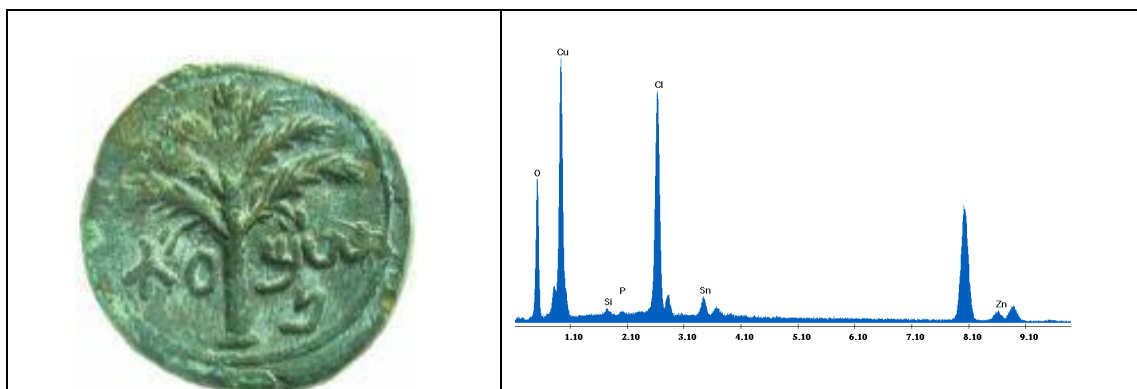




# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ



- Διπλωματική Εργασία -

ΜΑΡΙΑΚΗ ΜΑΡΙΑ

Επιβλέπουσα: Παναγιώτα Βασιλείου, καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2011

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

### **ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ**

#### **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την διάβρωση κραμάτων και τον καθαρισμό τους. Τα κράματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν τετραμερή κράματα με παρόμοια μικροχημική δομή και μεταλλουργικές ιδιότητες με παρόμοια χαρακτηριστικά με των αρχαίων κραμάτων. Στο πρώτο σκέλος τα κράματα προδιαβρώθηκαν με χρήση πάστας και μελετήθηκε η συμπεριφορά τους σε συνθήκες ενταφιασμού και παραμονής στην ατμόσφαιρα. Στο δεύτερο σκέλος μελετήθηκε η ασθένεια του χαλκού και οι μέθοδοι καθαρισμού της. Η προσομοίωση της ασθένειας του χαλκού επιχειρήθηκε με προδιάβρωση με διάλυμα  $\text{CuCl}_2$  (1 M) και παραμονής σε 100% υγρασία. Στα κράματα αυτά δοκιμάστηκαν τρεις μέθοδοι καθαρισμού. Πρώτα μελετήθηκε ο καθαρισμός με τεχνολογία πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου. Δεύτερον μελετήθηκε η χρήση χημικών διαλυμάτων όπως καυστικό νάτριο και alkaline dithionite.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	4
ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ	4
1.1 ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	5
1.1.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΖΩΝΗΣ	6
1.1.2 ΕΛΛΑΤΩΜΑΤΑ ΠΛΥΝΘΩΜΑΤΩΝ	8
1.1.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΥΤΕΥΣΗΣ	9
1.2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΚΤΩΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ	10
1.2.1 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ	11
1.2.2 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΤΡΟΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ	13
1.2.3 ΔΙΑΦΟΡΙΣΜΟΣ	14
1.3 ΑΡΧΑΙΑ ΚΡΑΜΑΤΑ	15
1.4 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ	18
1.4.1 ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	30
	27
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΑΤΙΝΑ	30
2.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	30
2.2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	30
2.2.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΑ ΑΙΤΙΑ ΠΟΥ ΤΗΝ ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ	30
2.2.2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ	31
2.2.3 ΚΑΤΗΓΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟΝ ROBBIOLO	33
2.3 ΑΠΟΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΠΟΙΗΣΗ	35
2.4 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	39
2.5 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	42
2.6 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	47
2.7 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	47
2.8 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ	47
2.9 ΑΣΘΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ	51
2.10 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	59
2.10.1 ΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΥΔΟΞΕΙΔΙΑ	59
2.10.1 ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	67
ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ	67
3.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ - ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	68
3.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	75
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	759
4.1 ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	79
4.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	79
4.2.1 ΠΡΟΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΠΑΣΤΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΝΤΑΦΙΑΣΜΟΥ	79
4.2.2 ΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΔΙΑΒΡΩΣΗ	80
4.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	81
4.3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	81
4.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ (SEM)	83
4.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ	85
4.4.1 ΠΛΑΣΜΑ	85
4.4.2 ΑΛΚΑΛΙΝΕ ΔΙΤΗΙΟΝΙΤΕ	86
4.4.3 ΚΑΥΣΤΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	88
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	88
5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	89
5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ	100
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	122
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	122
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>127</b>

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

## **ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ**

## **1.1 ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ**

### **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Ήδη από το 4000 π.Χ έχουμε αναφορές για τη χρήση τεχνικών χύτευσης από τους Αιγύπτιους για τη μορφοποίηση κυρίως μπρούντζινων και χάλκινων αντικειμένων. Πολύ αργότερα, το 600 π.Χ έχουμε τα πρώτα χυτά από σίδηρο και μόλις το 500 μ.Χ παρασκευάστηκαν χυτευτά χωνευτήρια από ασάλι. Παρόλη τη γρήγορη ανάπτυξη που έλαβε χώρα κυρίως στην Ασία, η χύτευση στην Ευρώπη δεν ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένη μέχρι και τα μέσα του 18ου αιώνα όπου και εισήχθη το κοκ ως καύσιμη ύλη στα χυτήρια, μειώνοντας δραστικά το κόστος παραγωγής. Ένας πλήρης ορισμός της χύτευσης είναι ο εξής:

«Η χύτευση αποτελεί κατεργασία διατήρησης της μάζας κατά την οποία το υλικό που βρίσκεται σε τετηκυία κατάσταση, διοχετεύεται σε κατάλληλα προετοιμασμένη κοιλότητα (καλούπι) όπου και στερεοποιείται » [1]

Με τις σημερινές τεχνικές χύτευσης έχουμε τη δυνατότητα να παρασκευάσουμε από πολύ μικρού μεγέθους μέχρι τεραστίων διαστάσεων και δεκάδων τόνων βάρους, αντικείμενα. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα στα χυτήρια, χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα καλούπια και συγκεκριμένο τήγμα, ανάλογα με τη μορφή και τις ιδιότητες που επιθυμούμε να έχει το χυτό. Η μικροδομή του κατασκευαζόμενου τεμαχίου (πλίνθωμα) εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

1. Τη χυτευσιμότητα του τήγματος, δηλαδή το πόσο καλά πληροί τον τύπο της χύτευσης

2. Το ιξώδες
3. Την επιφανειακή τάση
4. Τη δημιουργία επιφανειακής μεμβράνης οξειδίων
5. Τα διαλυμένα αέρια, τις σκουριές και τα εγκλείσματα
6. Τον τρόπο στερεοποίησης και κρυστάλλωσης

Η χυτευσιμότητα του τήγματος επηρεάζεται από ορισμένες παραμέτρους όπως είναι:

1. Το σχήμα του προς χύτευση τεμαχίου
2. Η πίεση υπό την οποία πραγματοποιείται η χύτευση
3. Η κατάσταση των παρειών του αποτυπώματος
4. Ο ρυθμός χύτευσης
5. Ο βαθμός υπερθέρμανσης

### **1.1.1 Μορφολογία στερεοποιημένης ζώνης**

Η ζώνη στερεοποίησης του τηγμένου μετάλλου αναπτύσσεται συναρτήσει του χρόνου, ξεκινώντας από την εξωτερική επιφάνεια που βρίσκεται σε επαφή με τα τοιχώματα του καλουπιού και συνεχίζει προς το εσωτερικό του τήγματος απόχυσης. Η μεταφορά θερμότητας δηλαδή πραγματοποιείται από τα ήδη στερεοποιημένα τμήματα προς τα εσωτερικά τοιχώματα του τύπου και από τα τοιχώματα του τύπου προς το περιβάλλον. Οι συνθήκες πήξης και απόψυξης του μετάλλου επηρεάζουν την δημιουργία των ζωνών στερεοποίησης, οι οποίες είναι οι παρακάτω:

1. Μικροκρυσταλλική ζώνη: είναι η πρώτη ζώνη που σχηματίζεται κατά την απόχυση μόλις το τήγμα έρθει σε επαφή με τα τοιχώματα του τύπου που βρίσκονται σε χαμηλή θερμοκρασία και τα οποία ευνοούν την ετερογενή

πυρηνοποίηση. Λόγω της απότομης ψύξης, η μικρού πάχους επιφανειακή ζώνη χαρακτηρίζεται από πολυκρυσταλλική και λεπτόκοκκη δομή στην οποία οφείλεται το όνομά της. Οι κρύσταλλοι είναι ισοαξονικοί μικρού μεγέθους και τυχαίου προσανατολισμού.

2. Βασαλτική ζώνη: Η υπόψυξη στην βασαλτική ζώνη είναι μικρότερη από εκείνη της μικροκρυσταλλικής λόγω του ότι στο κέντρο του μένει ακόμα θερμό μέταλλο σε υγρή φάση. Στην ζώνη αυτή αναπτύσσονται ευμεγέθεις κολλονοειδούς μορφής δενδριτικοί κρύσταλλοι, με επιμήκη ανάπτυξη κατά την διεύθυνση της θερμοκρασιακής βάρθρωσης και κάθετα στα τοιχώματα του τοίχου. Οφείλονται στην επιλεκτική ανάπτυξη ορισμένων κρυστάλλων της μικροκρυσταλλικής ζώνης. Αν το βάθος του χύτου είναι μικρό η βασαλτική ζώνη προχωρά ως την καρδιά του πλυνθώματος. Η μικροκρυσταλλική και βασαλτική ζώνη συνιστούν το χαρακτηριστικό ιστό στερεοποίησης, ο οποίος ονομάζεται διακρυστάλλωση.

