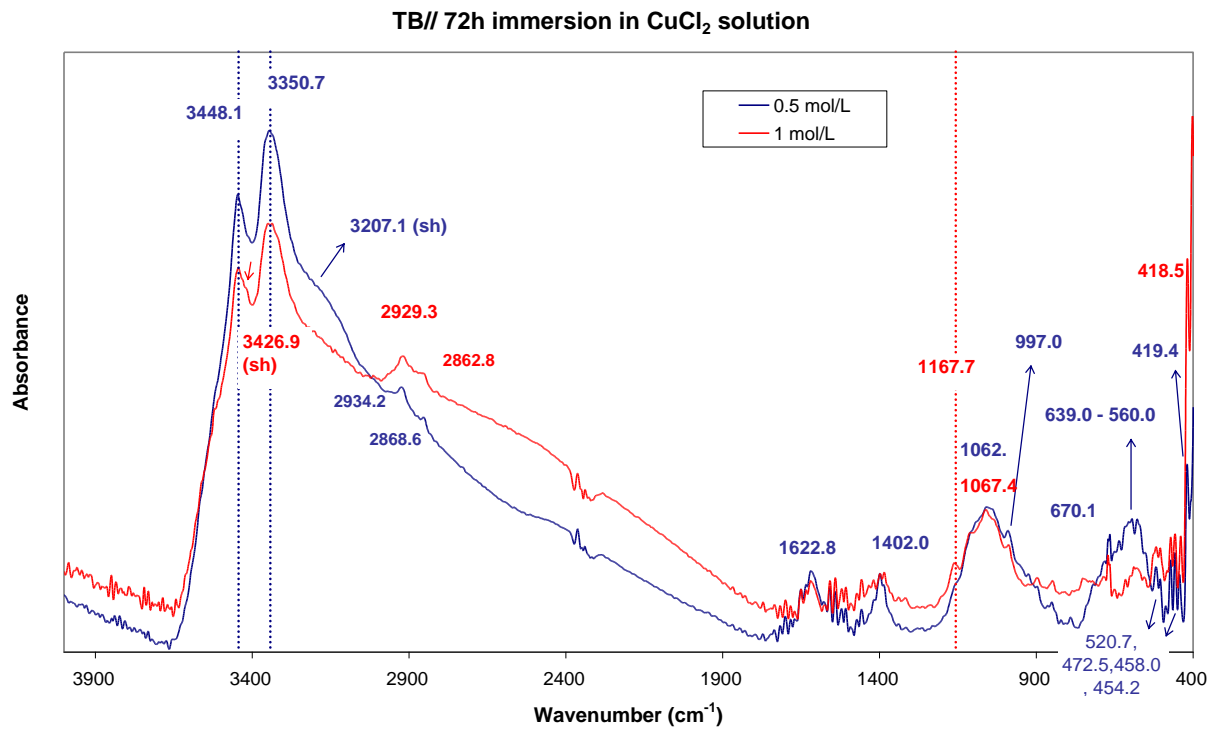
Μία πρώτη σημαντική παρατήρηση που μπορεί να γίνει από μία γρήγορη αντιπαραβολή όλων των φασμάτων (Γραφήματα 1-5) είναι πως, η μορφή των καμπυλών είναι παρόμοια σε όλες τις συνθήκες ($[\text{Cl}^-]$ και χρόνο εμφάνισης). Οι βασικές διαφορές ως προς τις θέσεις των κορυφών εντοπίζονται κυρίως στις υψηλές συχνότητες των φασμάτων και αφορούν στις

Οι κατηγορίες δονήσεων που παρατηρούνται με βάση τη βιβλιογραφία [1-6.] είναι οι εξής:

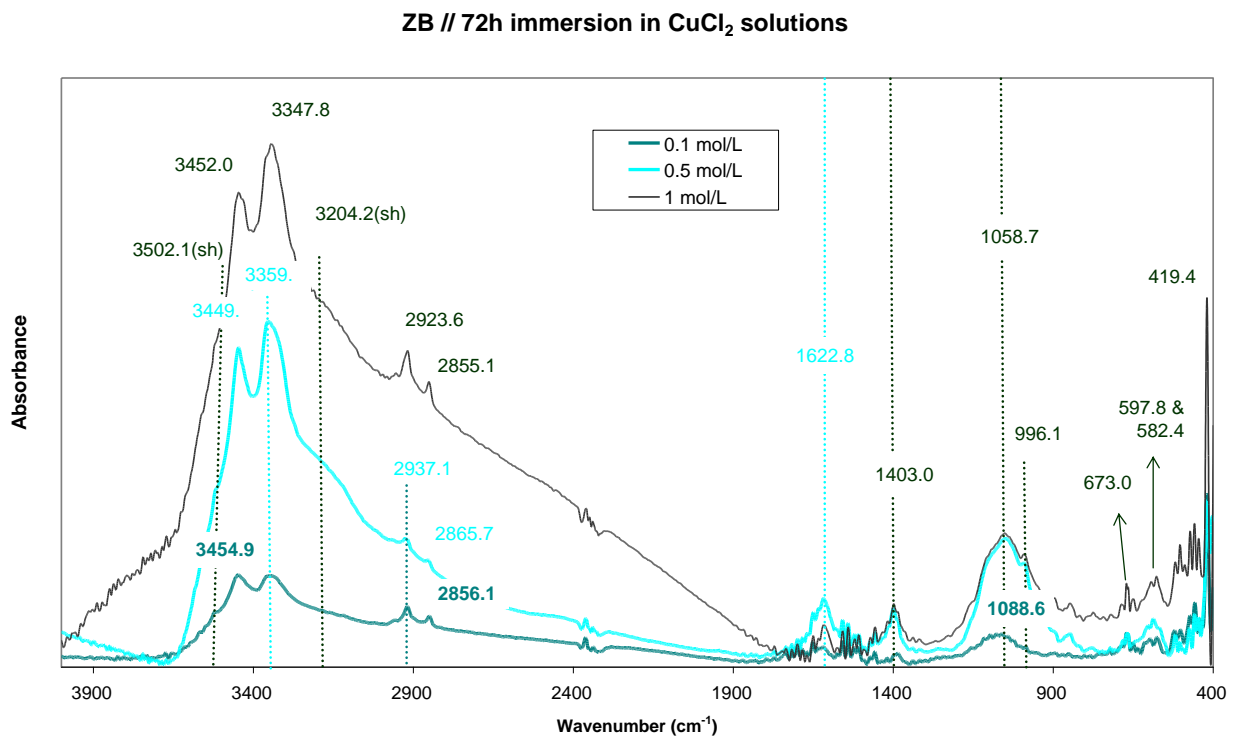
- Δονήσεις τάσης των ομάδων -OH- που καταγράφονται στην περιοχή $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ και βρέθηκε ότι αντιστοιχούν κυρίως σε υδροξυλωρίδια του Cu(II) που βρίσκονται στα πρώτα στάδια σχηματισμού τους. Δεν αποδεικνύεται ταύτιση με χαρακτηριστικές δονήσεις υδροξυλωριδίων κασιτέρου.
- Υπερτονικές κορυφές στη ζώνη $2950-2830\text{ cm}^{-1}$
- Δονήσεις παραμόρφωσης μορίων H_2O $1600-1625\text{ cm}^{-1}$
- Εκτός επιπέδου δονήσεις παραμόρφωσης ομάδων -OH- 1400 cm^{-1}
- Εκτός επιπέδου δονήσεις παραμόρφωσης ομάδων -OH και υπερτονικές δονήσεων Sn-OH περί τους $1250-900\text{ cm}^{-1}$. Ειδικά οι ευρείες ζώνες δονήσεων με μέγιστο περί τους $1050-1070\text{ cm}^{-1}$ έχουν αναφερθεί τόσο κατά τον χαρακτηρισμό προϊόντων ανοδικής ηλεκτροχημικής πόλωσης σε μπρούντζο, όσο και από πειράματα χημικής σύνθεσης ενώσεων Sn [1] και μπορούν να αποδοθούν σε πολυμερικές αλυσίδες τύπου $-\text{Sn}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Sn}(\text{OH})_2-\text{O}$ [1,4]
- Δονήσεις H_2O μεταξύ $750-580\text{ cm}^{-1}$
- Δονήσεις M-OH και M-O (όπου M: Sn(II), Sn(IV) ή Cu(II) μεταξύ $700-400\text{ cm}^{-1}$. Παρατηρείται ταύτιση ορισμένων ασθενών κορυφών αυτής της περιοχής με φάσμα SnO των Huang et al. [2] που παρουσιάζει δονήσεις υπερύθρου στους $520, 470, 437$ και 420 cm^{-1} .



Γράφημα 1: Φάσματα FTIR ομογενοποιημένων δειγμάτων σκόνης κράματος TB μετά από εμβάπτιση σε δ/ματα CuCl_2 για 72 ώρες (0.05 και 0.1 mol/L).

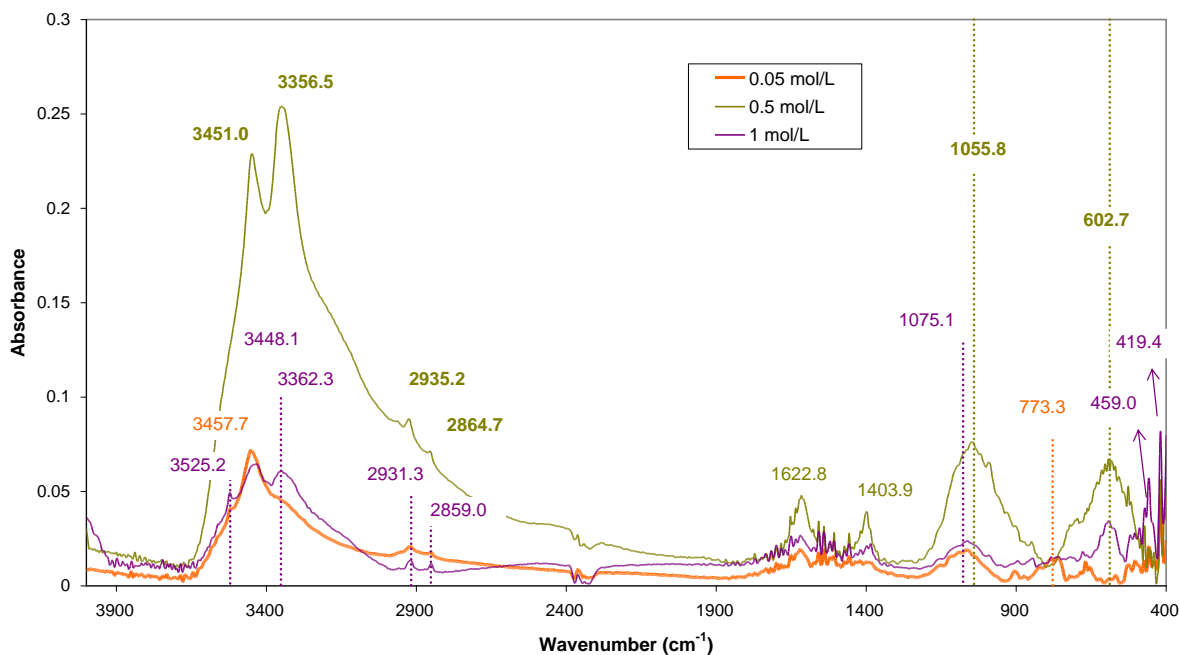


Γράφημα 2: Φάσματα FTIR ομογενοποιημένων δειγμάτων σκόνης κράματος TB μετά από εμβάπτιση σε διαλύματα CuCl₂ για 72 ώρες (0.5 και 1 mol/L).



Γράφημα 3: Φάσματα FTIR ομογενοποιημένων δειγμάτων σκόνης κράματος ZB μετά από εμβάπτιση σε διαλύματα CuCl₂ για 72 ώρες (0.1, 0.5 και 1 mol/L).

LB // 72h immersion in CuCl₂ solutions



Γράφημα 4: Φάσματα FTIR ομογενοποιημένων δειγμάτων σκόνης κράματος LB μετά από εμβάπτιση σε διαλύματα CuCl₂ για 72 ώρες (0.05, 0.5 και 1 mol/L).

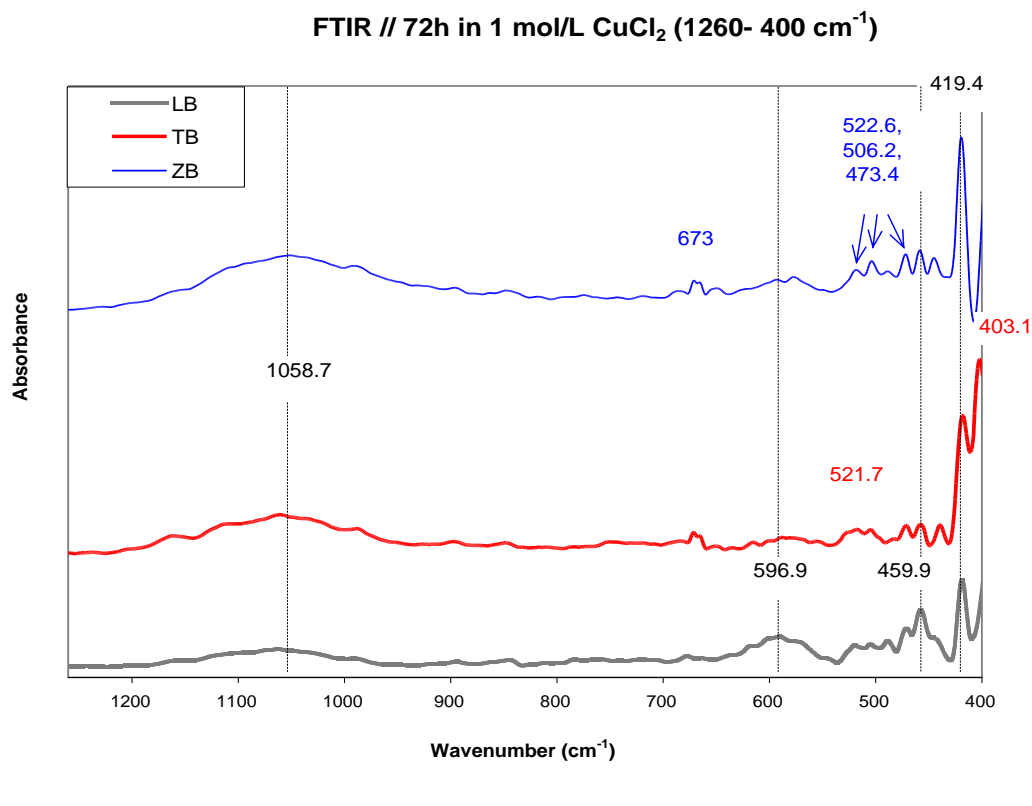
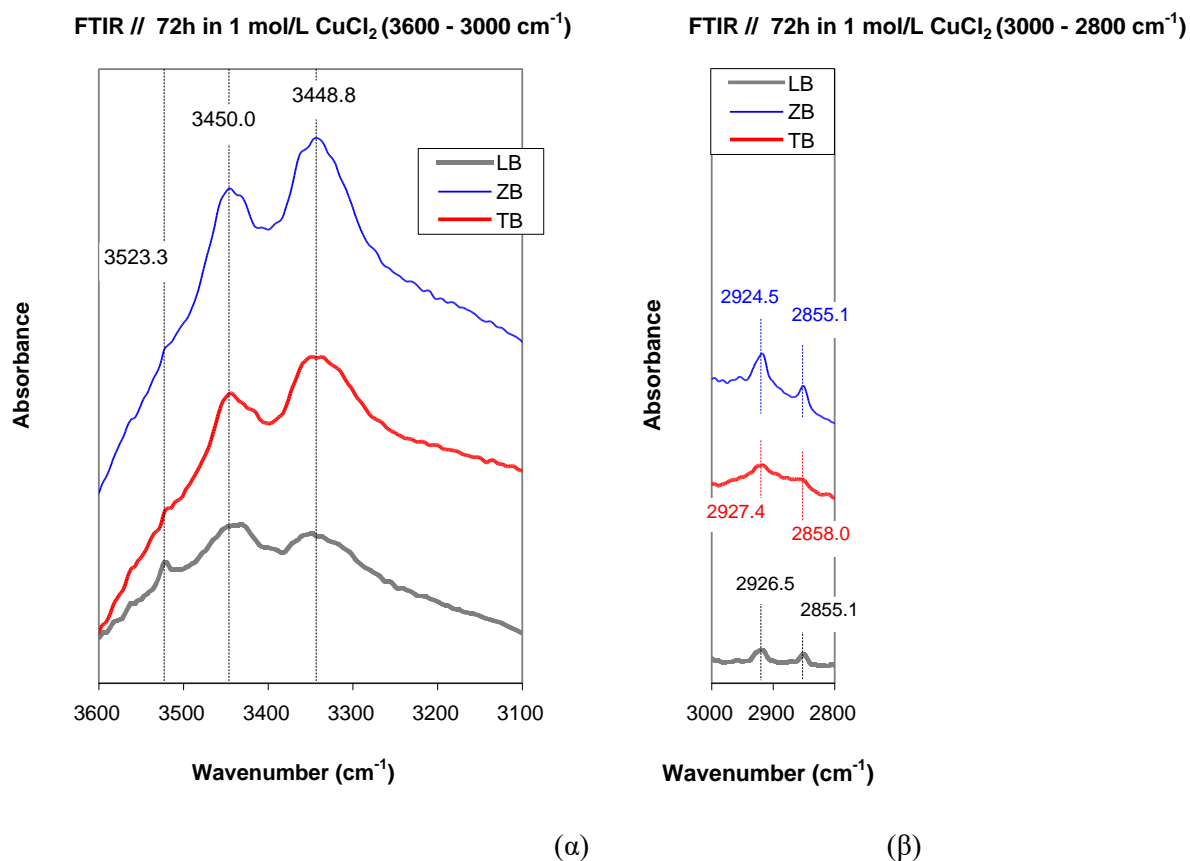
Γενικά, το ενδιαμέσο τμήμα των φασμάτων, που περικλείει τις υπερτονικές κορυφές, την δόνηση παραμόρφωσης μορίων νερού στους 1622 cm⁻¹ και την ευρεία κορυφή με κέντρο μετξ'υ1050- 1070 cm⁻¹ και ορισμένες γειτονικές παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με ενώσεις SnCl₂·2H₂O κατά τα πρώτα στάδια μετατροπής ανάπτυξη επιστρώματος SnO₂ με μέθοδο sol-gel [1]. Οι Robbiola et al. στα φάσματα IR προϊόντων ανοδικής διάλυσης μπρούντζου Cu-10Sn σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl, έχουν επισημάνει κορυφές στους 1626 και 1419 cm⁻¹ [4].

Για τις χημικές πάτινες των κραμάτων TB και LB, οι κορυφές από τις δονήσεις των ομάδων OH στο διάστημα 3600-2600 cm⁻¹ εμφανίζονται πιο οξείες και καλύτερα διαχωρισμένες σε συγκέντρωση διαλύματος χημικής προσβολής 0.5 mol/L. Στην περίπτωση του τετραμερούς κράματος ZB, αυτό φαίνεται να συμβαίνει στην υψηλότερη συγκέντρωση 1 mol/L (που αντιστοιχεί σε [Cl⁻]= 2 mol/L).

Στην περίπτωση του τριμερούς μπρούντζου Cu-Sn-Pb (κράμα TB) η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος CuCl₂ και του χρόνου εμβάπτισης αυξάνει την ένταση κορυφών.

Επικεντρώνοντας στις χημικές πάτινες των τριών κραμάτων που παράχθηκαν στην πιο έντονη συνθήκη χημικής προσβολής (συγκέντρωση διαλύματος 1 mol/L και χρόνος εμβάπτισης 72 ώρες), παρουσιάζονται οι περιοχές ενδιαφέροντος των φασμάτων σε μεγαλύτερη ανάλυση στα Γραφήματα 4 και 5.

Δεν παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις στις θέσεις των κορυφών νOH, αλλά στο κράμα Cu-Pb-Sn εμφανίζεται μία επιπλέον ασθενής κορυφή στους 3523 cm⁻¹ που αναγνωρίστηκε ως βοταλλακίτης. Ούτε στις υπερτονικές του διαστήματος 3000-2800 cm⁻¹ παρατηρούνται ειδικά χαρακτηριστικά για κάθε κράμα. Τέλος η ευρεία ζώνη δόνησης στους 1059 cm⁻¹ είναι ελαφρώς ασθενέστερη στο κράμα Cu-Pb-Sn. Στο τμήμα χαμηλών συχνοτήτων, το τετραμερές Cu-Zn-Sn-Pb εμφανίζει πιο ισχυρή κορυφή στους 403 cm⁻¹.



Γράφημα 5: Φάσματα FTIR των προϊόντων διάβρωσης των τριών κραμάτων LB μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα 1 mol/L CuCl₂ για 72 ώρες. Παρουσιάζονται συγκριτικά οι περιοχές (α) 3600-3000 cm⁻¹, (β) 3000-2800 cm⁻¹ (γ) 1260-400 cm⁻¹.

Στο Παράρτημα 6 παρατίθενται τα φάσματα που λήφθηκαν μετά από 24 ώρες χημικής προσβολής του μπρούντζου TB σε διάλυμα CuCl_2 συγκεντρώσεων 0.05 και 1 mol/L, καθώς και συγκριτικά διαγράμματα χημικής προσβολής 24 και 72 ωρών σε διάλυμα 1 mol/L για κάθε κράμα αναφοράς (Γραφήματα Π.6.1-Π.6.4).

Επίσης, παρουσιάζονται περιοχές ενδιαφέροντος σε φάσματα FTIR που αντιστοιχούν σε διάφορες συνθήκες προσβολής των δύο τριμερών μπρούντζων TB και LB (Γραφήματα Π.6.5 & Π.6.6).

Η αύξηση $[\text{Cl}^-]$ του διαλύματος ευνοεί την ανάπτυξη της κορυφής μεταξύ 418.5 και 419.4 cm^{-1} και σε μικρότερο βαθμό την εμφάνιση ασθενών κορυφών στους 438.7 και 473.4 cm^{-1} στο κράμα TB. Αντίστοιχα ευρήματα (κορυφές στους 418.5, 471.5, 458.0 και 526.5 cm^{-1}) παρατηρήθηκαν σε προϊόντα χημικής προσβολής LB που παράχθηκαν σε διαλύματα 0.5 και 1 mol/L. Από τη σύγκριση με φάσμα SnO που έχει δημοσιευτεί από τους Huang et al.(2000) [2], οι οποίοι ανέφεραν χαρακτηριστικές δονήσεις στους 520, 470 437, 420 cm^{-1} , προκύπτουν ορισμένες πιθανές συσχετίσεις.

❖ Αναλύσεις διαβρωμένων επιφανειών με φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman ανέδειξε τις βασικές διαφοροποιήσεις στη σύσταση των χημικά προσβεβλημένων επιφανειών μεταξύ 24 και 72 ωρών εμβάπτισης στο διάλυμα CuCl_2 συγκέντρωσης 1 mol/L στην περίπτωση του τριμερούς κράματος Cu-Sn-Pb (TB). Επίσης από τη μέθοδο αυτή προκύπτουν ενδιαφέρουσες ενδείξεις για τη στοιχειομετρία και την κρυσταλλικότητα των προϊόντων διάβρωσης.

Αναζητήθηκαν φασματοσκοπικά δεδομένα για προϊόντα χημικής διάβρωσης χαλκού και κασσιτέρου σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης Cl^- [7]. Οι χλωριούχες ενώσεις του Cu(I) είναι αυτές που διερευνήθηκαν πρώτες. Τα περιορισμένα φάσματα αναφοράς ορυκτού ναντοκίτη (CuCl) στη βιβλιογραφία (λόγω της ασταθούς φύσης του και της ακαριαίας τάσης οξειδωσης) δίνουν ως ισχυρότερη την οξεία κορυφή στους 463 cm^{-1} και δεύτερη ισχυρότερη αυτή στους 206 cm^{-1} , ενώ μεταξύ των ασθενέστερων κορυφών έχουν αναφερθεί οι 155 και 127 cm^{-1} .

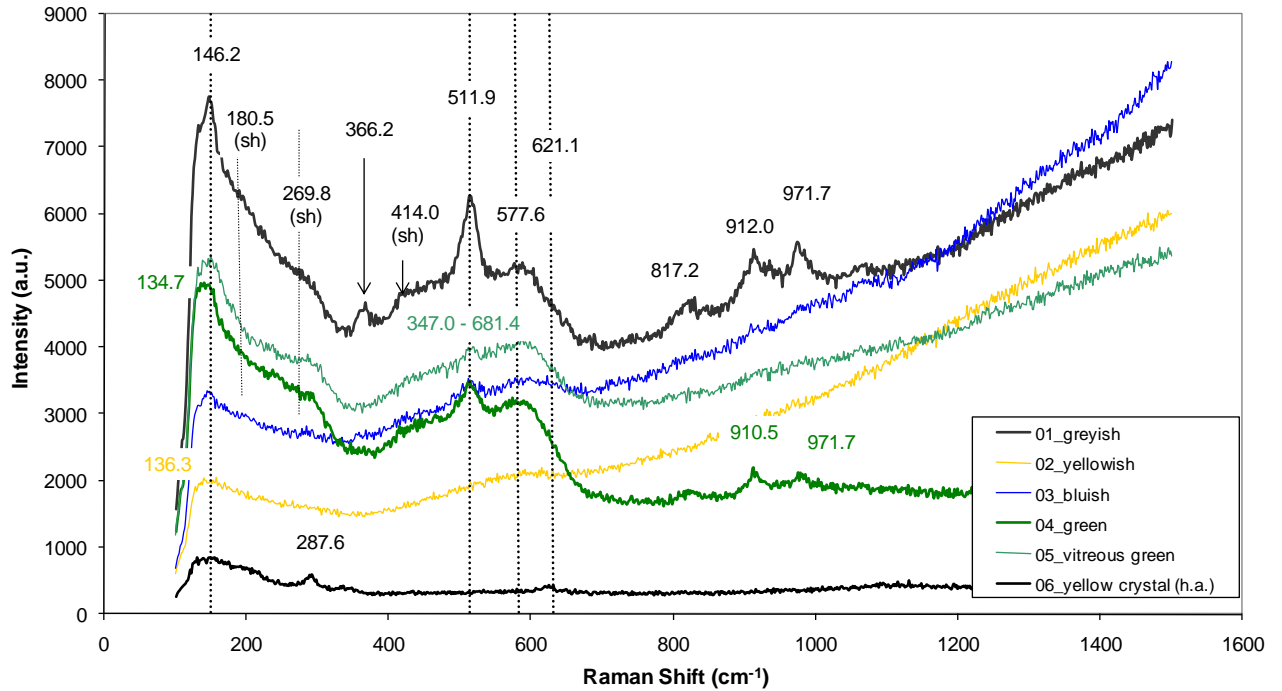
Στις 24 ώρες (Γράφημα 6), όλες οι διαφορετικής μορφολογίας και χρώματος περιοχές της επιφάνειας του κράματος TB δίνουν ευρείες, μικρής έντασης και όχι καλά σχηματισμένες κορυφές. Οι θέσεις όλων των κορυφών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Εξετάζοντας την αξιοποιήσιμη περιοχή του φάσματος χωρίς φθορισμό (100-1500), επαληθεύεται η παρουσία ένυδρων χλωριδίων Sn (II) και άμορφων οξειδίων Sn (IV), που ήδη έχουν αναγνωριστεί από τα δονητικά φάσματα IR. Οι ευρείες κορυφές στους 135-136 cm^{-1} και κοντά στους 270 cm^{-1} είναι σε καλή συμφωνία με αναφορές ενώσεων $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7]. Επίσης η πολύ ευρεία περιοχή 347-681 cm^{-1} περικλείει δονήσεις ενώσεων Sn (IV) - $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ και άμορφου SnO_2 - που δεν μπορούν να διαχωριστούν [7].

Στην γκριζα περιοχή (#01) ανιχνεύτηκαν περισσότερες χλωριούχες ενώσεις Cu(I) και Cu(II). Συγκεκριμένα, συνυπάρχουν κορυφές ναντοκίτη (414 και 512 cm^{-1}) και ατακαμίτη (146, 366, 512, 578 και όλες στην περιοχή μεταξύ 800-975 cm^{-1}) [6, 8]. Αυτό υποδηλώνει ότι έχει ήδη προχωρήσει ο μετασχηματισμός CuCl προς $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, κατά την έκθεση των προδιαβρωμένων δοκιμίων σε ατμοσφαιρικές συνθήκες κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων. Το φάσμα της περιοχής #06 αντιστοιχεί σε θερμικά επηρεασμένη περιοχή από τη δέσμη laser, αλλά αξίζει να σημειωθεί ότι η ασθενής κορυφή στους 287 cm^{-1} μπορεί να συσχετιστεί με παρουσία καλύτερα σχηματισμένου SnO_2 [7].

Επίσης λήφθηκαν φάσματα από τα τρία κράματα αναφοράς μετά από 72 ωρών εμβάπτισης στο διάλυμα CuCl_2 συγκέντρωσης 1 mol/L.

Στην πάτινα κάθε κράματος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε αρκετές περιοχές με διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά και από τα Γραφήματα 7-9, φαίνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, υπάρχουν περιοχές όπου η οξειδωση των προϊόντων διάβρωσης εξαιτίας της έκθεσης στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον (O_2 και υγρασία) προχωράει γρηγορότερα συγκριτικά με άλλες.

TB patina (24h immersion in 1mol/L CuCl₂)



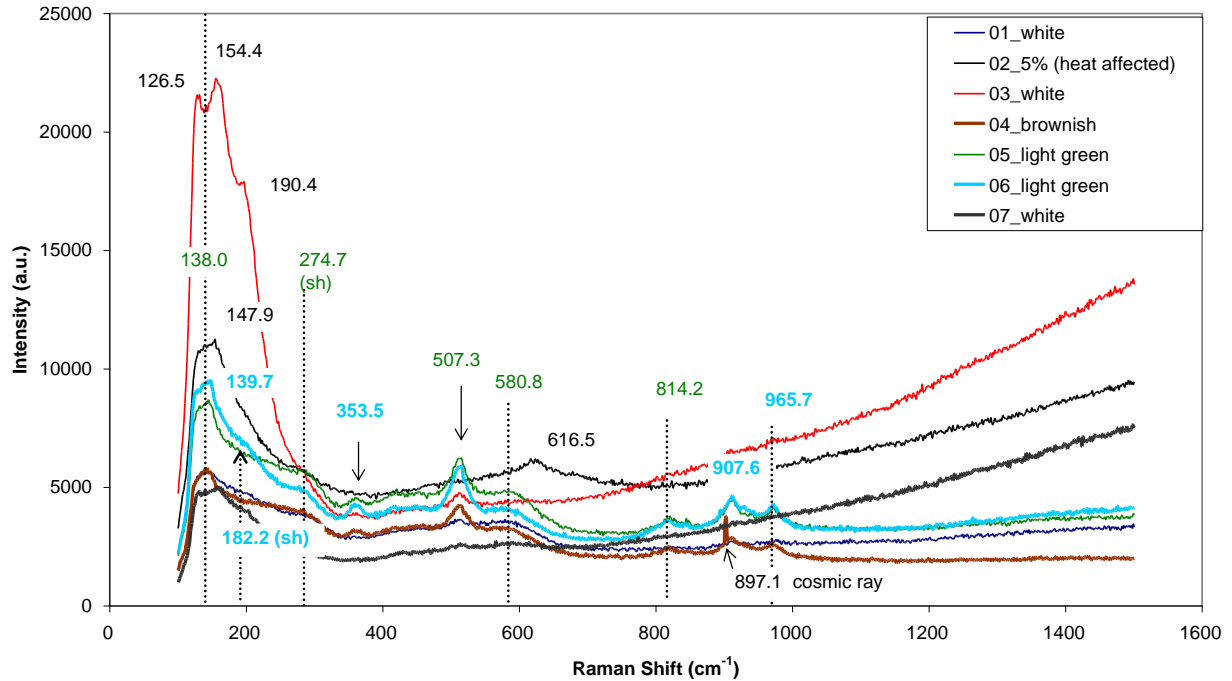
Γράφημα 6: Φάσματα Raman από περιοχές της επιφάνειας της τεχνητής πάτινας κράματος TB που παράχθηκε μετά από χημική προσβολή 24 ωρών σε δ/μα CuCl₂ συγκέντρωσης 1 mol/l. Η περιοχή 6 (κίτρινοι κρύσταλλοι) παρουσίασε αμαύρωση μετά τη μέτρηση και θεωρείται θερμικά επηρεασμένη από τη δέσμη laser.

Πίνακας 5: Φάσματα Raman από περιοχές της επιφάνειας δοκιμίου κράματος TB μετά από χημική προσβολή 24 h σε δ/μα 1 mol/L CuCl₂- όπου sh: ώμος, s: ισχυρή, w: ασθενής, br: ευρεία, v.br.: πολύ ευρεία.

Περιοχή Ανάλυσης (x20)	Θέση Εμφάνισης Κορυφής Raman (cm ⁻¹)	Τύπος Δόνησης	Απόδοση	Βιβλιογραφική Αναφορά
#01_γκρι	146.2 (s)	τάσεις Cu-Cl & Sn-Cl	ατακαμίτης & κλινοατακαμίτης (συνθ.)	[6],[8]
	180.5 (s, sh)		SnCl ₂ ή ατακαμίτης	
	269.8 (sh)		ατακαμίτης	
	366.2 (w)	τάσεις Cu-O & Sn-O	ατακαμίτης, κλινοατακαμίτης	[2] ή [6],[8] ή [9]
	414.0 (sh)		ατακαμίτης	
	511.9 (s)		ναντοκίτης ή/και ατακαμίτης & κλινοατακαμίτης (συνθ.)	
	577.6 (w, br)		Sn(OH) ₄ ή SnO ₂ ή /και κλινοατακαμίτης (συνθ.), κλινοατακαμίτης (συνθ.)	
	621.1 (sh)	Δονήσεις H ₂ O & κάμψη O-Sn-O	(εντός επιπέδου κενές πλεγματικές θέσεις	[2],[7]

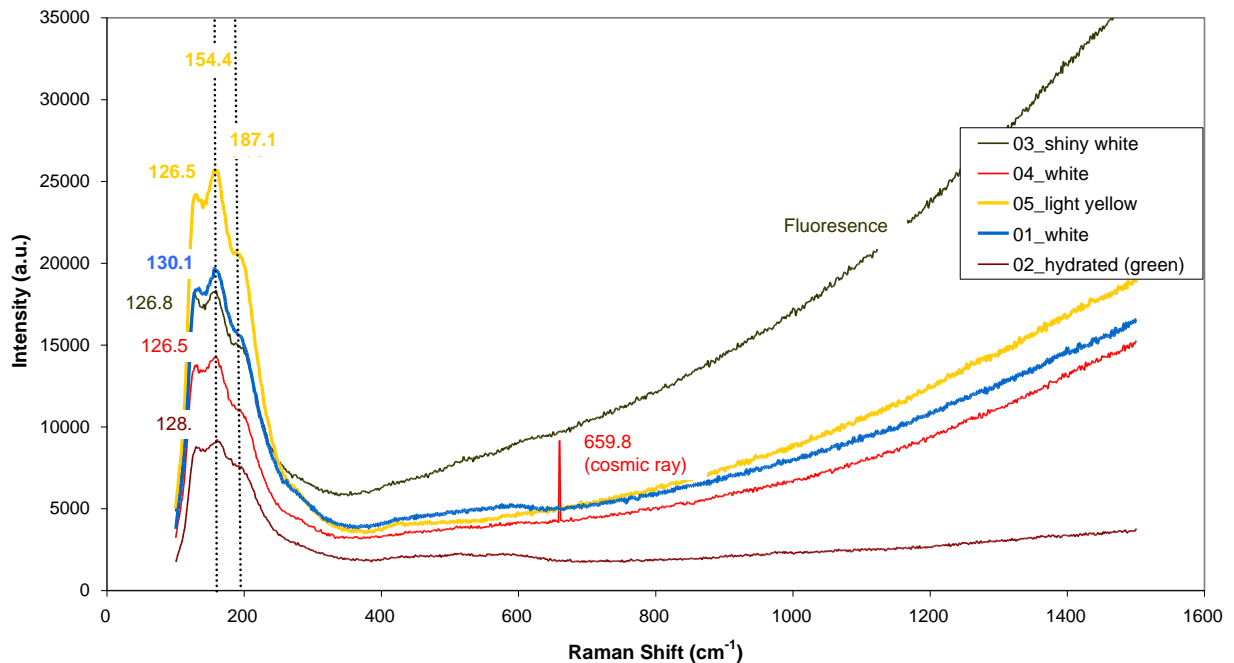
			οξυγόνου) νανο-δομές SnO ₂ & άμορφο SnO ₂	
	817.2 (w)	παραμόρφωση OH	ατακαμίτης (φυσ. & συνθ.)	[6],[8]
	912.9 (w, br)		Sn(OH) ₂ ή ατακαμίτης (φυσ. & συνθ.)	[2] ή [6],[8]
	971.7 (w, br)		ατακαμίτης (φυσ. & συνθ.)	[6],[8]
#02_ κίτρινωπή	136.3 (br)	τάσεις Cu-Cl & Sn-Cl	SnCl ₂ ·2H ₂ O ή/και ατακαμίτης	[6], [7] & [8]
	347.0 - 681.4 (v. br.)	κάμψη O-Sn-O	άμορφο SnO ₂	[7]
#03_ μπλε απόχρωσης	146.2 (s)	τάση Cu-Cl	ατακαμίτης & κλινοατακαμίτης (συνθ.)	[6],[8]
	347.0 - 681.4 (v. br.)	κάμψη O-Sn-O	άμορφο SnO ₂	[7]
#04_ πράσινη	134.7 (s, br)	τάσεις Cu-Cl & Sn-Cl	SnCl ₂ ·2H ₂ O ή/και ατακαμίτης	[7] & [6], [8]
	180.5 (sh)		SnCl ₂ ή ατακαμίτης	
	269.8 (sh)		SnCl ₂ ·2H ₂ O ή/και ατακαμίτης	
	347.0 - 681.4 (v.br.)	κάμψη O-Sn-O	άμορφο SnO ₂	[7]
	511.9 (w)	τάσεις Cu-O & Sn-O	ναντοκίτης ή/και ατακαμίτης & κλινοατακαμίτης (συνθ.)	[2] ή [ζ]ή [a],[b]
	577.6 (br)		Sn(OH) ₄ ή SnO ₂ ή /και κλινοατακαμίτης (συνθ.), κλινοατακαμίτης (συνθ.)	[#] ή [ζ]ή [a],[b]
	910.5	παραμόρφωση OH	Sn(OH) ₂ ή ατακαμίτης (φυσ. & συνθ.)	[#] ή [6],[8]
	971.7 (w)		ατακαμίτης (φυσ. & συνθ.)	[a], [b]
#05_ υαλώδης πράσινη	146.2 (s)	τάσεις Cu-Cl & Sn-Cl	ατακαμίτης & κλινοατακαμίτης (συνθ.)	[7] & [6], [8]
	180.5 (sh)		SnCl ₂ ή ατακαμίτης	
	269.8 (sh)		SnCl ₂ ·2H ₂ O ή/και ατακαμίτης	
	347.0 - 681.4 (v.br.)	κάμψη O-	άμορφο SnO ₂	[7]
	511.9 (w)	τάσεις Cu-O & Sn-O	ναντοκίτης ή/και ατακαμίτης & κλινοατακαμίτης (συνθ.)	[6],[8]
	577.6 (w, br)		SnO ₂ ή /και κλινοατακαμίτης (συνθ.)	[6],[8] ή [9]

TB patinas (72h immersion in 1 mol/L CuCl₂)



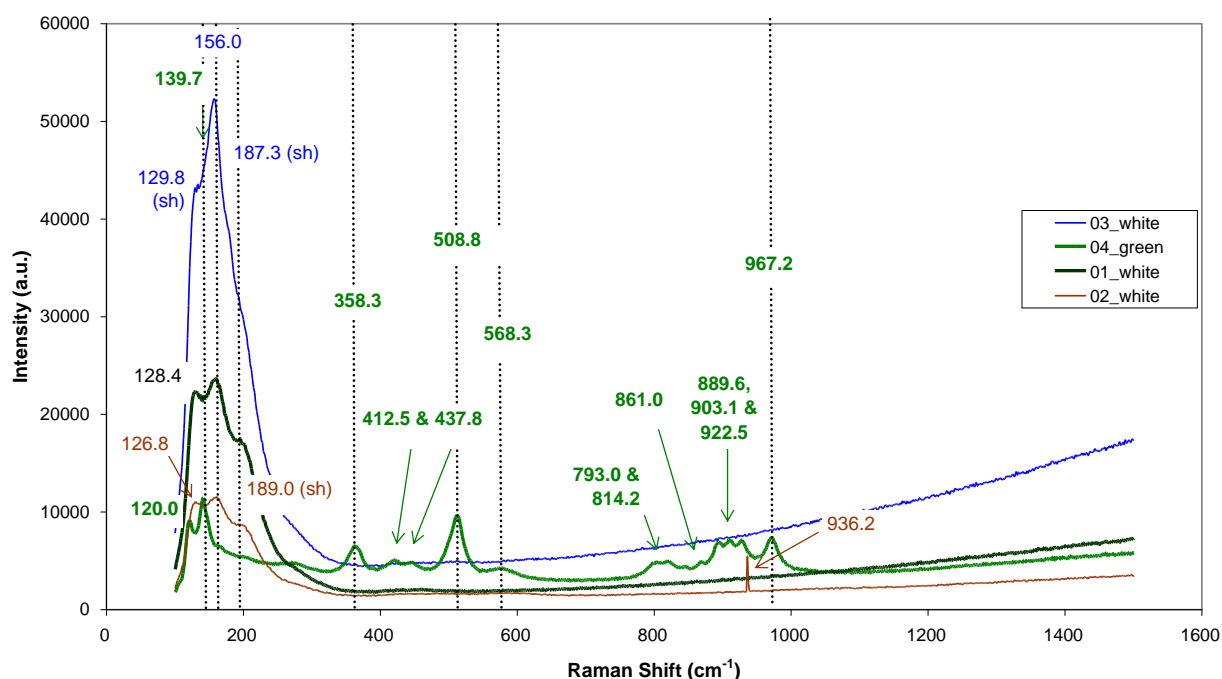
Γράφημα 7: Φάσματα Raman από περιοχές διαφορετικού χρώματος στη χημική πάτινα του κράματος αναφοράς TB που παράχθηκε μετά από χημική προσβολή 72 ωρών σε διάλυμα CuCl₂ συγκέντρωσης 1 mol/L.

ZB patinas (72h immersion in 1mol/L CuCl₂)



Γράφημα 8: Φάσματα Raman από περιοχές διαφορετικού χρώματος στη χημική πάτινα του κράματος αναφοράς ZB που παράχθηκε μετά από χημική προσβολή 72 ωρών σε διάλυμα CuCl₂ συγκέντρωσης 1 mol/L.

LB patinas (72h immersion in 1mol/L CuCl₂)



Γράφημα 9: Φάσματα Raman από περιοχές διαφορετικού χρώματος στη χημική πάτινα του κράματος αναφοράς LB που παράχθηκε μετά από χημική προσβολή 72 ωρών σε διάλυμα CuCl₂ συγκέντρωσης 1 mol/L.

Και από τη φασματοσκοπία Raman προκύπτει το συμπέρασμα ότι η παραμονή για τριπλάσιο χρόνο στο χημικό διάλυμα, δημιουργεί τις συνθήκες για περαιτέρω ανάπτυξη και συσσώρευση των ίδιων χημικών ειδών. Οι όποιες διαφοροποιήσεις στα φάσματα αφορούν στην εμφάνιση περισσότερων χαρακτηριστικών κορυφών τους, με κυριότερη την ανίχνευση μίας ακόμη κορυφής ναντοκίτη -μερικώς κρυσταλλωμένου και σε διαδικασία περαιτέρω οξειδωσής του- μεταξύ 127 και 130 cm⁻¹ [10] και της ισχυρής κορυφής μεταξύ 154-156 cm⁻¹ που κυριαρχεί σε όλα τα φάσματα. Η σαφής απόδοση της τελευταίας δεν είναι εύκολη, καθώς υπάρχουν πολλές επικαλύψεις μεταξύ χλωριούχων ενώσεων κασσιτέρου και χαλκού σε αυτή την περιοχή:

- Οι ενώσεις CuCl [10] και ο βοταλλακίτης [11], η πιο ασταθής από τις πολυμορφικές ενώσεις Cu₂(OH)₃Cl, εμφανίζουν δόνηση περί τους 155 cm⁻¹.
- Ο χαρακτηρισμός νανοκρυσταλλικών συνθετικών οξειδίων SnO₂ από τους Vijayarngamuthu et al. έχει αποκαλύψει ευρεία κορυφή κοντά στους 150 cm⁻¹, η οποία αναλύεται σε δύο επιμέρους κορυφές στους 140 και 160 cm⁻¹ [12]. Επιπλέον υπάρχουν αναφορές για μη στοιχειομετρικά οξείδια SnO_x (όπου 1<x<2) με δονήσεις Raman στους 141 και 171 cm⁻¹ [12]. Από όλα τα παραπάνω, δεν μπορεί να αποκλειστεί η συνεισφορά νανοκρυσταλλικών ενδιάμεσων ενώσεων των SnO και SnO₂ στη ζώνη 151-156 cm⁻¹.
- Η συγκεκριμένη κορυφή μαζί με την δίδυμή της -τον ώμο μεταξύ 187-189 cm⁻¹ - θα μπορούσαν να συσχετιστούν με SnCl₂, καθώς με μικρές μετατοπίσεις ομοιάζει με πειραματικές μετρήσεις των Chang et al. [7].

Η πολύ ευρεία ζώνη δόνησης περί τους 600 cm⁻¹ (εμφανίζεται για χημική προσβολή 24 και 72 ωρών), διακρίνεται πιο ξεκάθαρα στα φάσματα του κράματος TB μαζί με μία σαφώς οριοθετημένη κορυφή στους 580 cm⁻¹ και μπορούν να αποδοθούν σε άμορφο SnO₂ [7, 9, 12].

Παρόλο που ο υδρορομαρχίτης (Sn₃O₂(OH)₂) και ο αμπχουρίτης (Sn₂₁O₆(OH)₁₄Cl₁₆) αποτελούν τα τυπικά προϊόντα υδρόλυσης ενώσεων SnCl₂ δεν ανιχνεύτηκαν στις χημικά προσβεβλημένες επιφάνειες. Κορυφές αμπχουρίτη, ωστόσο, θα μπορούσαν να περικλείονται στις ευρείες και αδιαχώριστες ζώνες δονήσεων στους 180-190 cm⁻¹, 270-274 cm⁻¹ ή να συσχετιστούν με την κορυφή 354 cm⁻¹ στα φάσματα των χημικών πατίνων TB, μετά από πρόσθετη επεξεργασία των φασμάτων και αποσυνέλιξη των κορυφών [9]. Ειδικά στην περιοχή

#04 υποπράσινης απόχρωσης της πάτινας LB (Γράφημα 9), ξεχωρίζουν και κάποιες επιπλέον κορυφές ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, που ταιριάζουν με φάσματα αναφοράς ατακαμίτη [11]. Η μετατόπιση της κορυφής των $127\text{-}128\text{ cm}^{-1}$ προς τους 120 cm^{-1} θα μπορούσε να είναι ενδεικτική της συνύπαρξης ατακαμίτη και βοταλλακίτη που εμφανίζει κορυφή στους 115 cm^{-1} [11]. Στην περιοχή #03, η σχετική ενίσχυση της υψηλότερης κορυφής στους 156 cm^{-1} , και του ώμου στους 187 cm^{-1} , συγκριτικά με τη δίδυμή της των 130 cm^{-1} , θα μπορούσε να εξηγηθεί από προσμίξεις PbCl_2 . Οι θέσεις των κορυφών PbCl_2 από σχετικά φάσματα αναφοράς είναι $158, 169$ και 202 cm^{-1} [11]. Στους 152 και 176 cm^{-1} παρουσιάζει δονήσεις Raman και ο κερουσσίτης [11], επομένως δεν αποκλείεται το ενδεχόμενο στη ζώνη $150\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ να περικλείονται όλες οι προαναφερθείσες ενώσεις. Στην περίπτωση του κράματος ZB, στα σημεία των μετρήσεων οι κορυφές δεν διαχωρίζονται επαρκώς, ώστε να αναγνωριστούν προϊόντα διάβρωσης Sn, εκτός από την περιοχή υψηλών συχνοτήτων όπου κυριαρχούν οι δονήσεις νOH των ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Επίσης δεν υπήρξε καμία ένδειξη ενσωμάτωσης ατόμων αντικατάστασης Zn στα προϊόντα $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, που θα διαπιστωνόταν από μετατοπίσεις των κορυφών νOH , ούτε ταυτοποιήθηκαν άλλες ενώσεις Zn. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επιλεκτική διάλυση ψευδαργύρου και την απελευθέρωση Zn^{2+} στο διάλυμα υπό την μορφή των πολύ υδατοδιαλυτών ενώσεων ZnCl_2 .

Συνολικές παρατηρήσεις από φάσματα IR και Raman των χημικών πατίνων των τριών κραμάτων

Συνοψίζοντας το χημικό χαρακτηρισμό των χημικών πατίνων με φασματοσκοπία IR και Raman, ανιχνεύτηκαν προϊόντα διάβρωσης χλωρίδια των Cu(I) και Sn(II) - CuCl και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - και ειδικά στο κράμα LB θεωρείται πιθανή και η πρόσμιξη PbCl_2 .

Επιπλέον, ταυτοποιήθηκε μία σειρά άλλων ενώσεων Sn(II), Sn(IV) και Cu(II) που αποτελούν προϊόντα οξειδωσης και μετασχηματισμού των πρώτων είτε κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης στο χημικό διάλυμα CuCl_2 , αλλά κυρίως κατά την έκθεση των χημικά προσβεβλημένων επιφανειών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Μεταξύ αυτών είναι: ίχνη βοταλλακίτη και κυρίως ατακαμίτης (ενώσεις με χημικό τύπο $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), $\text{Sn}(\text{OH})_2$ και SnO αλλά κυρίως άμορφο SnO_2 .

Συγκρίνοντας τα δονητικά φάσματα των χημικών πατίνων σε όλες τις συγκεντρώσεις διαλύματος CuCl_2 και τους χρόνους εμβάπτισης (βλέπε **Γραφήματα Π.6.1-Π.6.4** /Παράρτημα 6), είναι φανερό ότι η συγκέντρωση $[\text{Cl}^-]$ και το pH του διαλύματος δεν έχουν επίδραση στη φύση των προϊόντων διάβρωσης, εύρημα που συμβαδίζει με τα συμπεράσματα των Chang et al. [7] σε σχετικές μελέτες τους. Είναι σαφές ότι υπερισχύουν οι οξειδοαναγωγικές δράσεις μεταξύ χλωριδίων χαλκού και κασσιτέρου διαφόρων οξειδωτικών καταστάσεων, χωρίς να λαμβάνει χώρα στο χημικό διάλυμα η παραγωγή ή κατανάλωση OH^- ή H^+ .

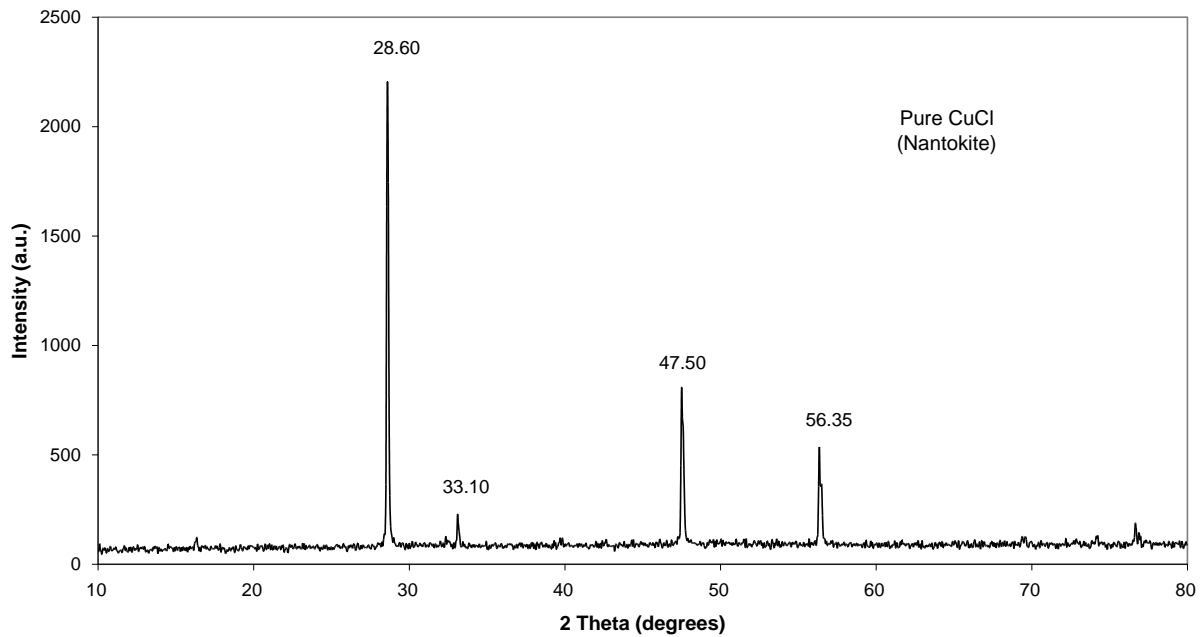
Στο Παράρτημα 6 περιλαμβάνεται κοινό γράφημα με φάσματα λευκών ενώσεων που σχηματίστηκαν στα τρία κράματα μετά από 72 ώρες χημικής προσβολής σε 1 mol/L CuCl_2 .

❖ Αναλύσεις διαβρωμένων επιφανειών με περίθλαση ακτίνων X(XRD)

Η γνώση αναφορικά με τη φύση των προϊόντων διάβρωσης του κασσιτέρου και την τάση προς σχηματισμό άμορφων ενώσεων (ένυδρων και υδροξυλιωμένων) με στοιχειομετρία που δεν έχει ως τώρα αποσαφηνιστεί, οδήγησε στη διερεύνηση πιθανών προσμίξεων μακρομοριακών ενώσεων SnO_2 -ενώσεις σε μορφή ξηρογέλης που τυπικά παράγονται με μεθόδους διαλύματος-πήγματος (sol-gel)- στις πάτινες που σχηματίστηκαν στα διαλύματα CuCl_2 .

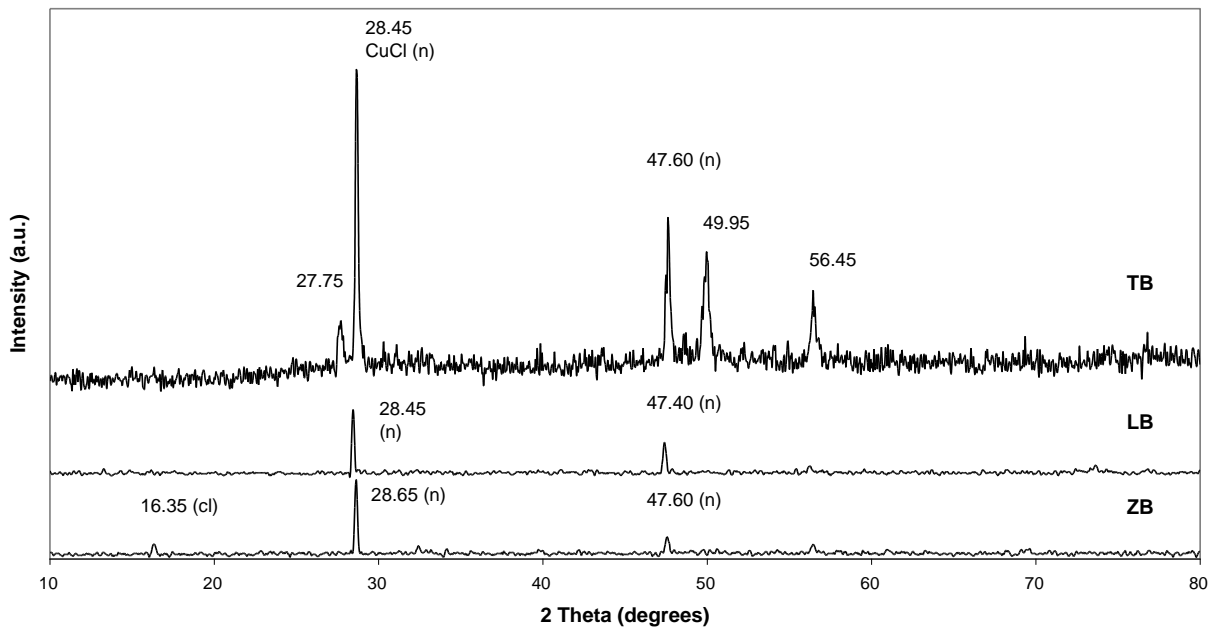
Από τη σύγκριση των φασμάτων FTIR των χημικά προσβεβλημένων επιφανειών του κράματος TB και των χημικά παρασκευασμένων xerogels SnO_2 , δεν εντοπίστηκαν χαρακτηριστικές κορυφές που να παραπέμπουν στην παρουσία τέτοιων ενώσεων [13]. Αναζητήθηκαν οι δονήσεις τάσης των δεσμών H-OH στην περιοχή $3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ (συστατικές κορυφές $3020, 3130, 3400\text{ cm}^{-1}$ μίας πολύ ευρείας μάντας) [13].

XRD // Cu after 24h chem. etching in 1 mol/L CuCl₂



Γράφημα 10: Φάσμα XRD από τη διαβρωμένη επιφάνεια καθαρού χαλκού μετά από 72 ώρες χημικής προσβολής στο διάλυμα 1 mol/L CuCl₂.

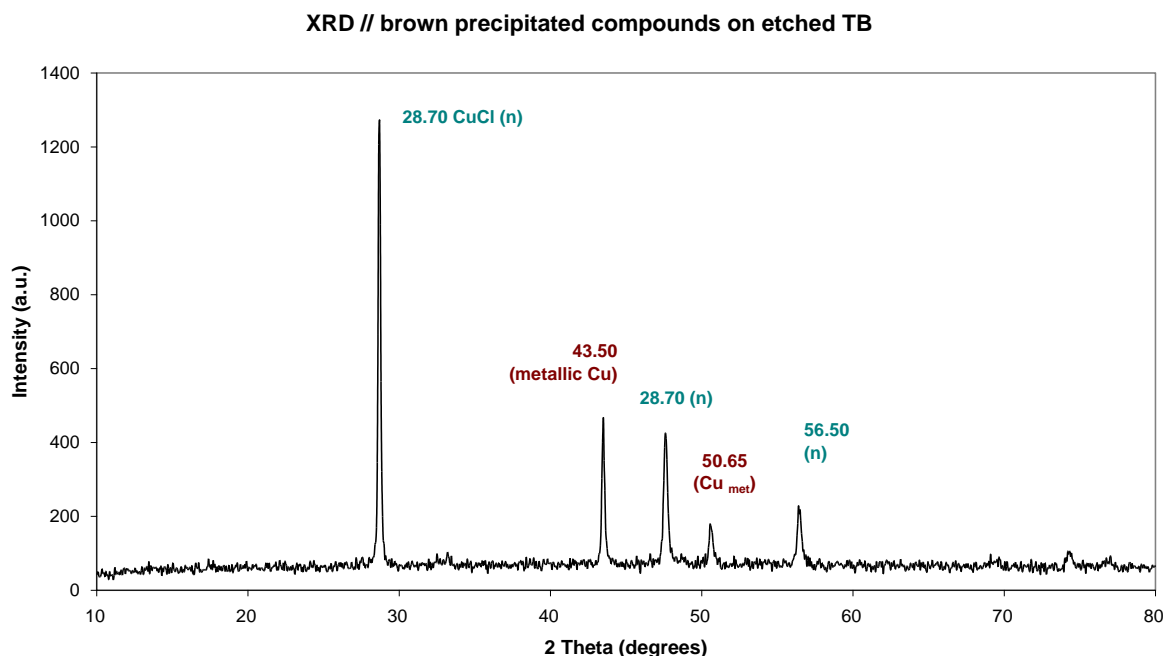
XRD // TB, ZB & LB after 24h chem. etching in 1mol/L CuCl₂



Γράφημα 11: Φάσματα XRD από τις διαβρωμένες επιφάνειες των κραμάτων TB, ZB και LB μετά από 72 ώρες χημικής προσβολής στο διάλυμα 1 mol/L CuCl₂.

Η ανίχνευση μίας ασθενούς κορυφής στις 27.75 μοίρες στο φάσμα XRD του κράματος TB (χημική προσβολή 72 ωρών σε δ/μα 1 mol/L/ Γράφημα 11) θα μπορούσε να συσχετιστεί με τα ευρήματα περίθλασης ακτίνων X σε νανο-κρυσταλλικής μορφής xerogel SnO₂ μετά από στέγνωμα στους 45°C, που δίνουν ισχυρότερη κορυφή

μεταξύ 26.0 και 27.0 μοιρών και δύο ελαφρώς πιο ασθενείς περί τις 34.0 και 52.0 μοίρες αντίστοιχα (όλες ευρείες σε ένα φάσμα με πολύ ισχυρό υπόβαθρο που παραπέμπει σε εν μέρει άμορφα δείγματα) [14]. Όμως, η συγκεκριμένη ένδειξη δεν επαρκεί για την τεκμηρίωση αυτής της υπόθεσης. Εξαιτίας της μεγάλης έντασης των κορυφών των καλά κρυσταλλωμένων ενώσεων Cu στις πάτινες, οι τυχόν χαμηλότερες κορυφές μεγάλου εύρους δεν μπορούν να διακριθούν από τη γραμμή βάσης, ούτε καν με αποσυνέλιξη των φασμάτων χρησιμοποιώντας κατάλληλες συναρτήσεις τύπου Voigt.



Γράφημα 12: Φάσμα XRD από δείγμα σκόνης επικαθίσεων καφέ χρώματος που συναντώνται τοπικά στην διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος TB μετά από 72 ώρες χημικής προσβολής στο διάλυμα 1 mol/L CuCl_2 .

Ένα ενδιαφέρον στοιχείο που μπορεί να αντληθεί από τον συστηματικό χαρακτηρισμό των xerogels SnO_2 που έχουν παραχθεί σε έντονα αλκαλικό χλωριούχο διάλυμα (SnCl_4 με προσθήκη υδροξειδίου του αμμωνίου) είναι ότι η μείωση της συγκέντρωσης χλωριόντων του αρχικού διαλύματος οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών SnO_2 [13].

Με δεδομένο ότι αποτελεί ζητούμενο η παραγωγή τελικών ενώσεων που συναντώνται σε αντικείμενα με "ασθένεια του μπρούντζου", τα παραπάνω αποτελέσματα αναδεικνύουν ως καταλληλότερες συνθήκες για το πρώτο στάδιο χημική προσβολής των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού :

(i) μία συγκέντρωση διαλύματος CuCl_2 1 mol/L

(ii) διάρκεια εμβάπτισης τις 72 ωρών

καθώς ευνοούν τον σχηματισμό των πρόδρομων χλωριούχων ενώσεων του Cu(I) - καλύτερα κρυσταλλωμένων και σε επαρκή συγκέντρωση- για τον περαιτέρω μετασχηματισμό τους κατά την έκθεση σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας.

6.3.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός & Διερεύνηση ιδιοτήτων των τεχνητών προϊόντων "ασθένειας του μπρούντζου" σε επιφάνειες κραμάτων αναφοράς & χαλκού

- ❖ Η επίδραση της σχετικής διάρκειας των σταδίων της πειραματικής μεθόδου στις τελικές φυσικοχημικές ιδιότητες των πατίνων Cu και κράματος TB μετά την έκθεση σε RH>90%

Προκειμένου να επιλεγεί η βέλτιστη σχετική διάρκεια μεταξύ των δύο χημικών σταδίων για ένα χημικό πρωτόκολλο που θα παράγει με καλή επαναληψιμότητα τεχνητές ενώσεις «ασθένειας του μπρούντζου», πραγματοποιήθηκε ένας στοιχειώδης χαρακτηρισμός στρωμάτων που παράχθηκαν δοκιμάζοντας: (i) πολύ μεγαλύτερο χρόνο χημικής προσβολής, (ii) ίσους χρόνους χημικής προσβολής και έκθεσης σε υψηλή σχετική υγρασία και (iii) χρόνο έκθεσης σε υψηλή σχετική υγρασία διπλάσιο από αυτόν της χημικής προσβολής.

Μορφολογία - Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις

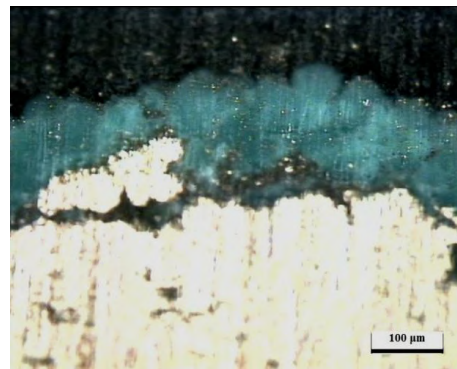
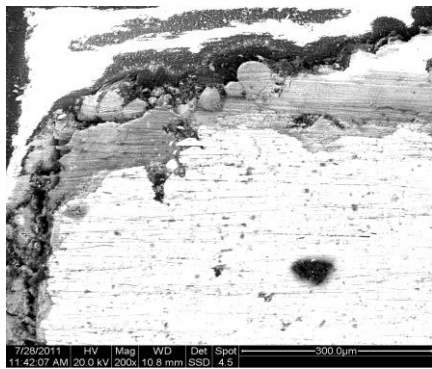
Και στην περίπτωση του καθαρού χαλκού αλλά και του μπρούντζου η παραμονή σε 100% RH ήδη από τις 5 πρώτες ώρες οδηγεί σε επιταχυνόμενο μετασχηματισμό σε πράσινες υδροξυ-χλωριούχες ενώσεις.

Η υφή των προϊόντων στα δοκίμια χαλκού έχει τη μορφή λείου, ομοιόμορφου και εύθρυπτου φιλμ, ενώ στην επιφάνεια του μπρούντζου αναπτύσσονται υπό τη μορφή πράσινης χαλαρής πούδρας που συσσωρεύεται πάνω σε συμπαγή στρώματα με καλή πρόσφυση στο μέταλλο. Οι πάτινες χαλκού Cu24_24 και Cu24_48 δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις κατά τη μακροσκοπική εξέταση και αποκολλώνται αμέσως μετά το στάδιο της τελικής του ξήρανσης. Η πάτινα Cu72_5 έχει ίδια μορφολογία αλλά πολύ πιο σκούρο πράσινο χρώμα και παρουσιάζει στοιχειώδη πρόσφυση με το μέταλλο.

Εξετάζοντας τις τρεις διαφορετικές πάτινες που παράχθηκαν σε υπόστρωμα μπρούντζου (Εικόνα 1) είναι φανερή η χρωματική μεταβολή από πιο σκούρο πράσινο (για 5 h στο θάλαμο υγρασίας) σε πιο ανοιχτόχρωμο (στις 48 h), καθώς και αύξηση του ποσοστού κάλυψης της συνολικής επιφάνειας. Μία πολύ σημαντική διαφορά που προέκυψε από τη σύγκριση των πατίνων Cu και κράματος TB είναι η πρόσφυση με το υπόστρωμα. Σε όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες η πάτινα $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ στον μπρούντζο παρουσιάζει πάρα πολύ ισχυρή πρόσφυση με το κράμα. Στην Εικόνα 2 απεικονίζεται η τομή της πάτινας TB 24_24 σε ηλεκτρονικό και οπτικό μικροσκόπιο στην ίδια μεγέθυνση. Το στρώμα που έχει παραχθεί φαίνεται ενιαίο, χωρίς μορφολογικές ή χρωματικές διαφοροποιήσεις. Δεν διακρίνονται επιμέρους στρώματα, επομένως μπορεί να υποθεθεί ότι οι ενώσεις $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ειδικά στη διεπιφάνεια με το κράμα, είναι ανάμιχτες και με προϊόντα οξειδωσης Sn. Ο χαρακτηρισμός της διαστρωμάτωσης σε διάφορα επίπεδα επιχειρείται σε επόμενη παράγραφο, με τη βοήθεια και άλλων μεθόδων.



Εικόνα 1: Τεχνητές πάτινες που παράχθηκαν σε τριμερές κράμα TB, διαφοροποιώντας τη χρονική διάρκεια των δύο πειραματικών σταδίων του: (α) 24h + 24h, (β) 24h + 48h και (γ) 72h + 5h παραμονής σε διάλυμα χημικής προσβολής και σε θάλαμο με 100% RH αντίστοιχα.



Εικόνα 2: Ενδεικτική εξέταση της τομής του διαβρωμένου δοκιμίου TB 24_24 με: (α) απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (μεγέθυνση x200) και (β) οπτικό μικροσκόπιο σε πολωμένο φως (μεγέθυνση x200).

Φυσικές ιδιότητες

Από τις μετρήσεις μάζας και πάχους των τεχνητών πατίνων (Πίνακας 6) που προέκυψαν για τους διάφορους χρόνους έκθεσης των δύο σταδίων προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

- (i) Το διάλυμα χημικής προσβολής CuCl_2 συγκέντρωσης 1 mol/L και με pH κοντά στο 3 προκαλεί τη μεταλλική διάλυση στο χαλκό μετά από 24 ώρες, παρά την πολύ υψηλή αρχική συγκέντρωση διαλυμένων Cu^{2+} στο διάλυμα. Αντίθετα, η πρόσμιξη Sn στο κράμα TB εμποδίζει την απώλεια Cu, καθώς ο κασσίτερος δεν διαβρώνεται ενεργά σε ήπια όξινο pH και επιπλέον ένα σημαντικό μέρος των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται είναι ελάχιστα διαλυτά ή αδιάλυτα.
- (ii) Η μεγαλύτερη παραμονή (τριπλάσιος χρόνος) στο διάλυμα χημικής προσβολής CuCl_2 συγκέντρωσης 1 mol/L διπλασιάζει την ποσοστιαία αύξηση μάζας στο τριμερές κράμα TB ενώ μειώνει κατά 7 φορές τη μείωση μάζας στο καθαρό χαλκό.
- (iii) Ο διαβρωμένος χυτός μπρούντζος εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη αύξηση της μάζας του συνολικά, αλλά και του μέσου πάχους πάτινας σε όλες τις συνθήκες που δοκιμάστηκαν.
- (iv) Για ίδιο χρόνο χημικής προσβολής - δηλαδή 24h - ο διπλασιασμός του χρόνου παραμονής σε συνθήκες απόλυτης υγρασίας οδηγεί σε παραπλήσια αύξηση της συνολικής μάζας κατά 1% περίπου και στα δύο μεταλλικά υποστρώματα. Ωστόσο, στον χυτό μπρούντζο η ανομοιομορφία της πάτινας αυξάνεται σημαντικά (τοπική συσσώρευση μεγαλύτερου όγκου πούδρας) με άμεση επίπτωση στο εύρος τιμών των τυπικών αποκλίσεων. Αντιθέτως το εύρος αυτό παραμένει αμετάβλητο ($\pm 10 \mu\text{m}$) για τις 24 και 48 ώρες έκθεσης στην υγρασία.

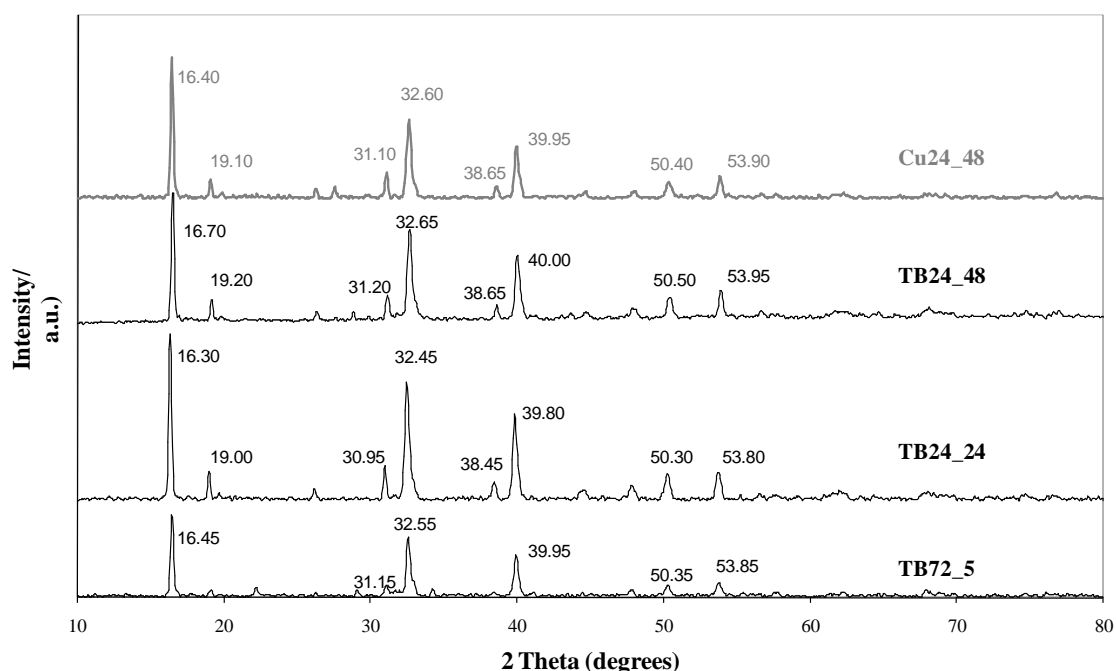
Πίνακας 6: Μεταβολές μάζας και μέσα πάχη των τεχνητών πατίνων για τα δοκίμια χαλκού και κράματος TB.

Δοκίμιο	% Μεταβολή Μάζας			Μέσο Πάχος Πάτινας (μm)
	1 ^ο στάδιο	2 ^ο στάδιο	Συνολική	2 ^ο στάδιο
TB72_5	+1.55	+0.48	+2.03	265± 32
TB24_24	+0.58	+0.58	+1.16	179± 21
TB24_48	+0.73	+1.37	+2.10	259± 106
Cu72_5	-0.10	+0.29	+0.19	61± 8
Cu24_24	-0.65	+0.33	-0.32	79± 10
Cu24_48	-0.78	+1.47	+0.69	104± 10

Κατά τον χαρακτηρισμό με XRD των κρυσταλλικών συστατικών των στρωμάτων διάβρωσης στις επιφάνειες του χαλκού και του μπρούντζου TB μετά την έκθεση σε υγρασία, όπως ήταν αναμενόμενο και για τις τρεις εξεταζόμενες συνθήκες το κυρίαρχο είδος είναι οι ενώσεις $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Μάλιστα, λόγω των πολύ έντονα οξειδωτικών συνθηκών επικρατεί η πιο σταθερή κρυσταλλική μορφή του κλινοατακαμίτη από τις τρεις πολυμορφικές κρυσταλλικές μορφές. Στο Γράφημα 13 παρουσιάζεται η ακριβής θέση των κρυσταλλικών επιπέδων κλινοατακαμίτη για τις τρεις πάτινες που παράχθηκαν στον μπρούντζο, καθώς και για την πάτινα Cu24_48.

Ένα επιπρόσθετο φάσμα XRD που λήφθηκε από πολύ αργή σάρωση δείγματος σκόνης από το δοκίμιο TB24_24 -για το εύρος γωνιών περίθλασης 15-45°- (Γράφημα Π.6.11/Παράρτημα 6) συγκρινόμενο με το φάσμα από την επιφάνεια της ίδιας πάτινας, που έχει ληφθεί με 5 φορές πιο γρήγορο ρυθμό σάρωσης (Γράφημα Π.6.9), δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες διαφορές ως προς την ποιότητα και ακρίβεια της θέσης εμφάνισης των κορυφών. Επομένως δεν κρίθηκε απαραίτητο να ακολουθηθεί η πιο χρονοβόρα μεθοδολογία της περίθλαση σκόνης για το σύνολο των υπό εξέταση τεχνητών πατίνων.

Σε όλες τις χρονικές διάρκειες έκθεσης σε υγρασία ($\text{RH}>90\%$) του μπρούντζου -δηλαδή 5, 24 και 48 ώρες- διατηρείται η ίδια αναλογία κορυφών με μικρές μετατοπίσεις των θέσεών τους. Η πιο σημαντική αλλαγή είναι η σχετική μετατόπιση σε πιο μεγάλη γωνία περίθλασης στο φάσμα της πάτινας TB24_48 συγκριτικά με το TB24_24. Κατά τα λοιπά, δεν παρουσιάζονται σημαντικές ως προς την κρυσταλλική μορφή των προϊόντων, παρά μόνο στην ποσότητα που κρυσταλλώνεται ως αποτέλεσμα της αντίδρασης με υγρασία και οξυγόνο. Παρατηρώντας όμως τη γενική μορφή των φασμάτων απορρόφησης FTIR των συστατικών των πατίνων Cu72_5 και TB72_5 (Γραφήματα Π.6.12 & Π.6.13/ Παράρτημα 6)



Γράφημα 13: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X από τις επιφάνειες των πατίνων που παράχθηκαν στο κράμα TB στις τρεις διαφορετικές συνθήκες - Σύγκριση με την πάτινα Cu24_48.

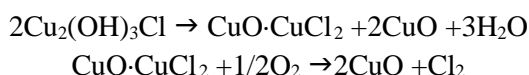
Συνεπώς, ένα χημικό πρωτόκολλο δύο σταδίων με ίδιο χρόνο διάρκειας εμφανίζεται ως η πιο λογική επιλογή. Εξασφαλίζεται η αντιπροσωπευτική σύσταση με συστατικά που κατά το μεγαλύτερο ποσοστό έχουν μετασχηματιστεί προς μία θερμοδυναμικά σταθερή μορφή $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ και η επαρκής ποσότητα.

Ακολούθως παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός των πατίνων τύπου 24_24 και με άλλες μεθόδους στα τρία κράματα αναφοράς, προκειμένου να αναδειχτούν οι διαφορές στη χημική σύσταση και οι προσμίξεις άλλων προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με τα κραματικά στοιχεία Sn, Zn και Pb.

❖ Η επίδραση της πρόσμιξης Sn στη χημική σύσταση και τη θερμική συμπεριφορά των τεχνητών ενώσεων "ασθένειας του μπρούντζου" - Σύγκριση χαλκού & μπρούντζου (Cu24_24 & TB24_24)

Οι θερμοκρασίες των βασικών αντιδράσεων θερμικής διάσπασης που συμβαίνουν στο δείγμα Cu24_24 σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (μέτρηση με παροχή ατμοσφαιρικού αέρα) είναι σε καλή συμφωνία με τα ευρήματα για τη θερμική συμπεριφορά λεπτόκοκκης σκόνης "παρατακαμίτη" -στην πραγματικότητα κλινοατακαμίτη με βάση τις νεότερες έρευνες που προαναφέρθηκαν- που έχει συντεθεί χημικά σε διάλυμα, χωρίς συνακόλουθη ανόπτηση [15]. Συγκεκριμένα οι ενδιάμεσες θερμοκρασίες των σταδίων 3 και 4 της καμπύλης TGA (Γράφημα 14) συμπίπτουν με τα μέγιστα των κορυφών στις καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) στους 234 και 443 °C της συγκεκριμένης πειραματικής έρευνας των Sharkey et al. [15].

Η θερμική διάσπαση σε ατμόσφαιρα αζώτου, σύμφωνα με τους ίδιους, γίνεται σε δύο στάδια που οδηγούν σε απώλειες μάζας:



Τα στάδια της θερμικής διάσπασης $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ σε CuO , μέσω καμπυλών TGA-DTA σε ατμόσφαιρα αζώτου έχουν μελετηθεί και άλλους ερευνητές [16].

Από τη συγκριτική αποτίμηση των καμπυλών TGA των δειγμάτων TB24_24 και Cu24_24 (Γραφήματα 14 και 15) σε οξειδωτική ατμόσφαιρα παρατηρούνται:

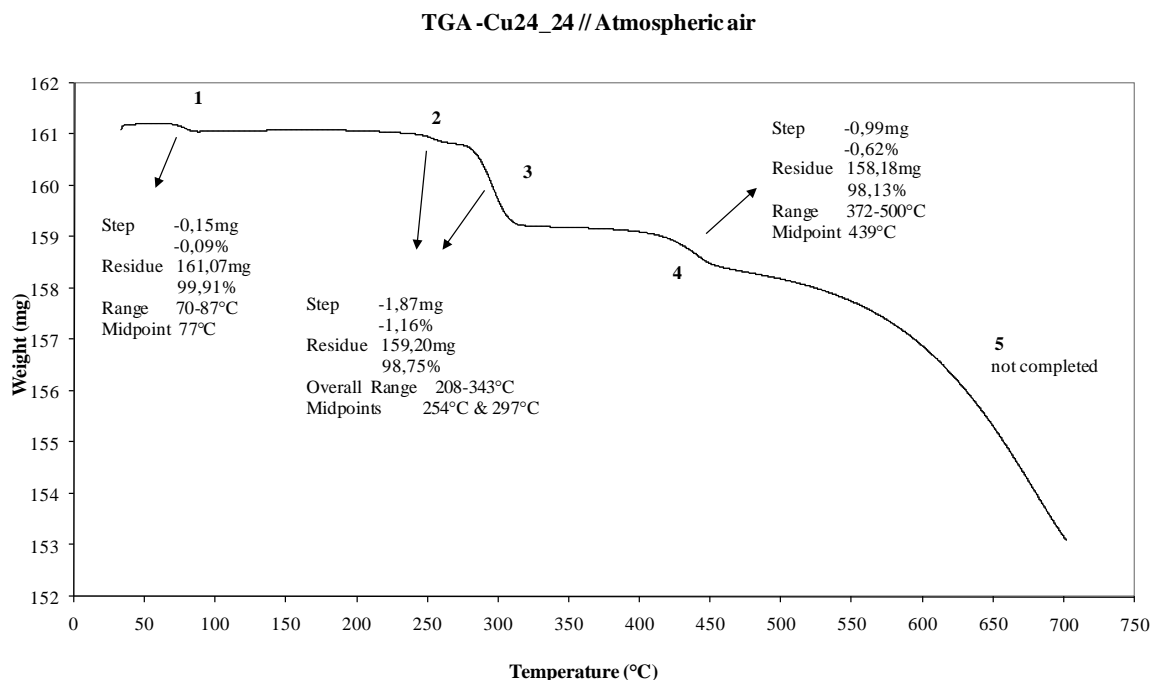
(i) μία πολύ μικρή απώλεια μάζας μεταξύ 70-87°C (στάδιο 1) στην πάτινα Cu24_24 που οφείλεται σε εκρόφιση παραμένουσας υγρασίας

(ii) το ίδιο συνολικό ποσοστό απώλειας μάζας -της τάξης του 1%- στο θερμοκρασιακό εύρος 200-343°C. Στο δείγμα Cu24_24 είναι ευδιάκριτα δυο επιμέρους στάδια (2 και 3) ενώ στο TB24_24 η μεταβολή συμβαίνει κατευθείαν στο στάδιο 1, η κεντρική τιμή θερμοκρασίας του οποίου είναι οι 279 °C - 20°C χαμηλότερη από την αντίστοιχη τιμή του σταδίου 3 όπου συντελείται η κύρια απώλεια μάζας στην πάτινα του χαλκού.

(iii) δύο διαδοχικές δράσεις σε υψηλότερες θερμοκρασίες που συνοδεύονται από μία μεγαλύτερη απώλεια μάζας. Στην καμπύλη του Cu24_24, η πρώτη μικρή απώλεια κατά -0.62% λαμβάνει χώρα περί τους 439°C (στάδιο 4), ενώ η αμέσως επόμενη (στάδιο 5) συνεχίζεται πέραν των 700°C όπου ολοκληρώθηκε η μέτρηση στο θερμοζυγό. Για το δείγμα TB24_24 μία πρώτη μείωση μάζας ξεχωρίζει αμυδρά και εντοπίζεται περί τους 425°C, χωρίς να είναι δυνατός ο ξεχωριστός υπολογισμός, οπότε περιλαμβάνεται στη συνολική απώλεια του σταδίου 2 (Γράφημα 15). Σε αυτό καταγράφεται μία συνολική απώλεια μάζας -3.80% μεταξύ 343 και 684°C.

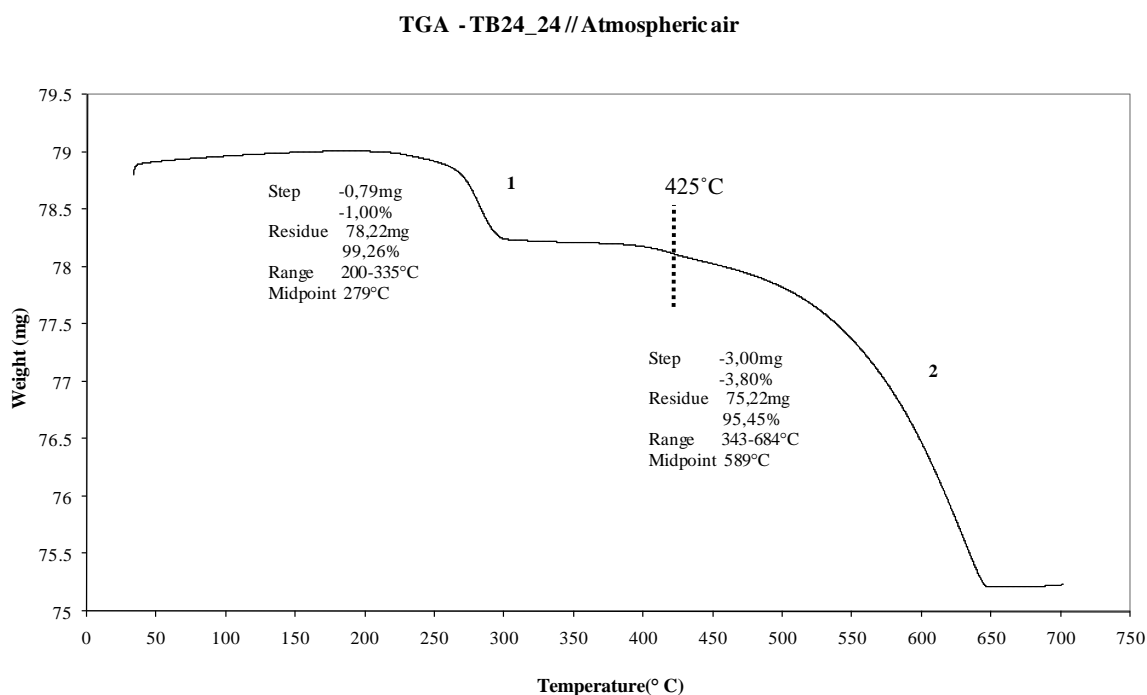
Οι διαφορές στη θερμική συμπεριφορά των δύο δειγμάτων πρέπει να αναζητηθούν στις προσμίξεις ενώσεων χλωριούχων ενώσεων Sn(II) (πιθανόν $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), οξυ-υδροξειδίων Sn(II) είτε οξειδίων Sn(IV). Οι διαδικασίες διάσπασης και συνακόλουθης οξειδωσης των δισθενών ενώσεων κασσιτέρου σύμφωνα με σχετικές μελέτες περιλαμβάνουν δύο παράλληλα εξελισσόμενα φαινόμενα που συνδέονται με μείωση και την αύξηση της μάζας αντίστοιχα.[17, 18]. Όπως έχει αναφερθεί από τους Ibarquen et al. [19] κατά τη θέρμανση από 25 έως 1000°C σε ατμόσφαιρα συνθετικού αέρα ενός στερεού μίγματος SnO_2 και άμορφων οξυ-χλωριδίων του Sn(II) (που προηγουμένως έχει εκλυθεί από το μεγαλύτερο μέρος χλωριόντων του διαλύματος σύνθεσης) παρατηρείται εξώθερμη αντίδραση και σταδιακή μείωση μάζας που αποδίδεται σε αναδιάταξη ατόμων οξυ-υδροξειδίων και κρυστάλλωσης ως SnO_2 περί τους 220°C. Κατά τη θέρμανση ίδιου δείγματος (σε ανεπεξέργαστη μορφή) μία έντονη εξώθερμη αντίδραση, που πιθανόν οφείλεται στην οξείδωση χλωριούχων

ενώσεων Sn(II) και στον σχηματισμός SnO₂ παρατηρήθηκε περί τους 350°C, συνοδευόμενη από μία απότομη αύξηση βάρους στην καμπύλη TGA μεταξύ 300 και 380°C.

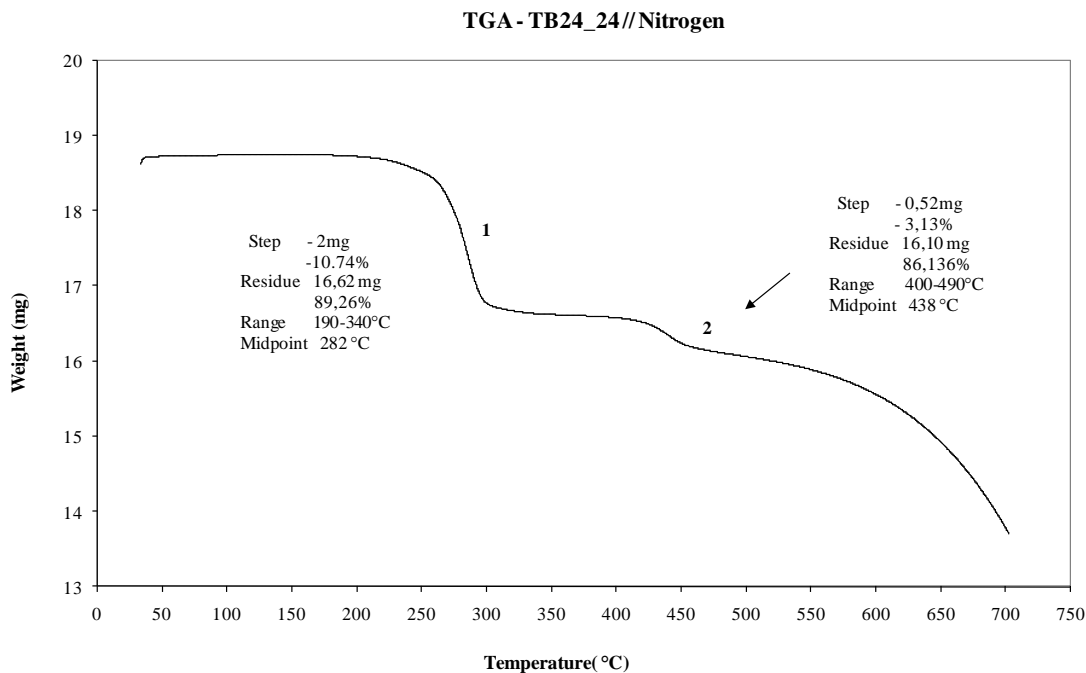


Γράφημα 14: Καμπύλη TGA από τη θερμική διάσπαση του δείγματος πάτινας Cu24_24 σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (οξειδωτικές συνθήκες).

Στο Γράφημα 15 δεν παρατηρείται αύξηση βάρους που να συμβαδίζει με τα παραπάνω. Αντιθέτως, παρατηρείται ταχύτερη μείωση βάρους σε σχέση με την πάτινα Cu24_24. Με αυτά τα δεδομένα, επιβεβαιώνεται ότι στο δείγμα TB24_24 δεν περιέχονται ενώσεις δισθενούς κασσιτέρου που δεν έχουν οξειδωθεί, παρά μόνο χημικά είδη Sn(IV).



Γράφημα 15: Καμπύλη TGA από τη θερμική διάσπαση του δείγματος πάτινας TB24_24 σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (οξειδωτικές συνθήκες).

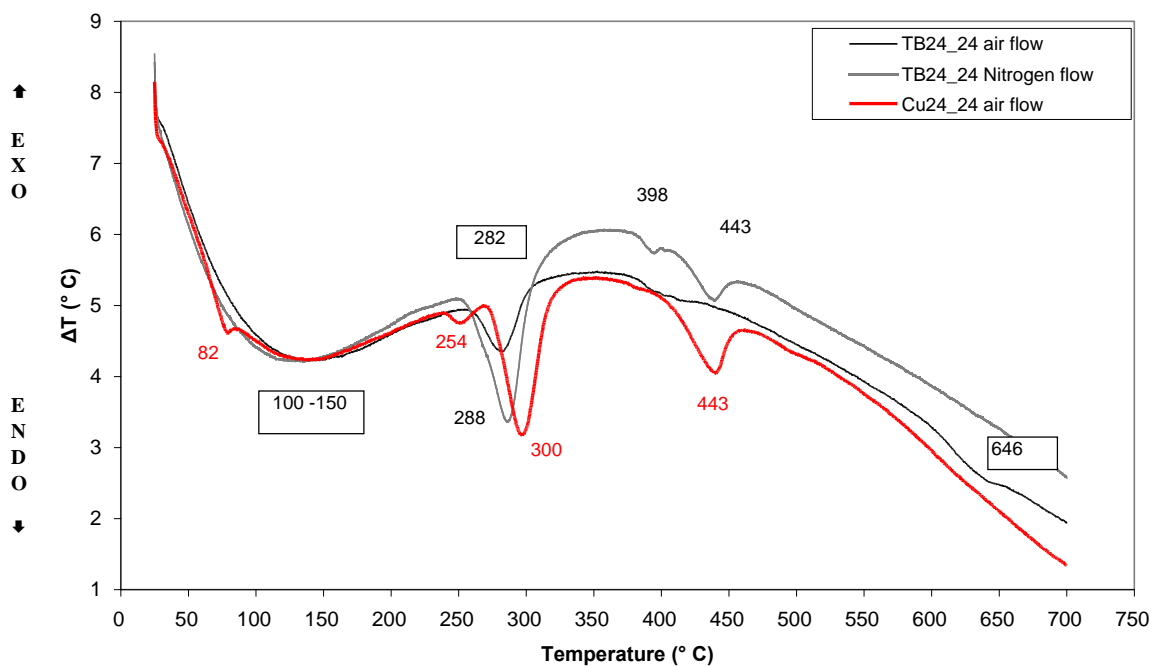


Γράφημα 16: Καμπύλη TGA από τη θερμική διάσπαση του δείγματος πάτινας TB24_24 σε περιβάλλον αζώτου.

Από τη σύγκριση των καμπυλών TGA των δειγμάτων TB24_24 σε αδρανή και οξειδωτική ατμόσφαιρα προκύπτουν οι εξής ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις:

- (i) Το πρώτο στάδιο διάσπασης των τεχνητών προϊόντων διάβρωσης λαμβάνει χώρα στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή 190-340°C, αλλά σε αδρανή ατμόσφαιρα η συρρίκνωση του δείγματος είναι 10 φορές μεγαλύτερη
- (ii) Το στάδιο 2 και το ημιτελές στάδιο 3 σε περιβάλλον αζώτου παρουσιάζει ομοιότητες με τη θερμική συμπεριφορά της πάτινας χαλκού σε οξειδωτικές συνθήκες, ωστόσο απουσία οξυγόνου δεν είναι εφικτό να συμβαίνουν οι ίδιες αντιδράσεις.
- (iii) Οι αντιδράσεις απομάκρυνσης αερίου Cl₂ στο στάδιο 2 (TB24_24, οξειδωτική ατμόσφαιρα) φαίνεται να καταλύονται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, πιθανότατα εξαιτίας της ταυτόχρονης πυροσυσσωμάτωσης άμορφων ή νανο-κρυσταλλικών ενώσεων SnO₂ που θεωρείται πολύ λογικό να περιέχεται στο δείγμα της τεχνητής πάτινας.

Η μορφή όλων των καμπυλών DTG (Γράφημα 17) υποδεικνύει ότι όλες τα στάδια θερμικής διάσπασης των τεχνητών προϊόντων διάβρωσης που καταγράφηκαν και από το θερμοζυγό είναι ενδόθερμες [20]. Επιπλέον παρατηρούνται διακυμάνσεις στην κλίση της γραμμής βάσης, οι οποίες μπορούν να σχετίζονται τόσο με την μεταβολή θερμικής αγωγιμότητας του στερεού δείγματος όσο προχωρούν διαδικασίες πυροσυσσωμάτωσης (sintering), με την κρυσταλλικότητα του δείγματος [19], όσο και με τις ίδιες τις πειραματικές συνθήκες της θερμικής ανάλυσης [15]. Με βάση τις πληροφορίες και την ερμηνεία των καμπυλών TGA των δειγμάτων που αναλύθηκαν, οι όποιες θερμικές μεταβολές στις ενώσεις Sn που αναμένεται να περιέχονται στο δείγμα TB24_24 συντελούνται τους 300°C και άνω.



Γράφημα 17: Καμπύλες DTG που έχουν προκύψει από την παραγωγή των πειραματικών καμπυλών TG.

- ❖ Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των τεχνητών πατίνων των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων (TB24_24, ZB24_24 & LB24_24) - Επίδραση των κραματικών στοιχείων στη σύσταση και τη μορφολογία των προϊόντων διάβρωσης της "ασθένειας του μπρούντζου"

XRD

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X από τις επιφάνειες των πατίνων TB24_24, ZB24_24 και LB24_24 παρατίθενται στο Παράρτημα 6 (Γραφήματα Π.6.9- Π.6.10). Οι κορυφές των κρυσταλλικών φάσεων των τριών πατίνων αποδελτιώνονται στον Πίνακα 7 με σειρά φθίνουσας έντασης.