3. Ισοαξονική ή κεντρική ζώνη: Η ζώνη αυτή συνιστάται στην καρδιά του πλινθώματος μεγάλου πάχους και πρακτικά εμφανίζεται μόνο κατά την χύτευση καρμάτων. Στο κέντρο το τήγμα έχει σχεδόν την ίδια θερμοκρασία με αποτέλεσμα η υπόψυξη να έχει μικρή τιμή και οι αναπτυσσόμενοι κόκκοι να είναι λίγοι. Η στερεοποίηση πραγματοποιείται πρακτικά με ισόθερμο τρόπο. Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται με τυχαίο προσανατολισμό έως ότου ο ένας να συναντήσει τον άλλον, ενώ πλέουν μέσα στο τήγμα μέχρι οριστικοποιηθεί η στερεοποίηση. Οι κόκκοι της κεντρικής ζώνης είναι περίπου ισομεγέθους κυτταροειδούς μορφής χωρίς την μικρογραφική μορφή ιστού. Ταυτόχρονα στην ζώνη αυτή έχουμε συσσώρευση ακαθαρσιών. Στην περιοχή αυτή η στερεοποίηση γίνεται με πολύ αργούς ρυθμούς που οφείλεται σε δύο λόγους.

A) η μεγάλη απόσταση από τα τοιχώματα του τύπου

B) την συστολή του ήδη στερεοποιημένου τήγματος που μπορεί να δημιουργήσει διάκενο μεταξύ του στερεοποιημένου τμήματος του χύτου και των τοιχωμάτων του τύπου, και το οποίο αποτελεί κακό αγωγό της θερμότητας.

Ένα σημαντικό φαινόμενο που συμβαίνει κατά τη φάση της στερεοποίησης, είναι η ελάττωση του ειδικού όγκου του μετάλλου λόγω συστολής του. Η υποχώρηση εκ συστολής αναπτύσσεται σε τρία στάδια:

- Κατά την υγρή κατάσταση του μετάλλου: όπου η υποχώρηση είναι αμελητέα
- Κατά τη στερεοποίηση: όπου έχουμε τη δημιουργία διακένωσης λόγω της στρωματικής στερεοποίησης. Εμφανίζεται δηλαδή ένα κοίλωμα κωνικής μορφής στην περιοχή του χυτού που στερεοποιείται τελευταία.
- Μετά την ολοκλήρωση της στερεοποίησης: Στο στάδιο αυτό έχουμε ανάπτυξη μηχανικών εσωτερικών τάσεων λόγω διαφορετικού συντελεστή συστολής ανάμεσα στις θερμές και τις ψυχρές περιοχές του χυτού. Για τη μείωση των τάσεων γίνεται αποστατική ανόπτηση.

### **1.1.2 Ελαττώματα πλινθωμάτων**

Κατά τη διαδικασία της χύτευσης είναι συνήθης η παρουσία ελαττωμάτων που καταστρέφουν το τελικό προϊόν. Αυτά οφείλονται είτε σε χημικά φαινόμενα (διαφορισμός) είτε σε φυσικά και τυχαία αίτια. Σημαντικά είναι επίσης και τα σφάλματα που επέρχονται από λανθασμένη εκτέλεση της χύτευσης. Οι κυριότερες κατηγορίες ελαττωμάτων είναι:

1. Αέρια εγκλείσματα τα οποία προέρχονται από την υπερθέρμανση του τήγματος και προκαλούν σπηλαιώσεις και φουσαλίδες.
2. Μη μεταλλικά εγκλείσματα: είναι ακαθαρσίες σκουριάς και σωματίδια που εμφανίζονται σε κακής ποιότητας μέταλλο.



3. Ρωγματώσεις: προκαλούνται από την απότομη συστολή του ρευστού και την ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων.

4. Ασυνέχειες: λόγω διακοπτόμενης απόχυσης του τήγματος στο καλούπι ή κακής τοποθέτησης του δευτερεύοντος αγωγού.

5. Παραμορφώσεις-εξογκώματα: οφείλονται στην πολυπλοκότητα του χυτού ή στην κακή του τοποθέτηση.

6. Τραχεία επιφάνεια – ρυτιδώσεις: προέρχονται από την κακή ποιότητα ή την υπερθέρμανση του ρευστού αλλά και από την ακατάλληλη θερμοκρασία του καλουπιού.

### **1.1.3 Τεχνικές χύτευσης**

Μια κατηγοριοποίηση των τεχνικών χύτευσης μπορεί να γίνει σύμφωνα με τον τρόπο τροφοδοσίας του τήγματος , οπότε και διακρίνουμε τις εξής:

A) Η εκ των άνω ή κατευθείαν χύτευση , όπου η απόθεση πραγματοποιείται από πάνω και η στερεοποίηση ξεκινά από κάτω.

B) Η εν αναρροή ή πηγαία χύτευση, όπου η ελεύθερη επιφάνεια του τήγματος πραγματοποιεί ανοδική πορεία καθώς το τηγμένο μέταλλο διοχετεύεται από τη βάση του.

Επίσης ανάλογα με το ρυθμό απόχυσης του τήγματος έχουμε

A) Τις συνεχείς

B) Τις ασυνεχείς τεχνικές χύτευσης, οι οποίες πραγματοποιούνται σε μόνιμα (μεταλλικά) ή μη μόνιμα καλούπια (γύψινα, από άμμο κτλ).Οι μέθοδοι που

χρησιμοποιούν μόνιμο τύπο διακρίνονται σε αυτές με πίεση και σε αυτές με εφαρμογή φυγόκεντρου δύναμης, για την πλήρωση των κοιλοτήτων

## **1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΚΤΩΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ**

### **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Αφού σχηματισθούν οι πρώτοι πυρήνες κρυστάλλωσης, η ανάπτυξη τους αρχίζει με την στερεοποίηση του υλικού. Η έναρξη της στερεοποίησης συμβαίνει συχνά με κάποια καθυστέρηση. Το φαινόμενο αυτό λέγεται *υπόψυξη ή υπέρτηξη* και συμβαίνει όταν στη θερμοκρασία τήξης, οι σχηματιζόμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης βρίσκονται σε μετασταθή κατάσταση. Μόνο σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες της  $T_m$  οι πυρήνες αυτοί αποκτούν την απαιτούμενη σταθερότητα για την έναρξη της στερεοποίησης. Η θερμοκρασία τέλους της στερεοποίησης προσδιορίζεται επίσης δύσκολα, λόγω της ανομοιογένειας του υλικού.

Οι αποκτούμενες δομές κατά τη στερεοποίηση εξεργτώνται από τον τρόπο κατά τον οποίο η ειδική θερμότητα και η λανθανουσα θερμότητα απομακρύνονται από το σύστημα στερεού/υγρού.

Η ειδική θερμότητα απομακρύνεται είτε με ακτινοβολία προς το περιβάλλον, είτε με αγωγή προς τη μήτρα χύτευσης (τύπο,καλούπι), έως ότου το υγρό ψυχθεί στη θερμοκρασία στερεοποίησης του.

Η λανθάνουσα θερμότητα –η αποθηκευμένη, δηλαδή, ενέργεια που ελευθερώνεται προκειμένου το «εν δομική αταξία» υγρό να μετασχηματισθεί σε στερεό με δομική κρυσταλλική τάξη, -απομακρύνεται από τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού πριν περατωθεί η στερεοποίηση.

Ο τρόπος με τον οποίο απομακρύνεται η λανθάνουσα θερμότητα τήξης, προσδιορίζει το μηχανισμό της ανάπτυξης και της τελικής δομής.

### **1.2.1 Ανάπτυξη κρυστάλλων**

#### **i. Επίπεδη ανάπτυξη.**

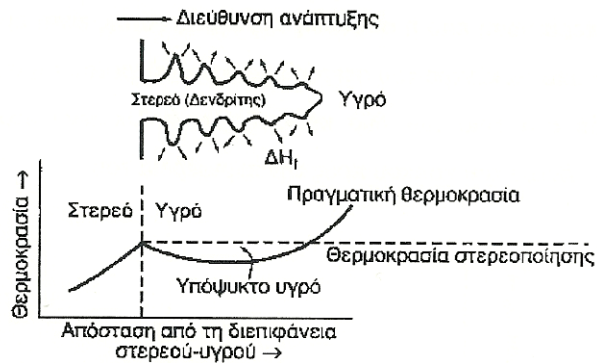
Το είδος αυτό της ανάπτυξης εμφανίζεται κατά τη στερεοποίηση καθαρών μετάλλων, όταν το μέταλλο ψύχεται αργά (συνθήκες ισορροπίας).

Κατά τη βραδεία απόψυξη του υγρού μετάλλου η στερεοποίηση πραγματοποιείται αποκλειστικά και μόνο πάνω στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Πρόκειται για μια ισοθερμοκρασιακή επιφάνεια, με ταχύτητα μετακίνησης που εξαρτάται μόνο από την ταχύτητα απαγωγής της θερμότητας, διαμέσου των τοιχωμάτων της μήτρας και του ήδη στερεοποιημένου μετάλλου.

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

#### **ii. Δενδριτική ανάπτυξη.**

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



Σχήμα 1.3 Όταν το υγρό μέταλλο αποψύχεται, ένα εξόγκωμα στη διεπιφάνεια στερεού- υγρού αναπτύσσεται σύντομα, ως δενδρίτης. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απομακρύνεται αυξάνοντας τη θερμοκρασία του υποψυχόμενου υγρού μέχρι τη θερμοκρασία στερεοποίησης.(πηγή: Χρυσουλάκης 1996).