Εκτός των ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ στις πάτινες εντοπίστηκαν σε μικρές συγκεντρώσεις και άλλες ενώσεις όπως ναντοκίτης (CuCl) που δεν έχει αντιδράσει πλήρως προς $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ενώ στην περίπτωση του μπρούντζου TB εντοπίστηκαν και ίχνη κρυσταλλικού SnO_2 .

Από τη σύγκριση με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα κλινοατακαμίτη (της σταθερότερης κρυσταλλικής μορφής ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) και παρατακαμίτη (δηλαδή $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ με άτομα αντικατάστασης Zn) που παρατίθενται στον Πίνακα 8, προκύπτει καλύτερη συσχέτιση με τον παρατακαμίτη ακόμη και στους δύο μπρούντζους. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από προσμίξεις άλλων μεταλλικών ατόμων, πλην του Zn.

Είναι γνωστό ότι τα κατιόντα Zn^{2+} εντοπίζονται συχνά ως προσμίξεις και σταθεροποιούν τους κρυστάλλους παρατακαμίτη [21]. Μάλιστα, αρκετές από τις καταχωρήσεις φασμάτων αναφοράς ορυκτών δειγμάτων παρατακαμίτη (ρομβοεδρικό κρυσταλλικό σύστημα), σύμφωνα με νεότερες μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι περιείχαν σημαντικό ποσοστό ψευδαργύρου και ότι η μόνη πιο σταθερή μορφή των καθαρών πολυμορφικών ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ είναι ο κλινοατακαμίτης (που κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα [21]).

Από πειράματα σύνθεσης, έχει χαρακτηριστεί μία σειρά ενώσεων με διάφορες ενδιάμεσες στοιχειομετρικές αναλογίες Cu/Zn των ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ και $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και υπάρχουν δονητικά φάσματα [22].

Πίνακας 7: Οι κορυφές των κρυσταλλικών φάσεων των τριών πατίνων με σειρά φθίνουσας έντασης από τα φάσματα XRD

Κατάταξη κατά φθίνουσα ένταση	Γωνία Περίθλασης 2θ		
	TB24_24	ZB24_24	LB24_24
1 ^η Ισχυρότερη	16.30	16.25	16.20
2 ^η	32.45	32.35	32.45
	39.80	39.80	39.80
	31.00	30.80	30.85
	19.00	38.45	53.60
	53.80		50.40
	50.30		38.30
	38.45		
	47.90		
	26.20		

Πίνακας 8: Γωνίες περίθλασης 2θ και δείκτες Miller των κρυσταλλικών φάσεων για ορυκτές μορφές ενώσεων Cu₂(OH)₃Cl - Κρυσταλλογραφικά δεδομένα φασμάτων αναφοράς XRD από κλινοατακαμίτη και παρατακαμίτη. Η παρουσίαση κορυφών

Κλινοατακαμίτης (clinoatacamite - μονοκλινές) ¹	[h k l]	Κλινοατακαμίτης (clinoatacamite - μονοκλινές) ²	[h k l]	Παρατακαμίτης (paratacamite - ρομβοεδρικό) ³	[h k l]
16.34	[0 1 1]	16.27	[-1 0 1]	16.27	[0 2 1]
39.84	[2 2 0]	39.68	[2 2 0]	39.87	[4 0 4]
16.23	[-1 0 1]	16.17	[-1 0 1]	32.46	[4 -2 3] &[2 2 3]
32.37	[-2 1 1]	32.40	[1 2 1]	53.70	[4 4 0]
32.54	[1 2 1]	32.25	[-2 1 1]	30.91	[4 0 1]
32.66	[0 1 3]	39.95	[0 0 4]	32.87	[0 4 2]
40.14	[0 0 4]	63.60	[-2 2 4]	50.23	[0 6 3]
18.98	[1 0 1]			30.91	[4 0 1]
53.83	[-2 2 4]				
30.97	[-1 2 1]				

FTIR

Οι βασικές περιοχές απορρόφησης που διαφοροποιούν τα φάσματα των ισομερών μορφών Cu₂(OH)₃Cl και των πρόδρομων ενώσεών τους, εξαιτίας της διαφορετικής δονητικής συμπεριφοράς των χαρακτηριστικών ομάδων είναι οι συχνότητες επιμήκυνσης των υδροξυλομάδων (OH stretching) στο διάστημα 3600-3000 cm⁻¹, οι συχνότητες παραμόρφωσης επιπέδου (OH planar deformation) στο διάστημα 1000-600 cm⁻¹ και η περιοχή

¹ Grice, J. D., Szymanski, J. T., Jambor, J. L., The Canadian Mineralogist 34 (1996), 73-78

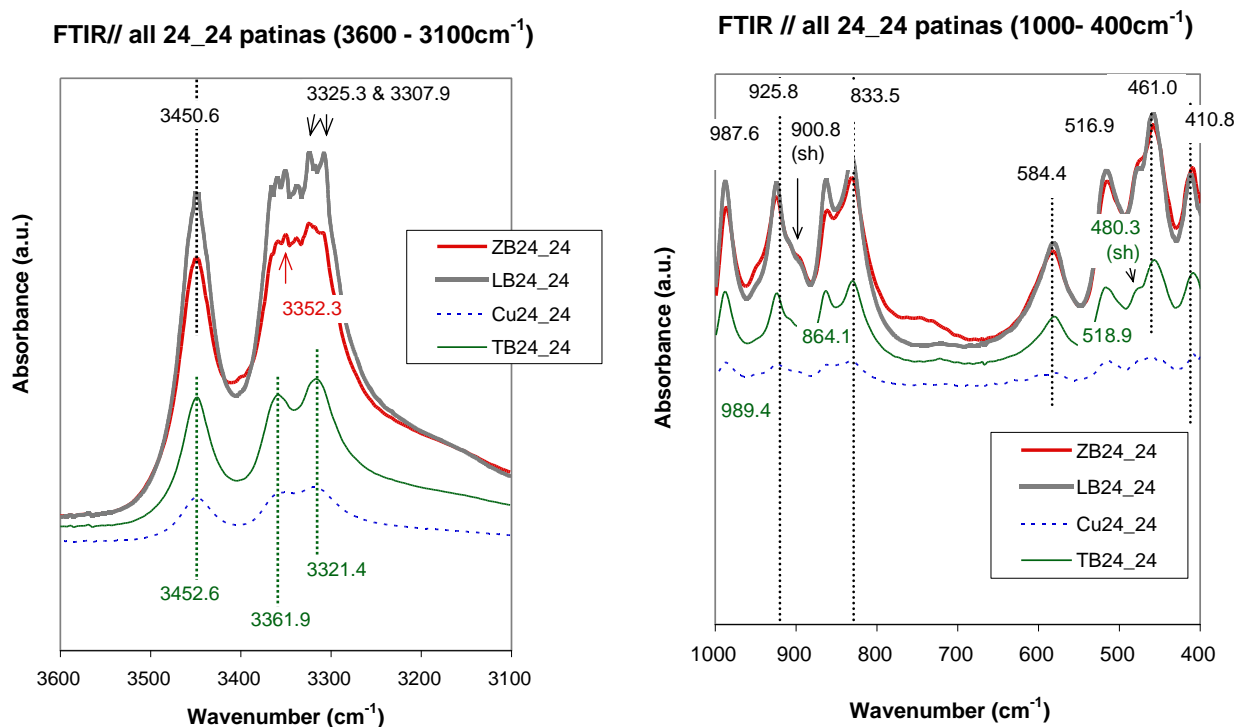
² Malcherek, T. et al, Acta Crystallographica B65 (2009), 334-341

³Fleet, M. E., Acta Crystallographica B31 (1975), 183-187

αποτυπώματος (fingerprint region) μεταξύ $550-400\text{ cm}^{-1}$ (κάμψη Cu-O και Cu-Cl). Στο Γράφημα 18 αναδεικνύονται οι μικρές διαφορές των ενώσεων που έχουν αναπτυχθεί πάνω στα διαφορετικά υποστρώματα. Οι κύριες περιοχές δονήσεων στο διάστημα $4000-400\text{ cm}^{-1}$ [23] είναι :

- Τάση ομάδων OH $\rightarrow 3600-3200\text{ cm}^{-1}$
- Δεν ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές στην περιοχή $3000- 1000\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ πιθανότατα οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης OH μορίων νερού που περιέχονται σε άμορφες ενώσεις Sn ή/και σε υπερτονικές δονήσεων Sn-O-Sn και Sn-OH
- Κάμψη Cu-OH (εντός και εκτός επιπέδου) $\rightarrow 1000-830\text{ cm}^{-1}$
- Τάση Cu-O $\rightarrow 600-400\text{ cm}^{-1}$

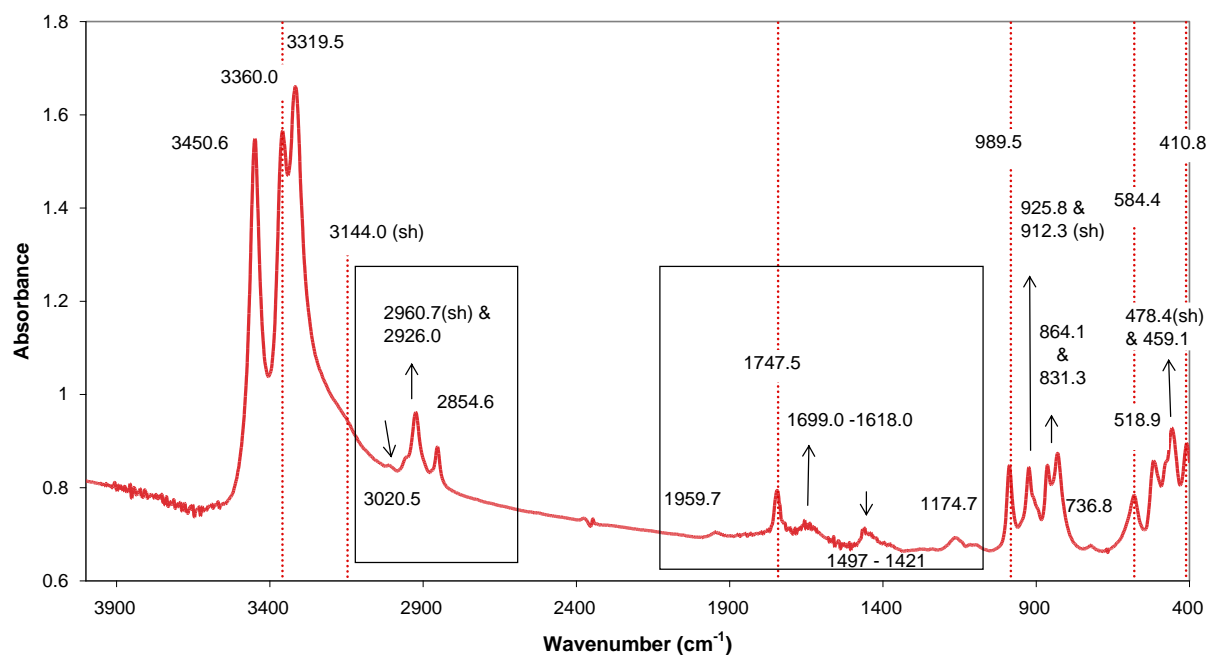
Οι δονήσεις των συστατικών των τεσσάρων πατίνων που εμφανίζονται στις περιοχές $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ και $1000-400\text{ cm}^{-1}$ είναι σε καλή συμφωνία με φάσματα $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (μορφή παρατακαμίτη) [6].



Γράφημα 18: Περιοχές χαρακτηριστικών δονήσεων από τα φάσματα απορρόφησης FTIR των πατίνων των τριών κραμάτων αναφοράς και του χαλκού.

Οι περιοχές που επισημαίνονται εντός πλαισίου (Γράφημα 19)εμπεριέχουν χαρακτηριστικές δονήσεις που επομένως αντιστοιχούν σε προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά το πρώτο στάδιο χημικής προσβολής στο διάλυμα CuCl_2 , καθώς παραπλήσιες κορυφές – αν και όχι τόσο καλά διαχωρισμένες- αναγνωρίστηκαν και στα φάσματα της §6.4.1 και αντιστοιχούν σε υπερτονικές κορυφές (2960.7 , 2926 και 2854 cm^{-1}), σε δονήσεις παραμόρφωσης μορίων H_2O ($1699-1618\text{ cm}^{-1}$). Η κορυφή 1747 cm^{-1} δεν ταυτοποιήθηκε, αλλά είναι πιθανό να σχετίζεται με κάποια ένωση Sn.

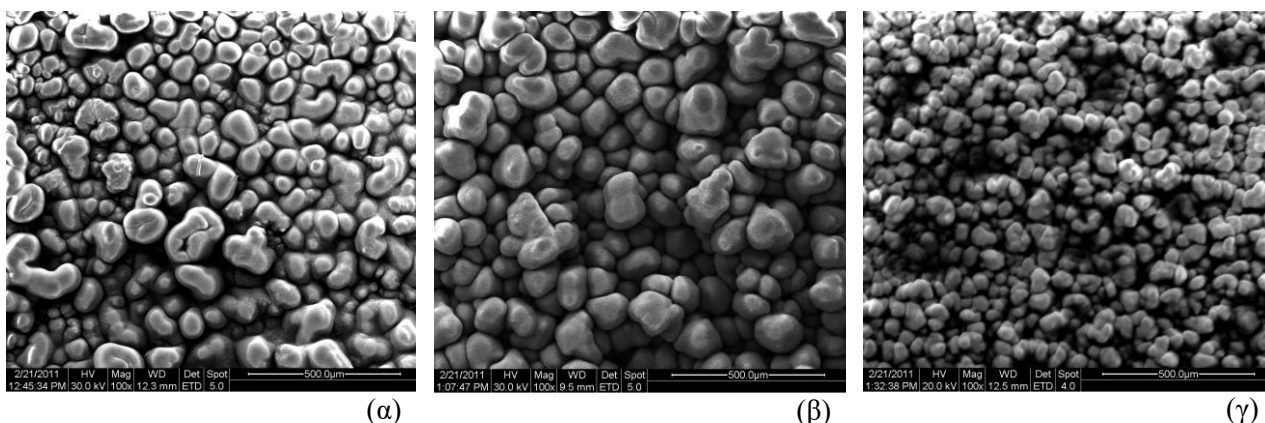
Τα πλήρη φάσματα από δείγματα των ομογενοποιημένων που λήφθηκαν στις διάφορες συνθήκες παρατίθενται στο Παράρτημα 6 (Γραφήματα Π.6.12-Π.6.17).



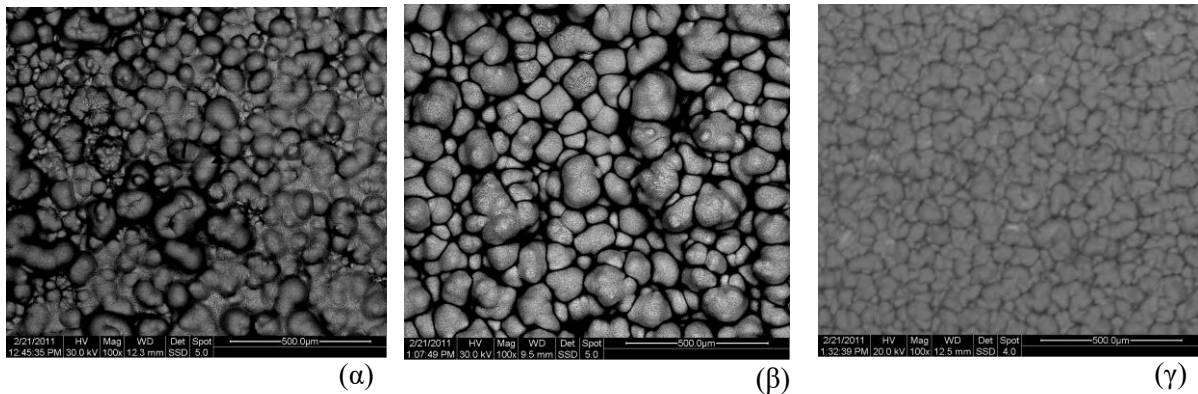
Γράφημα 19: Φάσμα απορρόφησης FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης από την πάτινα TB24_24 (παστίλια KBr).

Bulk χημικές αναλύσεις SEM-EDS

Η χημική ομοιογένεια και η υφή του εξωτερικού κοκκώδους στρώματος των πατίνων TB24_24, ZB24_24 και LB24_24 παρουσιάζεται στις Εικόνες 3 και 4 μέσω απεικονίσεων SEM οπισθοσκοραζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων αντίστοιχα, σε ίδια μεγέθυνση. Το πιο λεπτόκοκκο στρώμα αναπτύσσεται στην επιφάνεια του μολυβδούχου μπρούντζου, ενώ στον ορείχαλκο οι κρυσταλλίτες είναι μεγαλύτεροι σε μέγεθος και καλύτερα διαχωρισμένοι, υποδεικνύοντας πιο αργό ρυθμό κρυστάλλωσης. Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ενσωμάτωση και συναρμογή των κόκκων μέσα σε μία πιο συμπαγή δομή στην πάτινα του μπρούντζου. Δίνεται η εντύπωση ότι ορισμένες προσμίξεις λειτουργούν ως «συγκολλητικό μέσο».



Εικόνα 3: Απεικονίσεις δευτερογενών ηλεκτρονίων SEM (μεγέθυνση x100), ενδεικτικές της μορφολογίας των ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ στην εξωτερικής επιφάνεια της πάτινας: (α) TB 24_24 (β) ZB 24_24 και (γ) LB 24_24.



Εικόνα 4: Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (μεγέθυνση $\times 100$), ενδεικτικές της χημικής δομής των ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ στην εξωτερικής επιφάνεια της πάτινας: (α) TB 24_24 (β) ZB 24_24 και (γ) LB 24_24.

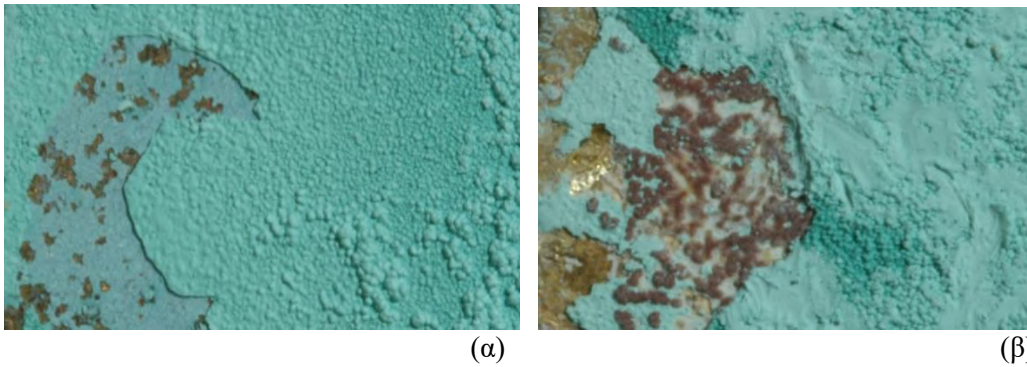
Από τις αναλύσεις EDS προκύπτουν οι διαφοροποιήσεις ως προς τις στοιχειομετρικές αναλογίες των συστατικών των πατίνων (Πίνακας 9). Η πάτινα ZB 24_24 φαίνεται να αποκλίνει περισσότερο από τις στοιχειομετρικές αναλογίες των καλά κρυσταλλωμένων ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Πιο καλή προσέγγιση παρατηρείται την περίπτωση του στρώματος LB 24_24. Οι προσμίξεις των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων είναι υπαρκτές αλλά πολύ μικρές. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το υψηλό ποσοστό Pb στους δύο μπρούντζους.

Πίνακας 9: Στοιχειακές χημικές αναλύσεις στο εξωτερικό στρώμα των πατίνων TB 24_24, ZB 24_24 και LB 24_24 - % Κατά βάρος και ατομικές συγκεντρώσεις (μέσες τιμές) από ποσοτικοποίηση φασμάτων EDS (fullframe $\times 100$)/ μέσες τιμές 3 αναλύσεων ανά δοκίμιο. Βάσει της στοιχειομετρικής αναλογίας των καλά κρυσταλλωμένων ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ οι ατομικοί λόγοι είναι $\text{Cl}/\text{O}=0.333$, $\text{Cl}/\text{Cu}=0.500$, $\text{Cu}/\text{O}=0.667$.

Στοιχείο	TB24_24		ZB24_24		LB24_24	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
O K	25.9	54.2	38.0	66.9	21.2	48.4
ClK	17.4	16.5	17.2	13.7	15.5	16.0
SnL	0.8	0.2	0.8	0.2	1.2	0.4
CuK	53.7	28.4	41.6	18.5	60.7	34.9
ZnK	0.9	0.5	1.4	0.6		
PbL	1.3	0.2	0.8	0.1	1.3	0.2
Σύνολο	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Cl/O		0.304		0.204		0.331
Cl/Cu		0.579		0.740		0.459

Επιφανειακές χημικές αναλύσεις XPS

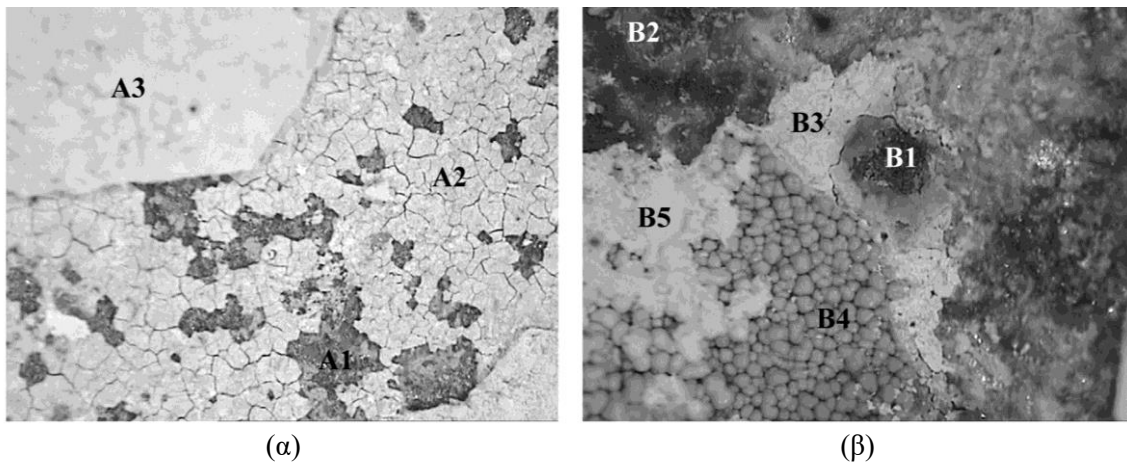
Οι πάτινες TB 24_24 και ZB 24_24 υποβλήθηκαν σε επιφανειακές αναλύσεις σε διάφορα επίπεδα της διαστρωμάτωσής τους. Τα κατώτερα στρώματα της πάτινας αποκαλύφθηκαν μηχανικά για να αποκαλυφθούν περιοχές ενδιαφέροντος και στα εσωτερικά στρώματα. Μακροφωτογραφίες, ενδεικτικές της υφής και της όψης των περιοχών που μελετήθηκαν, παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.



Εικόνα 5: Μακροφωτογραφίες από περιοχές της επιφάνειας των πατίνων: (α) TB24_24 και (β) ZB24_24 που επιλέχθηκαν για στοχευμένες επιφανειακές αναλύσεις.

Ειδικότερα οι ακριβείς περιοχές των αναλύσεων, χαρτογραφήθηκαν με τη βοήθεια στερεομικροσκοπίου και παρουσιάζονται στην Εικόνα 6. Η αύξουσα αρίθμηση από το A1 έως το A3 στην πάτινα TB 24_24 και από το B1 έως το B5 στην πάτινα ZB 24_24 αντιστοιχεί σε διαδοχικά στρώματα ξεκινώντας από τη διεπιφάνεια με το μέταλλο με κατεύθυνση προς την εξωτερική επιφάνεια της πάτινας. Ειδικά στην περίπτωση της πάτινας ZB 24_24 το δεύτερο ψηφίο της αρίθμησης (π.χ B1.1 και B1.2) αντιστοιχεί στα διαφορετικά σετ μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν.

TB 24_24 // Η περιοχή A1 αντιστοιχεί στα προϊόντα διάβρωσης σε άμεση επαφή με το κράμα, η περιοχή A2 βρίσκεται σε ένα ενδιάμεσο υπόλευκο στρώμα και η περιοχή A3 αντιπροσωπεύει το υπερκείμενο εξωτερικό ανοιχτόχρωμο πράσινο στρώμα διάβρωσης με την κοκκώδη μορφολογία που έχει εξεταστεί προηγουμένα και με SEM-EDS (Εικόνα 4(α)).



Εικόνα 6: Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου (μεγέθυνση x25, ασπρόμαυρες κατόπιν επεξεργασίας) των πατίνων (α) TB 24_24 και (β) ZB 24_24, με σήμανση των περιοχών όπου πραγματοποιήθηκαν επιφανειακές αναλύσεις με XPS σε διάφορα επίπεδα της διαστρωμάτωσης. Η χημική σύσταση και μορφολογία των περιοχών A3 and B4 αντιστοιχούν στις απεικονίσεις SEM των Εικόνων 4 (α) και 4(β) αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα ποσοτικοποίησης των αναλύσεων XPS δίνονται στον Πίνακα 10, παρέχοντας τα επιμέρους ποσοστά των διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων του Cu.

Η κορυφή Sn 3d_{5/2} – με ενέργεια σύνδεσης περί τα 487.0 eV – θα μπορούσε να αποδοθεί σε Sn⁺² είτε σε Sn⁺⁴ (οξειδία ή χλωρίδια), καθώς ο διαχωρισμός μεταξύ των δύο είναι δυσχερής [24]. Οι ενώσεις SnCl₄ and SnO₂ είναι πολύ υγροσκοπικές. Η αποσυνέλιξη της κορυφής O 1s peak, που υποδεικνύει αυξημένη συγκέντρωση χημικών ειδών O υπό τη μορφή οξειδίων και νερού στις περιοχές A1 και A2 σε σχέση με την A3, φαίνεται να επιβεβαιώνει την παρουσία τους.

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης φασμάτων XPS σε αντιπαραβολή με ποσοτικοποίηση bulk αναλύσεων EDS για την πάτινα TB 24_24 - %Ατομικές συγκεντρώσεις. Στην περίπτωση της κορυφής Cu 2p και O 1s, παρουσιάζονται οι επιμέρους ατομικές συγκεντρώσεις των διαφορετικών χημικών ειδών με την αντίστοιχη ενέργεια σύνδεσης σε eV (όπου δ.α.: δεν ανιχνεύτηκε).

Χημικά Είδη	Κράμα TB				
	% Ατομική Σύσταση κράματος	XPS			EDS
		A1	A2	A3	A3
Cu	95.81	12.18	14.49	21.22	31.08
<i>Cu⁺¹</i> (932.7eV)	-	2.13 (932.8)	2.48 (932.7)	2.76 (932.7)	-
<i>Cu⁺²</i> (934.7eV)	-	2.39 (934.7)	2.62 (934.7)	3.70 (934.9)	-
<i>Cu⁺²</i> (935.4eV)	-	7.66 (935.4)	9.39 (935.3)	14.56 (935.4)	-
Sn	4.12	10.68	8.29	δ.α.	0.24
Zn	-	-	-	-	-
Pb	0.06	0.16	0.15	δ.α.	0.19
Cl	-	6.98	7.68	19.14	16.06
O	-	70.00	69.40	59.64	52.43
<i>οξείδια (O²⁻)</i> (530.2eV)	-	15.68	12.93	1.06	-
<i>υδροξείδια (OH⁻)</i> (531.8eV)	-	46.32	51.81	54.68	-
<i>νερό (H₂O)</i> (533.3eV)	-	7.99	4.66	3.90	-

ZB 24_24 // Εξετάστηκαν πέντε διαφορετικές περιοχές (B1-B5) που αντιστοιχούν σε τρία επιμέρους επίπεδα της διαστρωμάτωσης. Η περιοχή B1.1, αφορά τα προϊόντα που εντοπίζονται στην επιφάνεια του μετάλλου, η περιοχή B4.1 είναι το ανοιχτό πράσινο κοκκώδες στρώμα που αναλύθηκε με SEM-EDS (B4) και η περιοχή B5.1 είναι η επιφανειακή πούδρα που έχει αναπτυχθεί πάνω στους κόκκους. Τα δεδομένα XPS και EDS παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.

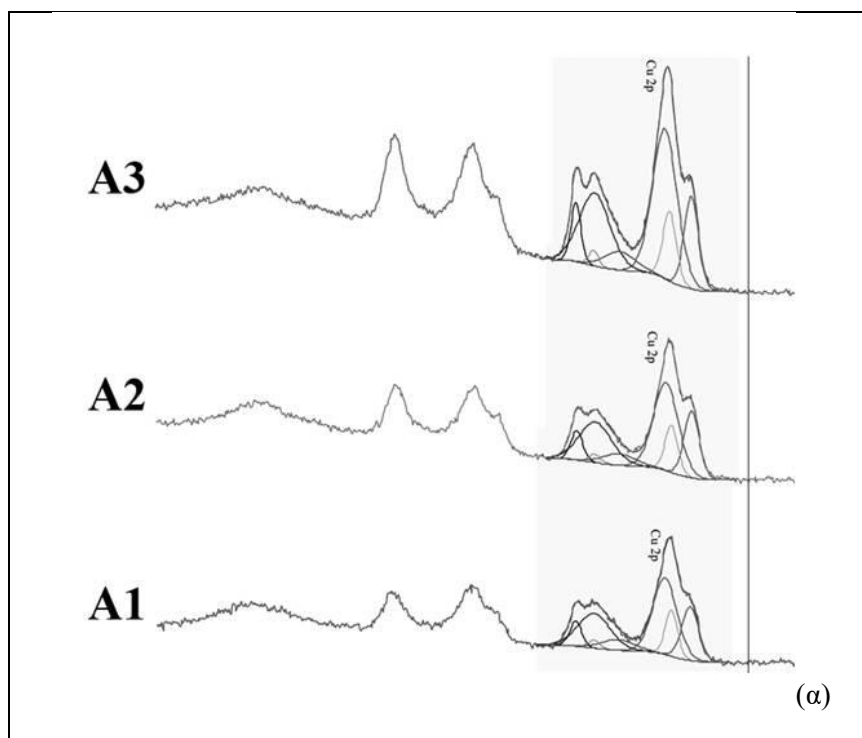
Η ανάλυση του φάσματος της περιοχής B1.1 παρουσίασε παραμορφώσεις στα σχήματα κορυφών C 1s και Cl 1s και αναντιστοιχία της κορυφής Cu 2p (που παρουσίασε μία μονή κορυφή για χημικά είδη Cu⁺²), ενώ η δορυφορική κορυφή παρουσιάζει το μισό από το αναμενόμενο εμβαδό. Οι συγκεκριμένες ανωμαλίες στα φάσματα αποδόθηκαν στην ελλιπή εξισορρόπηση φορτίου (charge compensation) και για το λόγο αυτό έγιναν επαναληπτικές μετρήσεις στις περιοχές B1 και B2 -με κωδική ονομασία B.1.2 και B2.2 - και σε μία νέα περιοχή που αποκαλύφθηκε μεταξύ των B2 και B4, η οποία ονομάστηκε B3.2.

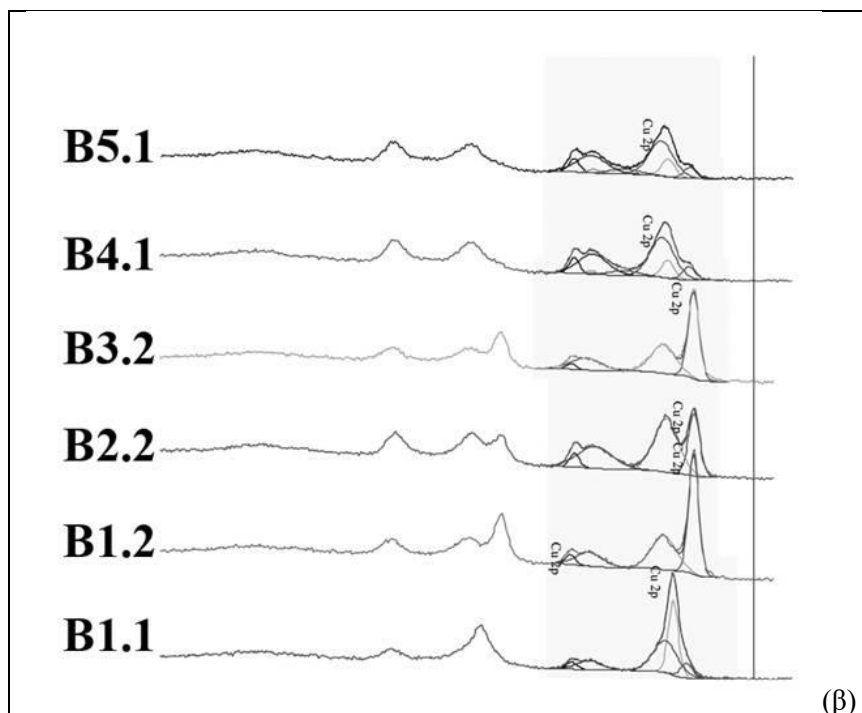
Τα φάσματα Cu 2p για τα διάφορα στρώματα διάβρωσης του κράματος ZB παρουσιάζονται στο Γράφημα 20(β). Σε αντίθεση με τον μπρούντζο TB, μετά το Στάδιο 2 δεν ανιχνεύτηκε στρώμα εμπλουτισμένο Sn. Καταγράφεται μία σχετική αύξηση του ποσοστού Zn σε σχέση με τα υπόλοιπα κραματικά στοιχεία.

Ο λόγος ατόμων Zn/Cu κυμαίνεται από 1:3 στην περιοχή B1.1, σε 2:3 στην περιοχή B4.1 και 1:3 στην περιοχή B5.1, που συμβαδίζει με τη στοιχειομετρία της ένωσης zincian paratacamite που δημιουργείται από την πρόσμιξη ατόμων αντικατάστασης Zn στην ένωση Cu₂(OH)₃Cl.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης φασμάτων XPS σε αντιπαραβολή με ποσοτικοποίηση bulk αναλύσεων EDS για την πάτινα ZB 24_24 - %Ατομικές συγκεντρώσεις. Στην περίπτωση της κορυφής Cu 2p και O 1s, παρουσιάζονται οι επιμέρους ατομικές συγκεντρώσεις των διαφορετικών χημικών ειδών με την αντίστοιχη ενέργεια σύνδεσης σε eV (όπου δ.α.: δεν ανιχνεύτηκε).

Χημικά Είδη	Κράμα ZB							
	% Ατομική Σύσταση κράματος	XPS						EDS
		B1.1	B1.2	B2.2	B3.2	B4.1	B5.1	B4
Cu	84.19	16.21	21.38	19.33	17.09	12.48	14.58	17.69
Cu^{+1} (932.7eV)	-	1.43 (932.2)	10.29 (932.5)	4.79 (932.4)	7.86 (932.4)	0.82 (932.8)	1.07 (932.9)	-
Cu^{+2} (934.7eV)	-	6.05 (934.5)	δ.α.	δ.α.	δ.α.	2.55 (931.1)	2.50 (935.1)	-
Cu^{+2} (935.4eV)	-	8.73 (935.3)	11.09 (935.5)	14.54 (935.3)	9.23 (935.6)	9.11 (935.8)	11.01 (935.7)	-
Sn	1.75	0.25	0.91	0.87	1.29	n.d	n.d	0.18
Zn	13.90	8.06	2.17	2.04	3.36	8.63	5.94	0.66
Pb	0.16	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Cl	-	30.13	28.99	21.07	23.47	22.04	20.68	13.60
O	-	45.35	46.56	56.69	54.79	56.84	58.76	67.87
οξείδια (O^{2-}) (530.2eV)	-	δ.α.	8.45	3.53	6.49	0.80	0.69	-
υδροξείδια (OH^-) (531.8eV)	-	36.81	35.80	50.01	36.07	47.06	53.85	-
νερό (H_2O) (533.3eV)	-	8.54	2.31	3.15	12.23	8.98	4.22	-





Γράφημα 20: Τα αναλυτικά φάσματα των κορυφών Cu 2p και η αποσυνέλιξή τους (deconvolution) για τις διαφορετικές περιοχές αναλύσεων της πάτινας: (α) TB 24_24 και (β) ZB 24_24. Η συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος οριοθετείται εντός της γκριζας ζώνης και η ακριβής θέση των επιμέρους κορυφών αναφέρεται στους Πίνακες 11 και 12.

6.3.3 Δοκιμές χημικής σύνθεσης οξειδίων Cu(I) σε επιφάνειες χαλκού

Τα συγκεκριμένα πειράματα έδειξαν ότι είναι εφικτή η χημική σύνθεση τεχνητής πάτινας οξειδίων μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O -κυπρίτης) σε επιφάνειες Cu, μέσω ιοντοεναλλαγής Cl^- με O^{2-} και διαδικασιών διάχυσης, όταν προδιαβρωμένες επιφάνειες με ενώσεις χλωριούχου Cu(I) (CuCl - ναντοκίτης) αφεθούν σε αεριζόμενο λουτρό νερού για διάστημα κάποιων ημερών.

❖ 1^η Πειραματική Σειρά

Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του Πίνακα 12, σε αραιό διάλυμα με $[\text{CuCl}_2]=0.01\text{mol/L}$ καταγράφεται η μεγαλύτερη αύξηση μάζας λόγω του σχηματισμού χλωριούχων ενώσεων. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χημικού διαλύματος, με αντίστοιχη μείωση του pH (Πίνακας 1, § 6.2.1), παρατηρείται πτωτική τάση στην πρόσληψη βάρους. Θεωρείται πιθανό, στις πιο όξινες συνθήκες να διευκολύνεται η διάλυση μέρος των σχηματιζόμενων ενώσεων. Στην υψηλότερη συγκέντρωση $[\text{CuCl}_2]=0.5\text{mol/L}$ καταγράφεται ξανά μία μικρή αύξηση. Η υψηλή συγκέντρωση διαλύματος ευνοεί την ταχύτερη παραγωγή και κάλυψη της επιφάνειας με CuCl και ενδεχομένως την εναπόθεση μεταλλικού χαλκού. Κατά την παραμονή στα υδατόλουτρα, όλα τα προδιαβρωμένα δοκίμια υφίστανται απώλεια μάζας

Ωστόσο, όπως υποδεικνύουν οι μηδενικές μεταβολές μάζας στο τέλος του πειράματος σε σχέση με την αρχική μάζα των μετάλλων, το σύντομο χρονικό διάστημα της χημικής προσβολής δεν οδήγησε σε μεταλλική διάλυση -μία δράση που ούτως ή άλλως αντισταθμίζεται από την περίσσεια ιόντων χαλκού στο διάλυμα- αλλά στην απόθεση προϊόντων.

Μετά το τέλος του πειράματος, η πάτινα του δοκιμίου **Cu_{0.01_1}** ήταν ανομοιογενής, καφετί χρώματος (τυπική μορφολογία καλαμίνας) και διέφερε μακροσκοπικά από τις υπόλοιπες, πορτοκαλί χρώματος, της 1^{ης} πειραματικής σειράς (Εικόνα 7 (α)). Όλες χαρακτηρίζονταν από καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, με εξαίρεση

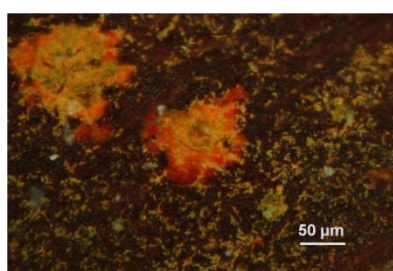
το δοκίμιο **Cu_{0.5_1}** στο οποίο παρατηρήθηκε μερική αποφλοίωση προς το τέλος της εμβάπτισης στο λουτρό νερού (η μείωση μάζας του δοκιμίου μετά την απομάκρυνση από το λουτρό οφείλεται σε αυτό το γεγονός). Η προσθήκη σταγόνων διαλύματος **AgNO₃** μετά την εμβάπτιση στο τελευταίο - 4ο στη σειρά - υδατόλουτρο ύστερα από 8 ημέρες δεν προκάλεσε καταβύθιση ιζήματος **AgCl** και επομένως πιστοποιήθηκε η πλήρης απομάκρυνση των χλωριόντων από το τελικό στρώμα διάβρωσης

Η μικροσκοπική εξέταση των πατίνων της 1^{ης} πειραματικής σειράς έδειξε ότι η 1 ώρα χημικής προσβολής οδηγεί σε:

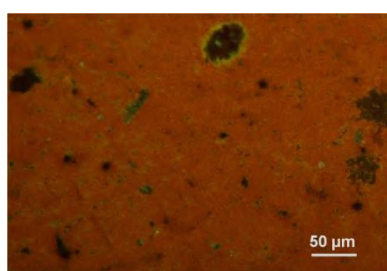
- τοπική, μη ομοιόμορφη προσβολή από χλωρίοντα στην περίπτωση της χαμηλότερης συγκέντρωσης 0.01 mol/L **CuCl₂**, που μετά την παραμονή στο νερό καταλήγει στο σχηματισμό νησίδων οξειδίων κιτρινο-πορτοκαλί χρώματος
- ομοιόμορφη αλλά ανεπαρκή κάλυψη από **CuCl** στην περίπτωση της υψηλότερης συγκέντρωσης 0.5 mol/L **CuCl₂**, με συνέπεια τη δημιουργία λεπτού φιλμ πορτοκαλί απόχρωσης (βλέπε Εικόνα 7(β)), Αυτή η μορφολογία παραπέμπει σε άμορφα ή ναοκρυσταλλικά οξείδια **Cu(I)** και όχι στην τυπική μορφή κρυσταλλικού κυπρίτη.

Πίνακας 12: Μεταβολές μάζας που καταγράφηκαν για τα δοκίμια της 1^{ης} πειραματικής σειράς κατά την παραμονή τους (πλήρης εμβάπτιση) στα διαλύματα **CuCl₂** και στα εναλλασσόμενα λουτρά απιονισμένου νερού.

	Cu_{0.01_1}	Cu_{0.05_1}	Cu_{0.1_1}	Cu_{0.5_1}
	Χημική Προσβολή (1 ώρα)			
Μεταβολή μάζας/επιφάνεια (g/cm ²)	+0.022	+0.001	+0.001	+0.003
% Μεταβολή μάζας	+7.4	+0.2	+0.4	+0.9
	Λουτρό νερού (8 ημέρες)			
% Μεταβολή μάζας	0	0	0	-0.4



(α)



(β)

Εικόνα 7: Φωτογραφίες ΟΜ όπου απεικονίζεται η μικροδομή των πατίνων κυπρίτη (**Cu₂O**) στις επιφάνειες των δοκιμίων **Cu_{0.01_1}** και **Cu_{0.5_1}** - Μεγέθυνση x200 σε πολωμένο φως.

❖ 2^η Πειραματική Σειρά

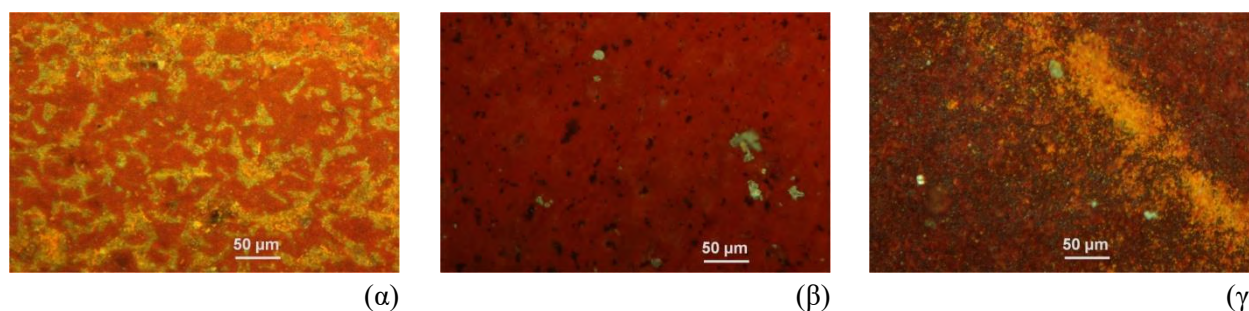
Αναφορικά με τη 2^η πειραματική σειρά, δεν ήταν δυνατό να γίνουν οι αντίστοιχοι υπολογισμοί λόγω της απώλειας πρόσφυσης των παραχθέντων πατίνων κατά τη διάρκεια εμβάπτισης σε λουτρά απιονισμένου νερού και της μερικής αποφλοίωσης των δοκιμίων χαλκού πριν τη λήξη του πειράματος.

Ειδικότερα, παρατηρήθηκε απώλεια πρόσφυσης για όλες τις πάτινες οξειδίων μετά από τις πρώτες εμβάπτισης σε υδατόλουτρο, εκτός από την περίπτωση του **Cu_{0.01_24}**.

Κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό χλωριόντων στο 4^ο κατά σειρά υδατόλουτρο, μετά από 8 ημέρες διάχυσης, τα αποτελέσματα ήταν τα εξής:

- **Cu_{0.01_24}**: Καθόλου θόλωμα στο λουτρό του δοκιμίου
- **Cu_{0.05_24}**: Ελαφρό θόλωμα μετά από κάποια δευτερόλεπτα
- **Cu_{0.1_24}** & **Cu_{0.5_24}**: Άμεση καταβύθιση ιζήματος και έντονο θόλωμα που πιστοποιεί την μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων και την ανάγκη για παράταση της εμβάπτισης σε νερό

Επανάληψη δοκιμής ανίχνευσης χλωριόντων μετά από άλλες δύο αλλαγές λουτρού και συνολικά 12 ημέρες παραμονής σε νερό. Εξακολούθησε να παρατηρείται θόλωμα του λουτρού, πιο έντονα στην περίπτωση του **Cu_{0.1_24}**. Το **Cu_{0.5_24}** έχοντας χάσει μέρος της πάτινας λόγω αποκόλλησης σε προηγούμενα στάδια του πειράματος, δεν απελευθερώνει μέσω διάχυσης την αναμενόμενη ποσότητα χλωριόντων. Στα σημεία έκθεσης του μεταλλικού υποστρώματος στο υγρό έχει επανασηματιστεί οξειδίο με επιταξία.



Εικόνα 8: Φωτογραφίες OM όπου απεικονίζεται η μικροδομή των πατίνων κυπρίτη (Cu_2O) στις επιφάνειες των δοκιμίων **Cu_{0.01_24}**, **Cu_{0.1_24}** και **Cu_{0.5_24}** - Μεγέθυνση x200 σε πολωμένο φως.

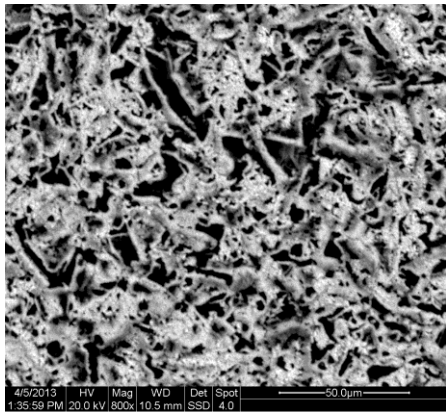
Οι επιφάνειες των πατίνων που παράχθηκαν από τις δύο πειραματικές σειρές απεικονίζονται από φωτογραφίες OM (μεγέθυνση x200) στις Εικόνες 7 και 8. Πρόσθετο φωτογραφικό υλικό παρατίθεται στο Παράρτημα 6 (**Πίνακες Π.6.Α και Π.6.Β**).

Από τη χημική ανάλυση των τεχνητών πατίνων **Cu_{0.01_24}** και **Cu_{0.1_24}** φαίνεται πως σε συγκέντρωση $[\text{Cl}^-]$ ίση με 0.1 mol/L, έχει επιτευχθεί πλήρης κάλυψη της με εναποτεθειμένο φιλμ CuCl και ο χρόνος παραμονής στο υδατόλουτρο ήταν επαρκής για τον μετασηματισμό σε στοιχειομετρικό Cu_2O , όπως προκύπτει από το λόγο ατόμων Cu/ O που μετρήθηκε με αναλύσεις EDS (**Πίνακας 13**).

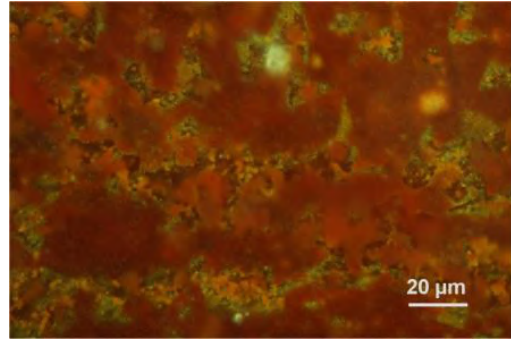
Πίνακας 13: Στοιχειακές χημικές αναλύσεις περιοχών των πατίνων που αναπτύχθηκαν επί των δοκιμίων **Cu_{0.01_24}** και **Cu_{0.1_24}** - Μέσες % ατομικές συγκεντρώσεις από ποσοτικοποίηση φασμάτων EDS (fullframe x100)/ μέσες τιμές 3 αναλύσεων ανά δοκίμιο.

Στοιχείο	Cu_{0.01_24}	Cu_{0.1_24}
O K	24.9	31.8
ClK	1.5	2.0
CuK	73.7	66.2
Σύνολο	100.0	100.0
Λόγος ατόμων Cu/ O	2.96	2.08

Ωστόσο, όπως φαίνεται από την ατομική συγκέντρωση Cl αλλά και την ανίχνευση κρυσταλλικού CuCl με ανάλυση XRD στην πάτινα (Γράφημα 21), υπάρχει ακόμη σημαντική ποσότητα που δεν έχει αντιδράσει. Στο συγκεκριμένο γράφημα, παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης και μία πάτινα - που παράχθηκε εκτός των δύο σειρών πειραμάτων- με προδιάβρωση για 72 ώρες σε 0.1 mol/L. Είναι φανερό πως η αύξηση του χρόνου χημικής προσβολής οδηγεί στον αναντίστροφο σχηματισμό δισθενών ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ και γι' αυτό δεν συστήνεται για τη χημική σύνθεση πατίνων κυπρίτη.



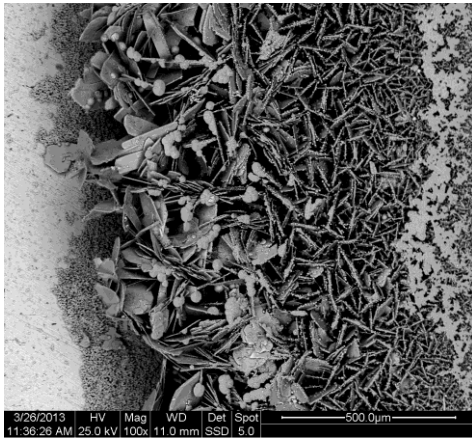
(α)



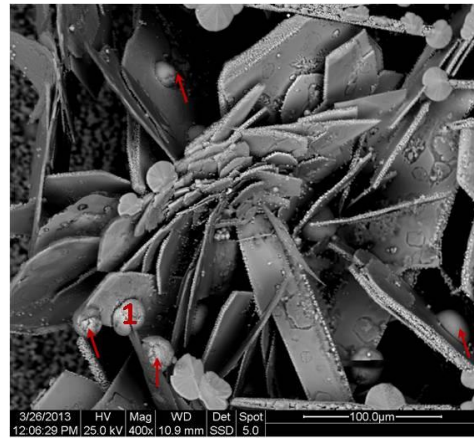
(β)

Εικόνα 9: (α) Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM(x800) και OM(x500) της πάτινας $\text{Cu}_{0.01_24}$

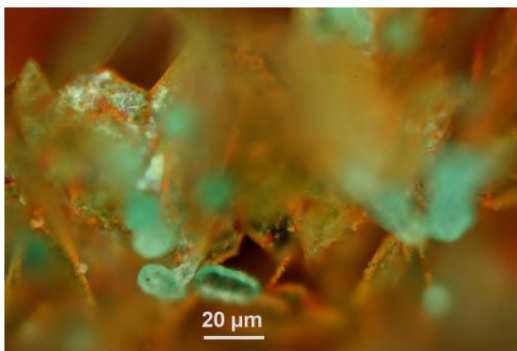
Στις Εικόνες 10 και 11 παρουσιάζεται η ζώνη μετασχηματισμού στην τριεπιφάνεια **προδιαβρωμένη επιφάνεια χαλκού με $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - ατμοσφαιρικός αέρας** στο δοκίμιο $\text{Cu}_{0.1_24}$, όπου παρατηρείται ο παράλληλος σχηματισμός Cu_2O (κόκκινοι κρυσταλλίτες) και $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (πράσινοι κρυσταλλίτες).



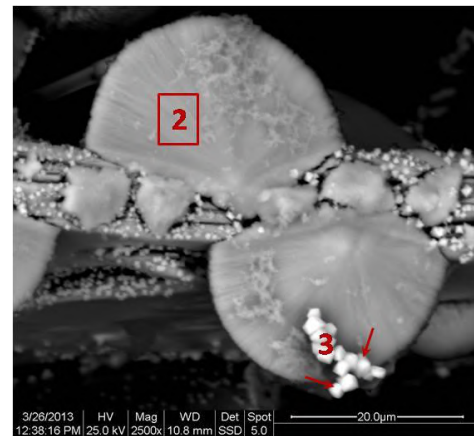
(α)



(β)

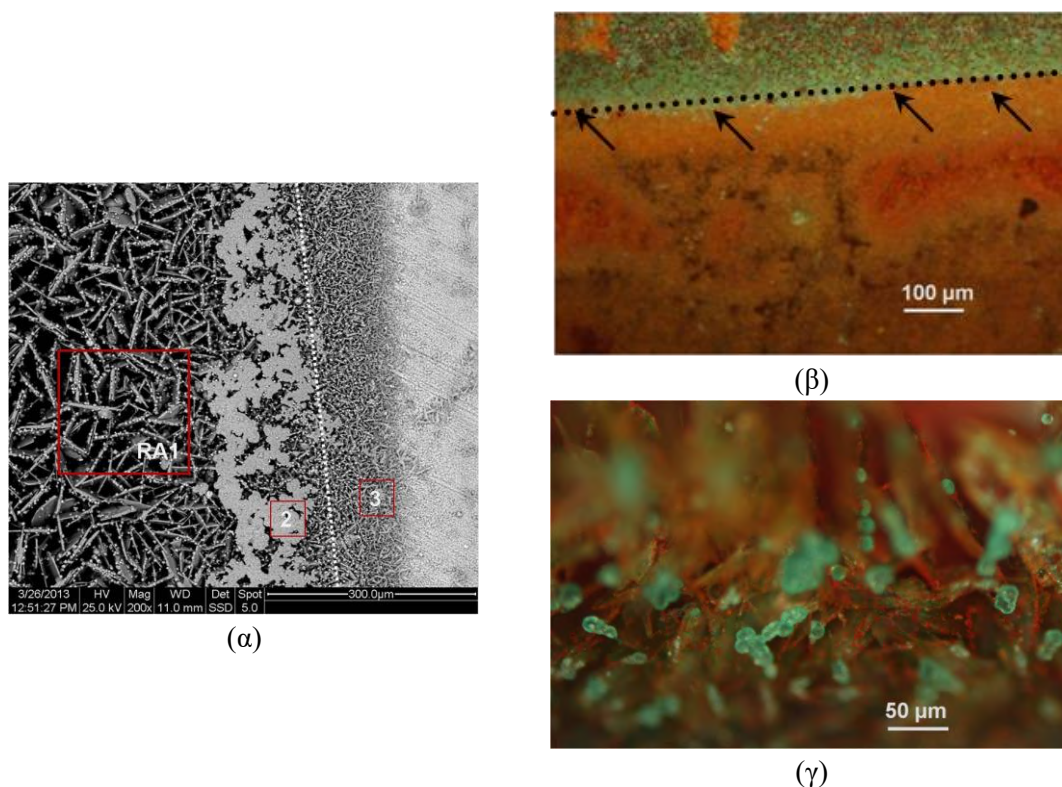


(δ)



(γ)

Εικόνα 10: Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (α) x100, (β) x400, (γ) x2500 και φωτογραφία OM (δ) x500 και που απεικονίζουν τις διάφορες μορφολογίες κρυσταλλιτών που αναπτύχθηκαν κοντά στο όριο της στάθμης του λουτρού νερού στο προδιαβρωμένο δοκίμιο $\text{Cu}_{0.1_24}$.



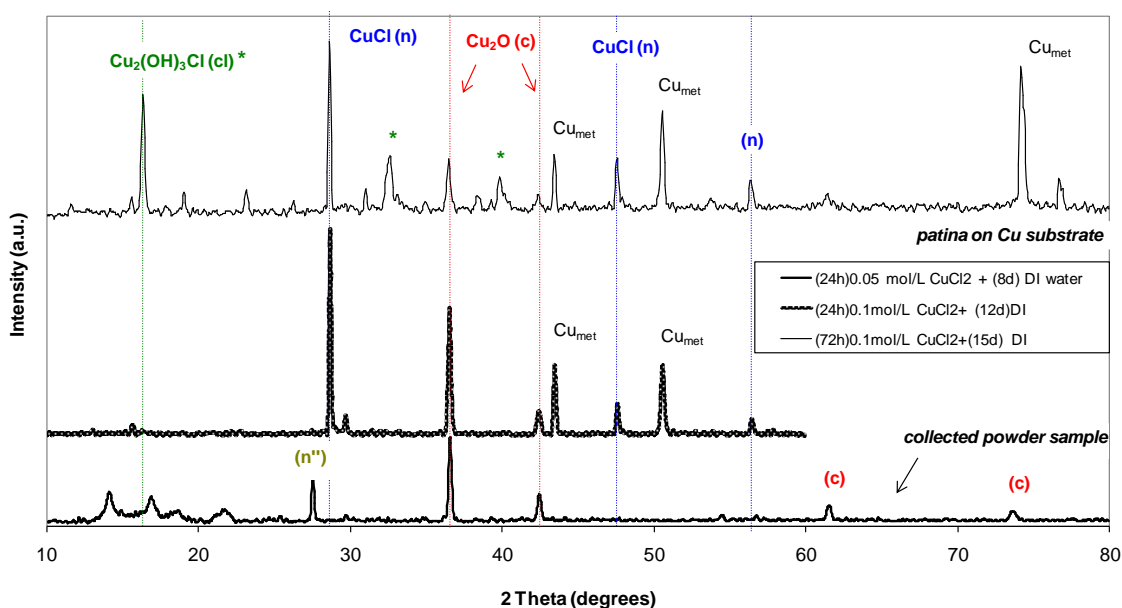
Εικόνα 11: (α) Απεικόνιση SEM(x200) και φωτογραφίες OM (β) x100 και (γ) x200 που απεικονίζουν το γενικό μοτίβο ανάπτυξης κρυσταλλιτών στο δοκίμιο $\text{Cu}_{0.1_24}$ σε σχέση με το όριο της στάθμης του λουτρού νερό – Με βέλη οριοθετείται η στάθμη του νερού στο λουτρό εμβάπτισης

Διακρίνεται η ποικιλομορφία στο το μέγεθος, τη γεωμετρία και η μορφολογία των κρυσταλλιτών των δύο χημικών ειδών. Οι αναλύσεις EDS υποδεικνύουν πως χαρακτηρίζονται από ενδιάμεσες στοιχειομετρίες που δεν ανταποκρίνονται στις ατομικές αναλογίες των δύο χημικών ενώσεων (Πίνακας 14).

Πίνακας 14: Στοιχειακές χημικές αναλύσεις σε κρυστάλλους ποικίλης μορφολογίας που ανιχνεύτηκαν στη ζώνη χημικού μετασχηματισμού προϊόντων εκατέρωθεν του ορίου της στάθμης εμβάπτισης του δοκιμίου $\text{Cu}_{0.1_24}$ στο λουτρό απιονισμένου νερού- %Ατομικές συγκεντρώσεις από ποσοτικοποίηση φασμάτων EDS (σημειακές αναλύσεις και αναλύσεις μικρών περιοχών σε μικροδομές των Εικόνων 10 και 11)

Στοιχείο	Ζώνη μετασχηματισμού τριεπιφάνεια πάτινας- H_2O -ατμ.αέρα από πάτινα $\text{Cu}_{0.1_24}$					
	Εικόνα 10 (β)	Εικόνα 10 (δ)		Εικόνα 11 (α)		
	Σημείο 1 (σφαιριδιο- globule)	Σημείο 2 (φύλλο - leaf-like plate)	Σημείο 3 (κυβίσκοι- cubes)	Περιοχή 1 (leafs)	Σημείο 2	Σημείο 3 (βελονοειδείς κρυσταλλίτες- needles)
O K	60.7	62.1	47.8	38.3	59.5	41.8
ClK	13.8	13.3	4.3	9.7	14.7	16.5
CuK	25.4	24.1	47.8	52.0	25.8	41.7
S K	-	0.5	-	-	-	-
Σύνολο	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ατομ. λόγος Cu/O	0.42	0.39	1.00	1.36	0.43	1.00
Cu/Cl	1.84	1.81	11.03	5.38	1.75	2.53
O/Cl	4.39	4.66	11.02	3.96	4.04	2.53

XRD// Synthetic cuprite products grown on Cu

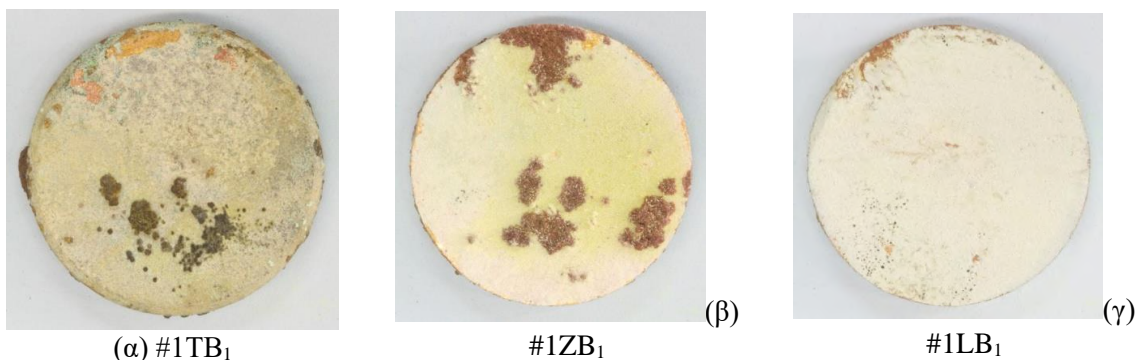


Γράφημα 21: Φάσματα XRD από τις δοκιμαστικές συνθέσεις τεχνητής πάτινας οξειδίων του Cu(I) στις επιφάνειες δοκιμίων χαλκού - Δείγματα σκόνης (προερχόμενα από τμήματα αποκολλημένης πάτινας των δοκιμίων $\text{Cu}_{0.05_24}$ και $\text{Cu}_{0.1_24}$, που συλλέχθηκαν από τα λουτρά απιονισμένου νερού μετά από 8 και 12 ημέρες αντίστοιχα. Συγκρίνονται με φάσμα πάτινας σε δοκίμιο χαλκού που παράχθηκε μετά από 72 ώρες εμβάπτισης σε διάλυμα 0.1 mol/L CuCl_2 και 15 ημερών εμβάπτισης σε απιονισμένο νερό (δοκίμιο που δεν είχε συμπεριληφθεί στο σχεδιασμό αυτού του σετ).

6.3.4 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός προδιαβρωμένων δοκιμίων των κραμάτων αναφοράς με το Χημικό Πρωτόκολλο#1

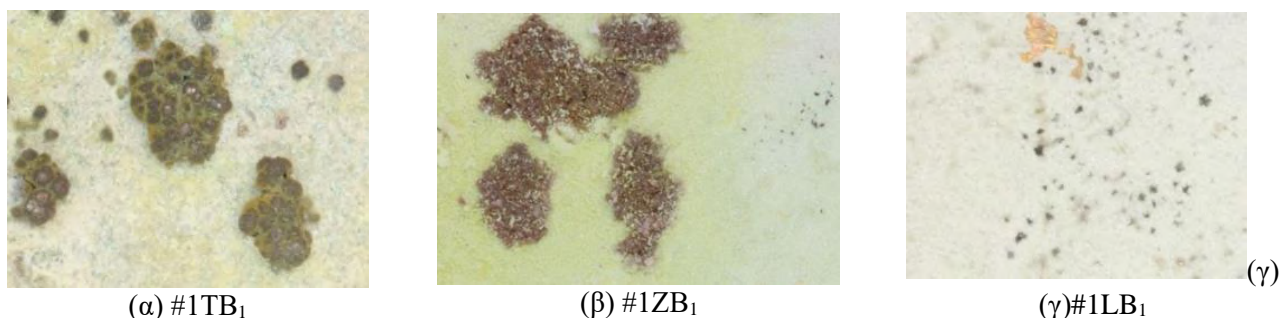
❖ Στάδιο 1

Μετά το στάδιο 1 της χημικής προσβολής στο δ/μα 1mol/L CuCl_2 - συγκέντρωσης χλωριόντων $[\text{Cl}^-]=2\text{ mol/L}$ με βάση τη στοιχειομετρία και pH 3.1- καλύφθηκαν με υπόλευκες συμπαγείς πάτινες. Ειδικά, ο α-μπρούντζος (TB) και ο α-ορείχαλκος (ZB) με χαμηλή περιεκτικότητα Pb εμφάνισαν τοπικά εναπόθεση μεταλλικού χαλκού, υπό τη μορφή συσσωματωμάτων καφέ χρώματος. Στην περίπτωση του α-μπρούντζου με υψηλή περιεκτικότητα σε Pb (LB), η πάτινα ήταν ομοιομορφή, λευκού χρώματος και συγκριτικά μικρότερου πάχους. Στην Εικόνα 12 απεικονίζονται οι διαβρωμένες επιφάνειες των τριών κραμάτων μετά την έκπλυση, το στέγνωμα και την ξήρανση στους 50°C.



Εικόνα 12: Μακροφωτογραφία των διαβρωμένων επιφανειών των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς αμέσως μετά το 1^ο στάδιο χημικής προσβολής του πρωτοκόλλου διάβρωσης #1 : (α) TB₁, (β) ZB₁ και (γ) LB₁.

Οι μακρο-φωτογραφίες της Εικόνας 13 αναδεικνύουν τις διαφοροποιήσεις στο χρώμα και την υφή των προϊόντων διάβρωσης. Στο κράμα TB και σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό στο ZB διακρίνονται περιοχές με κίτρινη πούδρα που συνδέεται με την αυξημένη συγκέντρωση ναντοκίτη σε αυτές. Οι νησίδες καφέ χρώματος αντιστοιχούν σε επαναποτεθειμένο χαλκό,



Εικόνα 13: Λεπτομέρειες από τις πάτινες του 1^{ου} σταδίου (πρωτόκολλο #1) : (α) TB₁, (β) ZB₁ και (γ) LB₁ - Μακρο-φωτογραφική λήψη (με μεγέθυνση).

Στην Εικόνα 14 παρουσιάζονται οι μορφολογικές διαφορές των προσβεβλημένων επιφανειών με τη χρήση SEM.

Στο δοκίμιο TB₁ η επιφάνεια καλύπτεται από μία χημικά ανομοιομορφη κρούστα. Παρατηρείται τοπική συσσώρευση ενώσεων χαλκού, ενώ εντοπίζονται περιοχές εμπλουτισμένες σε Sn και Pb και επιφανειακές ρωγμές.

Στην πάτινα ZB₁ η επιφάνεια είναι καλυμμένη από κρυσταλλίτες με γεωμετρία τριγωνικής πυραμίδας και χαρακτηρίζονται από πορώδες, όπως αποκάλυψαν φωτογραφίες υψηλότερων μεγεθύνσεων. Στην πάτινα LB₁, το σχετικά λεπτό στρώμα έχει αναπτυχθεί με επιταξία επί της δενδριτικής δομής. Οι εμπλουτισμένες σε Pb και Sn ξεχωρίζουν με λευκή απόχρωση στην απεικόνιση SEM.

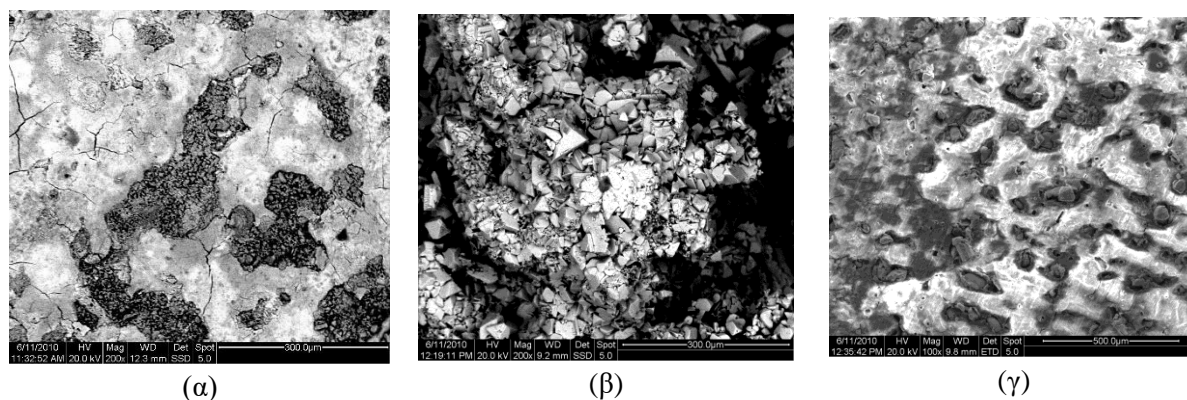
Οι υπολογισμοί με τη βοήθεια δεδομένων EDS υποδεικνύουν τη διάλυση χαλκού και τον εμπλουτισμό σε Sn στο κράμα TB. Το κράμα ZB υφίσταται επιλεκτική διάλυση Zn και μικρό εμπλουτισμό σε Sn (Πίνακας 15). Στο κράμα LB παρατηρείται μία τεράστια αύξηση Sn (41.59%) και επίσης πολύ μεγάλη αύξηση Pb (18.17%) στο στρώμα διάβρωσης, εξαιτίας της εκτεταμένης διάλυσης χαλκού. Το μικρό ποσοστό Cu υπάρχει υπό τη μορφή CuCl, που έχει αποτεθεί από το διάλυμα.

Η πάτινα LB₁ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη φυσικοχημική σταθερότητα, καθώς έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα O (47.3%) και το μικρότερο ποσοστό Cl (Πίνακας 15). Στην πάτινα TB₁ μετρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό χλωριόντων, ενώ η πάτινα ZB₁ συνίσταται εξ ολοκλήρου σε CuCl – ο λόγος ατόμων Cu:Cl προσεγγίζει την αναλογία 1:1 (Πίνακας 15) – και το ποσοστό O είναι κατά πολύ χαμηλότερο. Η αξιοσημείωτη συγκέντρωση C στα στρώματα διάβρωσης TB₁ και LB₁ επιβεβαιώνει το σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων αμέσως μετά την έκθεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

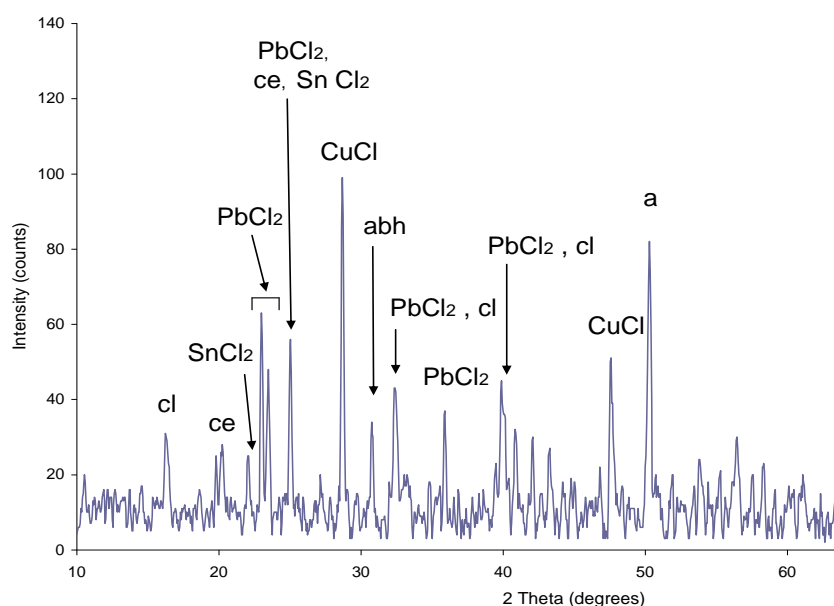
Οι κρυσταλλικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν με XRD στην πάτινα TB₁ είναι: CuCl (ναντοκίτης), Pb₂O(CO₃)Cl₂ και PbO (λιθαργίτης). Στο στρώμα ZB₁ ανιχνεύθηκε μόνο η παρουσία ναντοκίτη.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί τα συσσωματώματα καφέ χρώματος που έχουν αποτεθεί στην επιφάνεια, ταυτοποιήθηκαν μέσω XRD ως μεταλλικός χαλκός. Στο φάσμα XRD του στρώματος LB₁ ανιχνεύθηκαν κορυφές που αποδίδονται σε κρυσταλλικές ενώσεις ναντοκίτη (CuCl), κοτουνίτη (PbCl₂), αμψουρίτη (Sn₂₁Cl₁₆(OH)₁₄O₆), κερουσσίτη (PbCO₃) και κλινοατακαμίτη (Cu₂(OH)₃Cl).

Όπως φαίνεται από τις στοιχειακές αναλύσεις EDS (Πίνακες 15 και 16), η επιφάνεια των μπρούντζων TB και κυρίως LB παρουσιάζει πολύ έντονο εμπλουτισμό σε Sn, εξαιτίας της ταχύτατης διάλυσης Cu. Λαμβάνοντας υπόψη τις πολύ μικρές συγκεντρώσεις κρυσταλλικών προϊόντων διάβρωσης του κασσιτέρου που ταυτοποιήθηκαν με XRD, επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για άμορφες ενώσεις.



Εικόνα 14: Απεικονίσεις SEM των πατίνων (α) TB₁, (β) ZB₁ και (γ) LB₁ που αποκαλύπτουν τις μορφολογικές διαφορές μετά τη χημική προσβολή στο διάλυμα CuCl₂ (στάδιο 1).



Γράφημα 22: Φάσμα XRD από τη διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος LB μετά το στάδιο 1.

Πίνακας 15: % Ατομικές συγκεντρώσεις των συστατικών των στρωμάτων διάβρωσης που παράχθηκαν σε κάθε στάδιο του χημικού πρωτοκόλου #1– Ποσοτικοποίηση φασμάτων EDS από αναλύσεις fullframe

Περιοχή ανάλυσης	O	Cl	C	Cu	Sn	Zn	Pb
TB ₁	40.7	16.3	13.4	21.9	7.4	-	0.2
TB ₂	55.1	17.4		27.5	-	-	-
ZB ₁	16.0	41.0	-	40.4	1.0	1.6	-
ZB ₂	57.3	15.5		27.3			
LB ₁	47.3	10.9	15.2	10.7	11.1	-	4.9
LB _{2L1}	54.0	18.1	-	23.5	1.4	-	2.9
LB _{2L2}	52.2	19.9	-	27.2	-	-	0.7
LB _{2L3}	56.2	16.2	-	27.5	-	-	-

Πίνακας 16: % Ατομικές συγκεντρώσεις των κραματικών στοιχείων εκφρασμένες ως προς το σύνολο των μεταλλικών στοιχείων για τα στρώματα διάβρωσης που παράχθηκαν σε κάθε στάδιο του χημικού πρωτοκόλου #1– Υπολογισμοί που βασίστηκαν στα δεδομένα EDS του Πίνακα 14. Αναφέρονται επίσης οι ονομαστικές ατομικές συστάσεις των κραμάτων αναφοράς.

Περιοχή ανάλυσης	Cu	Sn	Pb	Zn
TB - κράμα	95.8	4.1	0.1	
TB ₁	74.2	25.1	0.6	
TB ₂	100	-	-	
ZB -κράμα	84.2	1.8	0.2	13.9
ZB ₁	94.0	2.3	-	3.7
ZB _{2L1}	78.46	4.33	0.36	16.85
ZB _{2L2}	100	-	-	-
LB - κράμα	95.0	2.3	2.7	
LB ₁	40.2	41.6	18.2	
LB _{2L1}	84.5	5.1	10.4	
LB _{2L2}	97.7	-	2.3	
LB _{2L3}	100	-	-	

Ερμηνεία των Χημικών Δράσεων

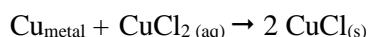
Η χημική προσβολή στο διάλυμα CuCl₂ είναι το αποτέλεσμα ενός σύνθετου μηχανισμού αλληλοτροφοδοτούμενων οξειδοαναγωγικών δράσεων. Η συγκέντρωση του διαλύματος, το pH και οι σχετικές συγκεντρώσεις των χημικών ειδών CuCl₂⁰, CuCl⁺, CuCl₄²⁻ και CuCl³⁻ είναι οι πιο σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν τη σύσταση των τελικών προϊόντων διάβρωσης. Η υπόθεση αυτή βασίζεται αφενός στις φασματοσκοπικές αναλύσεις των χημικά προσβεβλημένων επιφανειών των τριών κραμάτων στην αρχή του κεφαλαίου και επιβεβαιώνεται από πειραματικά δεδομένα άλλων ερευνών [7].

Οι οξειδοαναγωγικές δράσεις λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια κράματος/διαλύματος. Είναι δύσκολο να προβλεφθούν οι οξειδωτικές καταστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων, αλλά εκτιμάται ότι συμμετέχουν χλωριούχες ενώσεις Cu(I), Pb(II) και πιθανά υδροξυχλωρίδια Sn(IV) και Sn(II).

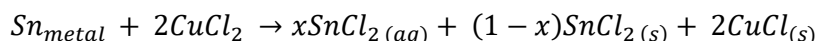
Η υψηλή διαλυτότητα των ενώσεων Zn ευνοεί επίσης τη παρουσία χλωριδίων ZnCl₂ στο διάλυμα.

Η αργές δράσεις εναπόθεσης ευνοούν την ανάπτυξη μεγαλύτερου βαθμού κρυσταλλικότητας, ενώ οι γρήγορες ευνοούν το σχηματισμό άμορφων ή νανοκρυσταλλικών ενώσεων. Το χαμηλό pH του διαλύματος κοντά 3.1 πιθανόν προκαλεί χημική διάλυση κάποιων εκ των ιζημάτων και παρεμποδίζει την κρυστάλωσή τους

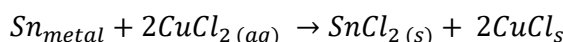
Οι αντιδράσεις που ευνοούνται θερμοδυναμικά ($\Delta G < 0$) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κατά την χημική προσβολή της επιφάνειας εντός του υδατικού διαλύματος CuCl₂ (1^ο στάδιο), σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές τιμές ΔG [24] είναι οι εξής:



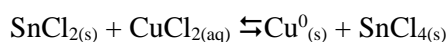
Κατά την αντίδραση μεταλλικού κασσιτέρου με ιόντα του χημικού δ/ματος ευνοείται ο σχηματισμός στην επιφάνεια του μετάλλου ναντοκίτη και χλωριδίων Sn(II). Μέρος των SnCl₂ διαλύεται αμέσως υγρή φάση:



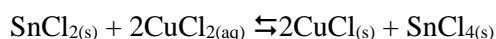
Η επικρατέστερη αντίδραση σύμφωνα και με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και πειραματικά δεδομένα σχετικών ερευνών [7] είναι :



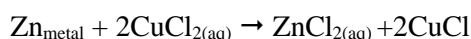
Επίσης θεωρείται πολύ πιθανή μία σειρά αμφίδρομων και αλληλοτροφοδοτούμενων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε περιοχές της διεπιφάνειας κράματος/χημικού διαλύματος, οι οποίες εντείνουν την απόθεση χλωριδίων χαλκού και κασσιτέρου [7] :



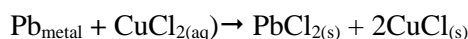
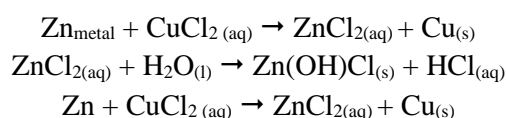
ή



Ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος αντιδρούν επίσης προς σχηματισμό χλωριούχων ενώσεων σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

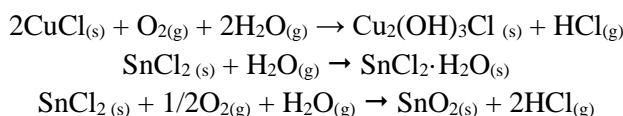


ή

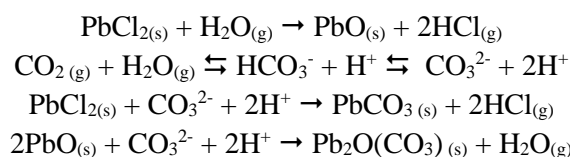


Ειδικά στην περίπτωση των χλωριούχων ενώσεων $ZnCl_2$ λόγω της πολύ υψηλής διαλυτότητάς τους, θεωρείται ότι δεν αποτίθενται στην επιφάνεια του μετάλλου, είτε διαλύονται απευθείας.

Μετά την απομάκρυνση από το χημικό διάλυμα και την έκθεση σε ατμόσφαιρα με υδρατμούς:



Επίσης ως ενδιάμεσο προϊόν χημικού μετασχηματισμού δυσθερών ενώσεων $SnCl_2$ σε οξείδια τετρασθενών οξειδίων SnO_2 , μπορεί να ευνοηθεί ο σχηματισμός οξυ-υδροξυχλωριδίων $Sn(II)$ όπως $Sn_{21}Cl_{16}(OH)_{14}O_6$ (αμπχουρίτης) [7].

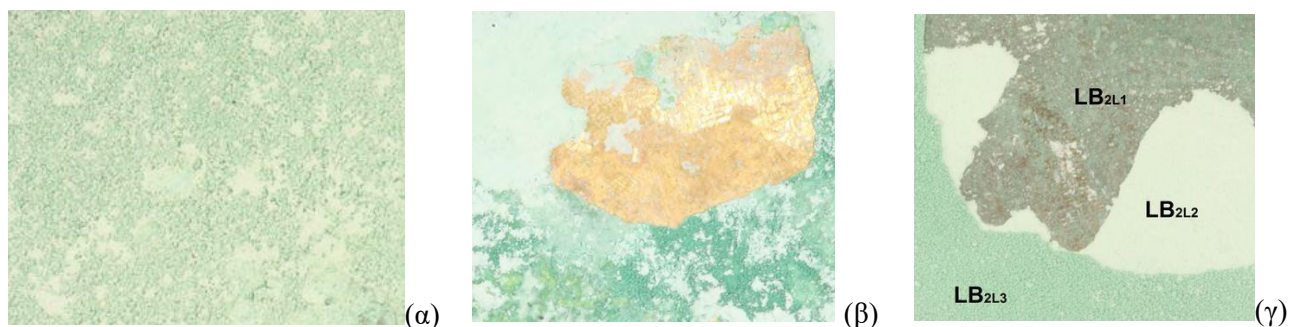


Σύμφωνα με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και βιβλιογραφικά δεδομένα [7], τα τελικά προϊόντα των οξειδοαναγωγικών δράσεων μεταξύ $SnCl_2$ και $CuCl_2$ κατά την χημική προσβολή του μπρούντζου είναι οι ενώσεις $Cu_2(OH)_3Cl$ από την πλευρά του χαλκού και οξείδια SnO_2 από την πλευρά του κασσιτέρου.

❖ Στάδιο 2

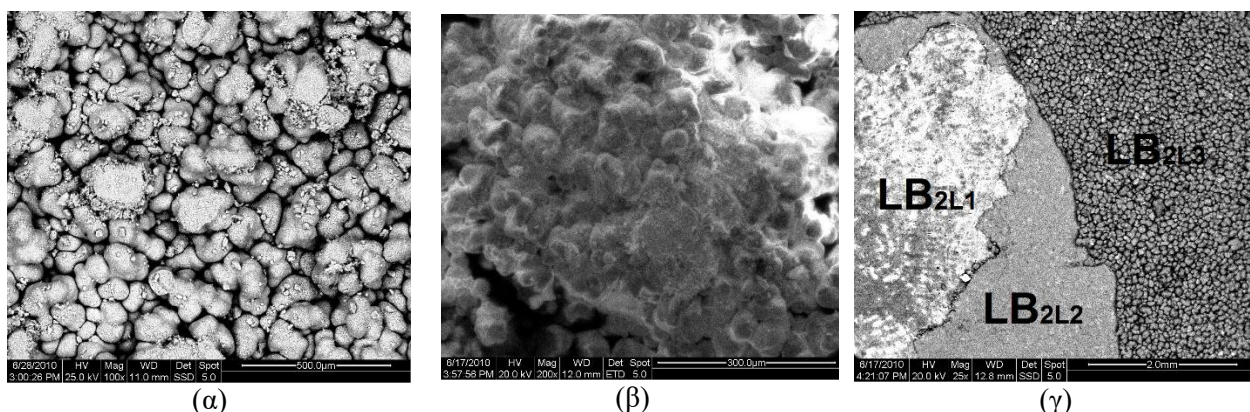
Μετά τις 72 ώρες παραμονής των προδιαβρωμένων δοκιμίων σε συνθήκες 100%RH, παράχθηκαν τρεις πράσινες πάτινες, οι οποίες όπως φαίνεται από την Εικόνα 15. Παρουσιάζει πολύ διαφορετική υφή και Μεταξύ των τριών πατίνων η TB₂ στον μπρούντζο είναι αυτό με το μεγαλύτερο πάχος και αυτή που παρουσιάζει πιο έντονη την υφή χαλαρής πούδρας στην εξωτερική επιφάνεια. Η πάτινα ZB₂ είναι πιο

συμπαγής και με κακή πρόσφυση. Παρ'όλα αυτά, τα δεδομένα EDS (Πίνακας 14) και τα φάσματα XRD δείχνουν ίδια χημική σύσταση, όπου κύριο συστατικό είναι το $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.



Εικόνα 15: Λεπτομέρειες από τις πάτινες που παράχθηκαν μετά το στάδιο 2 του χημικού πρωτοκόλλου #1 : (α) TB_2 , (β) ZB_2 και (γ) τρία επίπεδα διαστρωμάτωσης LB_2 (όπου L1: το εσωτερικό στρώμα στη διεπιφάνεια με το κράμα, L2: το ενδιάμεσο ανοιχτόχρωμο ενδιάμεσο στρώμα και L3: το εξωτερικό στρώμα πούδρας)-Μακρο-φωτογραφική λήψη (με μεγέθυνση).

Στην πάτινα LB_2 , η τοπική αποκόλληση μετά την ξήρανση του εξεταζόμενου δοκιμίου αποκάλυψε τρία στρώματα προϊόντων διαφορετικού χρώματος και υφής (Εικόνα 15 (γ)). Αυτή η διαστρωμάτωση έχει παραχθεί ως αποτέλεσμα της επιλεκτικής διάλυσης Cu (αποχάλκωση), εκκινώντας διαμέσου του στρώματος LB_1 που είχε παραχθεί κατά το στάδιο 1.



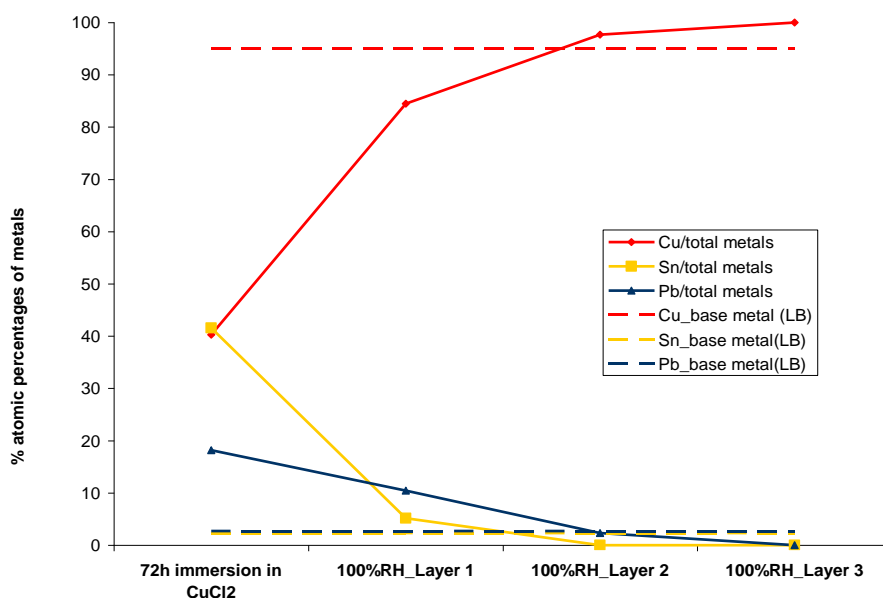
Εικόνα 16: Απεικονίσεις SEM των πατινών (α) TB_2 , (β) ZB_2 και (γ) LB_2 . Στην περίπτωση του τελευταίου διακρίνονται τα επιμέρους στρώματα που απεικονίζονται στην Εικόνα 15(γ).

Στο Γράφημα 23 αποτυπώνεται το προφίλ αποχάλκωσης αμέσως μετά την έκθεση του στρώματος LB_1 σε συνθήκες 100% RH στα διάφορα επίπεδα διαστρωμάτωσης της πάτινας LB_2 .

Στο σκούροπράσινο εσωτερικό στρώμα ($\text{LB}_{2\text{L}1}$), τα ατομικά ποσοστά των κραματικών στοιχείων υποδεικνύουν εμπλουτισμό σε Pb και μία σημαντική αύξηση του ποσοστού Sn συγκριτικά με την ονομαστική σύσταση του κράματος (Πίνακας 16). Η ανάλυση XRD αυτού του στρώματος πιστοποιεί την παρουσία CuCl (ναντοκίτης) και PbCl_2 .

Οι συγκεκριμένες ενώσεις που παράχθηκαν κατά το στάδιο 1 στο διάλυμα, πιθανότατα δεν έχουν αντιδράσει πλήρως προς $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ εξαιτίας της μειωμένης πρόσβασης H_2O και O_2 στη διεπιφάνεια με το μέταλλο. Στο ενδιάμεσο ανοιχτόχρωμο πράσινο στρώμα ($\text{LB}_{2\text{L}2}$) η συγκέντρωση Cu και Cl αυξάνεται σε σχέση με το υποκείμενο στρώμα, δεν ανιχνεύεται Sn και ο Pb παρουσιάζει μικρή μείωση (2.3% έναντι 2.7% στο κράμα).

Οι τιμές των λόγων ατόμων Cl/O και Cl/Cu στο εξωτερικό κοκκώδες στρώμα $\text{LB}_{2\text{L}3}$ προσεγγίζει τις στοιχειομετρικές αναλογίες των ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Σε αυτό το στρώμα δεν ανιχνεύεται Pb ή Sn .

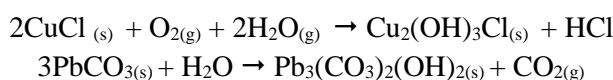


Γράφημα 23: Προφίλ της διαδικασίας αποχάλκωσης και της κατανομής Pb μετά την έκθεση του στρώματος LB₁ σε συνθήκες 100% RH και στα διάφορα επίπεδα της διαστρωμάτωσης της πάτινας LB₂ και της κατανομής του Pb.

Ο χαρακτηρισμός της πάτινας στον μολυβδούχο μπρούντζο ολοκληρώνεται στο Κεφάλαιο 7, μετά από πειράματα καθαρισμού με laser. Τόσο τα διαφορετικά στρώματα της πάτινας όσο και οι καθαρισμένες περιοχές αναλύονται λεπτομερώς με αναλύσεις EDS και επιφανειακές αναλύσεις XPS. Οι αντίστοιχες περιοχές αναλύονται επίσης και με μικροσκοπία Raman.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD των πατίνων που δημιουργήθηκαν μετά το στάδιο 2 δίνονται στο Παράρτημα 6 (**Γραφήματα Π.6.18 & Π.6.19**) και επιβεβαιώνουν τη στοιχειομετρία που προσδιορίστηκε από τα δεδομένα EDS. Τα συστατικά των εξωτερικών στρωμάτων των πατίνων TB₂ και ZB₂ είναι Cu₂(OH)₃Cl (μορφή κλινοατακαμίτη). Στην πάτινα LB₂, οι ενώσεις που ανιχνεύονται στο εσωτερικό στρώμα L1 είναι PbCl₂ (κοτουνίτης), CuCl (ναντοκίτης), Cu₂O (κυπρίτης) και Cu₂(OH)₃Cl σε δύο κρυσταλλικές μορφές (κλινοατακαμίτης και ατακαμίτης) και στο εξωτερικό στρώμα L3 είναι αποκλειστικά κλινοατακαμίτης.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το στάδιο είναι οι ακόλουθες:



Βιβλιογραφία

- [1] E. Horváth, J. Kristóf, H. Nasser, R. L. Frost, A. De Battisti, Á. Rédey (2005), Applied Surface Science, 242, pp.13-20, DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.07.063
- [2] B. X. Huang, P. Tornatore, Y.-S. Li (2000) IR and Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on tin, Electrochimica Acta, 46, pp.671-679
- [3] S. Aouadi, N. Souissi (2016), Early stages of tin bronze corrosion in neutral aqueous chloride media: Electrochemical and FTIR investigations, Materials and Corrosion, DOI: 10.1002/maco.201608856
- [4] L. Robbiola, T.T.M. Tran, P. Dubot, O. Majerus, K. Rahmouni (2008), Characterisation of anodic layers on Cu-10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution, Corrosion Science, 50, pp. 2205-2215.

- [5] R. S. W. Braithwaite, K. Mereiter, W. H. Paar, M. Clark (2004), Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new species, and the definition of paratacamite, *Mineralogical Magazine*, 68(3), pp.527-539.
- [6] W. Martens, R. L. Frost, P. A. Williams (2003), Raman and infrared study of the basic copper chloride minerals – implications for the study of the copper and brass corrosion and “bronze disease”, *N. Jb. Miner. Abh.*, 178(2), pp.197-215, doi:10.1127/0077-7757/2003/0178-0197
- [7] T. Chang, A. Maltseva, P. Volovitch, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf (2020), A mechanistic study of stratified evolution on Sn-bronze in chloride-rich atmospheres, *Corrosion Science*, 166, 108477, DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108477
- [8] R. L. Frost (2003), *Spectrochimica Acta Part A.*; 59, 1195-1204.
- [9] P. Eckold, M. Rolff, R. Niewa, W. Hügel (2015), Synthesis, characterization and in situ Raman detection of $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x$ phases as intermediates in tin corrosion, *Corrosion Science*, 98, pp.399-405, DOI:10.1016/j.corsci.2015.05.052
- [10] R. L. Frost, P.A. Williams, T. Klorogge, W. Martens (2003), Raman spectroscopy of the copper chloride minerals nantokite, eriochalcite and claringbullite -Implication for copper corrosion, *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, 2003(10), pp. 433-445, DOI: 10.1127/0028-3649/2003/2003-0433
- [11] M. Bouchard, D.C. Smith (2003), *Spectrochimica Acta Part A.*; 59, 2247-2266.
- [12] K. Vijayarngamuthu, S. Rath (2014), Nanoparticle size, oxidation state, and sensing response of tin oxide nanopowders using Raman spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, 610, pp.706-712, DOI:10.1016/j.allcom.2014.04.187
- [13] R. T. Presecatan, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli (1992), Drying of SnO_2 hydrogels: effect of the electrolyte, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147 & 148, 340-345.
- [14] V. Briois, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, G. E. S. Brito (1995), EXAFS and XRD analyses of the structural evolutions involved during drying of SnO_2 hydrogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191, 17-28.
- [15] J. B. Sharkey, S. Z. Lewin (1972), Thermochemical properties of the Copper(II) Hydroxychlorides, *Thermochimica Acta*, 3, 189-201
- [16] L. K/ G. Bhatta, U. M. Bhatta, S. Kumar G, K. Venkatesh (2019) *Materials Research Express*, 6, 1250j8, DOI: 10.1088/2053-1591/ab55b6
- [17] E. Horváth, J. Kristóf, H. Nasser, R. L. Frost, A. De Battisti, Á. Rédey (2005), *Applied Surface Science*, 242, pp.13-20, DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.07.063
- [18] S. Kitabayashi, N. Koga (2015), Thermal Decomposition of Tin(II) Oxyhydroxide and Subsequent Oxidation in Air: Kinetic Deconvolution of Overlapping Heterogeneous Processes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, pp. 16188-16199, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04975
- [19] C. Ararat Iburguen, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro, J.E. Rodríguez- Páez (2007), Synthesis of SnO_2 nanoparticles through the controlled precipitation route, *Materials Chemistry and Physics*, 101, 433-440, DOI:10.1016/j.matchemphys.2006.08.003
- [20] N. Saadatkah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G. S. Patience, J. Chaouki (2020), Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis – TGA, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98, pp.34-43, DOI: 10.1002/cjce.23673
- [21] R. S. W. Braithwaite, K. Mereiter, W. H Paar, A. M. Clark, (2004), Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new species, and the definition of paratacamite, *Mineralogical Magazine*, 68(3), DOI: 10.1180/0026461046830204, pp.527-539.
- [22] D. Stoilova, V. Vassileva (2002), Infrared spectroscopic study of solids in the $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (paratacamite) - $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (simonkolleite) series, *Bulgarian Academy of Sciences*, Vol. 55, No.7, pp.51-54
- [23] Nakamoto, K. (1997). *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds*. Part A (5th ed.). Wiley. ISBN 0471 16394 5.. Part B. ISBN 0471 16392 9.
- [24] [16] R. C. Weast (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1988

Ευχαριστίες

Θερμές ευχαριστίες απευθύνονται προς τους:

- Δρ. Σπύρο Δίπλα, Ερευνητή στο Ερευνητικό Κέντρο SINTEF (Οσλο) για τη διεξαγωγή των μετρήσεων XPS και για την επιστημονική καθοδήγηση στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων.
- Δρ. Μπέτυ Τσακανίκα, ΕΔΙΠ, Δρ. Μιχάλη Παρασκευά και την Ομοτ. Καθ. Μαρία Όξενκιουν Πετροπούλου για τη συμβολή τους στη διεξαγωγή των φασματοσκοπικών αναλύσεων FTIR σε όργανο του Τομέα Ι της ΣΧΜ
- Δρ. Πηνελόπη Γύφτου, ΕΔΙΠ και την Καθ. Ευαγγελία Παυλάτου για τη συμβολή τους στη διεξαγωγή των αναλύσεων με μικροσκοπία Raman στο όργανο του Τομέα Ι της ΣΧΜ.
- Δρ. Δημήτρη Κορρέ, ΕΔΙΠ και την Καθ. Πετρούλα Ταραντίλη για τη συμβολή τους στη διεξαγωγή των θερμικών αναλύσεων TGA.

Σχετικές Δημοσιεύσεις

- O. Papadopoulou, J. Novakovic, P. Vassiliou, E. Filippaki, Y. Bassiakos, Chemical corrosion by chlorides on ancient- like bronzes and treatment by Hydrogen Glow Discharge Plasma, Appl. Phys. A, 2013, 113(4), 981-988.
<https://doi.org/10.1007/s00339-013--7726-z>
- O. Papadopoulou, M. Delagrammatikas, J. Novakovic, P. Vassiliou, ‘Corrosion study of Cu-7.5Sn-0.5Pb Bronze by Chlorides’, IMA 2011 - 7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis/ Modern Trends and Applications, Chania, Crete, Greece, 2011
- M. Delagrammatikas, S. Diplas, O. Papadopoulou, J. Novakovic, P. Vassiliou, ‘Artificially induced “Bronze disease” on ancient-like bronzes: An XPS study of the corrosion products’, ECASIA 2011- European Conference on Applications of Surface & Interface Analysis, Cardiff, United Kingdom, 2011

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - Δοκιμές καθαρισμού επιφανειών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu με χλωριούχες πάτινες – Διερεύνηση δυνατοτήτων και περιορισμών εφαρμογής τεχνικών πλάσματος και laser

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - Δοκιμές καθαρισμού επιφανειών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων Cu με χλωριούχες πάτινες – Διερεύνηση δυνατοτήτων και περιορισμών εφαρμογής τεχνικών πλάσματος και laser.....	471
7.1 Εισαγωγή.....	472
7.2 Επιστημονικό Υπόβαθρο (State of the art).....	472
7.2.1 Βασικές Αρχές & Ηθική της Συντήρησης.....	472
7.2.2 Συμβατικές Μέθοδοι Επεμβατικού Καθαρισμού Αρχαίων και Ιστορικών Κραμάτων Χαλκού.....	474
7.2.3 Πλάσμα.....	474
□ Δομή και ιδιότητες πλάσματος.....	475
□ Πλάσμα εκκένωσης αίγλης ραδιοσυχνότητας.....	476
7.2.4 Εφαρμογή πλάσματος εκκένωσης αίγλης στη συντήρηση μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς - Τύποι Διατάξεων και Πειραματικές Παράμετροι.....	477
7.2.5 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας laser με επικαθίσεις σε μεταλλικές επιφάνειες.....	479
7.2.6 Εφαρμογή ακτινοβολίας laser στη συντήρηση μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς -.....	480
7.3 Πειραματική Διαδικασία.....	482
7.3.1 Δοκιμές καθαρισμού με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (hydrogen glow discharge plasma) σε προδιαβρωμένα δοκίμια.....	482
□ Μεθοδολογία και Συνθήκες Δοκιμών Καθαρισμού.....	482
□ Χαρακτηρισμός επιφανειών μετά τον καθαρισμό - Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας και φυσικοχημικών μεταβολών στα στρώματα διάβρωσης.....	483
7.3.2 Δοκιμές καθαρισμού με λέιζερ (laser ablation) σε προδιαβρωμένα δοκίμια αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων.....	483
□ Μεθοδολογία και Συνθήκες Δοκιμών Καθαρισμού.....	483
□ Χαρακτηρισμός επιφανειών μετά τον καθαρισμό - Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας και φυσικοχημικών αλλοιώσεων στα μεταλλικά υποστρώματα.....	486
7.4 Αποτελέσματα & Συζήτηση.....	486
7.4.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου – Εφαρμογή σε κράματα αναφοράς προδιαβρωμένα με το πρωτόκολο #1.....	486
7.4.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με πλάσμα χαμηλών θερμοκρασιών (ατμόσφαιρα υδρογόνου και ατμοσφαιρικού αέρα) – Εφαρμογή σε κράματα αναφοράς προδιαβρωμένα με το πρωτόκολο #1.....	489
7.4.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG – 1 ^η Σειρά Δοκιμών.....	489
□ Δοκίμιο ZB72_72.....	489
□ Δοκίμιο LB72_72.....	494
Χαρακτηρισμός προϊόντων διάβρωσης και καθαρισμένων μεταλλικών επιφανειών- Bulk Χημικές Αναλύσεις με SEM/EDS.....	495
Χαρακτηρισμός προϊόντων διάβρωσης και καθαρισμένων μεταλλικών επιφανειών - Επιφανειακές Χημικές Αναλύσεις με XPS.....	498
7.4.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG – 2 ^η και 3 ^η Σειρά Δοκιμών.....	501
□ Δοκίμιο ZB2_NTUA7.....	501
□ Δοκίμιο ZB4_PIR7.....	503
7.5 Συμπεράσματα.....	505
Βιβλιογραφία.....	507

Ευχαριστίες.....	507
Σχετικές Δημοσιεύσεις	510

7.1 Εισαγωγή

Η χημική σύσταση και η μικροδομή των αρχαίων μπρούντζων επηρεάζει αποφασιστικά -εκτός από τη σύνθεση και τη μορφή των προϊόντων διάβρωσης και τους μηχανισμούς αποκραμάτωσης, όπως καταδείχτηκε στα προηγούμενα κεφάλαια- τα είδη των ενδεδειγμένων μεθόδων καθαρισμού ή συντήρησης, καθώς και τις συνθήκες των επεμβάσεων αυτών. Η καταλληλότητα μίας τεχνικής καθαρισμού πρέπει να αξιολογείται λαμβάνοντας υπόψη αφενός τη φύση της πάτινας και την γενικότερη κατάσταση διατήρησης ενός μπρούντζινου αντικειμένου και αφετέρου τυχόν ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην αυθεντική μικροδομή του εναπομείναντος μεταλλικού υποστρώματος και στα προϊόντα διάβρωσης που είναι επιθυμητό να διατηρηθούν, σε περιπτώσεις που αντιστοιχούν στο αρχικό όριο της επιφάνειας.

Η παρούσα πειραματική ενότητα παρουσιάζει τα αποτελέσματα εργαστηριακών διαδικασιών καθαρισμού. Συγκεκριμένα, δοκίμια των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς - προδιαβρωμένων με πρωτόκολλα τεχνητών χλωριούχων πατίνων - υποβλήθηκαν σε πιλοτικές δοκιμές με πλάσμα υδρογόνου και παλμικό λέιζερ. Τα αποτελέσματα αξιολογούνται αισθητικά και φυσικοχημικά και σχολιάζονται τα όρια και τα μειονεκτήματα των ήδη υπαρχόντων διατάξεων. Επίσης τίθενται επί τάπητος ζητήματα που άπτονται των κριτηρίων αξιολόγησης των εργασιών συντήρησης στη μικροκλίμακα.

7.2 Επιστημονικό Υπόβαθρο (State of the art)

7.2.1 Βασικές Αρχές & Ηθική της Συντήρησης

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει δημοσιευτεί μεγάλος αριθμός διεθνών συμβάσεων και οδηγιών αναφορικά τη συντήρηση (conservation) και την αποκατάσταση (restoration) μνημείων και αρχαιολογικών χώρων, οι οποίες βασίζονται και αποτελούν επέκταση ή και εξειδίκευση των αρχών που αποτυπώθηκαν στη Χάρτα της Βενετίας το 1962 [1]. Διεθνείς οργανισμοί, όπως η ICOMOS και η UNESCO, από τη δεκαετία του 1950 έως τις μέρες μας έχουν οριοθετήσει το νομικό και επιστημονικό πλαίσιο και τις κατευθύνσεις των δημόσιων πολιτικών των κρατικών υπηρεσιών και των διαχειριστικών αρχών για τη συντήρηση μνημείων και αρχαιοτήτων με πλήθος δημοσιεύσεων υπό τη μορφή Διακηρύξεων, Οδηγιών και εκπαιδευτικού - επιμορφωτικού υλικού για εξειδικευμένο προσωπικό των μουσείων και λοιπών πολιτιστικών φορέων, καθώς και για το ευρύ κοινό. Για μία σειρά υλικών, τύπων αρχαιολογικών χώρων ή κατηγορίες μνημείων, έχουν συσταθεί διεθνείς επιτροπές εργασίας που ασχολούνται ειδικά με τη συντήρησή τους. Ταυτόχρονα, με τη συμμετοχή και τη συνεργασία των κρατών-μελών (μέσω των υπουργείων πολιτισμού) καθορίζονται οι νέες πολιτικές στο πεδίο του πολιτισμού και υλοποιούνται προγράμματα σε πολλές περιοχές του κόσμου (Ευρώπη και Β. Αμερική, Αφρική, Αραβικές Χώρες) [2]. Νεότερες προσεγγίσεις και επιστημονικός διάλογος έχουν δημοσιευτεί και σε ζητήματα ηθικής της συντήρησης [3]

Στο πλαίσιο της Επιτροπής Συντήρησης του Διεθνούς Συμβουλίου Μουσείων (ICOM-CC έχει συσταθεί διεθνής επιτροπή εργασίας που ασχολείται ειδικά με τη συντήρηση των μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς (Metals Working Group)[4], η οποία προωθεί τα νεότερα επιστημονικά δεδομένα και τις σύγχρονες πρακτικές μέσω συνεδρίων και δημοσιεύσεων, τη διασύνδεση συντηρητών και άλλων ειδικών και επιστημόνων που ασχολούνται με το αντικείμενο και παράγει εκπαιδευτικό υλικό. Αντίστοιχα, σε ευρωπαϊκό επίπεδο και στο πλαίσιο εργασιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης Διάβρωσης (EFC), η στενή συνεργασία συντηρητών και

επιστημόνων διάβρωσης προωθείται και συντονίζεται μέσα από πρωτοβουλίες και ερευνητικές δραστηριότητες ειδικής ομάδας εργασίας (Working Party 21). Ο Watkinson [5] αναλύει και παρουσιάζει τις διαφορετικές εμπειρικές προσεγγίσεις που αντιπροσώπευαν έως πρόσφατα οι στόχοι των πρακτικών συντήρησης για προληπτική συντήρηση (preventive conservation) είτε για επεμβατική συντήρηση (interventive conservation) και σταθεροποίηση (stabilization). Ο μεν πρώτος συνδέεται με τον έλεγχο των συνθηκών στο περιβάλλον έκθεσης των μεταλλικών αντικειμένων, ενώ οι τεχνικές επεμβατικού καθαρισμού και σταθεροποίησης αφορούν στη μηχανική, χημική, ηλεκτροχημική και έως πρόσφατα δεν συνοδεύονταν από σοβαρή επιστημονική τεκμηρίωση και ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Η ουσιαστική ένταξη της επιστήμης της διάβρωσης στο αντικείμενο της συντήρησης των μετάλλων, αντ' αυτών εισάγει στις σύγχρονες μεθοδολογίες συντήρησης τη ρεαλιστική επιδίωξη για έλεγχο της διάβρωσης των μεταλλικών αντικειμένων (corrosion control) [5].

Ο Degriigny [6], μεταξύ άλλων έχει συνοψίσει τα πεπραγμένα των τελευταίων ετών ερευνητικών ομάδων που ασχολούνται με τη μελέτη των φαινομένων διάβρωσης στα αρχαία και ιστορικά μέταλλα και εκείνων που αναπτύσσουν και αξιολογούν καινοτόμες μεθόδους συντήρησης σε ευρωπαϊκό επίπεδο.

Ωστόσο, η εξειδίκευση των γενικών κριτηρίων αξιολόγησης των εργασιών συντήρησης σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης και θεμάτων ηθικής, κριτηρίων που έχουν θεμελιωθεί στο αξεπέραστο και διαχρονικής αξίας κείμενο του C. Brandi [7] που εισήγαγε την συντήρηση και αποκατάσταση μνημείων στη νεωτερική εποχή, δεν έχει ακολουθήσει τη ραγδαία τεχνολογική ανάπτυξη που έχει συντελεστεί στο πεδίο των ενόργανων μεθόδων ανάλυσης και των σύγχρονων μεθόδων καθαρισμού. Μια κριτική που μπορεί να γίνει, με βάση τη σημερινή οπτική στο καθοριστικής σημασίας έργο του -νομικού και ιστορικού τέχνης- Cesare Brandi, είναι ότι αντιμετώπισε τα έργα τέχνης ως «εικόνα» κι όχι ως φυσικά αντικείμενα και υλικά που μεταφέρουν πολύ περισσότερες ιστορικές πληροφορίες από την εικόνα και την αισθητική τους αξία. Βέβαια η θέση αυτή αφορούσε τα έργα τέχνης στα οποία η αισθητική είναι η κύρια αξία που πρέπει να διατηρηθεί κατά τη συντήρηση. Στο ίδιο του το έργο, όσον αφορά τα μνημεία και τα μνημειακά σύνολα κεντρικό σημασία είχε η διατήρηση της αυθεντικότητας και την ιστορικότητας. Η Χάρτα της Βενετίας και οι επεκτάσεις της, αποτέλεσαν την επόμενη μεγάλη τομή στο πεδίο της συντήρησης. Στα κείμενα αυτά τίθενται ζητήματα που αφορούν τα υλικά των μνημείων, αρχιτεκτονικού διακόσμου και των τεχνουργημάτων.

Παρόλα αυτά δεν έχουν αναπτυχθεί καθολικά και εξειδικευμένα κριτήρια που να αφορούν τη διατήρηση χαρακτηριστικών και ποιοτήτων για την υλική υπόσταση των αντικειμένων που φέρουν σημαντικές αρχαιομετρικές πληροφορίες. Ενώ το αίτημα για πλήρη τεκμηρίωση (ο όρος πλήρης βέβαια αφορά τις τεχνολογικές δυνατότητες κάθε εποχής) έχει τεθεί συγκεκριμένα, δεν έχουν τεθεί όρια για τις αλλοιώσεις που επιτρέπεται να επιφέρει ο συντηρητής, κυρίως όσον αφορά τη μικροδομή των υλικών σε επίπεδο που -πρωτογενώς τουλάχιστον- δεν επηρεάζει την άμεσα ή με απλά μέσα οπτικής μικροσκοπίας αντιληπτή εικόνα του αντικειμένου.

Οι οδηγίες που είχε διατυπώσει εδώ και αρκετές δεκαετίες ο Θ. Σκουλικίδης [8], σε ότι αφορά την συντήρηση και αποκατάσταση των μνημείων και των τεχνουργημάτων αποτελούν ένα μεθοδολογικό οδηγό που μπορεί να οδηγήσει σε αποδεκτά αποτελέσματα. Σύμφωνα με αυτές για κάθε έργο συντήρησης των δομικών υλικών και των επιφανειών ενός μνημείου απαιτείται μία διεπιστημονική προσέγγιση από ομάδα Συντηρητών, Πολιτικών Μηχανικών, Χημικών Μηχανικών και πιθανόν Μεταλλογνωστών, με τη συνεργασία ειδικευμένων Αρχιτεκτόνων και Αρχαιολόγων για θέματα αισθητικής και ιστορικής συνέπειας. Η ομάδα των ειδικών αυτών, πριν σχεδιάσει και υλοποιήσει επεμβάσεις για τη δομική συντήρηση και τη συντήρηση των επιφανειών είναι αναγκαίο να ορίσει εκ του μηδενός την κατάλληλη μεθοδολογία η οποία περιλαμβάνει:

- (i) τη γνώση του ιστορικού του μνημείου (αυθεντικά υλικά, χρονολογία και τεχνολογία κατασκευής, παλαιότερες επεμβάσεις και αναστηλώσεις).
- (ii) την συστηματική φωτογράφιση και αποτύπωση της παρούσας κατάστασης του μνημείου, την ενδεδειγμένη χαρτογράφηση (από αρχιτεκτονική, πετρογραφική, φυσικοχημική και βιολογική σκοπιά), τη μελέτη μίας σειράς περιβαλλοντικών παραμέτρων που σχετίζονται με το μακροκλίμα (θερμοκρασία, χρόνος διαβροχής, ατμοσφαιρικοί ρυπαντές) και το μικροκλίμα στην τοποθεσία κα εντός του μνημείου όπως επίσης και των ιδιοτήτων/ κατάστασης φθοράς των υλικών (προέλευση πετρωμάτων, ανάλυση κονιαμάτων, μεταλλογραφική μελέτη μεταλλικών στοιχείων).

(iii) τις απαιτούμενες πιλοτικές εφαρμογές εργαστηριακής, προημιβιομηχανικής κλίμακας και πιθανόν ημιβιομηχανικής κλίμακας, μεθόδων και υλικών καθαρισμού, στερέωσης, και προστασίας με νέα υλικά για να εξασφαλιστεί η συμβατότητα με τα αυθεντικά υλικά, ο μη καταστρεπτικός χαρακτήρας και η φυσικοχημική και μηχανική σταθερότητα.

7.2.2 Συμβατικές Μέθοδοι Επεμβατικού Καθαρισμού Αρχαίων και Ιστορικών Κραμάτων Χαλκού

Οι παραδοσιακές μέθοδοι μηχανικού καθαρισμού με μικρο-εργαλεία χειρός με τη βοήθεια μεγεθυντικού φακού ή στερεομικροσκοπίου (μεγεθύνσεις x10 έως x40) εξακολουθεί να αποτελεί μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τον καθαρισμό των επιφανειών των διαβρωμένων αρχαιολογικών μετάλλων. Ο Scott [9] αναφέρει αρκετές εξειδικευμένες μεθόδους ψηγματοβολής που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό γλυπτών ή αντικειμένων μεγάλου μεγέθους. Μία καθολική σύσταση κατά το μηχανικό καθαρισμό είναι διατηρείται μία περιοχή της αυθεντικής πάτινας ή κρούστας ως μάρτυρας.

Οι συμβατικές μέθοδοι χημικού καθαρισμού για τον χαλκό, τον μπρούντζο και τον ορείχαλκο περιλαμβάνουν ένα πλήθος χημικών καθαριστικών διαλυμάτων. Για πάνω από πενήντα χρόνια, τα πιο διαδεδομένα χημικά αντιδραστήρια ήταν η αλκαλική γλυκερόλη, το αλκαλικό άλας Rochelle, το διάλυμα Calgon, το κιτρικό και μυρμηκικό οξύ, το υδροξείδιο του αμμωνίου, το τρικιτρικό αμμώνιο, το EDTA, καθώς και αραιά διαλύματα NaOH και H₂SO₄ [9].

Τα μειονεκτήματα των συμβατικών μεθόδων καθαρισμού είναι πολλά, αν στην επιλογή της κατάλληλης μεθόδου συνυπολογιστούν παράμετροι όπως το κόστος και οι αποδεκτές αισθητικές και φυσικοχημικές μεταβολές στις πατίνες [10]. Οι περισσότερες από τις προαναφερθείσες μεθόδους χημικού καθαρισμού κρίνονται ανεπαρκείς για τον καθαρισμό ενάλιων χαλκών και μπρούντζινων αντικειμένων [11]. Επιπλέον, οι συνήθειες πρακτικές χημικού καθαρισμού έχουν και άλλα μειονεκτήματα που τις καθιστούν ακατάλληλες για τέτοιου είδους εφαρμογές: Εκτός από μειωμένη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των χλωριόντων, δεν προσφέρουν καμία εκλεκτικότητα, καθώς περιλαμβάνουν την εμβάπτιση ολόκληρου του αντικειμένου σε ένα υγρό μέσο.

Στην περίπτωση των ενάλιων ευρημάτων, τα επιχειρήματα υπέρ της αισθητικής διατήρησης της επιφάνειας και της χρήσης μεθόδων που δεν απογυμνώνουν το μέταλλο πρέπει να σταθμίζονται με πρακτικές παραμέτρους, ώστε να μη διακινδυνεύεται η ακεραιότητά τους από το φαινόμενο της «ασθένειας του μπρούντζου» [10].

Καθαριστικά διαλύματα όπως το διάλυμα NaOH-Na₂S₂O₄ (alkaline dithionite) -περισσότερο διαδεδομένο ως καθαριστικό λουτρό για αμαυρωμένα αντικείμενα από άργυρο-, έχει αποδειχτεί πολύ αποτελεσματικό για την απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού χλωριόντων σε πολύ συντομότερο χρονικό διάστημα συγκριτικά με άλλα διαλύματα. Η δράση του διαλύματος βασίζεται στην αναγωγή των χλωριούχων και άλλων ενώσεων του χαλκού σε μεταλλικό Cu [10, 11, 12]. Ωστόσο, η διάλυση της πάτινας και η απογύμνωση των χαλκών αντικειμένων δεν μπορεί να αποφευχθεί. Αραιά υδατικά διαλύματα NaOH και NaHCO₃·Na₂CO₃ (sodium sesquicarbonate) χρησιμοποιούνται συχνά στην πρακτική της συντήρησης για τη σταθεροποίηση μπρούντζινων επιφανειών που υφίστανται ενεργή διάβρωση, καθώς μπορούν υποβοηθήσουν το μετασχηματισμό CuCl προς Cu₂O [9].

Κατά καιρούς έχουν δοκιμαστεί τεχνικές ηλεκτρολυτικός καθαρισμού για την αναγωγή των επιφανειακών στρωμάτων διάβρωσης. Οι πρώτες εφαρμογές αυτού του είδους οδήγησαν σε ανεξέλεγκτη απογύμνωση [9, 11]. Νεότερες ηλεκτροχημικές μέθοδοι μπορούν να εξασφαλίσουν πιο ήπιο καθαρισμό και

7.2.3 Πλάσμα

Ως πλάσμα ορίζεται ένα σύστημα ιοντοποιημένων μορίων ή/και ατόμων, ηλεκτρονίων -που είτε έχουν συγκρουστεί ανελαστικά με αυτά είτε έχουν αποσπαστεί- και ηλεκτρικά ουδέτερων μορίων ή/και ατόμων (σε διεγερμένη ή θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση). Η ορολογία αποδίδεται στον Langmuir, ο H

δημιουργία του πλάσματος συγκαταλέγεται στις χημικές δράσεις. Ωστόσο, το πλάσμα σε ισορροπία μετά την παραγωγή του θεωρείται φυσικό σύστημα [13, 14].

❖ Δομή και ιδιότητες πλάσματος

Κυρίως πλάσμα, ηλεκτρικά ουδέτερο με συλλογική συμπεριφορά (bulk plasma) και περίβλημα (sheath) [15, 16]

Το πλάσμα -κατ' αναλογία- λειτουργεί ως ένα ηλεκτρικό κύκλωμα που αποτελείται από τον κύριο όγκο του πλάσματος και το περίβλημα. Το πλάσμα, μακροσκοπικά είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, δηλαδή περιέχει ίσο αριθμό θετικά και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων στον κύριο όγκο του (πλην των ορίων της αέριας φάσης με επιφάνειες, τοιχώματα αντιδραστήρα κ.ά.)

Κατά την επαφή του πλάσματος με μία μεταλλική επιφάνεια, η θερμική ταχύτητα των ηλεκτρονίων είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή των ιόντων. Υπό την επίδραση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου μέσα στον αντιδραστήρα παραγωγής πλάσματος, οι ροές των ηλεκτρονίων και των ιόντων εξισώνονται, με την τελικό μέγεθος της ροής να εξαρτάται από την συνισταμένη των πιέσεων που ασκούνται από τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα. Μέσω θεωρητικών υπολογισμών, προκύπτει ότι καταγράφεται μεγαλύτερη αριθμητική συγκέντρωση ιόντων συγκριτικά με αυτή των ηλεκτρονίων σε επαφή με την στερεή επιφάνεια. Επίσης, η ταχύτητα των ιόντων μειώνεται συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια [16].

Φυσικοχημικές δράσεις σε ατμόσφαιρα πλάσματος

Το πλάσμα βρίσκεται σε ισορροπία όταν οι χημικές μεταβολές που συντελούνται σε αυτό δεν μεταβάλλουν τις φυσικές του ιδιότητες συναρτήσει του χρόνου (δηλαδή δεν μεταβάλλεται το είδος και οι αναλογίες των συστατικών του).

Γενικά, τα συστήματα πλάσματος αντιμετωπίζονται ανέκαθεν -θερμοδυναμικά και κινητικά- όπως και όλα τα υπόλοιπα χημικά συστήματα. Ως γενικό θερμοδυναμικό υπόβαθρο προσδιορισμού χαρακτηριστικών παραμέτρων ενός αντιδραστήρα πλάσματος, χρησιμοποιούνται εξισώσεις ροής ρευστών (εξίσωση Poisson) και εφαρμόζοντας τη θεωρία Debye-Hückel των ισχυρών ηλεκτρολυτών, ο οποίος για την περίπτωση μονοσθενών κατιόντων παίρνει τη μορφή:

$$\lambda_D = \left(\frac{k \cdot T_e}{n_e \cdot e^2} \right)^{1/2}$$

όπου λ_D : το μήκος Debye που αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ ηλεκτρονίων και γειτονικών θετικών ιόντων - στατιστικό μέγεθος (cm)

T_e : η θερμοκρασία (μέση ενέργεια) ηλεκτρονίων (°K)

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/°K}$ - η σταθερά Boltzmann

n_e : η πυκνότητα των ηλεκτρονίων

e : το φορτίο του ηλεκτρονίου

Το κριτήριο για να πληρείται η συνθήκη της συλλογικής συμπεριφοράς του πλάσματος είναι το μήκος Debye να είναι πολύ μικρότερο από την χαρακτηριστική διάσταση του αντιδραστήρα παραγωγής πλάσματος.

Η κινητική των δράσεων και ο υπολογισμός παραμέτρων -όπως οι σταθερές k των αντιδράσεων ιονισμού ή ο υπολογισμός των θερμοκρασιών των ενεργών σωματιδίων του πλάσματος είναι εφικτός μέσω συναρτήσεων ενεργειακής κατανομής. Οι κατανομές Maxwell-Boltzmann και Druyvenateyn, καθώς και εξισώσεις που προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Boltzmann είναι οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες σε φυσικοχημικά συστήματα πλάσματος αερίων

❖ Πλάσμα εκκένωσης αίγλης ραδιοσυχνότητας

Η εκκένωση αίγλης (*glow discharge*) είναι μία φωτεινή ηλεκτρική εκκένωση χωρίς σπινθήρα που παράγεται από έναν επιμήκη ηλεκτρικό αγωγό μέσα σε περιβάλλον αερίου, σε συνθήκες χαμηλής πίεσης [14].

Το πλάσμα εκκένωσης αίγλης δημιουργείται όταν το δυναμικό που επιβάλλεται σε ένα αέριο χαμηλής πίεσης ξεπερνά το δυναμικό κατωφλίου και προκαλεί τον ιονισμό του αερίου.

Η συγκεκριμένη κατηγορία πλάσματος παράγεται σε χαμηλές πιέσεις αερίου και χαρακτηρίζεται από μικρό κλάσμα ιονισμού (10^{-6} - 10^{-4}) [15].

Σύμφωνα με τον Graves (1989) [15], οι εκκενώσεις αίγλης ραδιοσυχνότητας (RF) παράγονται σε συχνότητες 50kHz -50MHz, σε σχετικά χαμηλές πιέσεις (που δεν ξεπερνούν τα 10 Torr, δηλαδή τα 1.33 kPa) χαρακτηρίζονται από τιμές πυκνότητας ηλεκτρονίων (n_e) και ιόντων (n_i) μεταξύ 10^8 και $10^{12}/\text{cm}^{-3}$, με τυπικές μέσες ενέργειες των ηλεκτρονίων (T_e) που κυμαίνονται από 1eV-10 eV και ιόντων/ουδέτερων μορίων από 0.025 eV- 0.05 eV. Μέσω κατάλληλων υπολογισμών (κατανομή τύπου Boltzmann) του Chapman [17], προκύπτει ότι σε αυτές τις ενεργειακές καταστάσεις τα ηλεκτρόνια είναι θερμά, με θερμοκρασίες τους να φτάνουν τους 116000 K. Αντιθέτως, τα ιόντα και τα ουδέτερα μόρια -που αποτελούν και την πλειονότητα των δραστικών σωματιδίων- είναι ψυχρά. Τα ιόντα αποκτούν ελαφρώς υψηλότερη κινητική ενέργεια και επομένως έχουν λίγο υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή των ουδέτερων σωματιδίων. Οι χημικές δράσεις μίας εκκένωσης είναι περίπλοκες, καθώς παράγεται πλήθος δραστικών σωματιδίων που αλληλεπιδρούν ταυτόχρονα. Οι εκκενώσεις αίγλης χαμηλών πιέσεων αντιπροσωπεύουν συστήματα εκτός ισορροπίας, εντός των οποίων είναι εφικτές χημικές αντιδράσεις υψηλών θερμοκρασιών σε χαμηλές θερμοκρασίες [15].

Τα ηλεκτρόνια, τα ιόντα και οι ρίζες συμμετέχουν σε άμεσες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση, όπως εξηγήθηκε παραπάνω. Επιπλέον, ευνοείται η διάχυση και προσρόφηση των διεγερμένων, ηλεκτρικά ουδέτερων μορίων ή ατόμων στις εκτιθέμενες στερεές επιφάνειες, με αποτέλεσμα μία σειρά αντιδράσεων στις επιφάνειες. Τα πτητικά προϊόντα αυτών των χημικών δράσεων, εκροφόνται και απελευθερώνονται στην αέρια φάση. Η απομάκρυνση υλικού από τις επιφάνειες μέσω αυτής της διαδικασίας αποτελεί ένα είδος χημικής προσβολής (plasma chemical etching). Τα μη πτητικά προϊόντα εναποτίθενται στην επιφάνεια με τη μορφή επιστρωμάτων (plasma coating deposition) [15]. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι, ανάλογα με είδος του αερίου του αντιδραστήρα πλάσματος, των συνθηκών λειτουργίας του αντιδραστήρα και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της στερεής επιφάνειας που υφίσταται επεξεργασία προκύπτουν διαφορετικής φύσης αλληλεπιδράσεις αέριας/στερεής κατάστασης προσφέροντας ένα εύρος πρακτικών εφαρμογών. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι ο βομβαρδισμός μίας επιφάνειας με ουδέτερα άτομα αερίου έχει ως κύριο αποτέλεσμα τη χημική ρόφηση και αποβολή πτητικών παραπροϊόντων, ενώ ο βομβαρδισμός με ιόντα οδηγεί σε φυσική απομάκρυνση-εκτίναξη υλικού από την επιφάνεια (sputtering).

Πλάσμα εκκένωσης αίγλης H_2

Στα ενεργά σωματίδια που παράγονται σε εκκενώσεις αίγλης H_2 -στο εύρος συνθηκών που περιγράφηκε παραπάνω- περιλαμβάνονται ηλεκτρόνια (e^-), ρίζες (H_2^* , H^*), άτομα H, μόρια H_2 και ιόντα (H^+ , H^{2+} , H^{3+} , H^-) [14]. Οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις μίας τέτοιας εκκένωσης -μοριακές, ατομικές και ιοντικές- παρατίθενται στον Πίνακα 1. Είναι φανερό πώς τα άτομα H που παράγονται από τις μοριακές και ιοντικές αντιδράσεις διάσπασης μπορούν με τη σειρά τους να αλληλεπιδράσουν με τα ηλεκτρόνια της εκκένωσης ή άλλα ιόντα (βλ. ατομικές αντιδράσεις / Πίνακας 1) [14, 16]. Από βιβλιογραφική επισκόπηση της Κοτζαμανίδη σε πειραματικά δεδομένα της δεκαετίας του 1980 προκύπτει ότι οι κυρίαρχες αντιδράσεις - που ευνοούνται ενεργειακά στις συνθήκες συνθήκες μίας RF εκκένωσης- είναι αυτές της μοριακής και

ιοντικής διάσπασης και διασπαστικής διέγερσης. Σε πολύ μικρότερο βαθμό παρατηρείται ιονισμός και διασπαστικός ιονισμός, ενώ η συνεισφορά των αντιδράσεων επανασύνδεσης θεωρείται αμελητέα [14].

Πίνακας 1: Κύριες αλληλεπιδράσεις μορίων, ατόμων και ιόντων υδρογόνου ως αποτέλεσμα ανελαστικών συγκρούσεων με ηλεκτρόνια σε ατμόσφαιρα πλάσματος μοριακού H₂ [16].

Μοριακές Αντιδράσεις	
$H_2 + e^- \rightarrow H + H + e^-$	Διάσπαση (dissociation)
$H_2 + e^- \rightarrow H + H^+ + 2e^-$	Διασπαστικός Ιονισμός (dissociative ionization)
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^+ + 2e^-$	Μοριακός Ιονισμός (molecular ionization)
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^* + e^-$	Διέγερση
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^* + e^- \rightarrow H + H^* + e^-$	Διασπαστική Διέγερση
$H_2 + e^- \rightarrow H^- + H$	Διασπαστική Προσκόλληση
Ατομικές Αντιδράσεις	
$H + e^- \rightarrow H^* + e^-$	Διέγερση (excitation)
$H + e^- \rightarrow H^+ + 2e^-$	Ιονισμός
$H + H^+ \rightarrow H^+ + H$	Μεταφορά Φορτίου
Ιοντικές Αντιδράσεις	
$H_2^+ + e^- \rightarrow H^+ + H + e^-$	Διάσπαση (dissociation)
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^* + e^- \rightarrow H^+ + H^* + e^-$	Διασπαστική Διέγερση (dissociative excitation)
$H_2^+ + e^- \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$	Διασπαστικός Ιονισμός (dissociative ionization)
$H_2^+ + e^- \rightarrow H + H$	Διασπαστική Επανασύνδεση (dissociative recombination)
Αντιδράσεις Αποδιέγερσης Ριζών	
$H_2^* \rightarrow H_2 + h\nu$	Αποδιέγερση μοριακής ρίζας (molecular radical relaxation)
$H^* \rightarrow H + h\nu$	Αποδιέγερση ατομικής ρίζας (atomic radical relaxation)

7.2.4 Εφαρμογή πλάσματος εκκένωσης αίγλης στη συντήρηση μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς - Τύποι Διατάξεων και Πειραματικές Παράμετροι

Τύποι πλάσματος & τυπικές παράμετροι δοκιμών καθαρισμού

Οι τύποι πλάσματος που έχουν εφαρμογή στον καθαρισμό διαβρωμένων μεταλλικών επιφανειών -μέσω του βομβαρδισμού με δραστικά σωματίδια που παράγονται στη αέρια φάση - είναι η εκκένωση αίγλης, η παλμική εκκένωση και η εκκένωση μέσω διέγερσης με την συχνότητα ηλεκτρονίων κυκλότρον (electron cyclotron frequency). Η παραγωγή εκκένωσης αίγλης έχει πιο απλή εφαρμογή και πολύ καλή αποτελεσματικότητα [16].

Στο παρελθόν έχουν γίνει δοκιμές με εκκενώσεις αίγλης συνεχούς ρεύματος (DC glow discharges) [18], αλλά οι εκκενώσεις αίγλης ραδιοσυχνότητας (RF glow discharges) είναι οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες

καθώς επιτυγχάνονται ηπιότερες και περισσότερο ελεγχόμενες συνθήκες. Συγκεκριμένα, εξασφαλίζουν επαρκή επίπεδα ιονισμού των μορίων ή/και ατόμων του αερίου τροφοδοσίας σε σχετικά χαμηλές πιέσεις [16].

Σε εφαρμογές καθαρισμού οξειδωμένων μεταλλικών επιφανειών με πλάσμα εκκένωσης αίγλης, οι βασικές μικροσκοπικές παράμετροι του πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου που επηρεάζουν τη ροή των δραστικών μορίων ή ατόμων προς την επιφάνεια -και κατά συνέπεια την αποτελεσματικότητα των αναγωγικών δράσεων και τα χημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των επιφανειών- είναι η πυκνότητα του αερίου τροφοδοσίας n_m (μόρια/cm³) και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων n_e (ηλεκτρόνια/cm³), οι οποίες ελέγχονται πειραματικά μέσω της μεταβολής της πίεσης του αερίου και της επιβαλλόμενης ισχύος αντίστοιχα [14].

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι τα άτομα H έχουν μεγαλύτερη χημική δραστηριότητα από τα μόρια H₂ [19]. Προκειμένου να επιτευχθούν οι βέλτιστες δυνατές αναγωγικές συνθήκες για τον καθαρισμό διαβρωμένων επιφανειών (αύξηση της συγκέντρωσης των ατόμων H), πρέπει να επιλεγούν εκείνες οι πειραματικές συνθήκες που ευνοούν τις αντιδράσεις διάσπασης των μορίων υδρογόνου.

Σχεδιασμός διατάξεων για εφαρμογές καθαρισμού μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς

Οι Tiño et al. [20] στο βιβλίο τους παρουσιάζουν τις εφαρμογές τεχνικών πλάσματος για τον καθαρισμό αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς από διάφορους τύπους υλικών όπως το χαρτί, το γυαλί και τα μέταλλα.

Η πρώτη ερευνητική εργασία που εισήγαγε την χρήση πλάσματος στην συντήρηση των αρχαιολογικών μεταλλικών αντικειμένων είναι αυτή του Daniels (1979) [21], απ' όπου προέκυψαν θετικά αποτελέσματα κατά την επεξεργασία αργυρών αντικειμένων.

Ο Verpek [22, 23] έκανε μία τομή στο αντικείμενο, αναπτύσσοντας μία πρωτότυπη συσκευή πλάσματος εκκένωση ραδιοσυχνότητας (RF) και διεξήγαγε με επιτυχία πολυάριθμες δοκιμές καθαρισμού σε διαβρωμένα μέταλλα πολιτιστικής κληρονομιάς. Μετά τις αρχικές εφαρμογές πλάσματος υδρογόνου για τον καθαρισμό αρχαιολογικών αντικειμένων από σίδηρο, άργυρο και μπρούντζο [#a, #b], η μέθοδος εφαρμόστηκε ως πρακτική ρουτίνας σε πολλά μουσεία για τον καθαρισμό χιλιάδων αντικειμένων.

Οι de Graaf et al. [24] πραγματοποίησαν επίσης εργασίες καθαρισμού σιδηρών αρχαιολογικών αντικειμένων από χλωριόντα σε αναγωγικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας συσκευή παραγωγής πλάσματος υδρογόνου (διάταξη Πανεπιστημίου Eindhoven). Η συγκεκριμένη ομάδα περιέγραψε μία σειρά πιθανών χημικών αντιδράσεων αναγωγής και αντιδράσεων θερμικής διάσπασης που συντελούνται κατά την έκθεση των χλωριούχων ενώσεων του σιδήρου σε ατμόσφαιρα πλάσματος υδρογόνου κατά τη διάρκεια ολιγόλεπτων διαδικασιών καθαρισμού σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στο Εθνικό Μουσείο της Ελβετίας, από το 1994 ο αναγωγικός καθαρισμός με πλάσμα έχει ενταχθεί στην πρακτική συντήρησης των σιδερένιων αντικειμένων. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς και στον καθαρισμό αργυρών τεχνουργημάτων [25]. Το 2001 οι Normand-Chave et al. [26] σχεδίασαν και πειραματίστηκαν με μία διαφορετική διάταξη παραγωγής πλάσματος από την πρωτότυπη συσκευή του Verpek. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας πλάσματος -που χρησιμοποιείται από το Μουσείο της Val d'Oise- λειτουργεί σε συνθήκες υψηλής συχνότητας ισχύος και τα αποτελέσματα των δοκιμών καθαρισμού έδειξαν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και μείωση του χρόνου καθαρισμού των σιδηρούχων αντικειμένων.

Η Κοτζαμανίδη [14], βασιζόμενη στην πρωτότυπη συσκευή του Verpek σχεδίασε έναν αντιδραστήρα στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και προχώρησε στη συστηματική μελέτη της επίδρασης των πειραματικών παραμέτρων πίεσης και ισχύος στην αναγωγική ικανότητα του πλάσματος εκκένωσης αίγλης διαφόρων αερίων. Διαπίστωσε ότι ο μεγαλύτερος βαθμός διέγερσης και διάσπασης εξασφαλίζεται με τη μεγαλύτερη δυνατή ισχύ στη μικρότερη δυνατή πίεση αερίου. Στη συνέχεια ασχολήθηκε με δοκιμές καθαρισμού διαβρωμένου σιδήρου (διαβρωμένα δοκίμια Fe και σιδηρούχα αρχαιολογικά αντικείμενα) σε ατμόσφαιρα H₂ και μιγμάτων αερίων H₂+N₂, H₂+CH₄, H₂+N₂+CH₄, διάρκειας 1-20 ωρών.

Η Σαμαρά στη διδακτορική της διατριβή [27], χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» διερεύνησε περαιτέρω την καταλληλότητα και αποτελεσματικότητα του πλάσματος H_2 για την απομάκρυνση χλωριόντων από διαβρωμένο μπρούντζο. Οι εν λόγω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε τεχνητές πάτινες που παρασκευάστηκαν σε δοκίμια αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού με πρωτόκολλα ημι-επιταχυνόμενης διάβρωσης και διερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού συναρτήσει της θερμοκρασίας της εκκένωσης και του χρόνου επεξεργασίας, ενώ έγινε απόπειρα περιγραφής του μηχανισμού αφαίρεσης χλωριόντων. Οι θερμοκρασίες επεξεργασίας που προτείνονται δεν υπερβαίνουν τους $240\text{ }^\circ\text{C}$. Αντίστοιχες δοκιμές με αέριο H_2 σε πιο ήπιες συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 2009 -2010 σε δοκίμια κραμάτων χαλκού με χερσογενείς πάτινες και δημοσιεύτηκαν από τη γράφουσα σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα Μπασιάκου- Φιλιππάκη [28, 29].

Οι Szavaska et al [30] χρησιμοποίησαν πλάσμα ραδιοσυχνότητας υδρογόνου (χαμηλών πιέσεων) για τον καθαρισμό δοκιμών Fe, προδιαβρωμένων σε οξέα (HNO_3 , HCl , H_2SO_4). Παρακολούθησαν την εξέλιξη των αναγωγικών δράσεων μέσω αναλύσεων φασματοσκοπίας οπτικής εκπομπής (OES) στο αέριο ρεύμα εξόδου της εκκένωσης και καταγραφής της θερμοκρασίας των αντικειμένων κατά τη διάρκεια διαφορετικών κύκλων λειτουργίας. Οι ρίζες OH ταυτοποιήθηκαν ως το κύριο προϊόν των αναγωγικών δράσεων. Η ίδια ερευνητική ομάδα δημοσίευσε αποτελέσματα καθαρισμού μετά από σειρές δοκιμών και σε δοκίμια μπρούντζου διαβρωμένα με χημική μέθοδο [31, 32]. Η εφαρμογή πλάσματος υδρογόνου χαμηλής πίεσης ($160\text{ Pa} = 1.2\text{ Torr}$) και θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα τη μερική απομάκρυνση προϊόντων διάβρωσης -κυρίως χλωριούχων ενώσεων και οξειδίων. Η θερμοκρασία των αντικειμένων δεν υπερέβη τους $160\text{ }^\circ\text{C}$ σε όλο το εύρος της εφαρμοζόμενης ισχύος ($100\text{--}600\text{ W}$) και κύκλων λειτουργίας της εκκένωσης (ενεργοποίηση εκκένωσης για 25-100% του χρόνου λειτουργίας του αντιδραστήρα) που δοκιμάστηκαν. Οι ερευνητές κάνουν αναφορά σε επιφανειακά φαινόμενα sputtering σε περιοχές με υψηλά ποσοστά Sn εξαιτίας της αλληλεπίδρασης της εξωτερικής πάτινας με δραστικά σωματίδια (η θερμοκρασία των οποίων υπολογίστηκε περί τους $600\text{ }^\circ\text{C}$) [31]. Οι πιο πρόσφατες βιβλιογραφικές αναφορές αφορούν σε δοκιμές καθαρισμού αργυρών νομισμάτων [33] και λεπτών στρωμάτων αμαύρωσης σε αντικείμενα από Ag, κράματα Ag-Cu και Cu με χρήση 5%v/v H_2 σε He και διάρκεια έκθεσης λίγων δευτερολέπτων [34, 35]. Αναφέρθηκε πλήρης αναγωγή ολιγομοριακού στρώματος σουλφιδίων σε δοκίμια Ag, μερική αναγωγή του θειούχου στρώματος και κιτρίνισμα της επιφάνειας σε δοκίμια κράματος Ag-Cu και ανεπιτυχής αναγωγή του φιλμ Cu_2S σε δοκίμια Cu [34, 35]. Πολλές από τις προαναφερθείσες μελέτες ανέδειξαν τη σημασία του ελέγχου τη θερμοκρασίας των αντικειμένων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, ώστε να αποφεύγονται οι θερμικές αλλοιώσεις της αυθεντικής μικροδομής των μεταλλικών υποστρωμάτων. Ως εκ τούτου η προσαρμογή των παραμέτρων καθαρισμού είναι απαραίτητη ανάλογα με το μεταλλικό υπόστρωμα και το βαθμό διάβρωσης ή ορυκτοποίηση των επιφανειών των αντικειμένων. Σε σιδηρούχα αντικείμενα τα βέλτιστα αποτελέσματα χωρίς θερμικές μεταβολές του μεταλλικού πυρήνα έχουν αναφερθεί για θερμοκρασίες λειτουργίας κάτω από τους $400\text{ }^\circ\text{C}$. Στην περίπτωση του καθαρού, μη κραματομένου αργύρου δίνεται το περιθώριο καθαρισμού σε θερμοκρασίες έως και $600\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ κατά τον αναγωγικό καθαρισμό κραμάτων χαλκού δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ποτέ θερμοκρασίες άνω των $240\text{ }^\circ\text{C}$. Ως γενική μεθοδολογία με χρήση RF εκκενώσεων, αναδεικνύεται η αριστοποίηση της διαδικασίας στις χαμηλότερες δυνατές θερμοκρασίες και τους συντομότερους δυνατούς χρόνους έκθεσης στην ατμόσφαιρα της εκκένωσης.

7.2.5 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας laser με επικαθίσεις σε μεταλλικές επιφάνειες

Μεταξύ του πλήθους βιομηχανικών και επιστημονικών εφαρμογών τους, οι δέσμες laser μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων επικαθίσεων ή επιμολύνσεων, προϊόντων διάβρωσης αλλά και παλαιών ή χημικά γηρασμένων επικαλυπτικών υλικών [36, 37]. Οι Zhu et al σε άρθρο επισκόπησης συνοψίζουν όλα τα νεότερα δεδομένα για τους μηχανισμούς καθαρισμού με ακτινοβολία laser κατά την εφαρμογή σε επιφάνειες βιομηχανικών μετάλλων, υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς και οπτικών φακών, αλλά και τις πειραματικές παραμέτρους που επηρεάζουν τα αποτελέσματα αυτών των διαδικασιών κατά τον

ξηρό καθαρισμό, τον υγρό καθαρισμό και τον καθαρισμό με κρουστικό κύμα (shock wave). Οι μηχανισμοί αποδόμησης και απομάκρυνσης υλικών από μία επιφάνεια με παλμική ακτινοβολία laser (laser ablation) είναι εξαιρετικά σύνθετοι, καθώς εμπλέκουν φαινόμενα θερμικής διαστολής και αποδόμησης, μηχανικής αποκόλλησης, κρούσης (stress vibration), εξάτμισης και εξάχνωσης, παραγωγής πλάσματος [37]. Κατά την αλληλεπίδραση με οργανικά και βιολογικά υλικά παρατηρούνται επίσης φωτοχημικές δράσεις [38]. Τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας laser και οι παράμετροι λειτουργίας των διατάξεων επιλέγονται κατά κανόνα με βάση τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών και τους ειδικούς στόχους των διαδικασιών καθαρισμού [37]. Η αποδόμηση μίας στερεής διαστρωμάτωσης πάνω σε μία ανακλαστική επιφάνεια λαμβάνει χώρα όταν η απορροφώμενη ενέργεια ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή (ablation threshold) και συνιστά μία μη γραμμική διαδικασία. Πολύ συχνά, σε αρκετά χαμηλότερες τιμές από το κατώφλι απομάκρυνσης των στρωμάτων, εκδηλώνονται γραμμικά φαινόμενα καταστροφής του μετάλλου. Η κρίσιμη τιμή πυκνότητας ενέργειας όπου εμφανίζονται τέτοια αντιστοιχεί στο κατώφλι καταστροφής (damage threshold) [38]

Κατά την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας με τα μέταλλα, υπερισχύουν τα φωτοθερμικά και φωτομηχανικά φαινόμενα. Ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λείζερ απορροφάται, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας της μεταλλικής επιφάνειας ανάλογα με τη θερμική αγωγιμότητα, την ειδική θερμοχωρητικότητα και την πυκνότητα του υλικού. Η ζητούμενη επιλεκτικότητα για τον ελεγχόμενο καθαρισμό στρωμάτων σε πολιτιστικά μέταλλα και λοιπά μεταλλικά έργα τέχνης υφίσταται μόνο σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας, όταν μπορεί να εξασφαλιστεί έντονη απορρόφηση από το ανεπιθύμητο στρώμα υλικού αλλά ασθενής απορρόφηση από το μεταλλικό υπόστρωμα. Με αυτό τον τρόπο υποβοηθείται η εκτίναξη στερεών σωματιδίων από τη μεταλλική επιφάνεια, χωρίς μηχανικές και κυρίως χωρίς θερμικές αλλοιώσεις. Οι φωτοχημικές δράσεις παρατηρούνται μόνο σε οργανικά υλικά. [38].

7.2.6 Εφαρμογή ακτινοβολίας laser στη συντήρηση μετάλλων πολιτιστικής κληρονομιάς

Καθαρισμός διαβρωμένων μεταλλικών επιφανειών - Πειραματικές προκλήσεις & φαινόμενα αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας με άλλα υλικά

Στο αντικείμενο της συντήρησης των μετάλλων, μετά την πρώτη χρήση της ακτινοβολίας laser από τον Asmus κατά τη δεκαετία του 1970, έχουν πραγματοποιηθεί πλήθος ερευνών που επιστρατεύουν διατάξεις laser για την αφαίρεση διαφόρων στρωμάτων προϊόντων διάβρωσης, κρουστών αλλά και επικαλύψεων από μεταλλικές επιφάνειες. Τα αποτελέσματα του καθαρισμού πολύ συχνά δεν είναι ικανοποιητικά ενώ προκαλούν σοβαρές επιπτώσεις θερμικές, μηχανικές και αισθητικές επιπτώσεις [39, 40]. Σε υψηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας δημιουργείται νέφος πλάσματος (αέρια σε ιονισμένη κατάσταση), που οδηγεί στην ανεξέλεγκτη αύξηση της θερμοκρασίας την επιφάνεια του μετάλλου και προκαλεί τήξη, αποχρωματισμό και πλήθος άλλων αλλοιώσεων. Τα επίπεδα απορροφώμενης ακτινοβολίας από το μέταλλο-στόχο, εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, την πυκνότητα ενέργειας της δέσμης, αλλά και από την επαναληπτικότητα και τη διάρκεια του παλμού [41]. Μία σειρά εργασιών έχουν αναδείξει την πολυπλοκότητα των φαινομένων κατά την αλληλεπίδραση με μίγματα προϊόντων διάβρωσης και όλες συγκλίνουν στην εκτίμηση ότι απαιτούνται εξαντλητικά προκαταρκτικά πειράματα και διαδικασία λεπτομερούς αξιολόγησης των επιπτώσεων καθαρισμού [42-44].

Η εκπομπή ακτινοβολίας laser με σύντομη διάρκεια παλμού είναι γενικά προτιμότερη, για την αποφυγή κατά το δυνατόν τη θερμική βλάβη των μεταλλικών επιφανειών. Αυτός ο κανόνας είναι ακόμη πιο σημαντικός κατά τις εφαρμογές σε μέταλλα με χαμηλό σημείο τήξης (όπως Pb, Sn και σε μικρότερο βαθμό Zn), σε κράματα που περιέχουν τα συγκεκριμένα κραματικά στοιχεία ή σε λεπτά μεταλλικά φύλλα που έχουν χαμηλή θερμοχωρητικότητα. Το ίδιο ισχύει και σε περιπτώσεις που επιδιώκεται η πλήρης αφαίρεση των οξειδίων που βρίσκονται σε απευθείας επαφή με το μέταλλο. Για όλες τις προαναφερθείσες εφαρμογές τα laser τύπου Q-switched Nd-YAG με διάρκεια παλμού στη νανο-κλίμακα και σε συνδυασμό με χαμηλές λειτουργικές πυκνότητας ενέργειας δίνουν τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα [40]. Μία πολύ συνήθης πρακτική που υιοθετείται είναι η διαβροχή των επιφανειών πατίνων ή περιοχών τους πριν την ακτινοβόληση. Ο ρόλος του

νερού δεν περιορίζεται μόνο στην τοπική ψύξη κατά τη διάρκεια των δράσεων αποδόμησης, αλλά θεωρείται ότι διευκολύνει την απορρόφηση της ακτινοβολίας από προϊόντα διάβρωσης, μέσω της μείωσης του βαθμού ανάκλασης της ακτινοβολίας laser [38, 40].

Εφαρμογές σε κράματα αργύρου, χαλκού και σε μέταλλα χαμηλού σημείου τήξης -Σημαντικές μελέτες

Μία ενδεικτική περίπτωση αναφοράς έντονων θερμικών επιπτώσεων σε διαβρωμένες επιφάνειες από κράματα χαλκού είναι η μελέτη των Froidevaux, et al. [45], που πραγματοποίησαν εργασίες καθαρισμού με παλμικό λέιζερ Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm, διάρκεια 10 ns), σε υπαίθρια γλυπτά στο Ηνωμένο Βασίλειο. Τόσο στις φυσικές πάτινες βροχαντίτη όσο και σε τεχνητές πάτινες σε υποστρώματα χαλκού, μπρούντζου και ορείχαλκο, η επεξεργασία με λέιζερ είχε ως αποτέλεσμα φαινόμενα αποχρωματισμού των πατίνων οξειδίων, λόγω θερμικής οξείδωσης. Σε επιμέρους περιπτώσεις απομάκρυνσης επιστρωμάτων χρώματος, η επέμβαση λέιζερ έδωσε ελαφρώς καλύτερα και πιο ελεγχόμενα αποτελέσματα συγκριτικά με αποξεστικές τεχνικές.

Οι Korenberg et al [46] χρησιμοποίησαν laser Nd:YAG (1064 nm, διάρκεια παλμού 5-10 ns) για τον τοπικό καθαρισμό πέντε αρχαιολογικών μπρούντζινων και ορειχάλκινων αντικειμένων από το Βρετανικό Μουσείο, που έφεραν χερσογενείς κρούστες. Εφάρμοσαν πυκνότητες ενέργειας από 0.24 έως 0.9 J/cm² και ανέφεραν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα, καθώς παρά την επιτυχή αφαίρεση των κρουστών στις περισσότερες περιπτώσεις συντελέστηκε απώλεια της αρχικής επιφάνειας και έντονες θερμικές παρενέργειες όπως αποχρωματισμοί των στρωμάτων οξειδίων και τήξη του μετάλλου. Οι περιοχές που καθαρίστηκαν με συμβατικές μηχανικές μεθόδους έδωσαν πολύ καλύτερα και πιο ελεγχόμενα αποτελέσματα.

Οι Lorusso et al [47] προσδιόρισαν πειραματικά τις κατωφλικές τιμές απομάκρυνσης (ablation threshold) σε δοκίμια από χαλκό, μπρούντζο, άργυρο και κράμα Ag χρησιμοποιώντας δύο τύπους παλμικού laser - KrF (248 nm, διάρκεια παλμού 23 ns) Nd:YAG (532 nm, διάρκεια παλμού 3 ns) και στη συνέχεια πραγματοποίησαν με τα δύο αυτά συστήματα δοκιμές καθαρισμού σε μπρούντζινα νομίσματα με χλωριούχες πάτινες. Ανέφεραν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας κάτω από το κατώφλι απομάκρυνσης.

Η Δρακάκη στη διατριβή της πραγματοποίησε συστηματικές σειρές πειραμάτων καθαρισμού σε αρχαία και νεότερα νομίσματα από κράματα χαλκού και αργύρου. Δοκίμασε και αξιολόγησε πολλούς τύπους παλμικών nanosecond laser (free running και Q-switched), μεταξύ αυτών TEA CO₂, Ruby, Nd:YAG, Er:YAG, HF (SF₆:C₃H₈:He). Χρησιμοποίησε μήκη κύματος από το IR έως το UV και διαφορετικές πειραματικές παραμέτρους ακτινοβολίας και αξιοποίησε διαφορετικούς τύπους οπτικών διατάξεων και αυτοματισμών προκειμένου να επιτύχει τις βέλτιστες συνθήκες απομάκρυνσης τόσο σκληρών και ανομοιομορφων κρουστών όσο και ομοιομορφων πατίνων ή προϊόντων υπό μορφή πούδρας. Τα laser Nd:YAG έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα στον άργυρο και σε κράματα χαλκού σε περιπτώσεις όπου ήταν ζητούμενο η απογύμνωση από πάτινες και κρούστες, ενώ σε περιπτώσεις αρχαίων νομισμάτων η ακτινοβολία με laser προκρίνεται σε περιπτώσεις χαλαρών προϊόντων διάβρωσης ή όπου η μειωμένη μηχανική αντοχή των νομισμάτων καθιστά απαγορευτικό τον μηχανικό καθαρισμό [38].

Ο καθαρισμός αρχαίων και ιστορικών μετάλλων από επιφανειακές επιμολύνσεις ή διάβρωση με διατάξεις femtosecond laser δεν έχει μελετηθεί εκτενώς, ωστόσο έχουν δημοσιευτεί κάποιες μελέτες που αξιολογούν τα αποτελέσματα καθαρισμού σε πάτινες μπρούντζου [38, 41]. Οι Burmester et al [41] έχουν δημοσιεύσει πειραματικά δεδομένα σχετικά με τις ελάχιστες απαιτούμενες τιμές πυκνότητας ενέργειας και τους χρόνους ακτινοβολίας για την απομάκρυνση συγκεκριμένων προϊόντων διάβρωσης από επιφάνειες χαλκού και μπρούντζου. Κατέδειξαν ότι μετά από κατάλληλες προσαρμογές για την εξ αποστάσεως εστίαση της δέσμης, υπάρχει προοπτική επιτυχούς εφαρμογής σε επιφάνειες με περίπλοκες δομές διάβρωσης.

Οι Sansonetti et al [48] δημοσίευσαν τα αποτελέσματα δοκιμών καθαρισμού πατίνων βροχαντίτη και αντλερίτη από την επιφάνεια ενός γλυπτού αγάλματος του Ναπολέοντα του 19^{ου} αιώνα, που εκτίθεται σε υπαίθριο χώρο στο Μιλάνο. Η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα αξιοποίησε τις δυνατότητες που παρέχουν διατάξεις Nd:YAG laser (1064 nm, free running και Q-switched) και εργάστηκε με πυκνότητες ενέργειας στο διάστημα 0.94 -1.42 J/cm² και επαναληπτικότητα παλμού 10 Hz, αποφεύγοντας τη διαβροχή με νερό, που αποδείχτηκε ότι είχε αρνητική επίδραση.

Η Di Franchia et al. μελέτησαν την επίδραση του καθαρισμού με λέιζερ τόσο σε τεχνητές πάτινες Cu_2O και χλωριούχων ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ σε υπόστρωμα μπρούντζου και στη συνέχεια επιχείρησαν να εφαρμόσουν παρόμοιες συνθήκες μηχανικής απομάκρυνσης με laser και σε φυσική πάτινα μπρούντζινου νομίσματος με σύνθετη και πιο συμπαγή στρωματογραφία [49-51]. Τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα για τον καθαρισμό προδιαβρωμένων δοκιμών προέκυψαν για πυκνότητα ενέργειας περί τα 1.6 J/cm^2 και διάρκεια παλμού 4 ns. Μία σημαντική διαπίστωση ήταν ότι οι συνθήκες καθαρισμού που ήταν επιτυχείς σε δοκίμια με τεχνητές πάτινες, κρίθηκαν ανεπαρκείς για τον πλήρη καθαρισμό κατά την εφαρμογή σε φυσικά στρώματα διάβρωσης παραπλήσιας σύνθεσης [50].

Οι Starinskiy et al [52] διερεύνησαν τους μηχανισμούς απομάκρυνσης (ablation mechanisms) με nanosecond laser μήκους κύματος 1064 nm από επιφάνειες καθαρού κασσιτέρου σε διάφορες συνθήκες. Προσδιόρισαν την κατωφλική τιμή πυκνότητας ενέργειας απομάκρυνσης περί τα 0.1 J/cm^2 . Τα πειράματα της συγκεκριμένης ομάδας καταδεικνύουν ότι δεν παρατηρείται σημαντική απαγωγή θερμότητας παρουσία νερού και ότι οι θερμικές αλλοιώσεις που παρατηρούνται στον Sn είναι κυρίως τήξη και όχι φαινόμενα θερμικής οξείδωσης. Οι Bertasa et al. [44] κάνουν έναν απολογισμό των συστημάτων καθαρισμού με λέιζερ που έχουν χρησιμοποιηθεί τις τελευταίες δεκαετίες για τον καθαρισμό πολυάριθμων αργυρών, σιδηρούχων, χάλκινων, μπρούντζινων και επίχρυσων τεχνουργημάτων και τις περιορισμένες εφαρμογές σε μέταλλα όπως το αλουμίνιο, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος. Η εν λόγω επισκόπηση συνοψίζει τις συνθήκες καθαρισμού και τα πιο σημαντικά αποτελέσματα. και περιγράφει τις μεθοδολογίες που απαιτούνται για το σχεδιασμό και την αξιολόγηση διαδικασιών καθαρισμού από συντηρητές [44].

Οι Prokuratov et al.[53] σε μία πολύ πρόσφατη εργασία τους σχεδίασαν, εκτέλεσαν και αξιολόγησαν τα αποτελέσματα καθαρισμού με laser, μετά από εφαρμογή διάρκειας παλμών από micro- έως femtosecond σε δείγματα από το διαβρωμένο βάθρο ενός γλυπτού 19^{ου} αιώνα κατασκευασμένου από καθαρό μόλυβδο, το οποίο ήταν εκτεθειμένο σε εξωτερικό ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Η τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων καθαρισμού έγινε με συνδυασμό μεθόδων OM., XPS και Raman και πιστοποιήθηκε σε όλες τις συνθήκες εκτεταμένη τήξη του μετάλλου, ακόμη και όταν δε κατέστη εφικτή η απομάκρυνση των επιφανειακών στρωμάτων.

Τα έως σήμερα δεδομένα υποδεικνύουν ότι εξακολουθούν να υπάρχουν σημαντικοί περιορισμοί που εμποδίζουν την γενικευμένη εφαρμογή των παλμικών λέιζερ στη συντήρηση μπρούντζινων μουσειακών εκθεμάτων και έργων τέχνης. Ο εν δυνάμει καταστρεπτικός χαρακτήρας για ένα ευρύ φάσμα οικογενειών κραμάτων, σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος, το υψηλό επίπεδο εξειδίκευσης και τη μεγάλη φυσικοχημική πολυπλοκότητα των διαβρωμένων επιφανειών έως σήμερα ανασταλτικές παραμέτρους. Ωστόσο, ορισμένες πρόσφατες δημοσιεύσεις έχουν καταγράψει πρόοδο στη θεωρητική και πειραματική προσέγγιση της αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς, ενώ προσφέρουν πληρέστερη τεκμηρίωση και αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας και των επιπτώσεων του καθαρισμού με αναλυτικές μεθόδους, διατηρώντας ανοιχτό το πεδίο για περαιτέρω έρευνα.

7.3 Πειραματική Διαδικασία

7.3.1 Δοκιμές καθαρισμού με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (hydrogen glow discharge plasma) σε προδιαβρωμένα δοκίμια

❖ Μεθοδολογία και Συνθήκες Δοκιμών Καθαρισμού

Οι δοκιμές καθαρισμού με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (Hydrogen Glow Discharge Plasma) πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικής Πλάσματος (Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας-Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»), υπό την επίβλεψη του Ερευνητή Α.Ι. Μπασιάκου και σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα Μελέτης Αρχαίων Μετάλλων και Παλαιοπεριβάλλοντος. Η περιγραφή της διάταξης βρίσκεται στο Κεφάλαιο 2 (§ 2.3.8).

Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με τη Δρ. Ελένη Φιλιππάκη στο Εργ. Φυσικής Πλάσματος, σε δύο φάσεις:

- i. Η 1^η σειρά δοκιμών στα πλαίσια της παρούσας διατριβής κατά την περίοδο 2010-2012, με δοκίμια των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων, προδιαβρωμένων με το χημικό πρωτόκολλο #1 (βλέπε Κεφ.6). πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 200 °C, ισχύ 2kW και πίεση 0.9 Torr και η έκθεση στην αναγωγική ατμόσφαιρα είχε διάρκεια 3 ωρών.
- ii. Η 2^η πειραματική σειρά έγινε σε δύο διαδοχικά στάδια και περιλάμβανε μία προκαταρκτική επεξεργασία με 100% H₂ σε χαμηλή θερμοκρασία 80° C

Οι πειραματικές συνθήκες συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Πειραματικές συνθήκες δοκιμών καθαρισμού με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου σε διαβρωμένα δοκίμια των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού.

	Τύπος Διαβρωμένων Επιφανειών	Αέριο	Ισχύς (kW)	Πίεση (Torr)	Θερμοκρασία (° C)	Διάρκεια
1 ^η σειρά δοκιμών	τεχνητή πάτινα	100% H ₂	2.00	0.90	200	3 h
2 ^η σειρά δοκιμών	με χημικό πρωτόκολλο#1 (υδροξυχλωρίδια Cu)	στάδιο 1: 100% H ₂	0.80	0.85	~ 80	30 min
		στάδιο 2: ατμοσφαιρικός αέρας	1.11	1.21 1.40	- 60 - 80	30 min

❖ Χαρακτηρισμός επιφανειών μετά τον καθαρισμό - Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας και φυσικοχημικών μεταβολών στα στρώματα διάβρωσης

Η αποτίμηση του καθαρισμού και της πορείας των αναγωγικών δράσεων στις επιφάνειες έγινε με μακροφωτογράφιση των επιφανειών, αναλύσεις XRD και μορφολογική εξέταση σε συνδυασμό με στοιχειακές αναλύσεις (SEM-EDS). Τα όργανα και οι συνθήκες των αναλύσεων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2.

7.3.2 Δοκιμές καθαρισμού με λέιζερ (laser ablation) σε προδιαβρωμένα δοκίμια αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων

Τα πειράματα καθαρισμού με laser (laser ablation) πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής, Λέιζερ και Εφαρμογών τους (Τομέας Φυσικής- ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ) υπό την επίβλεψη του Καθ. Α.Α. Σεραφεινίδη και σε συνεργασία με την ερευνητική του ομάδα. Έγινε χρήση διάταξης παλμικού λέιζερ Nd:YAG 1064 nm (Q-switched/ με τυπική διάρκεια παλμού 6 ns και επαναληπτικότητα 1Hz). Η διάταξη και ο τρόπος χρήσης της για το συγκεκριμένο τύπο πειραμάτων περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2 (§ 2.3.8).

❖ Μεθοδολογία και Συνθήκες Δοκιμών Καθαρισμού

Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν προδιαβρωμένα δοκίμια των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων ZB και LB, ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά του ορείχαλκου στις επιπτώσεις του καθαρισμού αλλά και του πολύ πιο ευαίσθητου σε θερμικές επιπτώσεις μολυβδούχου μπρούντζου. Στον Πίνακα 3 δίνονται τα βασικά στοιχεία σχεδιασμού των τριών σειρών δοκιμών.

Οι τεχνητές πάτινες ενώσεων Cu₂(OH)₃Cl που παρασκευάστηκαν με το χημικό πρωτόκολλο #1 (ZB72_72 και LB72_72) είναι πλήρως χαρακτηρισμένες και τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 6. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι συνθήκες του πρωτοκόλλου. Οι πάτινες των δοκιμών που παράχθηκαν μέσω πρωτοκόλλων ημι-επιταχυνόμενης διάβρωσης στο έδαφος. Οι διαδικασίες αυτές, καθώς οι χημικές αναλύσεις

των εδαφών και τα αποτελέσματα χημικού χαρακτηρισμού των πατίνων περιγραφεί εκτενώς σε προγενέστερες ερευνητικές εργασίες [27-29].

Πίνακας 3: Βασικές παράμετροι λειτουργίας των δοκιμών καθαρισμού και είδη δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές.

	Τύπος Διαβρωμένων Επιφανειών	Τύπος Laser	Διάρκεια παλμού	Συχνότητα	Τύπος δοκιμών
1 ^η σειρά δοκιμών	Τεχνητή πάτινα με χημικό πρωτόκολλο#1 («ασθένεια του μπρούντζου»)	Nd:YAG 1064 nm	6 ns	1 Hz	Κράματα αναφοράς ZB & LB
2 ^η σειρά δοκιμών	Πάτινες από ημι-επιταχυνόμενη διάβρωση σε χόμα με περιοδική προσθήκη ηλεκτρολύτη				Κράμα αναφοράς ZB
3 ^η σειρά δοκιμών					

Πίνακας 4: Παράμετροι του πρωτοκόλλου ημιεπιταχυνόμενης διάβρωσης για τα προδιαβρωμένα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στη 2^η και 3^η σειρά πειραμάτων.

Πρωτόκολλο διάβρωσης	Τοποθεσία συλλογής χόματος	Τύπος ηλεκτρολύτη	Χρόνος παραμονής στο έδαφος (έτη)	Κωδικές ονομασίες δοκιμών
Ημι-επιταχυνόμενη διάβρωση στο έδαφος	Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου	H ₂ O	9	ZB1_NTUA9
		3.5% w/v NaCl	7	ZB4_NTUA7
	Πειραιά	H ₂ O		ZB4_PIR7

Η 1^η σειρά πειραμάτων (2011) πραγματοποιήθηκε στο εσωτερικό στρώμα προϊόντων με πρόσφυση στο μέταλλο, μετά από τη μηχανική απομάκρυνση των εξωτερικών στρωμάτων πούδρας.

Είχαν προηγηθεί σημειακές δοκιμές (που δεν παρουσιάζονται) σε άλλα δοκίμια με αντίστοιχες χημικές πάτινες, προκειμένου να προσδιοριστεί ένα εύρος συνθηκών που παράγουν ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα ως προς την αφαίρεση της πάτινας χωρίς να προκαλούνται μακροσκοπικά εμφανείς βλάβες. Ο καθαρισμός τμημάτων της πάτινας έγινε με τη βοήθεια ρυθμιζόμενης τράπεζας με δυνατότητα κίνησης στους άξονες x-y, σε διαβρεγμένες επιφάνειες. Εφαρμόστηκε απεστίαση δέσμης 0.6 mR και δοκιμάστηκαν διάφορες πυκνότητας ενέργειας. Το spot size που χρησιμοποιήθηκε ήταν μικρότερο του 1 mm². Οι συνθήκες καθαρισμού συνοψίζονται στον Πίνακα 5.

Η 2^η σειρά πειραμάτων (2018) περιλάμβανε ένα σετ προκαταρκτικών δοκιμών σε επιφάνειες που φέρουν συμπαγείς πάτινες με οξειδία και χερσογενείς αποθέσεις. Οι πρώτες αυτές απόπειρες καθαρισμού έγιναν σε μέγιστη ισχύ δέσμης 165 mJ, ώστε να γίνει μία πρώτη εκτίμηση της απαιτούμενης ενέργειας για την απομάκρυνση στρωμάτων με πολύ μεγαλύτερο πάχος και εντελώς διαφορετικές ιδιότητες από την πούδρα χλωριούχων ενώσεων. Οι συνθήκες αυτών των πειραμάτων και όλες οι αναλύσεις και η φωτογραφική τεκμηρίωση για την αποτίμησή τους παρατίθενται στο Παράρτημα 7.

Η 3^η σειρά πειραματικών δοκιμών (2018) περιλάμβανε ένα σετ σημειακών δοκιμών σε πάτινες ίδιου τύπου σε πιο ήπιες συνθήκες, με σκοπό την επιλογή εύρους παραμέτρων καθαρισμού για μελλοντική εφαρμογή σε μεγαλύτερα τμήματα επιφανειών, σε περίπτωση επιτυχούς έκβασης. Οι πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται στους Πίνακες 6, 7 και 8.

Πίνακας 5: Συνθήκες πιλοτικού καθαρισμού επιφανειών προδιαβρωμένων δοκιμών με το χημικό πρωτόκολλο #1 με παλμικό nanosecond laser Nd:YAG - 1^η σειρά δοκιμών

ZB72_72				LB72_72			
Περιοχή	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Αριθμός παλμών	Συνολική Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Περιοχή	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Αριθμός παλμών	Συνολική Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)
R1	0.38	5	1.90	R1	0.14	1	0.14
R2	7.68	1	7.68	R2	0.095	1	0.095
R3	7.7	1	7.7	R3	0.28	1	0.28
R4	0.4	1	0.4	R4	0.213	1	0.213
R5	1.5	1	1.5				
R6	5.13	1	5.13				
R7	7.4	1	7.4				
R8	1.4	1	1.4				

Πίνακας 6: Συνθήκες καθαρισμού με παλμικό nanosecond laser Nd:YAG – Σημειακές εφαρμογές στα πλαίσια προκαταρκτικών δοκιμών σε πάτινα που έχει παραχθεί με ημι-επιταχυνόμενη διάβρωση σε έδαφος Πολυτεχνειούπολης διάρκειας 7 ετών (ZB2_NTUA7).

Περιοχή #	Ενέργεια Δέσμης (mJ)	Spot size (mm ²)	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Αριθμός παλμών	Συνολική Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παρατηρήσεις
R1	26.6	8.81	0.302	5	1.510	
R2	26.6	8.81	0.302	10	3.019	
R3	60	15.90	0.377	1	0.377	
R4	60	15.90	0.377	1	0.377	
R5	60	15.90	0.377	1	0.377	
R6	60	15.90	0.377	1	0.377	
R7	60	15.90	0.377	5	1.887	Διαβροχή περιοχής καθαρισμού
R8	60	15.90	0.377	10	3.774	
R9	60	15.90	0.377	7	2.642	
R10	60	15.90	0.377	3	1.132	
R11	60	15.90	0.377	4	1.509	
R12	60	15.90	0.377	3	1.132	
R13	60	15.90	0.377	3	1.132	
R14	60	15.90	0.377	3	1.132	
R15	60	15.90	0.377	3	1.132	
R16	60	15.90	0.377	3	1.132	
R17	60	15.90	0.377	1	0.377	

Πίνακας 7: Συνθήκες καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG – Σημειακές εφαρμογές στα πλαίσια προκαταρκτικών δοκιμών σε πάτινα που έχει παραχθεί με ημι-επιταχυνόμενη διάβρωση σε έδαφος Πειραιά (ZB4_PIR7/ πλευρά Α).

Περιοχή #	Ενέργεια Δέσμης (mJ)	Spot size (mm ²)	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Αριθμός παλμών	Συνολική Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Παρατηρήσεις
1	60	12.10	0.496	3	1.488	Διαβροχή περιοχής καθαρισμού
2	60	12.10	0.496	10	4.959	
3	72	12.10	0.595	3	1.785	

4	72	12.10	0.595	3	1.785	
5	72	12.10	0.595	13	7.736	
6	72	12.10	0.595	20	11.901	
7	72	17.71	0.407	3	1.220	
8	72	17.71	0.407	20	8.131	Διαβροχή περιοχής καθαρισμού
9	72	17.71	0.407	15	6.098	
10	72	17.71	0.407	10	4.065	
11	72	17.71	0.407	7	2.846	
12	72	13.04	0.552	5	2.761	
13	72	13.04	0.552	7	3.865	

Πίνακας 8: Συνθήκες καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG – Σημειακές εφαρμογές στα πλαίσια προκαταρκτικών δοκιμών σε πάτινα που έχει παραχθεί με ημι-επιταχυνόμενη διάβρωση σε έδαφος Πειραιά (ZB4_PIR7/ πλευρά Β).

Περιοχή #	Ενέργεια Δέσμης (mJ)	Spot size (mm ²)	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Αριθμός παλμών	Συνολική Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)
1	60	13.04	0.460	1	0.460
2	60	13.04	0.460	2	0.920
3	60	13.04	0.460	3	1.380

❖ Χαρακτηρισμός επιφανειών μετά τον καθαρισμό- Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας και φυσικοχημικών αλλοιώσεων στα μεταλλικά υποστρώματα

Η αποτίμηση της αποτελεσματικότητας και των επιπτώσεων καθαρισμού με laser πραγματοποιήθηκε με μακροφωτογράφιση των επιφανειών, όπου χαρτογραφήθηκαν οι επεμβάσεις στις εκάστοτε συνθήκες, με μικροσκοπική εξέταση και με τοπικές αναλύσεις SEM-EDS. Ειδικά στην περίπτωση του προδιαβρωμένου δοκιμίου LB72_72, πραγματοποιήθηκαν επιφανειακές αναλύσεις XPS σε ορισμένες από τις καθαρισμένες περιοχές και σε χαρακτηριστικά στρώματα των αρχικών προϊόντων διάβρωσης. Σε αυτές τις περιοχές, μετά από έκθεση του καθαρισμένου δοκιμίου σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας για 5 ημέρες, πραγματοποιήθηκαν φασματοσκοπικές αναλύσεις με μικροσκοπία Raman.

Τα όργανα και οι συνθήκες των αναλύσεων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2.

7.4 Αποτελέσματα & Συζήτηση

7.4.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου – Εφαρμογή σε κράματα αναφοράς προδιαβρωμένα με το πρωτόκολλο #1

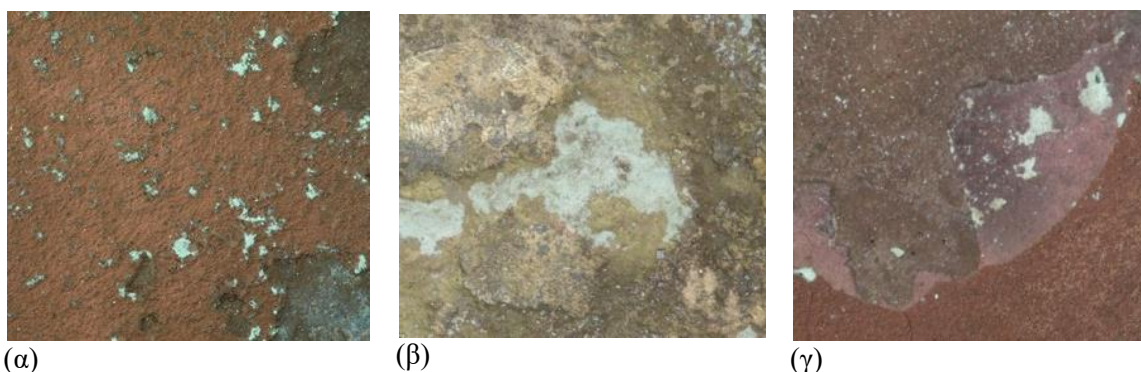
Μετά από 3 ώρες έκθεσης σε ατμόσφαιρα πλάσματος υδρογόνου (200° C), οι τεχνητές πάτινες με χωριούχα προϊόντα «ασθένειας του μπρούντζου», υποβλήθηκαν σε μικροσκοπική εξέταση και χημικό χαρακτηρισμό για να αξιολογηθούν οι φυσικοχημικές μεταβολές και η φύση των αναγωγικών αντιδράσεων. Ο αρχικός χαρακτηρισμός των στρωμάτων διάβρωσης (πάτινες TB₂, ZB₂ και LB₂) επιφάνειες που παράχθηκαν με το χημικό πρωτόκολλο #1 έχουν παρουσιαστεί στην §6.3.4 του Κεφαλαίου 6.

Κατά τη διαδικασία καθαρισμού σε αναγωγικές συνθήκες ο χρωματισμός των πατίνων TB₂ και LB₂ μεταβλήθηκε από ανοιχτό πράσινο σε σκούρο κόκκινο (Εικόνα 6α & 6γ). Διακρίνονται κατά τόπους

υπολείμματα πράσινων ενώσεων που δεν επηρεάστηκαν χημικά. Οι μεταλλικές περιοχές, όπου είχε αποκολληθεί η πάτινα, έχουν καφέ-μαύρο χρώμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συγκεκριμένες επιφάνειες μετά από κάποιες μέρες έκθεσής τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, εμφάνισαν νέες εστίες ανάπτυξης πράσινων ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, γεγονός που δείχνει ότι υπήρχε σε αυτές σημαντική συγκέντρωση χλωρίου υπό τη μορφή ασταθών ενώσεων που τις καθιστά χημικά ενεργές.

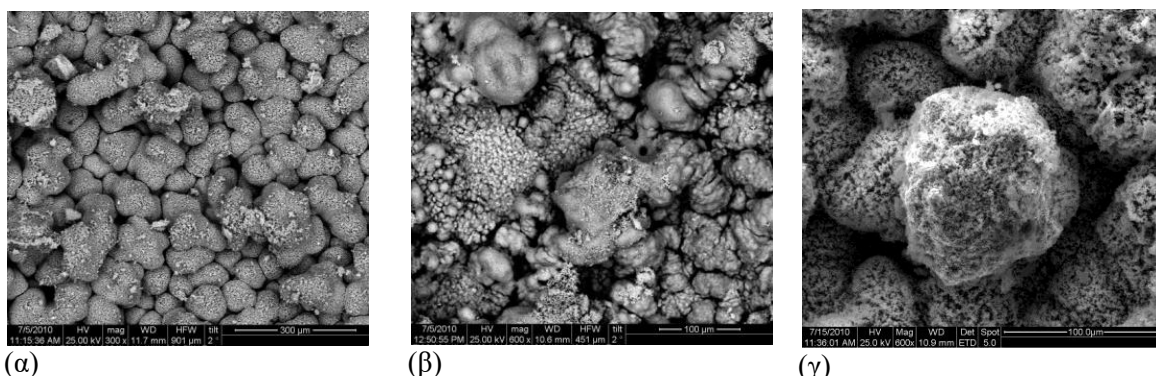
Μετά από τρεις ώρες σε αναγωγικές συνθήκες πλάσματος υδρογόνου, οι πάτινες των δύο μπρούντζων (TB_2 & LB_2) παρουσίασαν έντονη μεταβολή του αρχικού χρώματος από πράσινο σε σκούρο κόκκινο (Εικόνα 1(α) και 1(γ)). Οι ακάλυπτες μεταλλικές περιοχές είχαν αποκτήσει μαύρο χρώμα. Μετά από την παραμονή λίγων ημερών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, εμφανίστηκαν πράσινα στίγματα χλωριούχων ενώσεων $\text{Cu}(\text{II})$.

Στην επιφάνεια της πάτινας TB_2 η ανάλυση XRD ανίχνευσε ως προϊόντα αναγωγής μεταλλικό χαλκό, κασσίτερο και μία πολύ σημαντική συγκέντρωση CuCl . Η ένταση των κορυφών $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ήταν μειωμένη. Στην πάτινα LB_2 τα προϊόντα αναγωγής ήταν μεταλλικός χαλκός, μόλυβδος, PbCl_2 και μικρή ποσότητα CuCl . Αντίστοιχα μειωμένη είναι η συγκέντρωση ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Δεν εντοπίστηκαν σημαντικές αλλαγές στην κρυσταλλική δομή των πατίνων (Εικόνα 2), εκτός της μείωσης του μέσου μεγέθους των κόκκων, το οποίο προσδιορίστηκε περίπου τρεις φορές μικρότερο.



Εικόνα 1: Φωτογραφική τεκμηρίωση των επιφανειών των τεχνητών πατίνων (α) TB_2 , (β) ZB_2 και (γ) LB_2 μετά από 3 ώρες καθαρισμού με πλάσμα υδρογόνου (αναγωγικές συνθήκες).

Η επεξεργασία του ορείχαλκου οδήγησε σε διαφορετικές επιφανειακές μεταβολές από αισθητικής άποψης (Εικόνα 1(β)). Η πάτινα πήρε ένα χρυσό-καφέ χρώμα, ενώ παρέμειναν αμετάβλητες ορισμένες γαλζοπράσινες νησίδες της αρχικής πάτινας. Οι κορυφές πουνανιχνεύθηκαν με XRD αντιστοιχούν σε μεταλλικό χαλκό και ψευδάργυρο και αρκετή ποσότητα $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.



Εικόνα 2: Απεικονίσεις οπισθοσκαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης των διαβρωμένων επιφανειών (α) TB_2 , (β) ZB_2 και (γ) LB_2 μετά από 3 ώρες καθαρισμού με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου σε αναγωγικές συνθήκες.

Οι χημικές δράσεις που συμβαίνουν μέσα στην ατμόσφαιρα του πλάσματος είναι η αναγωγή Cu^{2+} σε Cu^+ και περαιτέρω σε Cu^0 καθώς και η αναγωγή Sn^{4+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} σε Sn^0 ή Sn^{2+} , Zn και Pb αντίστοιχα. Αναφορικά με τα χημικά είδη χαλκού, το επιθυμητό τελικό προϊόν της επεξεργασίας είναι ο κυπρίτης Cu_2O , εξαιτίας της χημικής του σταθερότητας.

Οι χλωριούχες ενώσεις Cu(II) κατά τον καθαρισμό με πλάσμα σε αναγωγικές συνθήκες -κατά κύριο λόγο- μετατρέπεται ξανά σε CuCl και συσσωρεύεται στα εξωτερικά στρώματα. Ένα μέρος Cl⁻ αποσπάται θερμικά με τη μορφή αερίου HCl, κατά τη διάσπαση Cu₂(OH)₃Cl προς CuO, όπως έχουν δείξει και τα αποτελέσματα παλαιότερων δοκιμών [28, 29]. Παρά τη σημαντική μείωση της ατομικής συγκέντρωσης Cl (Πίνακας 9), το ισοζύγιο χλωρίου-οξυγόνου δεν είναι ενθαρρυντικό για τη μακροχρόνια χημική σταθερότητα της επιφάνειας. Ο δραστικός περιορισμός οξυγόνου στις καθαρισμένες επιφάνειες δεν ευνοεί το σχηματισμό προστατευτικών οξειδίων Cu, Sn και Pb.

Πίνακας 9: % Ατομική συγκέντρωση των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν με SEM-EDS σε ενδεικτικές περιοχές των επιφανειών των τριών κραμάτων αναφοράς με τεχνητή πάτινα #1(72_72), πριν και μετά την επεξεργασία με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (HGDP) - Fullframe και σημειακές αναλύσεις

	Περιοχή ανάλυσης	O	Cl	C	Cu	Sn	Zn	Pb
Επιφάνεια πριν τον αναγωγικό καθαρισμό	TB ₂	55.05	17.42		27.53	-	-	-
	ZB ₂	57.25	15.49		27.26			
	LB _{2L1}	54.02	18.14	-	23.51	1.43	-	2.90
	LB _{2L2}	52.23	19.90	-	27.22	-	-	0.65
	LB _{2L3}	56.23	16.24	-	27.53	-	-	-
Επιφάνεια μετά από 3 h ώρες HGDP	TB ₂ (PL)	1.85	5.03		92.8	0.32	-	-
	ZB ₂ (PL)	2.97	3.00	-	84.53	0.57	8.93	-
	LB _{2L1} (PL)	10.73	1.19		85.91	0.99	-	1.18
	LB _{2L2} (PL)	51.06	12.32		31.43	2.29	-	2.9
	LB _{2L3} (PL)	15.15	11.1	-	72.49	0.33	-	0.93

Πίνακας 10: % Ατομικά ποσοστά των κραματικών στοιχείων σε ενδεικτικές περιοχές των επιφανειών των τριών κραμάτων αναφοράς με τεχνητή πάτινα #1(72_72), πριν και μετά την επεξεργασία με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (HGDP) - Υπολογισμός από δεδομένα στοιχειακών αναλύσεων EDS.

	Περιοχή ανάλυσης	% Άτομα			
		Cu/ μέταλλα	Sn/ μέταλλα	Pb/ μέταλλα	Zn/ μέταλλα
	TB - μεταλλικό υπόστρωμα	95.8	4.1	0.1	
περιοχές δοκιμίου TB 72_72 πριν τον καθαρισμό	TB ₂	100	-	-	
περιοχές δοκιμίου TB 72_72 μετά από 3 h HGDP	TB ₂ (PL)	99.7	0.3	-	
	ZB -μεταλλικό υπόστρωμα	84.2	1.8	0.2	13.9
περιοχές δοκιμίου ZB 72_72 πριν τον καθαρισμό	ZB _{2L1}	78.5	4.33	0.36	16.9
	ZB _{2L2}	100	-	-	-
περιοχή δοκιμίου ZB 72_72 μετά από 3 h ώρες HGDP	ZB ₂ (PL)	89.9	0.6	-	9.5
	LB - μεταλλικό υπόστρωμα	95.0	2.30	2.70	
	LB _{2L1}	84.5	5.1	10.4	

περιοχές δοκιμίου LB 72_72 πριν τον καθαρισμό	LB _{2L2}	97.7	-	2.3	
	LB _{2L3}	100	-	-	
περιοχές δοκιμίου LB 72_72 μετά από 3 h HGDP	LB _{2L1} (PL)	97.5	1.1	1.3	
	LB _{2L2} (PL)	85.8	6.3	7.9	
	LB _{2L3} (PL)	98.3	0.5	1.3	

Από τους υπολογισμούς των ατομικών ποσοστών των κραματικών στοιχείων ως προς τα ολικά μέταλλα σε διάφορες περιοχές των επεξεργασμένων επιφανειών (Πίνακας 10) εξακολουθεί να υφίσταται ένας εμπλουτισμός σε Cu και των τριών κραμάτων αναφοράς σε σχέση με την ονομαστική τους σύσταση (όπως και μετά το στάδιο 2 της διάβρωσης). Όπως έχει τεκμηριωθεί και στο Κεφ.6, η συγκέντρωση χαλκού στο επιφανειακό στρώμα είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας αποχάλκωσης (decuprification)

Οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων κραματικών στοιχείων (Sn, Pb, Zn) είναι αυξημένες συγκριτικά με τη σύσταση των πατίνων πριν τον καθαρισμό, υποδεικνύοντας πως η επιφανειακή αναγωγή των ενώσεων Cu₂(OH)₃Cl -και ο μετασχηματισμός ή η διάσπαση αυτών- έχουν αποκαλύψει προϊόντα διάβρωσης και των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων που βρίσκονταν χαμηλότερα στη στρωματογραφία της τεχνητής πάτινας ή υπό την επίδραση του πλάσματος έχει ευνοηθεί η διάχυση των μεταλλοκατιόντων από γειτονικές περιοχές.

7.4.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με πλάσμα χαμηλών θερμοκρασιών (ατμόσφαιρα υδρογόνου και ατμοσφαιρικού αέρα) – Εφαρμογή σε κράματα αναφοράς προδιαβρωμένα με το πρωτόκολλο #1

Τα φάσματα XRD μετά τα σύντομα στάδια επεξεργασίας χαμηλών θερμοκρασιών στις πάτινες ZB72_72 και LB72_72 παρουσιάζονται στο Παράρτημα 7(Γράφημα Π.7.1)

Στην πάτινα ZB72_72 μετά από 30 λεπτά επεξεργασίας με πλάσμα H₂ οδήγησε στη μερική αναγωγή των ενώσεων Cu₂(OH)₃Cl (παρατακαμίτης) σε CuCl (ναντοκίτης). Κατά την 30λεπτη επεξεργασία με ατμοσφαιρικό αέρα που ακολούθησε οι αναγωγικές δράσεις συνεχίστηκαν με αύξηση της συγκέντρωσης ναντοκίτη και μικρή αύξηση στο ύψος των κορυφών που αντιστοιχούν στη μεταλλική φάση του κράματος. Στην πάτινα LB72_72, η μισάωρη επεξεργασία με παροχή αερίου H₂ δεν είχε κάποιο αποτέλεσμα, καθώς συνέχισε να ανιχνεύεται μόνο η παρουσία ενώσεων Cu₂(OH)₃Cl (κλινοατακαμίτης). Μετά από 30 λεπτά διαδοχικής επεξεργασίας με ατμοσφαιρικό αέρα, εντοπίστηκαν μικρές συγκεντρώσεις ατακαμίτη, χωρίς να μπορεί να αποδοθεί με βεβαιότητα στη διαδικασία. Πιθανότατα πρόκειται για συστατικό της πάτινας. Συνολικά, η σειρά πειραματικών με μικρούς κύκλους χαμηλών θερμοκρασιών και χρήση αερίου υδρογόνου και ατμοσφαιρικού κρίθηκε αναποτελεσματική και επιβλαβής καθώς στην πάτινα του ορείχαλκου η αναγωγή οδήγησε στο σχηματισμό δραστικού CuCl.

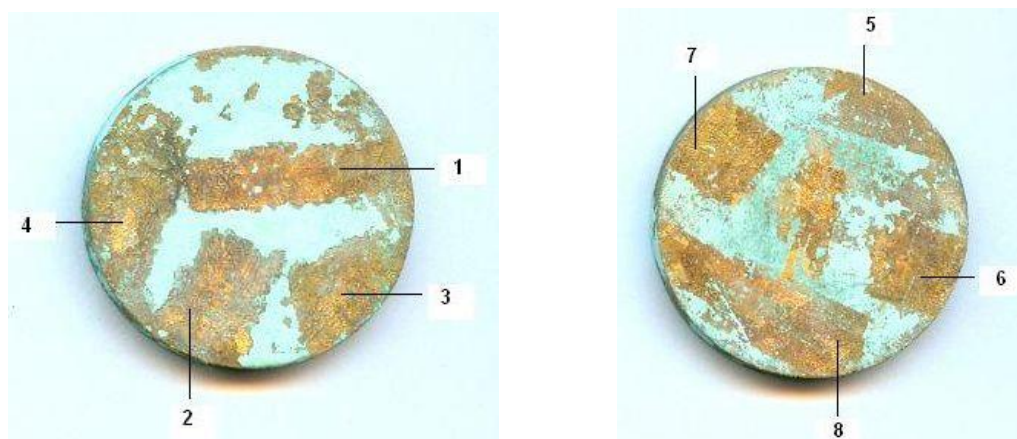
7.4.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG – 1^η Σειρά Δοκιμών

❖ Δοκίμιο ZB72_72

Δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί με συστηματικό τρόπο η ποσότητα του υλικού που απομακρύνεται ανά παλμό για τις όλες τις τιμές πυκνότητας ενέργειας που δοκιμάστηκαν, όπως γίνεται σε περιπτώσεις συγκεκριμένων ενώσεων από χημικά ομοιογενείς επιφάνειες. Εξαιτίας της φύσης των στρωμάτων διάβρωσης (μίξη διαφορετικών προϊόντων σε μορφή πούδρας και με ανομοιόμορφη κατανομή) και της ετερογένειας των χυτών υποστρωμάτων η εκτίμηση της τιμής ενεργειακού κατωφλίου για την απομάκρυνση της πάτινας και ο προσδιορισμός της τιμής ενεργειακού κατωφλίου καταστροφής του υποστρώματος έγινε με εμπειρικό τρόπο,

όπως έχει αναφερθεί και σε άλλες αντίστοιχες πειραματικές μελέτες [38-42]. Ο προσδιορισμός αυτών των ορίων έγινε με μακροσκοπική και μικροσκοπική ανάλυση πολύ υψηλών μεγεθύνσεων σε συνδυασμό με στοιχειακές αναλύσεις EDS για τον προσδιορισμό του ποσοστού Cl⁻ στις επιφάνειες.