Κάτω από αυτές τις συνθήκες, ευνοείται η ανάπτυξη ενός μικρού εξογκώματος, το οποίο καλείται δενδρίτης. Κατά την ανάπτυξη του δενδρίτη, η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απάγεται προς το υποψυχόμενο υγρό, ανυψώνοντας έτσι τη θερμοκρασία του, η οποία τείνει προς τη τιμή της θερμοκρασίας στερεοποίησης. Στον αρχικό δενδριτικό κορμό αναπτύσσονται δευτερογενείς και τριτογενείς κλάδοι και με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η ταχύτητα απαγωγής της λανθάνουσας θερμότητας.

Γενικά, στην επίπεδη ανάπτυξη, το καλούπι χύτευσης πρέπει να απορροφήσει τη λανθάνουσα θερμότητα, ενώ στη δενδριτική ανάπτυξη η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απορροφάται από το υποψυχόμενο υγρό.

Στην περίπτωση καθαρών μετάλλων, η ύπαρξη περιοχών υπέρτηξης οφείλεται σε θερμικούς παράγοντες, ενώ στην περίπτωση των κραμάτων οφείλεται και σε συστασιακές διαφοροποιήσεις στη μάζα του τήγματος (υγρού μετάλλου).

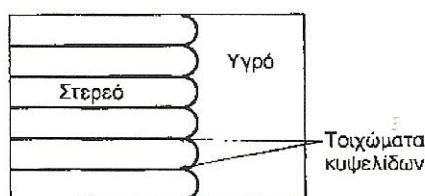
→ ΚΡΑΜΑΤΑ Στην περίπτωση των κραμάτων, η στερεοποίηση συνοδεύεται από ανακατανομή του διαλυόμενου στοιχείου μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Στην πράξη όμως, ο χρόνος που

απαιτείται για την ομογενοποίηση του κράματος μέσω διάχυσης, είναι εξαιρετικά μεγάλος. Η διάχυση, λοιπόν εντός της στερεάς φάσης κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης είναι αμελητέα.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες στερεοποίησης διακρίνονται δύο περιπτώσεις: την περίπτωση που η σύσταση της υγρής φάσης είναι πάντα ομογενής και η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πραγματοποιείται με διάχυση και φυσική ανάδευση και την περίπτωση κατά την οποία η σύσταση του υγρού μεταβάλλεται από τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού και η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πραγματοποιείται μόνο με διάχυση.

### iii. Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη

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



Σχήμα 1.4 Κυψελοειδής ανάπτυξη.

## 1.2.2 Κριτήρια τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων

Γενικά, η μετάβαση από το ένα είδος της ανάπτυξης στο άλλο εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Υψηλή υπέρτηξη, δηλαδή χαμηλές τιμές του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας στην υγρή φάση, σε συνδυασμό με

υψηλή ταχύτητα ανάπτυξης ευνοεί τη δενδριτική ανάπτυξη, η οποία συνεπικουρείται από υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του διαλυόμενου στοιχείου. Στην αντίθετη περίπτωση ευνοείται η κυψελοειδής ανάπτυξη.

### **1.2.3 Διαφορισμός**

Διαφορισμός καλείται το φαινόμενο της μη ομοιογενούς χημικής σύστασης σε ένα ρευστό μεταλλικό κράμα. Ο διαφορισμός διακρίνεται σε δύο τύπους: μικροδιαφορισμό και μακροδιαφορισμό [1]. Κατά το μικροδιαφορισμό, οι μεταβολές της χημικής σύστασης του ρευστού κράματος εμφανίζονται σε μικροσκοπική κλίμακα και κυρίως μέσα στα όρια των κόκκων. Ο μικροδιαφορισμός μπορεί να επηρεάσει έμμεσα τις μηχανικές ιδιότητες ενός κράματος.

Η εμφάνιση του μικροδιαφορισμού μπορεί να μειωθεί δραστικά με θερμική κατεργασία ομογενοποίησης. Γνωστό είναι ότι το φαινόμενο της διάχυσης είναι πολύ αργή διαδικασία στη στερεή φάση οπότε και η επίδρασή του στο μακροδιαφορισμό καθίσταται μειωμένη. Ο μακροδιαφορισμός αναφέρεται στη μακροσκοπική μεταβολή της χημικής σύστασης μέσα σε ένα ρευστό κράμα. Υπό συνθήκες κανονικού μακροδιαφορισμού, το τελευταίο μέρος του κράματος που στερεοποιήθηκε είναι και το πλουσιότερο στη ποσότητα του κραματικού στοιχείου.

Υπό συνθήκες όμως αντίστροφου μακροδιαφορισμού, το τελευταίο μέρος του κράματος που στερεοποιήθηκε περιέχει και το μικρότερο ποσοστό του κραματικού στοιχείου. Τέσσερις παράγοντες ευνοούν την εμφάνιση του φαινομένου του μακροδιαφορισμού:

- . συρρίκνωση λόγω στερεοποίησης και θερμικής συστολής,
- . διαφορές στην πυκνότητα ανάμεσα στους κλάδους των δενδριτών,
- . διαφορά στην πυκνότητα μεταξύ υγρού και στερεού υλικού και

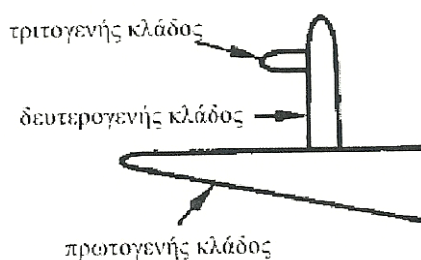
. επαγωγικά ρεύματα που επιταχύνονται από τη διαφορά πυκνότητας μεταξύ υγρού και στερεού υλικού.

### 1.3 ΑΡΧΑΙΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

Στον κόσμο των αρχαίων χυτών κυριαρχούν:

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

διάφορα καλούπια-τύπους. Οι κλάδοι ενός δενδρίτη χωρίζονται σε πρωτογενή, δευτερογενή και τριτογενή.



Σχήμα 1.6 Σχηματική αναπαράσταση των κλάδων ενός δενδρίτη.

Οι δενδρίτες μπορεί να έχουν μπερδεμένο ή αμβλυμένο περίγραμμα ή να είναι αρκετά ευθυτενή και με καλά ορισμένο περίγραμμα, ανάλογα με το είδος του κράματος και τις συνθήκες στερεοποίησης του τήγματος. Η ανάπτυξη των δενδριτών αποτελεί στην ουσία ένα τύπο διαφορισμού που λαμβάνει χώρα κατά τη χύτευση. Αποτελεί ένα φαινόμενο διαφορισμού που παρατηρείται σε μέταλλα με προσμίξεις ή κράματα γιατί το ένα από τα συστατικά έχει χαμηλότερο σημείο τήξης από το άλλο. Για παράδειγμα στο μπρούντζο, που αποτελείται από χαλκό και κασσίτερο, ο χαλκός έχει σημείο τήξης 1083 κελσίου και ο κασσίτερος 232 κελσίου. Όταν το κράμα κρυσταλλώνει και αρχίζει να στερεοποιείται με δένδρικό διαφορισμό, το πρώτο μέρος των κλάδων του δενδρίτη που σχηματίζεται είναι εμπλουτισμένο σε χαλκό, εφόσον αυτό το συστατικό του κράματος στερεοποιείται πρώτο. Επομένως, το εξωτερικό μέρος των κλάδων του δενδρίτη θα είναι εμπλουτισμένο σε κασσίτερο. Το αποτέλεσμα είναι ένας διαφορισμός στη συγκέντρωση ανάμεσα στην εσωτερική περιοχή και το εξωτερικό μέρος του δενδριτικού κλάδου. Αυτοί οι δενδρίτες αναφέρονται ως εμπυρηνόι-cored (μικροδιαφορισμός). Αναλόγως την ποσότητα και το είδος του στοιχείου κραματοποίησης, το εναπομείναν στις ενδοδενδριτικές περιοχές υγρό μπορεί να στερεοποιηθεί προς σχηματισμό μιας δεύτερης φάσης του συγκεκριμένου συστήματος.

Ο όρος *φάση* αναφέρεται σε μια ομογενή περιοχή της ύλης, όπου η χημική σύσταση όσο και η κρυσταλλική δομή, κατά συνέπεια και οι ιδιότητες, διατηρούνται ίδιες σε όλη της την έκταση (Χρυσουλάκης 1996).



Στην πράξη, και όσον αφορά τα αρχαία κράματα, ο ορισμός αυτός δεν χρησιμοποιείται ακριβώς, από τη στιγμή που ούτε η αναλογία αλλά ούτε και η σύσταση των διαφόρων φάσεων που υπάρχουν στο κράμα ταιριάζουν απόλυτα με τις ευρισκόμενες σε συνθήκες ισορροπίας που περιγράφονται σε ένα διάγραμμα φάσεων. Οι δένδριτες λοιπόν κυριαρχούν στον κόσμο των αρχαίων χυτών αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις άλλων τύπων διαφορισμού που μπορούν να πραγματοποιηθούν, ιδίως όταν οι συνθήκες απόψυξης οδηγούν στην ανάπτυξη εντελώς διαφορετικών δομών.

Οι δυο υποκατηγορίες του διαφορισμού (μακροδιαφορισμού) είναι : ο κανονικός διαφορισμός και ο ανάστροφος διαφορισμός. *Κανονικός διαφορισμός* λαμβάνει χώρα όταν το συστατικό με το μικρότερο σημείο τήξης συγκεντρώνεται στο εσωτερικό του τύπου χύτευσης και ο *ανάστροφος διαφορισμός* –συχνά σχετίζεται με κράματα χαλκού που περιέχουν αρσενικό, αντιμόνιο, ή κασσίτερο- ωθεί το στοιχείο κραματοποίησης προς την επιφάνεια του χυτού.

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

οξειδώσουν το μέταλλο, (τυπικό παράδειγμα είναι ο σχηματισμός οξειδίου του χαλκού-κυπρίτη, μέσα στη μάζα του μετάλλου), ή να οδηγήσουν στο χαρακτηριστικό πορώδες του μετάλλου.