Η μακροφωτογραφική τεκμηρίωση των δοκιμών καθαρισμού του δοκιμίου ZB72_72 παρουσιάζεται στην Εικόνα 3, ενώ στην Εικόνα 4 φωτογραφίες OM από επιλεγμένες περιοχές αποκαλύπτουν τα υπολείμματα της πάτινας, τοπικούς αποχρωματισμούς των προϊόντων διάβρωσης και του μεταλλικού υποστρώματος λόγω θερμικής οξείδωσης (καφέ κηλίδες) και τη διατήρηση της δενδριτικής μικροδομής του κράματος. Η αποτίμηση του βαθμού απομάκρυνσης των προϊόντων διάβρωσης από τις καθαρισμένες επιφάνειες του δοκιμίου ZB72_72 συνοψίζεται στον Πίνακα 11.



Εικόνα 3: Οι περιοχές καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG στις δύο πλευρές του δοκιμίου ZB72_72, στις οποίες εφαρμόστηκαν οι πειραματικές παράμετροι που παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.

Πίνακας 11: Μακροσκοπική αξιολόγηση των καθαρισμένων περιοχών δοκιμίου ZB72_72 και μέση % κ.β. συγκέντρωση των Cl⁻ που ανιχνεύονται στις επιφάνειες- Εμπειρικός προσδιορισμός κατωφλίου καθαρισμού.

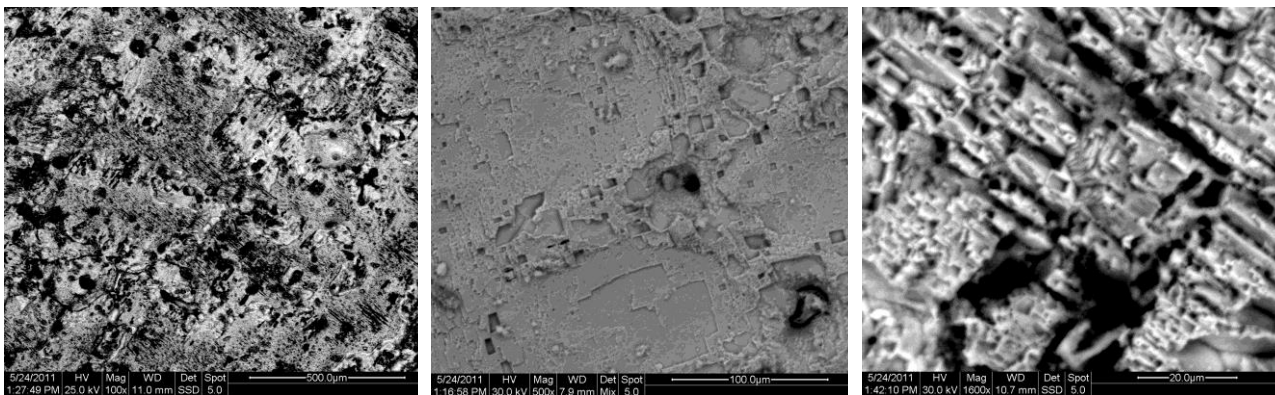
Περιοχή	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Αριθμός Παλμών	Μακροσκοπική κατάσταση επιφάνειας μετά τον καθαρισμό	Μέση περιεκτικότητα Cl (%κ.β.)	Κατώφλι καθαρισμού (Ablation threshold)
R1	0.38	5	Ίχνη πούδρας	1.52	μεταξύ 1-1.5J/cm ² Αναλόγως με το τοπικό πάχος της πάτινας και την πρόσφυση στο υπόστρωμα
R2	7.68	1	Έντονα καθαρισμένη	2.49	
R3	7.7	1	Έντονα καθαρισμένη	Δεν μετρήθηκε	
R4	0.4	1	Ίχνη πούδρας	1.32	
R5	1.5	1	Υπολείμματα προϊόντων/ «σκονισμένη» υφή	2.68	
R6	5.13	1	Ολική αφαίρεση κρούστας	1.33	
R7	7.4	1	Έντονα καθαρισμένη	Δεν μετρήθηκε	
R8	1.4	1	Υπολείμματα προϊόντων/ «σκονισμένη» υφή	1.43	



Εικόνα 4: Φωτογραφίες OM (x 100) από τις περιοχές (α) R1 στην πλευρά Α και (β) R6 και (γ) R7 στην πλευρά Β.

Περιοχές R1 και R4// Οι συγκεκριμένες δύο περιοχές αντιστοιχούν στις πιο ήπιες συνθήκες καθαρισμού του πειράματος. Απέμειναν λίγα σημεία με υπολείμματα του στρώματος διάβρωσης (Εικόνα 4(α)). Η περιοχή R1 λόγω της εφαρμογής 5 παλμών παρουσιάζει μηχανικές βλάβες (εκτριβή και αποφλοίωση) που έχουν δημιουργήσει πολύ έντονη τραχύτητα όπως φαίνεται στην Εικόνα 5. Αντίστοιχος βαθμός καθαρισμού συναντάται και στην R4 (Εικόνα 6).

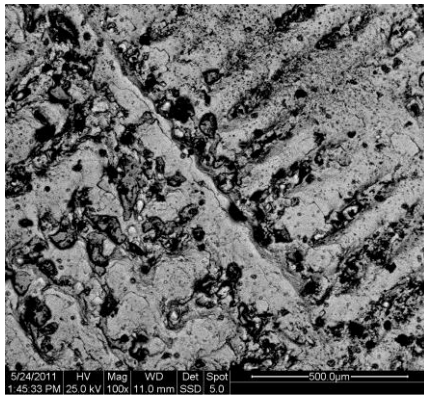
Περιοχές R2, R3 και R7// Οι συγκεκριμένες περιοχές υποβλήθηκαν στις πιο έντονες συνθήκες καθαρισμού (πυκνότητα ενέργειας μεταξύ 7.4 και 7.7 J/cm²). Η κρούστα απομακρύνθηκε πλήρως αλλά η μεταλλική λάμψη και εκδορές στην R7 πιστοποιούν απώλεια υλικού (Εικόνα 4 (γ)). Η λιωμένη επιφάνεια της περιοχής R2 (Εικόνα 7) είναι αντιπροσωπευτική της κατάστασης και των άλλων δύο περιοχών. Αυτές οι συνθήκες καθαρισμού οδηγούν σε καταστροφή του ορειχάλκινου υποστρώματος.



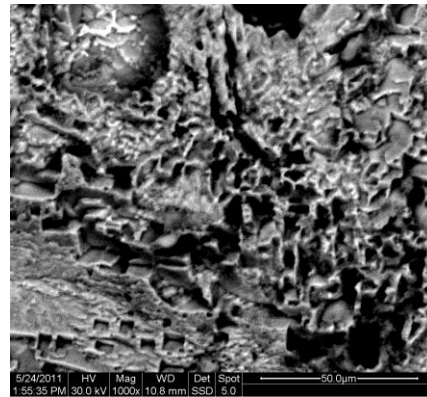
(α) (β) x 500 (γ) x 1600

Εικόνα 5: Απεικονίσεις SEM (α) οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x100), (β) mix (x500) και (γ) οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x1600), από την καθαρισμένη περιοχή R1 με εφαρμογή 5 παλμών πυκνότητας ενέργειας 0.38 J/cm².

Περιοχές R5 και R8// Σε αυτές τις δύο περιοχές χρησιμοποιήθηκαν σχεδόν ίδιες συνθήκες (1.5 και 1.4 J/cm²). Όπως φαίνεται όμως στην Εικόνα 8 η κατάσταση των επιφανειών μετά τον καθαρισμό είναι αρκετά διαφορετική, πιθανόν εξαιτίας της ανομοιόμορφης αρχικής ανάπτυξης των προϊόντων διάβρωσης. Στην R8 φαίνονται σημάδια εκτριβής που έχουν υποστεί θερμική οξείδωση (καφέ επιμήκεις νησίδες).

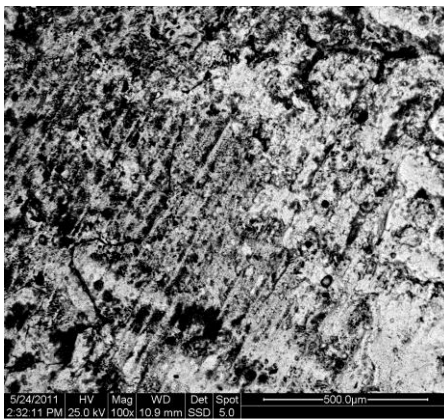


(α) x 100_

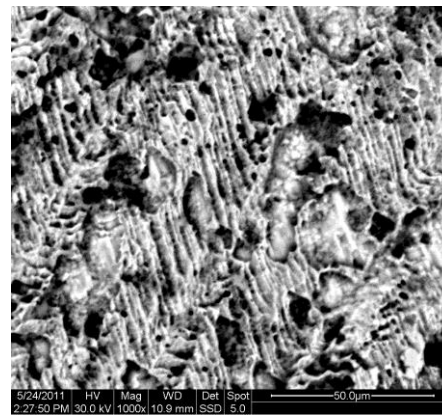


(β) x 1000

Εικόνα 6: Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (α) x100 και (β) x1000 από την καθαρισμένη περιοχή R4 με εφαρμογή 1 παλμού πυκνότητας ενέργειας 0.4 J/cm^2 .



(α) x 100

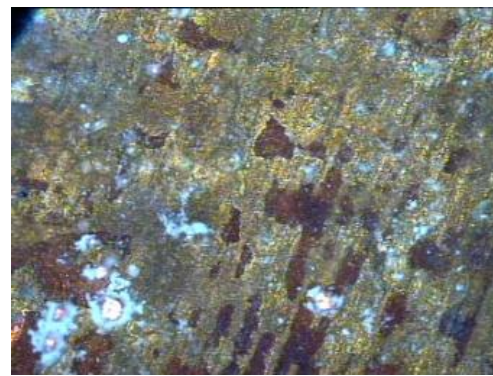


(β) x 1000

Εικόνα 7: Απεικονίσεις SEM από την καθαρισμένη περιοχή R2 μετά από 1 παλμό 7.68 J/cm^2 .



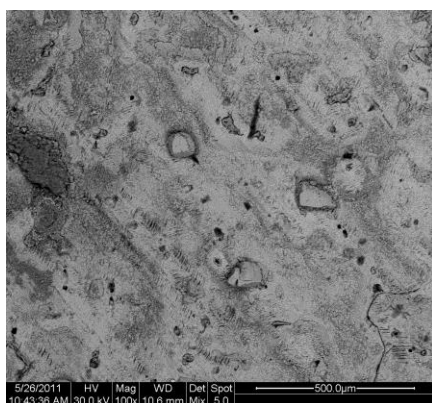
(α)



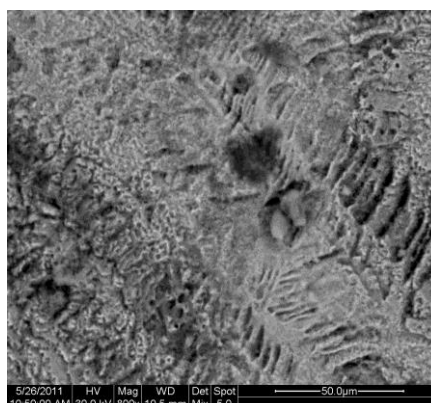
(β)

Εικόνα 8: Φωτογραφίες OM (x 1000) από τις περιοχές (α) R5 και (β) R8.

Στον Πίνακα 12 συνοψίζεται η αξιολόγηση των επιπτώσεων του καθαρισμού στο μεταλλικό υπόστρωμα του ορείχαλκου. Καταγράφονται τα είδη των θερμικών και μηχανικών αλλοιώσεων που παρατηρούνται μικροσκοπικά κατά την εξέταση σε υψηλές μεγεθύνσεις, με βάση τα οποία εκτιμήθηκε η μέση τιμή της κατωφλικής ενέργειας καταστροφής.

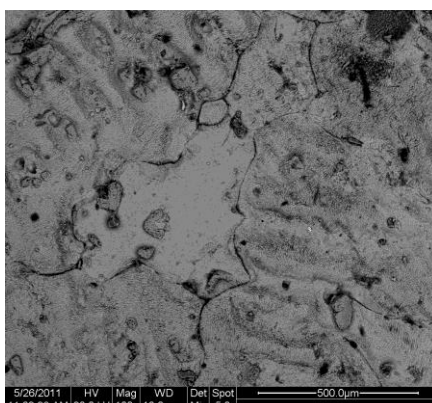


(α) x100_

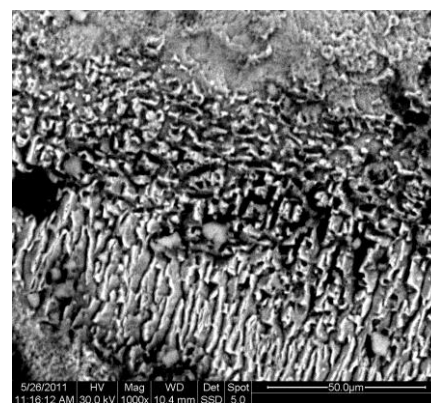


(β) x 800

Εικόνα 9: Απεικονίσεις SEM από την καθαρισμένη περιοχή R5 μετά από 1 παλμό 1.5 J/cm².



(α) x 100_



(β) x 1000

Εικόνα 10: Απεικονίσεις SEM από την περιοχή R8 μετά από 1 παλμό 1.4 J/cm².

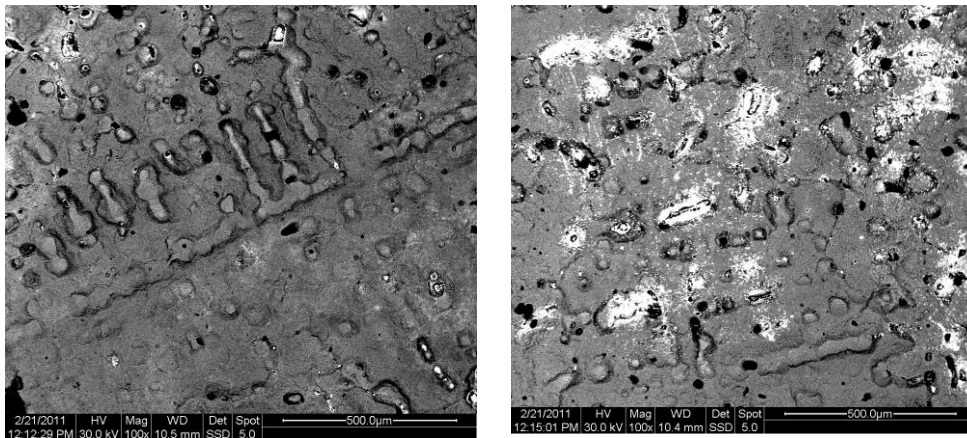
Πίνακας 12 : Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές επιπτώσεις στις καθαρισμένες επιφάνειες συναρτήσει των παραμέτρων καθαρισμού – Εμπειρικός προσδιορισμός κατωφλίου καταστροφής του μετάλλου.

Περιοχή	Πυκνότητα Ενέργειας (J/cm ²)	Αριθμός παλμών	Επίπτωση στο μεταλλικό υπόστρωμα	Μέση τιμή κατωφλίου καταστροφής (Average damage threshold)
R1	0.38	5	Μηχανικές βλάβες (αποφλοιώση)	μεταξύ 0.4 - 2 J/cm ² αναλόγως με την τοπογραφία της διάβρωσης και τοπικό πάχος της πάτινας
R2	7.68	1	Καταστροφή / Ταχύτητα και τοπική τήξη	
R3	7.7	1	Καταστροφή / Ταχύτητα και τοπική τήξη	
R4	0.4	1	Ανομοιογένεια επιφάνειας/ τοπική τραχύτητα	
R5	1.5	1	Καμία μηχανική ή θερμική αλλοίωση/ Ενδιάμεση τραχύτητα	
R6	5.13	1	Τραχύτητα και θερμική οξείδωση/ όχι υπερ-καθαρισμένη επιφάνεια	
R7	7.4	1	Καταστροφή / σημεία με έντονη τήξη και τραχύτητα	
R8	1.4	1	Σημεία με θερμική οξείδωση και εκτριβή κατά τόπους	

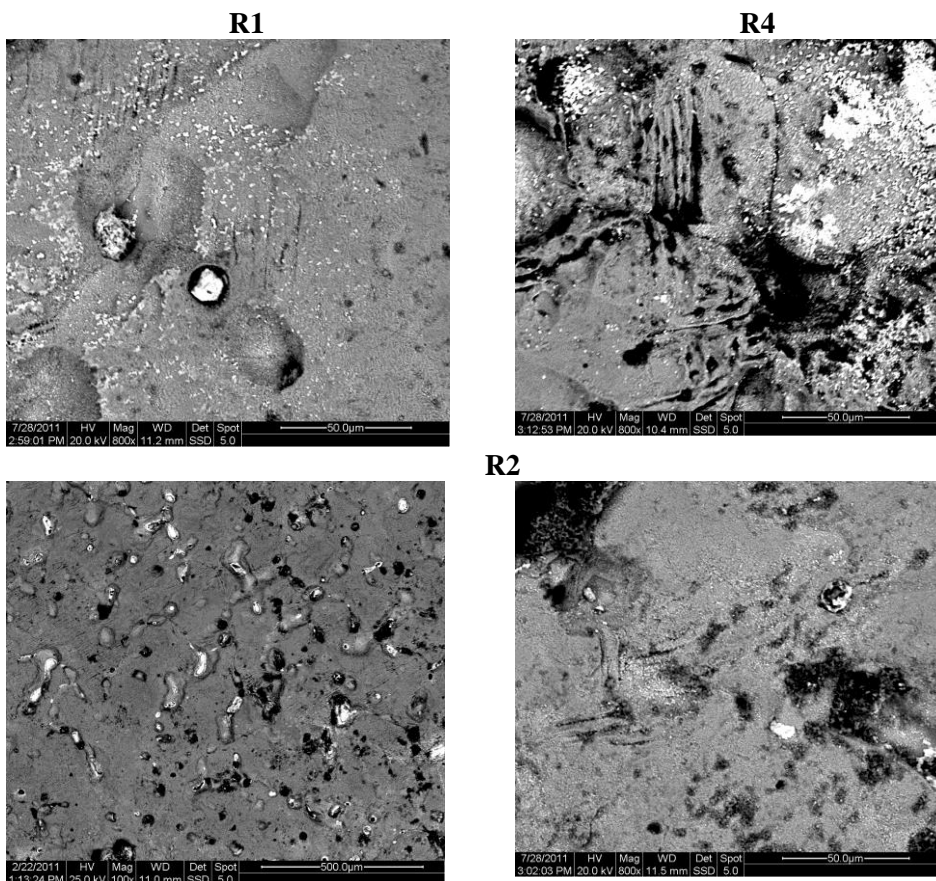
❖ Δοκίμιο LB72_72

Στις Εικόνες 11 και 12 παρουσιάζονται εικόνες SEM χαμηλής και υψηλής μεγέθυνσης από τις περιοχές καθαρισμού. Γίνεται φανερό ότι οι θερμικές και μηχανικές επιπτώσεις στις επιφάνειες δεν είναι δυνατό να αναγνωριστούν σε τυπικές χαμηλές μεγεθύνσεις, καθώς δεν έχει εξαφανιστεί η δενδριτική μικροδομή αλλά έχει μεταβληθεί η υφή εξαιτίας φαινομένων τήξης στη μικροκλίμακα.

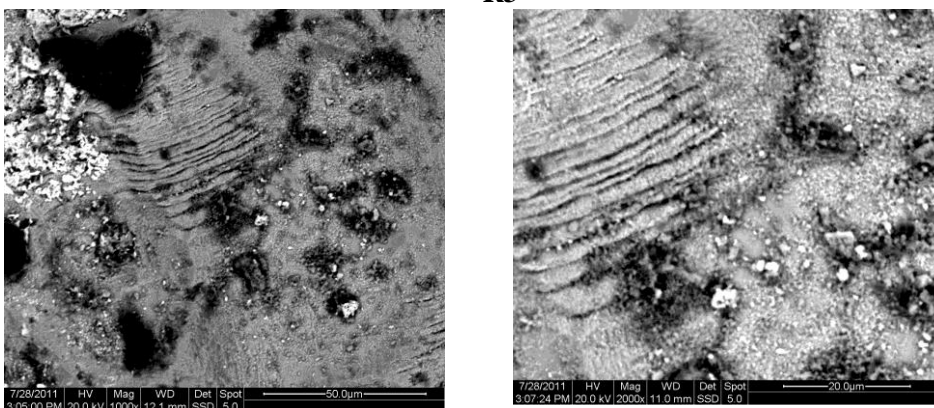
Η αποτίμηση της αποτελεσματικότητας του καθαρισμού στις διάφορες συνθήκες που εφαρμόστηκαν συνοψίζεται στον Πίνακα 13, όπου παρουσιάζονται αφενός τα σχόλια από την μακροσκοπικά οπτική αξιολόγηση των επιφανειών αλλά και οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων Cl από την εκάστοτε περιοχή. Με βάση αυτά τα δεδομένα υπολογίστηκε κατά προσέγγιση η κατωφλική τομή απομάκρυνσης προϊόντων διάβρωσης (ablation threshold).



Εικόνα 11: Απεικονίσεις SEM από δύο σημεία της περιοχής R4 σε χαμηλή μεγέθυνση, όπου δεν είναι ευδιάκριτες οι μεταβολές ή καταστρεπτικές αλλοιώσεις στη μικροδομή μετά την επεξεργασία.



R3



Εικόνα 12: Απεικονίσεις SEM των περιοχών R1 και R4 (x 800), της περιοχής R2(x100 και x800) και της περιοχής R3 (x 1000 και x2000), όπου διακρίνονται οι θερμικές αλλοιώσεις και οι μηχανικές επιπτώσεις μετά τον καθαρισμό.

Πίνακας 13 : Μακροσκοπική αξιολόγηση των καθαρισμένων περιοχών δοκιμίου LB72_72 και μέση % κ.β. συγκέντρωση των Cl που ανιχνεύονται στις επιφάνειες- Εμπειρικός προσδιορισμός κατώφλιου καθαρισμού.

Περιοχή	Πυκνότητα ενέργειας (J/cm ²)	Αριθμός παλμών	Μακροσκοπική Κατάσταση επιφάνειας μετά τον καθαρισμό	Μέση συγκέντρωση Cl σε μεταλλικές περιοχές χωρίς υπολείμματα διάβρωσης (% w/w)	Κατώφλι καθαρισμού (Ablation threshold)
1	0.14	1	Υπολείμματα πούδρας	3.64	~ 0.15-0.20 J/cm ²
2	0.095	1	Ανεπαρκής καθαρισμός	2.40	
3	0.28	1	Καθαρή επιφάνεια	3.27	
4	0.213	1	Επαρκής καθαρισμός	2.34	

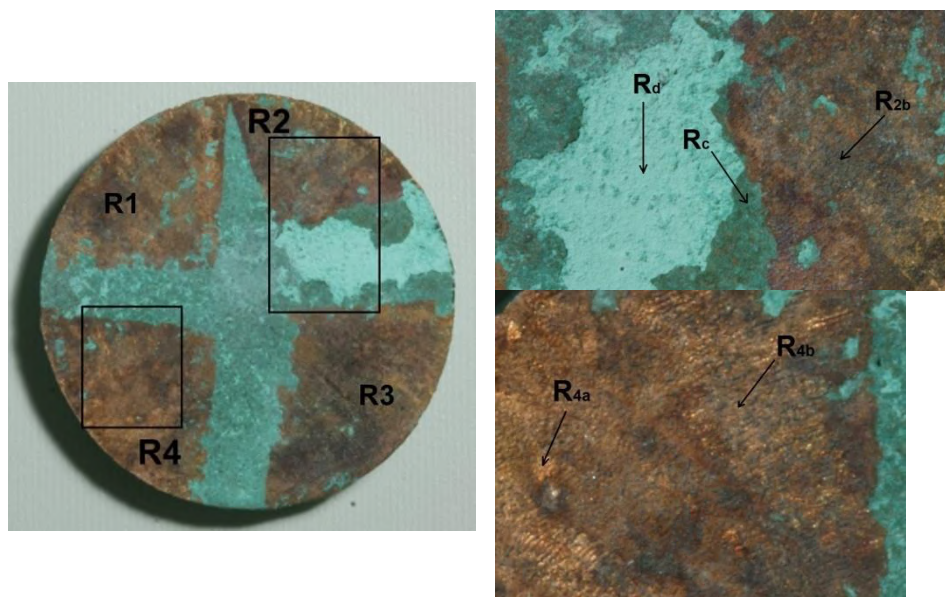
Χαρακτηρισμός προϊόντων διάβρωσης και καθαρισμένων μεταλλικών επιφανειών- Bulk Χημικές Αναλύσεις με SEM/EDS

Τα στρώματα διάβρωσης σε δοκίμια τύπου LB72_72 υποβλήθηκαν σε αναλύσεις EDS, προκειμένου να γίνει πιο λεπτομερής χαρτογράφηση των στρωμάτων πριν τον καθαρισμό. Σε ένα εξ αυτών (Εικόνα 13), οι αναλύσεις SEM-EDS χρησιμοποιήθηκαν επίσης ως εργαλείο αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των πειραμάτων καθαρισμού ως προς την απομάκρυνση των χλωριόντων σε δύο από τις τέσσερις περιοχές – την R2 και την R4. Στο συγκεκριμένο δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν και επιφανειακές αναλύσεις XPS. Στο δοκίμιο που δεν υποβλήθηκε σε καθαρισμό, οι περιοχές R_{oxa}, R_{oxb} και R_{oxc} βρίσκονται σε επίπεδα του στρώματος διάβρωσης που ξεκινούν από τη διεπιφάνεια με το μέταλλο και φτάνουν έως την εξωτερική επιφάνεια.

Η R2 όπως αναφέρθηκε προηγούμενα αντιστοιχεί στις πιο ήπιες συνθήκες καθαρισμού, αφήνοντας κατάλοιπα στρωμάτων διάβρωσης τα οποία είναι ορατά και μακροσκοπικά (Εικόνα 13).

Οι δύο περιοχές R_{2A1} και R_{2A2} έχουν παραπλήσια χημική σύσταση, όπως φαίνεται στον Πίνακα 14. Οι συγκεντρώσεις Cu, Sn και Pb ως προς συνολικά μεταλλικά στοιχεία είναι παρόμοιες και υποδεικνύουν ελαφρύ εμπλουτισμό σε Pb και Sn (Πίνακας 15).

Στην περιοχή R4, παρά τον μακροσκοπικά επαρκή καθαρισμό, ανιχνεύτηκε συγκέντρωση χλωρίου υψηλότερη από την αναμενόμενη. Το ποσοστό αυτό δεν είναι ομοιόμορφα κατανομημένο σε κάθε σημείο της επιφάνειας.



Εικόνα 13: Μακροφωτογραφική τεκμηρίωση ενός δοκιμίου LB72_72 αμέσως μετά τον καθαρισμό. Τα σημεία των αναλύσεων στις περιοχές R2 και R4 επισημαίνονται σε φωτογραφίες μεγαλύτερης μεγέθυνσης.

Πίνακας 14: % Ατομική συγκέντρωση – Αποτελέσματα EDS από περιοχές αναλύσεων σε δύο διαφορετικά δοκίμια με πάτινα τύπου LB72_72.

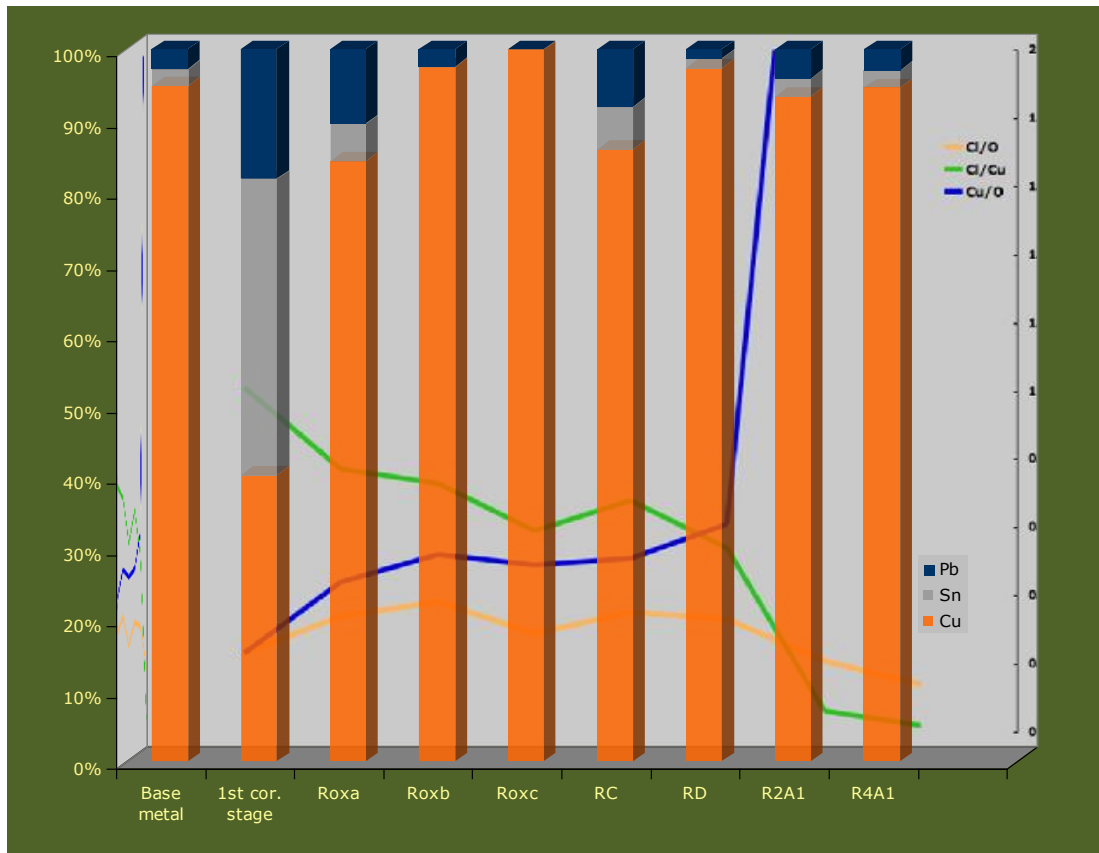
Περιοχή	Cu	Pb	Sn	O	Cl	C
Κράμα	95.00	2.70	2.30	-	-	-
R _{2A1}	70.28	2.99	1.88	20.47	4.38	-
R _{2C}	43.55	1.28	0.40	40.01	14.76	-
R _{2A2}	66.67	2.80	2.03	23.55	4.95	-
R _C	26.32	2.44	1.82	51.45	17.98	-
R _D	31.17	0.38	0.45	51.02	16.97	-
R _{4C}	61.55	7.40	1.99	22.23	6.83	-
R _{4A}	79.83	2.42	2.03	13.81	1.91	-

Πίνακας 15: Ατομικά ποσοστά – Υπολογισμοί με βάση τα δεδομένα EDS του Πίνακα 14.

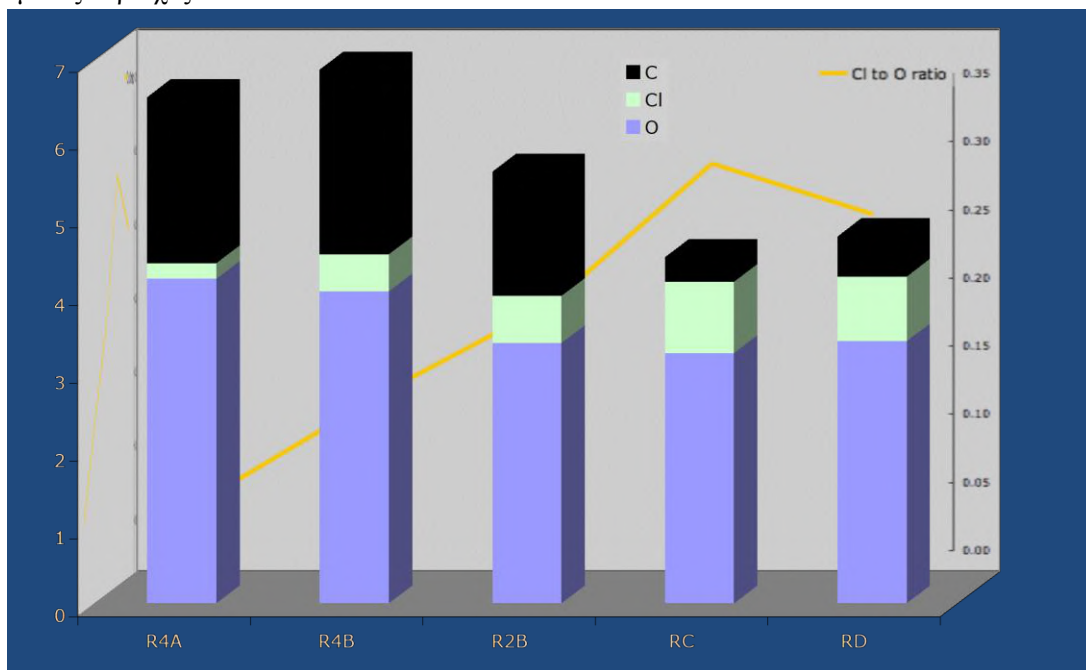
Περιοχή	Cu	Sn	Pb	Cl/O	Cl/Cu	Cu/O
Κράμα	95.00	2.30	2.70	-	-	-
R _{2A1}	93.52	2.50	3.98	0.21	0.06	3.43
R _{2C}	96.28	0.89	2.83	0.37	0.34	1.09
R _{2A2}	93.24	2.84	3.92	0.21	0.07	2.83
R _C	86.07	5.95	7.98	0.35	0.68	0.51
R _D	97.41	1.41	1.19	0.33	0.54	0.61
R _{4C}	86.77	2.80	10.43	0.31	0.11	2.77
R _{4A}	94.73	2.40	2.87	0.14	0.02	5.78

Στο Γράφημα 1 αποτυπώνεται η συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων (ως προς ολικά μέταλλα) που μετρήθηκε με bulk στοιχειακές αναλύσεις EDS σε περιοχές της διαστρωμάτωσης της πάτινας του δοκιμίου LB72_72 και σε καθαρισμένες περιοχές, συγκριτικά με την ονομαστική σύσταση του κράματος και με συγκεντρώσεις της πάτινας μετά το πρώτο στάδιο του πρωτοκόλλου διάβρωσης. Επίσης για τις περιοχές αυτές παρουσιάζονται οι λόγοι ατόμων Cl/O, Cl/Cu και Cu/O. Οι δύο τελευταίες αναλογίες είναι σημαντικοί δείκτες για την εκτίμηση του επιπέδου καθαρισμού από χλωριούχες ενώσεις. Στο Γράφημα 2 έχουν αποτυπωθεί οι συγκεντρώσεις των διαβρωτικών στοιχείων O, Cl και C (ως προς ολικά αμέταλλα) των αναλύσεων EDS από

τα δύο εξωτερικά στρώματα της πάτινας (RC και RD) και από καθαρισμένα σημεία των περιοχών R2 και R4, καθώς και ο λόγος ατόμων Cl/O. Παρατηρείται μία ξεκάθαρη αύξηση της περιεκτικότητας άνθρακα και οξυγόνου στις πιο έντονα καθαρισμένες περιοχές.



Γράφημα 1: Ποσοστά κραματικών στοιχείων εκφρασμένα ως προς σύνολο μεταλλικών στοιχείων σε όλες τις περιοχές των bulk αναλύσεων με EDS συγκριτικά με την ονομαστική σύσταση του κράματος. Στο φόντο του γραφήματος φαίνονται οι καμπύλες των λόγων Cl/O, Cl/Cu και Cu/O που υπολογίστηκαν για τις συγκεκριμένες περιοχές.



Γράφημα 2: Ποσοστά διαβρωτικών στοιχείων εκφρασμένα ως προς σύνολο των αμέταλλων στοιχείων σε όλες τις περιοχές των bulk αναλύσεων με EDS.

Χαρακτηρισμός προϊόντων διάβρωσης και καθαρισμένων μεταλλικών επιφανειών-Επιφανειακές Χημικές Αναλύσεις με XPS

Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης // Τα αποτελέσματα ποσοτικοποίησης για τα μεταλλικά χημικά είδη παρουσιάζονται στον **Πίνακα Π.7.Β** του Παρατήματος 7 και για τα μη μεταλλικά είδη στον **Πίνακα Π.7.Γ**. Στην περίπτωση των κορυφών C 1s λήφθηκαν υπόψη μόνο τα χημικά είδη CO₃²⁻.

Οι ανηγμένες ατομικές συγκεντρώσεις ως προς ολικά μέταλλα των περιοχών που αναλύθηκαν δίνονται στον Πίνακα 16. Στο εσωτερικό στρώμα διάβρωσης (R_C) παρατηρείται αποχάλκωση (μείωση Cu από 95.06% σε 83.70%). Επίσης ανιχνεύεται σημαντικός εμπλουτισμός σε Sn (αύξηση από 2.31% σε 4.42%) και μία κατακόρυφη αύξηση του ποσοστού Pb από 2.63% σε 11.89%. Η τάση αποχάλκωσης στο εσωτερικό στρώμα (R_D) είναι μικρότερη, ενώ δεν εντοπίζεται σημαντική διακύμανση Sn σε σχέση με το στρώμα R_C. Το ποσοστό Pb μειώνεται ελαφρώς, αλλά παραμένει ασυνήθιστα υψηλό και μάλιστα υψηλότερο από την ονομαστική σύσταση του κράματος. Στις δύο καθαρισμένες περιοχές ο Pb αναδεικνύεται ως το κυρίαρχο μεταλλικό στοιχείο. Στις περιοχές R_{4B} και R_{2B} το ανηγμένο ατομικό ποσοστό Pb ως προς ολικά μέταλλα ανέρχεται σε 63.49% και 54.52% αντίστοιχα, ενώ η περιεκτικότητα Cu μειώνεται σε 33.99% και 41.94%.

Στην περιοχή R_{4A}, η οποία έχει μία πιο μεταλλική απόχρωση, ανιχνεύεται ελαφρώς περισσότερος Cu από Pb στην επιφάνεια. Η περιεκτικότητα Sn στην επιμελώς καθαρισμένη περιοχή R₄ είναι σχετικά κοντά στην κραματική αναλογία (2.85% στην R_{4A} και 2.52% στην R_{4B}) και στην περιοχή R_{2B} είναι 3.54%, δηλαδή μεταξύ του κραματικού ποσοστού και του ποσοστού στο εσωτερικό στρώμα διάβρωσης.

Πίνακας 16: % Ατομικές συγκεντρώσεις μετάλλων εκφρασμένες ως προς ολικά μέταλλα – Υπολογισμοί από δεδομένα XPS.

	Cu	Sn	Pb
Κράμα	95.06	2.31	2.63
R_{4A}	51.54	2.85	45.60
R_{4B}	33.99	2.52	63.49
R_{2B}	41.94	3.54	54.52
R_C	83.70	4.42	11.89
R_D	92.11	4.41	3.49

Οι ανηγμένες ατομικές συγκεντρώσεις χλωρίου, οξυγόνου και άνθρακα ως προς σύνολο διαβρωτικών στοιχείων, καθώς και λόγοι ατόμων των στοιχείων αυτών ως προς ολικά μεταλλικά στοιχεία, υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον Πίνακα 17.

Από τις συγκεντρώσεις Cl ως προς αμέταλλα στοιχεία, προκύπτει πολύ σημαντική μείωση των χλωριόντων στις επιφάνειες, κάτι που ήταν και ο στόχος διαδικασία καθαρισμού. Ως προς αυτό το σκέλος, τα πειράματα κρίνονται αποτελεσματικά

Ένα πολύ ενδιαφέρον στοιχείο είναι η αύξηση του λόγου C/μέταλλα στις πιο έντονα καθαρισμένες περιοχές. Αυτή η τάση αποτελεί σαφή ένδειξη ότι ο καθαρισμός καθιστά την επιφάνεια περισσότερο ενεργή χημικά ευνοώντας τη χημική ρόφηση CO₂. Η συνάφεια των μετάλλων με C αυξάνεται μεταξύ των περιοχών R₂ και R₄, πολύ περισσότερο σε σχέση με τη συνάφεια των μετάλλων με O.

Πίνακας 17: % Ατομικές συγκεντρώσεις διαβρωτικών στοιχείων εκφρασμένες ως προς ολικά αμέταλλα - Λόγοι ατόμων Cl/O και Cl/μέταλλα, O/μέταλλα, C/μέταλλα και αμέταλλα/μέταλλα.

Περιοχή	Cl	O	C	Cl/O	Cl/m	O/m	C/m	n.m/m
R_{4A}	3.09	64.09	32.82	0.05	0.20	4.17	2.14	6.51
R_{4B}	6.93	58.44	34.63	0.12	0.48	4.01	2.38	6.87
R_{2B}	10.90	60.28	28.82	0.18	0.61	3.35	1.60	5.55
R_C	20.54	72.36	7.10	0.28	0.91	3.22	0.32	4.45
R_D	17.60	71.44	10.97	0.25	0.83	3.37	0.52	4.72

Πληροφορίες χημικής κατάστασης // Οι προκαταρκτικές σαρώσεις από όλες τις περιοχές των αναλύσεων στην επιφάνεια του δοκιμίου παρουσιάζονται στο **Γράφημα Π.7.4** του Παραρτήματος 7, ενώ οι περιοχές των αναλυτικών φασμάτων που αφορούν στις χημικές μορφές του Cu 2p και O 1s παρουσιάζονται στο Γράφημα 3.

Για την αποσυνέλιξη των επιμέρους κορυφών των αναλυτικών φασμάτων και την αναγνώριση της χημικής κατάστασης των χημικών ειδών προσαρμόστηκε στις πειραματικές καμπύλες μία συμμετρική κατανομή (Voigt profile 70%Gauss/30% Lorenz που ανταποκρίνεται στη φυσική κατάσταση του δείγματος και τις περιβαλλοντικές συνθήκες κατά τη μέτρηση). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης και απόδοσης κορυφών με βάση τις τιμές της ενέργειας σύνδεσης (binding energy) δίνονται για τα μεταλλικά χημικά είδη στον **Πίνακα Π.7.Β** και για τα μη μεταλλικά είδη στον **Πίνακα Π.7.Γ** του Παραρτήματος 7.

Το φάσμα Cu 2p_{3/2} (Γράφημα 3 (α)) παρουσιάζει δύο οξειδωτικές καταστάσεις: Cu⁺ με ενέργεια σύνδεσης στην περιοχή των 932.5 eV και Cu²⁺ στην περιοχή των 934.3 eV και των 935.0 eV. Η μετάπτωση Auger L3M45M45 με κινητική ενέργεια στην περιοχή των 916 eV πιστοποιεί ότι ο χαλκός βρίσκεται σε οξειδωμένη και όχι μεταλλική κατάσταση.

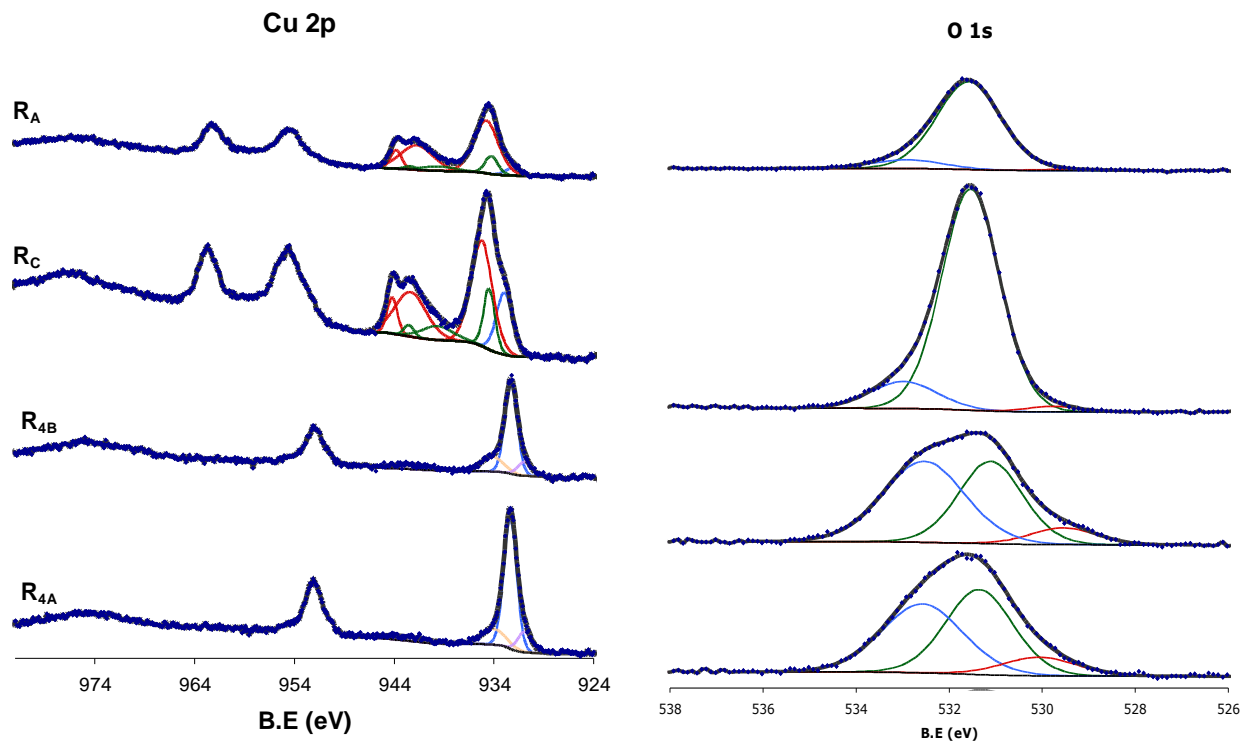
Η κύρια κορυφή του Sn 3d_{5/2} περί τα 486.5 eV μπορεί να αποδοθεί στις οξειδωτικές καταστάσεις Sn²⁺ και Sn⁴⁺ [10].

Η κορυφή Pb 4f_{7/2} peak περί τα 138.7 eV αποδίδεται σε χημικά είδη Pb²⁺, ενώ μία δεύτερη κορυφή που εντοπίζεται στα φάσματα των καθαρισμένων περιοχών εμφανίζεται σε υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης (>139.5 eV) και αποδίδεται σε φόρτιση.

Η διπλή κορυφή Cl 2p μπορεί να αναλυθεί σε δύο επιμέρους κορυφές στα 198.2 eV και περί τα 199.5 eV.

Σε μπρούντζινες επιφάνειες προσβεβλημένες από χλωρίοντα, έχει αναφερθεί η παρουσία τόσο μη φορτισμένων όσο και θετικά φορτισμένων ζωνών.

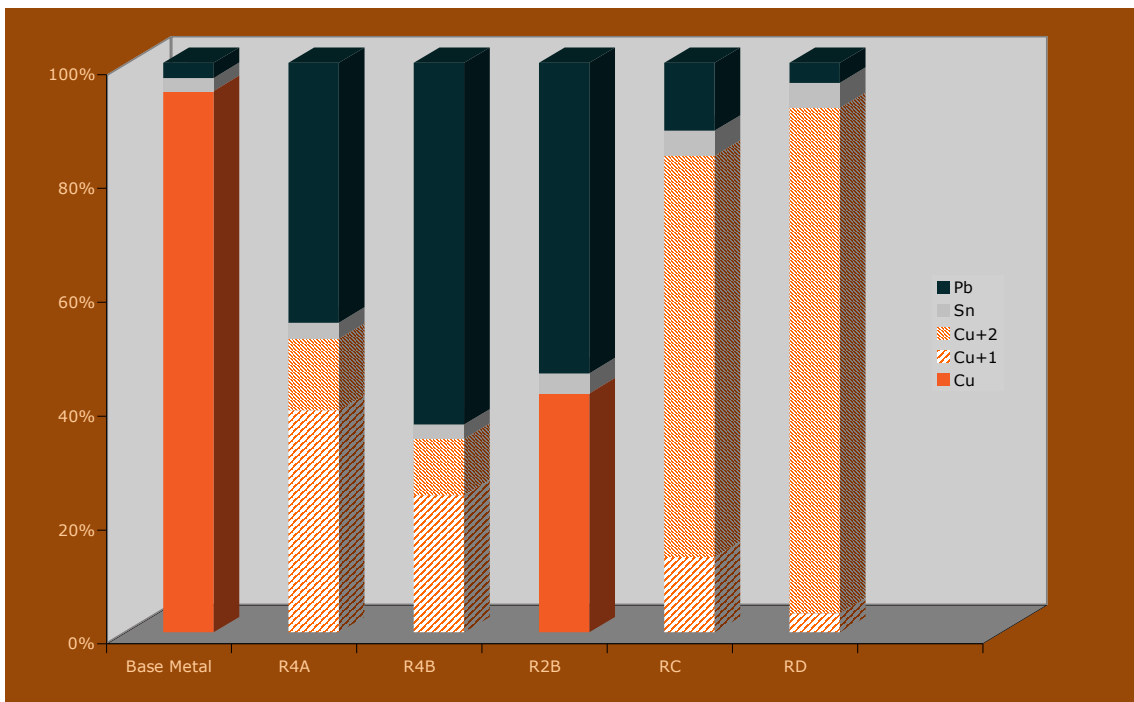
Το φάσμα του O 1s μπορεί να αναλυθεί σε τρεις κορυφές στα 529.7 eV, στα 531.4 eV και στα 532.6 eV, οι οποίες αντιστοιχούν σε οξείδια, υδροξείδια και νερό (Γράφημα 3 (β)). Η παρουσία ανθρακικών ειδών -κορυφή στα 288.2 eV -συνεπάγεται και οξυγόνο (ως συστατικό CO₃²⁻).



(α)

(β)

Γράφημα 3: Φωτοηλεκτρονικό φάσμα (α) Cu 2p σε διακριτές περιοχές στρωμάτων διάβρωσης και σε σημεία της καθαρισμένης περιοχής R4 και (β) O 1s στις αντίστοιχες περιοχές. Η αποσυνέλιξη των κορυφών αποκαλύπτει τις συστατικές κορυφές που αποδίδονται σε διαφορετικά χημικά είδη χαλκού και οξυγόνου.



Γράφημα 4: Ποσοστά κραματικών στοιχείων εκφρασμένα ως προς σύνολο μεταλλικών στοιχείων σε όλες τις περιοχές επιφανειακών αναλύσεων με XPS συγκριτικά με την ονομαστική σύσταση του κράματος. Με διαφορετική σκίαση απεικονίζεται η κατανομή των διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων του χαλκού (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+}).

Τα δεδομένα XPS υποδεικνύουν την κυριαρχία ειδών Cu^{2+} στα εξωτερικά στρώματα πούδρας και ειδικότερα την παρουσία τρι-υδροξυχλωριδίων και υδροξειδίων του Cu(II) . Αυτό προκύπτει από τις δύο διακριτές κορυφές Cu^{2+} και το ευρύ FWHM της κορυφής περί τα 935.0 eV, από την κορυφή OH^- στα 535.1 eV και στην παρουσία Cl (Γράφημα 3.), σε συμφωνία και με άλλες έρευνες [54, 55]. Ο χαρακτηρισμός δύο επιπέδων της πράσινης πούδρας με μικροσκοπία Raman (Γράφημα Π.7.3 και Πίνακας Π.7.Α, Παράρτημα 7), επιβεβαιώνει ότι το σκούρο πράσινο στρώμα R_D και το ενδιάμεσο στρώμα R_C αποτελούνται κυρίως από μίγμα ατακαμίτη με κλινοατακαμίτη. Ορισμένες από αυτές τις κορυφές παρουσιάζουν επικάλυψη με ενώσεις $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Αυτή η υπόθεση έρχεται σε συμφωνία με την ανίχνευση χημικών ειδών κασσιτέρου από τις αναλύσεις XPS, που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ενώσεις SnCl_2 , SnCl_4 ή και σύνθετων υδροξυχλωριδίων.

Η παρουσία χημικών ειδών Sn και Pb στο εξωτερικό στρώμα προϊόντων διάβρωσης που αποτελείται εξ ολοκλήρου από ενώσεις $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, δεν μπορεί να συσχετιστεί με κάποιο μηχανισμό διάβρωσης, αλλά αποδίδεται σε επικάλυψη εξαχωμένου Pb – τόσο στις καθαρισμένες περιοχές όσο και σε γειτονικές περιοχές με υπολείμματα άτινας- λόγω της ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών στο μεταλλικό υπόστρωμα LB.

Στις καθαρισμένες περιοχές R_2 και R_4 , ο χαλκός ανιχνεύεται κυρίως υπό τη μορφή Cu^+ , που θα μπορούσε να σχετίζεται με Cu_2O (κυπρίτης) είτε CuCl (ναντοκίτης). Η ανίχνευση μίας συστατικής κορυφής O 1s στα 531.0 eV, είναι χαρακτηριστική των οξειδίων και επιβεβαιώνει ότι πρόκειται για ενώσεις Cu_2O

Ο κασσίτερος εμφανίζεται σε οξειδωτικές καταστάσεις που μπορούν να αποδοθούν σε SnO , SnO_2 , SnCl_2 , SnCl_4 και $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$. Ο μόλυβδος με ενέργεια σύνδεσης 138.5 eV αντιστοιχεί σε Pb^{2+} που αποδίδεται σε άνυδρο PbCO_3 (κερουσίτης) και στην ένυδρη μορφή $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (υδροκερουσίτης), καθώς εντοπίστηκε αύξηση των ανθρακικών χημικών ειδών και μία αύξηση της τιμής O 1s περί τα 532.3 eV. Η δημιουργία των ανθρακικών ενώσεων αποδίδεται στο ατμοσφαιρικό CO_2 .

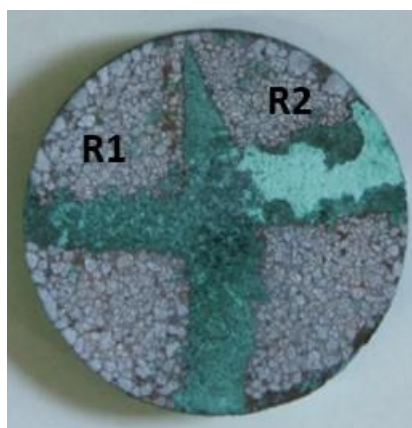
Μία γενική παρατήρηση είναι ότι στις καθαρισμένες επιφάνειες, τα μεταλλικά στοιχεία παρουσιάζουν κορυφές μετατοπισμένες σε ελαφρώς χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης σε σχέση με τα στρώματα προϊόντων διάβρωσης, παρατήρηση που υποδεικνύει μία λιγότερο οξειδωμένη κατάσταση των επιφανειών.

Ως αποτέλεσμα της αποχάλκωσης, τα εσωτερικά στρώματα της πάτινας LB72_72 είναι εμπλουτισμένα σε Pb, ενώ όλα τα επιμέρους στρώματα – με εξαίρεση το εξωτερικό στρώμα πούδρας κλινοατακαμίτη– είναι εξίσου εμπλουτισμένα σε Sn. Οι επιφανειακές αναλύσεις XPS, έδειξαν ότι τα κύρια είδη προϊόντων διάβρωσης είναι υδροξείδια, χλωρίδια και υδροξυχλωρίδια. Η μέγιστη συγκέντρωση Cl εντοπίζεται σε ενδιάμεσο βάθος της διαστρωμάτωσης της πάτινας. Το συγκεκριμένο στρώμα αφαιρέθηκε επιτυχώς από την επεξεργασία με laser, χωρίς αυτό να συνεπάγεται την πλήρη απομάκρυνση των χλωριόντων ακόμη και από μακροσκοπικά επιμελώς καθαρισμένες επιφάνειες.

Επίσης τόσο στα στρώματα διάβρωσης, όσο και στις καθαρισμένες επιφάνειες εντοπίστηκε η παρουσία ανθρακικών ενώσεων Pb (κυρίως κερουσίτη $PbCO_3$) που οφείλεται στην αλληλεπίδραση με CO_2 της ατμόσφαιρας. Στις περιοχές με μεταλλική λάμψη, που διαπιστώνεται αποτελεσματικός καθαρισμός μακροσκοπικά, οι στοιχειακές αναλύσεις EDS υποδεικνύουν παραπλήσια σύσταση με την σύσταση του κράματος. Ωστόσο, οι επιφανειακές αναλύσεις (με μέσο βάθος διείσδυσης περί τα 5 nm) αποκαλύπτουν ότι καλύπτονται από ένα πολύ λεπτό φιλμ πλούσιο σε Pb – που αποδίδεται σε κερουσίτη και υδροκερουσίτη– ενώ εντοπίζεται και χαλκός κυρίως σε οξειδωτική κατάσταση Cu^+ (πιθανόν Cu_2O) αλλά και σε Cu^{2+} .

Αυτό αποδεικνύει την πολύ έντονη ενεργοποίηση της επιφάνειας από την αλληλεπίδραση με την ακτινοβολία laser, αλλά κυρίως την εναπόθεση εξαχνωμένων σωματιδίων Pb (sputtering) που προκλήθηκε από τα φαινόμενα τοπικής τήξης της φάσης του μολύβδου. Οι ενώσεις αυτές πιθανότατα προέκυψαν από τη χημική ρόφιση αερίων O_2 και CO_2 της ατμόσφαιρας από τον μεταλλικό Cu και Pb στις καθαρισμένες επιφάνειες.

Η έκθεση του καθαρισμένου δοκιμίου σε θάλαμο υγρασίας υπό συνθήκες 100% RH για διάστημα πέντε ημερών, οδήγησε στην κάλυψη των επιφανειών με λευκά προϊόντα (Εικόνα 14), τα οποία – στις καθαρισμένες περιοχές R1 και R2- υποβλήθηκαν σε φασματοσκοπικές αναλύσεις με μικροσκοπία Raman (Γράφημα Π.7.3 και Πίνακας Π.7.Α). Οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν είναι άνυδρη και ένυδρη μορφή $PbCO_3$ (κερουσίτης και υδροκερουσίτης)[56].



Εικόνα 14 : Μακροφωτογραφική τεκμηρίωση του καθαρισμένου δοκιμίου LB72_72 μετά από την έκθεση σε θάλαμο υγρασίας για πέντε ημέρες. Επισημαίνονται τα σημεία των αναλύσεων με μικροσκοπία Raman στις περιοχές R1 και R2.

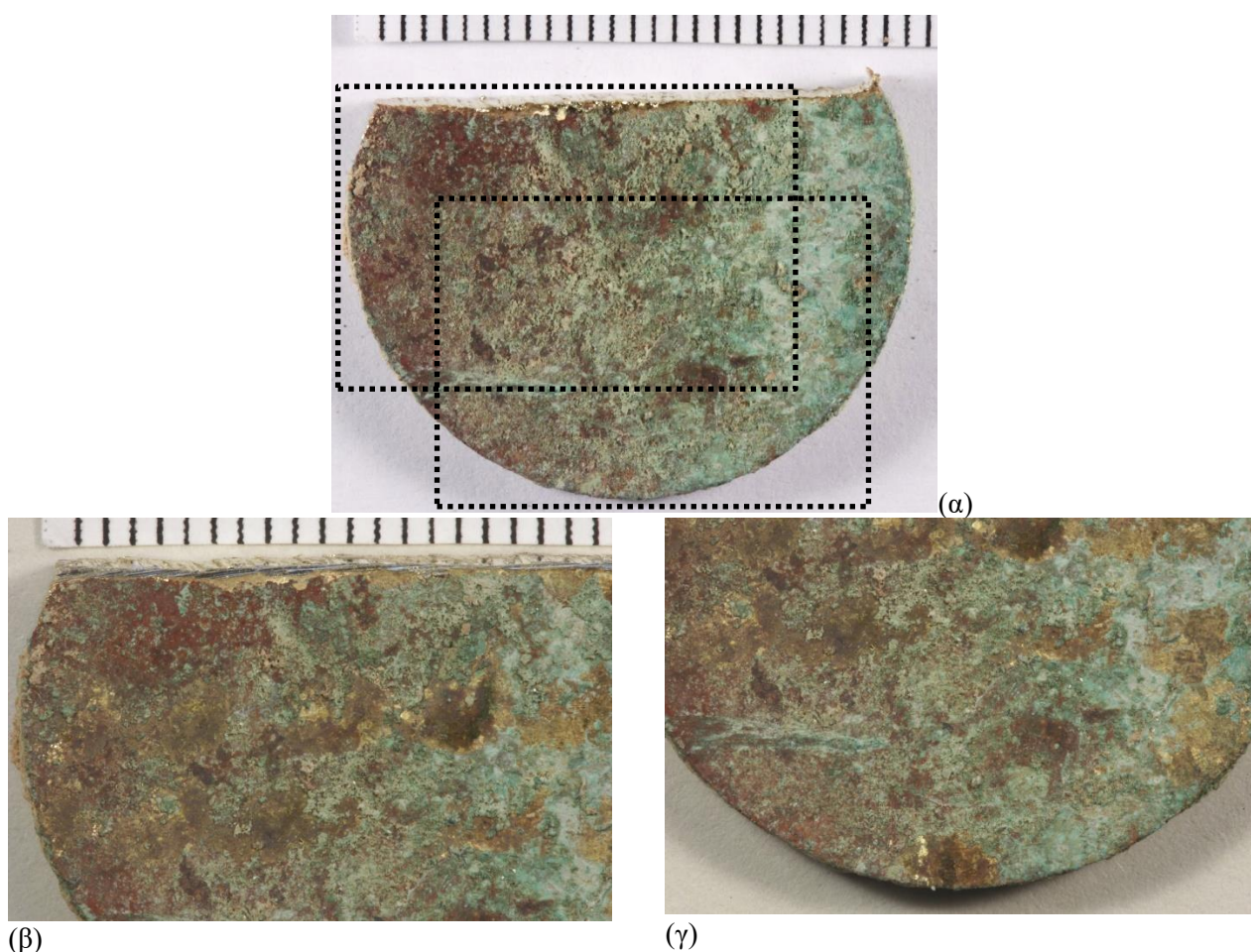
7.4.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG – 2^η και 3^η Σειρά Δοκιμών

Οι πειραματικές συνθήκες, η φωτογραφική τεκμηρίωση των πειραμάτων και ο χαρακτηρισμός των καθαρισμένων περιοχών στο δοκίμιο ZB1_NTUA9 (2^η σειρά δοκιμών) παρουσιάζονται εξ ολοκλήρου στο Παράρτημα 7 (Εικόνες Π.7.1.-Π.7.7).

Ο χαρακτηρισμός των καθαρισμένων περιοχών όπου δοκιμάστηκαν διαφορετικές συνθήκες στο πλαίσιο της 3^{ης} σειράς δοκιμών σε φυσικές πάτινες που έχουν παραχθεί κατά την ημι-επιταχυνόμενη διάβρωση στο έδαφος παρουσιάζεται παρακάτω:

❖ Δοκίμιο ZB2_NTUA7

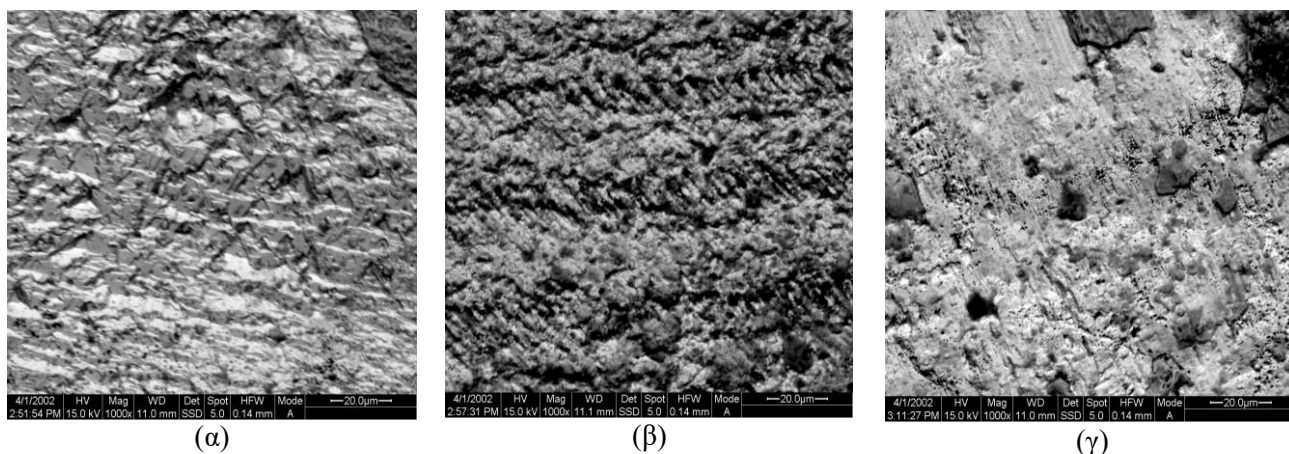
Στην Εικόνα 15 (α) απεικονίζεται η επιφάνεια της πάτινας του δοκιμίου ZB2_NTUA7 (πλευρά Β) πριν από τη διεξαγωγή καθαρισμού. Στις Εικόνες 15(β) και 15(γ) διακρίνονται σημειακές δοκιμές υπό διάφορες συνθήκες που έχουν οδηγήσει κυρίως σε ολική απομάκρυνση του στρώματος και αποκάλυψη του μεταλλικού υποστρώματος ορείχαλκου με έντονη μεταλλική λάμψη. Σε ορισμένες περιοχές υπάρχουν σαφείς ενδείξεις θερμικής οξειδωσης του φρέσκου μετάλλου που έχει αποκαλυφθεί (σκούρες κηλίδες σκούρου καφέ χρώματος) και σε ορισμένες περιοχές παρατηρείται μερική απομάκρυνση των εξωτερικών πράσινων στρωμάτων και αποκάλυψη εσωτερικών στρωμάτων οξειδίων. Στις Εικόνες 16 και 17 παρουσιάζονται διάφορα μοτίβα θερμικών επιπτώσεων – τόσο λιωμένο κράμα στις περιοχές R1, R3 και R7 όσο και αλλοιωμένα και οξειδία στις περιοχές R4 και R16.



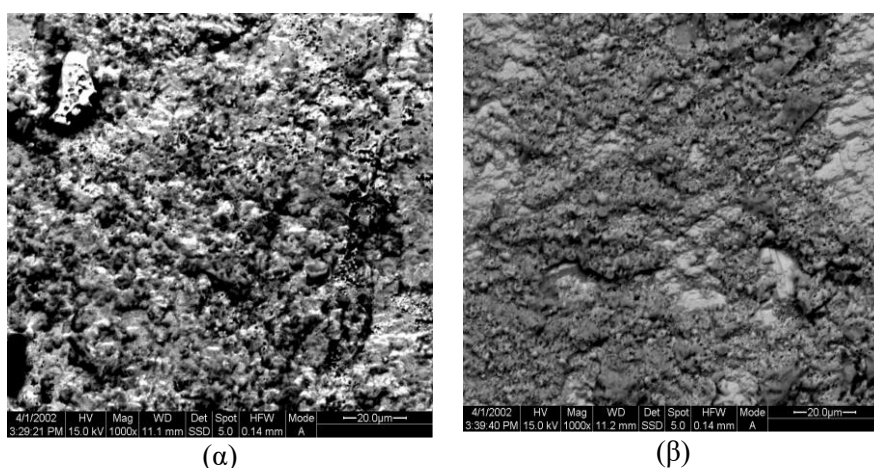
(β)

(γ)

Εικόνα 15 : Η πλευρά Α του δοκιμίου ZB2_NTUA7 (α) πριν τον καθαρισμό και (β), (γ) μετά από σημειακές δοκιμές. Με τα δύο διακεκομμένα πλαίσια σημειώνονται οι περιοχές των φωτογραφιών (β) και (γ).



Εικόνα 16 : Απεικονίσεις SEM (x1000) από τις καθαρισμένες περιοχές (α) R1, (β) R3 και R7 στην πλευρά Β του δοκιμίου ZB2_NTUA7.

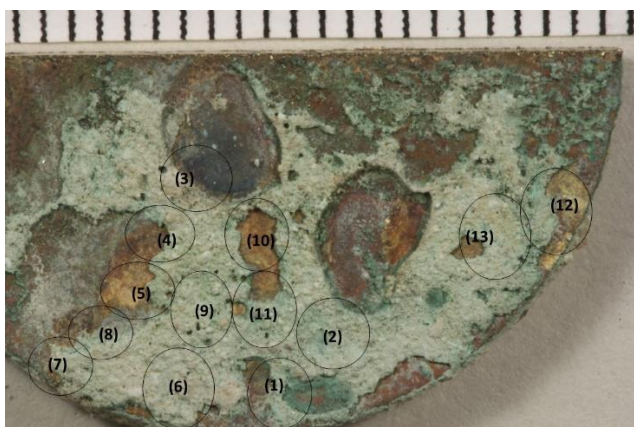


Εικόνα 17 : Απεικονίσεις SEM (x1000) από τις καθαρισμένες περιοχές (α) R4, (β) R16 στην πλευρά Β του δοκιμίου ZB2_NTUA7.

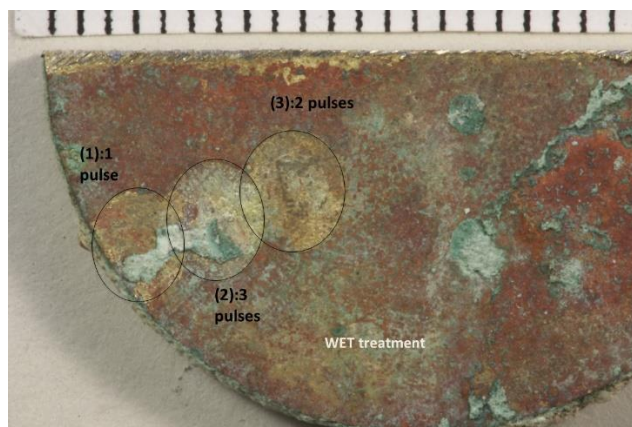
❖ Δοκίμιο ZB4_PIR7

Στις Εικόνες 18(β) και 18(γ) παρουσιάζονται οι περιοχές των σημειακών δοκιμών στις δύο πλευρές του δοκιμίου ZB4_PIR7. Η εφαρμογή μεγάλου αριθμού παλμών για την απομάκρυνση της ορυκτοποιημένης κρούστας, έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση πολύ μεγάλου ποσοστού ακτινοβολίας από το ορειχάλκινο υπόστρωμα και όταν αυτό αποκαλύπτεται έχουν προκληθεί πολύ σημαντικές θερμικές αλλοιώσεις. Επομένως η επέμβαση με Laser δεν χαρακτηρίζεται από εκλεκτικότητα ως προς την αφαίρεση επιλεγμένων στρωμάτων και το τελικό αποτέλεσμα είναι μη ελεγχόμενο. Από τις απεικονίσεις SEM σε υψηλές μεγεθύνσεις προκύπτει χωρίς καμία εξαίρεση τήξη του κράματος (Εικόνες 19-21).

Στις τρεις περιοχές της πλευράς Β το μακροσκοπικό αποτέλεσμα είναι πιο ικανοποιητικό γιατί η επέμβαση είναι πιο ήπια, αφήνοντας πολύ λεπτά φιλμ προϊόντων ως κατάλοιπα. Ωστόσο όπως φαίνεται από τις εικόνες SEM δεν έχουν αποφευχθεί οι βλάβες στο μέταλλο, όπως κυματισμοί λιωμένου και στερεοποιημένου μετάλλου και ίχνη εκδορών από την αποκόλληση και μετακίνηση στερεών σωματιδίων (Εικόνα 22).

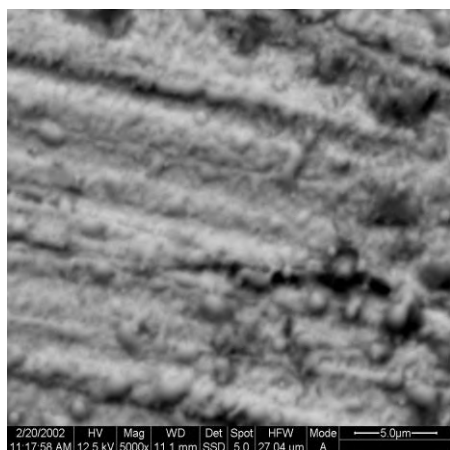


(α)

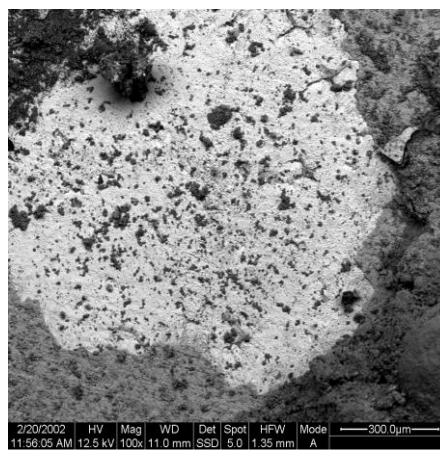


(β)

Εικόνα 18 : Καθαρισμένες περιοχές επί του δοκιμίου ZB4_PIR7 στην (α) πλευρά Α και στην (β) πλευρά Β όπου δοκιμάστηκαν διαφορετικές συνθήκες καθαρισμού με παλμικό laser.

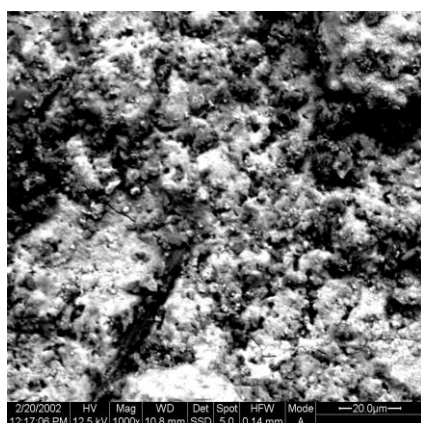


(α)

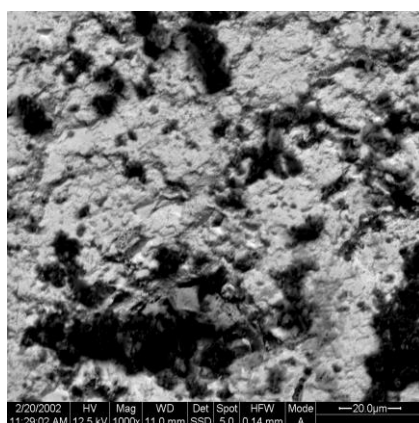


(β)

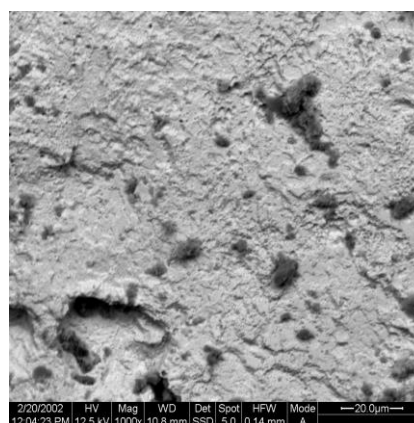
Εικόνα 19: Απεικονίσεις SEM από τις καθαρισμένες περιοχές (α) R3 (x5000) και (β) R4 (x100) στην πλευρά Α του δοκιμίου ZB4_PIR7.



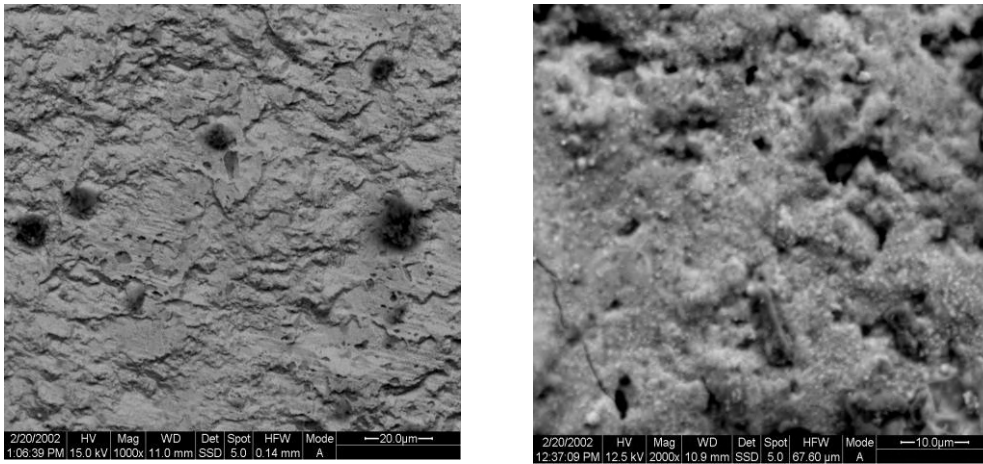
(α)



(β)

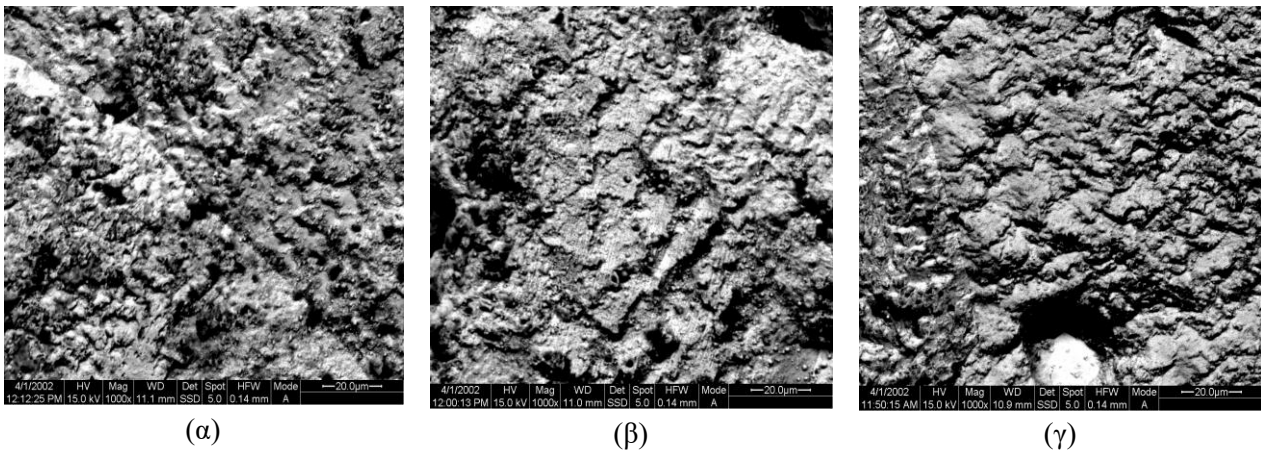


Εικόνα 20: Απεικονίσεις SEM (x1000) από τις καθαρισμένες περιοχές (α) R1, (β) R7 και (γ) R10 στην πλευρά Α του δοκιμίου ZB4_PIR7.



Εικόνα 21: Απεικονίσεις SEM (x1000) (α) R12 (β) R13 στην πλευρά A του δοκιμίου ZB4_PIR7.

Δεν παρουσιάζονται χημικές αναλύσεις από τις καθαρισμένες επιφάνειες των δοκιμίων ZB2_NTUA7 και ZB4_PIR7, καθώς τα πολύ έντονα φωτοχημικά φαινόμενα που έλαβαν χώρα έχουν προκαλέσει εκτεταμένη τήξη του μεταλλικού υποστρώματος και τα αποτελέσματα των δοκιμών είναι μη αποδεκτά.



(α)

(β)

(γ)

Εικόνα 22: Απεικονίσεις SEM (x1000) από τις καθαρισμένες περιοχές (α) R1 (β) R2 και (γ) R3 στην πλευρά B του δοκιμίου ZB4_PIR7.

7.5 Συμπεράσματα

Καθαρισμός με πλάσμα εκκένωσης αίγλης H₂

Από τα αποτελέσματα της 1^{ης} σειράς δοκιμών, φάνηκε ότι ο καθαρισμός με πλάσμα υδρογόνου οδηγεί στη απομάκρυνση μίας μεγάλης ποσότητας χλωριόντων, ενώ μικροδομή των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης παραμένει κατά κύριο λόγο αμετάβλητη. Η θετική αυτή επίδραση, ωστόσο, υπονομεύεται από την έλλειψη οξυγόνου (σε μορφή οξειδίων) στις αρχικές πάτινες, τάση η οποία αυξάνεται πολύ περισσότερο στα προϊόντα αναγωγής. Τελικά, δεν είναι δυνατός ο σχηματισμός προστατευτικών, χημικά σταθερών πατίνων. Η αναγωγή ενώσεων Cu₂(OH)₃Cl (οξειδωτική κατάσταση Cu²⁺) οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό νανοκίτη CuCl και πολύ λιγότερο σε κυπρίτη Cu₂O (οξειδωτική κατάσταση Cu⁺). Συνεπώς, οι καθαρισμένες επιφάνειες θα είναι ηλεκτροχημικά ενεργές παρουσία υγρασίας όταν εκτεθούν ξανά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Στις καθαρισμένες επιφάνειες των μπρούντζων κυριαρχεί ο μεταλλικός χαλκός (οξειδωτική κατάσταση Cu⁰), ο οποίος αποτελεί προϊόν πλήρους αναγωγής των ενώσεων χαλκού. Επίσης, εντοπίζονται και σημαντικές ποσότητες των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων (μεταλλικός κασσίτερος, ψευδάργυρος και μόλυβδος). μία

Από την 2^η σειρά δοκιμών καθαρισμού, που πραγματοποιήθηκε σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, δεν προέκυψαν αξιοποιήσιμα αποτελέσματα. Η απομάκρυνση χλωριόντων κρίθηκε μηδαμινή ή ανεπαρκής. Ο αναγωγικός καθαρισμός με πλάσμα συνολικά –σε όλες τις συνθήκες θερμοκρασίας που δοκιμάστηκαν (200 & 80°C)- οδήγησε σε αλλαγή χρώματος της αρχικής πάτινας που δεν είναι αισθητικά αποδεκτή, με βάση τις αρχές της συντήρησης. Ειδικά τα κράματα Cu-Sn-Pb υπέστησαν πολύ σοβαρές χρωματικές αλλοιώσεις. Επομένως, ο καθαρισμός με πλάσμα εκκένωσης αίγλης H₂ δεν συνιστάται σε ενάλια μπρούντζινα αντικείμενα με ενεργή «ασθένεια του μπρούντζου» ή σε οποιαδήποτε πάτινα με υψηλό λόγο Cl/O, χωρίς να έχει προηγηθεί προσαρμογή των πειραματικών συνθηκών και εκτεταμένες δοκιμές για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας.

Καθαρισμός με παλμικό laser Nd:YAG 1064 nm

1η Σειρά Δοκιμών

Οι πιο συστηματικές δοκιμές εστιάστηκαν στην απομάκρυνση ενώσεων Cu₂(OH)₃Cl από επιφάνειες του τετραμερούς ορείχαλκου (ZB) και του τριμερούς μπρούντζου με υψηλό ποσοστό Pb (LB), εφαρμόζοντας πυκνότητα ενέργειας (fluence) μεταξύ 0.1 J/cm² και 8.7 J/cm². Επαρκής καθαρισμός από χλωρίοντα με τις λιγότερες δυνατές αλλοιώσεις (θερμικές και μηχανικές) του κράματος, επιτεύχθηκε για το κράμα ZB σε 1.5 J/cm² (1 παλμός). Αναλόγως με το τοπικό πάχος της πάτινας και την πρόσφυση με το υπόστρωμα το κατώφλι καθαρισμού εκτιμήθηκε μεταξύ 1-1.5 J/cm² και το κατώφλι καταστροφής του κράματος μεταξύ 0.4 - 2 J/cm². Για το κράμα LB, τα καλύτερα αποτελέσματα καταγράφηκαν μετά από ακτινοβόληση με 0.213 J/cm² και το κατώφλι καθαρισμού εκτιμήθηκε στο διάστημα 0.15-0.20 J/cm². Η μικροσκοπική εξέταση δεν πιστοποίησε εκτεταμένη του μεταλλικού υποστρώματος ή αλλοίωση της μικροδομής. Ωστόσο, οι επιφανειακές χημικές αναλύσεις με χρήση XPS στις επαρκώς καθαρισμένες περιοχές δοκιμών LB, έδειξαν ότι έχει σχηματιστεί ένα πολύ λεπτό ημιδιαφανές και εν δυνάμει προστατευτικό φιλμ ανθρακικών ενώσεων Pb. Ωστόσο, η ολιγοήμερη έκθεση των καθαρισμένων αυτών επιφανειών σε θάλαμο με υψηλό ποσοστό σχετικής υγρασίας (%RH > 70) οδήγησε στο σχηματισμό ενός στρώματος λευκής πούδρας ενώσεων μολύβδου (υδροκερυσσσίτης), γεγονός που υποδεικνύει ότι οι καθαρισμένες επιφάνειες είναι ηλεκτροχημικά ενεργές σε μουσειακά περιβάλλοντα με ελλιπώς ελεγχόμενες ατμοσφαιρικές συνθήκες.

2^η και 3^η Σειρά Δοκιμών

Τα προκαταρκτικά πειράματα σε δοκίμια τετραμερούς ορείχαλκου (ZB) προδιαβρωμένων στο έδαφος με πρωτόκολλα ημι-επιταχυνόμενης διάβρωσης απαιτήσαν πολύ υψηλότερες τιμές πυκνότητας ενέργειας και πολύ μεγαλύτερο αριθμό παλμών, για την αφαίρεση στρωμάτων συμπαγών οξειδίων και χερσογενών ενώσεων. Το αποτέλεσμα του καθαρισμού ήταν μη ελεγχόμενο, καθώς ήπιες συνθήκες αποδεικνύονται αναποτελεσματικές, ενώ οι πιο έντονες συνθήκες (υψηλή πυκνότητα ενέργειας ή μεγάλος αριθμός παλμών χαμηλότερης πυκνότητας ενέργειας) οδηγούν σε εκτεταμένη τοπική τήξη του μεταλλικού υποστρώματος. Δεν επιτεύχθηκαν ικανοποιητικά αποτελέσματα υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Επίσης η συστηματική δοκιμή παραμέτρων καθαρισμού σε κρούστες με ανομοιόμορφο πάχος, σύσταση και μορφολογία ήταν εξαιρετικά δυσχερές και χρονοβόρα, τόσο σε πειραματικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο αξιολόγησης των αποτελεσμάτων.

Γενική Αποτίμηση

Οι σοβαρότερες αντενδείξεις που προέκυψαν από τις δοκιμές με της συγκεκριμένη μέθοδο συνοψίζονται ως εξής:

- Τα αποτελέσματα του καθαρισμού με παλμικό λέιζερ Nd:YAG (Q-switched, 1064 nm), αν και υποσχόμενα για τον σχεδιασμό μελλοντικών μεθοδολογιών καθαρισμού, δεν προτείνονται για άμεση και γενικευμένη χρήση τους σε αρχαιομεταλλουργικά κράματα χαλκού (πλην ειδικών εφαρμογών σε πολυστρωματικές κρούστες χάλκινων και ορειχάλκινων αντικειμένων), εξαιτίας των σημαντικών

θερμικών βλαβών που δύναται να προκληθούν στα μεταλλικά υποστρώματα κατά τη διάρκεια αφαίρεσης των ανεπιθύμητων προϊόντων διάβρωσης (ακόμη και σε υγρές συνθήκες). Ο συγκεκριμένος τύπος λέιζερ δεν είναι κατάλληλος για τον καθαρισμό τυπικών μπρούντζων (περιεκτικότητας 7-10Sn%), κραμάτων Cu-Sn-Pb ή κραμάτων Cu- Pb με σημαντικό ποσοστό μολύβδου, εξαιτίας των χαμηλών σημείων τήξης τους συγκριτικά με τον χαλκό.

- Αποδείχτηκε ότι δεν είναι πάντα εφικτό να βρεθεί η χρυσή τομή μεταξύ επαρκούς απομάκρυνσης των χλωριόντων (επιβλαβείς πάτινες) και διατήρησης αναλλοίωτων των μεταλλουργικών χαρακτηριστικών του κράματος.

Επίσης, πρέπει να επισημανθεί ότι απαιτούνται χρονοβόρες δοκιμές ανά περίπτωση πριν την εφαρμογή σε μεγάλη έκταση επιφάνειας ιστορικών ή αρχαιολογικών τεχνουργημάτων. Καθώς δεν υπάρχουν σαφείς επιστημονικές προδιαγραφές που να διέπουν τις επεμβάσεις στη μικρο-κλίμακα (ως προέκταση των αισθητικών κριτηρίων και γενικότερα της ηθικής των διαδικασιών συντήρησης των αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς που ισχύουν σε μακροσκοπικό επίπεδο), ο καθαρισμός με λέιζερ δεν είναι εφικτό να καθιερωθεί προς γενική χρήση. Είναι προαπαιτούμενο να οριστούν τα όρια που θα καθοδηγούν τις πρακτικές καθαρισμού και να επανασχεδιαστεί ένα τμήμα αντίστοιχων διατάξεων, που θα προβλέπει σύστημα ψύξης των αντικειμένων/ δοκιμών κατά τη διάρκεια του καθαρισμού. Η μικροδομή των αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων χαλκού αποτελεί πολύτιμο τεκμήριο για τις αρχαιομετρικές έρευνες και συνεπώς εκτός της φυσικοχημικής σταθερότητας και του καλαισθητού αποτελέσματος των καθαρισμένων επιφανειών, πρέπει να επιδιώκεται η διατήρηση της ακεραιότητας των αρχαιολογικών ευρημάτων/εκθεμάτων και σε αυτό το επίπεδο.

Βιβλιογραφία

- [1] "INTERNATIONAL CHARTERS FOR CONSERVATION AND RESTORATION", ICOMOS, 2η Έκδοση, 2004, ISBN: 3-87490-676-0, διαθέσιμο στον ιστότοπο https://openarchive.icomos.org/id/eprint/431/1/Monuments_and_Sites_1_Charters.pdf
- [2] Culture and Public Policy for Sustainable Development, Forum of Ministers of Culture 2019, UNESCO, Culture Sector, ISBN 978-92-3-100352-3, διαθέσιμο στον ιστότοπο <http://www.unesco.org/open-access/terms-use-ccbysa-en>
- [3] Salvador Muñoz-Viñas, "On the Ethics of Cultural Heritage Conservation", Archetype Publications Ltd, London, 2020, ISBN10 1909492701 / ISBN13 9781909492707
- [4] <https://www.icom-cc.org/en/working-groups/metals>
- [5] D. Watkinson, Conservation, corrosion science and evidence-based preservation strategies for metallic heritage artefacts, In: P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriens (eds.), Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts, EFC Publication, Woodhead Publishing Limited, 2013, ISBN: 978-1-78242-154-2, pp. 9- 36.
- [6] C. Degriigny, Examination and conservation of historical and archaeological metal artefacts: a European overview, In: P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen (eds.), Corrosion of metallic heritage artefacts, EFC Publication, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2007, ISBN: 978-1-84569-239-1, pp. 1- 17.
- [7] CESARE BRANDI, RESTORATION. THEORY AND PRACTICE, Edited by Giuseppe Basile, Digital edition, ISBN 978-88-98957-01-9
- [8] Θ.Ν. Σκουλικίδης, "Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2000, σελ.9-12, 266-283
- [9] D. A. Scott (2002), Copper & Bronze in Art/ Corrosion, Colorants, Conservation, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2002, pp.362-373
- [10] I. D MacLeod (1987), Conservation of corroded copper alloys: A comparison of new and traditional methods for removing chloride ions, Vol. 32, pp. 25-40

- [11] Donny L. Hamilton (1998), *Methods of Conserving Underwater Archaeological Material Culture*, Conservation Files: ANTH 605, Conservation of Cultural Resources I. Nautical Archaeology Program, Texas A&M University, World Wide Web, <http://nautarch.tamu.edu/class/ANTH605>
- [12] G. L. A Fox (1995), *Studies in Conservation*, A note on the use of alkaline ditijonite for treating ancient bronze artefacts, Vol. 40, pp.139-142
- [13] Σκουλικίδης Θ. Ν., *Φυσικοχημεία Ι₂ (Οι καταστάσεις της ύλης - Διαλύματα- Κolloειδή - Αδρομερή - Πλάσμα)*, Στ' Έκδοση, Αθήνα, 1984, σελ. 495-504
- [14] Ε. Κοτζαμανίδη (1999), "Εφαρμογή αναγωγικού πλάσματος εκκένωσης αίγλης ραδιοσυχνότητας για τον καθαρισμό αρχαιολογικών ευρημάτων από σίδηρο", Διδακτορική διατριβή, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, <http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/printJpg.jsp?id=17408&p=143&r=0&realPath=/thesisBookReader>
- [15] Graves D. B. (1989), Plasma processing in microelectronics manufacturing, *AICHE Journal*, Vol. 35(1), pp.1-29
- [16] C. L. Xaplanteris, S. C Xaplanteris, Mechanical and chemical results in plasma-surface contact a study of sheath parameters. *Phys Astron Int J.* 2018;2(1):22–28. DOI: 10.15406/paij.2018.02.00044
- [17] B. Chapman, *Glow Discharge Processes – Sputtering and Plasma Etching*, Wiley and Sons, New York, 1980, ISBN: 978-0-07828-9
- [18] Sjøgren A., Buchwald V. F. (1991), Hydrogen plasma reactions in a DC mode for the conservation of iron meteorites and antiquities, *Studies in Conservation*, 36 (3), pp.161-171
- [19] J. Patscheider, S. Veprek, (1986), Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts, *Studies in Conservation*, 31, pp. 29-37.
- [20] R. Tiño, K. Vizárová, F. Krčma, M. Reháková, V. Jančovičová, Z. Kozáková, *Plasma Technology in the Preservation and Cleaning of Cultural Heritage Objects*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca, Raton, London, New York, 2021, pp.43-59 & 131-134
- [21] V. Daniels, L. Holland, C. Pascoe (1979), Gas plasmas reactions for the conservation of antiquities, *Studies in Conservation*, 24, pp.85-92
- [22] S. Vepřek, J. Patscheider, J. Elmer (1985), Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A New Area of Application of Plasma Chemistry, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 5(2), pp.201-209
- [23] S. Vepřek, Ch. Eckmann, J. Elmer (1985), Recent Progress in the Restoration of Archaeological Metallic Artifacts by means of Low-pressure Plasma Treatment, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 8(4), pp.445-466
- [24] M.J. de Graaf, R.J. Severens, L.J. van Ijzendoorn, F. Munnik, H.J.M. Meijers, H. Kars, M.C.M. van de Sanden, D.C. Schram, *Cleaning of iron archaeological artefacts by cascaded arc plasma treatment*, *Surface and Coatings Technology*, Volumes 74–75, Part 1, 1995, pp. 351-354, ISSN 0257-8972. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)08323-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)08323-5).
- [25] K.Schmidt-Ott (2004), *Plasma-Reduction: Its potential for use in the conservation of metals*, *Proceedings of Metal 2004* published by the National Museum of Australia, World Wide Web, <http://www.nma.gov.au>
- [26] C. Normand-Chave, P. Leprince, F. Dussere, (2001). *Plasma Treatment of Artefacts*, *Surface Engineering*, Volume 17, Issue 3, pp. 236-240. DOI:10.1179/026708401101517854
- [27] Κ Σαμαρά (2008), *Μελέτη της πάτινας αρχαίων κραμάτων χαλκού - Καθαρισμός & Συντήρηση*, Διδακτορική διατριβή, Σχ. Χημικών Μηχανικών/Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο <https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/16293?lang=el#page/1/mode/2up>, DOI:10.12681/eadd/16293
- [28] J. Novakovic, O.Papadopoulou, P.Vassiliou, E. Filippaki, Y.Bassiakos (2009), Reduction of Bronze Corrosion developed under long-term artificial ageing, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 395(7), pp.2235-2244
- [29] J. Novakovic, O.Papadopoulou, M.Delagrammatikas, P.Vassiliou, E. Filippaki, C. Xaplanteris, Y.Bassiakos, 'Plasma Reduction of Accelerated Soil Corrosion on Ancient-like Bronzes', 8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, 'Monument Damage Hazards and Rehabilitation Technologies', Patras, Greece, June 2010

- [30] V. Sazavska, F. Krčma, T. Simsova, N. Zemanek (2010), Plasmachemical removal of corrosion layers from iron in pulsed RF discharge, *Journal of Physics: Conference Series*, 207, 012011, DOI: 10.1088/1742-6596/207/1/012011
- [31] P. Fojtíková, L. Řádková, D. Janová, F. Krčma (2015), Application of low-temperature low-pressure hydrogen plasma: treatment of artificially prepared corrosion layers, *Open Chemistry*, 13, pp. 362-368
- [32] P. Fojtikova, V. Sazavska, F. Mika, F. Krčma (2016), Effect of Hydrogen Plasma on Model Corrosion Layers of Bronze, *Journal of Physics: Conference Series*, 715, 012006, DOI:10.1088/1742-6596/715/1/012006
- [33] E. G. Ioanid, A. Ioanid, D. E. Rusu, F. Doroftei (2011). Surface investigation of some medieval silver coins cleaned in high-frequency cold plasma, *Journal of Cultural Heritage*, Volume 12, Issue 2, pp. 220-226, ISSN 1296-2074. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2010.09.004>.
- [34] O. Schalm, P. Storme, A. Gambirasi, M. Favaro, A. Patelli (2018), How effective are reducing plasma afterglows at atmospheric pressure in removing sulphide layers: Application on tarnished silver, sterling silver and copper, *Surface and Interface Analysis*, 50, pp. 32-42. DOI:10.1002/sia.6329
- [35] O. Schalm, Patelli A., Storme P., Crabbé A., Voltolina S., Feyer V, Terryn H. (2021), Tarnished silver–copper surfaces reduction using remote helium plasma at atmospheric pressure studied by means of high-resolution synchrotron x-ray photoelectron microscopy, *Corrosion Science*, Volume 178, 109074, ISSN 0010-938X, DOI:10.1016/j.corsci.2020.109074.
- [36] Y. Sook Koh (2006), ‘Laser Cleaning as a Conservation Technique for Corroded Metal Artifacts’, Doctoral Thesis
- [37] G. Zhu, Z. Xu, Y. Jin, X. Chen, L. Yang, J. Xu, D. Shan, Y. Chen, B. Guo (2022), Mechanism and application of laser cleaning: A review, *Optics and Lasers in Engineering*, 157, 107130, DOI: 10.1016/j.optlaseng.2022.107130
- [38] E. Δρακάκη (2010), Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας laser με βιολογικά συστήματα και μεταλλικά αντικείμενα, Διδακτορική διατριβή, ΣΕΜΦΕ/Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, DOI:10.12681/eadd/23371, <https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/23371?lang=el#page/1/mode/2up>
- [39] A. Siatou, D. Charalambous, V. Argyropoulos, P. Pouli (2006), *Laser Chemistry*, Volume 2006, article ID 85324
- [40] R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquinucci, M. Miccio (2000), *Journal of Cultural Heritage*, 1, pp.129-137
- [41] T. Burmester, M. Meier, H. Haferkamp, S. Barcikowski, J. Bunte, A. Ostendorf (2005), LACONA V Proceedings, Vol. 100, Part II, pp.61-69
- [42] R. Salimbeni, R. Pini, S. Siano (2003), A variable width Nd:YAG laser for conservation, *Journal of Cultural Heritage*, 4, 72s-76w
- [43] H. Garbacz, A. Koss, J. Marczak, J. Mróz, T. Onyszczuk, A. Rycyk, A. Sarzynski, W. Skrzeczanowski, M. Strzelec, A. Zatorska (2010), Optimized laser cleaning of metal artworks – evaluation of determinants, *Physics Procedia*, 5, pp.457-466, DOI:10.1016/j.phpro.2010.08.168
- [44] M. Bertasa, C. Korenberg (2022), Successes and challenges in laser cleaning metal artefacts: A review, *Journal of Cultural Heritage*, 53, pp. 100-117, DOI: 10.1016/j.culher.2021.10.010
- [45] M. Froidevaux, P. Piatt., M. Cooper, K. Watkins, (2008) Laser interactions with copper, copper alloys and their corrosion products used in outdoor sculpture in the United Kingdom, *Lasers in the Conservation of Artworks - Proceedings of the International Conference LACONA7*, pp. 277-284, 2008, 7th International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks (LACONA 7), 17 - 21 September 2007, Code 83651, ISBN: 978-041547596-9
- [46] C. Korenberg, A. Baldwin (2006), Laser cleaning tests on archaeological copper alloys using an Nd:YAG laser, *Laser Chemistry*, 75831, DOI: 10.1155/2006/75831
- [47] A. Lorusso, V. Nssisi, A. Buccolieri, G. Buccolieri, A. Castellano, L. S. Leo, M. Di Giulio, L. Torrisi, F. Caridi, A. Borrielli (2008), Laser ablation threshold of cultural heritage metals, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 163(4-6), pp. 325-329.
- [48] A. Sansonetti, M. Colella, , P. Letardi, B. Salvadori, J. Striova (2015), Laser cleaning of a nineteenth-century bronze sculpture: In situ multi-analytical evaluation, *Studies in conservation*, 60(1), S28-S33

- [49] E. Di Franchia et al, Laser cleaning of archaeological bronze artefacts, Joint EUROCORR-ICC 2017, Proceedings
- [50] E. Di Francia, R. Lahoz, D. Neff, E. Angelini, S. Grassini (2018), Laser cleaning of Cu-based artefacts: laser/corrosion products interaction, ACTA IMEKO, 7(3), pp. 104-110, ISSN:2221-870X
- [51] E. Di Franchia, R. Lahoz, D. Neff, T. De Caro, E. Angelini, S. Grassini (2022), Laser-cleaning effects induced on different types of bronze archaeological corrosion products: chemical-physical surface characterisation, Applied Surface Science, 573, 150884, DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150884
- [52] S. V. Starinskiy, A. A. Rodionov, Y. G. Shukhov, E. A. Maximovskiy, A. V. Bulgakov (2019), Dynamics of nanosecond-laser-induced melting of tin in vacuum, air, and water, Applied Physics A, 125:734, DOI: 10.1007/s00339-019-3028-4
- [53] D. Prokuratov et al.(2023), Investigation towards laser cleaning of corrosion products from lead objects, Heritage, 6, pp. 1293-1307, DOI: 10.3390/heritage6020071
- [54] N. S. McIntyre, M. G. Cook (1975), Analytical Chemistry, Vol. 47, No. 13, pp. 2208-2213
- [55] P. Northover et al (2008), Surface and Interface Analysis, Vol. 40, pp. 464-468
- [56] P. Colomban et al. (2012), Journal of Raman Spectroscopy, 43, pp.799-808.

Ευχαριστίες

Θερμές ευχαριστίες στη Δρ. Ελένη Φιλίππáκη, Ερευνήτρια του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τη διεξαγωγή των πειραμάτων με πλάσμα υδρογόνου στο Εργαστήριο Φυσικής Πλάσματος, καθώς και τους ερευνητές και επιστημονικούς συνεργάτες του Εργαστηρίου Οπτοηλεκτρονικής, Λέιζερ και Εφαρμογών τους (Τομέας Φυσικής-ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ) Δρ. Λιάνα Δρακάκη, Δρ. Δόμνα Κοτσυφάκη και τον ΥΔ Ιωάννη Τσιλικά για τη διεξαγωγή των δοκιμών καθαρισμού με παλμικό laser Nd:YAG.

Σχετικές Δημοσιεύσεις

- O. Papadopoulou, J. Novakovic, P. Vassiliou E. Filippaki, Y. Bassiakos, Chemical corrosion by chlorides on ancient- like bronzes and treatment by Hydrogen Glow Discharge Plasma, Appl. Phys. A, 2013, 113(4), 981-988. <https://doi.org/10.1007/s00339-013--7726-z>
- M. Delagrammatikas, O. Papadopoulou, J. Novakovic, P. Vassiliou, ‘Surface investigation of Pb-rich ancient-like bronze ante and post cleaning laser treatment’, EUROCORR 2012 – The European Corrosion Congress, Istanbul, Turkey, 2012
- O. Papadopoulou, J. Novakovic, P. Vassiliou, E. Drakaki, A. A. Serafetinides, S. Grassini, E. Angelini, ‘Dry Etching And Laser Cleaning of Bronze Archaeological Artifacts’, 18th International Corrosion Conference (ICC), Perth, Australia, 2011
- O. Papadopoulou, J. Novakovic, P. Vassiliou, E. Filippaki, Y. Bassiakos, C. L.Xaplanteris, ‘Evaluation of three cleaning methods applied on chloride-rich artificial patinas of two bronzes’, International Symposium “History, Technology and Conservation of Ancient Metals, Glasses and Enamels”, Athens, Greece, 2011
- A. Serafetinides, E. Drakaki, P. Vassiliou, O. Papadopoulou, J. Novakovic, ‘Laser cleaning of artificially corroded metal alloys and implementation of the experimental results to corroded historical artefacts’, LACONA IX – Lasers in the Conservation of Artworks, London, United Kingdom, 2011
- O. Papadopoulou, J. Novakovic, M. Delagrammatikas, P. Vassiliou, E. Filippaki, C. Xaplanteris, Y. Bassiakos, ‘Hydrogen Glow Discharge Plasma Treatment of Artificial “Bronze Disease” on Copper Alloys’, ‘Works of Art & Conservation Science Today’, Thessaloniki, Greece, November 2010

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η πραγμάτωση των στόχων της διατριβής προσεγγίστηκε μέσω των μελετών περιπτώσεων και των διαφορετικών εργαστηριακών πειραμάτων που σχεδιάστηκαν και παρουσιάστηκαν σε επιμέρους ενότητες. Αναλυτικά συμπεράσματα των πειραματικών κεφαλαίων 3, 4, 5 και 7 παρουσιάστηκαν αυτοτελώς στο εκάστοτε κεφάλαιο. Στο σημείο αυτό, επιχειρείται μία σύνοψη και γενίκευση των πιο σημαντικών ευρημάτων μέσα από ένα συνολικότερο πρίσμα και η απάντηση των ερωτημάτων εργασίας που είχαν τεθεί.

❖ ΜΕΛΕΤΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΝ

Οι μελέτες περιπτώσεων (case studies) τεσσάρων μικροδειγμάτων από ρωμαϊκά αρχαιολογικά ευρήματα κραμάτων χαλκού – προερχόμενα από ανασκαφές στον αρχαιολογικό χώρο της Θάρρου (δυτικές ακτές Σαρδηνίας) και στις όχθες του ποταμού Τίβερη στη Ρώμη - αντιπροσωπεύουν σπάνιες περιπτώσεις μακροχρόνιας διάβρωσης αντικειμένων με πολύ διαφορετικές συστάσεις και κατασκευαστικά χαρακτηριστικά σε εδάφη με ασυνήθιστα υψηλά επίπεδα φωσφορικών ενώσεων.

Η ενδελεχής μεταλλογραφική εξέταση των τομών των δειγμάτων και οι μετρήσεις μικροσκληρότητας σε συνδυασμό με αρχαιομεταλλουργικά και νομισματικά βιβλιογραφικά δεδομένα οδήγησαν σε στοιχειοθετημένες υποθέσεις σχετικά με την περιοδολόγηση, τη χρηστική λειτουργία και τις μεταλλουργικές τεχνικές κατασκευής των αντικειμένων προέλευσης. Συγκεκριμένα τα δείγματα αποδόθηκαν σε:

- ένα ορειχάλκινο νόμισμα (σιστέρσιο) με περίοδο κατασκευής θα μπορούσε να προσδιοριστεί μετά τη νομισματική μεταρρύθμιση του Αυγούστου, στο διάστημα μεταξύ 23-120 μ.Χ.
- μία ορειχάλκινη λαβή εργαλείου χειρός, η κατασκευή του οποίου τοποθετείται μεταξύ 1^{ου} -2^{ου} μ.Χ. αιώνα. Στην πάτινα του εν λόγω δείγματος ανιχνεύτηκαν προσμίξεις Pb, Sn, Fe κοντά στην αρχική επιφάνεια, που πιθανά σχετίζονται με ίχνη επιμετάλλωσης, συγκόλλησης ή τεχνητής πάτινας.
- ένα χάλκινο δισκόσχημο σκεύος ή εργαλείο με συχνή χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες (ή άμεση επαφή με φλόγα), κοντά στην αρχική επιφάνεια του οποίου βρέθηκαν υπολείμματα πυρομεταλλουργικών εργασιών.
- μία λαβή ή άλλο διακοσμητικό στοιχείο σκεύους από ακατέργαστο (as-cast) χυτό μολυβδούχο μπρούντζο πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε Pb ασαφούς χρονολόγησης.

Η ανασύσταση του ιστορικού διάβρωσης (από δεδομένα που προσδιορίστηκαν πειραματικά και από αρχαιολογικές πληροφορίες που αντλήθηκαν βιβλιογραφικά) ανέδειξε τόσο την επίδραση ενδογενών χαρακτηριστικών των αντικειμένων (που σχετίζονται με την τεχνολογία παραγωγής και τις συνθήκες χρήσης τους) αλλά και του μικροπεριβάλλοντος διάβρωσης και των μεταβολών του με την πάροδο αιώνων έκθεσης (μεταβολή επιπέδων οξυγόνου στο περιβάλλον ενταφιασμού, μικροβιακή δραστηριότητα, αποσύνθεση οστών ή ιζήματα με υπολείμματα φωσφορικών λιπασμάτων στις δύο τοποθεσίες των ανασκαφών).

- Η στρωματογραφία διάβρωσης των δύο α-ορειχάλκων (δείγματα ART1B και ART3B) -με σύσταση 84.4%Cu, 12.7.%Zn, 2.2% Pb, 0.7%Fe και 82.7%Cu, 17.3%Zn αντιστοίχως – χαρακτηρίζεται από δύο διακριτές ζώνες, μίας εσωτερικής ζώνης που συνίσταται από πυκνά προϊόντα διάβρωσης (dense product layer-DPL) και μία εξωτερικής ζώνης μετασχηματισμού (transformed medium-TM). Η γενική αυτή μορφολογία παρουσιάζει πολλές τοπικές αποκλίσεις, ενώ δεν λείπουν και πολλές άτυπες δομές.
- Στον μολυβδούχο μπρούντζο με σύσταση 50.4%Cu, 43.2% Pb, 5.3.%Sn και 1.2%Fe, η στρωματογραφία διάβρωσης αποκαλύπτει ποικιλία μοτίβων αερόβιας προσβολής τόσο στην επιφάνεια όσο και στην κύρια μάζα του κράματος.
- Η διαστρωμάτωση του χάλκινου αντικειμένου αποτελείται από δύο διακριτά αλλά ακανόνιστα και στρώματα και άτυπες δομές, τα συστατικών των οποίων είναι σχεδόν αποκλειστικά ενώσεις Cu(II), ενώ απουσιάζουν τα οξείδια του μονοσθενούς χαλκού.

Από τον ενδελεχή μακρο- και μικροσκοπικό χαρακτηρισμό τους με συνδυασμό αναλυτικών τεχνικών (OM, XRF, SEM-EDS, OM, XRD, Raman, FTIR) αναδείχθηκαν σπάνια καταγεγραμμένες δομές που αντιστοιχούν σε διαφορετικούς μηχανισμούς διάβρωσης, καθώς και ασυνήθιστα προϊόντα διάβρωσης. Μεταξύ των σημαντικότερων ευρημάτων συγκαταλέγονται τα ακόλουθα:

- Παράλληλα εξελισσόμενοι μηχανισμοί αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης (ART1B και ART3B)
- Ορυκτοποιημένη εξωτερική κρούστα (ART1B) που αποτελείται από αποθέσεις πυριτικών και ασβεστιτικών ιζημάτων και προϊόντων διάβρωσης με ενσωματωμένους κρυστάλλους χερσογενών υλικών (χαλαζίας, ασβεστίτης, άστριος πλούσιος σε K), που μείωσε το ρυθμό μεταλλικής διάλυσης και λειτούργησε ως φραγμός στην εκατέρωθεν διάχυση διαβρωτικών ιόντων και μεταλλοκατιόντων.
- Εντοπισμός εντός της διαστρωμάτωσης της πάτινας του ορειχάλκινου νομίσματος (ART1B), κατάλοιπων θειούχων εσωτερικών στρωμάτων από την αναερόβια διάβρωση σε πρώιμο στάδιο και τη δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων.
- Περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική προσβολή των κόκκων στη μηχανικά κατεργασμένη ζώνη του μεταλλικού πυρήνα και ανάπτυξη κάθετων ρωγμών που συσχετίζεται με διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC) στον α -ορείχαλκο με υψηλή περιεκτικότητα Zn (ART3B). Ο μηχανισμός ενεργοποιήθηκε από παραμένουσες τάσεις εξαιτίας της εργοσκήρυσης του αντικειμένου και επιταχύνθηκε από την ταχεία εισχώρηση διαβρωτικών παραγόντων.
- Περικρυσταλλική προσβολή των κόκκων που συσχετίζεται με μικροβιακή προσβολή (MIC) του χαλκού (ART4B). Στο συμπέρασμα αυτό συνηγορούν τα ασυνήθιστοι σχηματισμοί όπως εσοχές με σχήμα λαβυρίνθου και ευρήματα οργανικής ύλης και πιθανόν προϊόντα μικροβιακής δραστηριότητας (C, O, N, P, Fe, S, Ca, Si) συσσωρευμένα στο εσωτερικό αυτών.
- Συνδυασμός τυπικών και άτυπων μοτίβων απόθεσης στρωμάτων διάβρωσης (και την εισχώρηση στο κράμα μέσω σύντομων διαδρομών και σχισμών) και επιλεκτικής διάβρωσης της φάσης μολύβδου στην κύρια μάζα του μολυβδούχου μπρούντζου πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε Pb (ART2B). Τα σφαιρίδια του μολύβδου κοντά στη διεπιφάνεια με την πάτινα έχουν αντικατασταθεί από προϊόντα διάβρωσης Cu και Pb. Οι διαδικασίες διάβρωσης σε αυτά προωθείται μέσω του δικτύου μικροδομής που τα συνδέει με την επιφάνεια του μετάλλου.
- Μεταξύ των σπάνια αναφερθέντων στην επιστημονική βιβλιογραφία προϊόντων διάβρωσης Cu, Zn και Pb που ανιχνεύτηκαν από φασματοσκοπικές χημικές αναλύσεις στα εξωτερικά στρώματα των πατίνων συγκαταλέγονται: οι υδροξυ-φωσφορικές και υδροξυ-ανθρακικές ενώσεις του χαλκού $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (κορνετίτης), $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (ψευδομαλαχίτης) και $Cu_5(CO_3)_3(OH)_4 \cdot 6H_2O$ (georgeite), η μικτή υδροξυ-ανθρακική Cu-Zn $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$ (ροσασίτης) και η υδροξυ-φωσφορική ένωση μολύβδου $Pb_5(OH)(PO_4)_3$ (υδρο-πυρομορφίτης).

Από τις συστηματικές αναλύσεις SEM-EDS επί της στρωματογραφίας προϊόντων των δύο ορείχαλκων ART1B και ART3B προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα αναφορικά με την εξέλιξη των μηχανισμών αποκραμάτωσης:

- Τα φαινόμενα αποκραμάτωσης και εναπόθεσης προϊόντων διάβρωσης δεν εξελίσσονται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια ενός αντικειμένου. Παρατηρήθηκαν πολλά τοπικά μοτίβα διάχυσης και μορφολογίες διάβρωσης και ασύγχρονη εξέλιξη της αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης ακόμη και σε περιοχές του ίδιου αντικειμένου. Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται σε παραμέτρους του μικροπεριβάλλοντος στη διεπιφάνεια με το χρώμα αλλά και ενδογενών ατελειών ή τοπικής μικροδομής του μετάλλου.
- Γενικά, οι δύο ορείχαλκοι φαίνεται ότι υπέστησαν έντονη ή ολική αποψευδαργυροποίηση κατά το αρχικό στάδιο της ηλεκτροχημικής προσβολής, όπως φαίνεται από τη μηχανικά καταπονημένη ζώνη του μετάλλου (κατά μήκος ταινιών ολίσθησης) και την εσωτερική ζώνη διάβρωσης DPL. Σε μεταγενέστερο στάδιο ο σχηματισμός και μετασχηματισμός των στρωμάτων διάβρωσης ακολουθεί κυρίως το μηχανισμό της αποχάλκωσης. Κοντά στη διεπιφάνεια πάτινας/εδάφους παρατηρούνται κατά τόπους και οι δύο μηχανισμοί αποκραμάτωσης

- Το νόμισμα με ποσοστό 12.7.%Zn και σαφώς εντονότερη μηχανική παραμόρφωση παρουσίασε πολύ μεγαλύτερη απώλεια υλικού ως συνέπεια της αποψευδαργύρωσης. Συνεπώς, ο ρυθμός αποψευδαργύρωσης φαίνεται να επηρεάζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από το βαθμό μηχανικής παραμόρφωσης (και πιο συγκεκριμένα της τελικής ψυχρής σφυρηλάτησης) σε σχέση το ποσοστό Zn των κραμάτων Cu-Zn. Ωστόσο, το αυξημένο ποσοστό Zn φαίνεται να αυξάνει την προδιάθεση εργοσκληρυμένων α -ορείχαλκων για ρωγμάτωση και γενικώς για διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC). Οι συγκεκριμένες ενδείξεις απαιτούν πρόσθετη τεκμηρίωση και επιβεβαίωση από περισσότερες περιπτώσεις που αφορούν σε διάφορες περιεκτικότητες Zn και επίπεδα εργοσκλήρυνσης που έχουν εκτεθεί σε πανομοιότυπο διαβρωτικό περιβάλλον.

❖ **ΧΗΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΝΑΦΟΡΑΣ**

Πραγματοποιήθηκε ενδελεχής χαρακτηρισμός τριών χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν ως μεταλλικά υποστρώματα σε ηλεκτροχημικά και χημικά πειράματα διάβρωσης αλλά και σε δοκιμές καθαρισμού χλωριούχων στρωμάτων διάβρωσης με πλάσμα και laser. Με το συνδυασμό μεταλλογραφικών τεχνικών, μικροσκοπίας και στοιχειακών χημικών αναλύσεων αποτυπώθηκαν οι φάσεις, τα ελαττώματα των χυτών (διακενώσεις και ρωγμές λόγω συρρίκνωσης, πόροι, εγκλείσματα), η ανομοιογένεια ως προς τη σύσταση και τη μικροδομή τόσο στη μικροκλίμακα (δενδριτικός διαφορισμός και βαθμίδες συγκέντρωσης) όσο και μακροσκοπικά (μακροδιαφορισμός).

- Σε όλα κυριαρχεί η α -φάση – η α -(Cu-Sn) στα κράματα TB και LB και η α -(Cu-Zn-Sn) στο κράμα ZB. Ο Pb εμφανίζεται ως ξεχωριστή, μη αναμίξιμη φάση υπό τη μορφή νησίδων ή σφαιριδίων. Στην περίπτωση του μπρούντζου TB (με περιεκτικότητα 7.5% κ.β. Sn), παρατηρήθηκε στις διαδενδριτικές περιοχές $\alpha+\delta$ ευτηκτοειδές μίγμα. Οι διαφοροποιήσεις του κρυσταλλικού πλέγματος πιστοποιήθηκαν με αναλύσεις περίθλασης ακτίνων X.
- Τα φαινόμενα μακροδιαφορισμού σε μία χυτή ράβδο εκδηλώνονται ακτινικά, αλλά και καθ' ύψος (βαρυτικός διαχωρισμός του μολύβδου). Ο μικροδιαφορισμός και ο ακτινικός μακροδιαφορισμός προκαλούν αποκλίσεις από την ονομαστική σύσταση εντός του ίδιου κόκκου και του ίδιου δοκιμίου, αντίστοιχα. Ο διαχωρισμός λόγω βαρύτητας προκαλεί συστασιακές αποκλίσεις μεταξύ δοκιμίων ακόμη και για χαμηλή περιεκτικότητα Pb της τάξης του 0.5% κ.β.
- Στην κεντρική ζώνη των χυτών η α -φάση του στερεού διαλύματος είναι εμπλουτισμένη κυρίως σε Sn, ενώ αυξημένη είναι και η περιεκτικότητα σε Pb. Στην περίπτωση του ορείχαλκου, στην ίδια ζώνη, καταγράφεται επίσης και μικρή αύξηση της συγκέντρωσης Zn της α -φάσης. Οι διαδενδριτικές περιοχές όλων των κραμάτων είναι εμπλουτισμένες σε Sn και Pb.

❖ **ΜΟΤΙΒΑ ΑΠΟΚΡΑΜΑΤΩΣΗΣ & ΠΡΟΣΒΟΛΗΣ ΔΕΝΔΡΙΤΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΑΠΟ Cl⁻ & ΑΛΛΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΙΟΝΤΑ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΝΟΔΙΚΗΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ**

Τα πειράματα υγρής ηλεκτροχημείας αποκάλυψαν κρίσιμα στοιχεία για τους μηχανισμούς ηλεκτροχημικής προσβολής και ανοδικής διάλυσης των χυτών αρχαιομεταλλουργικών α -μπρούντζων και α -ορείχαλκων σε:

- (i) χλωριούχους ηλεκτρολύτες (διαλύματα NaCl, συνθετικός ατμοσφαιρικός ηλεκτρολύτης αστικού παράκτιου περιβάλλοντος, διήθημα χώματος παραθαλάσσιας περιοχής)
- (ii) διαλύματα N-P-K γεωργικών λιπασμάτων και διηθήματα λιπασμένου χώματος αγροτικής περιοχής.

Τοπική Προσβολή και Ανάπτυξη Μικρο-γαλβανικών Στοιχείων

Η ανισοκατανομή των κραματικών στοιχείων στη μάζα του στερεοποιημένου τήγματος (μακροδιαφορισμός) έχει ως συνέπεια την ασύγχρονη εξέλιξη συγκεκριμένων ανοδικών δράσεων κατά μήκος μίας ακτίνας στην

εκτιθέμενη επιφάνεια ενός ακατέργαστου (as-cast) κυκλινδρικού χυτού, εξαιτίας του μεγάλου φάσματος τοπικών δυναμικών που παρουσιάζονται. Η διαβρωτική προσβολή ξεκινάει από την εμπλουτισμένη σε Cu περιφέρεια του χυτού και εξελίσσεται προς το κέντρο.

Η διαφορική χημική σύσταση της δενδριτικής μικροδομής (μικροδιαφορισμός) εντός των κόκκων προκαλεί τη δράση τοπικών μικρο-γαλβανικών στοιχείων, στα οποία ευνοείται ο σχηματισμός διαφορετικών προϊόντων διάβρωσης και μεταξύ αυτών παρατηρούνται διακυμάνσεις ως προς τους ρυθμούς αποκραμάτωσης. Η ύπαρξη ανοδικών και καθοδικών περιοχών συνεπάγεται ότι τοπικά λαμβάνουν χώρα διαφορετικές ηλεκτροχημικές δράσεις. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός μεταλλικής διάλυσης και η φύση των προϊόντων διάβρωσης είναι επίσης εξαρτημένη από την τοπογραφία (site-specific).

Διαπιστώθηκε ένα κοινό μοτίβο τοπικής προσβολής της δενδριτικής μικροδομής των χυτών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων σε όλα τα διαβρωτικά μέσα που εξετάστηκαν. Και στα τρία αρχαιομεταλλουργικά κράματα αναφοράς, οι α -δενδρίτες λειτουργούν ως τοπικές άνοδοι και προσβάλλονται επιλεκτικά. Στα υδατικά διαλύματα NaCl, οι χλωριούχες ενώσεις του χαλκού εντοπίζονται στο δενδριτικό δίκτυο, ενώ στις διαδενδριτικές περιοχές συσσωρεύεται μεγαλύτερο ποσοστό χημικών ειδών οξυγόνου.

Στα υδατικά διαλύματα λιπασμάτων, οι φωσφορικές ενώσεις του χαλκού επίσης αποτίθενται κυρίως τους δενδρίτες. Εξάιρεση αποτελεί μόνο συνθετικός ατμοσφαιρικός ηλεκτρολύτης (που περιέχει SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-}), όπου η κατανομή των διαβρωτικών στοιχείων στους δενδρίτες και τις διαδενδριτικές περιοχές ήταν παρόμοια. Η φάσεις Pb του μπρούντζου φάνηκε να προσβάλλεται επιλεκτικά από θειικά και νιτρικά ιόντα.

Μηχανισμοί Αποκραμάτωσης

Τα πρώτα στάδια διαδικασιών αποκραμάτωσης σε χυτό α -μπρούντζο και α -ορείχαλκο με χαρακτηριστικά μακρο- και μικρο- διαφορισμού καταγράφηκαν μέσω πειραμάτων ανοδικής διάλυσης (OCP+1.5 V με πολύ αργό ρυθμό σάρωσης 0.25 mV/s) σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl:

- Η διαστρωμάτωση των ηλεκτροχημικών πατίνων αποκάλυψε το προφίλ μίας διαδικασίας αποχάλκωσης για τον α -μπρούντζο και την ταυτόχρονη εξέλιξη αποψευδαργύρωσης και αποχάλκωσης για τον α -ορείχαλκο. Η πλήρης απουσία Zn από την εσωτερική επιφάνεια της πάτινας υποδεικνύει τον ταχύτερο ρυθμό της αποψευδαργύρωσης.
- Στον τριμερή α -μπρούντζο παρατηρήθηκε υψηλότερος ρυθμός αποχάλκωσης στους δενδρίτες. Οι διαβρωμένες διαδενδριτικές περιοχές παραμένουν εμπλουτισμένες σε Sn, συγκριτικά με τη μέση συγκέντρωση της προσβεβλημένης επιφάνειας του κράματος.
- Ο τετραμερής α -ορείχαλκος παρουσιάζει ταχύτερες διαδικασίες αποκραμάτωσης υπό παρόμοιες συνθήκες. Η επιλεκτική διάλυση Zn ξεκινά από το δενδριτικό δίκτυο. Η αποψευδαργύρωση επιταχύνεται εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας των χλωριούχων ενώσεων του ψευδαργύρου. Ο ρυθμός αποχάλκωσης είναι ομοιόμορφος σε διακριτές περιοχές που δημιουργούνται εξαιτίας του μικροδιαφορισμού. Η ραγδαία απώλεια Zn από τους α -δενδρίτες, φαίνεται να οδηγεί στην αντιστροφή πολικότητας των μικρογαλβανικών στοιχείων (καθίστανται τοπικές κάθοδοι). Η μεταλλική επιφάνεια μετά την ανοδική διάλυση χαρακτηρίζεται από α -δενδρίτες εμπλουτισμένους σε Sn (συγκριτικά με τον μεταλλικό πυρήνα) και διαδενδριτικές περιοχές που σταδιακά εμπλουτίζονται σε Zn.

❖ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cl^- ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΕΛΟΝΙΣΜΩΝ

- Από τα πειράματα ανοδικής πόλωσης (OCP+0.6V) των κραμάτων TB, ZB και χαλκού σε διαλύματα NaCl συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L NaCl, μελετήθηκαν συγκριτικά οι γενικές μορφές των καμπυλών και ηλεκτροχημικά μεγέθη όπως η θέση και το ύψος των ανοδικών κορυφών. Η θέση και το ύψος τους επηρεάζεται αφενός από τη συγκέντρωση Cl^- και αφετέρου από την πρόσμιξη

κραματικών στοιχείων στην α -φάση των κραμάτων. Παρατηρήθηκε μία διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά των φάσεων α -(Cu, Sn) και α -(Cu, Zn, Sn) των τριών κραμάτων αναφοράς. Η φάση α -(Cu, Zn, Sn) να προσεγγίζει τη συμπεριφορά του καθαρού χαλκού. Η κάλυψη της ηλεκτροδιακής επιφάνειας με σταθερές ενώσεις που συμβάλλουν στη μείωση του ρυθμού διάλυσης για τον καθαρό χαλκό παρατηρείται σε $[Cl^-]=0.1 \text{ mol/L}$. Αντιθέτως, στην περίπτωση του μπρούντζου και του ορείχαλκου αυτό φαίνεται να συμβαίνει σε $[Cl^-]=0.6 \text{ mol/L}$.

- Από τις δοκιμές Tafel των τριών κραμάτων αναφοράς και χαλκού σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl διαπιστώθηκε ότι ο μολυβδούχος μπρούντζος έχει την μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση στο εξεταζόμενο εύρος δυναμικού, επιδεικνύοντας τον χαμηλότερο ετήσιο ρυθμό διάβρωσης ($30 \mu\text{m}/\text{έτος}$). Ο χυτός α -ορείχαλκος (κράμα ZB) έχει την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), τον υψηλότερο ετήσιο ρυθμό διάβρωσης ($113 \mu\text{m}/\text{έτος}$), ο οποίος είναι σχεδόν τριπλάσιος από αυτόν του χαλκού.

Η επίδραση των κραματικών στοιχείων, της συγκέντρωσης χλωριόντων και του pH στη διάβρωση με βελονισμούς μελετήθηκε σε διαλύματα NaCl συγκέντρωσης 0.01 και 0.1 mol/L

- Από τους συμμετρικούς κύκλους πόλωσης του χαλκού και των τριών κραμάτων αναφοράς σε ουδέτερα διαλύματα σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης σάρωσης δυναμικού, φαίνεται ότι η τάση του καθαρού χαλκού για ανάπτυξη βελονισμών υφίσταται σε όλες τις πειραματικές συνθήκες ανεξάρτητα από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου ή το ρυθμό διάλυσης του αποτεθειμένου στρώματος $\text{CuCl}/\text{Cu}_2\text{O}$. Συνολικά, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του χαλκού σε $[Cl^-]=0.1 \text{ mol/L}$ συνδυάζει δύο αντιφατικά στοιχεία: Ευνοείται ο σχηματισμός πιο σταθερών ενώσεων και ταυτόχρονα το μέταλλο παραμένει εξαιρετικά ευπαθές στο σχηματισμό των βελονισμών. Ειδικά ο μολυβδούχος μπρούντζος (LB) και ο τετραμερής ορείχαλκος (ZB) – και σε μικρότερο βαθμό ο μπρούντζος TB – παρουσίασαν μεγάλη αντοχή στη δημιουργία βελονισμών στη συγκεκριμένη συγκέντρωση. Μάλιστα, το κράμα LB δεν εμφάνισε βελονισμούς σε κανέναν από τους εφαρμοζόμενους ρυθμούς σάρωσης, το κράμα ZB δεν εμφάνισε βελονισμούς σε ρυθμούς έως και 10 mV/s και το κράμα TB εν εμφάνισε βελονισμούς σε ρυθμούς έως και 5 mV/s . Η παράλληλη ανοδική διάλυση Pb ή/και Zn και η συσσώρευση των προϊόντων Sn και άλλων αδιάλυτων ενώσεων Pb στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων μετριάζουν σημαντικά την τάση εμφάνισης βελονισμών, παρόλο που τα επίπεδα πυκνότητας ρεύματος στα οποία γίνονται οι ηλεκτροχημικές δράσεις είναι υψηλά και δεν υποδεικνύουν παθητικοποίηση των επιφανειών. Στη χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων και τα τρία κράματα αποδείχτηκαν πολύ ευπαθή στην εκδήλωση βελονισμών.
- Οι δοκιμές βελονισμών (pitting tests) για τις συγκεκριμένες δύο συγκεντρώσεις $[Cl^-]$ – σε ουδέτερα και οξινισμένα χλωριούχα διαλύματα– έδειξαν ότι τόσο για τον καθαρό χαλκό όσο και τα τρία χυτά κράματα η μεγαλύτερη τάση εμφάνισης βελονισμών καταγράφεται για χαμηλή συγκέντρωση χλωριόντων (0.01 mol/L). Ταυτόχρονα, σε $[Cl^-]=0.01 \text{ mol/L}$ η μείωση του pH από 6.5 σε 4 αυξάνει την τάση εκδήλωσης βελονισμών σε όλα τα μέταλλα, πλην του μολυβδούχου α -μπρούντζου. Πιο ευπαθής καθίσταται ο ορείχαλκος ZB. Ειδικά ο μολυβδούχος μπρούντζος LB, δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις στις τιμές των ηλεκτροχημικών του παραμέτρων κατά τη μείωση του pH σε καθεμία από τις δύο συγκεντρώσεις. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη πως τα προϊόντα διάβρωσης του Pb παρεμποδίζουν την εκδήλωση βελονισμών, πιθανόν μέσω της παθητικοποίησης ή απλώς της κάλυψης της μεταλλικής επιφάνειας. Σε 10 φορές υψηλότερη συγκέντρωση $[Cl^-]$, σε ουδέτερο pH, η τιμή E_{pit} στα ηλεκτροχημικά συστήματα που εξετάστηκαν μετατοπίζεται σε πολύ πιο ηλεκτραρνητικά δυναμικά, αλλά η έκταση του φαινομένου είναι σαφώς μικρότερη. Μεγαλύτερη μείωση της προδιάθεσης για βελονισμούς παρατηρήθηκε στον ορείχαλκο ZB και αποδίδεται στην πρόσμιξη Zn. Η παρουσία Sn και Pb στο κράμα αμβλύνει την επίδραση που έχει η συγκέντρωση χλωριόντων του διαλύματος στην εμφάνιση βελονισμών. Στο οξινισμένο διάλυμα η πτώση του pH δε φαίνεται να επιδρά σε σημαντικό βαθμό στο ηλεκτροχημικό προφίλ των μπρούντζων.

❖ **Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΩΝ PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ pH ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΙΚΗ ΔΙΑΛΥΣΗ ΤΟΥ α -ΜΠΡΟΥΝΤΖΟΥ**

Οι ποτενσιοδυναμικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις (δοκιμές Tafel και ανοδική πόλωση OCP+ 0.6 V, με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s) σε υδατικά διαλύματα ανόργανων λιπασμάτων έδειξαν ότι το λίπασμα – με υψηλότερο λόγο N/P και N/S - οδηγεί σε ταχύτερη ηλεκτροχημική προσβολή του μολυβδούχου μπρούντζου και στον σχηματισμό νιτρικών και φωσφορικών προϊόντων διάβρωσης σε όλη την επιφάνεια, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση του ρυθμού διάβρωσης σε χαμηλές τιμές δυναμικού. Τα συστατικά των δύο N-P-K λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν οδήγησαν στη μείωση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και στην αύξηση της αντίστασης πόλωσης R_p του μολυβδούχου α -μπρούντζου στους συνθετικούς ηλεκτρολύτες χωμάτων-λιπασμάτων σε σύγκριση με τον ηλεκτρολύτη χώματος.

Αυτό υποδεικνύει πως η λίπανση των εδαφών των αγροτικών περιοχών αν και αυξάνει τη διαβρωτικότητα των εδαφών, υπό συνθήκες μπορεί να μειώσει το ρυθμό διάβρωσης και διάλυσης των ενταφιασμένων μπρούντζων.

Η συνέργεια ιόντων SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} με τα Cl^- στο συνθετικό διάλυμα ατμοσφαιρικού ηλεκτρολύτη αυξάνει την ηλεκτροχημική προσβολή και το ρυθμό ανοδικής διάλυσης στον α -μπρούντζο σε σχέση διάλυμα NaCl (με αλατότητα κοντά σε αυτή του θαλασσινού νερού της Μεσογείου) και χλωριούχο ηλεκτρολύτη χώματος. Συνεπώς οι υγροποιημένοι ατμοσφαιρικοί ρύποι παράκτιας αστικής περιοχής αποτελούν περισσότερο διαβρωτικό μέσο σε σχέση με το έδαφος και το θαλασσινό νερό, όπου καταγράφονται πολύ μικρότεροι ρυθμοί διάλυσης.

Στα παραπάνω διαβρωτικά μέσα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός βασικών ενώσεων Cu(II) όπως $Cu_2(OH)_3Cl$ (ενδιάμεσες ενώσεις βοταλακίτη και ατακαμίτη), $Cu_2(OH)_2CO_3$ (μαλαχίτης) σε αυξημένα ανοδικά δυναμικά (OCP+0.6V), όπως πιστοποίησαν οι αναλύσεις FTIR των προϊόντων ανοδικής διάλυσης. Στο διάλυμα ατμοσφαιρικού ηλεκτρολύτη σχηματίζεται και μικρή ποσότητα $Cu_4(OH)_6SO_4$ (βροχαντίτης).

Σε πολύ ανοδικές περιοχές δυναμικού, ο ρυθμός μεταλλικής διάλυσης σε όλα τα διαβρωτικά μέσα φαίνεται να ελέγχεται κυρίως από την καθοδική αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, η οποία οδηγεί σε έντονη αλκαλοποίηση του ηλεκτρολύτη και από τις σχετικές κινητικότητες των ιοντικών ειδών (προϊόντα ηλεκτροδιάλυσης και συστατικά διαλύματος). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη (ιοντική αγωγιμότητα και αρχικό pH του διαλύματος) είναι πολύ σημαντικές παράμετροι ενός ηλεκτροχημικού συστήματος κοντά στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και σε χαμηλές συγκεντρώσεις προϊόντων ανοδικής διάλυσης.

❖ **ΦΥΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ Sn & Cu ΣΤΟΝ α -ΜΠΡΟΥΝΤΖΟ ΣΕ ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΜΕΣΑ**

Η φυσικοχημική διερεύνηση των προϊόντων διάβρωσης Cu και Sn και α -μπρούντζου εξέτασε τις δράσεις στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης και επεκτάθηκε έως τις συνθήκες έντονης ηλεκτροχημικής ανοδικής διάλυσης και χημικής διάλυσης

Προϊόντα αυθόρμητης ηλεκτροχημικής διάβρωσης και ανοδικής διάλυσης σε διαλύματα NaCl

Με βάση τον χαρακτηρισμό των αρχικών φιλμ διάβρωσης (XRD, Raman, καθοδική ηλεκτροχημική πόλωση) που σχηματίστηκαν σε πειράματα εμβάπτισης 72 ωρών σε διάλυμα 0.6 mol/L NaCl, στο ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης:

- στις επιφάνειες κασσιτέρου σχηματίζεται $Sn_{21}Cl_{16}(OH)_{14}O_6$ (αμπχουρίτης) και πιθανώς ενδιάμεσες ενώσεις εξαιτίας του μετασχηματισμού του σε $Sn_3O_2(OH)_2$ (υδρορομαρχίτης), SnO_2 και ενδεχομένως SnO_x (με $1 < x < 2$).

- στις επιφάνειες χαλκού σχηματίζεται Cu_2O και ίχνη CuCl .
- στις επιφάνειες α -μπρούντζου σχηματίζεται μίξη Cu_2O και SnO_2 και CuCl .

Ο κυπρίτης βρέθηκε σε μη στοιχειομετρική και ατελώς κρυσταλλωμένη μορφή, ενώ οι ενώσεις SnO_2 και CuCl ήταν άμορφες.

Κατά την ανοδική διάλυση του α -μπρούντζου σε αεριζόμενους χλωριούχους ηλεκτρολύτες σχηματίζονται:

- CuCl κατά την πρώτη φάση ανοδικής διάλυσης έως την προσωρινή παθητικοποίηση (μέγιστη κάλυψη επιφάνειας κατά το σχηματισμό της ανοδικής κορυφής στις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες)
- άμορφα Cu_2O και SnO_2 Cu_2O σε υψηλότερα δυναμικά – Οι αδιάλυτες ενώσεις SnO_2 προϋπάρχουν ήδη από την ατμοσφαιρική έκθεση του μπρούντζου και συνεχίζουν να συσσωρεύονται πιθανά και υπό μορφή οξυ-υδροξειδίων Sn(IV)
- υδροξυχλωρίδια του Cu(II) με χημικό τύπο $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (ενδιάμεσες ενώσεις βοταλακίτη και ατακαμίτη) και σε μικρό ποσοστό $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (μαλαχίτης)
- οξειδία Cu(II) πάνω από το όριο σταθερότητας του νερού

Από τον χαρακτηρισμό του στρώματος προϊόντων ανοδικής διάλυσης που παράχθηκαν μετά από ευρείς κύκλους πόλωσης στην ανοδική περιοχή σε διάλυμα 0.1 mol/L , τεκμηριώθηκε ο σχηματισμός ενός διπλού (duplex) στρώματος με πολύ καλή πρόσφυση και πάχος που προσεγγίζει τα $25 \mu\text{m}$. Η δομή του συνίσταται σε ένα συμπαγές εσωτερικό στρώμα (με έντονο πορώδες στη διεπιφάνεια με το μέταλλο) και σε ένα πιο λεπτό εξωτερικό στρώμα με πιο ανάγλυφη εξωτερική επιφάνεια. Οι στοιχειομετρικές αναλογίες των συστατικών του υποδεικνύουν ροφημένα σύμπλοκα CuCl_2^- . Η δομή της διαστρωμάτωσης αυτής έχει αναφερθεί και σε συστήματα καθαρού χαλκού, αλλά η παρουσία προϊόντων Sn τροποποιεί τη φυσικοχημική συμπεριφορά.

Στο εμπλουτισμένο σε Sn εσωτερικό στρώμα αποδίδεται η αυξημένη πρόσφυση, η μείωση του ρυθμού διάλυσης του ίδιου του στρώματος αλλά και του μεταλλικού υπόστρώματος αλλά η μείωση της τάσης ανάπτυξης βελονισμών, καθώς η ατομική συγκέντρωση των χλωριόντων δεν ξεπερνά το 8%. Ωστόσο, με αυστηρά κριτήρια δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως παθητικό στρώμα σταθερής κατάστασης, καθώς τα επίπεδα πυκνότητας ρεύματος που καταγράφονται κατά την ανοδική διάλυση είναι υψηλά.

Προϊόντα χημικής διάλυσης σε διαλύματα CuCl_2

Στις χημικά προσβεβλημένες επιφάνειες που χαρακτηρίστηκαν με συνδυασμό μεθόδων ενόργανης χημικής ανάλυσης (XRD, FTIR, Raman) ανιχνεύτηκαν προϊόντα διάβρωσης χλωρίδια των Cu(I) και Sn(II) – κυρίως CuCl και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ειδικά στο μολυβδόχο μπρούντζο, κατόπιν εμβάπτισης 72 ωρών σε διάλυμα 1 mol/L , ανιχνεύτηκε PbCl_2 (κοτουνίτης), $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ (αμπχουρίτης) και PbCO_3 (κερουσσίτης). Από τις φασματοσκοπικές αναλύσεις βρέθηκαν και μία σειρά άλλων ενώσεων Sn(II) , Sn(IV) και Cu(II) που αποτελούν προϊόντα οξειδωσης και μετασχηματισμού των πρώτων είτε κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης στο χημικό διάλυμα CuCl_2 , αλλά κυρίως κατά την έκθεση των χημικά προσβεβλημένων επιφανειών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Η συγκέντρωση $[\text{Cl}^-]$ και το pH του διαλύματος CuCl_2 δεν επηρεάζει τη φύση των προϊόντων χημικής διάβρωσης χαλκού και κασσιτέρου, μόνο τις ποσότητες των αποτιθέμενων χημικών ειδών. Υπερισχύουν οι δράσεις οξειδοαναγωγικών ζευγών χλωριδίων $\text{Cu(I)}/\text{Sn(IV)}$ και χλωριδίων $\text{Cu(II)}/\text{Sn(II)}$ και στις επιφάνειες των κραμάτων εντοπίζονται τα αδιάλυτα ή σχετικά σταθερά προϊόντα των δράσεων.

Το γενικό συμπέρασμα είναι πως -σε αντίθεση με τον καθαρό κασσίτερο- ο σχηματισμός χλωριούχων ενώσεων Sn(II) και Sn(IV) δεν αποτελεί προϊόν αυθόρμητης ηλεκτροχημικής διάβρωσης του μπρούντζου σε χλωριούχα ηλεκτροχημικά συστήματα, καθώς δεν ευνοείται θερμοδυναμικά σε αυτές τις συνθήκες pH και δυναμικού. Ωστόσο, σε πολύ συμπυκνωμένους ηλεκτρολύτες με μεγάλες συγκεντρώσεις προϊόντων μεταλλικής διάλυσης μπορούν να αποτεθούν ενώσεις $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ως αποτέλεσμα διεπιφανειακών

οξειδοαναγωγικών δράσεων. Ακολουθεί ο μετασχηματισμός σε $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ (αμπχουρίτης), σε SnO και η τελική οξείδωσή τους σε SnO_2 . Ο ναντοκίτης (CuCl) αποτελεί το κύριο προϊόν της ηλεκτροχημικής ανοδικής διάλυσης αλλά και της χημικής διάλυσης σε διαλύματα με υψηλές συγκεντρώσεις κατιόντων χαλκού. Εκτός διαλύματος, σε οξειδωτικές συνθήκες παρουσία υγρασίας, ξεκινά η αντίδραση προς $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ – με πρώτες ασταθείς μορφές τους τον βοταλλακίτη και κυρίως τον ατακαμίτη.

Ανεξάρτητα από τις χημικές ή ηλεκτροχημικές δράσεις παραγωγής τους και τις ενδιάμεσες ενώσεις, τα τελικά σταθερά προϊόντα διάβρωσης του μπρούντζου σε οξειδωτικές συνθήκες παρουσία Cl^- , νερού ή υδρατμών και οξυγόνου είναι οι ενώσεις $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ και SnO_2 . Το εύρημα συμβαδίζει με βιβλιογραφικά δεδομένα πλήθους φυσικών συστημάτων (ατμοσφαιρικών, εδαφικών αλλά και ατμοσφαιρικής έκθεσης ενάλιων αντικειμένων).

❖ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι τεχνητές πάτινες κυπρίτη (Cu_2O) που αναπτύχθηκαν σε δοκίμια χαλκού και οι τεχνητές πάτινες κλινοατακαμίτη ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) που αναπτύχθηκαν σε δοκίμια κραμάτων χαλκού χαρακτηρίζονται ως πλήρως αντιπροσωπευτικές, από χημικής άποψης, των ενώσεων που συναντώνται σε ενάλια αρχαιολογικά και ιστορικά αντικείμενα από κράματα Cu , με ενεργή «ασθένεια του μπρούντζου». Τα πρωτόκολλα επιταχυνόμενης διάβρωσης που προτείνονται είναι κατάλληλα για τη δημιουργία στρωμάτων διάβρωσης που προορίζονται για εν δυνάμει καταστρεπτικές εργαστηριακές δοκιμές καθαρισμού που βρίσκονται σε στάδιο προκαταρκτικών ή πιλοτικών δοκιμών.

Το χημικό πρωτόκολλο σύνθεσης $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για την παραγωγή τεχνητών πατίνων στα τρία αρχαιομεταλλουργικά κράματα αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν σε εργαστηριακά πειράματα καθαρισμού με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου και παλμικό laser τύπου Nd:YAG.

❖ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ & LASER

Ο αναγωγικός καθαρισμός λίγων ωρών σε θερμοκρασία 200°C και πίεση 0.9 Torr με πλάσμα εκκένωσης αίγλης υδρογόνου (H_2) σε επιφάνειες κραμάτων χαλκού με ενεργή «ασθένεια του μπρούντζου» ή με αποθέσεις ενώσεων $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ είναι απαγορευτική. Υπό αναγωγικές συνθήκες τα υδροξυχλωρίδια του Cu(II) ανάγονται εν μέρει σε CuCl , παράλληλα με την αναγωγή σε μεταλλικό Cu , ενεργοποιώντας ξανά την επιφάνεια και καθιστώντας την επιρρεπή στη συνέχιση του κυκλικού αυτού φαινομένου διάβρωσης.

Επιπλέον, η διαδικασία καθαρισμού οδηγεί σε μη αποδεκτά αισθητικά αποτελέσματα ως προς το τελικό χρώμα της πάτινας. Τα σύντομα πειράματα χαμηλών θερμοκρασιών (80°C) σε ατμόσφαιρα H_2 και ακολούθως σε ατμοσφαιρικό αέρα ήταν αναποτελεσματικά, καθώς παρατηρήθηκαν πολύ χαμηλά επίπεδα αναγωγής των συστατικών των πατίνων. Επιπλέον, οι περιορισμένες αντιδράσεις αναγωγής ήταν προς τη λάθος κατεύθυνση καθώς παρατηρήθηκε ξανά σχηματισμός CuCl , δεν ευνοήθηκε η δημιουργία Cu_2O , ενώ δεν αποφεύχθηκε ούτε η ανεπιθύμητη χρωματική μεταβολή των προϊόντων. Συνεπώς, η συγκεκριμένη μεθοδολογία -που έχει προταθεί από προηγούμενες έρευνες για εφαρμογές σε ανεσκαμμένα αντικείμενα κραμάτων Cu - δεν συστήνεται για εφαρμογές σε μπρούντζους και ορείχαλκους που έχουν ανασυρθεί από ενάλιο περιβάλλον.

Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η διαδικασία καθαρισμού δεν είναι βλαπτική για το μεταλλικό υπόστρωμα στο χρησιμοποιούμενο εύρος θερμοκρασιών και για το λόγο αυτό δεν θα πρέπει να αποκλειστούν μελλοντικά πειράματα που συνδυάζουν τη διαδοχική έκθεση σε αναγωγικές και κατόπιν – μετά την απομάκρυνση της υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων- σε οξειδωτική ατμόσφαιρα για το σχηματισμό σταθερών οξειδίων στην επιφάνεια.

Οι δοκιμές με παλμικό laser Nd:YAG τύπου Q-switched με ακτινοβολία 1064 nm χρησιμοποιώντας χαμηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας και μικρό αριθμό παλμών διάρκειας 6 ns, κατέληξε σε επιμέρους αποδεκτά αποτελέσματα σε τεχνητές χλωριούχες πάτινες $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ σε α-ορείχαλκο και μολυβδόχο α- μπρούντζο.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε μηχανικά καθαρισμένες επιφάνειες από τα ανώτερα χαλαρά στρώματα σε μορφή πούδρας.

Με βάση μικροσκοπικές αναλύσεις σε χαμηλές μεγεθύνσεις και στοιχειακές αναλύσεις EDS, επιτεύχθηκε ικανοποιητικός βαθμός αφαίρεσης χλωριόντων και οι όποιες θερμικές και μηχανικές επιπτώσεις δεν έχουν επιφέρει καταστροφή της δενδριτική μικροδομής. Επαρκής καθαρισμός από χλωριόντα με τις λιγότερες δυνατές αλλοιώσεις (θερμικές και μηχανικές) του κράματος, επιτεύχθη για τον ορείχαλκο σε 1.5 J/cm^2 , ενώ για τον μολυβδόχο μπρούντζο σε 0.2 J/cm^2 . Ωστόσο, σε υψηλές μεγεθύνσεις ($\times 1000$ και άνω) καταγράφηκε τήξη του κράματος τοπικά, καθώς και μηχανικές επιπτώσεις εξαιτίας του καθαρισμού. Ένα πολύ σοβαρό μειονέκτημα της μεθόδου, που πιστοποιήθηκε με επιφανειακές αναλύσεις XPS στην επιφάνεια του μολυβούχου μπρούντζου είναι:

- η έντονη χημική ενεργοποίηση (εντοπίζονται χημικά είδη Cu^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+}) λόγω φαινομένων παραγωγής πλάσματος
- φαινόμενα sputtering που οδηγούν σε επικαθίσεις σωματιδίων Pb στις καθαρισμένες επιφάνειες και πιθανόν και επί των προϊόντων διάβρωσης γειτονικών περιοχών.

Στον μολυβδόχο μπρούντζο οι επιφάνειες καλύπτονται από λεπτά φιλμ ανθρακικών ανυδρών και ένυδρων ενώσεων PbCO_3 , που υποδεικνύουν τη χημική ρόφηση CO_2 και O_2 .

Μετά την έκθεση καθαρισμένων δοκιμίων σε συνθήκες 100% RH για λίγες ημέρες παρατηρήθηκε η ανάπτυξη λευκών στρωμάτων που καλύψαν ομοιόμορφα τις καθαρισμένες επιφάνειες αποδεικνύοντας τη φυσικοχημική αστάθειά τους.

Οι φασματοσκοπικές αναλύσεις Raman των επιφανειών πιστοποίησαν το σχηματισμό ενώσεων ανυδρών και ένυδρων ενώσεων PbCO_3 .

Με τις υπάρχουσες διατάξεις που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα, η χρήση nanosecond laser Nd:YAG 1064nm θα πρέπει να αποφεύγεται σε κράματα χαλκού με σημαντική περιεκτικότητα σε Pb και Sn ή οποιουδήποτε άλλου κραματικού στοιχείου με χαμηλό σημείο τήξης εξαιτίας των πολύ έντονων θερμικών αλλοιώσεων και φαινομένων sputtering στις επιφάνειες, που τις καθιστούν εξαιρετικά ενεργές και επιρρεπείς στην προσβολή μετά τον καθαρισμό. Ακόμη και η εφαρμογή σε ορείχαλκο καθίσταται προβληματική απουσία συστήματος ψύξης. Ο σχεδιασμός διάταξης με σύστημα ψύξης του δοκιμίου-στόχου (π.χ. με υγρό άζωτο) είναι επιβεβλημένος για μελλοντικές πειραματικές δοκιμές σε κράματα χαλκού.

Σε κάθε περίπτωση, η ομοιόμορφη ακτινοβολία με δέσμη laser δεν ενδείκνυται για τον καθαρισμό ακατέργαστων (as-cast) χυτών με έντονα φαινόμενα διαφορισμού, καθώς οι επιφάνειες τους δεν αντιστοιχούν σε ένα ισότροπο υλικό συγκεκριμένης σύστασης αλλά σε μεγάλο εύρος χημικών συστάσεων που συνδέονται με διαφορετικές θερμικές ιδιότητες κατά τόπους. Κατά συνέπεια, δεν είναι εφικτό να εφαρμοστούν διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας σε περιοχές με διαφορετική σύσταση.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- I. Η μελέτη της μεταλλουργίας και των μηχανισμών μακροχρόνιας διάβρωσης των αρχαίων κραμάτων χαλκού μπορεί να αποκαλύψει πλήθος δεδομένων με χρησιμότητα στις αρχαιομετρικές έρευνες, καθώς αποτελεί μία ανασκαφή μικροκλίμακας που καθιστά δυνατή την ανασύσταση της τεχνολογίας παραγωγής, του ιστορικού χρήσης, των συνθηκών που διαμορφώθηκαν σε βάθος χρόνου στο μικροπεριβάλλον ενταφιασμού, αλλά και γενικότερων περιβαλλοντικών μεταβολών στο πεδίο της ανασκαφής.
- II. Σε επίπεδο μεθοδολογίας και πειραματικού σχεδιασμού, προκύπτει το συμπέρασμα πως η ηλεκτροχημική ανοδική διάλυση σε συνθετικούς ατμοσφαιρικούς ηλεκτρολύτες και διηθήματα χρώματος δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να προσομοιώσει τους μηχανισμούς διάβρωσης στο έδαφος και το ατμοσφαιρικό περιβάλλον για κανένα μέταλλο. Με βάση και τους περιορισμούς των παραδοσιακών ηλεκτροχημικών τεχνικών, η συνεισφορά πειραμάτων υγρής ηλεκτροχημείας μπορεί να είναι η παραγωγή προσβεβλημένων επιφανειών και ηλεκτροχημικών πατίνων που είναι αντιπροσωπευτικές για:
 - τη διερεύνηση των γενικών τάσεων των διαδικασιών αποκραμάτωσης παρουσία διαφόρων διαβρωτικών ειδών που συναντώνται σε συγκεκριμένα διαβρωτικά μέσα.
 - την κατανόηση της δράσης των τοπικών γαλβανικών στοιχείων (σε μακρο- και μικρο-κλίμακα) σε μεταλλικές επιφάνειες γνωστής τοπογραφίας και των προϊόντων που αυτά παράγουν σε διάφορα φυσικοχημικά συστήματα.
 - τη μελέτη των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στις διεπιφάνειες μετάλλου/στρώματος διάλυσης/ηλεκτρολύτη.Αντίστοιχα, η χημική προσβολή μπορεί να συμβάλλει στην παραγωγή χημικά αντιπροσωπευτικών προϊόντων διάβρωσης όπως οξείδια Cu_2O και υδροξυχλωρίδια $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Με τις μεθόδους αυτές, ωστόσο, δεν μπορεί να προσομοιωθεί ο ηλεκτροχημικός μηχανισμός της «ασθένειας του μπρούντζου», ούτε η μορφολογία και η υφή των στρωμάτων φυσικής διάβρωσης σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Ως εκ τούτου οι συνθήκες καθαρισμού σε τεχνητές και φυσικές πάτινες δεν μπορούν να θεωρηθούν αντίστοιχες και απαιτείται η πιλοτική εφαρμογή και η προσαρμογή των συνθηκών καθαρισμού σε στρώματα φυσικής διάβρωσης πριν την τελική εφαρμογή σε αυθεντικά αντικείμενα.
- III. Η κατανόηση των μηχανισμών τοπικής διάβρωσης των αρχαιολογικών και ιστορικών μετάλλων σε μία σειρά από συνήθη περιβάλλοντα, θεωρείται επιβεβλημένη για τον σχεδιασμό και την αξιολόγηση κατάλληλων διαδικασιών καθαρισμού και συστημάτων προστασίας που δεν αλλοιώνουν αλλά ούτε μπορεί να αποβούν καταστρεπτικές για τις αυθεντικές μεταλλουργικές μικροδομές.
- IV. Τα μακροσκοπικά αισθητικά κριτήρια και η οπτική διάγνωση βλαβών (τυπική μικροσκοπική εξέταση σε χαμηλές μεγεθύνσεις) στα μεταλλικά υποστρώματα - που έως σήμερα καθοδηγούν την εφαρμογή τεχνικών επιφανειακού καθαρισμού των αρχαίων και ιστορικών μετάλλων κρίνονται ανεπαρκή. Ιδιαίτερα σε περιπτώσεις μοναδικών αντικειμένων, που δεν διασώζεται πλήθος ίδιων, η μικροδομή και τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών υποστρωμάτων/σωζόμενων μεταλλικών πυρήνων θα πρέπει να αντιμετωπίζονται ως πολύτιμα τεκμήρια των αρχαιομετρικών ερευνών και να προβλεφθούν αυστηρότερα κριτήρια για την αποφυγή χημικών και κυρίως θερμικών αλλοιώσεων στη μικροκλίμακα. Θα μπορούσαν ενδεχομένως να υφίστανται λιγότερο αυστηροί περιορισμοί κατά τον καθαρισμό σύγχρονων γλυπτών ή έργων τέχνης που έχουν κατασκευαστεί από σύγχρονα κράματα. Σε κάθε περίπτωση όμως, η μακροπρόθεσμη φυσικοχημική σταθερότητα πρέπει να ελέγχεται και να διασφαλίζεται.
- V. Αναδύεται η αναγκαιότητα εξειδίκευσης των βασικών αρχών που διέπουν τις επεμβάσεις συντήρησης στα αρχαία και ιστορικά μέταλλα σε συνεργασία και υπό την επιστημονική καθοδήγηση της ειδικής ομάδας εργασίας της Επιτροπής Συντήρησης της Διεθνούς Ένωσης Μουσείων (ICOM-CC).

Ζητούμενο είναι η διαμόρφωση επιπρόσθετων κριτηρίων για την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας και πιθανών καταστρεπτικών συνεπειών του καθαρισμού που θα διασφαλίζουν:

- την ακεραιότητα των αρχαιολογικών τεκμηρίων από τη μακρο- έως τη μικρο-κλίμακα
- την ελεγχόμενη αφαίρεση επιμέρους στρωμάτων που δεν θα εξαφανίζει την αρχική επιφάνεια ή θα επιτρέπει την διατήρηση προστατευτικών ή αισθητικά επιθυμητών προϊόντων
- τη μακροπρόθεσμη φυσικοχημική σταθερότητα των καθαρισμένων επιφανειών.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα αποτελέσματα της διατριβής δημιουργούν προοπτικές για μελλοντικές έρευνες, τόσο στο πεδίο της Αρχαιομετρίας και Συντήρησης Μετάλλων Πολιτιστικής Κληρονομιάς, όσο και σε άλλα πεδία Βασικής και Εφαρμοσμένης Έρευνας.

Από τις μελέτες περιπτώσεων μακροχρόνιας διάβρωσης προέκυψαν ενδείξεις ότι: (α) ο βαθμός μηχανικής παραμόρφωσης (χωρίς τελική ανόπτηση) έχει μεγαλύτερη επίπτωση στο μακροχρόνιο ρυθμό αποψευδαργύρωσης των κραμάτων Cu-Zn σε σχέση το ποσοστό Zn στο κράμα και (β) το αυξημένο ποσοστό Zn φαίνεται να αυξάνει την προδιάθεση εργοσκλήρυνμένων α-ορείχαλκων για ρωγμάτωση και γενικώς για διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC). Μελλοντικές έρευνες θα μπορούσαν να εξετάσουν ομάδες αρχαιολογικών ορείχαλκων με διάφορες περιεκτικότητες Zn και επίπεδα εργοσκλήρυνσης που έχουν εκτεθεί σε κοινό διαβρωτικό περιβάλλον, με σκοπό την επικύρωση αυτών των υποθέσεων και τη βαθύτερη διερεύνηση της σχέσης αρχαιομεταλλουργικών κατεργασιών και μηχανισμών διάβρωσης.

Πέραν του αρχαιομετρικού πεδίου, η συλλογή και επεξεργασία δεδομένων μακροχρόνιας διάβρωσης ορείχαλκου θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για ανάπτυξη φαινομενολογικών και υπολογιστικών κινητικών μοντέλων που θα μπορούν να προβλέπουν σε βάθος πολλών δεκαετιών τη συμπεριφορά στη διάβρωση βιομηχανικών ορείχαλκων ειδικών χρήσεων. Αντίστοιχα μοντέλα μακροχρόνιας διάβρωσης Fe -βασισμένα σε δεδομένα διάβρωσης αρχαιολογικού σιδήρου- έχουν θεμελιωθεί επιτυχώς τα τελευταία χρόνια από Γάλλους ερευνητές, με σκοπό την πρόβλεψη της μακροχρόνιας διάβρωσης κραμάτων Fe σε εφαρμογές υπόγειων εγκαταστάσεων αποθήκευσης πυρηνικών αποβλήτων.

Η επικύρωση των μηχανισμών αποκραμάτωσης των ακατέργαστων χυτών μπρούντζων και ορείχαλκων που προσεγγίστηκαν με ηλεκτροχημικές μεθόδους στην παρούσα έρευνα θα μπορούσε επιχειρηθεί σε φυσικά συστήματα που αντιπροσωπεύουν τυπικά περιβάλλοντα έκθεσης αρχαιοτήτων και έργων τέχνης.

Η τοπική ηλεκτροχημική προσβολή και η εκδήλωση βελονισμών σε χλωριούχα μέσα θα μπορούσε να επεκταθεί με το σχεδιασμό πειραμάτων για την in situ παρακολούθηση της εξέλιξής τους με μεθόδους μικροσκοπικής καταγραφής και ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας (spectroelectrochemistry)

Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για μελλοντικές έρευνες διάβρωσης παρουσιάζει και η διερεύνηση του φαινομένου της παθητικοποίησης σε κράματα Cu-Sn και η σε βάθος μελέτη των φυσικοχημικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του διπλού στρώματος ανοδικής διάλυσης - που παράχθηκε στην επιφάνεια του α-μπρούντζου - σε συστήματα NaCl.

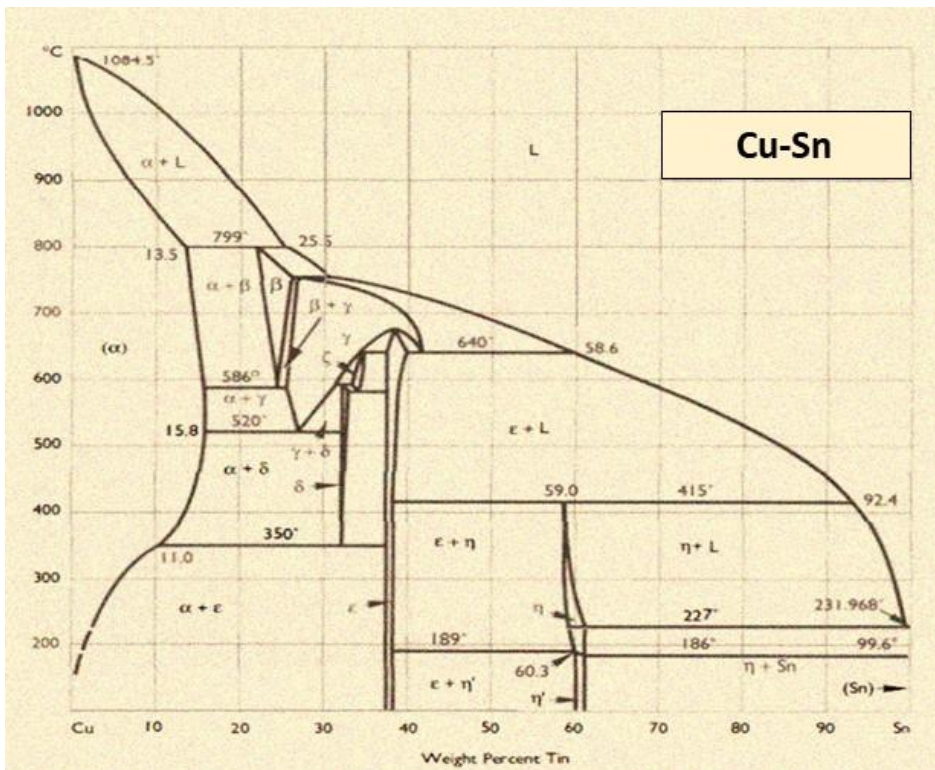
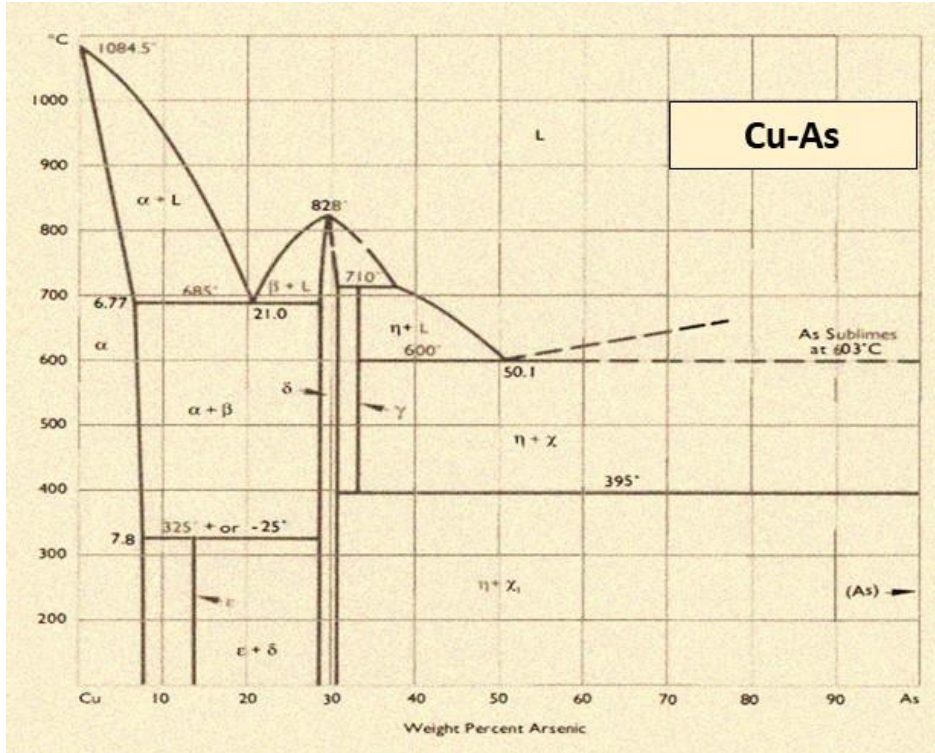
Στο πεδίο της συντήρησης προτείνεται η προσαρμογή και επαναξιολόγηση των μεθόδων καθαρισμού με δέσμες λέιζερ για εφαρμογές σε κράματα χαλκού (που δεν περιέχουν μόλυβδο) με ετερογενή μικροδομή. Ανεξάρτητα από την επιλογή πηγών λέιζερ και χαρακτηριστικών παραμέτρων όπως το μήκος κύματος και η διάρκεια παλμού (nanosecond, femtosecond κ.λ.π.) που δοκιμάζονται ανά περίπτωση, για το μελλοντικό σχεδιασμό διατάξεων και δοκιμών καθαρισμού τίθενται ζητήματα προς έρευνα όπως:

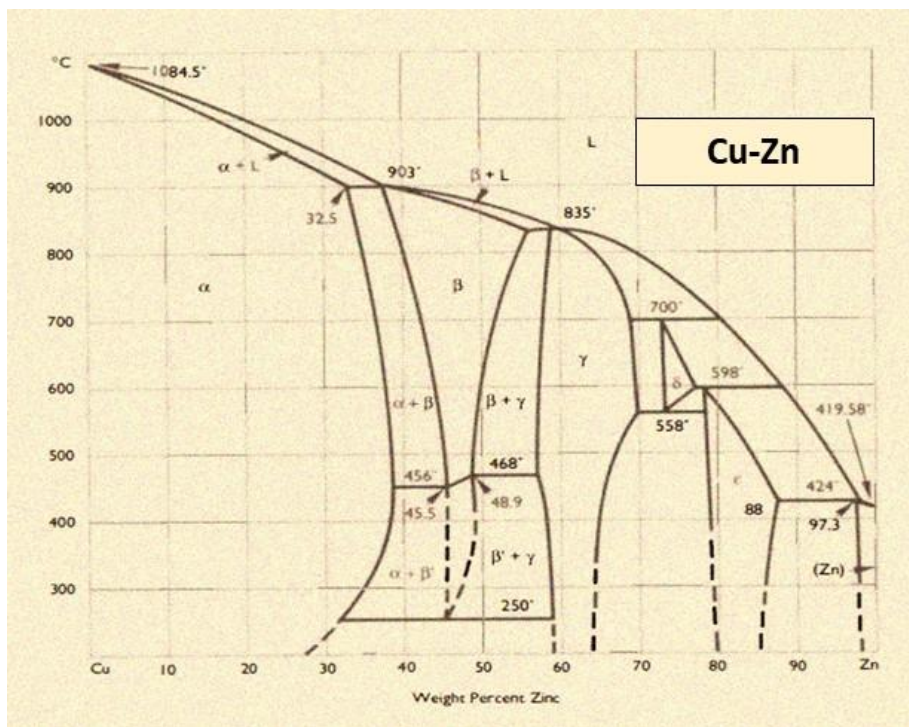
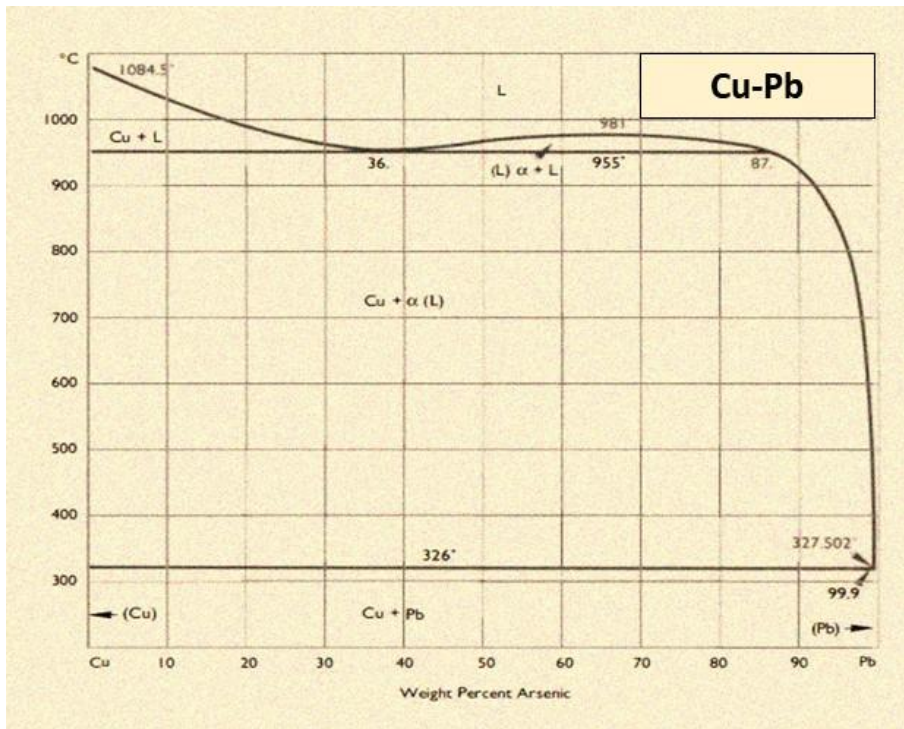
- ο αποτελεσματικός έλεγχος των παραμέτρων καθαρισμού και της θερμοκρασίας του μεταλλικού αντικειμένου κατά τη διαδικασία.
- η συστηματική διερεύνηση των ορίων εφαρμογής σε αρχαιομεταλλουργικά κράματα.
- η εξειδίκευση των κριτηρίων αποτίμησης επεμβατικών μεθόδων καθαρισμού στη μικρο-κλίμακα από διεπιστημονικές ομάδες.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.1

Διαγράμματα φάσεων διμερών κραμάτων χαλκού σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας





Πηγή Διαγραμμάτων: David A. Scott, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute in association with Archetype Books, 1991, ISBN 0-89236-195-6.

Η τεχνολογία της μεταλλευτικής και της μεταλλουργίας του χαλκού και του μπρούντζου στους αρχαίους πολιτισμούς - Μία σύντομη ιστορική αναδρομή

I.Η χαλκουργία των αρχαίων πολιτισμών της Εγγύς Ανατολής και της Αιγύπτου

Η ανακάλυψη και η ανάπτυξη των μεταλλουργικών πρακτικών στην αρχαία Μεσοποταμία και στην ευρύτερη περιοχή της Εγγύς Ανατολής, από τη Νεολιθική Εποχή έως το τέλος της Νεοβαβυλωνιακής περιόδου, αποτελεί την μεγαλύτερη τεχνολογική τομή που συντελέστηκε στον Παλιό Κόσμο. Είναι αξιοσημείωτο, ότι η χαλκουργία των αρχαίων πολιτισμών της περιοχής μπόρεσε να ανθίσει παρά την έλλειψη κοντινών πηγών μεταλλευμάτων και καύσιμων υλών. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην ανάπτυξη αστικών κέντρων (ανέγερση πόλεων από τους Σουμέριους στο νότιο Ιράκ και άλλων διοικητικών κέντρων κατά μήκος του Νείλου στην Αίγυπτο) και στην εξάπλωση προηγμένων εμπορικών δικτύων, που εκτεινόταν από το Αιγαίο πέλαγος και την ανατολική Μεσόγειο (Levant) στα δυτικά έως Αφγανιστάν και την κοιλάδα του ποταμού Ινδού (Πακιστάν) στα ανατολικά. Αργότερα, το εμπόριο γινόταν και με πλοία γύρω από τη λεκάνη της Μεσογείου.

Οι βασικές προϊστορικές ορυκτές πηγές χαλκού των αρχαίων πολιτισμών της Ανατολής τοποθετούνται στην Ιορδανία (με κύρια περιοχή εξόρυξης την Feinan), στη χερσόνησο του Σινά, στο Ισραήλ (στην τοποθεσία Timna), στα υψίπεδα της Τουρκίας και του Ιράν, όπως επίσης και στο Ομάν, την Κύπρο, την ανατολική έρημο της Αιγύπτου και στη Νουβία (νότια της Αιγύπτου). Στις περισσότερες από αυτές τις τοποθεσίες – κυρίως στη Feinan και στην Timna – εκτός από ορυχεία έχουν βρεθεί κατάλοιπα μεταλλευτικών εγκαταστάσεων εργαστηρίων εξαγωγικής πυρομεταλλουργίας χαλκού και καταφυγίων.

Σύμφωνα με τα έως σήμερα δεδομένα των αρχαιολογικών ερευνών, τα πιο πρώιμα τεκμήρια που σχετίζονται με την μεταλλουργία του χαλκού προέρχονται από νεολιθικούς οικισμούς της Μεσοποταμίας και συγκεκριμένα γύρω από τις κοιλάδες των ποταμών Τίγρη και Ευφράτη στο σημερινό Ιράκ, καθώς επίσης και στα υψίπεδα της Συρίας, της Παλαιστίνης, της Τουρκίας και του Ιράν. Τα χάλκινα αυτά ευρήματα χρονολογούνται από την 7^η χιλιετία π.Χ. και ήταν προϊόν σφυρηλάτησης «αυτοφυσών» χαλκού. Η έναρξη της πυρομεταλλουργικής τεχνολογίας του χαλκού είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια. Τα πρώτα χειροπιαστά ευρήματα που σχετίζονται με την τήξη μεταλλεύματος (copper smelting) -κυρίως οι σκωρίες ως παραπροϊόντα από τις καμίνους τήξης- χρονολογούνται από την 4^η χιλιετία π.Χ., οπότε ο χαλκός αποτελεί πλέον το βασικό υλικό για την κατασκευή εργαλείων και όπλων παράλληλα βέβαια με τη χρήση της πέτρας.

Σύμφωνα με τη θεωρία του Tylecote, η εξελικτική πορεία από τη χρήση αυτοφυσών χαλκού έως τη σκόπιμη κραματοποίηση και την παραγωγή μπρούντζου έχει άρρηκτη σχέση με τη φύση των μεταλλευμάτων και το βαθμό αξιοποίησής τους από την αναπτυσσόμενη μεταλλευτική τεχνολογία. Η διαστρωμάτωση που συναντάται σε πολλά κοιτάσματα μεταλλεύματος χαλκού είναι η εξής: στο ανώτερο στρώμα κοντά στην επιφάνεια βρίσκονται τα πιο εύκολα αξιοποιήσιμα μεταλλεύματα –κυρίως οξειδία και ανθρακικές ενώσεις του χαλκού μαζί με αυτοφυή χαλκό. Σε κατώτερα στρώματα συναντώνται αποθέματα σουλφιδίων του χαλκού, τα οποία πρέπει να υποστούν έψηση (roasting) πριν την τήξη σε κάμινο για την εξαγωγή του μετάλλου. Στο ανώτερο τμήμα αυτού του στρώματος, ανευρίσκεται η μεγάλη συγκέντρωση μεταλλικών προσμίξεων όπως το αρσενικό, το νικέλιο και το αντιμόνιο. Η χημική ανάλυση μίας μεγάλης κατηγορίας αντικειμένων από τη Μεσοποταμία της πρώιμης εποχής των δυναστειών, φανερώνει πράγματι την ύπαρξη μικρών συγκεντρώσεων αρσενικού, νικελίου, αντιμονίου και άλλων στοιχείων. Σε κάποιες περιπτώσεις, η παρουσία των ιδιαίτερων αυτών ιχνοστοιχείων σε προϊόντα χαλκουργίας, μπορούν να συνδεθούν με κοιτάσματα συγκεκριμένων περιοχών, που πολύ συχνά απείχαν χιλιάδες χιλιόμετρα από τους οικισμούς και τα οποία μεταφέρονταν μέσω εμπορικών δρόμων προς τις καμίνους τήξης των μεταλλουργικών κέντρων της εποχής. Για παράδειγμα, το υψηλό ποσοστό αρσενικού και αντιμονίου που έχει ανιχνευτεί σε ορισμένα από τα ευρήματα θησαυρού της Χαλκολιθικής Περιόδου –σε σπηλιά του φαραγγιού Ναχάλ Μισμάρ δυτικά της Νεκράς Θάλασσας- στο Ισραήλ μπορεί να συσχετιστεί με τα μεταλλεύματα χαλκού προερχόμενα από τη χερσόνησο του Σινά ή από την έρημο Ουαντί Αραμπά (Wadi Arabah) στην Ιορδανία, όπου υπήρχαν ορυχεία γνωστά για τη μεταλλευτική του δραστηριότητα κατά την Εποχή του Μπρούντζου και την Εποχή του Σιδήρου. Γενικά πάντως, είναι πολύ

δύσκολο να ταυτοποιηθεί η πηγή των μεταλλικών πρώτων υλών, καθώς οι εμπορικές συναλλαγές καθ' όλη τη διάρκεια και μέχρι και το τέλος της Εποχής του Μπρούντζου (3200-1200 π.Χ.) πραγματοποιούνταν κατά κύριο λόγο με έτοιμα μεταλλικά πλινθώματα (ingots). Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και η ευρέως διαδεδομένη πρακτική της ανακύκλωσης κατεστραμμένων αντικειμένων, αλλά και η μετακίνηση πλινθωμάτων μετάλλων και τεχνουργημάτων μεταξύ των βασιλείων της περιοχής (Βαβυλώνιοι, Χετταίοι, Αιγύπτιοι) στα πλαίσια ανταλλαγής διπλωματικών δώρων αλλά και υφανταγής λαφύρων από μάχες. Ως εκ τούτου, οι περισσότεροι χυτοί μπρούντζοι πρέπει να θεωρούνται μικτής μεταλλουργικής προέλευσης.

Φαίνεται πως η προσθήκη κασσιτέρου για την παραγωγή μπρούντζου αυξήθηκε σταδιακά έως μία τυπική συγκέντρωση κοντά στο 10% κ.β., ενώ η συγκέντρωση αρσενικού μειώθηκε. Περί το 2500 π.Χ. – την περίοδο των αυτοκρατορικών τύμβων στην Ουρ – προκύπτουν τα πρώτα τεκμήρια για τη σκόπιμη κραματοποίηση στη Μεσοποταμία και στο νοτιοδυτικό Ιράν, με σημαντικές διαφοροποιήσεις στις πρακτικές των διαφόρων περιοχών. Η συστηματική προτίμηση σε κασσιτερούχο μπρούντζο εντοπίζεται περί το 1550-1200 π.Χ., κατά την Ύστερη Εποχή του Μπρούντζου (LBA). Δεν υπάρχουν σωζόμενα δείγματα γλυπτικής σε μπρούντζο αυτής της περιόδου, με εξαίρεση ορισμένα θραύσματα. Η συντριπτική πλειοψηφία αναπαραστάσεων επί της ουσίας προέρχεται από διακοσμητικά στοιχεία των επιφανειών χρηστικών αντικειμένων όπως έπιπλα, τελετουργικά αντικείμενα, περόνες και στολίδια ένδυσης, εργαλεία και πανοπλίες.

Οι κύριες τεχνολογίες για την παραγωγή και την κατεργασία του χαλκού και των κραμάτων είχαν τελειοποιηθεί περί τα μέσα της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ. Στις κυριότερες τεχνικές περιλαμβάνονται: η χύτευση ανοιχτού καλουπιού και η χύτευση με τη μέθοδο του χαμένου κεριού, η σφυρηλάτηση φύλλων χαλκού πάνω σε πυρήνα από ξύλο/πίσσα σε συνδυασμό με ανόπτηση, η ανύψωση χαμηλού διακοσμητικού αναγλύφου με σφυρηλάτηση την οπίσθιας πλευρά φύλλου χαλκού (teroussé) και η λάξευση της εμπρόσθιας πλευράς φύλλου χαλκού σφυρηλατώντας προς τα πίσω στοιχεία του φόντου αφήνοντας τις επιθυμητές λεπτομέρειες ανυψωμένες στο προσκήνιο (chasing), η εγχάραξη (engraving) και η ιχνογράφηση (tracing) καθώς και η χρήση συγκολλήσεων, «μαλακών» (από Pb-Sn) ή «σκληρών» (με βάση τον Cu), για την συναρμολόγηση περίπλοκων αντικειμένων. Τα πιο απλά εργαλεία, τα δοχεία και οι ανάγλυφες διακοσμήσεις μορφοποιούνταν με θερμή και ψυχρή κατεργασία ελασμάτων. Η αποτύπωση των διακοσμητικών μοτίβων φτιάχνονταν με teroussé σε συνδυασμό με τεχνικές εγχάραξης και ιχνογράφησης. Τα γλυπτά ενίοτε φτιάχνονταν με χύτευση και ενίοτε επικαλύπτονταν με χρυσό ή άργυρο.

Το τέλος της Εποχής του Μπρούντζου σηματοδεύτηκε από μαζικές ληλασίες μίας σειράς τοποθεσιών από τους «Λαούς της Θάλασσας». Η ζώνη των εδαφών που επηρεάστηκαν από αυτά τα γεγονότα περιλαμβάνει την Ελλάδα, την Τουρκία και όλη την ανατολική Μεσόγειο (Levant) έως την Αίγυπτο. Σε αντίθεση με τον ελλαδικό χώρο, όπου ακολούθησε μία 'σκοτεινή εποχή' παρακμής του υλικού πολιτισμού, στην Εγγύς Ανατολή -αν και πολλές περιοχές επηρεάστηκαν από τις μετακινήσεις νέων πληθυσμών- δεν καταγράφεται σαφής διαταραχή ή οπισθοδρόμηση του πολιτισμού. Έτσι, κατά την Εποχή του Σιδήρου (1200-330 π.Χ.), παράλληλα με την σταδιακή ανάπτυξη των τεχνολογιών εξόρυξης και κατεργασίας του σιδήρου, ο μπρούντζος εξακολουθεί να είναι το κύριο μέταλλο που χρησιμοποιείται στη γλυπτική και στην κατασκευή χρηστικών αντικειμένων. Ο σίδηρος προτιμάται πλέον για τις επιφάνειες καταπόνησης των όπλων και των εργαλείων, επειδή εξασφαλίζει αυξημένη σκληρότητα και ανώτερες μηχανικές αντοχές.

Σε αυτή τη νέα φάση, η τεχνολογία της χαλουργίας και οι καινοτομίες της δεν συναντώνται μόνο στα αστικά κέντρα των αυτοκρατοριών των Ασσυρίων και των Βαβυλωνίων, αλλά υιοθετούνται και από νομαδικούς λαούς. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελούν τα περίτεχνα, υψηλής καλλιτεχνικής αξίας μπρούντζινα ευρήματα ανασκαφών στο Luristan (δυτικό Ιράν), όπου φαίνεται ότι είχε αναπτυχθεί μία ιδιαίτερη τεχνοτροπία. Το ίδιο ισχύει και για άλλους νομαδικούς λαούς -Τουρκικά και Μογγολικά φύλα- που κατέλαβαν εκτάσεις στην Ευρασία και ανέπτυξαν αυτόνομα μεταλλευτική και μεταλλουργική τεχνολογία. Παράλληλα, το θαλάσσιο εμπόριο και η ίδρυση αποικιών στα μήκη και τα πλάτη της Μεσογείου οδήγησε σε μία ανευ προηγούμενου πολιτιστική αλληλεπίδραση και ζύμωση. Οι Φοίνικες, κυρίαρχοι του θαλάσσιου εμπορίου, έχοντας δεχθεί μεγάλο αντίκτυπο από την Αίγυπτο σε τομείς όπως η γλυπτική, η μεταλλοτεχνία, η κεραμική, η κατεργασία γυαλιού και ελεφαντόδοντου, άσκησαν καθοριστική επιρροή στην τέχνη των Ελλήνων και των Ετρούσκων κατά τον 8^ο-7^ο αιώνα π.Χ.

Σε ό,τι αφορά τη χαλκουργία στην Αίγυπτο, η έναρξη της χρήσης του χαλκού τοποθετείται την περίοδο 5000-4000 π.Χ., ενώ η τήξη μεταλλεύματος χρονολογείται περί το 3000 π.Χ., ήδη από την προ-δυναστική περίοδο, και αντιπροσωπεύει την πιο πρόωμη εμφάνιση μεταλλουργικής δραστηριότητας στην Αφρική. Οι κύριες πηγές μεταλλευμάτων χαλκού βρίσκονταν στην ανατολική αιγυπτιακή έρημο κοντά στην Ερυθρά Θάλασσα και στη χερσόνησο του Σινά. Τα ορυχεία ήταν είτε ανοικτοί ρηχοί λάκκοι ή υπόγειες σήραγγες. Κατά την περίοδο του Νέου Βασιλείου (1550-1085 π.Χ.), η Αίγυπτος βασιζόταν ολοένα και περισσότερο στην εισαγωγή χαλκού για την κάλυψη των αναγκών της. Ο κασσίτερος δεν συναντάται σε εμπορεύσιμες ποσότητες στην Αίγυπτο, επομένως δεν είναι ξεκάθαρο κατά πόσο ο μπρούντζος εισαγόταν ως ημιτελές προϊόν ή παραγόταν στην ενδοχώρα με προμήθεια εισαγόμενου κασσιτέρου. Όλες οι προαναφερθείσες μέθοδοι παραγωγής και κατεργασίας του μπρούντζου ήταν διαδεδομένες στα εργαστήρια και τους μεταλλοτεχνίτες, όπως μαρτυρούν οι τοιχογραφίες και τα σωζόμενα αντικείμενα (εργαλεία, όπλα, οικιακά σκεύη και προσωπικά αντικείμενα) από ταφικά μνημεία.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι η αρχαία αιγυπτιακή μεταλλουργία δεν άσκησε την παραμικρή επιρροή στην Αφρικανική ήπειρο, με μοναδικές ίσως εξαιρέσεις τη Νουβία (Nubia) στον πολύ κοντινό νότο και το ύστερο βασίλειο του Kush, στην περιοχή του σημερινού Σουδάν. Στη Νουβία του 2600π.Χ., οι Αιγύπτιοι είχαν εγκαθιδρύσει μεταλλουργικές δραστηριότητες, αξιοποιώντας τα τοπικά μεταλλεύματα χαλκού αλλά και τον χρυσό της περιοχής. Στον αντίποδα, ο αιγυπτιακός πολιτισμός κατά το μεγαλύτερο τμήμα της φαραωνικής ιστορίας του επέδρασε ή επισκίασε τον πολιτισμό των γειτόνων στην Εγγύς Ανατολή, παραμένοντας ταυτόχρονα μάλλον κλειστός και απομονωμένος από ξένες επιρροές. Αυτό άλλαξε μόνο με την κατάκτηση της Αιγύπτου από τον Μέγα Αλέξανδρο στο τέλος του 4^{ου} π.Χ. αιώνα, ανοίγοντας δρόμο για την επιβολή της Πτολεμαϊκής και της Ρωμαϊκής κυριαρχίας.

II. Τα κράματα χαλκού στην Υποσαχάρια Αφρική

Όπως προαναφέρθηκε, η εμφάνιση της χαλκουργίας στην αφρικανική ήπειρο ξεκίνησε από την αρχαία Αίγυπτο. Αναφορικά με τις κοιτίδες της μεταλλουργίας στην Υποσαχάρια Αφρική, παραμένει για τους αρχαιολόγους το ερώτημα κατά πόσο ανακαλύφθηκε από ιθαγενείς πληθυσμούς ή εισήχθη από άλλους πολιτισμούς. Επιπλέον, μένει να αποσαφηνιστεί αν ήταν ο χαλκός ή ο σίδηρος το πρώτο μέταλλο που παράχθηκε από αναγωγική τήξη μεταλλεύματος. Τα έως τώρα δεδομένα δείχνουν ότι μόνο στη Νουβία και από αρχές της 1^{ης} χιλιετίας σε Νίγηρα και Μαυριτανία η μεταλλουργία του χαλκού προηγήθηκε της σιδηρουργίας. Σε όλη την υπόλοιπη ήπειρο, φαίνεται ότι ο σίδηρος εμφανίστηκε νωρίτερα ή την ίδια εποχή με το χαλκό και όχι νωρίτερα από το 900 π.Χ. Το στοιχείο αυτό καθιστά πιο πιθανή την εκδοχή της εισαγωγής και υιοθέτησης της τεχνολογία κατεργασίας του σιδήρου από αλλού. Η εκτεταμένη χρήση των μετάλλων (σίδηρος, χαλκός και μπρούντζος, ορείχαλκος και χρυσός) συνέπεσε με την εμφάνιση αφρικανικών κρατών, την ανέγερση πόλεων και την ανάπτυξη μεγάλων εμπορικών δρόμων κατά την 1^η και τη 2^η χιλιετία μ.Χ. Λίγες πληροφορίες είναι γνωστές για την τεχνολογία της μεταλλουργίας του χαλκού εξαιτίας της όχι τόσο διαδεδομένης ανάπτυξής της αλλά και λόγω των περιορισμένων αρχαιολογικών ερευνών και εθνογραφικών παρατηρήσεων. Ο επικρατέστερος τύπος καμίνου αναγωγικής τήξης μεταλλεύματος ήταν η φρεατώδης κάμινος -με διαφοροποιήσεις ως προς τα υλικά κατασκευής, το ύψος και το μέγεθος των τοιχωμάτων, τους τύπους φουσερών κλπ. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το τήγμα χαλκού χυνόταν απευθείας σε καλούπια, ενώ σε κάποιες άλλες σε χωνευτήρια εντός της καμίνου. Η χύτευση χαλκού, μολυβδόχου μπρούντζου και ορείχαλκου με τη μέθοδο του χαμένου κεριού αναπτύχθηκε τον 9^ο-10^ο μ.Χ. αιώνα, σε μία ιδιαίτερα εκλεπτυσμένη εκδοχή της, στη δυτική Αφρική -συγκεκριμένα στις όχθες του νότιου τμήματος του ποταμού Νίγηρα και νοτιότερα στην περιοχή της σημερινής Νιγηρίας.

Η χαλκουργία εντάσσεται σε ένα πλαίσιο πλούσιας και πολύπλευρης καλλιτεχνικής τοπικής παραγωγής, με ιδιαίτερη παράδοση στις εικαστικές τέχνες, που δεν φαίνεται να έχει επιρροές από άλλους τόπους. Τα πιο πρώιμα μπρούντζινα αντικείμενα είναι αυτά στο Igbo Ukwu, που ανασύρθηκαν από ανασκαφές την περίοδο 1959-1964, ενώ η ύπαρξη μπρούντζινων τεχνουργημάτων έχει επιβεβαιωθεί και για την περιοχή της σημερινής Ζιμπάμπουε, αν και χωρίς σαφή χρονολόγηση.