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

## **1.4 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ**

### **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

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

- την παρουσία, τον αριθμό και τη χημική σύσταση των υπάρχουσών φάσεων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες κάτω από συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής ταχύτητας απόψυξης,
- τη διαλυτότητα, σε συνθήκες ισορροπίας, σε στερεά κατάσταση ενός στοιχείου ή ένωσης στο άλλο,
- τη θερμοκρασία στην οποία οι διαφορετικές φάσεις αρχίζουν να τήκονται και τη θερμοκρασία στην οποία ένα ψυχόμενο κράμα σε

συνθήκες ισορροπίας, αρχίζει να στερεοποιείται, καθώς και τη θερμοκρασιακή περιοχή εντός της οποίας πραγματοποιείται η στερεοποίηση.

Το σύνολο των φάσεων σχηματίζεται από ένα ορισμένο αριθμό καθαρών ουσιών, όπως στοιχείων ή καθαρών ενώσεων σε σταθερή αναλογία, που ονομάζονται συστατικά. Όταν δύο ή περισσότερα μέταλλα συνδυάζονται προς το σχηματισμό κράματος υπάρχουν διάφορες πιθανότητες ανάλογα με την αμοιβαία αναμιξιμότητα τους. Στην περίπτωση αυτή και για το τι θα προκύψει χρησιμοποιείται το διάγραμμα των φάσεων ή πιο σωστά το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων. Στην πραγματικότητα, οι φάσεις του μελετούμενου κράματος πιθανόν να βρίσκονται σε κάποια εξελισσόμενη κατάσταση, ωστόσο τα διατιθέμενα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων (ισχύουν μόνο κάτω από συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής ταχύτητας απόψυξης) δίνουν την αφετηρία βάσης από την οποία είναι δυνατόν να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για περιεκτικότητες κραμάτων εκτός ισορροπίας.

Όταν κραματικά στοιχεία ή στοιχεία προσθήκης διαλύονται στο καθαρό βασικό μέταλλο τότε υπάρχουν τρεις κύριες περιπτώσεις που καθορίζουν τη μορφή των διαγραμμάτων φάσεων ανάλογα με την αναμιξιμότητα των διαφόρων φάσεων του συστήματος.

- Πλήρης αναμιξιμότητα σε όλες τις φάσεις και αναλογίες
- Πλήρης αναμιξιμότητα σε όλες τις αναλογίες στην υγρή φάση, αλλά περιορισμένη αναμιξιμότητα στη στερεά φάση, με κυριότερες υποκατηγορίες α) ευκτικική δομή β) ευτηκτοειδή δομή και γ) περιτηκτική δομή
- Καμία αναμιξιμότητα στη στερεά φάση

Υπάρχουν όμως και δομές που προκύπτουν από μετασταθείς καταστάσεις όπως:

- Widmanstätten μετασχηματισμός
- Ασυνεχής κατακρήμνιση (διαχωρισμός)

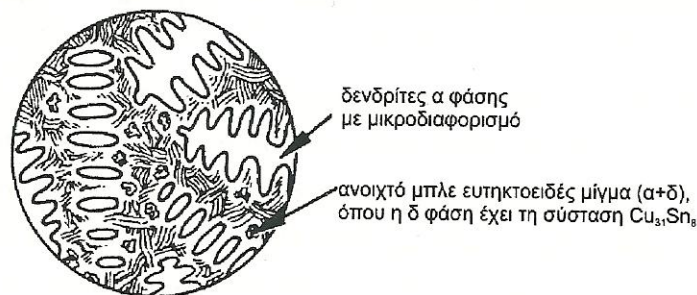
### 1.4.1 Κράματα χαλκού

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

#### 1) Διαγράμματα με ευτηκτοειδές σημείο

Ο ευτηκτοειδής τύπος περιλαμβάνει το μετασχηματισμό μιας ήδη υπάρχουσας στερεάς φάσης σε δύο νέες διακριτές στερεές φάσεις. Η θερμοκρασία και η σύσταση στο ευτηκτοειδές σημείο ονομάζονται κατ'αντιστοιχία ευτηκτοειδής θερμοκρασία και ευτηκτοειδής σύσταση. Τα διαγράμματα φάσεων που περιέχουν μετασχηματισμούς ευτηκτοειδούς τύπου είναι πιο πολύπλοκα γιατί αποτυπώνουν μια σειρά αλλαγών στο στερεό καθώς αυτό υποψύχεται μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα κυριότερα αρχαιολογικά κράματα που περιλαμβάνουν ευτηκτοειδή μετασχηματισμό είναι το σύστημα χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζος) και το σύστημα σιδήρου άνθρακα (χάλυβας). Η μορφή του ευτηκτοειδούς δεν είναι η ίδια για τον μπρούντζο και το χάλυβα. Στον μπρούντζο, το ευτηκτοειδές μίγμα αποτελείται από δύο φάσεις, την α φάση, η οποία είναι στερεό διάλυμα χαλκού κασσιτέρου εμπλουτισμένο σε χαλκό και την δ φάση, η οποία αποτελείται από μια μεσομεταλλική ένωση χαλκού-κασσιτέρου συγκεκριμένης σύστασης,  $Cu_{31}Sn_8$ . Ο ευτηκτοειδής σχηματισμός αρχίζει να εμφανίζεται στη μικροδομή για κράματα με περιεκτικότητες από 5-15% και πάνω σε κασσίτερο, ανάλογα με τις συνθήκες απόψυξης του κράματος. Πρόκειται για ένα υλικό ανοιχτού μπλε (γαλάζιου) χρωματισμού που είναι αρκετά σκληρό και εύθρυπτο.



Σχήμα 1.7 Μικροδομή ευτηκτοειδούς τύπου σε κράμα χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζος), όπου διακρίνονται δενδρίτες α φάσης με μικροδιαφορισμό (εμπύρνηοι) και ευτηκτοειδές μίγμα (α+δ).

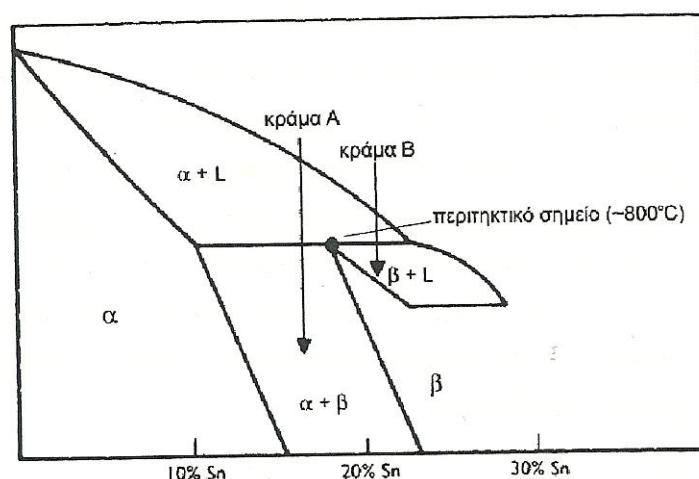
Μεγάλη ποσότητα του ευτηκτοειδούς μίγματος στη μικροδομή του κράματος καθιστά δύσκολη την ψυξηλασία εξαιτίας της σκληρότητας και της ευθραυστότητας του ευτηκτοειδούς. Επομένως, πρέπει να προηγηθεί κατάλληλη θερμική κατεργασία ανόπτησης, η οποία στη περίπτωση των μπρούντζων (με περίπου 14% περιεχόμενο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

## 2) Διαγράμματα με περιτηκτικό σημείο.

Ο περιτηκτικός σχηματισμός προκύπτει από την αντίδραση του υγρού με μία ήδη υπάρχουσα στερεά φάση προς σχηματισμό μιας νέας στερεάς φάσης.

Τέτοια διαγράμματα εμφανίζονται όταν υπάρχει μεγάλη διαφορά στη θερμοκρασία τήξης των καθαρών συστατικών ενός διμερούς συστήματος.

Στο σχήμα απεικονίζεται η περιοχή του περιτηκτικού σημείου στο διαγραμμα φάσης Cu-Sn.



Σχήμα 1.8 Διάγραμμα φάσης ενός συστήματος Cu-Sn- περιτηκτικό σημείο.

Αν θεωρηθεί ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα μικροδιαφορισμού, κατά την απόψυξη του κράματος Α (περίπου 18% Sn, υποπεριτηκτική περιοχή), αρχικά στη θερμοκρασία liquidus θα αρχίσει να δημιουργείται ένα στερεό διάλυμα α φάσης του κασσιτέρου στο χαλκό, ενώ το υγρό που μένει καθώς η θερμοκρασία μειώνεται θα εμπλουτίζεται σε κασσίτερο εξαιτίας της διαφοράς στα σημεία τήξης των δύο συστατικών του κράματος. Η αντίδραση που πραγματοποιείται στη περιτηκτική θερμοκρασία, 800 Κελσίου περίπου, ανάμεσα στην α φάση και το υγρό οδηγεί στο σχηματισμό της β φάσης, ενώ κάποιο ποσοστό της α φάσης θα παραμείνει αναλλοίωτο μετά το πέρας της αντίδρασης προτού αρχίσει να διασπάται σε θερμοκρασία μικρότερης της περιτηκτικής προς τη φάση β. Το κράμα επομένως θα αποτελείται από α και β κρυστάλλους:

Κράμα Α :  $L \rightarrow \alpha + L$  (εμπλουτισμένο σε Sn)

$L$  (εμπλουτισμένο σε Sn) +  $\alpha \rightarrow \beta$

Τελική δομή :  $\alpha + \beta$  κόκκοι

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



Σχήμα 1.9 Μικροδομή υποπεριτηκτικού κράματος που εμφανίζει υπολείμματα α φάσης μετά τον περιτηκτικό μετασχηματισμό.

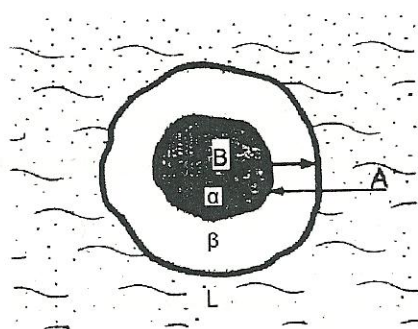
Όταν πραγματοποιείται απόψυξη του υπερπεριτηκτικού κράματος Β, πριν την περιτηκτική θερμοκρασία έχουμε την υγρή φάση και κόκκους της στερεάς φάσης α. Γύρω στους 800 κελσίου, οι κόκκοι αυτοί αντιδρούν με το εναπομείναν υγρό και μετασχηματίζονται σε κόκκους της β φάσης:

Κράμα Β : L → α + L (εμπλουτισμένο σε Sn)

α + L (εμπλουτισμένο σε Sn) → β

τελική δομή : β κόκκοι

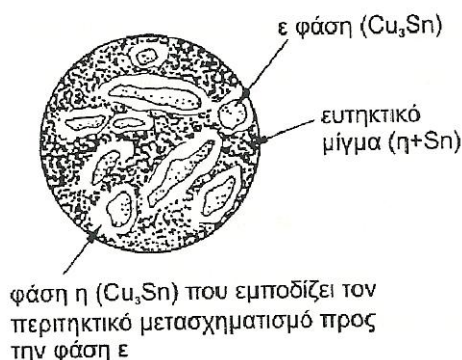
Στα κράματα με περιτηκτικό σημείο παρατηρείται ένα φαινόμενο ανομοιογένειας που ονομάζεται φαινόμενο περιτύλιξης. Αναφέρθηκε παραπάνω ότι κατά το ισόθερμο περιτηκτικό μετασχηματισμό, βάρος της στερεάς φάσης α εξαφανίζεται υπέρ της νέας στερεάς φάσης β. Ο κρυσταλλίτης β σχηματίζεται όμως επάνω στον κρυσταλλίτη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



Σχήμα 1.10 Φαινόμενο περιτύλιξης κατά τον περιτηκτικό μετασχηματισμό.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα του φαινομένου αυτού αποτελεί η δομή του κράματος με 70% κασσίτερο και 30% χαλκό. Παρόμοιες συστάσεις κραμάτων με έως και 40% κασσίτερο (το λευκό αυτό κράμα ονομαζόταν στα

λατινικά *speculum*) χρησιμοποιούνταν από τη ρωμαϊκή εποχή για την κατασκευή καθρεπτών. Θεωρητικά, το κράμα αυτό θα έπρεπε να αποτελείται από εύτηκτικό μίγμα (φάση η και κασσίτερος), παρ'όλα αυτά όμως τα ευρήματα εμφανίζουν μια δομή εκτός ισορροπίας με κόκκους ε φάσης ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) καλυμμένους με κόκκους η φάσης ( $\text{Cu}_3\text{Sn}_3$ ) μέσα στο εύτηκτικό μίγμα (η + Sn).



Σχήμα 1.11 Σχηματική αναπαράσταση της δομής που εμφανίζεται σε κράματα χαλκού με ~40% Sn.

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

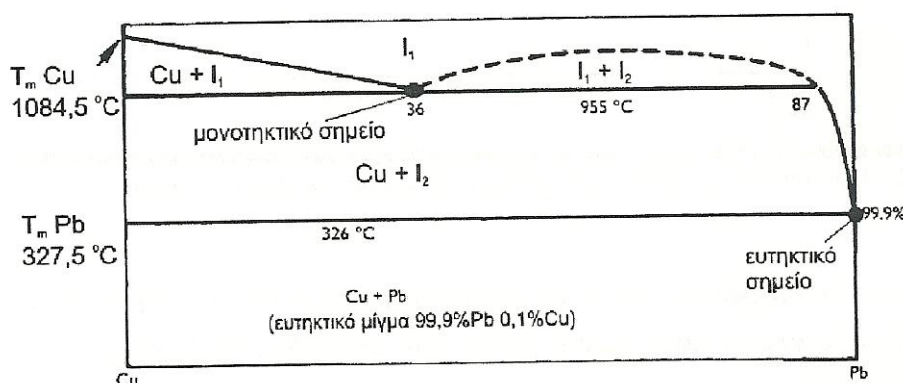
### 3) Καμία αναμιξιμότητα στη στερεά φάση.

Σ' αυτήν την περίπτωση δεν υπάρχει αναμιξιμότητα του ενός μετάλλου μέσα στο άλλο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα συστήματα χαλκού-μολύβδου, ψευδαργύρου-μολύβδου και σιδήρου-χαλκού. Κατά την απόψυξη ενός τέτοιου κράματος, το μέταλλο με το μικρότερο σημείο τήξης στερεοποιείται με τη μορφή σφαιρικών σωματιδίων (*globules*) μέσα στους κόκκους του μετάλλου με το υψηλότερο σημείο τήξης. Για παράδειγμα, το σύστημα χαλκού-μολύβδου, σφαιρίδια μολύβδου περικλείονται στους κόκκους



του χαλκού και θα περίμενε κανείς να συμβεί το φαινόμενο του διαφορισμού λόγω βαρύτητας (ο μόλυβδος είναι αρκετά πιο βαρύτες από το χαλκό). Στους 955 κελσίου, πραγματοποιείται ο μονοτηκτικός μετασχηματισμός του υγρού τήγματος με 36% περιεκτικότητα σε μόλυβδο προς τη στερεά φάση του χαλκού, ενώ σχηματίζεται μια νέα υγρή φάση με 87% περιεχόμενο μόλυβδο.

Η νέα αυτή φάση είναι πολύ πιο βαριά λόγω του μεγάλου ποσοστού του μολύβδου και θα έπρεπε να καταβυθιστεί (διαφορισμός λόγω βαρύτητας), γεγονός όμως που εμποδίζεται στην πράξη εξαιτίας της δενδριτικής ανάπτυξης που εμφανίζεται κατά τη χύτευση των κραμάτων με μεγάλο ποσοστό χαλκού, η οποία μπορεί να οδηγήσει με γρήγορη απόψυξη σε διασπορά του μολύβδου στις ενδοδενδριτικές περιοχές.



Σχήμα 1.12 Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Cu-Pb.

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

#### 4) Μετασχηματισμοί Widmanstätten

Πρόκειται για μια δομή που προκύπτει από το σχηματισμό μιας νέας στερεάς φάσης μέσα στους κόκκους μιας ήδη υπάρχουσας στερεάς φάσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα κράματα ψευδαργύρου-χαλκού. Ο

Widmanstätten μετασχηματισμός αφορά στη διάσπαση μιας στερεάς φάσης υψηλής θερμοκρασίας προς μια άλλη φάση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός της νέας στερεάς φάσης πραγματοποιείται στα περατωτικά όρια των αρχικών κόκκων και με τη μορφή πλακών ή βελονών συγκεκριμένου προσανατολισμού.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**  
**ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΑΤΙΝΑ**

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η χρήση των μετάλλων υπήρξε αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες στιγμές της δημιουργικής πορείας του ανθρώπου. Μέχρι και σήμερα τα μέταλλα και τα κράματα τους, χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λ.π.), αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά και χρησιμοποιούνται σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος. Η καθολική εξάπλωση και χρήση του σιδήρου έκανε τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης αναγκαία και επιτακτική.

Δεν υπάρχει μέταλλο και κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές. Για το λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξειδία, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών. Τα ορυκτά στο έδαφος όπου και ανευρίσκονται είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λ.π.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα.

Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά

αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ότι τα καθαρά μέταλλα. Συγκεκριμένα υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξείδια ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.

## **ΟΡΙΣΜΟΣ**

Με τον όρο «διάβρωση» (corrosion<sup>4</sup>, Korrosion) εννοούμε την καταστροφή, φθορά ή και λειτουργική αχρήστευση ενός υλικού εξαιτίας χημικής ή ηλεκτροχημικής ή μηχανικής δράσης του υλικού με το περιβάλλον του. Ο όρος δεν είναι μονοσήμαντος και αναφέρεται τόσο στο φαινόμενο της δράσης όσο και στο αποτέλεσμα της.

Ο ορισμός που δόθηκε είναι πολύ γενικός. Συνήθως «διάβρωση» χρησιμοποιείται για μεταλλικά υλικά (καθαρά μέταλλα ή κράματα). Τελευταία όμως χρησιμοποιείται και για τα πολυμερή ή και τα σύνθετα υλικά. Η από οποιαδήποτε αιτία φθορά ή αχρήστευση υλικών όπως το ξύλο, τα κεραμικά, το δέρμα, τα υφάσματα δεν χαρακτηρίζεται ως «διάβρωση».(Υφαντης)

## 2.1 Συστήματα διάβρωσης

Το υλικό και το περιβάλλον ή το διαβρωτικό μέσο αποτελούν ένα σύστημα διάβρωσης. Στη βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος χαρακτηρισμών του διαβρωτικού συστήματος και κατά συνέπεια της διάβρωσης π.χ. με κριτήριο :

- το διαβρωτικό περιβάλλον (ατμοσφαιρική διάβρωση, βιολογική διάβρωση)
- το υλικό (διάβρωση σιδήρου, αλουμινίου)
- τη μορφολογία της προσβολής (ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση, τοπική, με μορφή οπής, σπηλαιώδης)
- τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος (διάβρωση με μηχανισμό οξυγόνου, διάβρωση με μηχανισμό υδρογόνου)
- την επιπλέον ύπαρξη μηχανικών τάσεων στο σύστημα ή τη παρουσία εσωτερικών τάσεων στο υλικό που οδηγεί σε ρωγμές (διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση) κ.ο.κ.