Είναι σχεδόν βέβαιο ότι η τεχνολογία παραγωγής και κατεργασίας μπρούντζου στη δυτική Αφρική αναπτύχθηκε πρωτογενώς και εξέλιξε αυτόνομα μία σειρά καινοτομιών, που σε άλλες περιοχές του αρχαίου κόσμου είχαν συντελεστεί χιλιετίες πριν. Σε αυτό το συμπέρασμα συνηγορεί αφενός η επικρατούσα -στις περιοχές γύρω από τη λεκάνη της Μεσογείου- χρήση του ορείχαλκου (κράματα χαλκού-ψευδαργύρου), που είχε αντικαταστήσει τον μπρούντζο εκτός από πολύ ειδικές εφαρμογές και αφετέρου η επιβεβαιωμένη ύπαρξη κοιτασμάτων πρώτων υλών (χαλκού/κασσιτέρου/μολύβδου).

Στις υπόλοιπες περιοχές της Αφρικής οι παραδοσιακές τεχνικές χύτευσης χαλκού περιλάμβαναν κυρίως καλούπια ανοιχτού τύπου και δεν υπάρχουν ενδείξεις τοπικής ανάπτυξης κραμάτων χαλκού όπως ο μπρούντζος. Αντιθέτως, σε κέντρα και πόλεις που ιδρύθηκαν από το 1100 μ.Χ. και έπειτα, όπως η πόλη Ife δυτικά του Νίγηρα, η χαλκουργία βασίζεται σε τεχνολογία που έχει εισαχθεί από τη Μεσόγειο και διαμέσου των εμπορικών δρόμων της Σαχάρας, και συνεπώς τα τεχνουργήματα κατασκευάζονται αποκλειστικά από ορείχαλκο.

III. Η εξόρυξη και παραγωγή χαλκού στην Αραβική χερσόνησο στους αρχαίους χρόνους

Η Αραβική χερσόνησος είναι, από γεωλογικής άποψης, πλούσια σε μεταλλοφόρα κοιτάσματα και ορυκτά, ιδιαίτερα σε χρυσό, άργυρο, μολύβδο και χαλκό. Τα πλουσιότερα αποθέματα χαλκού βρίσκονται στο βορρά, στις περιοχές Feinan (Ιορδανία) και Timna (Ισραήλ) αλλά και στην Υεμένη. Μέχρι σήμερα, μόνο στις εκτάσεις του Ομάν έχουν γίνει συστηματικές μελέτες για τα πολυάριθμα -μικρά και μεγάλα- κοιτάσματα χαλκού και τη μεταλλουργική δραστηριότητα στους αρχαίους χρόνους, ενώ πολλές άλλες περιοχές αρχαιολογικού ενδιαφέροντος στη δυτική Σαουδική Αραβία παραμένουν ανεξερευνήτες. Στο Ομάν, εκτός από την τοπική ανάπτυξη της χαλκουργίας από τη Χαλκολιθική περίοδο και την εξαγωγή μεταλλευμάτων προς τη Μεσοποταμία (επικράτεια Σουμέριων) και την Ινδία στα πλαίσια εμπορικών συναλλαγών κατά την Πρώιμη Εποχή του Μπρούντζου, υπάρχουν τεκμήρια για την μετέπειτα παραγωγή χαλκού σε βιομηχανική κλίμακα, κατά τη διάρκεια της Εποχής του Σιδήρου και της Πρώιμης Ισλαμικής Περιόδου. Σύμφωνα με αρχαιολογικές έρευνες που ξεκίνησαν μετά την ανασκαφή στην τοποθεσία al-Maysar τη δεκαετία του 1980, τα πλινθώματα που βρέθηκαν -σε αντίθεση με τα χαλκά αντικείμενα- δεν είχαν παραχθεί από τοπικά μεταλλεύματα. Κατά τη Μέση Εποχή του Μπρούντζου, στις αρχές της 2^{ης} χιλιετίας π.Χ., παρατηρείται η ίδια έλλειψη κασσιτέρου όπως και στις άλλες περιοχές γύρω από τη Μεσόγειο. Μπρούντζινα ευρήματα από τύμβο πολεμιστών που χρονολογείται το 1300π.Χ. σηματοδοτεί ότι έχει πλέον αποκατασταθεί η διαθεσιμότητα πρώτων υλών κασσιτέρου. Στις αρχές του 1200 π.Χ., η παραγωγή κραμάτων χαλκού σημειώνει ένα είδος επανεκκίνησης: ξεκινά η αξιοποίηση νέων κοιτασμάτων χαλκού, ενώ εισάγεται στο Ομάν η τεχνογνωσία της τήξης χαλκοπυριτικών μεταλλευμάτων από την Κύπρο. Οι στοίβες από συσσωματώματα σκωριών (slag cakes) και τα θραύσματα καμινιών (smelting furnaces) που έχουν βρεθεί, αποτελούν ενδείξεις μίας παραγωγής χαλκού μεγάλης κλίμακας που επακολούθησε. Οι δραστηριότητες εξόρυξης και τήξης μεταλλεύματος σε καμίνια αυτής της μορφής εγκαταλείπονται κατά την Πρώιμη Ισλαμική περίοδο. Από το 1100 μ.Χ. έως τους μεσαιωνικούς χρόνους φαίνεται ότι η παραγωγή πλινθωμάτων γίνεται αποκλειστικά από αξιοποίηση υπολειμμάτων χαλκού και matte χρησιμοποιώντας καμίνια σε σχήμα μπωλ (bowl furnace) και όχι από εξόρυξη μεταλλεύματος.

IV. Οι Κινέζικοι μπρούντζοι

Δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για την ακριβή προέλευση και την έναρξη της μεταλλουργίας στην Κίνα. Πιθανολογείται ότι αυτό συνέβη περί το 1700 π.Χ. Τα πιο πρώιμα ερείπια που σχετίζονται με την μεταλλευτική και την μεταλλουργική τεχνολογία του χαλκού έχουν βρεθεί στην επαρχία Jiangxi και χρονολογούνται από το 1400 π.Χ. Τα υπολείμματα ενός εργαστηρίου χύτευσης ανακαλύφθηκαν στην επαρχία Henan και είναι ενδεικτικά της χαλκουργίας κάποιων αιώνων νωρίτερα επί της δυναστείας Xia (2100 -1600 π.Χ.). Την περίοδο των δυναστειών Shang (1600-1100 π.Χ.) και Zhou (1100-221 π.Χ.) η εξόρυξη μεταλλευμάτων χαλκού είναι εκτεταμένη στις κοιλάδες του ποταμού Liao και του Κίτρινου ποταμού και ειδικά στα μέσα και τα κατώτερα όρια του ποταμού Yangtze. Η αναγωγική τήξη μεταλλεύματος χαλκού

(smelting) γινόταν σε φρεατώδεις καμίνους (shaft furnaces) ημισυνεχούς λειτουργίας. Τα αποθέματα κοιτασμάτων κασσιτέρου ήταν διασκορπισμένα στις βορειοανατολικές, βορειοδυτικές και νότιες περιοχές της Κίνας.

Σε ό,τι αφορά τις τεχνικές κραματοποίησης και την κατεργασία του μπρούντζου, αυτές γνωρίζουν μεγάλη άνθιση επί της δυναστείας Shang. Γραπτές πηγές μετά τον 5^ο π.Χ. αιώνα αποκαλύπτουν την καταγραφή των διαφορετικών τύπων κραμάτων χαλκού (διαφορετικής σύστασης) που προορίζονταν για συγκεκριμένα είδη παραγόμενων αντικειμένων, όπως καμπάνες, λέβητες, καθρέπτες, ξίφη κ.ά. Αυτά τα τεκμήρια υποδεικνύουν τη βαθιά γνώση και κατανόηση -από πλευράς των μεταλλοτεχνιτών- των μηχανικών ιδιοτήτων που μπορούσαν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας διαφορετική συγκέντρωση κασσιτέρου στο κράμα.

Το σήμα κατατεθέν της κινέζικης χαλκουργίας είναι αναμφισβήτητα τα -υψηλής τεχνολογικής και καλλιτεχνικής αξίας- χυτά μπρούντζινα τελετουργικά δοχεία (λέβητες) που παράγονταν μαζικά στην αρχαία Κίνα και προορίζονταν για θρησκευτικές τελετές, όπως οι προσφορές τροφίμων και ποτών προς τους νεκρούς προγόνους. Ήταν τόσο σημαντικός ο συμβολισμός αυτών των αντικειμένων για τους Κινέζους, ώστε δεν έκαναν καμία έκπτωση στα υλικά ή στον μόχθο που επενδύονταν για την κατασκευή τους.

Παράγονταν από μία παραλλαγή της διαδικασίας των συναρμολογούμενων καλουπιών (piece-moulding). Σε αυτή την περίπτωση, τα καλούπια φτιάχνονταν από έναν λεπτόκοκκο ασβεστόχο πηλό (loessic clay), -ένα αερομεταφερόμενο ίζημα που συναντάται σε γεωλογικούς σχηματισμούς- πολύ διαδεδωμένο στη βόρεια Κίνα. Το υλικό αυτό διατηρεί το σχήμα του χωρίς να διαταράσσεται από τη φωτιά. Ο αριθμός και η διάταξη των τμημάτων του καλουπιού διαφοροποιούνταν ανάλογα με το σχήμα του δοχείου. Ο χώρος της χύτευσης διαμορφωνόταν απομειώνοντας ('ξυρίζοντας') τον όγκο του πυρήνα, παρόμοια με τη χύτευση με άμμο. Αξιοπρόσεκτες ήταν οι αναγκαίες ραφές του καλουπιού, καθώς η ύπαρξή τους αξιοποιούνταν με ιδιοφυή τρόπο για την προσθήκη διακοσμητικών στοιχείων. Ίσως το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι πλευρικές προεξοχές (flanges) στα δοχεία. Πιθανολογείται ότι οι Κινέζοι τελειοποίησαν το σύστημα των κεραμικών συναρμολογούμενων καλουπιών (piece-molding) σχετικά πρώιμα, ήδη από την περίοδο της δυναστείας Shang περί το 1500 π.Χ. Σε αντίθεση με την τεχνική που χρησιμοποιούνταν στον δυτικό Παλιό Κόσμο, δινόταν πολλή μεγαλύτερη προσοχή στη λεπτομερειακή μορφοποίηση του καλουπιού παρά στη μορφοποίηση του μοντέλου. Μεγάλοι αριθμοί καλουπιών παράγονταν σε εργαστήρια για να προμηθεύσουν τα χυτήρια.

Στο απόγειο της δεξιοτεχνίας τους οι μεταλλοτεχνίτες συνδύαζαν μία ποικιλία διαδικασιών μορφοποίησης και διακόσμησης όπως η χύτευση με συναρμογή επιμέρους καλουπιών (cast-joint), η συγκόλληση, η σφυρηλάτηση, η εναπόθεση φύλλου χρυσού (gilding), η εγχάραξη, η ένθεση (inlay) χάλκινων και αργυρών στοιχείων. Έχει σημασία να κατανοήσει κανείς γιατί ο συγκεκριμένος πολιτισμός ανήγαγε την κατασκευή αυτών των μπρούντζινων σκευών σε δείγματα υπέρτατης αισθητικής και τεχνολογικής αρτιότητας σε αντιδιαστολή με την πολύ δευτερεύουσα θέση που κατείχαν μεταξύ άλλων τεχνουργημάτων, όπλων και αγαλμάτων που είχαν να επιδείξουν οι πολιτισμοί της δυτικής Ασίας και της Μεσογείου. Ένας από τους λόγους ήταν οι θρησκευτικές παραδόσεις του συγκεκριμένου λαού μέσω των οποίων τιμούσε τους νεκρούς. Σε ένα άλλο επίπεδο όμως, έπαιξαν σημαντικό ρόλο η χρονική περίοδος εισαγωγής της χαλκουργίας (αφομοιώθηκε με σημαντική καθυστέρηση σε περιοχές γύρω από τη λεκάνη του Κίτρινου ποταμού), οι παγιωμένες διατροφικές συνήθειες (η ανάγκη για βράσιμο ξηρών καρπών, βελανιδιών και μεταγενέστερα ρυζιού και σιταριού), οι οποίες καθόρισαν σε μεγάλο βαθμό τις πρακτικές σε άλλες χειροτεχνίες όπως για παράδειγμα η κεραμική, με μακρά παράδοση που ήδη μετρούσε πολλές χιλιετίες. Μάλιστα, θεωρείται ότι τα κεραμικά δοχεία αποτέλεσαν ιδανικά μοντέλα, στα οποία βασίστηκε η παραγωγή των μπρούντζινων. Αυτό, εξηγεί το ότι όλοι οι μπρούντζινοι λέβητες από τις περιόδους των δυναστειών Shang και Zhou έχουν παραχθεί με χύτευση -και όχι με σφυρηλάτηση όπως ήταν η συνήθης πρακτική στον Ελλαδικό χώρο και την Εγγύς Ανατολή. Τα μεγάλων διαστάσεων αγάλματα με ανθρώπινη μορφή εμφανίζονται από το 200 π.Χ. επί δυναστείας Han αλλά και μετέπειτα, από τον 4ο μ.Χ. αιώνα όταν πλέον έχει επικρατήσει ο βουδισμός. Είναι τότε που κάνει την εμφάνισή της η μέθοδος του χαμένου κεριού για να αποδοθούν οι κινήσεις των ανθρώπινων μορφών. Όλα τα παραπάνω πιστοποιούν τις διαφοροποιήσεις που σημειώνονται στην τεχνολογική ανάπτυξη του Κινέζικου πολιτισμού, σε σύγκριση με τον αρχαίο δυτικό κόσμο.

Στη νότια Κίνα, μακριά από την επικράτεια των δυναστειών Shang και Zhou, σε κέντρα κατά μήκος του ποταμού Yangtze και στις επαρχίες Anhui, Jiangxi, Hunan και Sichuan φαίνεται πώς είχαν αναπτυχθεί εντελώς διαφορετικές τεχνοτροπίες στην γλυπτική που ανταποκρίνονταν στη θεματολογία των τοπικών παραδόσεων (ρεαλιστικές αναπαραστάσεις ζώων και κυρίως ελεφάντων) και στην παραγωγή μικρών αλλά και μεγαλύτερου μεγέθους καμπάνων από μπρούντζο. Ελάχιστα είναι τα δείγματα ανθρωπόμορφων μπρούντζινων γλυπτών, στις χιλιετίες πριν από την επικράτηση του βουδισμού. Πάντως πολλές από τις γλυπτές φιγούρες και τις διακοσμητικές παραστάσεις σε καμπάνες υποδεικνύουν την αλληλεπίδραση των Κινέζων με τους νομαδικούς λαούς της στέπας στα βόρεια σύνορά τους.

Στους μεταγενέστερους αιώνες επί δυναστείας Song (960-1279 μ.Χ.), η υγρή μεταλλουργία μπορούσε να αποδώσει έως 500 τόνους ετησίως. Η πυρομεταλλουργική παραγωγή ψευδαργύρου και αντιμονίου (το οποίο δεν αναγνωριζόταν ως τέτοιο, αλλά θεωρούνταν κασσίτερος την εποχή εκείνη) είναι σύγχρονη της δυναστείας Ming (1368-1644 μ.Χ.).

V.H μεταλλουργική δραστηριότητας των πολιτισμών του Νέου Κόσμου- Προ-Κολομβιανή Νότια Αμερική (Άνδεις) / Βόρεια & Κεντρική Αμερική

Οι ιστορικές πηγές, οι έως τώρα αρχαιολογικές έρευνες για την ανακάλυψη και τη μελέτη των αρχαίων μεταλλουργικών κέντρων στην Νότια Αμερική και τα λιγιστά αντικείμενα διασώθηκαν από την λεηλασία των Πορτογάλων και Ισπανών κονκισταδόρων μετά την ανακάλυψη της Αμερικής από τον Κολόμβο, πιστοποιούν ότι οι ιθαγενείς λαοί των Άνδεων ήταν εξαιρετικοί μεταλλουργοί. Οι γηγενείς πληθυσμοί κατάφεραν έως την άφιξη των Ευρωπαίων – σε πλήρη αντιστοιχία με τους αρχαίους λαούς στον Παλιό Κόσμο- να ανακαλύψουν από μηδενική βάση όλα τα υλικά και την τεχνολογία της μεταλλουργίας που έβαλαν τις βάσεις για την κοινωνική και οικονομική τους ανάπτυξη στην άλλη άκρη του πλανήτη. Τα προ-ισπανικά τεχνουργήματα από χρυσό, άργυρο και χαλκό είναι ενδεικτικά του υλικού πλούτου και ταυτόχρονα της τεχνογνωσίας των αρχαίων μεταλλουργών και -σε ένα τρίτο επίπεδο- της δεξιοτεχνίας και της δημιουργικότητας των μεταλλοτεχνιτών.

Η εμφάνιση των διαφόρων κραμάτων χαλκού δεν ακολούθησε μία ενιαία και ομοιόμορφη εξέλιξη σε όλη τη Νότια Αμερική και σίγουρα δεν μπορεί να υπάρξει μία χρονική περιοδολόγηση της παραγωγής κραμάτων χαλκού χωρίς να ληφθεί υπ' όψη και η γεωγραφική περιοχή των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων. Πλήθος αλληλοσυμπληρούμενων αρχαιολογικών και αρχαιομετρικών μελετών έχουν αποδείξει ότι τα είδη των διαθέσιμων μεταλλευμάτων στο φυσικό περιβάλλον, η πρόσβαση στα κοιτάσματα αυτά και φυσικά η διαθέσιμη τεχνογνωσία για την αξιοποίησή τους ήταν οι βασικοί παράγοντες που καθόριζαν σε κάθε εποχή τα ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματα, με αποτέλεσμα να καταγράφονται ιδιαιτερότητες στην εξέλιξη της σχετικής τεχνολογίας και των παραδοσιακών πρακτικών.

Με βάση τα έως τώρα δεδομένα από τα κυριότερα μεταλλουργικά κέντρα της νότιας Αμερικής, τα κράματα Cu-As είναι χαρακτηριστικά στις βόρειες Άνδεις (περιοχές του κεντρικού και βόρειου Περού), ενώ τα κράματα Cu-Sn συνδέονται με τις μεταλλουργικές παραδόσεις των νότιων Άνδεων (Βολιβία, νότιο Περού, Χιλή, Αργεντινή). Στην Κεντρική Αμερική –και συγκεκριμένα στο δυτικό Μεξικό- οι τυπικοί μπρούντζοι ήταν τριμερή κράματα Cu-As-Sn.

Μία σύντομη επισκόπηση της εξέλιξης των αρχαίων κραμάτων χαλκού στους πολιτισμούς των Άνδεων αξίζει να συμπεριλάβει τα εξής σημεία:

Νότιες Άνδεις

Υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι στις κεντρικό και νότιο Περού οι λαοί είχαν αρχικά πρόσβαση σε αυτοφυή κράματα χαλκού-αρσενικού. Βέβαια, στις νότιες Άνδεις είχε αναπτυχθεί μία αποτελεσματική τεχνολογία εξαγωγικής πυρομεταλλουργίας του χαλκού, ήδη από την 1^η χιλιετία π.Χ.: Στην τοποθεσία Wankanari, στην ορεινή Βολιβία, έχουν βρεθεί τα πιο πρώιμα δείγματα σκωριών, τα οποία χρονολογούνται κατά προσέγγιση εντός της περιόδου 850-650 π.Χ., αμφίβολης ωστόσο προέλευσης (εικάζεται ότι θα μπορούσαν να έχουν ηφαιστειακή προέλευση). Επίσης, στην τοποθεσία Ramaditas, στη βόρεια Χιλή οι έρευνες έχουν αποκαλύψει

εγκαταστάσεις και τεχνικές που εξασφάλιζαν τον επαρκή διαχωρισμό του μεταλλικού χαλκού από τις σκωρίες και η οποία ήταν διαδεδομένη στην περιοχή της Atacama από το 100-50 π.Χ. Στο νότιο Περού και τη βορειοδυτική Αργεντινή η παραγωγή κραμάτων χαλκού-αρσενικού με πυρομεταλλουργικές τεχνικές τοποθετείται χρονικά στο διάστημα 400-1000 μ.Χ. Αντίθετα, στη Βολιβία τα αυτοφυή κράματα και τα κράματα Cu-As ήταν σπάνια, με τον κασσιτερούχο μπρούντζο και τα κράματα χαλκού-νικελίου-αρσενικού να είναι τα πλέον διαδεδομένα υλικά για την κατασκευή διακοσμητικών δαχτυλιδιών και χρηστικών εργαλείων (βελόνες, καρφιά, καλέμια) αντίστοιχα. Η μεταλλουργία του κασσιτερούχου μπρούντζου φαίνεται ότι ξεκίνησε περί το 600 μ.Χ. στη βόρεια Βολιβία επί αυτοκρατορίας Tiwanaku και συνέπεσε χρονικά με την ευρέως διαδεδομένη μεταλλουργία του αρσενικούχου μπρούντζου στις βόρειες ακτές του Περού, για οποία θα γίνει εκτενής αναφορά στη συνέχεια. Τα κοντινά κοιτάσματα κασσιτερίτη – η επονομαζόμενη του «ζώνη κασσιτέρου»- στο μεγάλο οροπέδιο των Άνδεων κοντά στο νότιο άκρο της λίμνης Titicaca, αποτέλεσαν την πηγή κασσιτέρου για όλες τις περιοχές των Άνδεων –σε νότο και βορρά- επί αυτοκρατορίας Inca (1476-1532 μ.Χ.), οπότε και ξεκίνησε να χρησιμοποιείται συστηματικά ο τυπικός κασσιτερούχος μπρούντζος (Cu-Sn). Τα στάδια παραγωγής πλινθωμάτων μπρούντζου διαφοροποιούνται σημαντικά από τη διαδικασία παραγωγής αρσενικούχου χαλκού. Αναλύσεις σε μπρούντζινα τεχνουργήματα, πλινθώματα μπρούντζου και υπολείμματα μεταλλοτεχνίας από την τοποθεσία Χαυχα -το διοικητικό κέντρο της αυτοκρατορίας των Inca - απέδειξαν ότι τα κράματα Cu-Sn είναι προϊόντα σύντηξης μεταλλικού Sn και μεταλλικού Cu, τα οποία είχαν παραληφθεί σε προηγούμενο στάδιο από τήξη μεταλλευμάτων.

Σε ό,τι αφορά στις πρακτικές της μεταλλοτεχνίας, ο κύριος όγκος των τεχνουργημάτων στη Βολιβία, τη βόρεια Χιλή και τη βορειοδυτική Αργεντινή είναι κατασκευασμένος παραδοσιακά από σφυρήλατα λεπτά φύλλα μετάλλου, ενώ η χύτευση χρησιμοποιείται μόνο για την παραγωγή όπλων.

Βόρειες Άνδεις

Στις βόρειες Άνδεις, ο χαλκός ήταν το βασικό συστατικό όλων των αρχαίων κραμάτων – με τα αυτοφυή κράματα Cu-Ag και Cu-Au και Cu-As να εμφανίζονται νωρίτερα και τον αρσενικούχο μπρούντζο, ως προϊόν πυρομεταλλουργίας, να κυριαρχεί για πολλούς αιώνες ως το βασικό μέταλλο για την κατασκευή τόσο εργαλείων όσο και οικιακής- προσωπικών αντικειμένων

Από τον 4^ο μ.Χ. αιώνα, η μεταλλευτική τεχνολογία και η μεταλλουργία του χαλκού εξελίσσονται περαιτέρω και εξαπλώνονται από τους ιθαγενείς πολιτισμούς κατά μήκος των ακτών του Ειρηνικού. Οι ανασκαφές στην τοποθεσία Batán Grande στο βόρειο Περού αποκάλυψαν την αδιάλειπτη για πολλούς αιώνες παραγωγή αρσενικούχου χαλκού (ή αρσενικούχου μπρούντζου) σε καμίνους τήξης με μεθόδους εξαγωγικής μεταλλουργίας από μικτά μεταλλεύματα Cu-As. Το προϊστορικό αυτό μεταλλουργικό κέντρο –που κάλυπτε ένα μεγάλο μέρος της συνολικής παραγωγής κραμάτων χαλκού της περιοχής που αντιστοιχεί στο σημερινό Περού - ξεκίνησε τις δραστηριότητες του από τον πολιτισμό των Moche (450-700 μ.Χ.), περνώντας αργότερα στα χέρια της πολιτείας Sicán (700-1350 μ.Χ.) και τέλος αποτέλεσε εγκατάσταση βιομηχανικής πλέον κλίμακας του μεγάλου κράτους των Chimού-Inca μέχρι την κατάκτηση από τους Ισπανούς. Οι έρευνες επιστημόνων, όπως αυτές των I. Shimada και J. Merkel, αποκάλυψαν το 1991 την πολύ εξελιγμένη διαδικασία τήξης μεταλλεύματος που είχε αναπτυχθεί στο συγκεκριμένο κέντρο εξαγωγικής μεταλλουργίας και μπόρεσαν να ανασυστήσουν τα βασικά στάδια των μεταλλουργικών διαδικασιών.

Η προέλευση των κραματικών στοιχείων των μπρούντζων -κυρίως των πλούσιων σε αρσενικό μεταλλευμάτων- που χρησιμοποιούνταν από τα μεταλλουργικά των Άνδεων βρέθηκε στο επίκεντρο παράλληλων συστηματικών μελετών. Τα δεδομένα ορισμένων από αυτές (H. Lechtman, 1991) υποδεικνύουν ότι η τροφοδοσία των καμίνων τήξης στα παράκτια κέντρα μεταλλουργίας του βόρειου Περού με μεταλλεύματα αρσενικού, πιθανότατα γινόταν από μακρινά κοιτάσματα στα υψίπεδα των Κεντρικών Άνδεων, πιθανότατα λόγω έλλειψης μεγάλων κοιτασμάτων πλούσιων σε αρσενικό στις κοντινές περιοχές που θα μπορούσαν να καλύψουν τις αυξημένες ανάγκες παραγωγής των πολιτειών στις κοιλάδες La Leche, Lambayeque και Moche. Παραμένει ασαφής η ακριβής τεχνολογία παραγωγής αρσενικούχου μπρούντζου, τα στάδια της οποίας εξαρτώνται από τα είδη των μεταλλευμάτων που χρησιμοποιούνται. Τα θεμελιώδη ερωτήματα των αρχαιολόγων, που έχουν εν μέρει απαντηθεί μέχρι σήμερα, είναι τα ακόλουθα:

- Γινόταν ανάμιξη δύο διαφορετικών ορυκτών –χαλκού και αρσενικού- ή χρησιμοποιούνταν μικτά μεταλλεύματα Cu-As;
- Στην περίπτωση σύντηξης δύο ορυκτών, τι είδους ήταν το αρσενικούχο μετάλλευμα και από ποια περιοχή γινόταν η εξόρυξή του;

Θεωρείται σχεδόν βέβαιο πάντως ότι τα κράματα παράγονταν με απευθείας σύντηξη μεταλλευμάτων και όχι με προσθήκη μεταλλικού αρσενικού σε τήγμα μεταλλικού χαλκού, που είχαν εξαχθεί από μεταλλεύματα σε προηγούμενο στάδιο. Οι δύο τύποι καμίνων που χρησιμοποιούνταν για την τήξη μεταλλευμάτων χαλκού (κυρίως κυπρίτη και μαλαχίτη) από τους Moche, τους Sicán και τους Inca ήταν: (α) καμίνια σε λάκκους μέσα στο έδαφος (pit furnaces) ή κεραμικά δοχεία (ceramic pots), στα οποία οι μεταλλουργοί διοχέτευαν αέρα χρησιμοποιώντας σωλήνες εμφύσησης, (β) καμίνια ανέμου (huaygas), τα οποία φτιάχνονταν από πηλό και είχαν ένα άνοιγμα στην κορυφή απ' όπου τροφοδοτούνταν με ξυλάνθρακα και μετάλλευμα, ένα δεύτερο άνοιγμα από μπροστά για το άναμμα της φωτιάς και την παραλαβή του τήγματος και πολλές μικρότερες τρύπες στα πλευρικά τοιχώματα που επέτρεπαν την κυκλοφορία αέρα.

Στον τομέα της μεταλλοτεχνίας των βόρειων Άνδεων, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις σε σχέση με τις πρακτικές του νότου. Συναντώνται κυρίως πολύπλοκα και πλήρως μοντελοποιημένα χυτά αντικείμενα σε αντιδιαστολή με τα τεχνουργήματα διακοσμημένα με σφυρήλατα φύλλα μετάλλου.

Το πιο σημαντικό διακύβευμα σχετικά την αρχαιομεταλλουργία του χαλκού στη νότια Αμερική είναι να εξακριβωθεί η έναρξη της συστηματικής χρήσης της. Σε αυτή την προσπάθεια συνεισφέρουν – εκτός από αναλύσεις μεταλλικών αντικειμένων από ανασκαφές (σε πολλές περιπτώσεις σώζονται ελάχιστα ή καθόλου δείγματα)- και εργαστηριακές μετρήσεις σε τεκμήρια από το φυσικό περιβάλλον (natural archives).

Τέτοιου είδους στοιχεία για την περιοδολόγηση της μεταλλουργίας του μπρούντζου και του αργύρου εντός της «ζώνης του κασσιτέρου» έχουν προκύψει από αναλύσεις ιζημάτων μίας λίμνης στην τοποθεσία Potosi κοντά σε ένα μεγάλο κοίτασμα μεταλλευμάτων αργύρου από δημοσίευση του 2003. Η στρωματογραφία των ιζημάτων έδωσε πληροφορίες για τη χρονική εξέλιξη της συσσώρευσης μεταλλικών στοιχείων που σχετίζονται με τήξη μεταλλευμάτων αργύρου και κασσιτέρου κατά την περίοδο 600-2000 μ.Χ. Η συγκέντρωση Sn στα ιζήματα αυτά επιβεβαίωσε ότι οι δύο βασικές περίοδοι εντατικής μεταλλουργικής παραγωγής μπρούντζου εντοπίζονται στα διαστήματα 1050-1250 μ.Χ. προς τα τελικά στάδια του πολιτισμού των Tiwanaku και 1450-1650 επί ηγεμονίας των Inca και μετέπειτα στις πρώιμες περιόδους της αποικιοκρατίας. Σε πιο πρόσφατη μελέτη του 2017, παρουσιάστηκαν μετρήσεις εκπομπής χαλκού που ανιχνεύτηκε σε πυρήνες πάγου μετά από δειγματοληψία από παγετώνα στην περιοχή της Βολιβίας. Η επεξεργασία αυτών των δεδομένων, που επί της ουσίας καλύπτουν ένα χρονικό εύρος 6500 χρόνων, υποδεικνύει ότι η πιο πρώιμη ανθρωπογενής ατμοσφαιρική ρύπανση στο οροπέδιο των Άνδεων εντοπίζεται πριν από 2700 χρόνια (στις αρχές του 7ου π.Χ. αιώνα). Η αύξηση της συγκέντρωσης χαλκού συνδέεται με τις δραστηριότητες εξαγωγικής μεταλλουργίας χαλκού στους προϊστορικούς οικισμούς των Chiripa γύρω από τη λίμνη Titicaca και με τον πολιτισμό των Chavin στις περουβιανές Άνδεις κατά την περίοδο 700-50 π.Χ. Το επόμενο μέγιστο της συγκέντρωσης χαλκού κατά τον 1ο μ.Χ. αντιστοιχούν στην ήδη γνωστή άνθιση της χαλκούργιας αρχικά από τον πολιτισμό των Moche στο βόρειο Περού και στη συνέχεια από τους πολιτισμούς Warí και Tiwanaku στην περιοχή των κεντρικών Άνδεων. Τέλος, μετά από μία βραχυχρόνια μείωση καταγράφηκε μία ακόμη φάση εμπλουτισμού σε Cu που ταυτίζεται πλήρως και επιβεβαιώνει την δραστηριότητα της αυτοκρατορίας των Inca.

Βιβλιογραφικές Πηγές

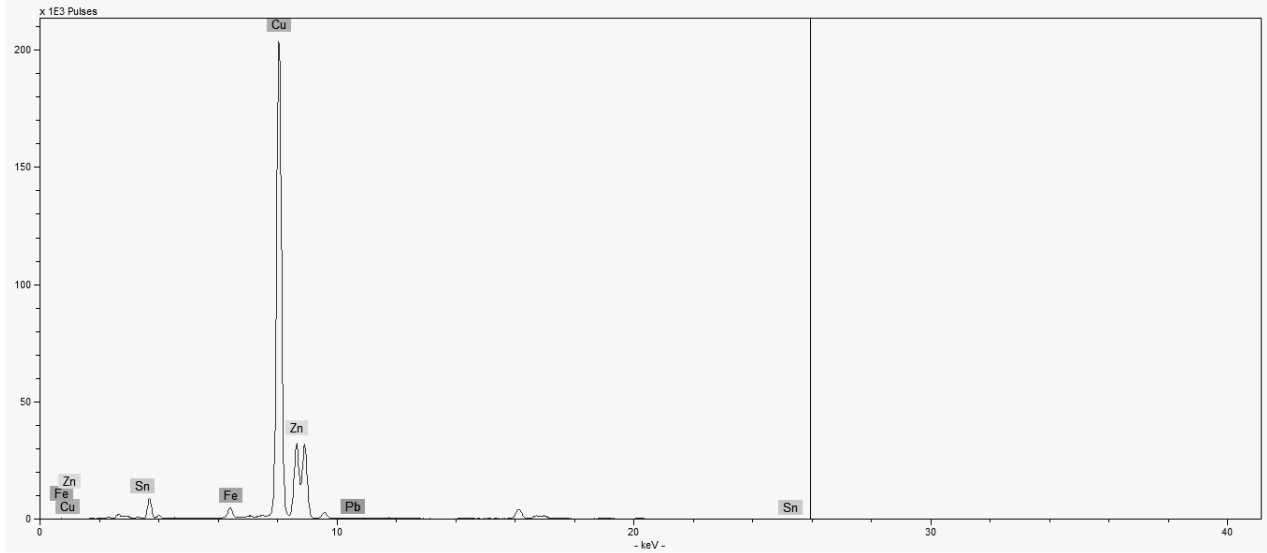
- J. Lapérouse (2008) Metallurgy: Early Metallurgy in Mesopotamia. In: Selin H. (eds) *Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures*. Springer, Dordrecht
- A. Kassianidou, Bernard Knapp, 'Archaeometallurgy in the Mediterranean: The Social Context of Mining, Technology and Trade' In: 'The Archaeology of Mediterranean Prehistory', (Eds.) Emma Blake, A. Bernard Knapp, Blackwell Publishing, 2005, DOI:10.1002/9780470773536.

- T. Potts, 'The Ancient Near East and Egypt', In: D. Ekserdjian (ed.), BRONZE, Royal Academy of Arts, London 2012, pp. 32-41.
- K. Ozment, 'Ταξίδι στην Εποχή του Χαλκού', Περιοδικό National Geographic, Τόμος 2, Νο.4, Απρίλιος 1999, σελ.132-141.
- S.T. Childs (2008) Metallurgy in Africa. In: Selin H. (eds) Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures. Springer, Dordrecht
- G. De Young (2008) Metallurgy in Egypt. In: Selin H. (eds) Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures. Springer, Dordrecht
- J. Picton, 'West Africa: The Lower Niger Region' In: D. Ekserdjian (ed.), BRONZE, Royal Academy of Arts, London 2012, pp. 62-68.
- G. Weisgerber (2008) Metallurgy in Arabia. In: Selin H. (eds) Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures. Springer, Dordrecht
- H. Jueming (2008) Metallurgy in China. In: Selin H. (eds) Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures. Springer, Dordrecht
- G. Graffam (2008) Metallurgy in Pre-Columbian South America. In: Selin H. (eds) Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures. Springer, Dordrecht
- C.A.Cooke, Abbott M.B., Wolfe A.P. (2008) Metallurgy in Southern South America. In: Selin H. (eds) Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures. Springer, Dordrecht
- H. Lechtman (1991), 'The production of copper-arsenic alloys in the Central Andes: Highland ores and coastal smelters?', Journal of Field Archaeology, Vol.18, pp.43-76
- M. B. Abbott, A. P. Wolfe (2003), 'Intensive Pre-Incan Metallurgy Recorded by Lake Sediments from the Bolivian Andes', SCIENCE, Vol. 301, pp.1893-1895
- A. Eichler, G. Gramlich, T.Kellerhals, L. Tobler, Th. Rehren, M. Schwikowski (2017), 'Ice-core evidence of earliest extensive copper metallurgy in the Andes 2700 years ago', SCIENTIFIC REPORTS, 7:41855, DOI: 10.1038/srep41855, www.nature.com/scientificreports

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

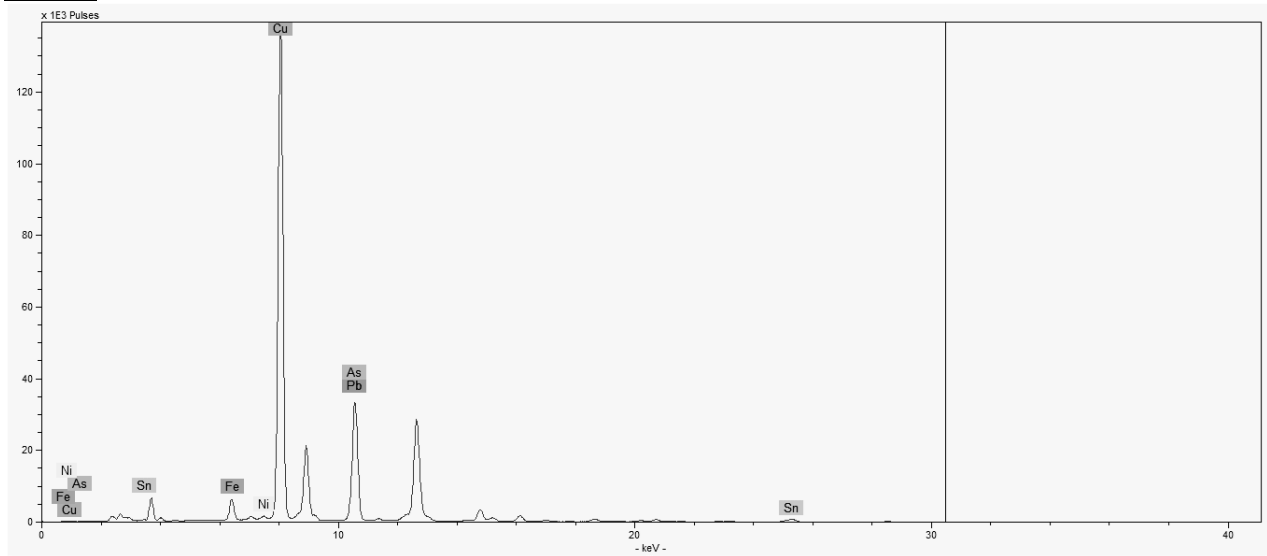
Φάσματα XRF από τον μεταλλικό πυρήνα των αρχαίων ρωμαϊκών δειγμάτων

ART1B



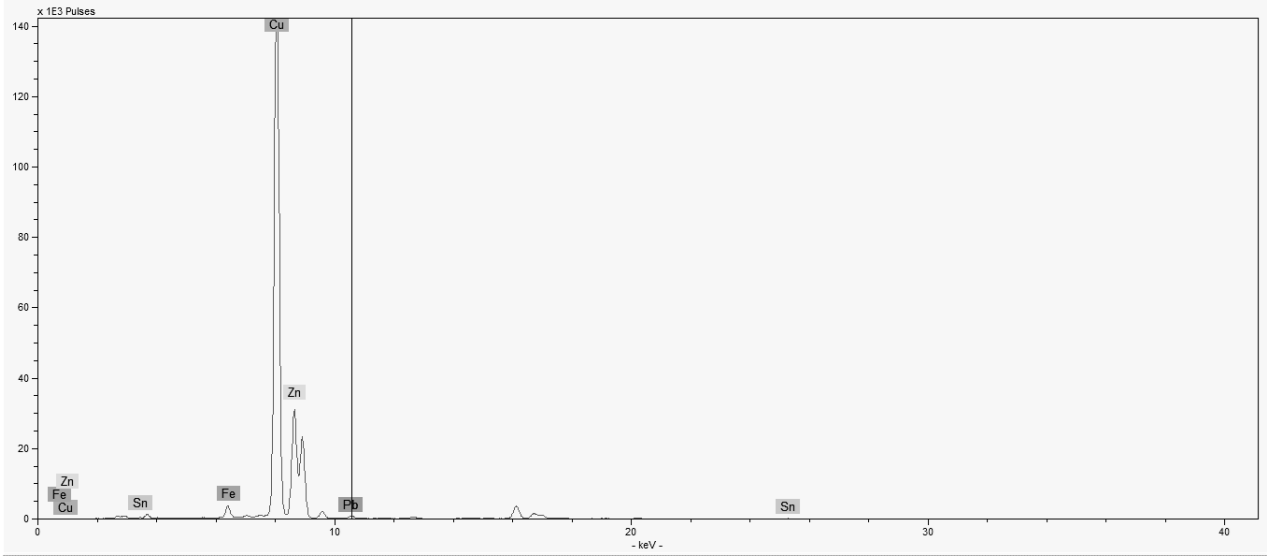
Cu, Zn, Sn, Pb, Fe

ART2B



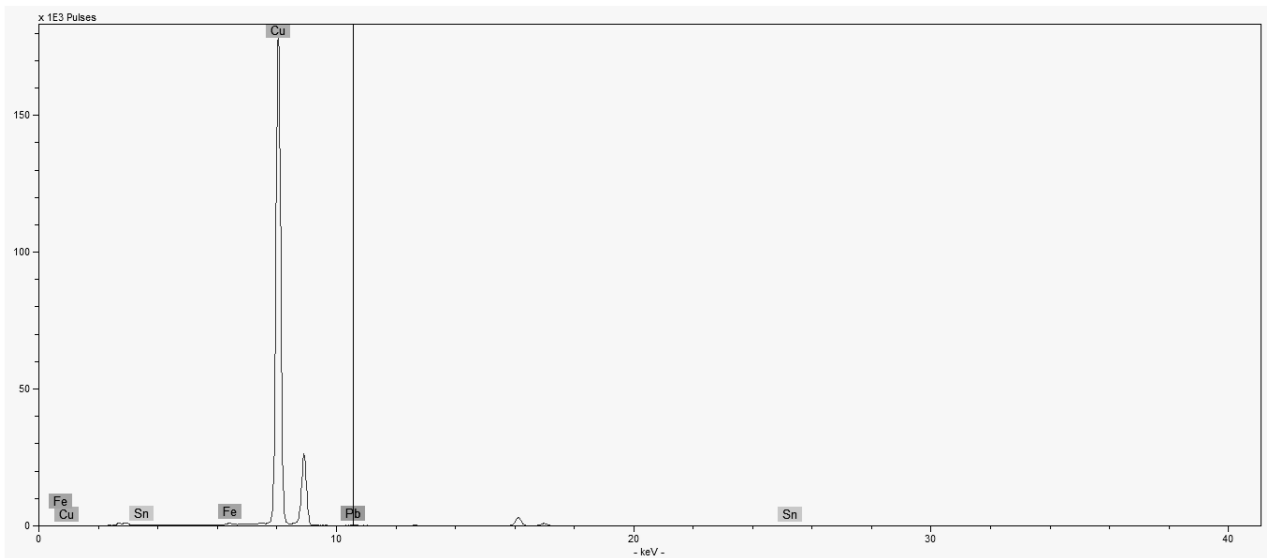
Cu, Pb, Sn, Fe, As

ART3B



Cu, Zn, Fe, Sn, Pb

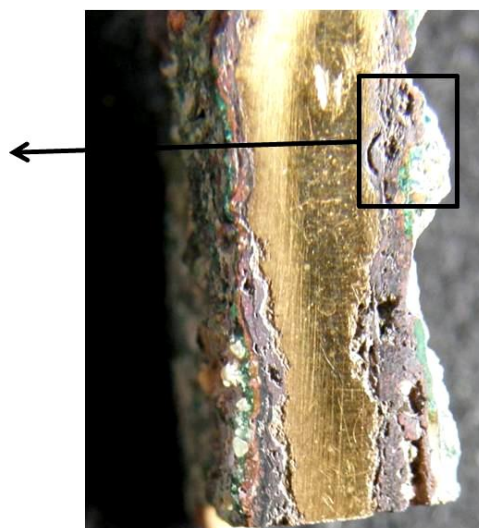
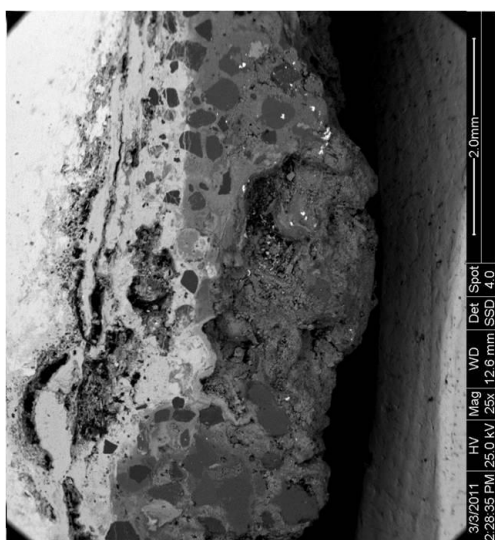
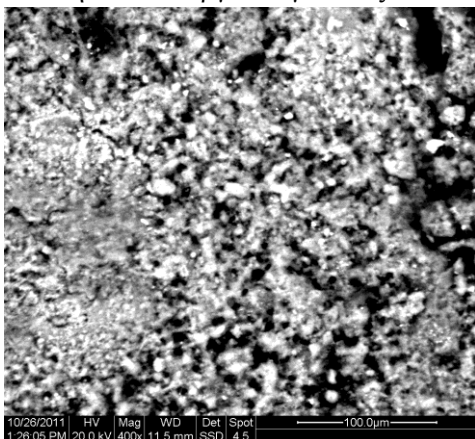
ART4B



Cu

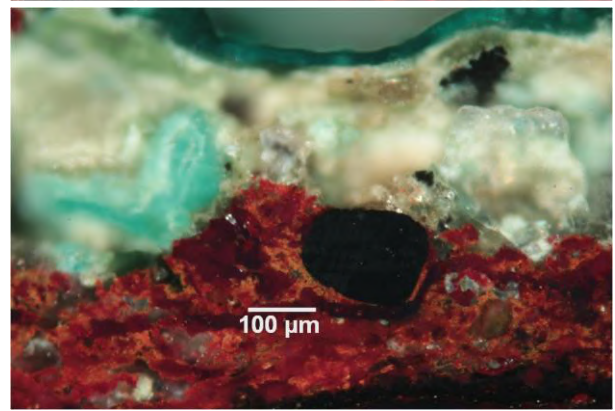
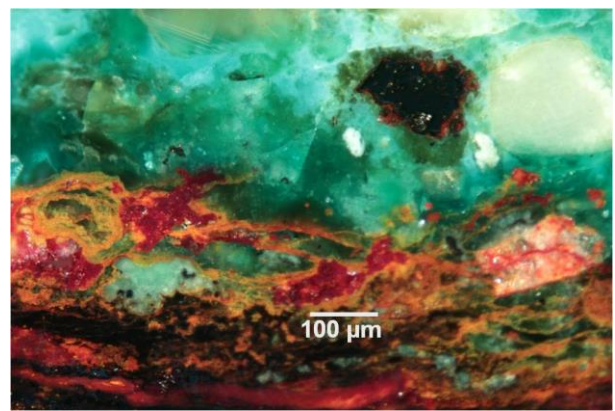
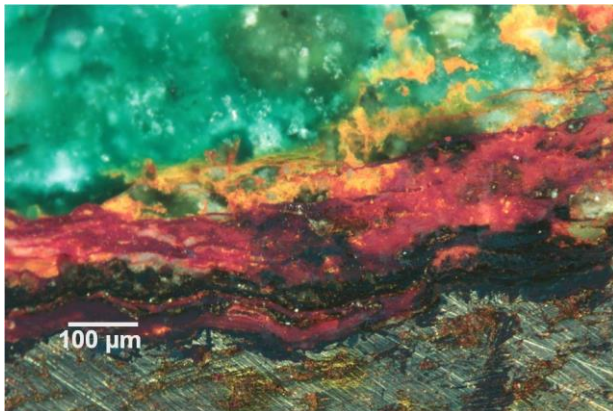
Φωτογραφική τεκμηρίωση από τις επιφάνειες και τις τομές των αρχαιολογικών δειγμάτων

Πίνακας Π.3/Α: Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM από την επιφάνεια (μεγέθυνση x100) και από την τομή (μεγέθυνση x25) του δείγματος ART1B και μακρο-φωτογραφίες του ίδιου από την επιφάνεια και την τομή. Όλες οι φωτογραφίες αντιστοιχούν στην αρχική κατάσταση του δείγματος - όπως παραλήφθηκε - πριν από οποιαδήποτε κατεργασία για τους σκοπούς των αναλύσεων.

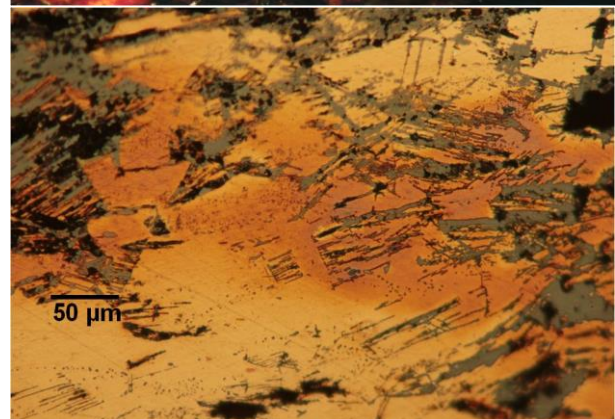
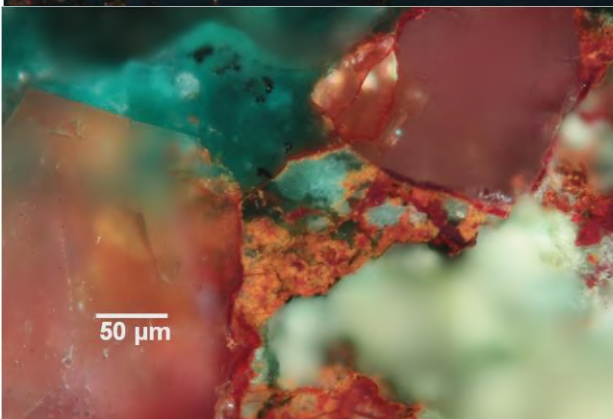
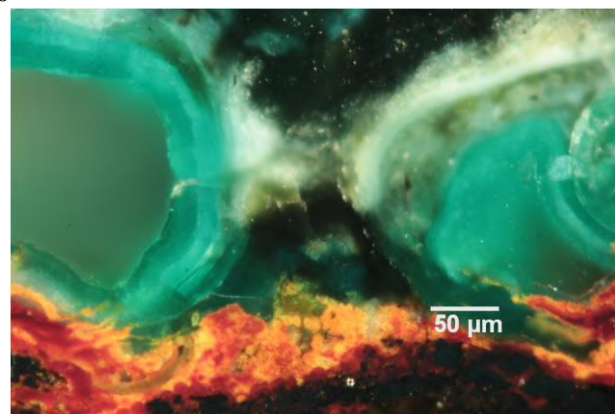
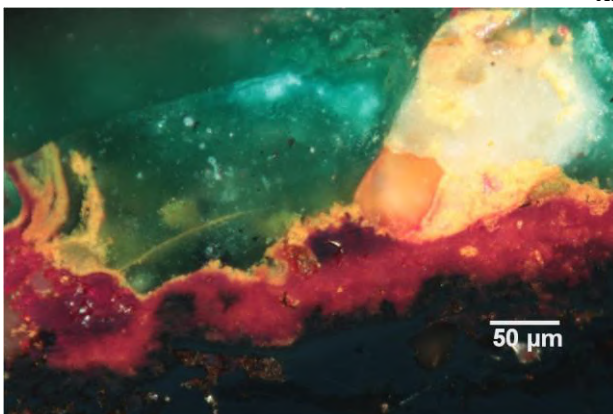


Πίνακας Π.3/Β: Φωτογραφίες OM (μεγεθύνσεις x100 και x200) από την τομή του ορειχάλκινου δείγματος ART1B- Χαρακτηριστικά μοτίβα διάβρωσης από τη διεπιφάνεια με το κράμα έως τη διεπιφάνεια με το περιβάλλον ενταφιασμού και λεπτομέρειες από τη μορφολογία ορυκτοποιημένων προϊόντων διάβρωσης και ενσωματωμένων κρυστάλλων από το έδαφος.

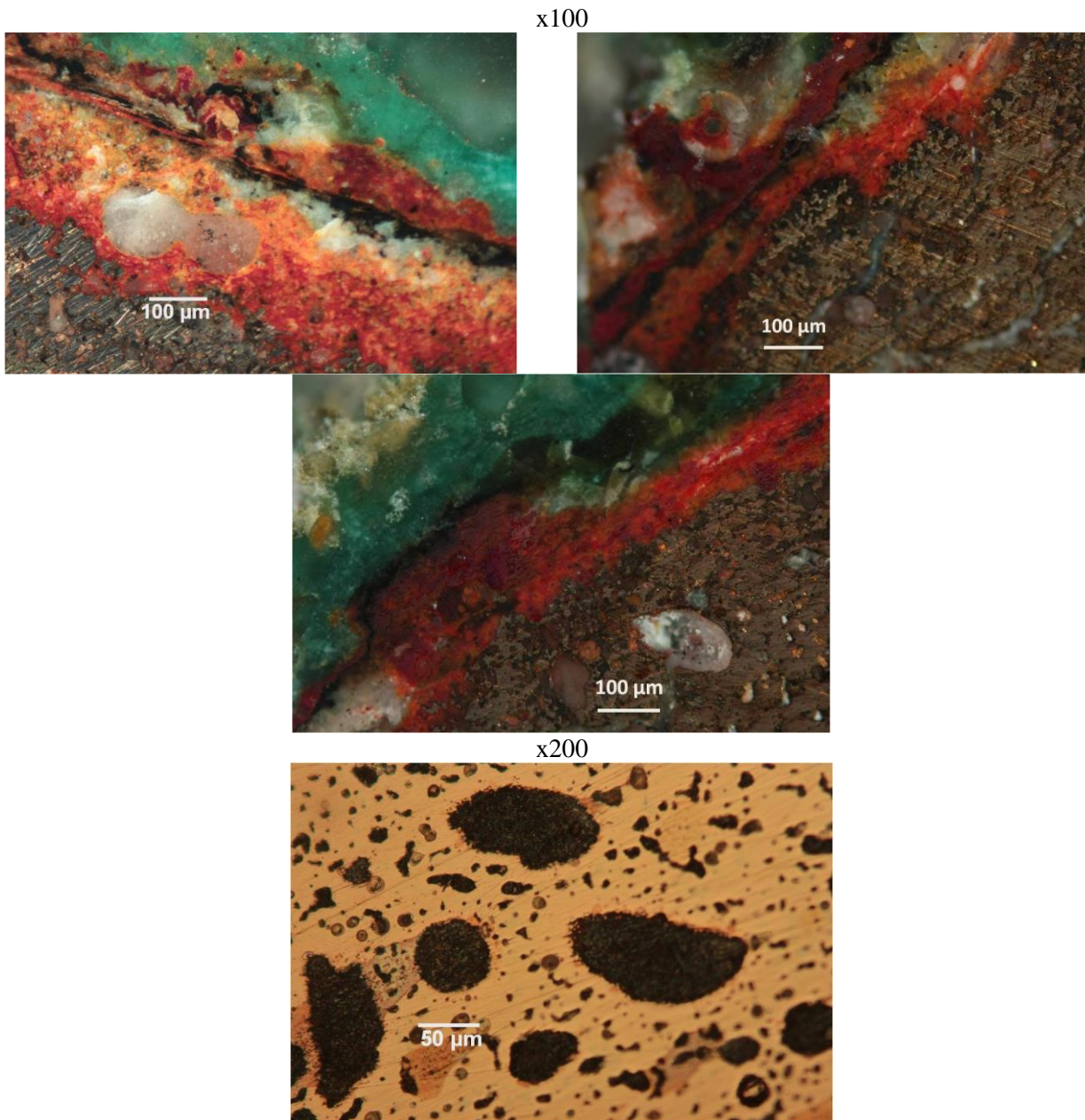
x100



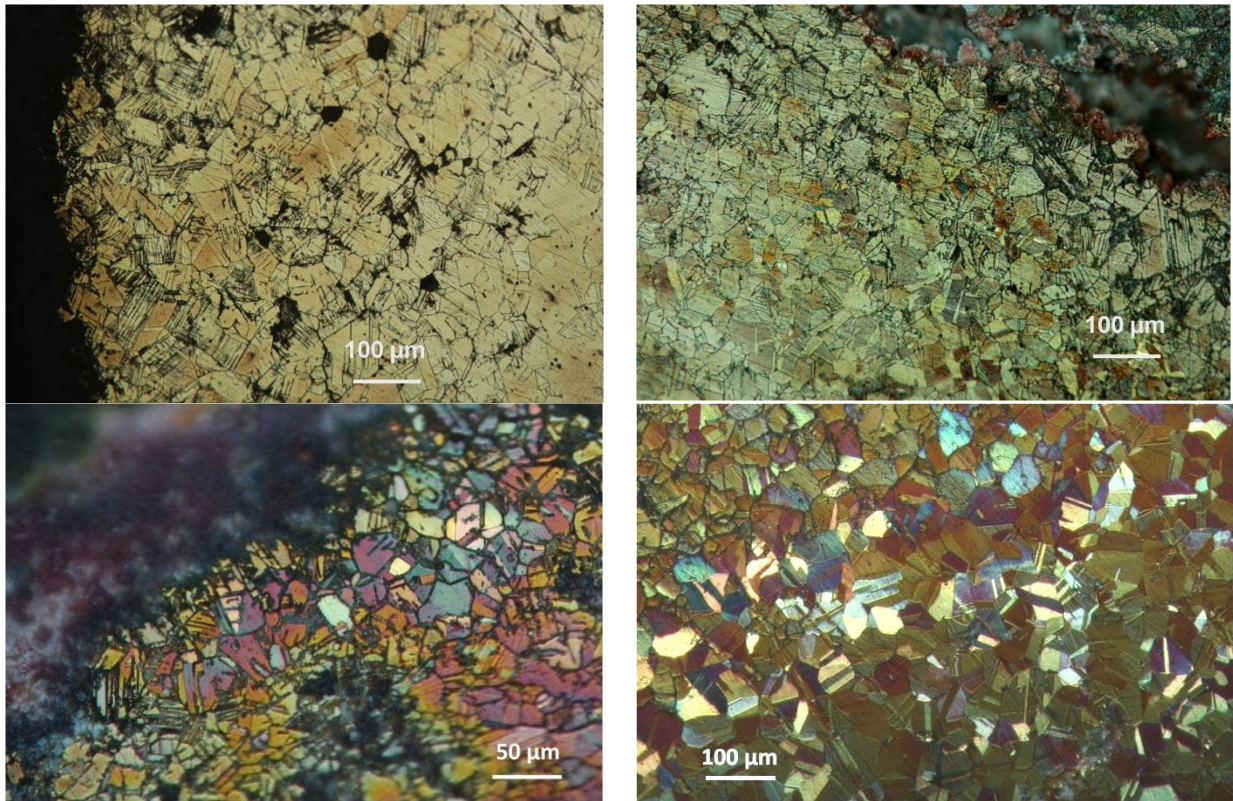
x200



Πίνακας Π.3/Γ: Φωτογραφίες OM (μεγεθύνσεις x100 και x200) από την τομή του μολυβδούχου μπρούντζου ART2B - Χαρακτηριστικές μορφολογίες διάβρωσης από διαφορετικές περιοχές που αναδεικνύουν τα χαρακτηριστικά της στρωματογραφίας διάβρωσης του αντικειμένου και τη μικροδομή του κράματος σε φωτεινό πεδίο (χωρίς χημική προσβολή).

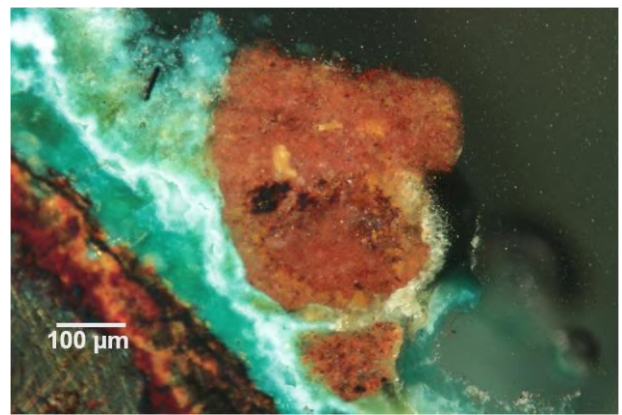
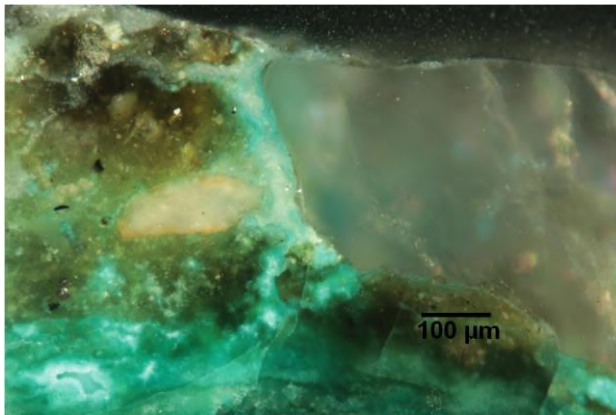


Πίνακας Π.3/Δ: Φωτογραφίες OM (μεγέθυνση x100) του ορειχάλκινου δείγματος ART3B - Μεταλλογραφίες κατόπιν χημικής προσβολής με διάλυμα $FeCl_3$ (αναδεικνύονται οι παραμορφώσεις των κόκκων, οι διδυμίες, οι ταινίες ολίσθησης και η περικρυσταλλική προσβολή στη μηχανικά καταπονημένη ζώνη του κράματος) και χρωματικής προσβολής με αντιδραστήριο Klemm III (περιοχή κοντά στη διπειφάνεια με την πάτινα και στο κέντρο της διατομής)

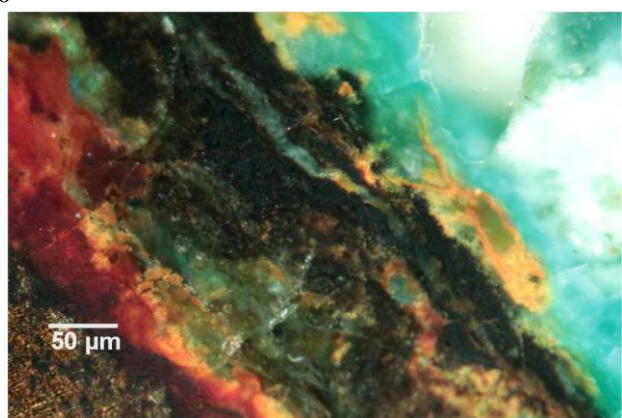
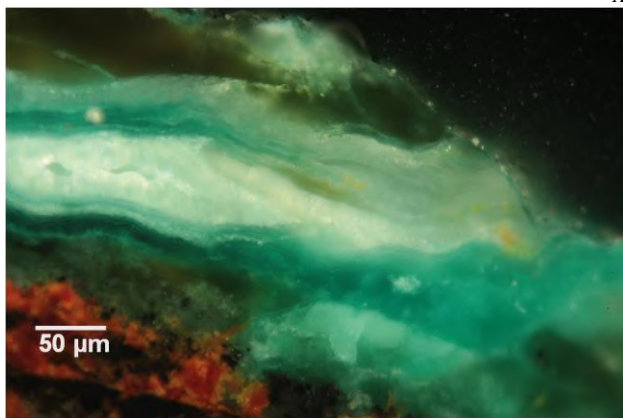


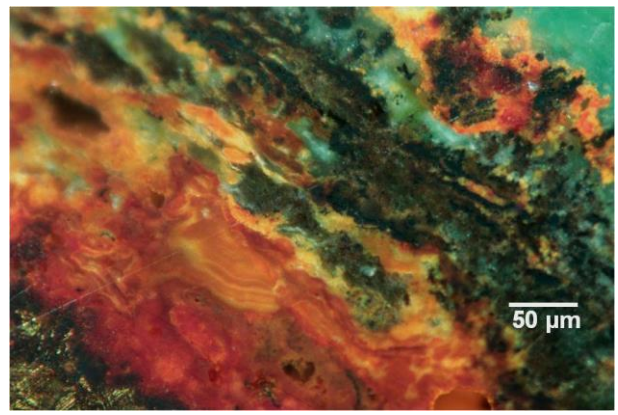
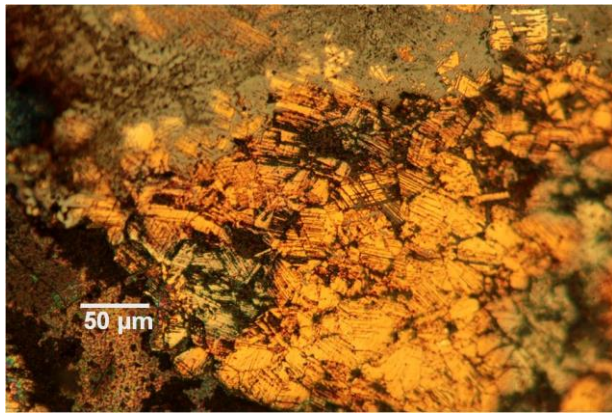
Πίνακας Π.3/Ε: Φωτογραφίες ΟΜ (μεγέθυνση x100) από την τομή του ορειχάλκινου δείγματος ART3B-Χαρακτηριστικά μοτίβα διάβρωσης από τη διεπιφάνεια με το κράμα έως τη διεπιφάνεια με το περιβάλλον ενταφιασμού και λεπτομέρειες από τους χερσογενείς κρυστάλλους και τα μοτίβα διάβρωσης, συμπεριλαμβανομένου του υπολείμματος από το μαύρο μεταλλικό στρώμα (Sn-Pb-S) που αποδίδεται σε τεχνητή πάτινα.

x100

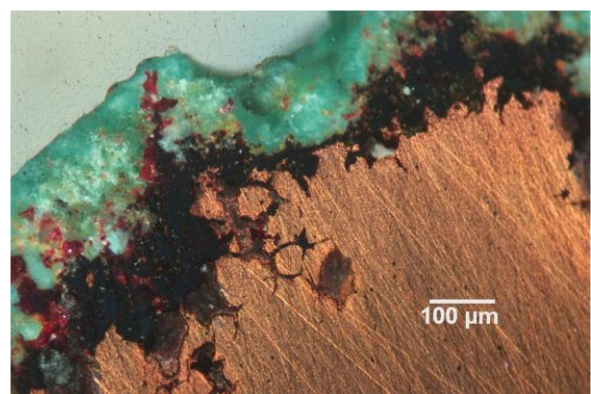
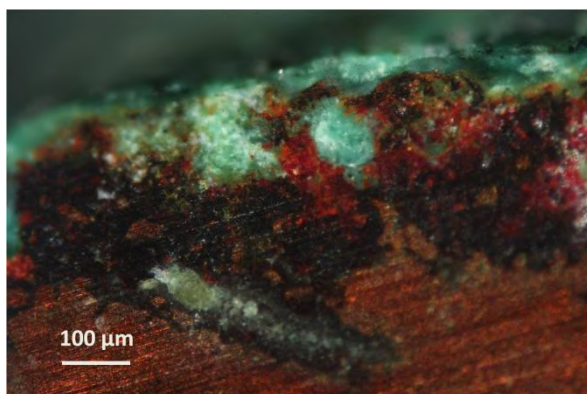
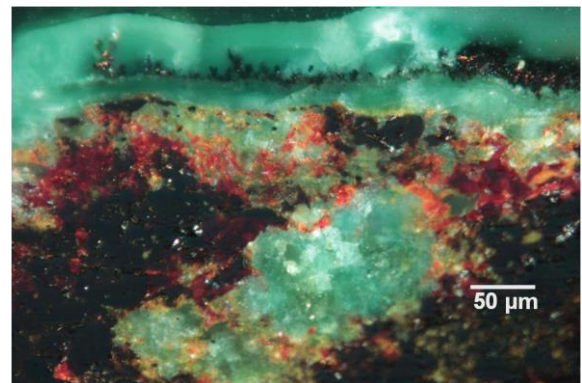
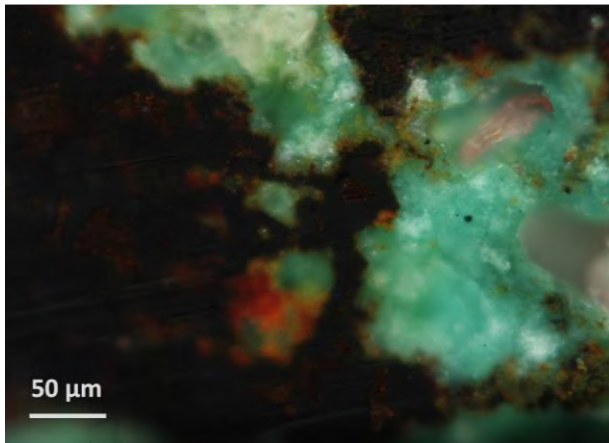
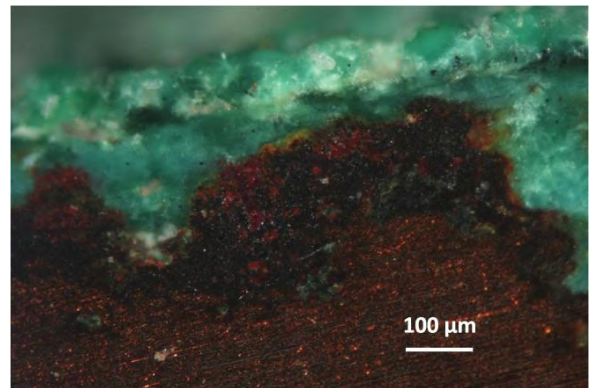


x200



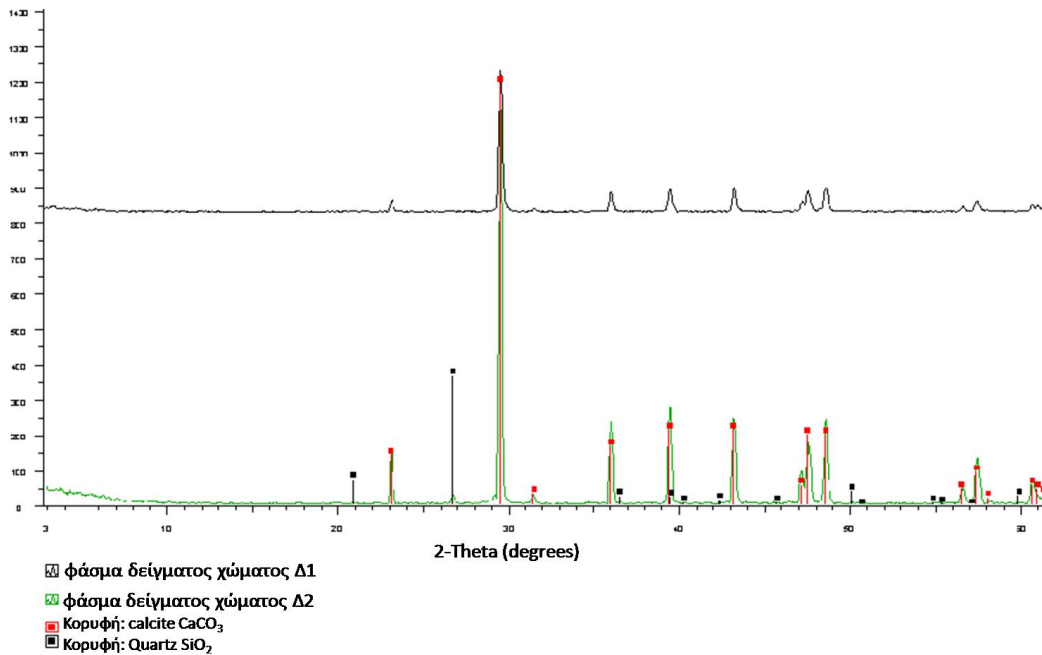


Πίνακας Π.3/ΣΤ: Μακρο-φωτογραφίες από την επιφάνεια και την τομή και φωτογραφίες ΟΜ (μεγεθύνσεις $\times 100$ και $\times 200$) από την τομή του χάλκινου δείγματος ART4B – Διακρίνεται το ομοιόμορφο στρώμα εξωτερικό στρώμα μαλαχίτη, οι περίπλοκες ασυνεχείς δομές (με μορφή εσοχών και «πλοκαμιών») των εσωτερικών στρωμάτων και η περικρυσταλλική προσβολή του χάλκινου υποστρώματος.

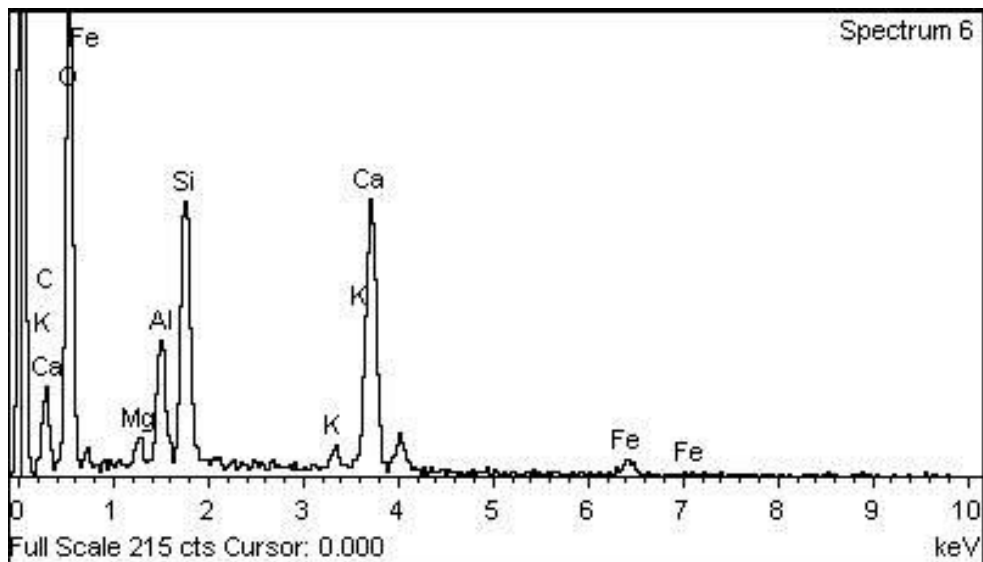


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5

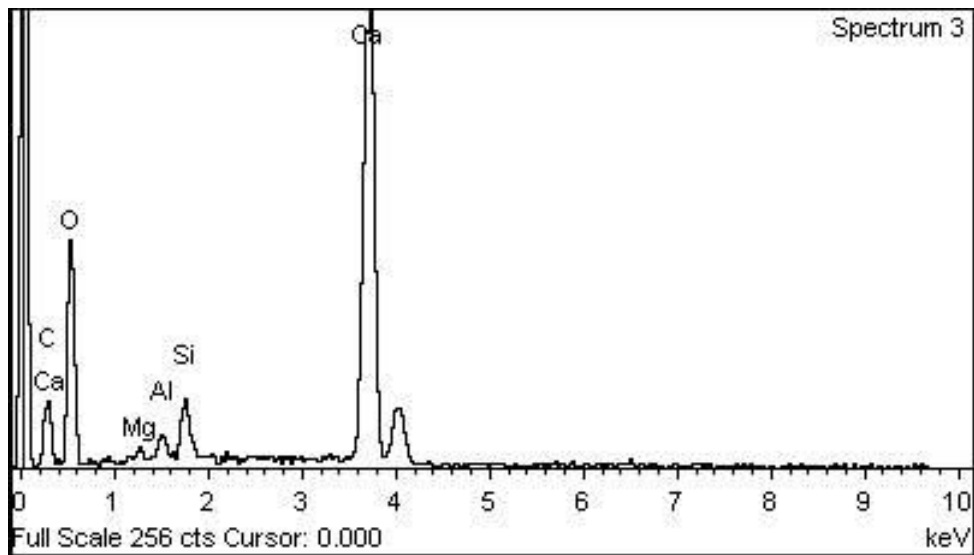
Φυσικοχημικές Ιδιότητες Πρώτων Υλών Συνθετικών Ηλεκτρολυτών



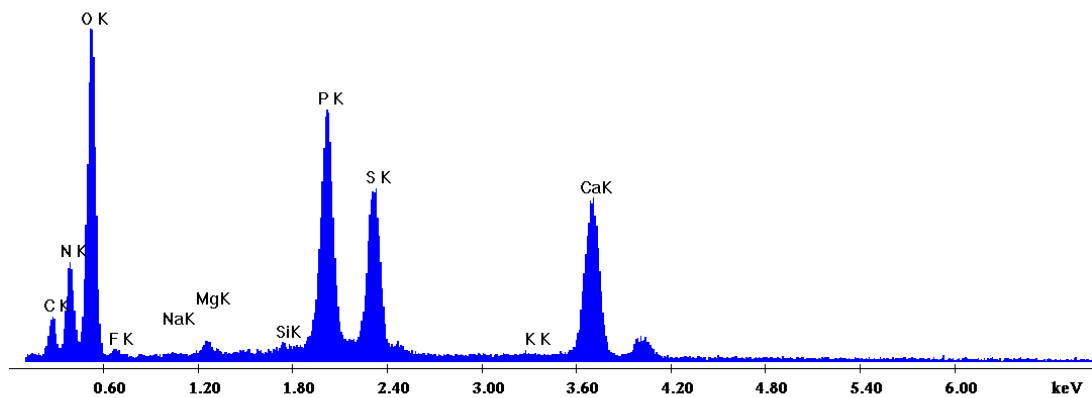
Γράφημα Π.5.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) από ορυκτά δείγματα εδάφους, προερχόμενα από την περιοχή του Θεσσαλικού κάμπου.



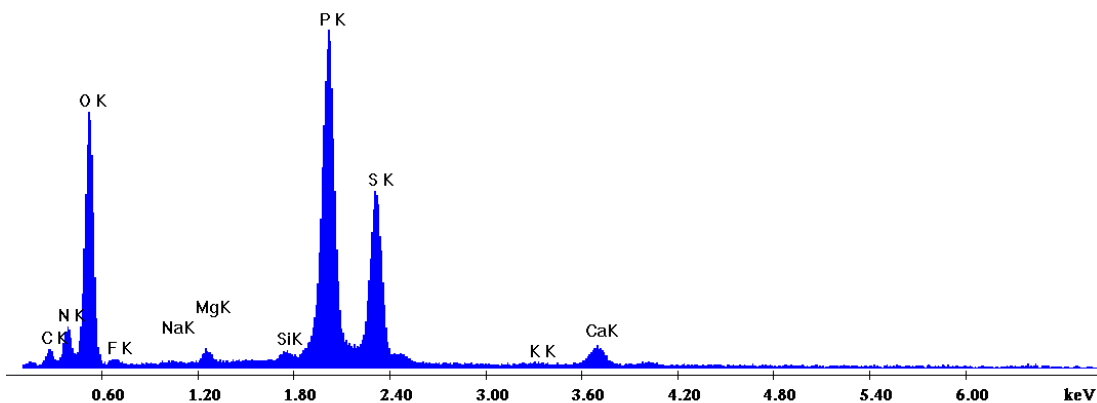
Γράφημα Π.5.2: Φάσμα EDS από fullframe (x50) στοιχειακή ανάλυση σε δείγμα χώματος Δ1.



Γράφημα Π.5.3: Φάσμα EDS από fullframe (x50) στοιχειακή ανάλυση σε δείγμα χώματος Δ2.



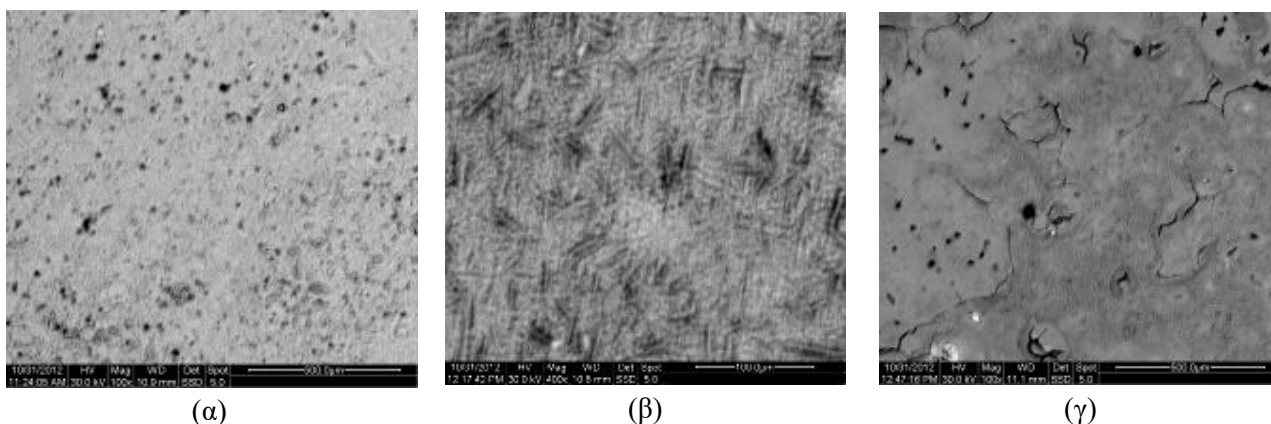
Γράφημα Π.5.4: Φάσμα EDS από fullframe (x50) στοιχειακή ανάλυση σε λίπασμα τύπου F1.



Γράφημα Π.5.5: Φάσμα EDS από fullframe (x100) στοιχειακή ανάλυση σε λίπασμα τύπου F2.

Πειραματική Ενότητα Α

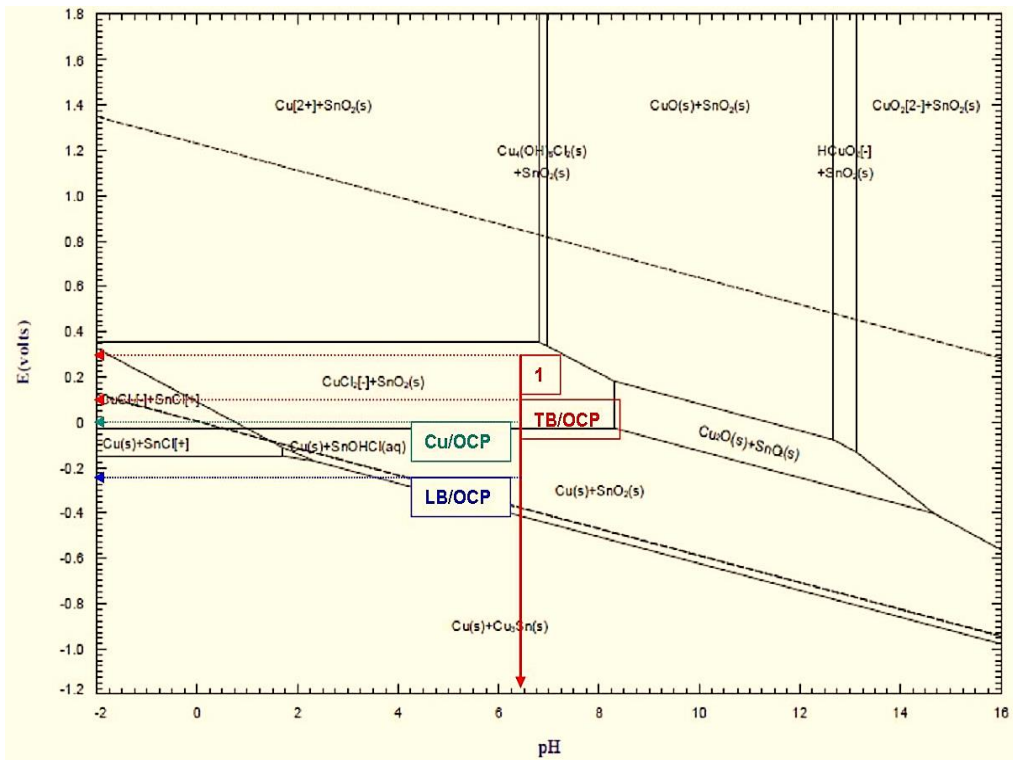
(i) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης σε Διάλυμα NaCl 0.1 mol/L – 1η Σειρά Προκαταρκτικών Μετρήσεων



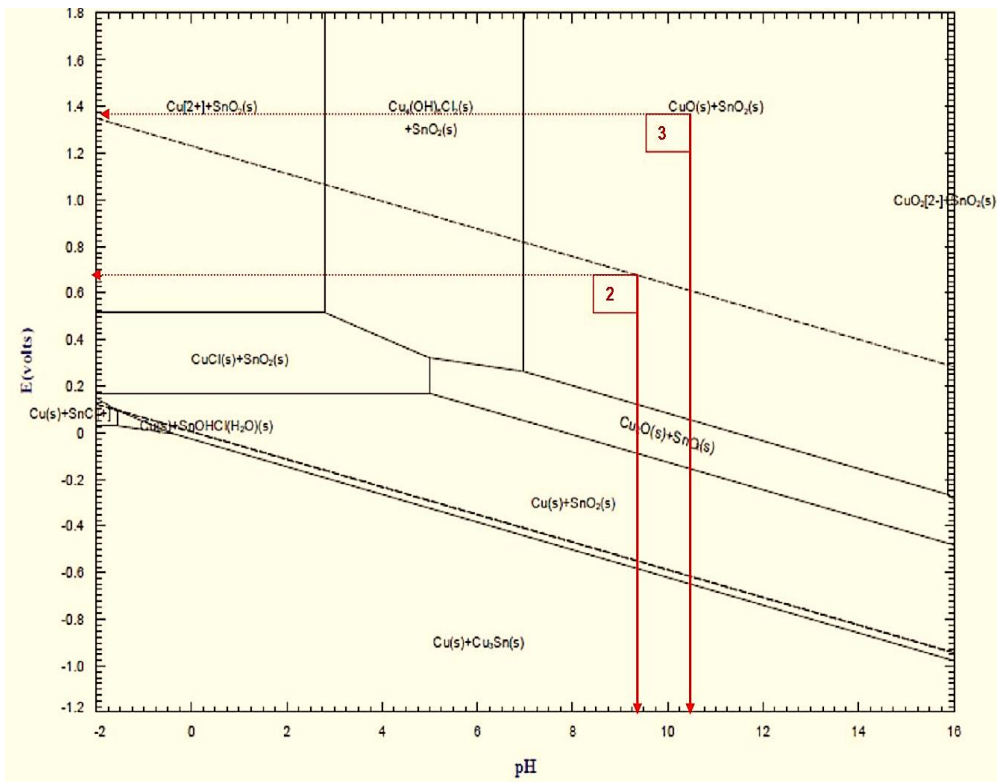
Εικόνα Π.5.1: Απεικονίσεις οπισθοσκηδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM από τις διαβρωμένες επιφάνειες των ηλεκτροδίων εργασίας (εξωτερική πλευρά πάτινας στη διεπιφάνεια με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα) αμέσως μετά το τέλος της ανοδικής πόλωσης σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl: (α) κράμα αναφοράς TB (x100), (β) κράμα ZB (x400) και (γ) κράμα LB (x100).

Πίνακας Π.5.Α: % Ανηγμένα ατομικά ποσοστά μετάλλων στην εξωτερική επιφάνεια της πάτινας των τριών κραμάτων αναφοράς (διεπιφάνεια με το διάλυμα) μετά 1^ο πείραμα ανοδικής πόλωσης σε 500 mL διαλύματος NaCl 0.1 mol/L – Υπολογισμοί από fullframe στοιχειακές αναλύσεις EDS.

Στοιχείο	% Ατομική Συγκέντρωση Κραματικών Στοιχείων					
	TB_1	Κράμα TB	ZB_1	Κράμα ZB	LB_1	Κράμα LB
Sn	1.4	4.1	1	1.8	4.9	2.3
Cu	98.6	95.8	97.4	84.1	91.9	95.0
Zn	-	-	1.6	13.9	-	-
Pb	-	0.1	-	0.2	3.2	2.7



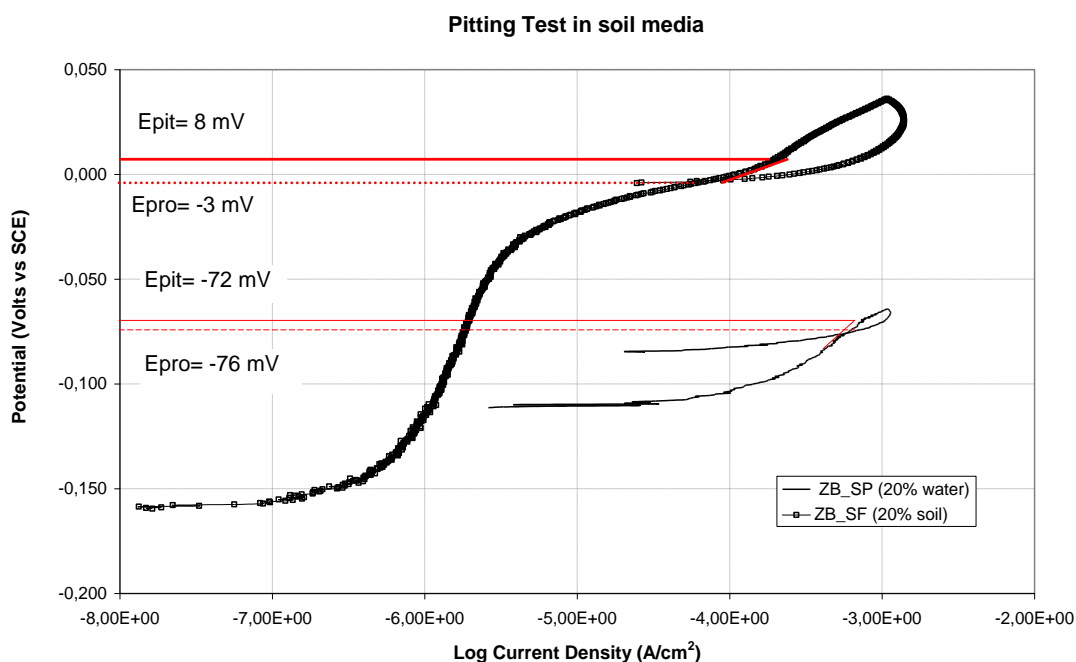
Εικόνα Π.5.2: Θερμοδυναμικό διάγραμμα ισορροπίας Pourbaix για το σύστημα Cu-Sn-Cl-H₂O 25°C με σύνθεση ηλεκτρολύτη [Cl⁻]=0.1 mol/kg H₂O, [άλλα διαλυμένα είδη]=10⁻⁶ mol/kg H₂O. Σημειώνονται οι τιμές δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP) για τον Cu και τα κράματα TB & LB (α-μπρούντζοι με Pb) σε δ/μα 0.1 mol/L NaCl.



Εικόνα Π.5.3: Θερμοδυναμικό διάγραμμα ισορροπίας Pourbaix για το σύστημα Cu-Sn-Cl-H₂O 25°C με σύνθεση ηλεκτρολύτη [Cl⁻]=0.1 mol/kg H₂O, [άλλα διαλυμένα είδη]=1 mol/kg H₂O .

Πηγή: A. D. Pelton (July 2006), Calculation and Analysis of EpH Diagrams Related to the Corrosion of Chinese Bronzes, Report submitted by THERMOFACT LTD, διαθέσιμο στον ιστότοπο <http://www.lehigh.edu/~inarcmet>.

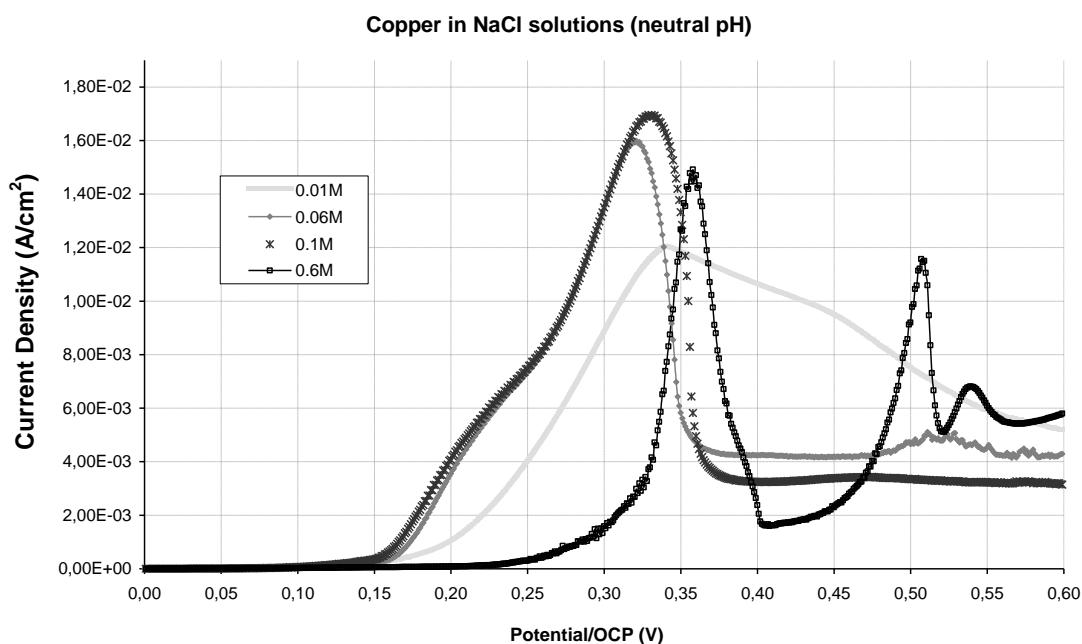
(iv) Πιλοτικές ηλεκτροχημικές δοκιμές κράματος ZB σε εκχύλιστα μίγματα νερού-χώματος & σε πάστα χώματος



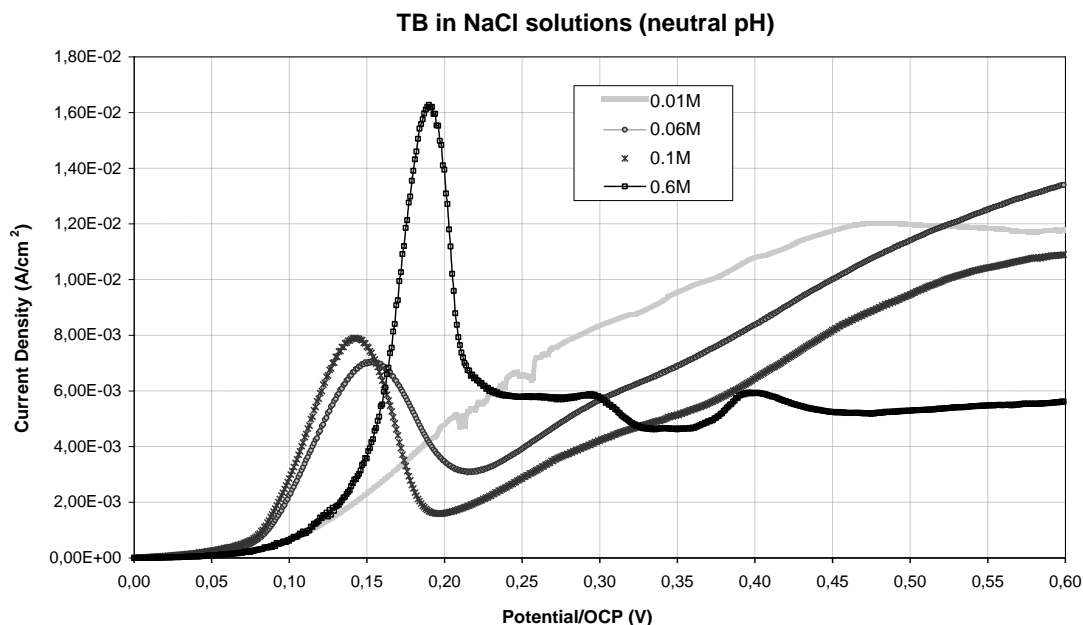
Γράφημα Π.5.6: Δοκιμές εμφάνισης βελονισμών για το κράμα ZB σε πάστα βρεγμένου χώματος (SP_NTUA) με περιεκτικότητα σε νερό 20% w/w και κολλοειδές διάλυμα που παρασκευάστηκε με εκχύλιση μίγματος νερού-χώματος με περιεκτικότητα σε χώμα 20% w/v (SF_NTUA).