## 2.2 Είδη Διάβρωσης

### 2.2.1 Είδη Διάβρωσης Ανάλογα με τα Αίτια που την Προκαλούν

Η διάβρωση ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν χωρίζεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

> Ηλεκτροχημική διάβρωση : Είναι το είδος της διάβρωσης που συναντούμε πιο συχνά και έχει σα χαρακτηριστικό την παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος ή μεταξύ θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό (τοπικά γαλβανικά στοιχεία). Η πρώτη (διαφορά δυναμικού) οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά και η δεύτερη μπορεί να προέρχεται από αταξίες δομής, ανωμαλίες του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω θερμικών μηχανικών κατεργασιών της επιφάνειας των υλικών ή παρουσία διαφόρων προσμίξεων στην επιφάνεια που δημιουργεί τοπικά γαλβανικά στοιχεία

> Χημική διάβρωση :

Μέταλλα τα οποία στην ηλεκτροχημική σειρά χαρακτηρίζονται με αρνητικό δυναμικό (Πίνακας ΙΙ) διαλύονται στα οξέα με έκλυση αερίου υδρογόνου. Το μέταλλο διαλύεται υπό μορφή ιόντων που μεταβαίνουν στο διάλυμα. Χαρακτηριστικό της μορφής αυτής της διάβρωσης είναι ότι η οξειδοαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν μέσα στο μέταλλο. Η χημική διάβρωση μπορεί να εξελιχθεί και σε ηλεκτροχημική αναλόγως των συνθηκών. Τα αποτελέσματα της χημικής διάβρωσης είναι συνήθως μια ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου.

> Μηχανική διάβρωση :

Με την τριβή προκαλείται φθορά της επιφάνειας με απομάκρυνση μικρών σωματιδίων με μηχανικό τρόπο.

> Βιολογική διάβρωση :

Στην περίπτωση των μετάλλων, η ύπαρξη άμεσης ή έμμεσης βιολογικής διάβρωσης, παίζει μικρότερο ρόλο απ'ότι σε άλλα υλικά, όπως π.χ. ξύλο, πέτρα κ.λ.π. Πρόκειται για την επίδραση φυτικής και ζωικής προέλευσης μικροοργανισμών και θαλάσσιων οργανισμών, που ανήκουν στις κατηγορίες των βαλάνων, των πολυζώων, των σερπουλιδών, των ασκιδίων, των σπόγγων, των φυκών κ.λ.π. που προσκολλούνται σε ακίνητες ύφαλες κατασκευές. Αυτοί προσβάλουν άμεσα τα μέταλλα με τις εκκρίσεις τους, κατά την ανταλλαγή της ύλης τους και έμμεσα με τη δημιουργία ανομοιογένειας στην επιφάνεια των μετάλλων.

### **2.2.2 Είδη διάβρωσης ανάλογα με την μορφή εμφάνισης**

> Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση :

Έτσι λέγεται η διάβρωση, όταν πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος δημιουργείται ένα ομοιόμορφο - περίπου ισόπαχο - στρώμα προϊόντος διάβρωσης, ή όταν πραγματοποιείται μια περίπου ομοιόμορφη

διάλυση της επιφάνειας (ολόκληρης ή μεγάλου μέρους αυτής), με κάποια χημική ή ηλεκτροχημική διαδικασία

> Διάβρωση με βελονισμούς :

Η μορφή αυτή αποτελεί την πιο συνηθισμένη εμφάνιση της διάβρωσης, αφού εμφανίζεται και στα επιμέρους στάδια όλων σχεδόν των άλλων γενικών μορφών διάβρωσης. Είναι αρκετά επικίνδυνη στην πράξη γιατί δεν γίνεται έγκαιρα ορατή και οδηγεί σε καταστροφή των μεταλλικών κατασκευών σε μικρό χρονικό διάστημα (και με μικρή απώλεια βάρους). Η διάβρωση μπορεί να είναι:

- > Αυθόρμητη, χωρίς ή με λίγη υγρασία. Εμφανίζεται όταν για κάποιο λόγο σημειωθεί τοπική ρήξη του αρχικού στρώματος του προϊόντος διάβρωσης με ενίσχυση του δυναμικού διάβρωσης του βασικού μετάλλου και αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης.
- > Αυθόρμητη, με παρουσία υγρασίας. Σ'αυτές τις συνθήκες το διαβρωτικό περιβάλλον είναι δραστικότερο και η διαβρωτική του δράση εκδηλώνεται εντονότερα και ταχύτερα με την υδρόλυση των  $Fe^{2+}$  και τη μείωση του pH, δηλ την αύξηση της οξύτητας.
- > Εκβιασμένη. Παρουσιάζει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με τις πιο πάνω μορφές, αλλά σε εντονότερες και ελεγχόμενες συνθήκες.

Σε όλες τις πιο πάνω περιπτώσεις η διάβρωση μπορεί να είναι ενδοκρυσταλλική ή περικρυσταλλική. Στο είδος αυτό της διάβρωσης και στο μηχανισμό Wagner οφείλεται ο σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης πάνω από προστατευτικές επικαλύψεις (π.χ. επιμεταλλώσεις, χρώματα, πολυμερή). Έτσι λέγεται η διάβρωση όταν ο σχηματισμός των προϊόντων της γίνεται εκλεκτικά και τοπικά ή όταν εμφανίζεται τοπική εκλεκτική διάλυση της μεταλλικής επιφάνειας σε ορισμένα δομικά ή γεωμετρικά ενεργά κέντρα της ή με μορφή δημιουργίας κρατήρων, εσοχών ή σπηλαίων.

> Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση :

Πρόκειται για ταυτόχρονη καταπόνηση και διάβρωση. Αποτελεί συνέπεια της συνδυασμένης δράσης διαβρωτικού περιβάλλοντος και μηχανικών τάσεων



(εξωτερικών ή εσωτερικών) και έχει εξαιρετικά επικίνδυνες συνέπειες για τις μεταλλικές κατασκευές. Οδηγεί σε ψαθυρή θραύση των κατασκευών για φορτίσεις της τάξης ακόμα και του 10% του ορίου θραύσης.

> Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση :

Το είδος αυτό είναι καθαρά μηχανικής φύσης. Πρόκειται για τη δημιουργία εσοχών, σπηλαίων, κρατήρων από τοπική εξάχνωση του υλικού εξαιτίας της υποπίεσης που δημιουργείται. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται κατά τη γρήγορη ροή ρευστών σε σωλήνες ή κατά την περιστροφή πτερυγίων με μεγάλη ταχύτητα (έλικες αεροπλάνων, πλοίων, αντλιών). Στο είδος αυτό υπάγεται και κάθε μηχανική τοπική κάκωση της επιφάνειας του μετάλλου. Ανάμεσα στα άλλα περιλαμβάνονται και οι τοπικές αποξέσεις, δηλαδή η αμμοβολή, που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των μεταλλικών επιφανειών.

### **2.2.3 Κατηγοριοποίηση Διάβρωσης σύμφωνα με τον Robbiola**

Ο Robbiola (Robbiola 1990) πρότεινε την μετανάστευση των ιόντων ως τη βασική αρχή για το χαρακτηρισμό της διάβρωσης που λαμβάνει χώρα στους μπρούτζους, οπότε και χώρισε τα φαινόμενα διάβρωσης σε δύο κατηγορίες:

1. Διάβρωση που ελέγχεται από κατιόντα
2. Διάβρωση που ελέγχεται από ανιόντα

Κατά τη διάβρωση που ελέγχεται από κατιόντα, όπως ιόντα χαλκού ή κασσιτέρου, αυτά διαχέονται στην επιφάνεια του μετάλλου και ελέγχουν το ρυθμό των αντιδράσεων διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα. Αυτή είναι συνήθως μια αργή διαδικασία που έχει την τάση να παράγει πατίνες, ιδιαίτερα από στρώματα κυπρίτη, που μπορεί να διατηρήσουν το σχήμα του αρχικού αντικειμένου.

Κατά τη διάβρωση που ελέγχεται από ανιόντα, έχουμε διόγκωση της διεπιφάνειας καταλήγοντας σε παχιά ασυναφή προς το υπόστρωμα στρώματα

προϊόντων διάβρωσης. Σε αυτές τις διεργασίες συμβάλλουν εξαιρετικά ευκίνητα ιόντα, όπως τα ανιόντα χλωρίου, τα οποία προσβάλλουν το μέταλλο και επιταχύνουν το ρυθμό διάβρωσης.

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες, οι χημικοί και θερμοδυναμικοί παράγοντες και τα χημικά είδη που παίρνουν μέρος στις διεργασίες διάβρωσης είναι αυτά που καθορίζουν το είδος των προϊόντων.

Ο μετασχηματισμός προς τα προϊόντα διάβρωσης και η περαιτέρω ανάπτυξη των στρωμάτων διάβρωσης καθορίζουν τη πιθανή διατήρηση του αρχικού σχήματος του αντικειμένου και κατηγοριοποιούνται ως εξής :

1. Επιταξία
2. Τοποταξία
3. Ανάπλαση, αναδόμηση

Στην επιταξία, υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της κρυσταλλογραφικής δομής του αντικειμένου και τη δομή του στρώματος που μπορεί να αναπτυχθεί, δηλαδή διατηρούν τα προϊόντα διάβρωσης την ίδια δομή με το μέταλλο που αντικαθιστούν. Κατά τις περισσότερες διεργασίες διάβρωσης (οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις) τα προϊόντα αναπτύσσονται με χημική επιταξία. Η χημική επιταξία είναι υποκατηγορία της επιταξίας και ο όρος περιγράφει τη διεργασία που περιλαμβάνει την ανάπτυξη προσανατολισμένου κρυστάλλου σε στρώματα πάνω σε ένα υλικό, ως προϊόν χημικής αντίδρασης του αρχικού υλικού και κάποιας άλλης ουσίας. Για παράδειγμα, ο κυπρίτης διατηρεί την ψευδομορφική δένδριτική δομή των χυτών κραμάτων του χαλκού.

Η τοποταξική ανάπτυξη αφορά στο μετασχηματισμό ενός προϊόντος διάβρωσης σε ένα άλλο, οπότε το κρυσταλλικό πλέγμα του αρχικού προϊόντος αλλάζει και η δομή του νέου προϊόντος δεν διατηρεί κάποια σχέση με αυτήν του αρχικού υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μετασχηματισμός του θειούχου σε θειικό χαλκό και του κυπρίτη σε τενορίτη.

Κατά την ανάπλαση-αναδόμηση, τα αρχικά προϊόντα διάβρωσης διαλύονται ή μετατρέπονται χημικά σε ένα τελείως διαφορετικό προϊόν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάλυση του κυπρίτη υπό συνθήκες χαμηλού PH και χαμηλής μερικής πίεσης O<sub>2</sub> με αποτέλεσμα την εναπόθεση μεταλλικού χαλκού στη θέση του κυπρίτη.

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

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

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

Πιο χρήσιμες είναι οι παρακάτω προσεγγίσεις των αντιδράσεων διάβρωσης:

1. Κινητική προσέγγιση
2. Θερμοδυναμική προσέγγιση

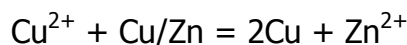
Κατά τη θερμοδυναμική προσέγγιση, για να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα μια αντίδραση πρέπει η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού κατά Gibbs να είναι αρνητική. Από την άλλη η κινητική μελετά το ρυθμό μιας αντίδρασης. Αν μια συγκεκριμένη αντίδραση ή στάδιο της είναι πού αργό, τότε η θερμοδυναμική ισορροπία δεν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

### **2.3 Αποψευδαργυροποίηση**

Σε ορισμένα πολυφασικά κράματα όπως τα κράματα του χαλκού (ορείχαλκος, brass, μπρούντζος, bronze,) παρατηρείται εκλεκτική διάλυση επιμέρους συστατικών συνήθως των αγενέστερων οπότε τα ευγενέστερα συστατικά παραμένουν ως πορώδης σκελετός. Το είδος αυτό χαρακτηρίζεται ως εκλεκτική διάβρωση (selective corrosion,). Ένα από τα γνωστότερα παραδείγματα αυτής της μορφής διάβρωσης είναι η αποψευδαργυροποίηση

(dezincification) του ορειχάλκου (Cu-Zn) όπου παρατηρείται εκλεκτικά η διάλυση του ψευδαργύρου.

Ο μηχανισμός της αποψευδαργύρωσης δίνεται από την εξίσωση :



Στις θέσεις όπου εκλεκτικά διαλύεται ο ψευδάργυρος αποτίθεται ο χαλκός σε σπογγώδη μορφή με αποτέλεσμα ο ορείχαλκος να χάσει την αντοχή του.

Οι ορείχαλκοι με πάνω από 15% Zn είναι σύμφωνα με την έως τώρα θεωρία πιο επιδεκτικοί στην αποψευδαργυροποίηση αλλά αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση των αρχαίων ορείχαλκων όπου φαινόμενα όπως μακρο – και μικρο – διαφορισμός και οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις τους περιπλέκουν την κατάσταση. Ορείχαλκοι με πάνω από 30% Zn (διφασικοί) είναι ακόμα πιο επιρρεπείς στην απώλεια Zn. Οι περισσότεροι αρχαίοι ορείχαλκοι περιέχουν κάτω από 30% Zn και ως εκ τούτου είναι μονοφασικοί.

Ομοιόμορφη αποψευδαργυροποίηση λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση ιόντων χλωρίου ή σε πολύ χαμηλές τιμές pH. Η προσθήκη κασσίτερου στους διφασικούς α + β ορείχαλκους αναστέλλει την προσβολή της α φάσης και παρέχει στο κράμα σχετικά καλή αντοχή στην αποψευδαργυροποίηση κατά την παραμονή σε θαλάσσιο περιβάλλον. Ο γνωστός ως ναυτικός ορείχαλκος ο οποίος είναι μονοφασικό κράμα (71 Cu, 28 Zn, 1 Sn) παρουσιάζει αρκετά καλή αντοχή στην αποψευδαργυροποίηση με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων φωσφόρου, αρσενικού ή αντιμονίου. Τα αρχαία κράματα, περιέχουν τα στοιχεία αυτά ως προσμίξεις – ακαθαρσίες, με αποτέλεσμα η μακροχρόνια συμπεριφορά τους στην διάβρωση να είναι πολύ καλύτερη από αυτή των σύγχρονων διμερών κραμάτων χαλκού ψευδαργύρου.

Η αποψευδαργυροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους εξής δύο τρόπους:

1) Ο ψευδάργυρος μπορεί να “φύγει” επιλεκτικά από τον ορείχαλκο αφήνοντας μία ασθενή συναρμογή κόκκων χαλκού, ή,

2) Να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονη διάλυση του χαλκού και του ψευδαργύρου στο διάλυμα με ακόλουθη εναπόθεση χαλκού στο μέταλλο.

Οι δύο διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε διακριτές αλλά αλληλεπικαλυπτόμενες περιοχές δυναμικού. Η επιλεκτική αποχώρηση του ψευδαργύρου από τον ορείχαλκο προϋποθέτει διάχυση σε στερεά κατάσταση των ατόμων Zn και επομένως πρόκειται για μία αργή διαδικασία. Σε σύγχρονα κράματα η αποψευδαργυροποίηση πραγματοποιείται με ταυτόχρονη διάλυση και εναπόθεση, με την επιλεκτική διάλυση να παίζει δευτερεύοντα ρόλο.

Στα αρχαία κράματα η συσσώρευση βασικών αλάτων ψευδαργύρου αντιπροσωπεύει την διάβρωση των πλούσιων σε ψευδάργυρο περιοχών χυτών αντικειμένων. Αν χρησιμοποιηθεί ως παράδειγμα η διάβρωση ενός μονοφασικού ορείχαλκου σε υδατικό διάλυμα χλωριόντων 0,1M.

Κάτω από 0,0V ο χαλκός παραμένει σταθερός. Πάνω από -0,9V θα πραγματοποιηθεί επιλεκτική αλλά αργή διάλυση του ψευδαργύρου. Πάνω από 0,0V, ο χαλκός αρχίζει να διαλύεται και ο ρυθμός διάλυσης αυξάνει όσο αυξάνει το δυναμικό, ενώ παράλληλο επιταχύνεται και η απώλεια του ψευδαργύρου. Μεταξύ 0,0V και +0,2V τα ιόντα του δισθενούς χαλκού που έχουν συσσωρευτεί στο διάλυμα εναποτίθενται ξανά στην επιφάνεια ως μεταλλικός χαλκός. Σε υψηλότερες τιμές δυναμικού, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος διαλύονται με τον ίδιο ρυθμό και δεν πραγματοποιείται αποψευδαργυροποίηση.

Σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της διάβρωσης παίζουν οι παρακάτω αντιδράσεις:

$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	1
$\text{Cu} + 2\text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^{-} + \text{e}^{-}$	2
$\text{CuCl}_2^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^{-} + \text{e}^{-}$	3

$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	4
$\text{CuCl} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^-$	5
$\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl} + \text{e}^-$	6

Για τιμές δυναμικού υψηλότερες των  $-0,19\text{V}$  πραγματοποιείται διάλυση του ψευδαργύρου (αντίδραση 1) αφήνοντας την επιφάνεια **εμπλουτισμένη** σε χαλκό. Στην συνέχεια και για δυναμικό πάνω από  $-0,03\text{V}$  η αντίδραση με το χλώριο (αντίδραση 2) ενεργοποιεί την διάλυση του χαλκού. Καθώς το σύμπλοκο ιόν  $\text{CuCl}_2^-$  συσσωρεύεται στο διάλυμα κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου αρχίζουν να **σχηματίζονται** ιόντα χαλκού  $\text{Cu}^{2+}$  (αντίδραση 3).

Στο σημείο αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί κατευθείαν αναγωγή τους προς μεταλλικό χαλκό (αντίδραση 2), ή αναγωγή τους μέσω συνδυασμού αντιδράσεων (αντίδραση 3 και 4). Αν η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού αυξηθεί τότε το δυναμικό των ημιαντιδράσεων (αντιδράσεις 2, 3, 4, 5) θα μετατοπισθεί προς τις θετικές τιμές. Το αν τα ιόντα χαλκού μπορούν να συσσωρευτούν στην επιφάνεια χωρίς στην απ' ευθείας μετατροπή τους σε μεταλλικό χαλκό εξαρτάται από τον ρυθμό των αντιδράσεων 2, 3, 4, 5. Επίσης καθώς η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού αυξάνει ο ναντοκίτης,  $\text{CuCl}$ , (αντίδραση 6) σταθεροποιείται όταν το δυναμικό της αντίδρασης 3 γίνει θετικότερο από το δυναμικό της αντίδρασης 2. Η απόδοση μεταλλικού χαλκού έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά για δυναμικό κάτω των  $+0,2\text{V}$  σε διαλύματα που περιέχουν περίσσια ιόντων δισθενούς χαλκού (Jones 1992). Η επιλεκτική διάλυση του ψευδαργύρου πραγματοποιείται με διάχυση σε στερεά κατάσταση και είναι πολύ αργή για να είναι υπεύθυνη για την συνήθη διείσδυση σε βάθος της διάβρωσης που παρατηρείται στους ορείχαλκους. Από την άλλη το φαινόμενο της εναπόθεσης μεταλλικού χαλκού είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην διάβρωση των ορείχαλκων. Σε γενικές γραμμές η αποψευδαργυροποίηση δεν οδηγεί στο σχηματισμό κάποιου προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του κράματος.