Πειραματική Ενότητα Β

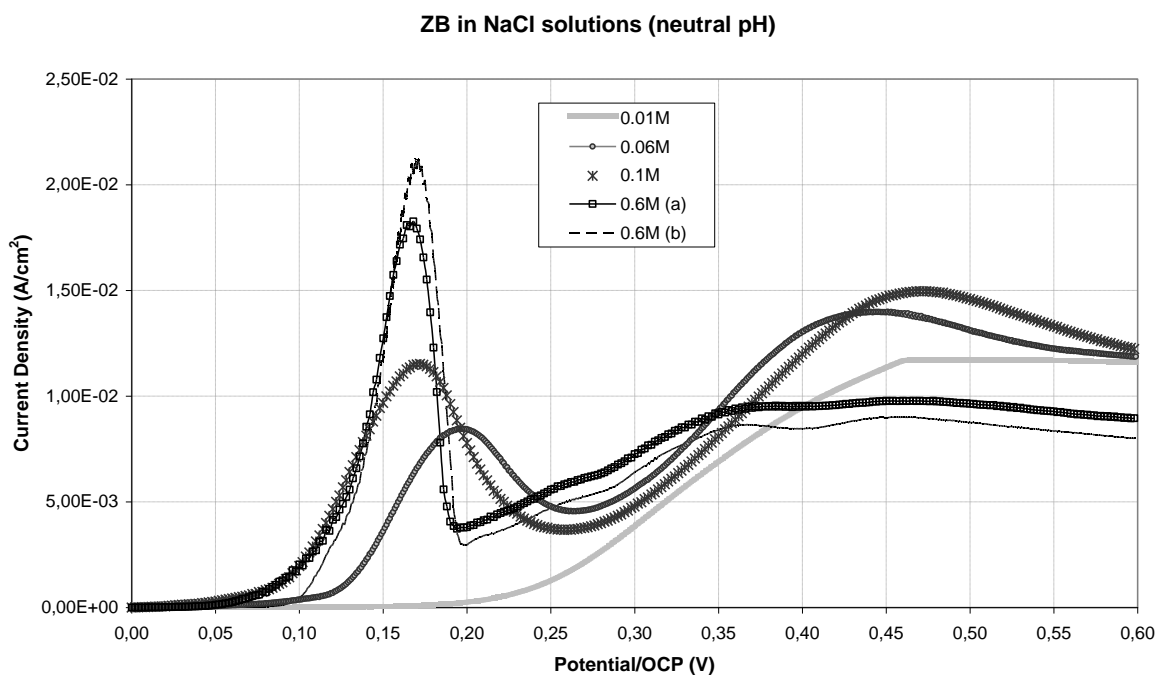
(ii) Μετρήσεις Ανοδικής Πόλωσης κραμάτων TB, ZB και χαλκού σε Διαλύματα NaCl διαφόρων συγκεντρώσεων



Γράφημα Π.5.7: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης (OCP+ 0.6 V) του καθαρού χαλκού σε διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L, με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s - Έκφραση δυναμικού ως προς OCP.



Γράφημα Π.5.8: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης (OCP+ 0.6 V) του κράματος TB σε διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L, με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s - Έκφραση δυναμικού ως προς OCP



Γράφημα Π.5.9: Καμπύλες ανοδικής πόλωσης (OCP+ 0.6 V) του κράματος ZB σε διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01, 0.06, 0.1 και 0.6 mol/L, με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s - Έκφραση δυναμικού ως προς OCP (Σημείωση: στη συγκέντρωση 0.6 mol/L παρουσιάζονται δύο διαφορετικές μετρήσεις (a) και (b)).

Στους παρακάτω Πίνακες (Π.5.B-Π.5.Z) παρουσιάζονται συνοπτικά οι συντεταγμένες E-J των ανοδικών κορυφών που εντοπίζονται στις καμπύλες ανοδικής γραμμικής πόλωσης του καθαρού χαλκού και των τριών κραμάτων αναφοράς σε υδατικά διαλύματα NaCl, συναρτήσεως των πειραματικών παραμέτρων που εφαρμόστηκαν (συγκέντρωση διαλύματος, χρόνος παραμονής σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος πριν τη μέτρηση, ρυθμός σάρωσης δυναμικού). Τα δεδομένα αυτά προέρχονται από τις καμπύλες ανοδικής γραμμικής πόλωσης.

Πίνακας Π.5.Β: Οι θέσεις των κορυφών στις καμπύλες ανοδικής πόλωσης που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.06 mol/L όγκου 500 mL.

Όγκος Ηλεκτρολύτη: 500 mL	0.06 mol/L NaCl			
	Χαλκός	TB	ZB	LB
Ρυθμός Σάρωσης	1 mV/s			
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1h			
E _{a1} (mV/SCE)	105.0	33.0	22.0	-
J _{a1} (mA/cm ²)	16.20	7.01	8.44	-

Πίνακας Π.5.Γ: Οι θέσεις των κορυφών στις καμπύλες ανοδικής πόλωσης που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L όγκου 500 mL.

Όγκος Ηλεκτρολύτη: 500 mL	0.1 mol/L NaCl			
	Χαλκός	TB	ZB	LB
Ρυθμός Σάρωσης	0.25 mV/s			
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	30 min			
E _{a1} (mV/SCE)	-	-11.5 ± 0.7	-12.5 ± 0.7	-6.5 ± 2.1
J _{a1} (mA/cm ²)	-	4.27 ± 0.24	5.59 ± 0.81	5.27 ± 0.40
	Χαλκός	TB	ZB	LB
	1 mV/s			
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1h			
E _{a1} (mV/SCE)	120.0	8.0	36.0	-
J _{a1} (mA/cm ²)	16.90	7.88	11.50	-

Πίνακας Π.5.Δ: Οι θέσεις των κορυφών στις καμπύλες ανοδικής πόλωσης που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.6 mol/L όγκου 500 mL.

Όγκος Ηλεκτρολύτη: 500 mL	0.6 mol/L NaCl			
		TB	ZB	LB
Ρυθμός Σάρωσης	1 mV/s			
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1000 s			
E _{a1} (mV/SCE)	-	-41.0	-40.0	-30.0
J _{a1} (mA/cm ²)	-	7.76	20.30	14.5
	Χαλκός	TB	ZB	LB
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1h			
E _{a1} (mV/SCE)	-70.0	-70.0	-67.5 ± 16.3	-65.0
J _{a1} (mA/cm ²)	14.90	16.50	19.80 ± 2.05	17.00
E _{a2} (mV/SCE)	81.0	139.0	-	-
J _{a2} (mA/cm ²)	11.50	5.93		
E _{a3} (mV/SCE)	113.0	-	-	-
J _{a3} (mA/cm ²)	6.99			

Πίνακας Π.5.Ε: Οι θέσεις των κορυφών στις καμπύλες ανοδικής πόλωσης που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L όγκου 2 L.

Όγκος Ηλεκτρολύτη: 2 L	0.1 mol/L NaCl					
Χαλκός						
Ρυθμός Σάρωσης	1 mV/s	5 mV/s	10 mV/s			
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1000 s					
E_{a1} (mV/SCE)	106.0	91.0	306.0			
J_{a1} (mA/cm ²)	18.10	23.10	38.40			
TB						
	0.25 mV/s			1 mV/s		
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1000 s	30 min	2.5 h	1000 s	30 min	2.5 h
E_{a1} (mV/SCE)	-40	-20.5 ± 0.7	-37	3	-15	-27 ± 2.8
J_{a1} (mA/cm ²)	3.74	4.96 ± 0.83	4.77	6.77	7.74	12.50 ± 0.64
E_{a2} (mV/SCE)						234.0 ± 18.4
J_{a2} (mA/cm ²)	-	-	-	-	-	22.1 ± 0.57
ZB						
	0.25 mV/s		1 mV/s			
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1000 s	30 min	1000 s			
E_{a1} (mV/SCE)	-30.0	-35.0 ± 14.1	11.0			
J_{a1} (mA/cm ²)	5.26	7.91 ± 2.14	10.70			
LB						
	0.25 mV/s			1 mV/s		
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1000 s	30 min	2.5 h	1000 s	30 min	2.5 h
E_{a1} (mV/SCE)	-40.0	-48.5 ± 19.1	-43.0	4.0	-6.5 ± 2.1	-30.0 ± 11.3
J_{a1} (mA/cm ²)	3.74	6.77 ± 1.36	7.04	6.69	5.27 ± 0.40	10.90 ± 0.92

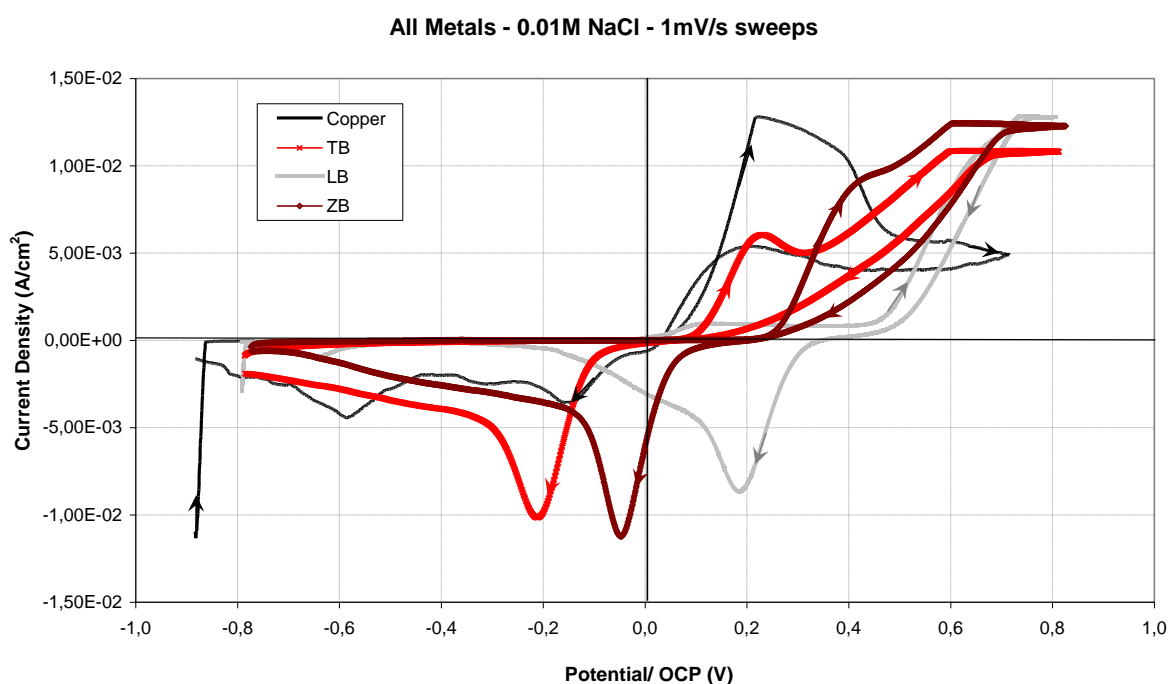
Πίνακας Π.5.ΣΤ: Οι θέσεις των κορυφών στις καμπύλες ανοδικής πόλωσης καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε διαλύματα NaCl διαφόρων συγκεντρώσεων και όγκου 2 L.

Όγκος Ηλεκτρολύτη: 2 L	Χαλκός		
	1 mV/s		
Συγκέντρωση δ/τος NaCl	0.01 mol/L	0.06 mol/L	0.1 mol/L
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1000 s		
E_{a1} (mV/SCE)		280.5 ± 17.7	106.0
J_{a1} (mA/cm ²)	-	40.00 ± 3.25	18.10

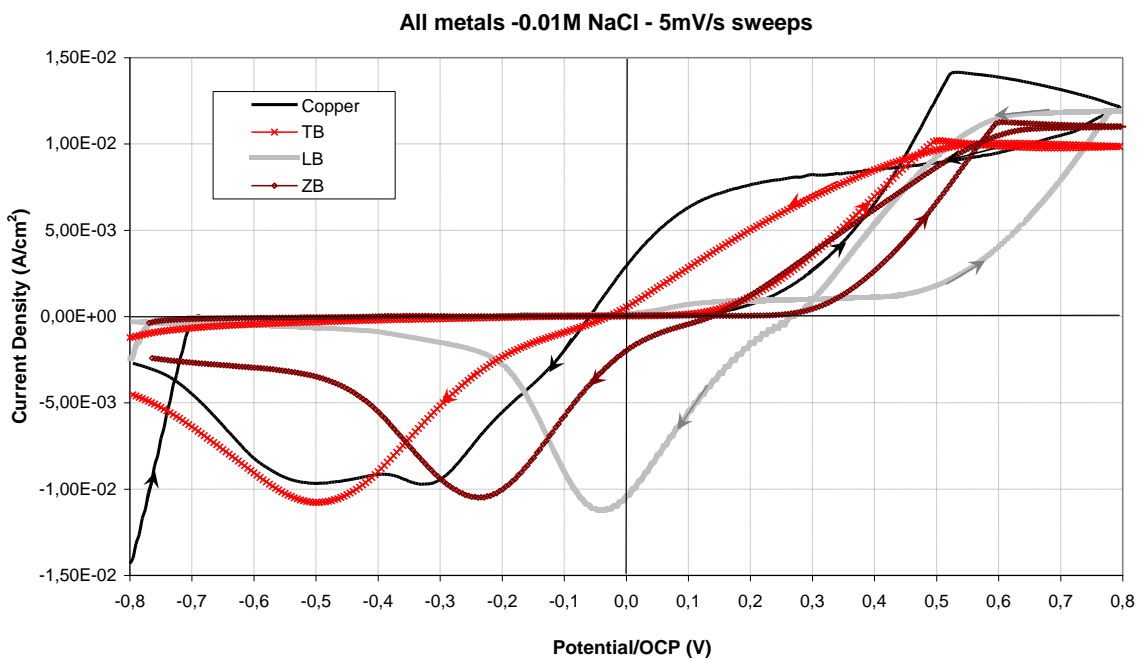
Πίνακας Π.5.Z: Οι θέσεις των κορυφών στις καμπύλες ανοδικής πόλωσης καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε διαλύματα NaCl διαφόρων συγκεντρώσεων και όγκου 500 mL.

Όγκος Ηλεκτρολύτη: 500 mL	Χαλκός			
	1 mV/s			
Συγκέντρωση δ/τος NaCl	0.01 mol/L	0.06 mol/L	0.1 mol/L	0.6 mol/L
Χρόνος Εμβάπτισης (συνθήκες OCP)	1 h			
E_{a1} (mV/SCE)	202.0	105.0	120.0	-70.0
J_{a1} (mA/cm ²)	12.00	16.20	16.90	14.90

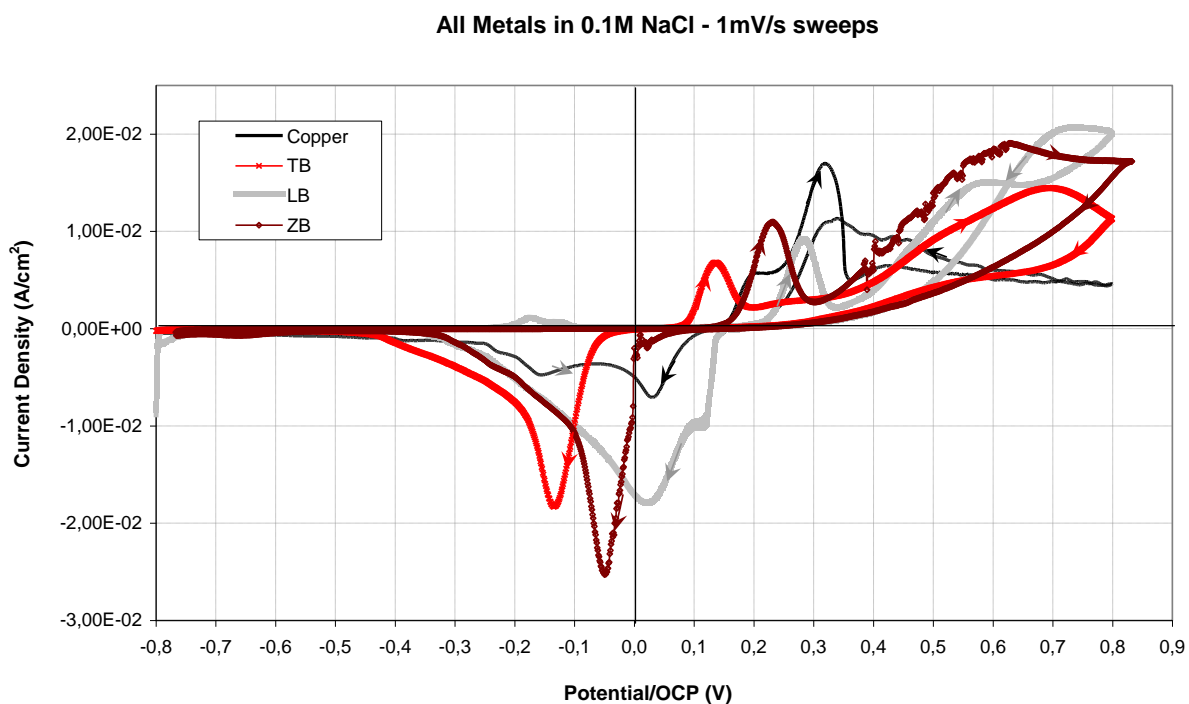
(ν) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Συμμετρικοί κύκλοι σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης & συγκεντρώσεις [Cl⁻]



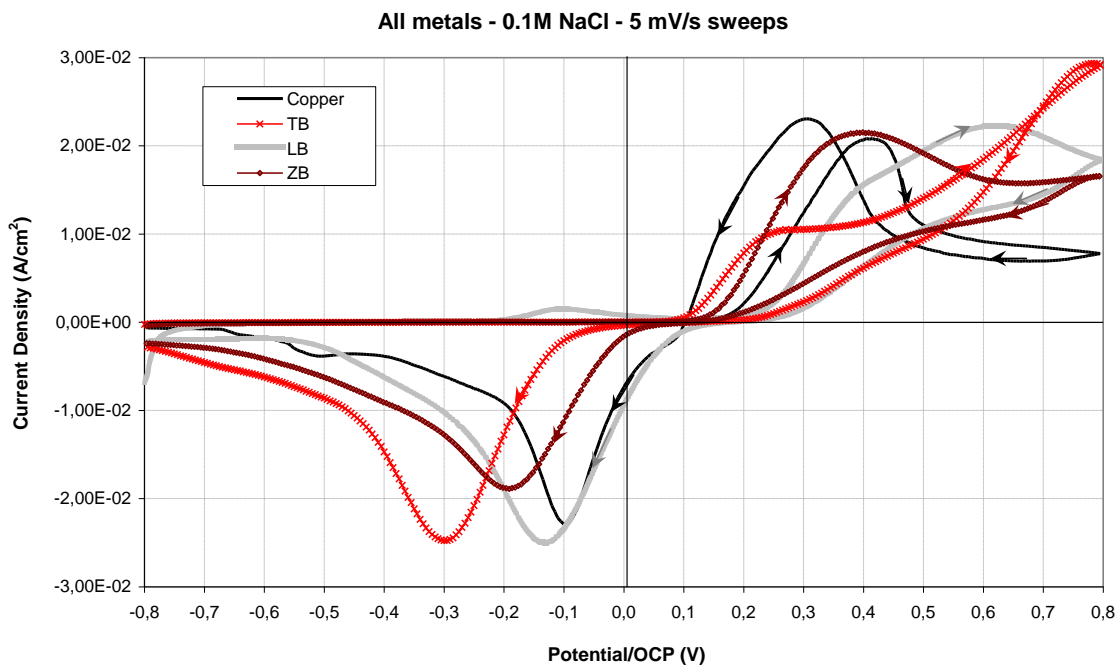
Γράφημα Π.5.10: Σύγκριση καμπυλών κυκλικής πόλωσης των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.01 mol/L NaCl με ρυθμό σάρωσης δυναμικού 1 mV/s.



Γράφημα Π.5.11: Σύγκριση καμπυλών κυκλικής πόλωσης των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.01 mol/L με ρυθμό σάρωσης δυναμικού 5 mV/s.

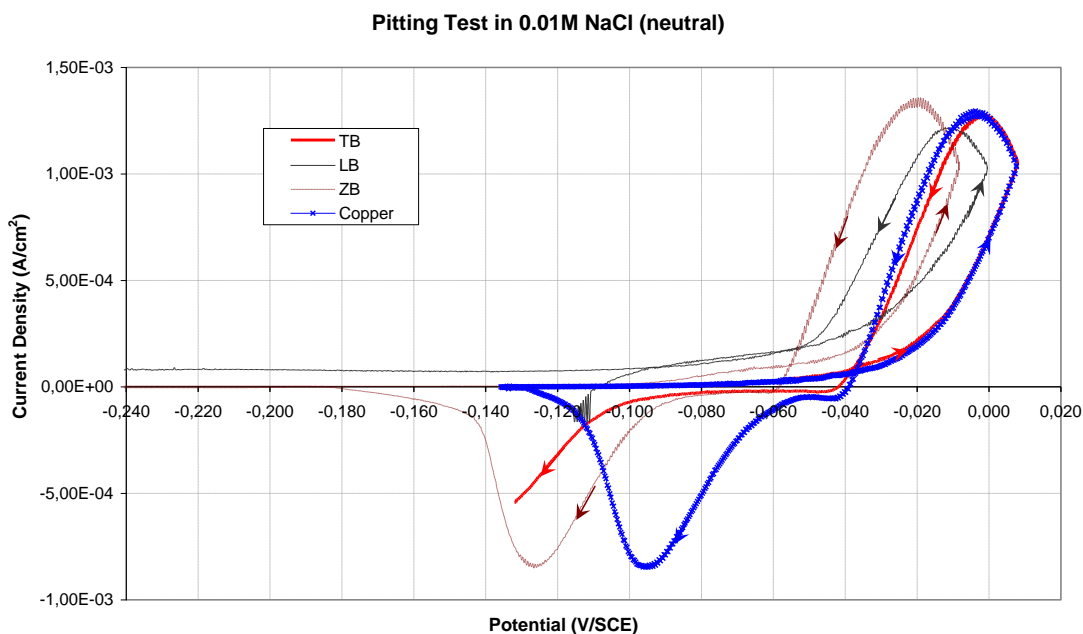


Γράφημα Π.5.12: Σύγκριση καμπυλών κυκλικής πόλωσης των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl με ρυθμό σάρωσης δυναμικού 1 mV/s.



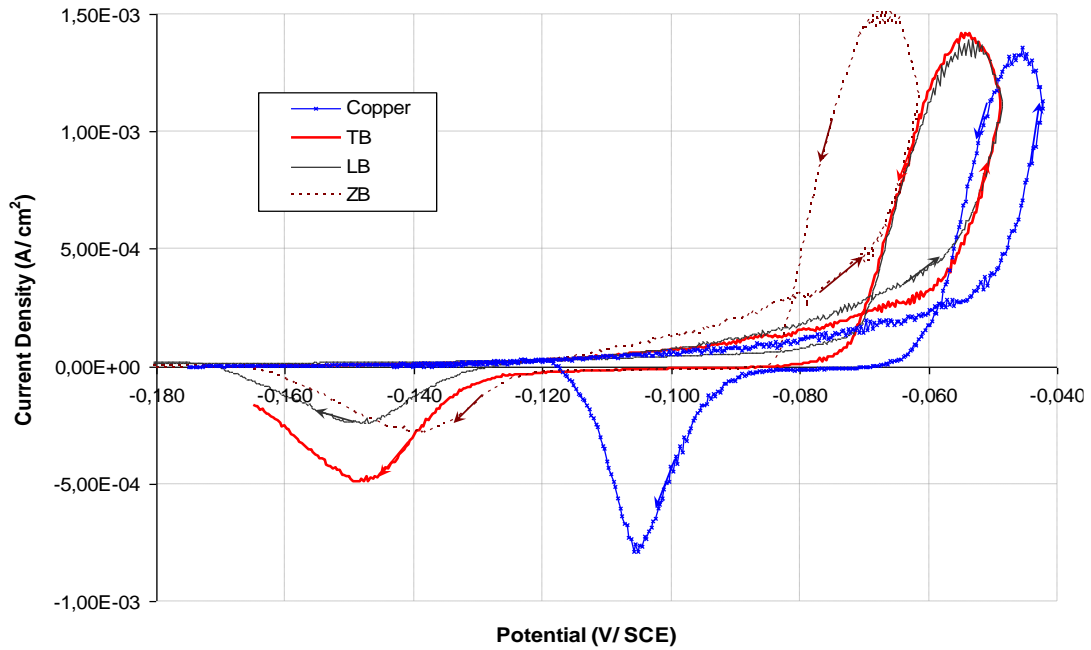
Γράφημα Π.5.13: Σύγκριση καμπυλών κυκλικής πόλωσης των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε διάλυμα 0.1 mol/L NaCl με ρυθμό σάρωσης δυναμικού 5 mV/s.

(vi) Πειράματα Κυκλικής Πόλωσης – Προσδιορισμός τάσης εκδήλωσης βελονισμών (Pitting tests) σε ουδέτερα και οξινισμένα διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων [Cl⁻]



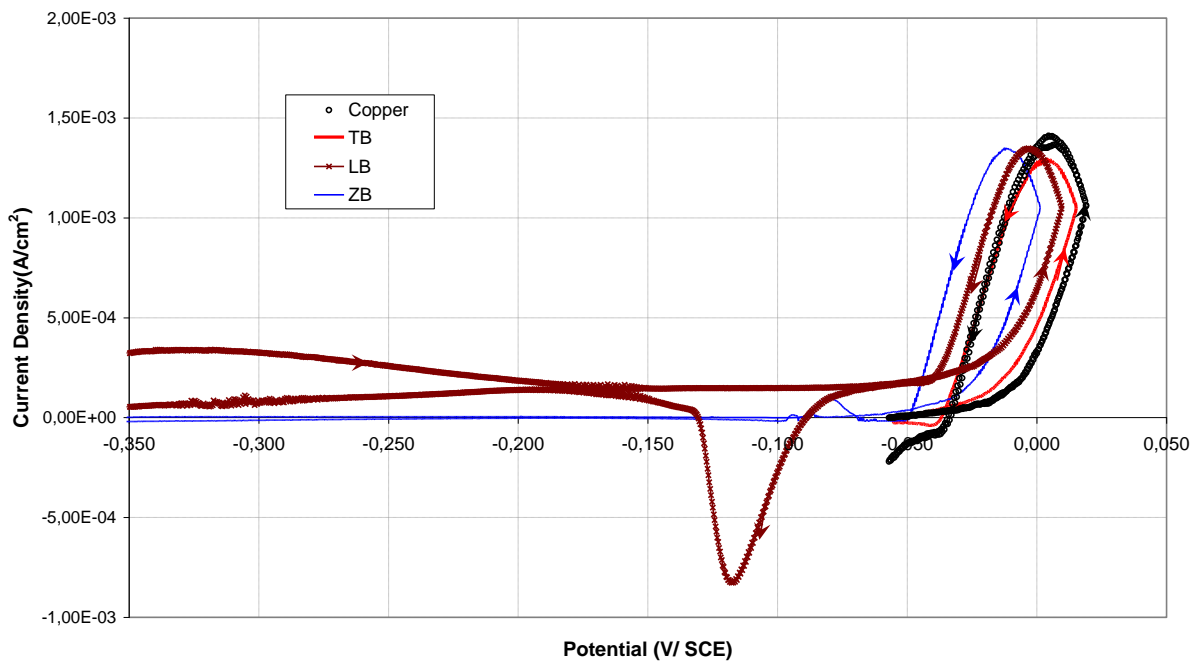
Γράφημα Π.5.14: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε ουδέτερο διάλυμα 0.01 mol/L NaCl.

Pitting Test in 0.1M NaCl (neutral)

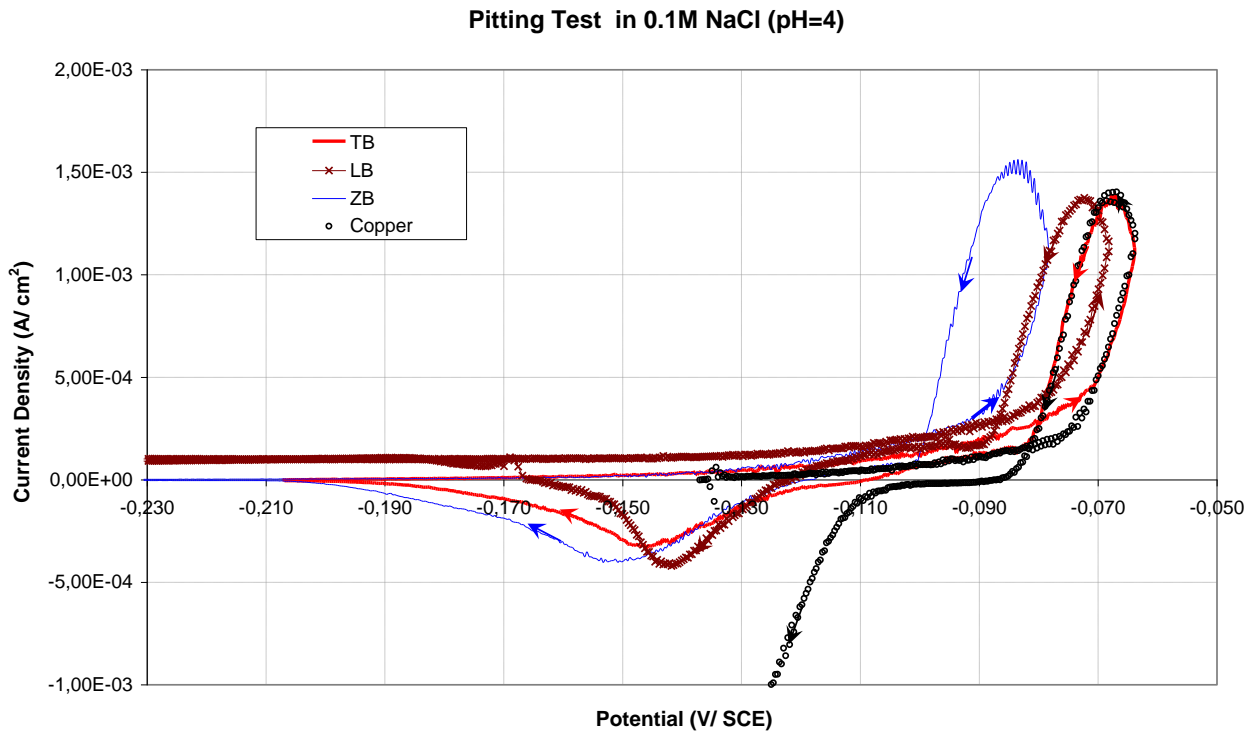


Γράφημα Π.5.15: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε ουδέτερο διάλυμα 0.1 mol/L NaCl.

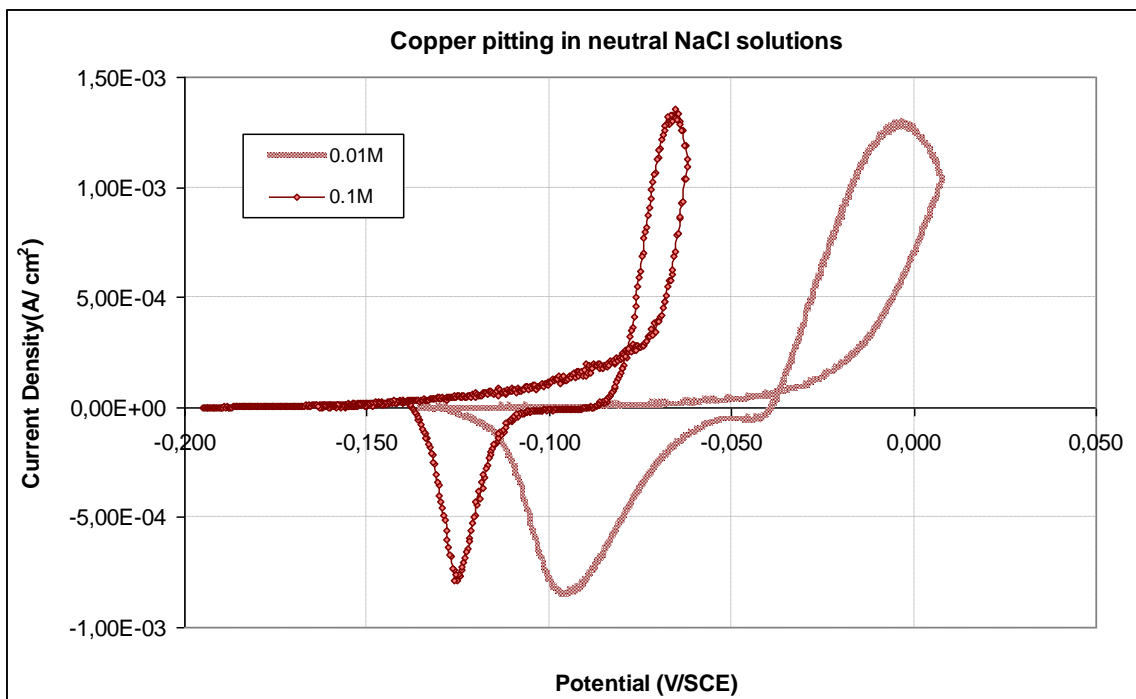
Pitting Test in 0.01M NaCl (pH=4)



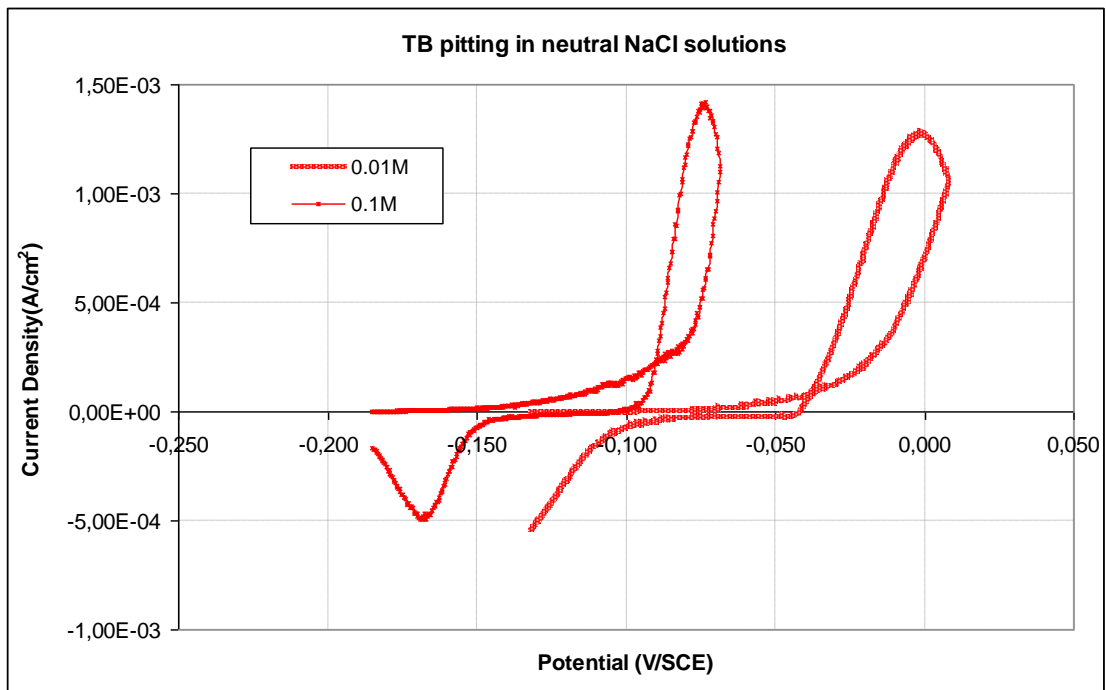
Γράφημα Π.5.16: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε οξιτισμένο διάλυμα 0.01 mol/L NaCl (pH=4).



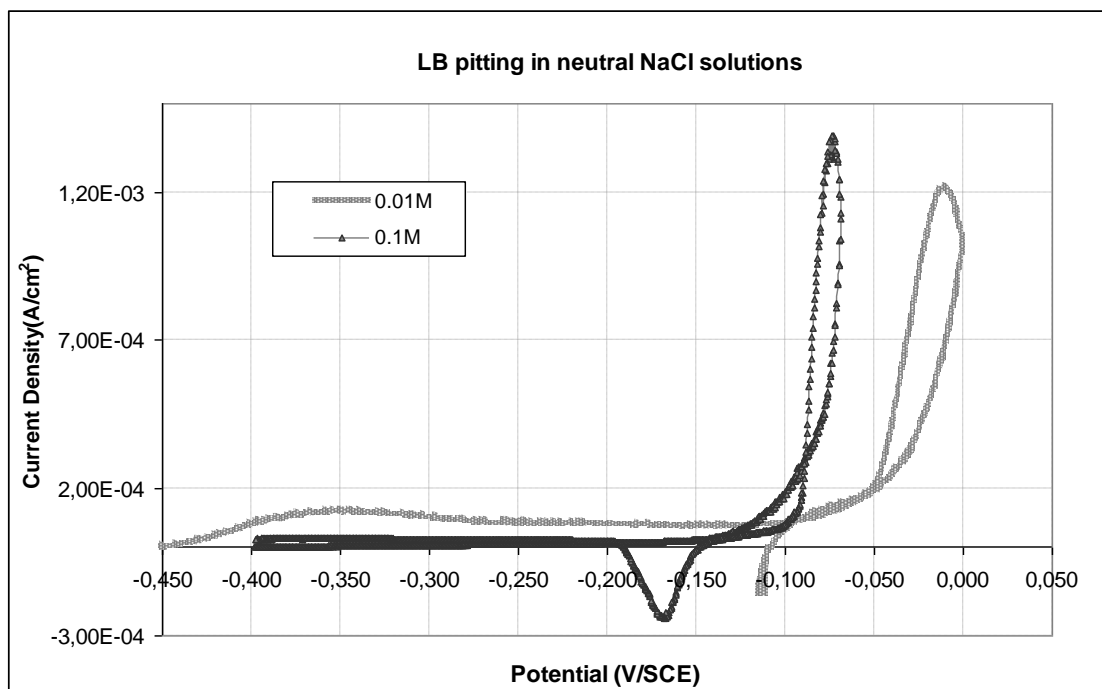
Γράφημα Π.5.17: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών των τριών κραμάτων αναφοράς και καθαρού χαλκού που καταγράφηκαν σε οξινισμένο διάλυμα 0.1 mol/L NaCl (pH=4).



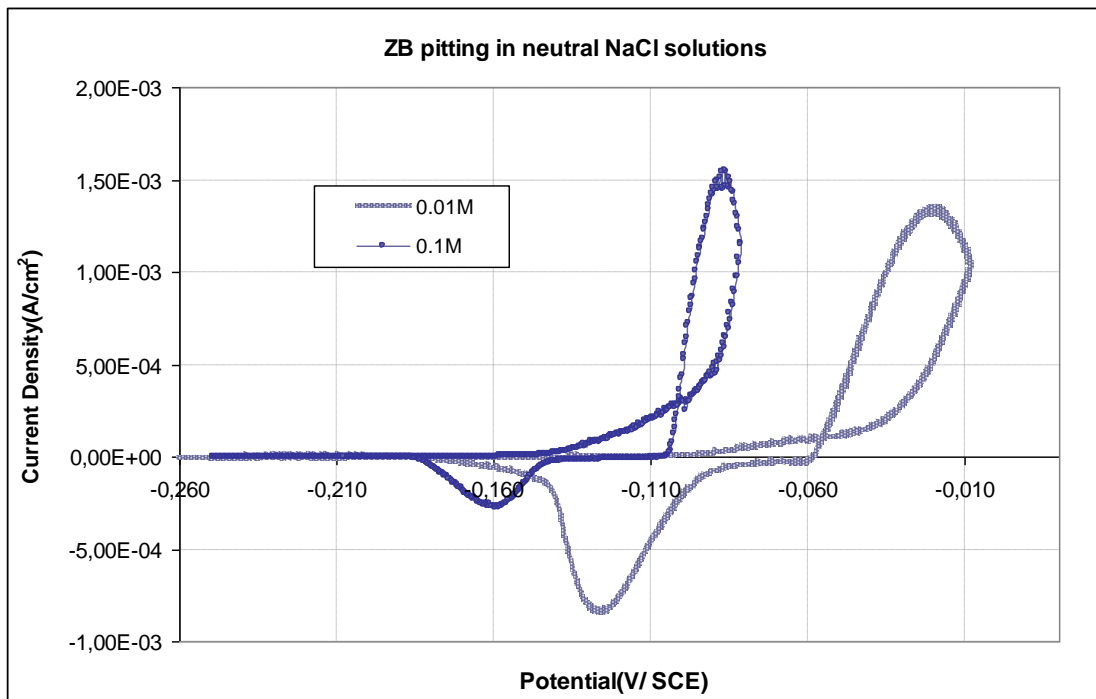
Γράφημα Π.5.18: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών για τον καθαρό χαλκό που καταγράφηκαν σε ουδέτερα διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01 mol/L και 0.1 mol/L.



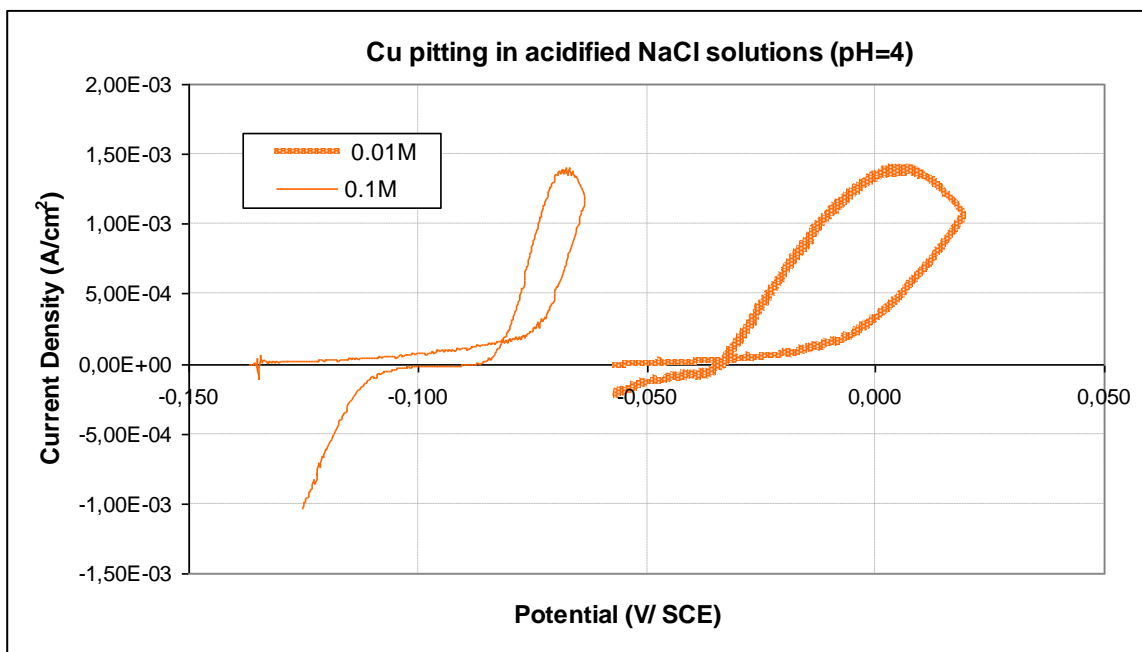
Γράφημα Π.5.19: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών για τον μπρούντζο TB που καταγράφηκαν σε ουδέτερα διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01 mol/L και 0.1 mol/L.



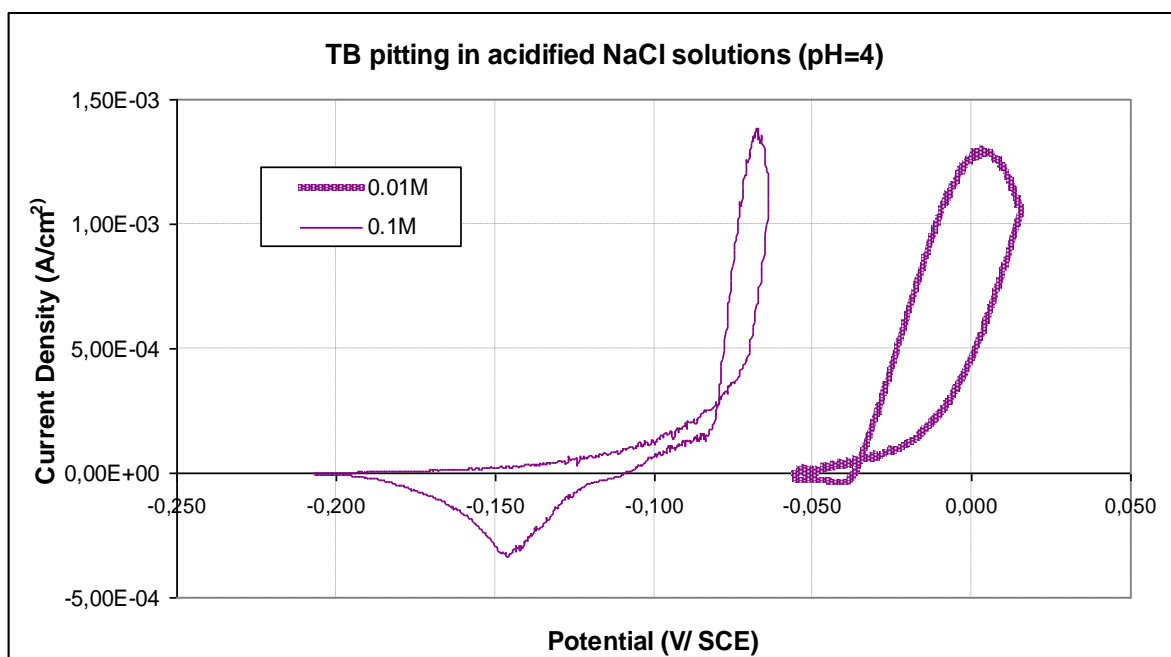
Γράφημα Π.5.20: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών για τον ορείχαλκο ZB που καταγράφηκαν σε ουδέτερα διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01 mol/L και 0.1 mol/L.



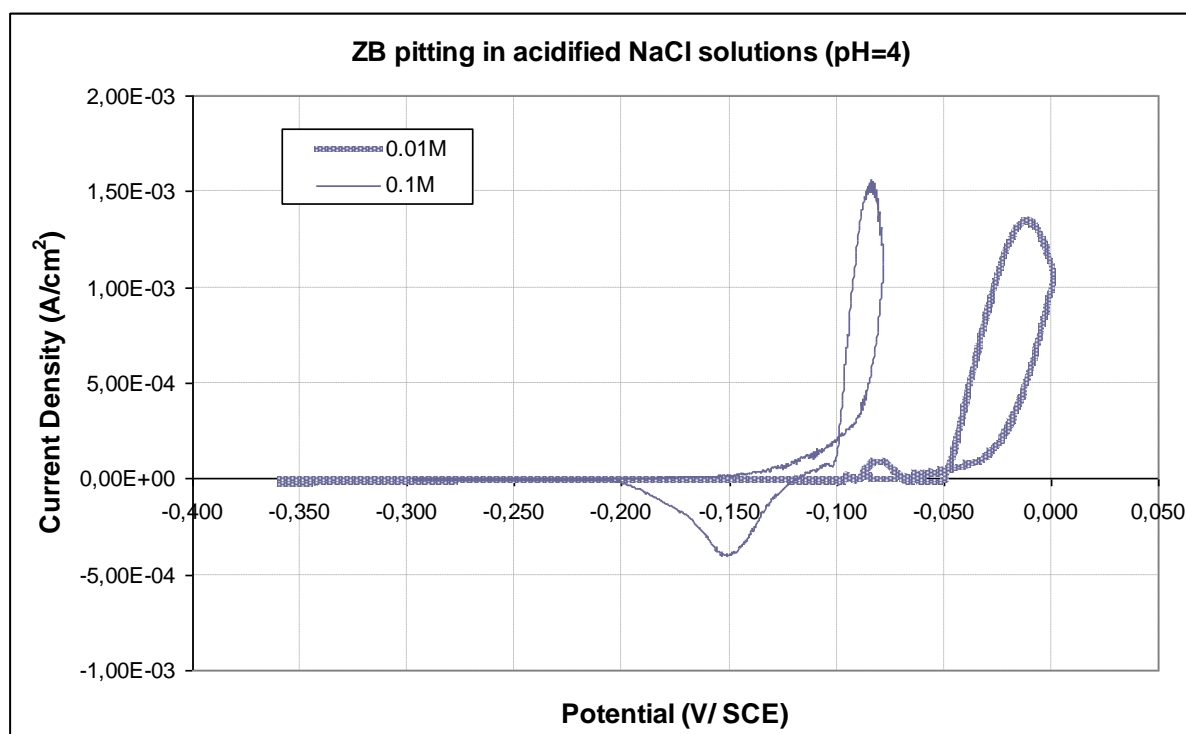
Γράφημα Π.5.21: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών για τον μπρούντζο LB που καταγράφηκαν σε ουδέτερα διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01 mol/L και 0.1 mol/L.



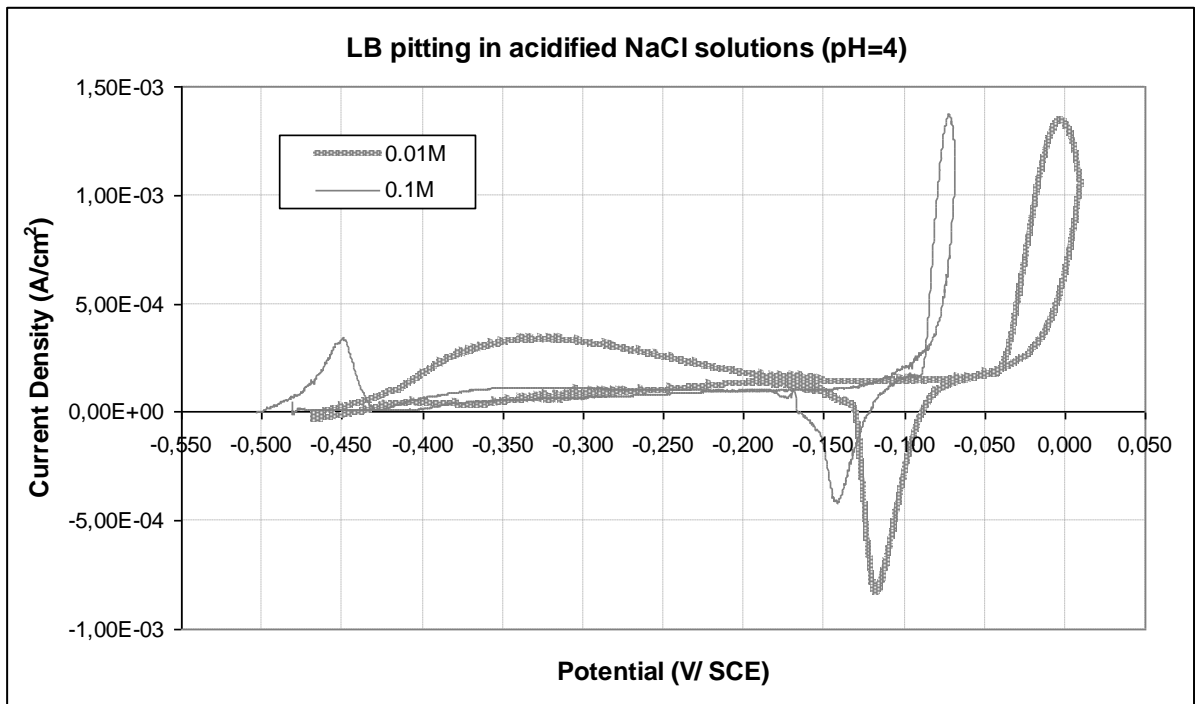
Γράφημα Π.5.22: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών για τον καθαρό χαλκό που καταγράφηκαν σε οξινισμένα διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01 mol/L και 0.1 mol/L (pH=4).



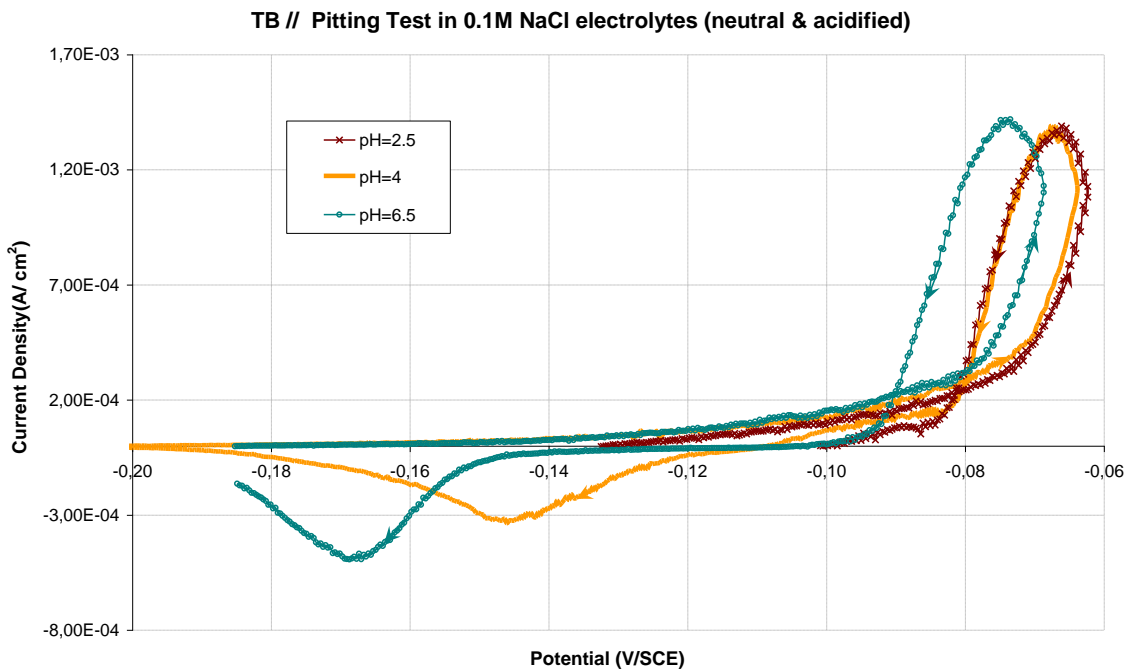
Γράφημα Π.5.23: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών για τον μπρούντζο TB που καταγράφηκαν σε οξιμισμένα διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01 mol/L και 0.1 mol/L (pH=4).



Γράφημα Π.5.24: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών για τον ορείχαλκο ZB που καταγράφηκαν σε οξιμισμένα διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01 mol/L και 0.1 mol/L (pH=4).



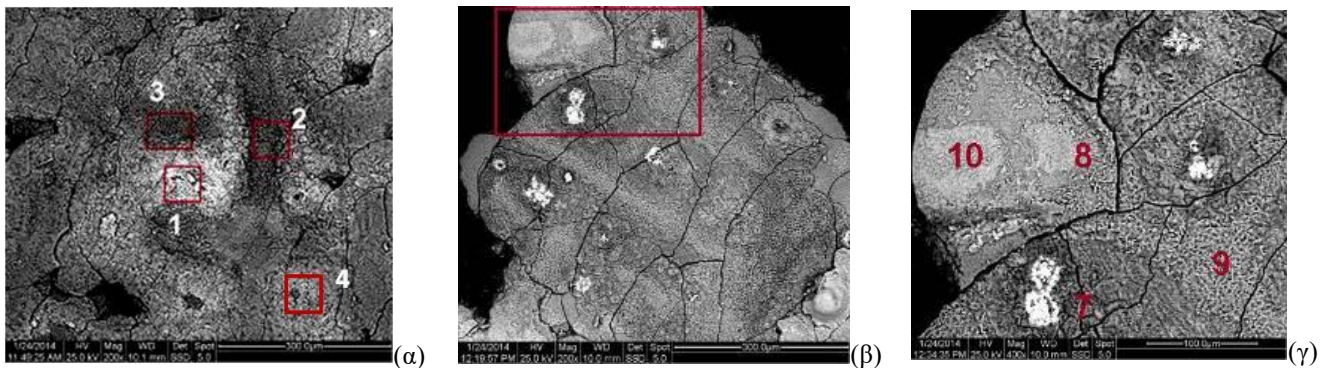
Γράφημα Π.5.25: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών για τον μπρούντζο LB που καταγράφηκαν σε οξινισμένα διαλύματα NaCl, συγκεντρώσεων 0.01 mol/L και 0.1 mol/L (pH=4).



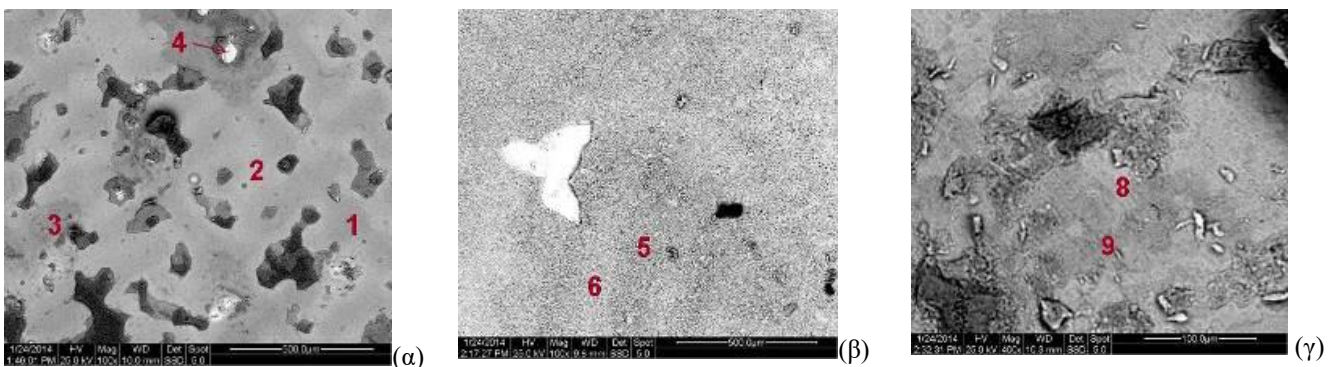
Γράφημα Π.5.26: Σύγκριση δοκιμών βελονισμών για τον μπρούντζο TB που καταγράφηκαν σε ουδέτερο και οξινισμένο (pH: 2.5 και 4) διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.1 mol/L.

Πειραματική Ενότητα Γ

(ii) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης (διεπιφανειών πάτινας και διαστρωμάτωσης) και μελέτη της επίδρασης του μικρο-διαφορισμού στα προϊόντα ανοδικής διάλυσης



Εικόνα Π.5.2 : Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από SEM της εσωτερικής επιφάνειας της αποκολλημένης κρούστας από ηλεκτρόδιο εργασίας TB μετά από μετά από ανοδική πόλωση σε δ/μα 0.1 mol/L NaCl (30 min OCP πριν τη μέτρηση, 0.25 mV/s) σε μεγέθυνση: (α) x300, (β) x200 και (γ) x400 όπου επισημαίνονται ενδεικτικά ορισμένες περιοχές στοιχειακών αναλύσεων (σημεία 1-4 και 7-10). Επισημαίνεται με πλαίσιο στη φωτογραφία (β) η περιοχή που παρουσιάζεται μεγεθυμένη στην φωτογραφία (γ). Οι αναλύσεις EDS που αντιστοιχούν στα σημεία 1-4, 8 και 9 παρατίθενται στον Πίνακα Π.5/Θ.



Εικόνα Π.5.3 : Απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από SEM του μεταλλικού υποστρώματος με υπολείμματα προϊόντων κάτω από την αποκολλημένη κρούστα του ηλεκτροδίου εργασίας TB μετά από μετά από ανοδική πόλωση σε δ/μα 0.1 mol/L NaCl (30 min OCP πριν τη μέτρηση, 0.25 mV/s) σε μεγέθυνση: (α) x100, (β) x100 και (γ) x400 όπου επισημαίνονται ενδεικτικά ορισμένες περιοχές στοιχειακών αναλύσεων (σημεία 1-9). Οι αναλύσεις EDS που αντιστοιχούν στα σημεία 1, 2, 5 & 6 παρατίθενται στον Πίνακα Π.5/Θ.



Εικόνα Π.5.4 : Απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x1000) από SEM από την εσωτερική επιφάνεια της αποκολλημένης κρούστας από ηλεκτρόδιο εργασίας ZB μετά από μετά από ανοδική πόλωση σε δ/μα 0.1 mol/L NaCl (30 min OCP πριν τη μέτρηση, .25 mV/s). Οι μετρήσεις EDS που αντιστοιχούν στα σημεία 1,2 & 3 παρατίθενται στον Πίνακα Π.5/Ι.

Πίνακας Π.5/Η: Στοιχειακές Αναλύσεις EDS (% ατομική συγκέντρωση) από την εσωτερική πλευρά πάτινας αποκολλημένης από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου TB μετά από ανοδική πόλωση σε δ/μα 0.1 mol/L NaCl (30 min OCP πριν τη μέτρηση, 0.25 mV/s). Υπολογισμοί κανονικοποιημένων ποσοστών κραματικών στοιχείων & ατομικών λόγων.

Κράμα TB // % Ατομική Συγκέντρωση – Ποσοτικοποίηση EDS										
Αποκολλημένη Πάτινα (διεπιφάνεια με το μέταλλο)										
Στοιχείο	<i>Δίκτυο Δενδριτών</i>									
	Περιοχή 2		Περιοχή 3		Σημείο 8		Σημείο 9		M.O.	
O K	19.7		35.0		26.38		15.1		24.1	
ClK	31.7		16.9		41.17		38.4		32.0	
SnL	6.6	13.6	6.6	13.7	2.9	9.0	6.6	14.1	5.7	13.7
CuK	41.1	84.6	41.2	85.7	16.7	51.6	38.8	83.4	34.5	85.2
PbL	0.8	1.7	0.3	0.6	12.8	39.4	1.1	2.4	3.8	1.2
Μέταλλα	48.6	100.0	48.1	100.0	32.5	100.0	46.5	100.0	43.9	100.0
Σύνολο	100		100		100		100		100	
Sn/Cu	0.161		0.160		0.174		0.169		0.166	
Pb/Cu	0.020		0.007		0.764		0.029		0.205	
Pb/Sn	0.125		0.046		4.380		0.172		1.181	
Cl/Cu									0.928	
Αποκολλημένη Πάτινα										
Στοιχείο	<i>Διαδενδριτικές Περιοχές</i>					Ονομαστική Σύσταση Κράματος				
	Περιοχή 1		Περιοχή 4		M.O.					
O K	31.6		34.9		33.2					
ClK	25.9		23.9		24.9					
SnL	12.5	29.3	13.7	33.2	13.1	31.3		4.1		
CuK	28.1	66.2	25.8	62.5	27.0	64.4		95.8		
PbL	1.9	4.4	1.8	4.3	1.8	4.4		0.1		
Μέταλλα	42.5	100.0	41.2	100.0	41.8	100.0		100		
Σύνολο	100		100		100					
Sn/Cu	0.443		0.531		0.487			0.043		
Pb/Cu	0.067		0.069		0.068			0.001		
Pb/Sn	0.152		0.129		0.141			0.024		
Cl/Cu					0.922					
Μεταλλικό Υπόστρωμα κάτω από αποκολλημένη πάτινα										
Στοιχείο	<i>Καθαρό Μέταλλο</i>				<i>Μέταλλο με υπολείμματα λεπτής πούδρας (*)</i>				<i>Άθικτη Κρούστα</i>	
	<i>Δενδρίτης</i>		<i>Διαδενδριτική Περιοχή</i>		<i>Δενδρίτης</i>		<i>Διαδενδριτική Περιοχή</i>			
	Σημείο 1		Σημείο 2		Σημείο 5		Σημείο 6			
O K	7.3		5.3		20.4		25.5		19.5	
ClK	1.9		2.3		37.0		28.4		36.6	
SnL	2.9	3.2	5.2	5.7	0.4	1.0	1.5	3.2	0.5	1.1
CuK	88.0	96.8	87.1	94.3	42.2	99.0	44.7	96.8	43.5	98.9
PbL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Μέταλλα	90.8	100.0	92.4	100.0	42.7	100.0	46.1	100.0	44.0	100.0
Σύνολο	100		100		100		100		100	
Sn/Cu	0.033		0.060		0.010		0.033		0.012	
Pb/Cu	-		-		-		-		-	
Pb/Sn	-		-		-		-		-	
Cl/Cu	0.022		0.026		0.877		0.635		0.841	

(*) Ενδέχεται οι συγκεκριμένες αναλύσεις να επηρεάζονται από το μεταλλικό υπόστρωμα και συνεπώς δεν είναι αντιπροσωπευτικές της σύστασης των προϊόντων διάβρωσης

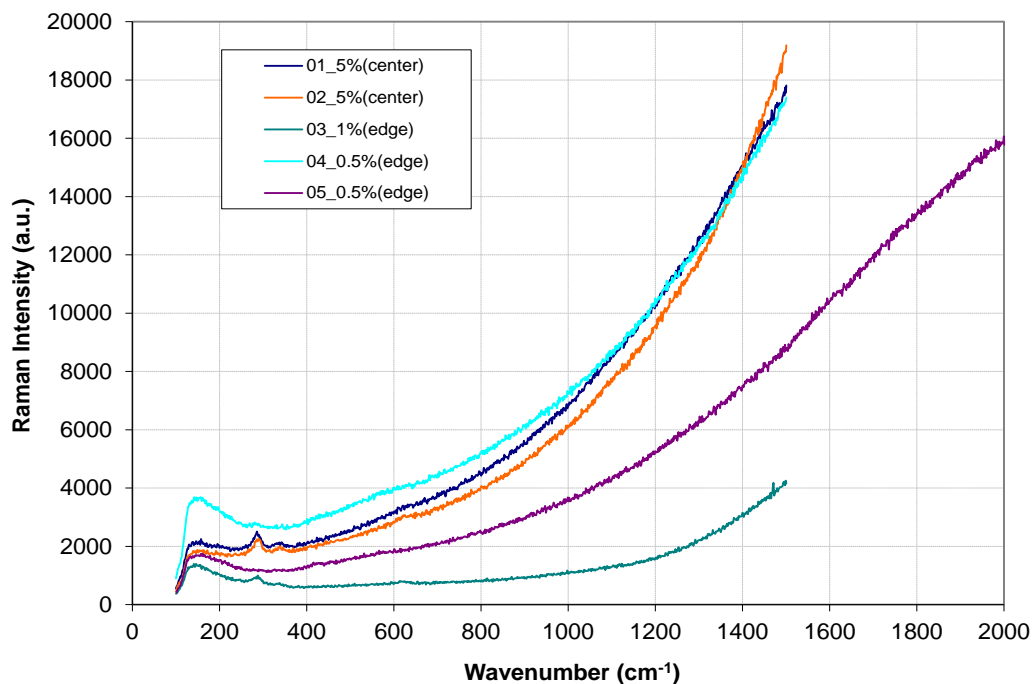
Πίνακας Π.5/Θ: Στοιχειακές Αναλύσεις EDS (% ατομική συγκέντρωση) από την εσωτερική πλευρά πάτινας αποκολλημένης από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ZB μετά από ανοδική πόλωση σε δ/μα 0.1 mol/L NaCl (30 min OCP πριν τη μέτρηση, 0.25 mV/s). Υπολογισμοί κανονικοποιημένων ποσοστών κραματικών στοιχείων & ατομικών λόγων.

Κράμα ZB // % Ατομική Συγκέντρωση – Ποσοτικοποίηση EDS						
Αποκολλημένη Πάτινα (διεπιφάνεια με το μέταλλο)						
Στοιχείο	Σημειακές Αναλύσεις					
	Σημείο 1		Σημείο 2		Σημείο 3 (φάση Pb)	
C K	12.0		6.4		7.3	
O K	11.6		23.5		12.3	
ClK	38.4		33.0		36.5	
SnL	2.8	7.2	4.3	11.5	1.4	3.2
CuK	35.6	91.2	32.8	88.5	24.0	54.7
ZnK	-	-	-	-	-	-
PbL	0.6	1.5	-	-	18.5	42.2
Μέταλλα	39.0	100.0	37.1	100.0	43.9	100.0
Σύνολο	100.0		100.0		100.0	
Sn/Cu	0.079		0.130		0.058	
Pb/Cu	0.017		-		0.771	
Zn/Cu	-		-		-	
Cl /Cu	1.079		1.001			
O/Sn	4.143		5.465			
Αποκολλημένη Πάτινα						
Στοιχείο	Αναλύσεις fullframe					
	(x100)		(x200)		M.O.	
C K	0.0		5.2		2.6	
O K	23.4		21.2		22.3	
ClK	35.7		35.2		35.5	
SnL	3.0	7.4	2.7	7.1	2.9	7.3
CuK	37.9	92.6	35.6	92.9	36.8	92.7
ZnK	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PbL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Μέταλλα	40.9	100.0	38.4	100	39.6	100.0
Σύνολο	100		100		100	
Sn/Cu	0.080		0.077		0.078	
Pb/Cu	-		-		-	
Zn/Cu	-		-		-	
Cl /Cu					0.965	
O/Sn					7.690	
Μεταλλικό Υπόστρωμα κάτω από αποκολλημένη πάτινα						
Στοιχείο	Διαδενδρική Περιοχή					
	Σημείο 1		Σημείο 3		M.O.	
C K	13.0		13.6		13.3	
O K	8.0		8.3		8.1	
ClK	0.6		0.9		0.8	
SnL	1.0	1.2	2.3	3.0	1.6	2.1
CuK	66.3	84.6	63.9	82.8	65.1	83.7
ZnK	11.0	14.0	10.8	14.0	10.9	14.0
PbL	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2
Μέταλλα	78.4	100.0	77.2	100	77.8	100.0
Σύνολο	100		100		100	
Sn/Cu	0.014		0.036		0.025	
Pb/Cu	0.002		0.003		0.002	
Zn/Cu	0.166		0.169		0.167	
Cl /Cu					0.012	

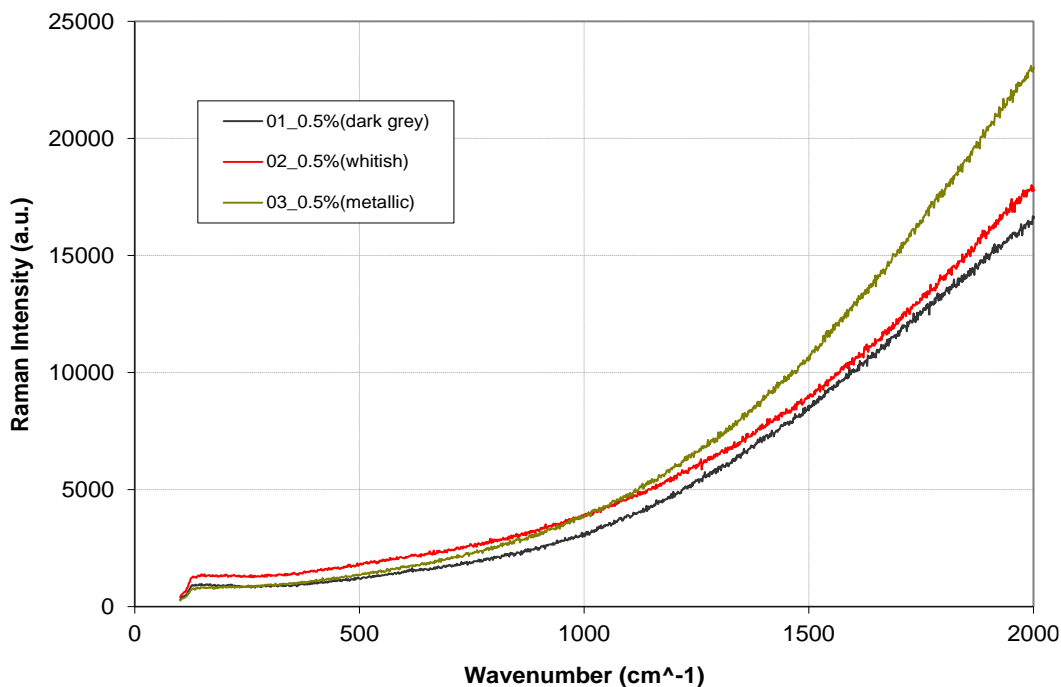
Μεταλλικό Υπόστρωμα κάτω από αποκολλημένη πάτινα					Ονομαστική Σύσταση Κράματος
Στοιχείο	<i>Δενδρίτης</i>		<i>Βελονισμός</i>		
	Σημείο 2		Σημείο 4		
C K	11.0		4.7		
O K	6.3		14.1		
ClK	0.7		17.4		
SnL	2.2	2.6	2.6	4.1	1.8
CuK	70.6	86.2	45.2	70.9	84.1
ZnK	9.0	10.9	6.2	9.7	13.9
PbL	0.2	0.2	9.7	15.3	0.2
Μέταλλα	81.9	100.0	63.8	100.0	100
Σύνολο	100		100		
Sn/Cu	0.031		0.058		0.021
Pb/Cu	0.003		0.215		0.002
Zn/Cu	0.127		0.137		0.165
Cl /Cu	0.010		0.385		

Πειραματική Ενότητα Δ

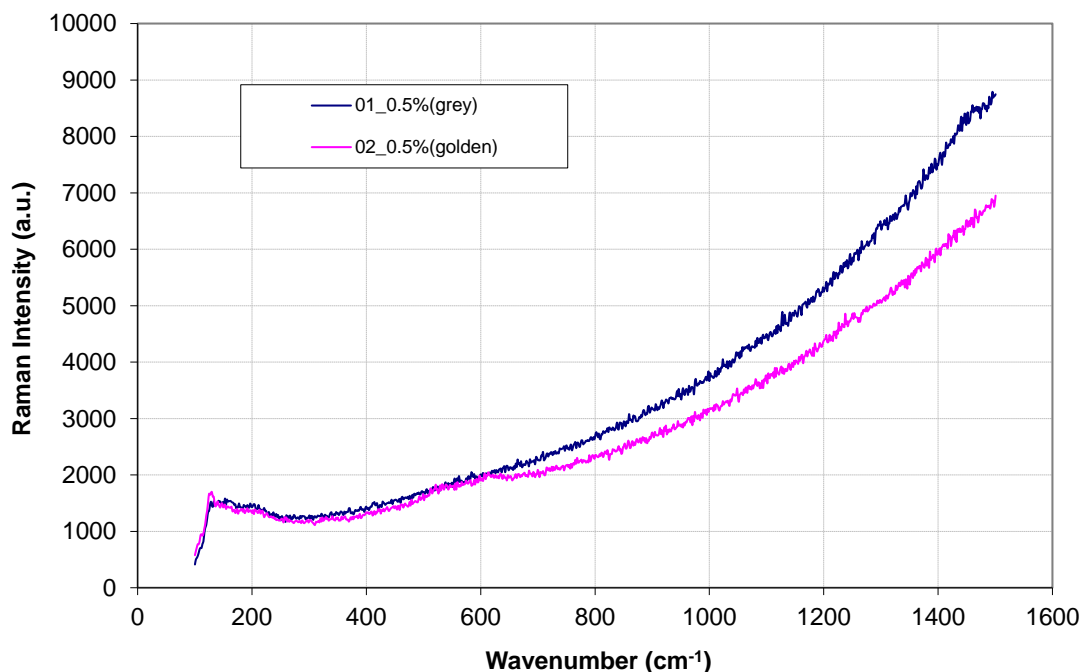
(iii) Χαρακτηρισμός προϊόντων ανοδικής διάλυσης ($OCP \pm 600mV$) κράματος TB σε χλωριούχους ηλεκτρολύτες



Γράφημα Π.5.27: Αναλύσεις με μικροσκοπία Raman των ανοδικών προϊόντων που σχηματίζονται αμέσως μετά τον σχηματισμό της 1^{ης} ανοδικής κορυφής κατά την πόλωση ($OCP+600 mV$) του μπρούντζου TB σε 0.1 mol/L NaCl. Τα διαφορετικά φάσματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

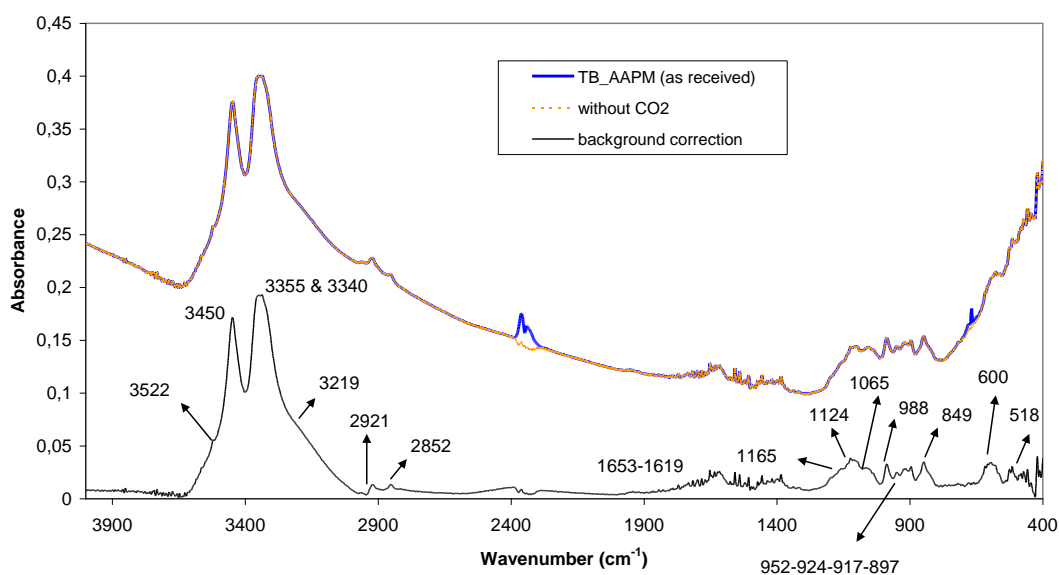


Γράφημα Π.5.28: Αναλύσεις με μικροσκοπία Raman των ανοδικών προϊόντων που σχηματίζονται αμέσως μετά το τέλος της πόλωσης ($OCP+600 mV$) του μπρούντζου TB σε 0.1 mol/L NaCl. Τα διαφορετικά φάσματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Τα διαφορετικά φάσματα αντιστοιχούν σε ενώσεις με διαφορετική απόχρωση ή μορφολογία.



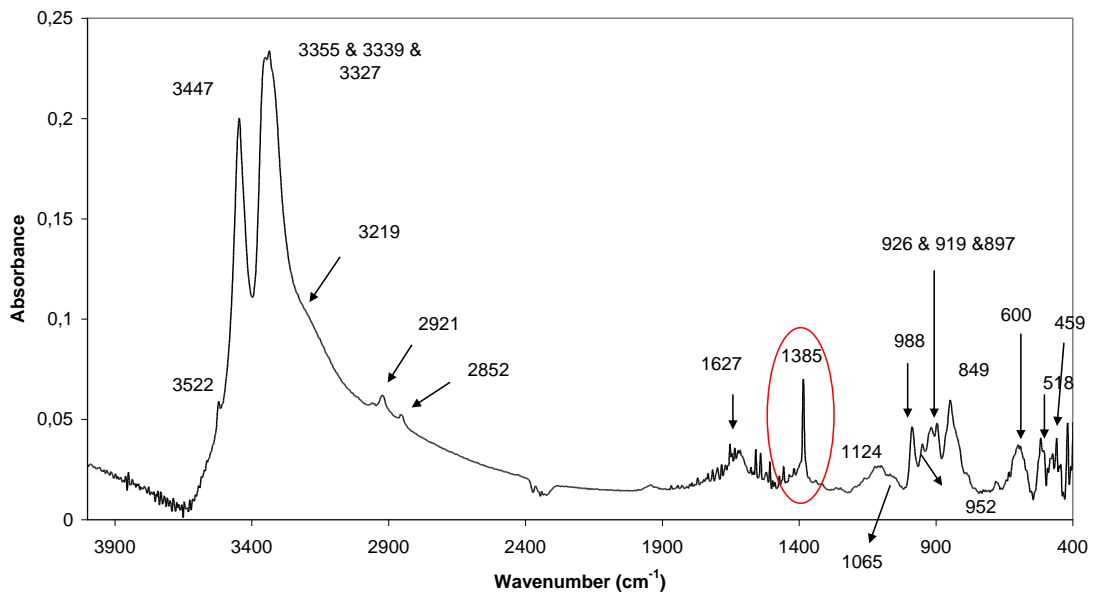
Γράφημα Π.5.29: Αναλύσεις με μικροσκοπία Raman των ανοδικών προϊόντων που σχηματίζονται αμέσως μετά τον σχηματισμό της I^{ns} ανοδικής κορυφής κατά την πόλωση του μπρούντζου TB σε 0.6 mol/L NaCl. Τα διαφορετικά φάσματα αντιστοιχούν σε ενώσεις με διαφορετική απόχρωση ή μορφολογία.

TB_after Anodic Polarization in AAPM



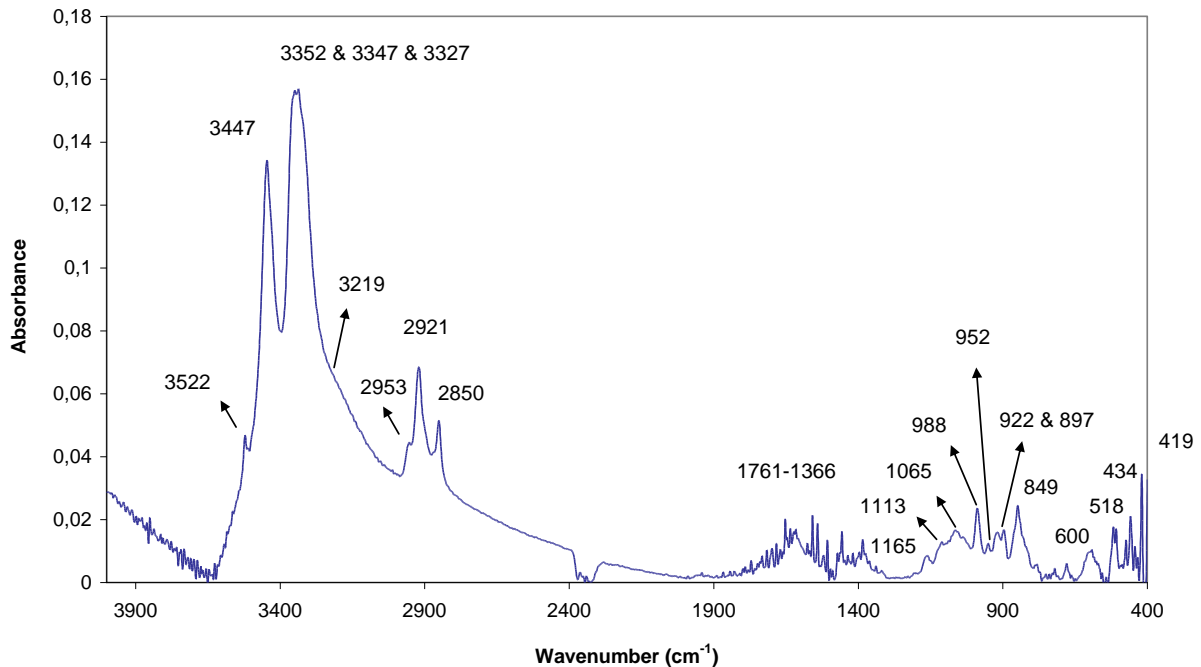
Γράφημα Π.5.30: Φάσμα απορρόφησης FTIR κονιοποιημένου και ομογενοποιημένου δείγματος προϊόντων ανοδικής διάλυσης του μπρούντζου TB που παράχθηκαν στο σύστημα AAPM μετά από ανοδική πόλωση (OCP+ 0.6 V). Μικροποσότητες δείγματος χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή παστίλιας KBr.

TB_after Anodic Polarization in PRSF



Γράφημα Π.5.31: Φάσμα απορρόφησης FTIR κονιοποιημένου και ομογενοποιημένου δείγματος προϊόντων ανοδικής διάλυσης του μπρούντζου TB που παράχθηκαν στο σύστημα PRSF μετά από ανοδική πόλωση (OCP+ 0.6 V). Μικροποσότητες δείγματος χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή παστίλιας KBr.

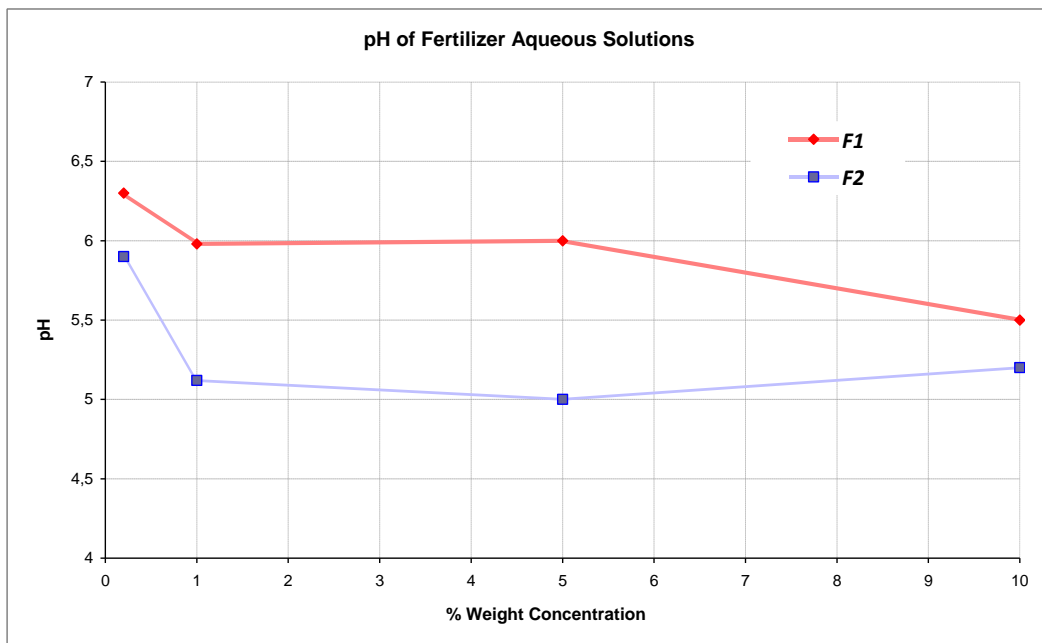
TB_after Anodic Polarization in 0.6 M NaCl



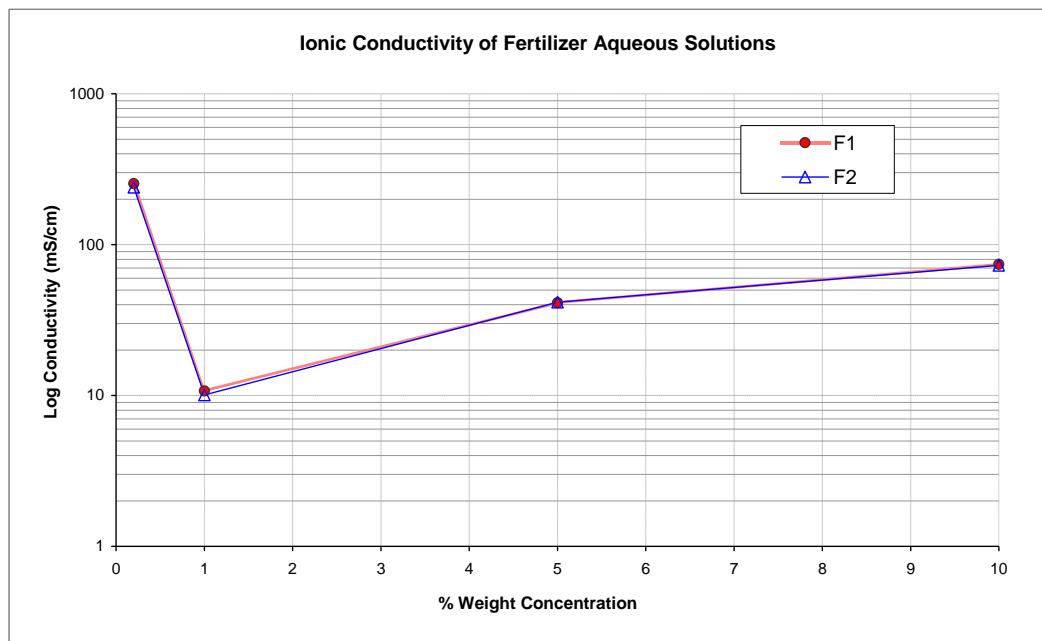
Γράφημα Π.5.32: Φάσμα απορρόφησης FTIR κονιοποιημένου και ομογενοποιημένου δείγματος προϊόντων ανοδικής διάλυσης του μπρούντζου TB που παράχθηκαν στο σύστημα 0.6 mol/L NaCl μετά από ανοδική πόλωση (OCP+ 0.6 V). Μικροποσότητες δείγματος χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή παστίλιας KBr.

Πειραματική Ενότητα Ε

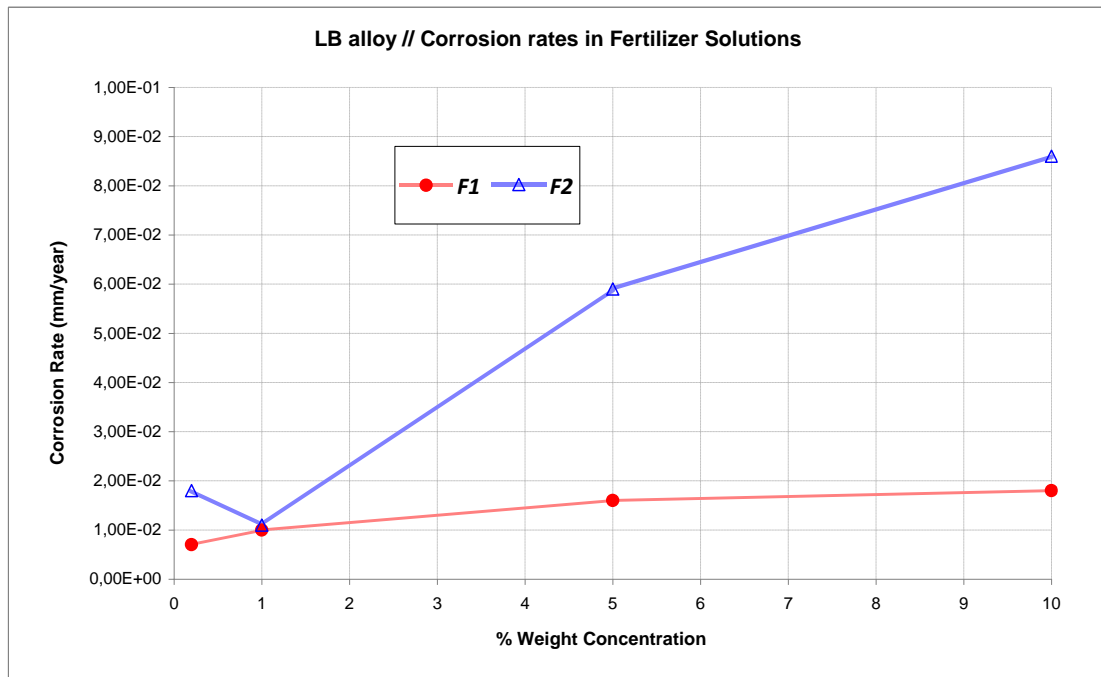
(i) Φυσικοχημικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων λιπασμάτων συναρτήσει της περιεκτικότητας



Γράφημα Π.5.33: Το pH των υδατικών διαλυμάτων λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημικές ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις συναρτήσει της %κ.β. συγκέντρωσης των ανόργανων λιπασμάτων F1 και F2.

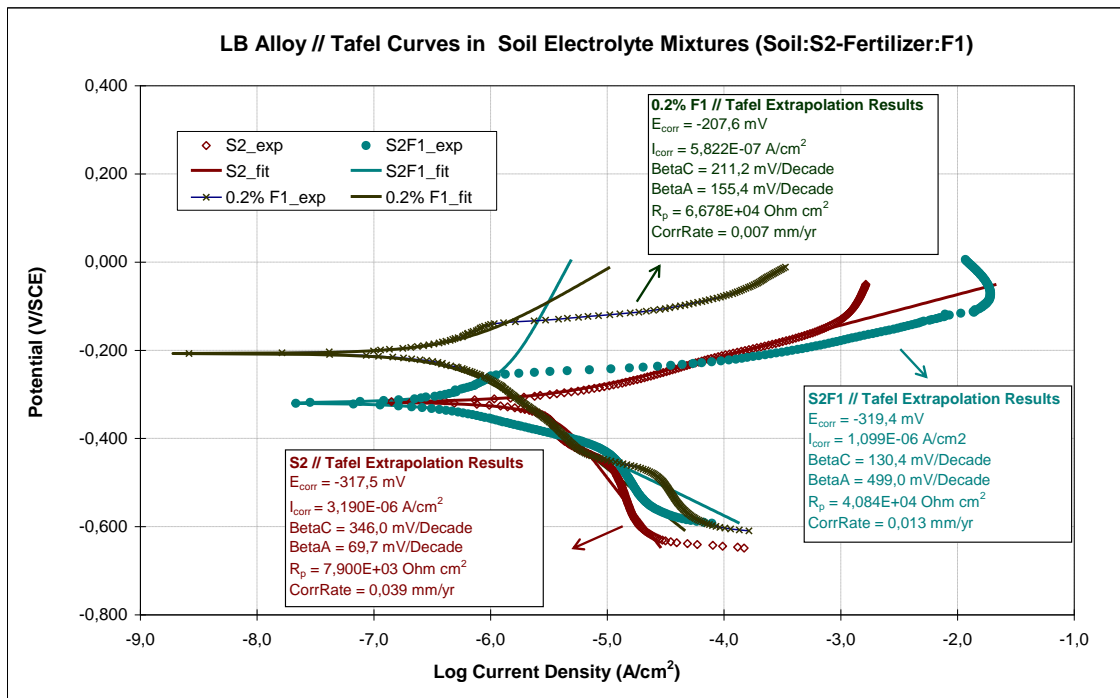


Γράφημα Π.5.34: Η αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημικές ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις συναρτήσει της %κ.β. συγκέντρωσης των ανόργανων λιπασμάτων F1 και F2.

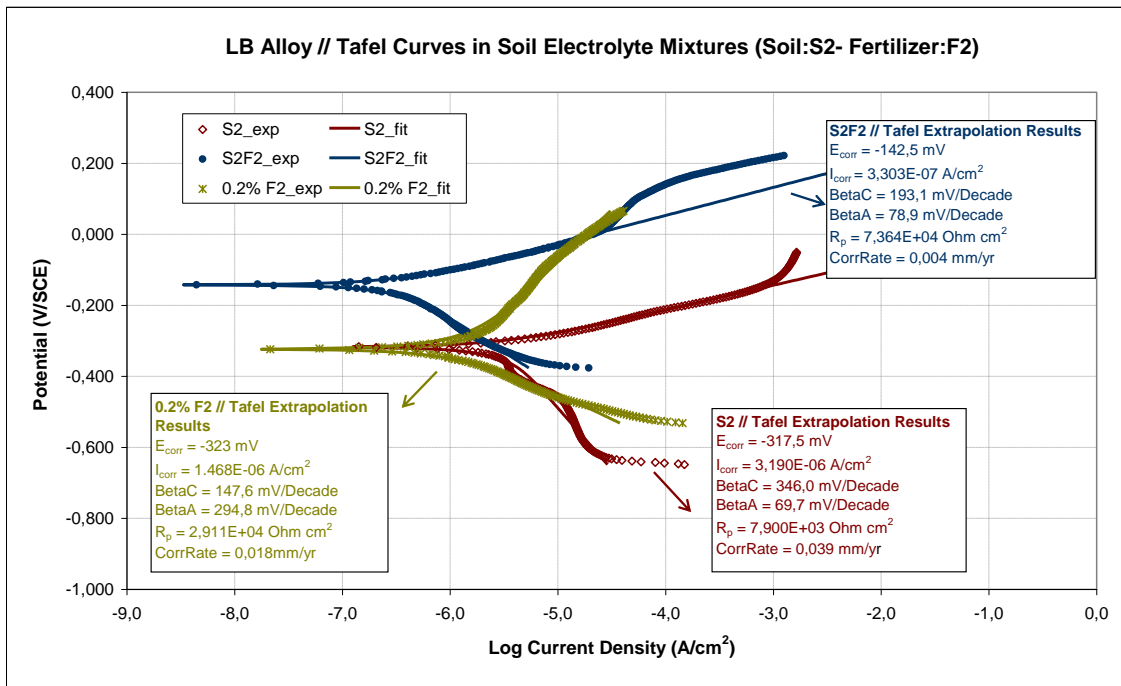


Γράφημα Π.5.35: Ο ρυθμός διάβρωσης του μολυβδούχου μπρούντζου LB (υπολογισμένος από πειραματικές δοκιμές Tafel) στα υδατικά διαλύματα λιπασμάτων συναρτῆσει της %κ.β. συγκέντρωσης των ανόργανων λιπασμάτων F1 και F2.

(ii) Δοκιμές Tafel σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα λιπασμάτων και διηθημάτων λιπασμένου χώματος



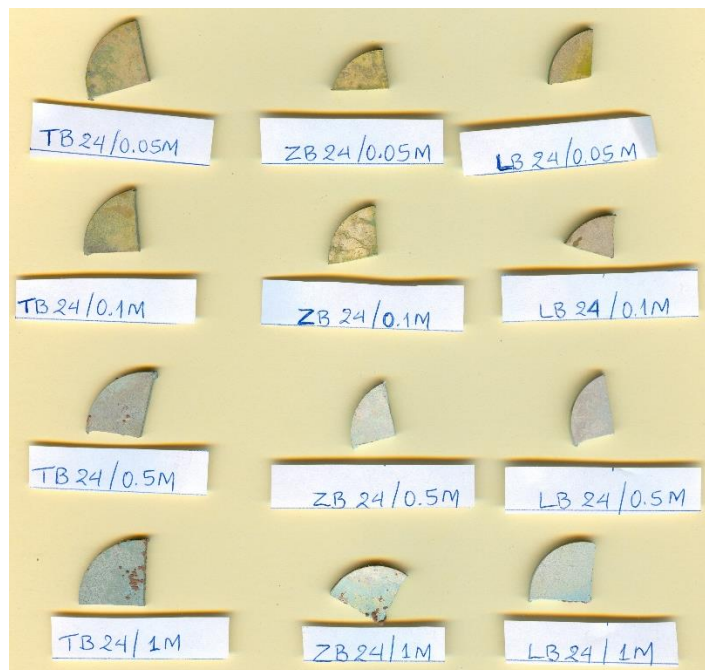
Γράφημα Π.5.36: Πειραματικές καμπύλες Tafel του κράματος LB σε ηλεκτρολύτη μη λιπασμένου χώματος S2, ηλεκτρολύτη μίγματος S2F1 και υδατικού διαλύματος 0.2% F1. Παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα γραμμικής προεκβολής και προσαρμοσμένα μοντέλα.



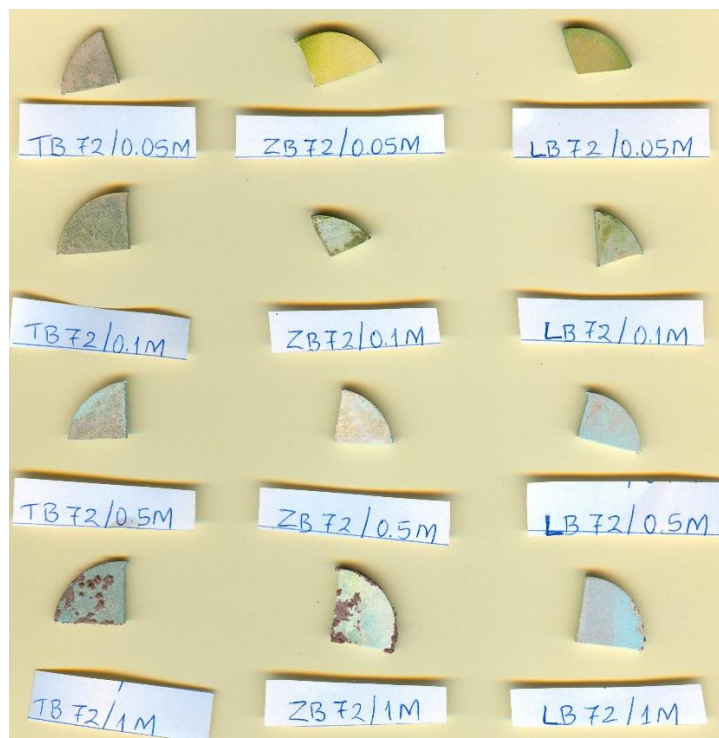
Γράφημα Π.5.37: Πειραματικές καμπύλες Tafel του κράματος LB σε ηλεκτρολύτη μη λιπασμένου χώματος S2, ηλεκτρολύτη μίγματος S2F2 και υδατικού διαλύματος 0.2% F2. Παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα γραμμικής προεκβολής και προσαρμοσμένα μοντέλα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6

Προκαταρκτικές δοκιμές χημικής προσβολής σε υδατικά διαλύματα CuCl_2

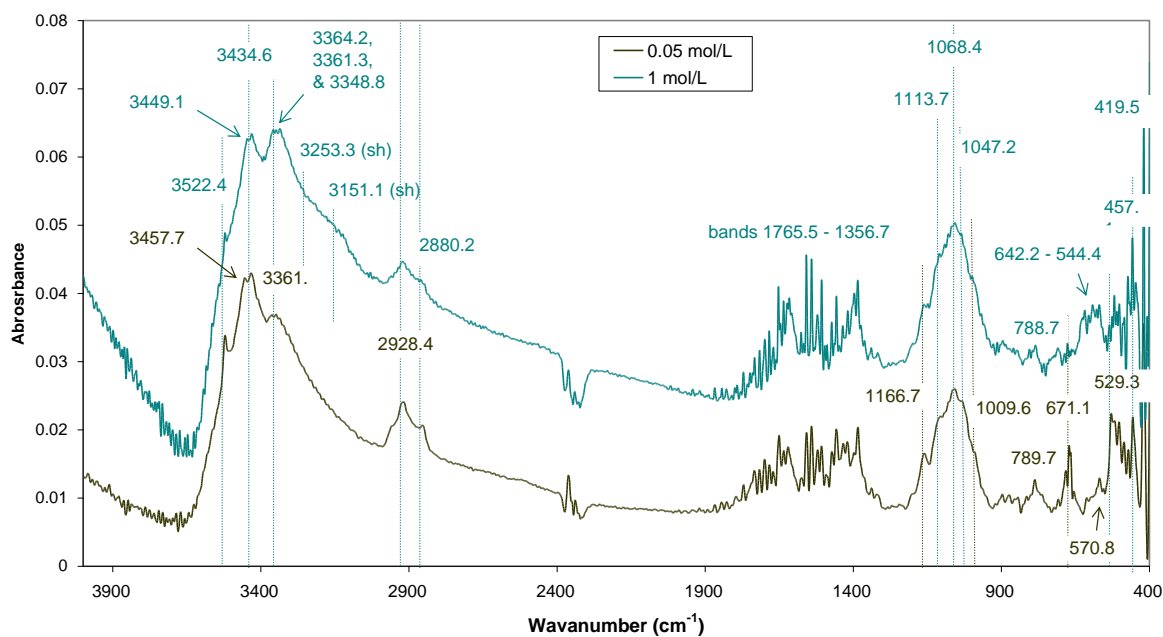


Εικόνα Π.6.1: Οι χημικά προσβεβλημένες επιφάνειες δοκιμών των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς μετά από εμβάπτιση 24 ωρών σε διαλύματα 0.05, 0.1, 0.5 και 1 mol/L CuCl_2 .



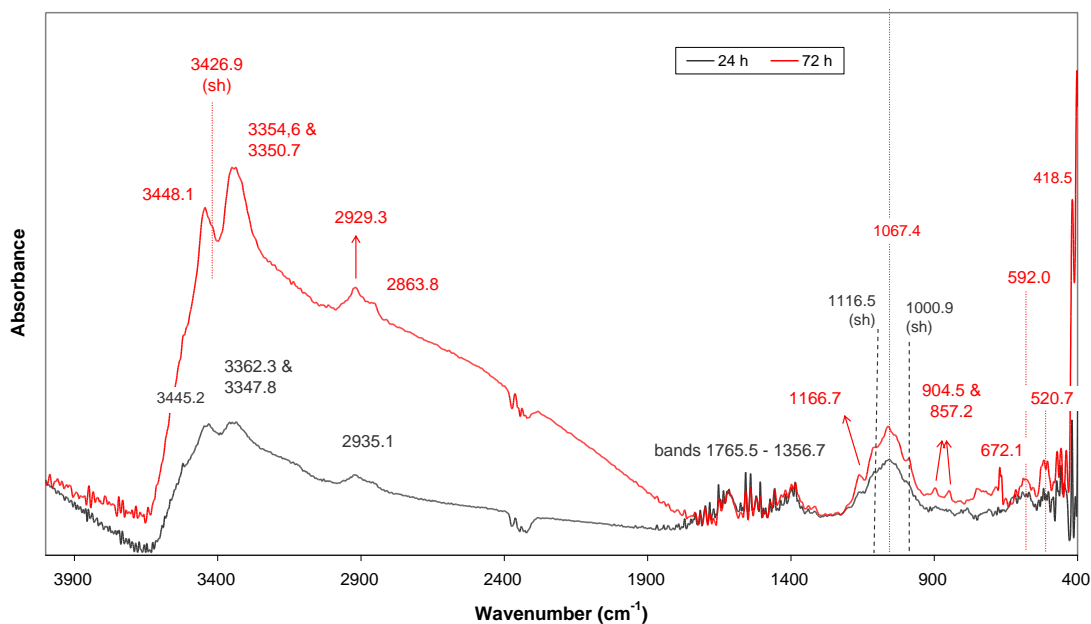
Εικόνα Π.6.2: Οι χημικά προσβεβλημένες επιφάνειες δοκιμών των τριών αρχαιομεταλλουργικών κραμάτων αναφοράς μετά από εμβάπτιση 72 ωρών σε διαλύματα 0.05, 0.1, 0.5 και 1 mol/L CuCl_2 .

TB // 24h immersion in CuCl₂ solutions

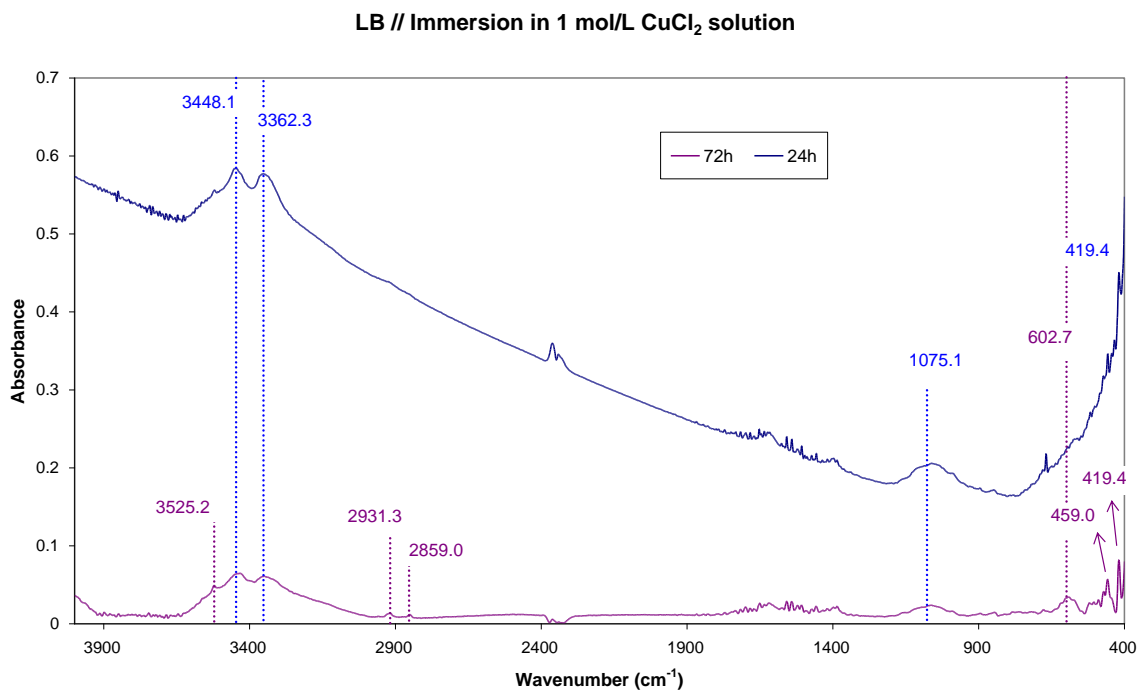


Γράφημα Π.6.1: Φάσματα FTIR δειγμάτων προϊόντων διάβρωσης του κράματος TB μετά από χημική προσβολή σε δ/ματα CuCl₂ για 24 ώρες (0.05 και 1 mol/L)

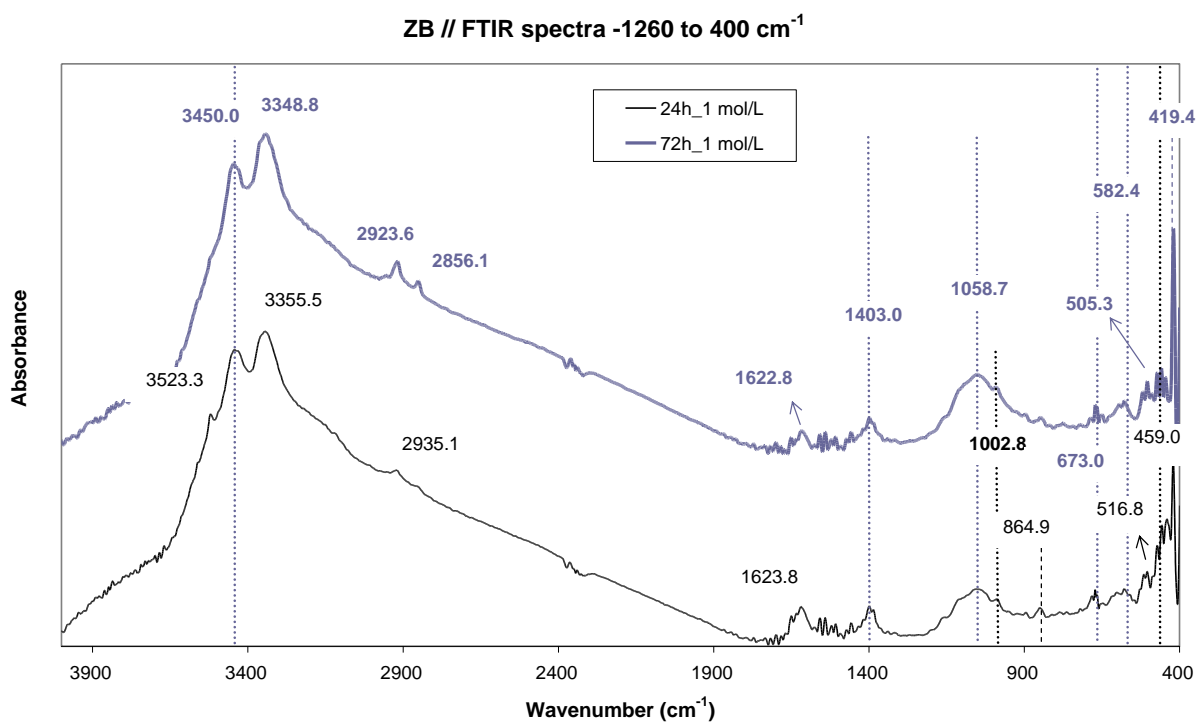
TB // Immersion in 1 mol/L CuCl₂



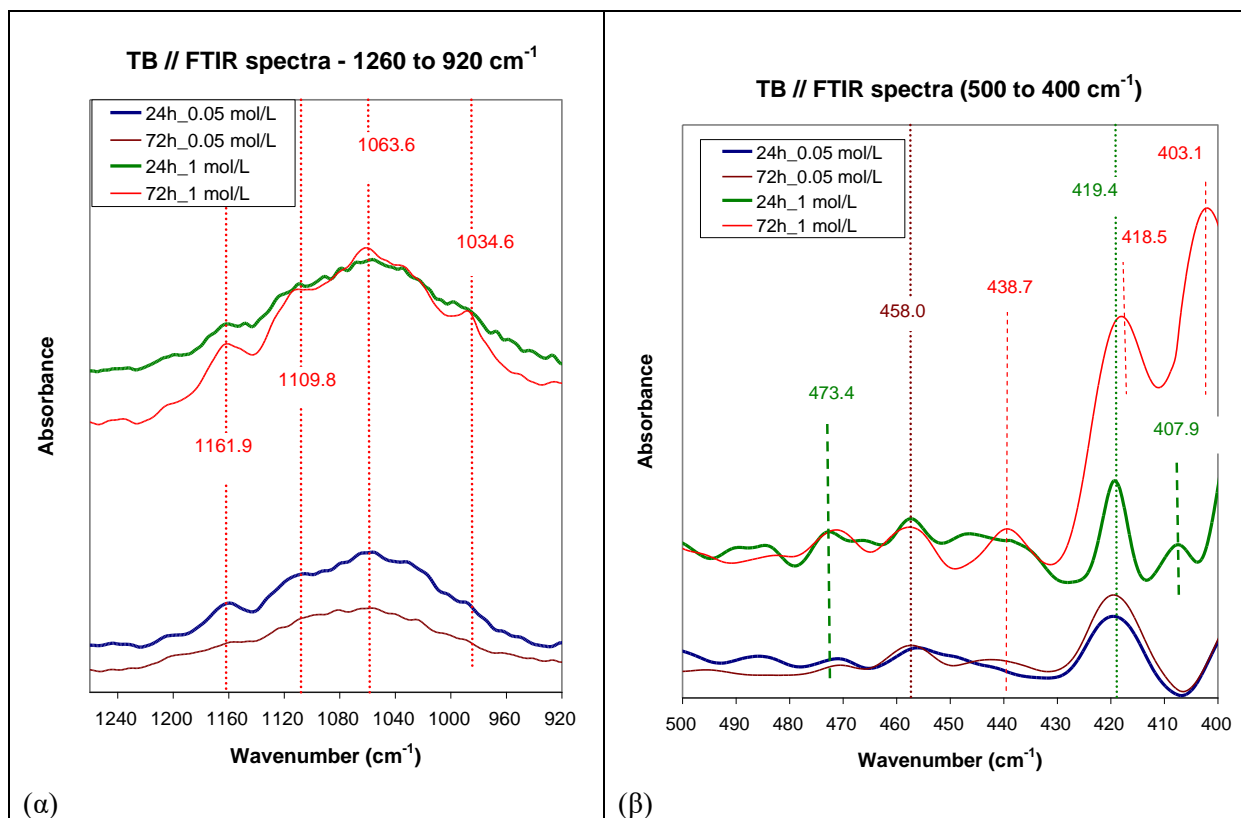
Γράφημα Π.6.2: Φάσματα FTIR δειγμάτων προϊόντων διάβρωσης του κράματος TB μετά από χημική προσβολή σε δ/ματα CuCl₂ 1 mol/L (24 και 72 ώρες).



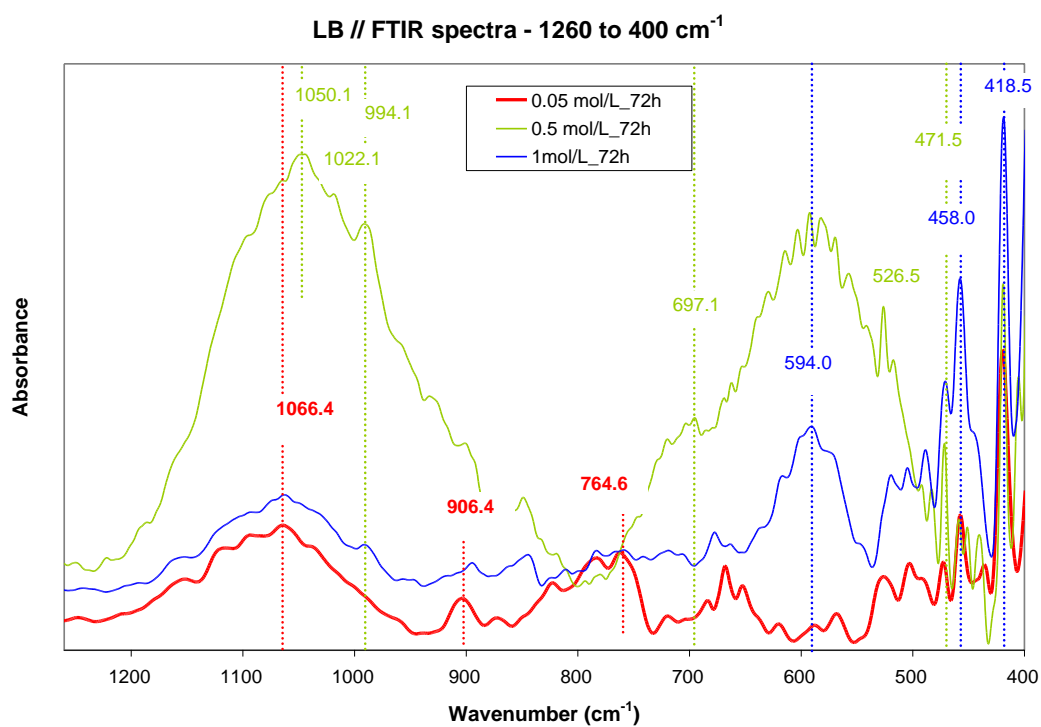
Γράφημα Π.6.3: Φάσματα FTIR δειγμάτων προϊόντων διάβρωσης του κράματος LB μετά από χημική προσβολή σε δ/ματα CuCl₂ 1 mol/L (24 και 72 ώρες).



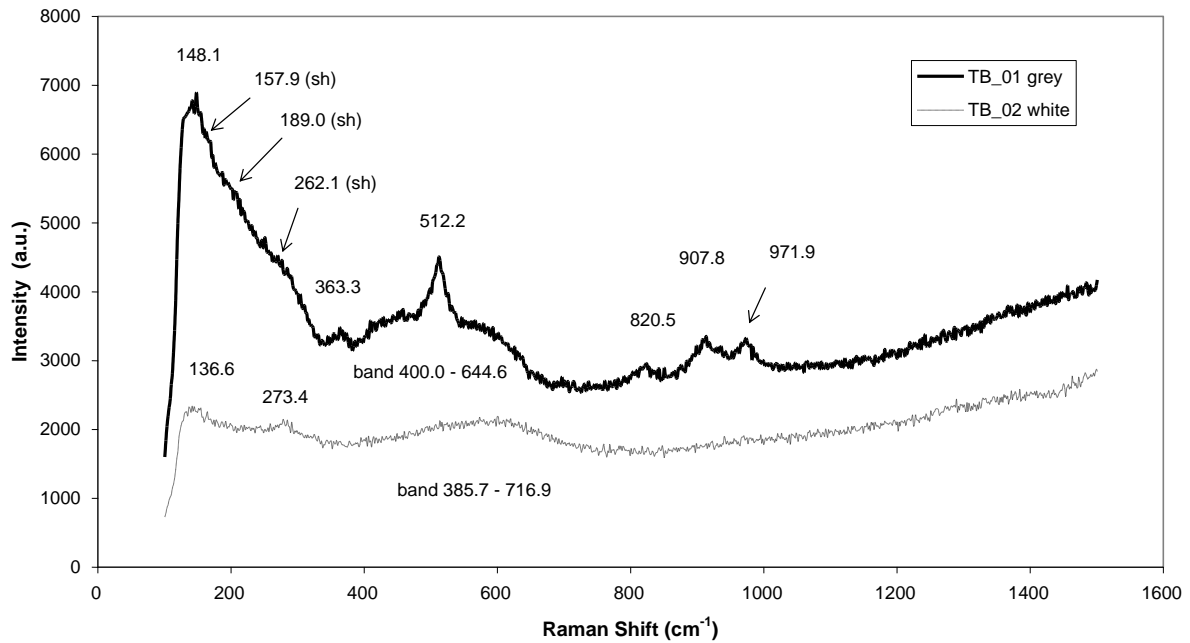
Γράφημα Π.6.4: Φάσματα FTIR δειγμάτων ομογενοποιημένων προϊόντων διάβρωσης του κράματος ZB μετά από χημική προσβολή σε δ/ματα CuCl₂ 1 mol/L (24 και 72 ώρες).



Γράφημα Π.6.5: Περιοχές φασμάτων FTIR από δείγματα ομογενοποιημένων προϊόντων διάβρωσης του κράματος TB μετά από χημική προσβολή σε δ/ματα CuCl_2 για 24 και 72 ώρες (συγκεντρώσεις 0.05 και 1 mol/L).

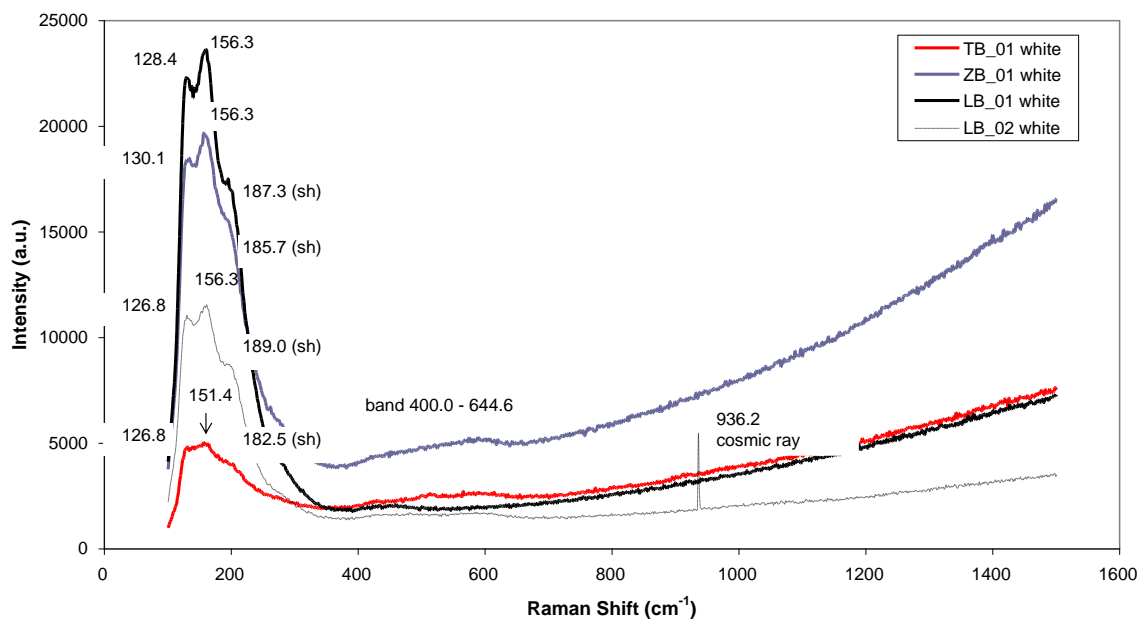


Γράφημα Π.6.6: Περιοχή φασμάτων FTIR από δείγματα ομογενοποιημένων προϊόντων διάβρωσης του κράματος LB μετά από χημική προσβολή σε δ/ματα CuCl_2 για 72 ώρες (συγκεντρώσεις 0.05, 0.5 και 1 mol/L).



Γράφημα Π.6.7: Φάσματα Raman από περιοχές της επιφάνειας της τεχνητής πάτινας κράματος TB που παράχθηκε μετά από εμβάπτιση 72 ωρών σε δ/μα CuCl₂ συγκέντρωσης 0.1 mol/L.

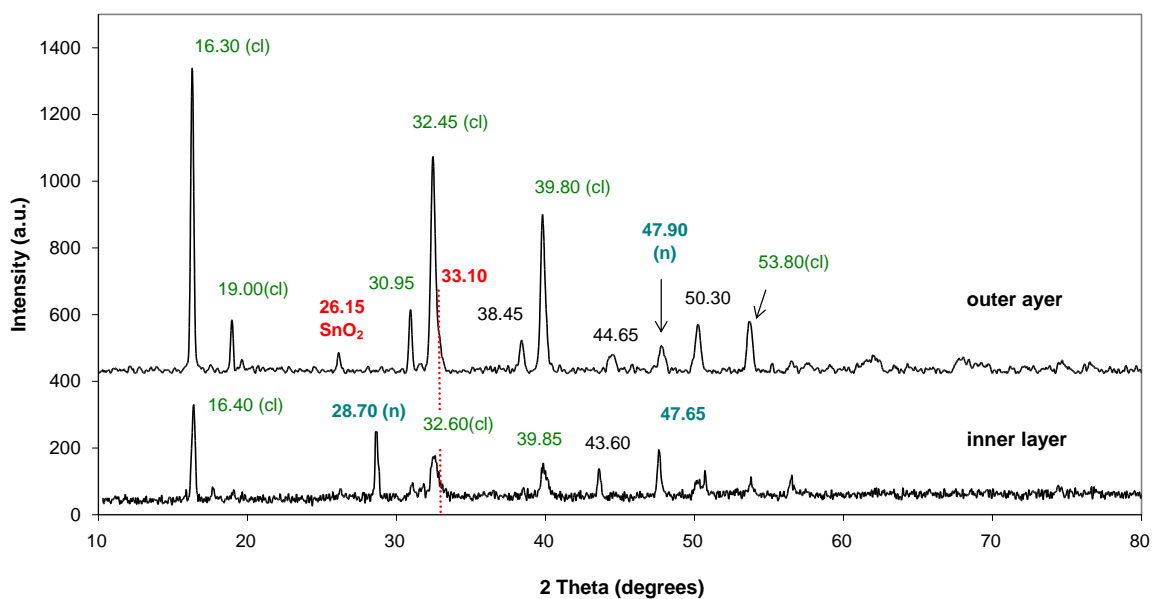
All alloys // 1 mol/L CuCl₂ (72h immersion)



Γράφημα Π.6.8 : Φάσματα Raman από λευκές ενώσεις στις επιφάνειες των τριών κραμάτων αναφοράς που παράχθηκαν μετά από χημική προσβολή 72 ωρών σε δ/μα CuCl₂ συγκέντρωσης 1 mol/L.

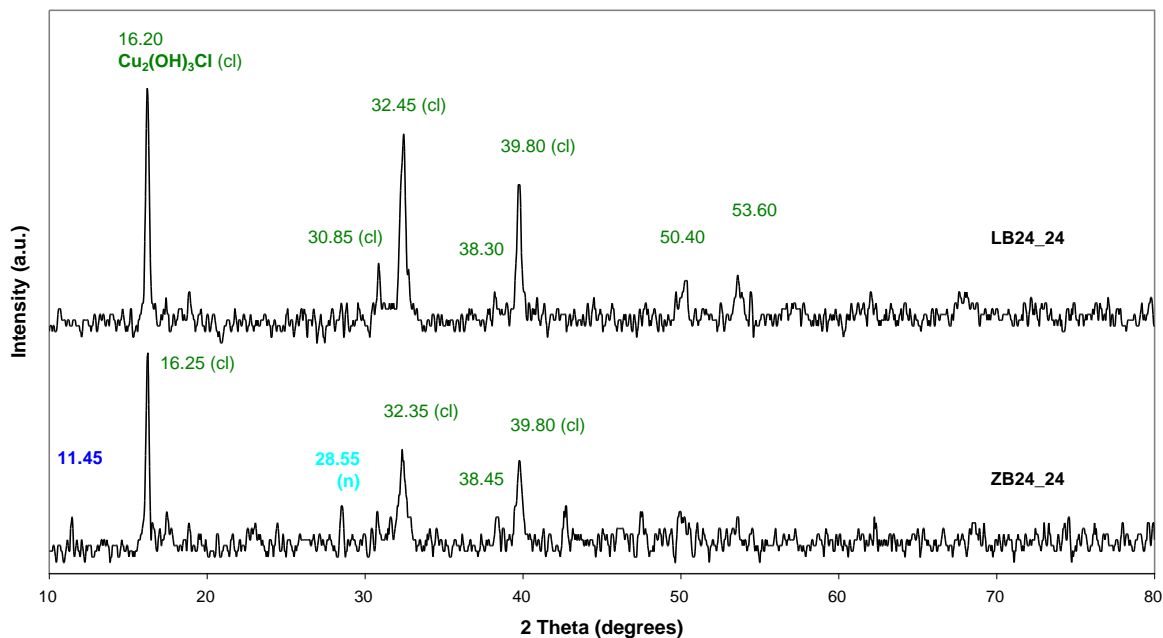
Φάσματα XRD και FTIR τεχνητών προϊόντων "ασθένειας του μπρούντζου" που παράχθηκαν μετά την έκθεση προδιαβρωμένων επιφανειών σε συνθήκες 100% RH

XRD // TB24_24 patina strata



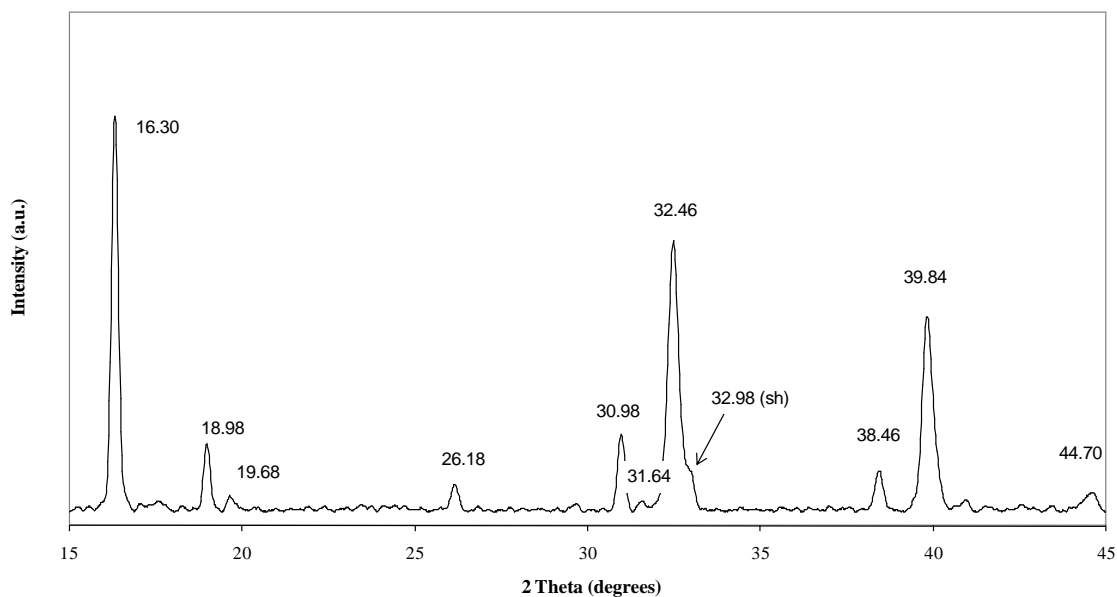
Γράφημα Π.6.9: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X από το εσωτερικό και το εξωτερικό στρώμα της πάτινας TB24_24.

XRD // ZB24_24 & LB24_24 patinas



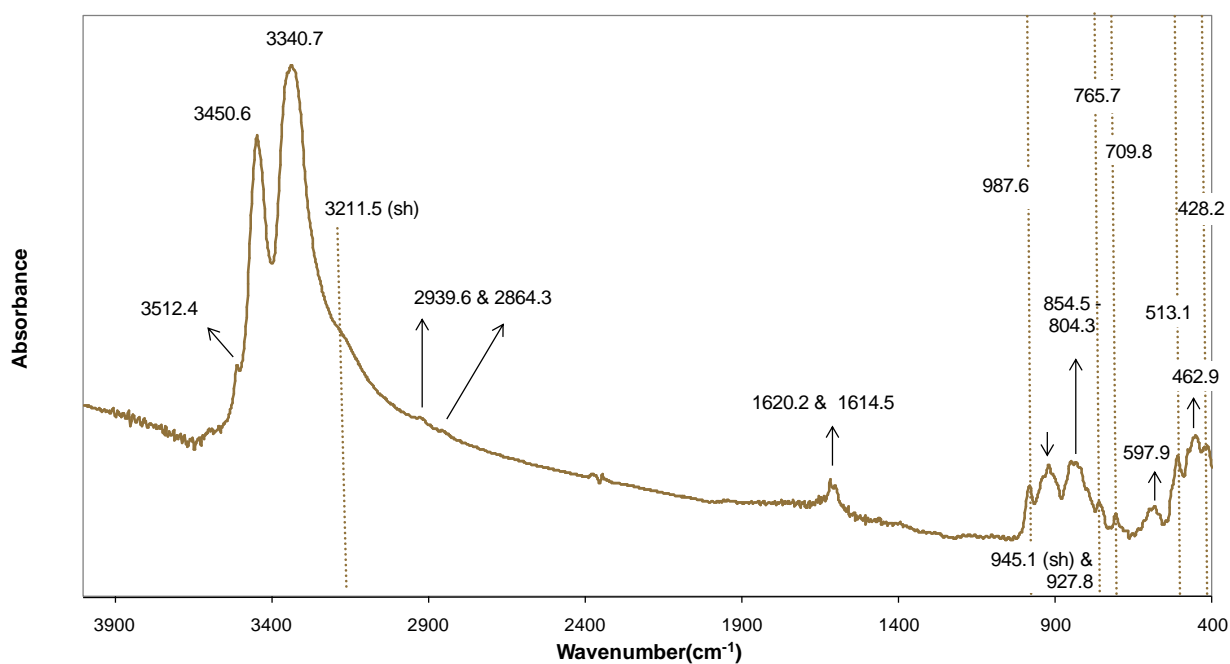
Γράφημα Π.6.10: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X από τις επιφάνειες των πατίνων ZB24_24 και LB24_24.

TB24_24 powder sample / slow scan



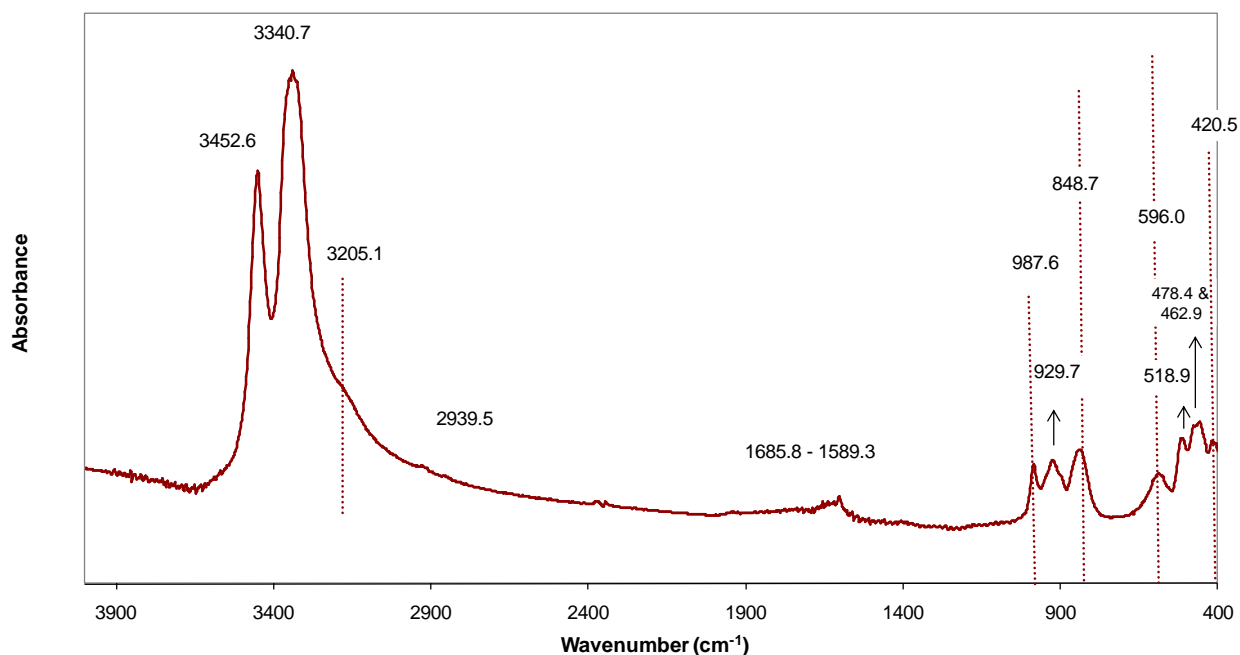
Γράφημα Π.6.11: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X από αργή σάρωση σε δείγμα σκόνης που λήφθηκε από την πάτινα TB24_24.

FTIR// Artificial patina Cu72_5



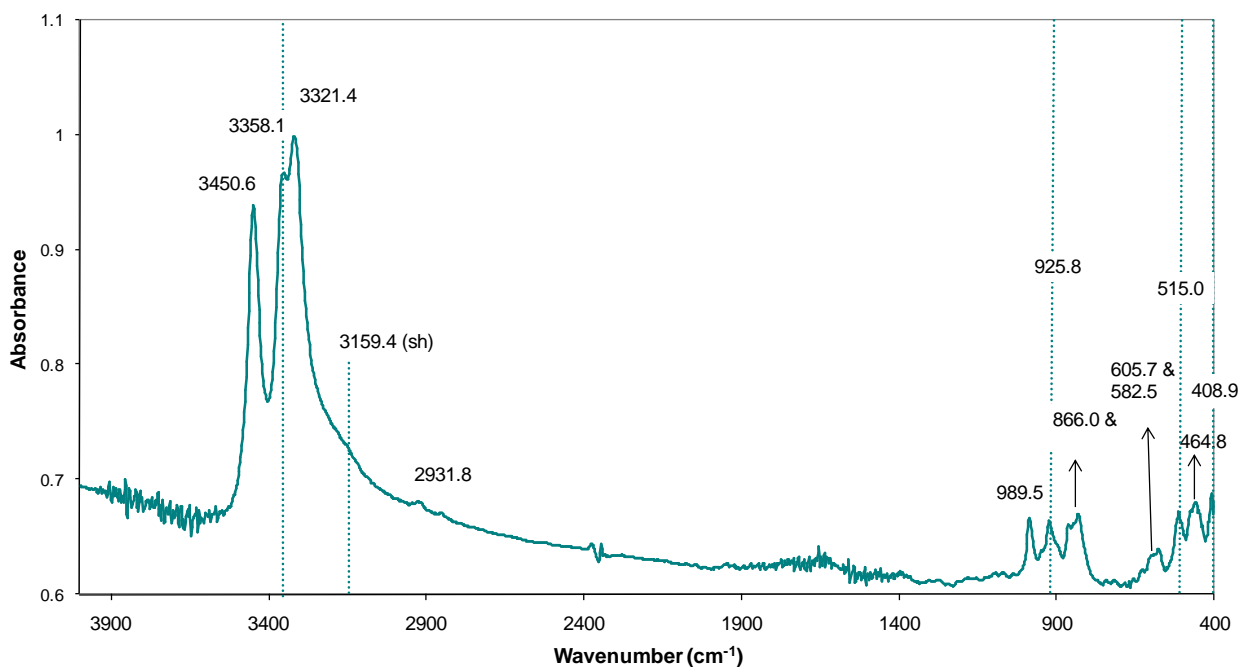
Γράφημα Π.6.12: Φάσμα απορρόφησης FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης από την πάτινα Cu72_5 (παστίλια KBr).

FTIR// Artificial patinaTB 72_5



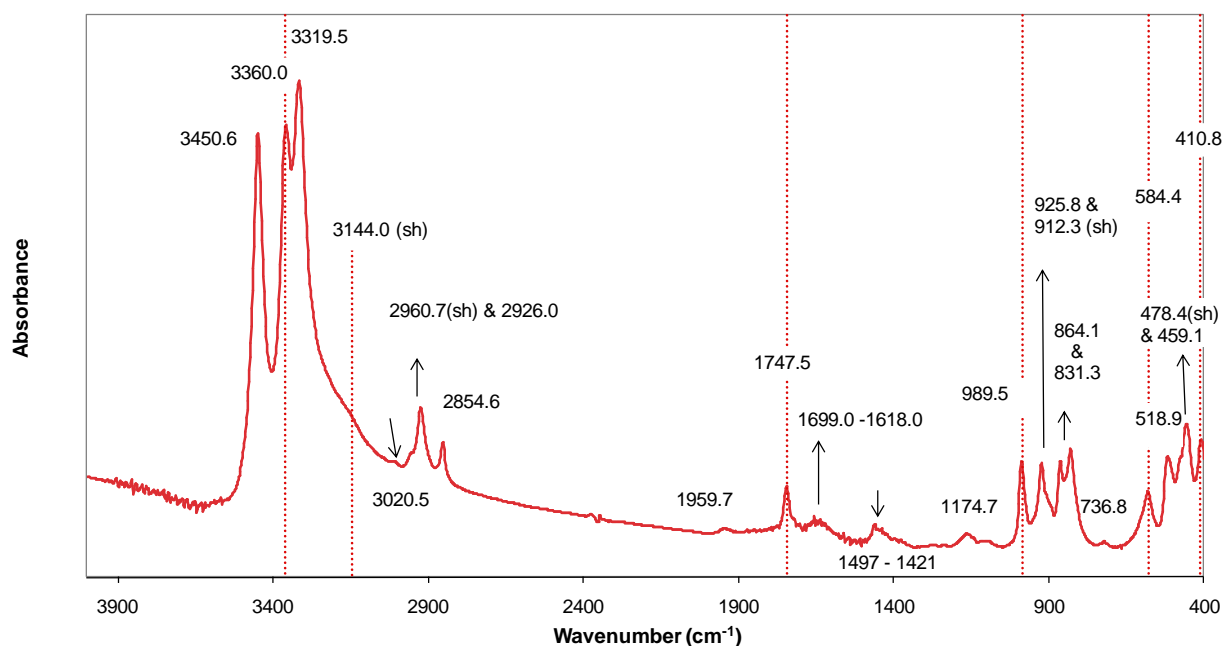
Γράφημα Π.6.13: Φάσμα απορρόφησης FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης από την πάτινα TB72_5 (παστίλια KBr).

FTIR// Artificial patina Cu24_24



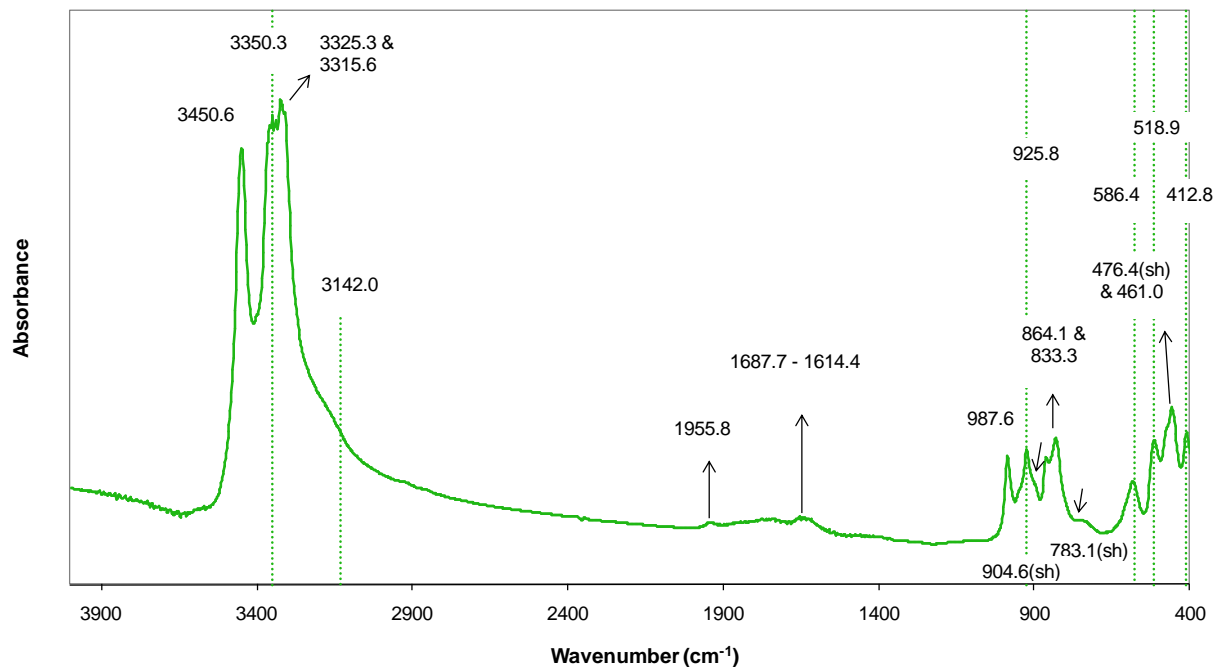
Γράφημα Π.6.14: Φάσμα απορρόφησης FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης από την πάτινα Cu24_24 (παστίλια KBr).

FTIR// Artificial patinaTB 24_24

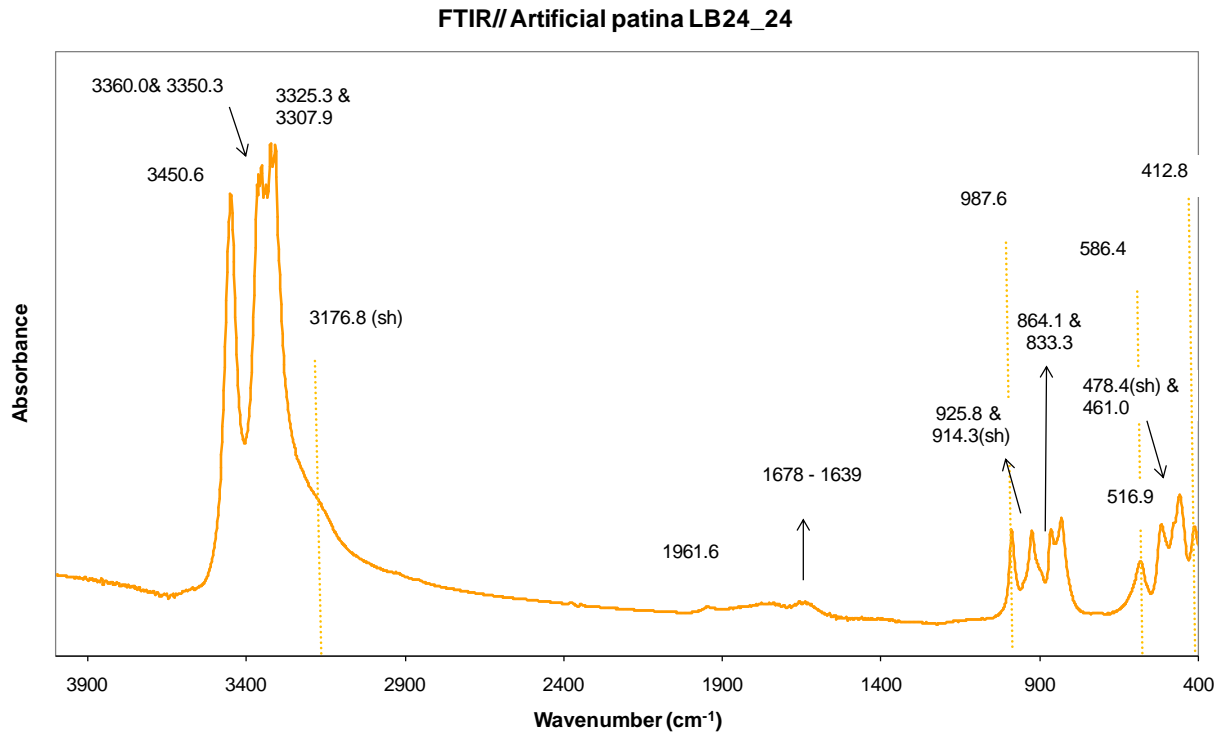


Γράφημα Π.6.15: Φάσμα απορρόφησης FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης από την πάτινα TB24_24 (παστίλια KBr).

FTIR// Artificial patina ZB24_24



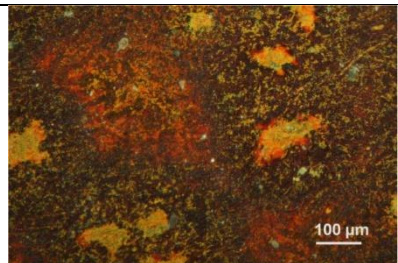
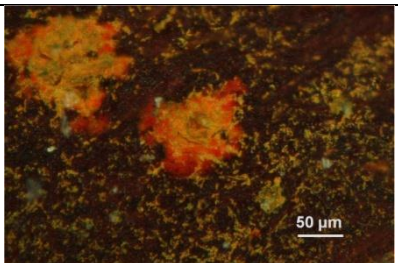
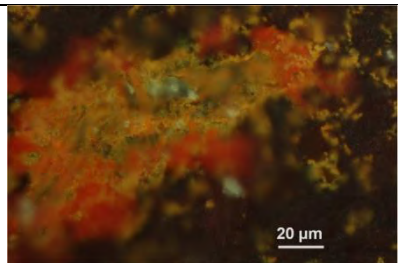
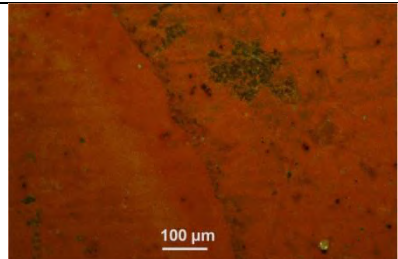
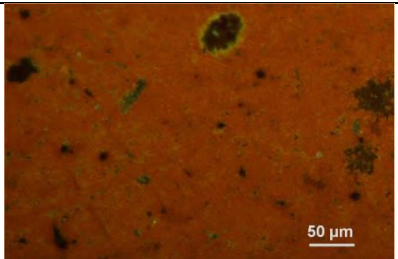
Γράφημα Π.6.16: Φάσμα απορρόφησης FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης από την πάτινα ZB24_24 (παστίλια KBr).



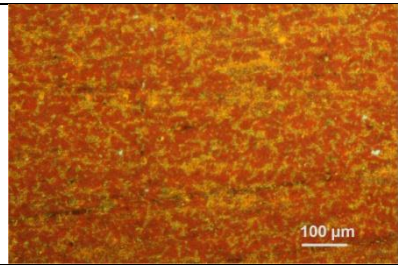
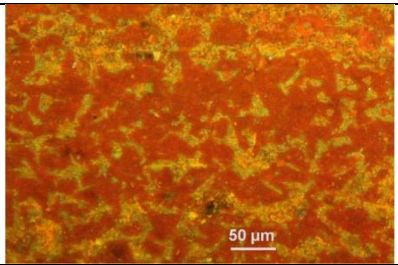
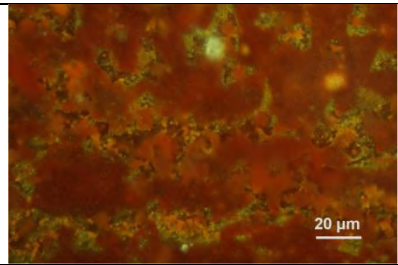
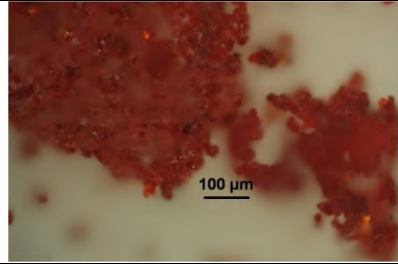
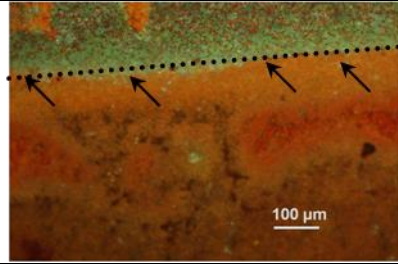
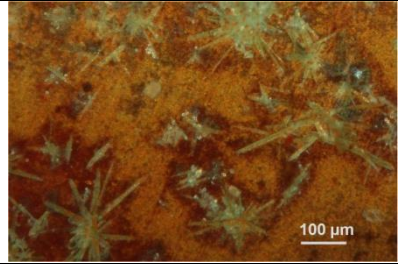
Γράφημα Π.6.17: Φάσμα απορρόφησης FTIR ομογενοποιημένου δείγματος σκόνης από την πάτινα LB24_24 (παστίλια KBr).

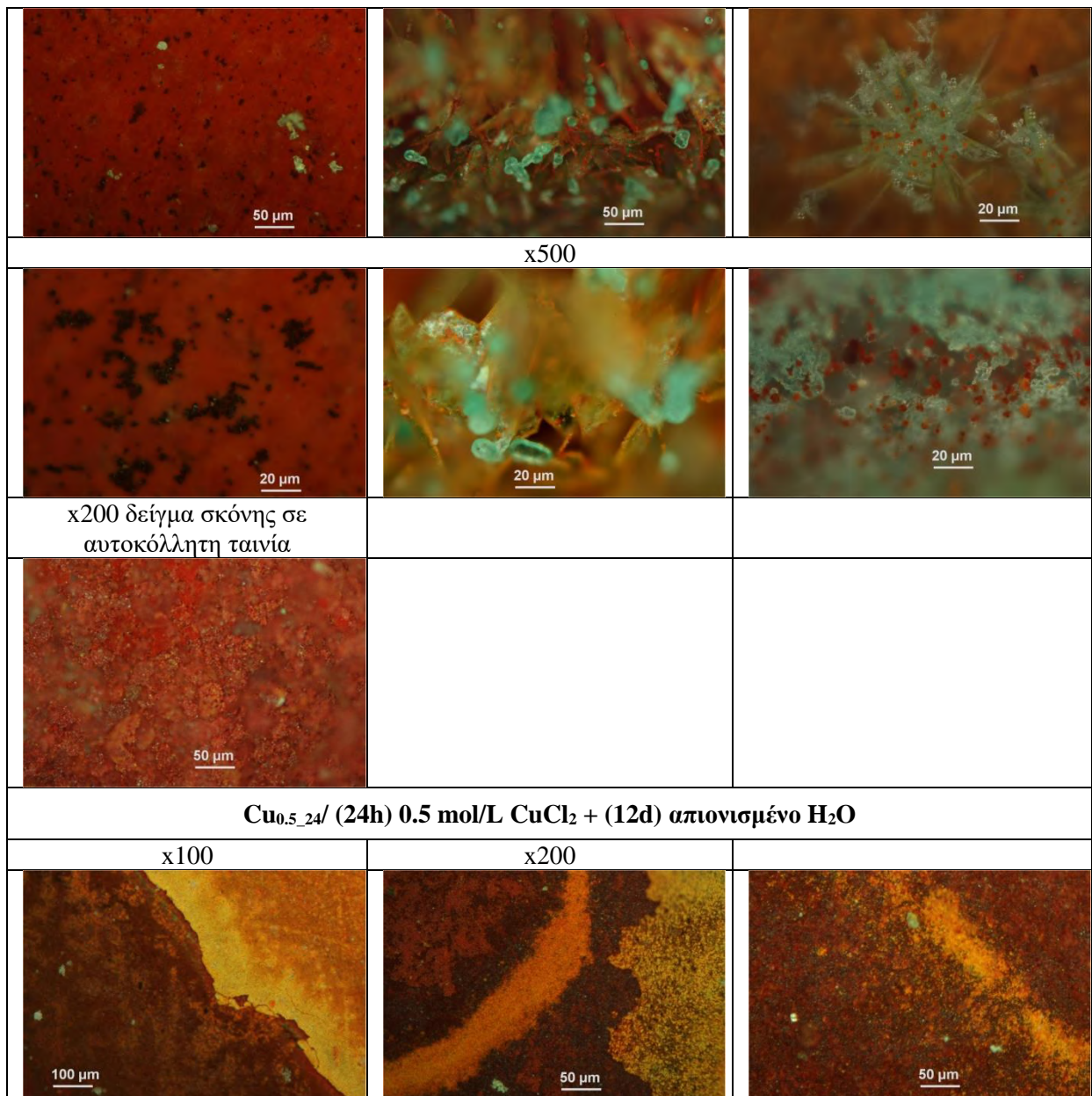
Δοκιμές χημικής σύνθεσης οξειδίων Cu(I) σε επιφάνειες χαλκού

Πίνακας Π.6.Α: Φωτογραφίες ΟΜ (με χρήση πολωτικού φίλτρου) από τις δοκιμές χημικής σύνθεσης τεχνητής πάτινας οξειδίων Cu(I) σε επιφάνειες φύλλων καθαρού χαλκού – Διάρκεια σταδίου προδιάβρωσης: 1 h

Cu_{0.01_1} / (1h) 0.01 mol/L CuCl₂ + (8d) απιονισμένο H₂O		
x100	x200	x500
		
Cu_{0.5_1} / (1h) 0.5 mol/L CuCl₂ + (8d) απιονισμένο H₂O		
x100	x200	
		

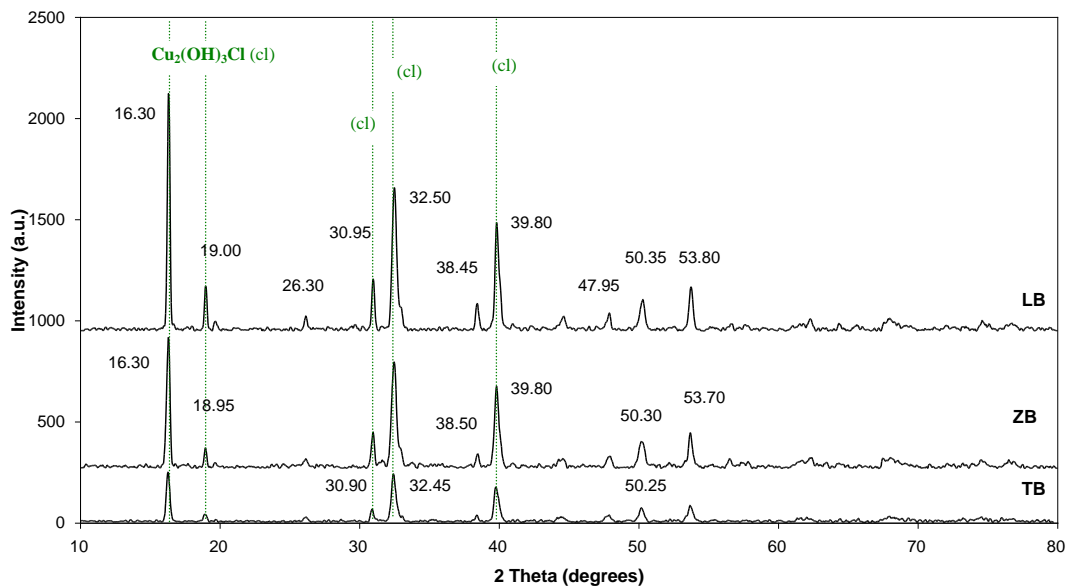
Πίνακας Π.6.Β: Φωτογραφίες ΟΜ (με χρήση πολωτικού φίλτρου) από τις δοκιμές χημικής σύνθεσης τεχνητής πάτινας οξειδίων Cu(I) σε επιφάνειες φύλλων καθαρού χαλκού – Διάρκεια σταδίου προδιάβρωσης: 24 h

Cu_{0.01_24} / (24h) 0.01 mol/L CuCl₂ + (8d) απιονισμένο H₂O		
x100	x200	x500
		
Cu_{0.1_24} / (24h) 0.1 mol/L CuCl₂ + (12d) απιονισμένο H₂O		
x100 δείγμα σκόνης σε αυτοκόλλητη ταινία	x100_τριεπιφάνεια (περιοχές πάνω και κάτω από στάθμη του λουτρού H ₂ O)	
		
x200 κύρια επιφάνεια πάτινας		x500



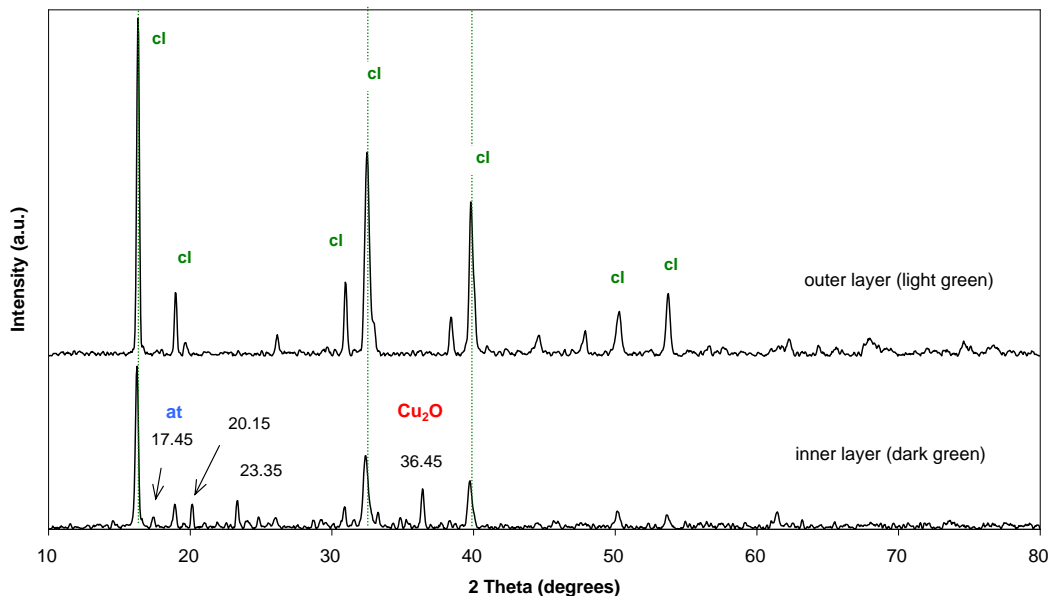
Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός προδιαβρωμένων δοκιμίων των κραμάτων αναφοράς με το Χημικό Πρωτόκολλο#1

XRD// Artificial Patina#1 (stage 2)



Γράφημα Π.6.18: Φάσματα XRD από τα επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης των πατίνων που παράχθηκαν, διαβρωμένου με το πρωτόκολλο#1 στα τρία κράματα αναφοράς.

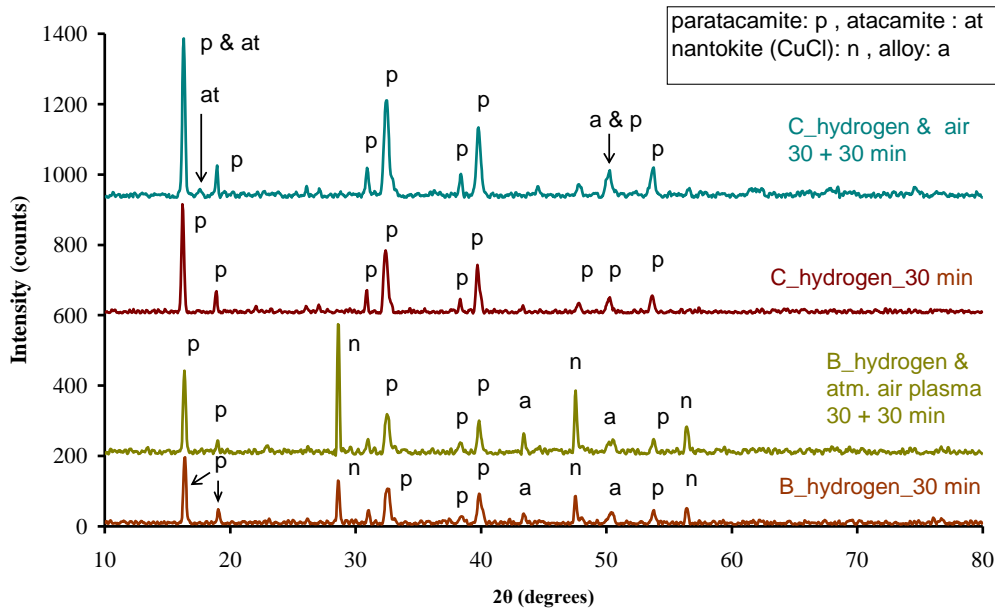
XRD// LB stata of Artif. Patina #1



Γράφημα Π.6.19: Φάσματα XRD από τα στρώματα διάβρωσης του δοκιμίου LB, διαβρωμένου με το πρωτόκολλο#1. Οι ενώσεις που ανιχνεύονται: (i) στο εσωτερικό στρώμα είναι $PbCl_2$ (κοτουνίτης), $CuCl$ (ναντοκίτης), Cu_2O (κυπρίτης) και $Cu_2(OH)_3Cl$ σε δύο κρυσταλλικές μορφές μορφές "cl" και ατακαμίτης "at"), (ii) στο εξωτερικό στρώμα είναι αποκλειστικά κλινοατακαμίτης "cl".

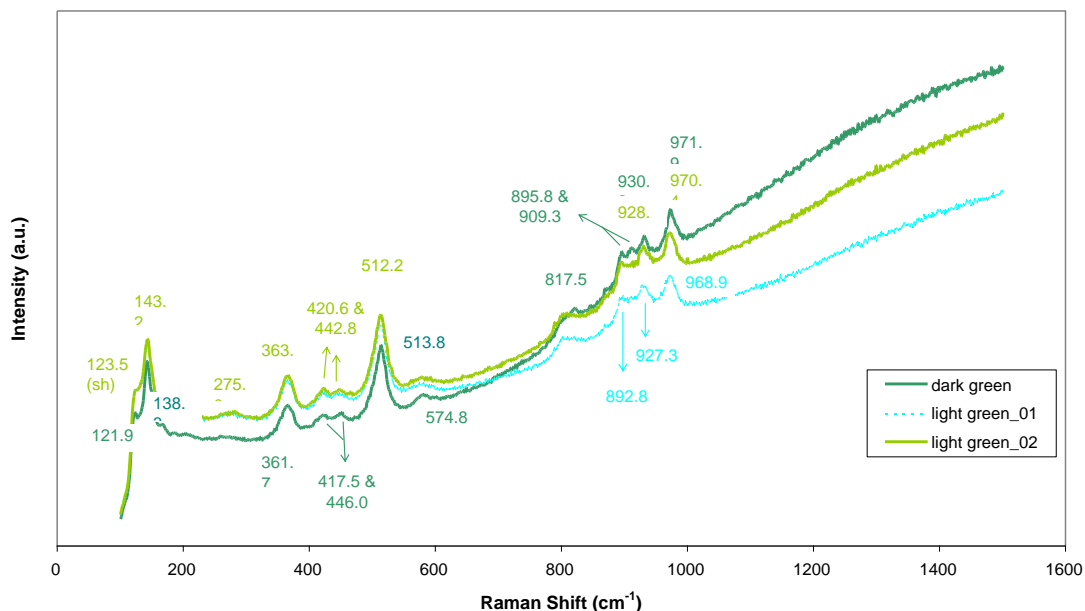
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7

Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με πλάσμα χαμηλών θερμοκρασιών (ατμόσφαιρα υδρογόνου και ατμοσφαιρικού αέρα) – 2^η Σειρά Δοκιμών

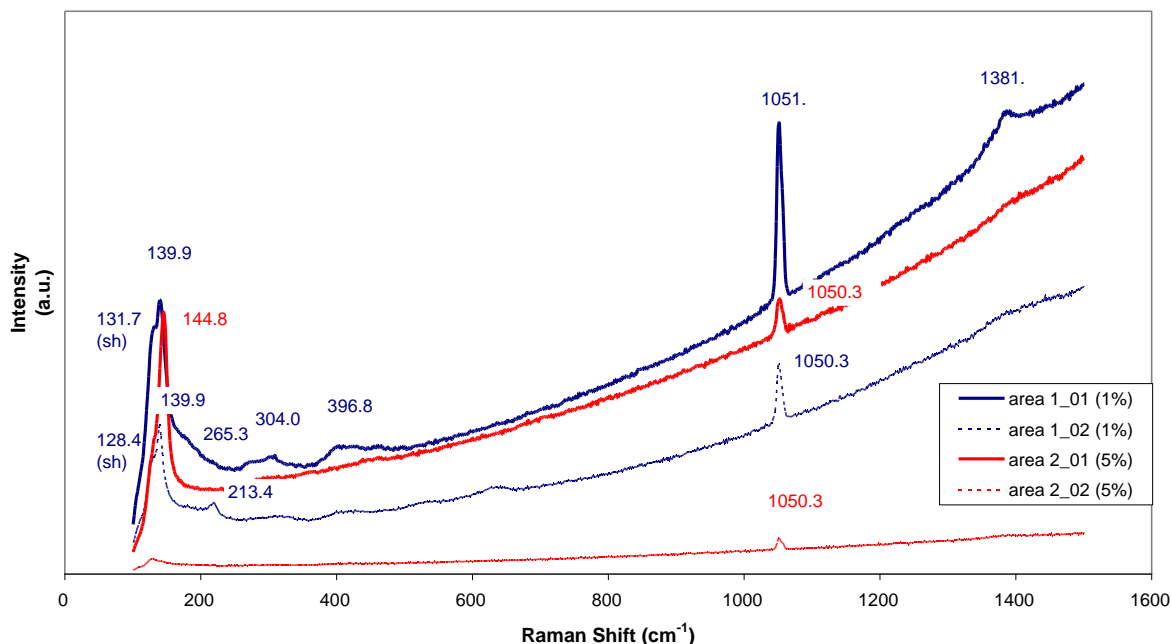


Γράφημα Π.7.1: Φάσματα XRD μετά τους διαδοχικούς κύκλους επεξεργασίας χαμηλών θερμοκρασιών διάρκειας 30 λεπτών με πλάσμα αερίου υδρογόνου και ατμοσφαιρικού αέρα, σε πάτινες ZB72_72 και LB72_72.

Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με παλμικό laser Q-switched Nd:YAG (1064 nm, 6 ns) – 1^η Σειρά Δοκιμών



Γράφημα Π.7.2: Φάσματα Raman από περιοχές της αρχικής πάτινας LB72_72 (σκούρο πράσινο εσωτερικό στρώμα L1 και ενδιάμεσο στρώμα L2) που δεν υπέστησαν καθαρισμό με laser.



Γράφημα Π.7.3: Φάσματα Raman από καθαρισμένες περιοχές R1 και R2 του δοκιμίου LB72_72 που υπέστησαν μηχανικό καθαρισμό (απομάκρυνση επιφανειακών στρωμάτων χαλαρής πούδρας) και καθαρισμό με laser Nd:YAG σε επίπεδο x-y με μονό παλμό πυκνότητας ενέργειας 0.14 και 0.092 J/cm².

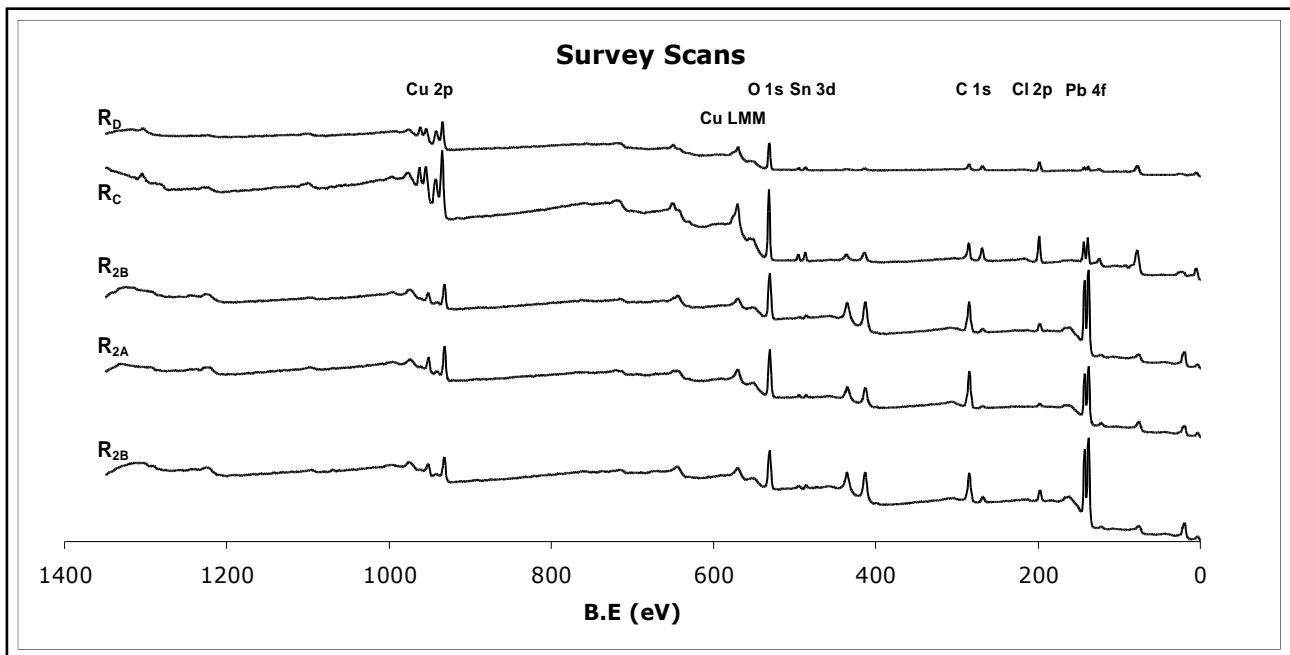
Πίνακας Π.7.Α: Ταυτοποίηση δονήσεων σε περιοχές αρχικών στρωμάτων διάβρωσης (τεχνητή «ασθένεια του μπρούντζου» με το χημικό πρωτόκολλο #1) του δοκιμίου LB72_72 και στις καθαρισμένες με laser περιοχές R1 και R2 – Δεδομένα Γραφημάτων Π.7.1 και Π.7.2 (όπου w: αδύναμη, s: ισχυρή, sharp: οξεία, br: ευρεία, sh: ώμος).

Περιοχή Ανάλυσης	Θέση Raman (cm ⁻¹)	Εμφάνιση Κορυφής	Απόδοση
<i>Πάτινα –σκούρο πράσινο εσωτερικό στρώμα (L1)</i>	121.9	(w)	ατακαμίτης, Cu ₂ (OH) ₃ Cl
	138.3	(s, sharp)	ατακαμίτης Cu (OH) ₃ Cl
	361.7	(br)	κλινοατακαμίτης
	417.5	(w,br)	κλινοατακαμίτης
	446.0	(w, br)	ατακαμίτης Cu ₂ (OH) ₃ Cl
	513.8	(s, sharp)	ατακαμίτης/ κλινοατακαμίτης Cu ₂ (OH) ₃ Cl
	574.8	(w, br)	κλινοατακαμίτης (συνθ)
	817.5	(sh)	ατακαμίτης
	895.8	(w)	κλινοατακαμίτης
	909.3	(w)	ατακαμίτης
	930.2	(w)	κλινοατακαμίτης
971.9	(br)	ατακαμίτης	
<i>Πάτινα – ανοιχτόχρωμο πράσινο στρώμα (L2) (μετρήσεις 01 & 02)</i>	123.5	(sh)	ατακαμίτης
	143.2	(s, sharp)	ατακαμίτης & κλινοατακαμίτης (συνθ.)
	275.0	(w, br)	ατακαμίτης
	363.3	(br)	ατακαμίτης, κλινοατακαμίτης
	420.6	(w,br)	κλινοατακαμίτης
	442.8	(w, br)	κλινοατακαμίτης (συνθ.)

	512.2 (s, sharp)	ατακαμίτης/ κλινοατακαμίτης
	892.8 (w)	κλινοατακαμίτης
	927.3 & 928.7 (w)	κλινοατακαμίτης
	968.9 & 970.4 (br)	ατακαμίτης
Καθαρισμένη περιοχή R1 (μετρήσεις 01 & 02)	128.4, 131.7 (s, sh)	
	139.9 (s, sharp)	ατακαμίτης
	213.4 (w)	ατακαμίτης
	265.3 & 304.0 (broad band)	ατακαμίτης,
	396.8 (w, br)	ατακαμίτης,
	1051.7, 1050.3 (s, sharp)	PbCO ₃ - κερουσίτης
	1381.7 (w)	PbCO ₃ - κερουσίτης
Καθαρισμένη περιοχή R2 (μετρήσεις 01 & 02)	128.4 (w, sh)	
	144.8 (s, sharp)	ατακαμίτης & κλινοατακαμίτης (συνθ.), PbO
	1050.3 (s, sharp)	PbCO ₃ - κερουσίτης

[1] W. Martens, R.L. Frost, P.A. Williams (2003), N.Jb.Miner.Abh., 178(2), pp.197-215.

[2] P.Colomban et al. (2012), Journal of Raman Spectroscopy, 43, pp.799-808.



Γράφημα Π.7.4: Προκαταρκτικές σαρώσεις XPS (survey scans) πέντε περιοχών – στρώματα διάβρωσης R_C και R_D και τ καθαρισμένες περιοχές R_{2A} R_{2B}- στην επιφάνεια του δοκιμίου LB72_72.

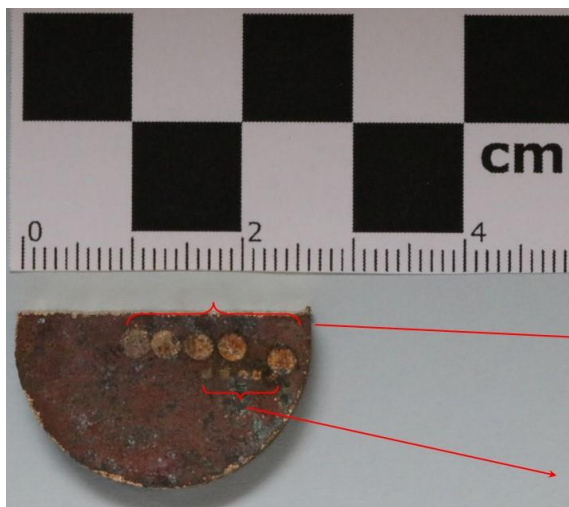
Πίνακας Π.7.Β: Αποτελέσματα αναλύσεων XPS των διαφορετικών περιοχών του δοκιμίου LB72_72 - Μεταλλικά στοιχεία.

Περιοχή		Cu			Pb		Sn	
		+1	+2a	+2b	a	b	a	b
R _{4A}	Θέση	932.4	934.1	-	138.5	139.6	486.3	488.1
	FWHM	1.5	2.8	-	1.3	1.5	1.3	1.3
	%	5.19	1.67	-	5.17	0.9	0.32	0.06
R _{4B}	Θέση	932.3	934.2	-	138.5	139.5	486.3	487.5
	FWHM	1.4	2.6	-	1.3	1.3	1.7	1.7
	%	3.06	1.26	-	7.11	0.96	0.27	0.05
R _{2B}	%	6.40			8.32		0.54	
R _C	Θέση	932.9	934.4	935.2	138.8	140.1	486.9	488.7
	FWHM	1.9	1.4	2.6	1.2	1.7	1.4	1.4
	%	2.43	3.05	9.87	2.11	0.07	0.77	0.04
R _D	Θέση	932.3	934.3	934.8	138.9	-	486.9	-
	FWHM	1.7	1.6	2.9	1.6	-	1.7	-
	%	0.58	2.37	13.15	0.61	-	0.77	-

Πίνακας Π.7.Γ: Αποτελέσματα αναλύσεων XPS των διαφορετικών περιοχών του δοκιμίου LB72_72 - Αμέταλλα στοιχεία.

Περιοχή		O			Cl		C
		οξείδιο	υδροξείδιο	H ₂ O	a	b	CO ₃ ⁻²
R _{4A}	Θέση	530.0	531.3	532.5	198.3	199.5	288.0
	FWHM	1.9	1.7	2.1	1.4	1.4	2.1
	%	6.04	25.07	24.45	1.82	0.86	28.45
R _{4B}	Θέση	529.6	531.2	532.2	198.1	199.5	287.9
	FWHM	1.7	1.6	2.1	1.1	1.1	2.6
	%	4.32	20.76	25.93	4.79	1.26	30.23
R _{2B}	%	51.09			9.24		24.43
R _C	Θέση	529.8	531.5	533.0	198.2	199.0	288.5
	FWHM	1.3	1.5	1.7	1.0	1.5	2.1
	%	1.13	50.81	7.15	13.23	3.54	5.80
R _D	Θέση	529.3	531.5	532.8	198.2	198.6	288.5
	FWHM	1.7	1.6	1.8	1.1	1.6	2.6
	%	0.78	52.47	5.7	5.23	9.29	9.05

Αξιολόγηση αποτελεσμάτων καθαρισμού με παλμικό laser Q-switched Nd:YAG (1064 nm, 6 ns)- 2^η Σειρά Δοκιμών



ΠΛΕΥΡΑ α

ΔΟΚΙΜΗ 2_ απεστίαση 8cm_ (με φακό x20)_ ☉
 δέσμης: 3.0 mm /χωρίς διαβροχή με νερό

Spot size: 7.07mm²

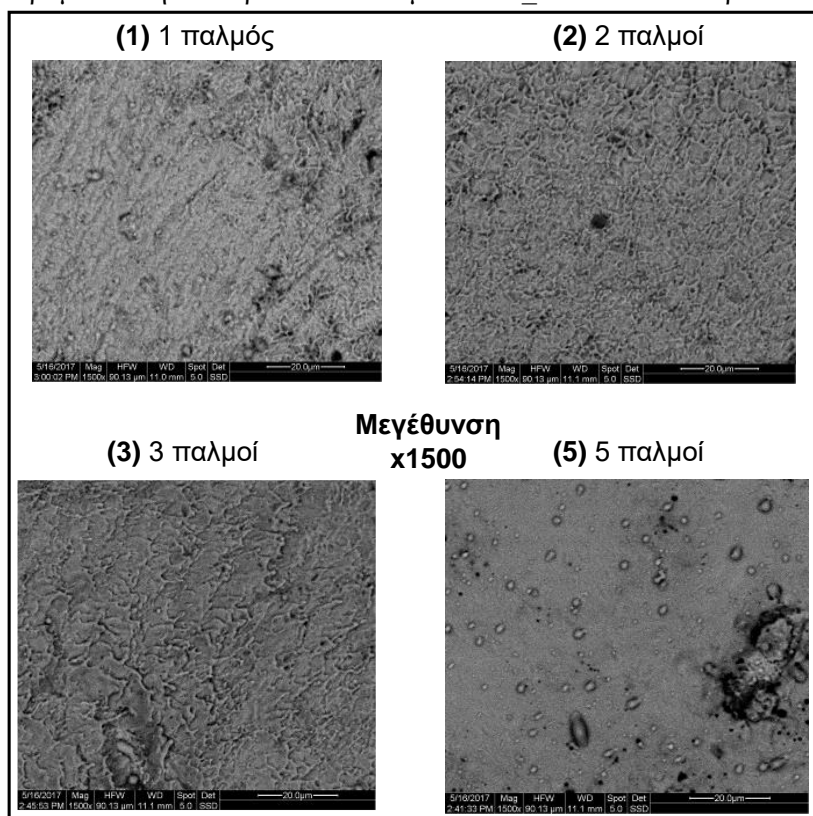
Fluence: 2.3 J/cm²(ανά παλμό)

ΔΟΚΙΜΗ 1_ εστία_ ☉ δέσμης: 0.84 mm_χωρίς διαβροχή με νερό

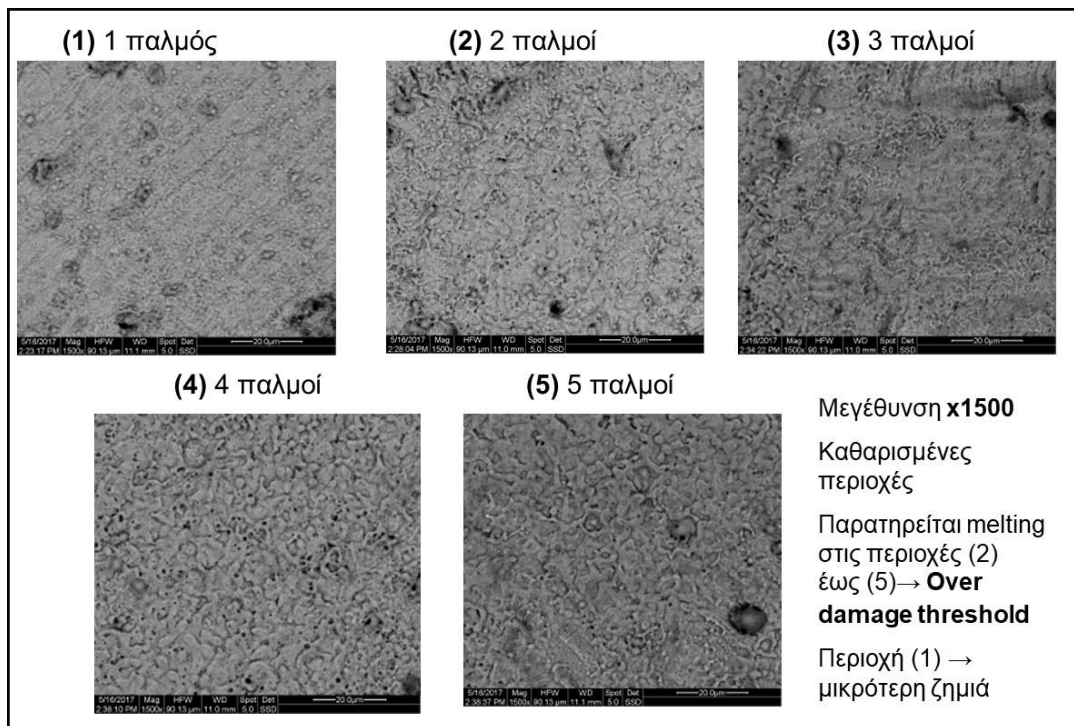
Spot size: 0.55mm²

Fluence: 30.0 J/cm²(ανά παλμό)

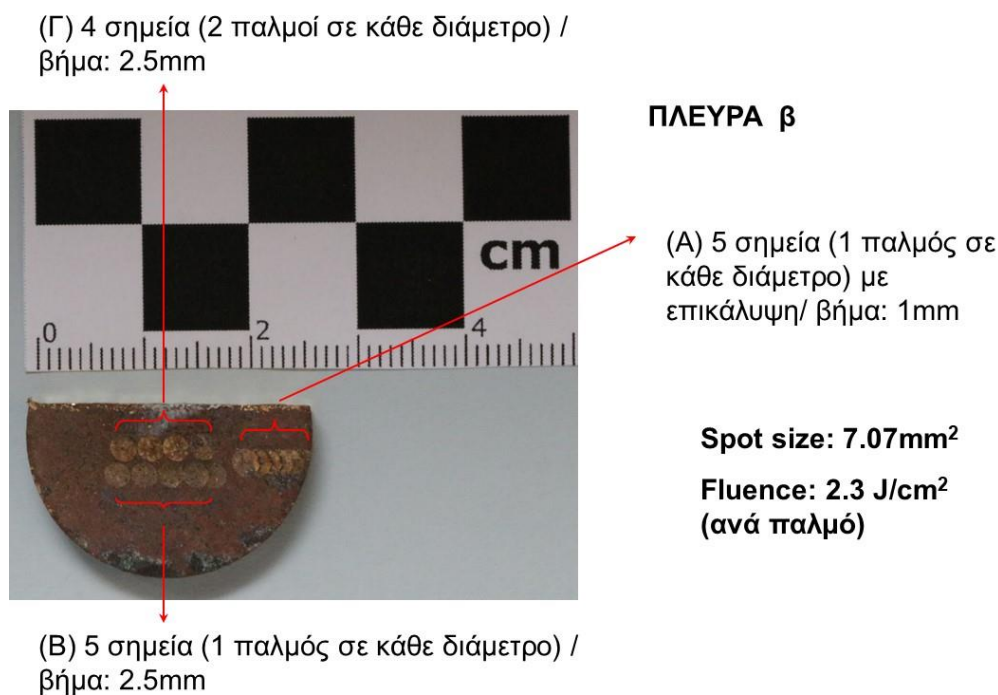
Εικόνα Π.7.1: Τα πειράματα στην πλευρά Α του δοκιμίου ZB1_NTUA9 - 2^η σειρά δοκιμών



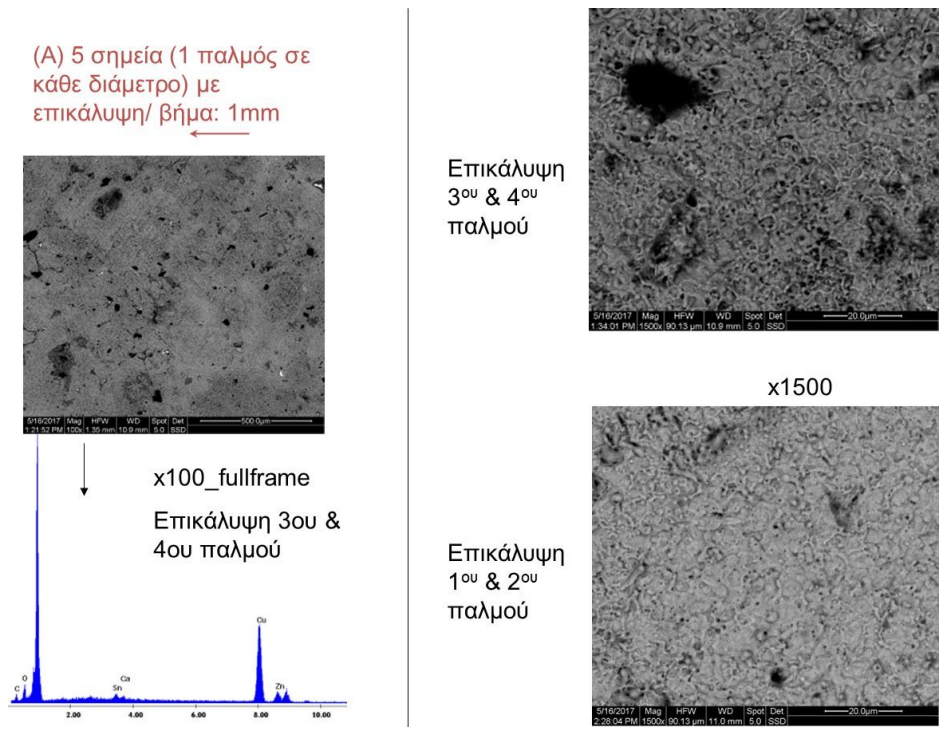
Εικόνα Π.7.2: Απεικονίσεις SEM των καθαρισμένων σημείων της Δοκιμής 1 στην πλευρά Α του δοκιμίου ZB1_NTUA9. Διακρίνονται οι θερμικές αλλοιώσεις (τήξη κράματος) σε υψηλές μεγεθύνσεις.



Εικόνα Π.7.3: Απεικονίσεις SEM των καθαρισμένων σημείων της **Δοκιμής 2** στην πλευρά Α του δοκιμίου ZB1_NTUA9. Διακρίνονται οι θερμικές αλλοιώσεις (τήξη κράματος) σε υψηλές μεγεθύνσεις.

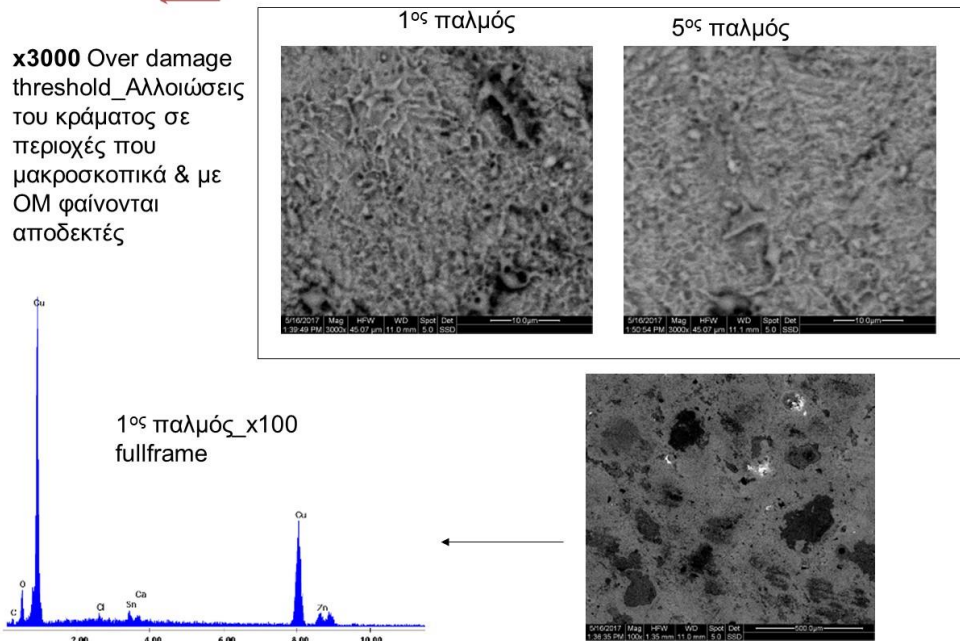


Εικόνα Π.7.4: Τα πειράματα στην πλευρά Β του δοκιμίου ZB1_NTUA9 - 2^η σειρά δοκιμών



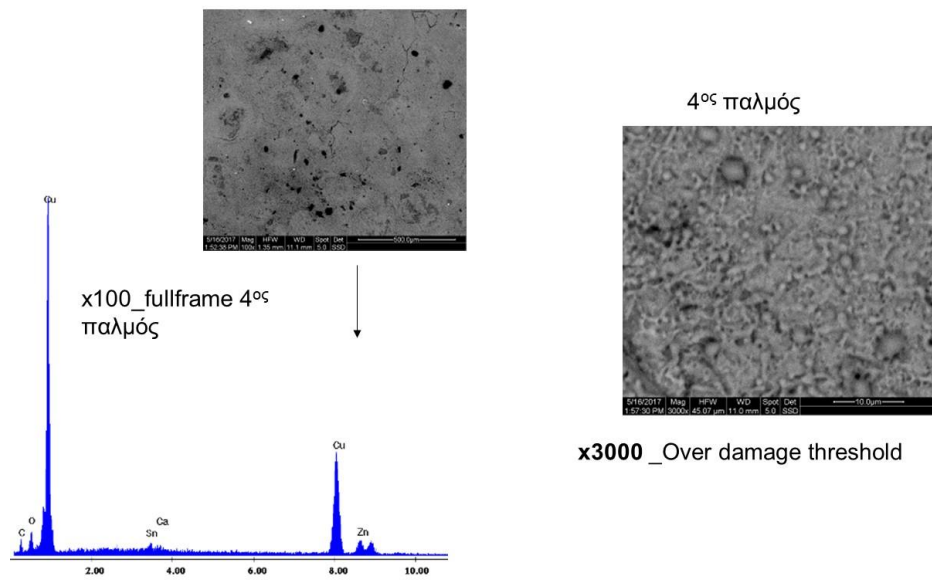
Εικόνα Π.7.5: Απεικονίσεις SEM των καθαρισμένων σημείων της **Δοκιμής (A)** στην πλευρά B του δοκιμίου ZB1_NTUA9. Διακρίνονται οι θερμικές αλλοιώσεις (τήξη κράματος) σε υψηλές μεγεθύνσεις.

(B) 5 σημεία (1 παλμός σε κάθε διάμετρο) / βήμα: 2.5mm



Εικόνα Π.7.6: Απεικονίσεις SEM των καθαρισμένων σημείων της **Δοκιμής (B)** στην πλευρά B του δοκιμίου ZB1_NTUA9. Διακρίνονται οι θερμικές αλλοιώσεις (λιώσιμο κράματος) σε υψηλές μεγεθύνσεις.

(Γ) 4 σημεία (2 παλμοί σε κάθε διάμετρο) /
βήμα: 2.5mm



Εικόνα Π.7.7: Απεικονίσεις SEM των καθαρισμένων σημείων της **Δοκιμής (Γ)** στην πλευρά B του δοκιμίου ZB1_NTUA9. Διακρίνονται οι θερμικές αλλοιώσεις (τήξη κράματος) σε υψηλές μεγεθύνσεις.