## 2.4 Συνθήκες που επιδρούν στην διάβρωση

Η διάβρωση επηρεάζεται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (εξωγενείς) αλλά και από συνθήκες που επιβάλλονται από τα ίδια τα υλικά (ενδογενείς). Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της διάβρωσης είναι οι ακόλουθοι:

### Εξωγενείς Παράγοντες - Συνθήκες Περιβάλλοντος

Θερμοκρασία: Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης. Η επίδραση αυτή οφείλεται στην γενική αύξηση της κινητικότητας των ατόμων και μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Υγρασία: Η υγρασία και οι βροχοπτώσεις επιταχύνουν την διάβρωση. Είναι γνωστό ότι στην ξηρή ατμόσφαιρα η διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων έχει πολύ μικρή εξέλιξη. Αντίθετα παρουσία υγρασίας η ταχύτητα της αυξάνει σημαντικά.

Δι-ή τριεπιφάνειες: Από μακροσκοπικές παρατηρήσεις προέκυψε το συμπέρασμα πως η ύπαρξη τριεπιφάνειας οδηγεί σε έντονη, εντοπισμένη διάβρωση.



Διάβρωση λόγω ύπαρξης διεπιφάνειας

Αγωγιμότητα περιβάλλοντος, pH: Οι διεργασίες φθοράς επιτυγχάνονται όσο πιο αγώγιμο και πιο όξινο είναι το περιβάλλον. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του pH τόσο μεγαλύτερη είναι η διάβρωση. Η ταχύτητα της διάβρωσης επηρεάζεται απ'τη χημική συγγένεια του μετάλλου ή κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Αυξάνεται δε με την αύξηση της συγκέντρωσης και της αγωγιμότητας. Έτσι μπορούμε να πούμε πως το pH αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης είτε λόγω αύξησης της αγωγιμότητας είτε λόγω διάλυσης των μετάλλων, κραμάτων και των οξειδίων τους σε όξινο ή βασικό περιβάλλον.



Διάβρωση περιβάλλοντος

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

Τα διαφεύγοντα ρεύματα: Τα ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο έδαφος, τους τοίχους, τις κατασκευές ή και τα νερά, έξω από τα υπάρχοντα κυκλώματα, λόγω διαφυγής τους. Η διαδρομή που ακολουθούν τέτοια ρεύματα καθορίζεται από την αρχή ότι το ηλεκτρικό ρεύμα ακολουθεί το δρόμο με τη μικρότερη αντίσταση. Ιδιαίτερα έντονα διαβρωτικά φαινόμενα παρουσιάζονται στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες (λόγω ανοδικής διάλυσης). Πηγές τέτοιων ρευμάτων είναι εγκαταστάσεις γειωμένες σε περισσότερες από μια θέσεις (π.χ. ηλεκτρικοί



σιδηρόδρομοι, εγκαταστάσεις για τη σήμανση τους κ.λ.π.), άλλοι αγωγοί ή καλώδια που προστατεύονται καθοδικά, τηλεφωνικές εγκαταστάσεις, ή ηλεκτρικά δίκτυα, κατά τις ηλεκτροσυγκολλήσεις, ηλεκτροκίνητοι γερανοί πάνω σε σιδηροτροχιές, ηλεκτρολυτικές εγκαταστάσεις, κ.α.

**Εναλλαγή ή αλλαγή συνθηκών:** Η διάβρωση επιταχύνεται δραστικά από τις εναλλαγές στην ένταση των συνθηκών του περιβάλλοντος.



Διάβρωση Εδάφους λόγω Έντονων Θερμοκρασιακών Αλλαγών

### **Ενδογενείς Παράγοντες - Υλικά**

Ανομοιογένεια επιφάνειας ή μάζας: Έχει διαπιστωθεί πως κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός, μετάλλου ή κράματος επιτείνει τη διάβρωση. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων

Ενεργά κέντρα: Τα ενεργά κέντρα, είτε δομικά (κρυσταλλικές αταξίες από τη φύση του υλικού ή την επεξεργασία του), είτε γεωμετρικά [μακροσκοπικά (εξώγλυφα, γωνίες, ακμές) ή μικροσκοπικά (κρυσταλλικές ανωμαλίες)], ευαισθητοποιούν τα υλικά και επιταχύνουν τη φθορά τους. Τα ενεργά κέντρα των υλικών που υπάγονται στη γενική κατηγορία των αταξιών, έχουν ιδιαίτερη σημασία για τη διάβρωση.

Ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις: Πλαστικές παραμορφώσεις (ή προσθετές αταξίες δομής), που έχουν δημιουργηθεί με μηχανική ή θερμική

κατεργασία, επιτείνουν τη διάβρωση, γιατί οδηγούν σε τοπική ανοδικοποίηση και άρα σε τοπικά γαλβανικά στοιχεία..

Συντελεστής θερμικής διαστολής: Διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής, είτε μεταξύ των κρυστάλλων ή κόκκων του ίδιου υλικού είτε μεταξύ υλικών (μέταλλο-πέτρα ή μάρμαρο, ξύλο-μέταλλο κ.λ.π.) οδηγούν σε επιτάχυνση της διάβρωσης από μηχανικές διεργασίες.

## **2.5 Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος**

Τα είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

Ατμοσφαιρικές συνθήκες: Η διαβρωτική δράση οφείλεται στο οξυγόνο και την υγρασία που περιέχει η ατμόσφαιρα, ενισχύεται δε με την παρουσία ρυπαινόντων αερίων (π.χ. οξειδία θείου και αζώτου,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$  κ.λ.π.) ή από άλλες προσμίξεις (όπως π.χ. σταγονίδια θαλασσινού νερού κ.α. αδρανή προσροφητικά ή μη σωματίδια).

Γλυκό νερό: Εξ αιτίας της μικρής αγωγιμότητας του, η διαβρωτική του δράση οφείλεται στο διαλυμένο σ'αυτό οξυγόνο (ο λόγος  $O_2/N_2$  είναι μεγαλύτερος απ'ότι στον αέρα), στα διαλυμένα σ'αυτό άλατα, στην τιμή του pH, σε αιωρούμενα σ'αυτό σωματίδια και μικροοργανισμούς (που πιθανόν φέρει) και στην θερμοκρασία του. Πάντα ενισχύεται απ'την τυχόν υπάρχουσα ρύπανση.

Θαλασσινό νερό: Διακρίνεται απ'το γλυκό νερό επειδή έχει αυξημένα περιεκτικότητα σε άλατα, επειδή έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα και διότι είναι ρυπασμένο από διάφορες χημικές ή μη ουσίες και από μικροοργανισμούς. Ο λόγος  $O_2/N_2$  είναι μεγαλύτερος από ότι στον αέρα και η διαλυτότητα του  $O_2$  ελαττώνεται μετά από κάποιο βάθος

Καυσαέρια - Θερμά αέρια: Η διαβρωτική τους δράση οφείλεται κατ' αρχή στη χημική τους σύσταση και ενισχύεται από τις ψηλές θερμοκρασίες ή και τις

μεγάλες ταχύτητες ροής. Δρουν διαβρωτικά τόσο στο χώρο παραγωγής τους, όσο και έμμεσα με τη γενικότερη ρύπανση της ατμόσφαιρας.

Χημικό περιβάλλον: Η διαβρωτική του επίδραση οφείλεται στις χημικές ουσίες (ανόργανες και οργανικές ) που δρουν διαβρωτικά ανάλογα με τη χημική συγγένεια που έχουν με τα μέταλλα ή κράματα που έρχονται σε επαφή, την πίεση, τη θερμοκρασία, την ταχύτητα ροής κ.λ.π.

Ακτινοβολίες: Αυτές επηρεάζουν, αφ'ενός μεν τη σύσταση, τη μικροδομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων και των ουσιών του αμεσότερου διαβρωτικού περιβάλλοντος, αφ'ετέρου δε το μηχανισμό των διαβρωτικών δράσεων, εξαιτίας της προσφοράς ενέργειας με ορισμένη και κατάλληλη για τη διάβρωση τάξη μεγέθους κβάντων. Οι πυρηνικές ιδιαίτερα ακτινοβολίες αποτελούν ένα ιδιαίτερα επικίνδυνο διαβρωτικό περιβάλλον. Στη φύση, ραδιενέργεια εκπέμπουν οι κοσμικές ακτινοβολίες και διάφορα ραδιενεργά στοιχεία, όπως το ουράνιο, U, το θόριο, Th, το ακτίνιο Ac και τα παράγωγά τους. Έτσι, αν ένα μέταλλο ή κράμα ακτινοβολείται, η διάβρωση του επιτείνεται λόγω της ανοδικοποίησης του εξαιτίας της δημιουργίας αταξιών δομής

### **Έδαφος:**

Οι ιδιότητες του χώματος παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάβρωση των αρχαιολογικών αντικειμένων. Οι παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται κατά την ανασκαφή ενός αντικειμένου είναι:

- Επίδραση από επαφή με άλλα υλικά. Αν ένα θαμμένο μεταλλικό αντικείμενο βρίσκεται σε απευθείας επαφή με κάποιο άλλο μέταλλο, τότε ο ρυθμός διάβρωσής του θα επηρεαστεί. Η επαφή με ένα πιο ευγενές μέταλλο θα αυξήσει το ρυθμό διάβρωσης ενώ η επαφή με ένα λιγότερο ευγενές θα μειώσει το ρυθμό διάβρωσης.

- Επίδραση του νερού στο έδαφος. Το νερό λειτουργεί σαν ηλεκτρολύτης για τη διαμόρφωση του κελιού διάβρωσης. Η διάβρωση επηρεάζεται από την κυκλοφορία νερού στο έδαφος. Το τρεχούμενο νερό μπορεί να μεταφέρει οξυγόνο προς τα αντικείμενα που βρίσκονται θαμμένα και να απομακρύνει προϊόντα διάβρωσης από την επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης.

- Επίδραση του αερισμού του εδάφους. Η παροχή οξυγόνου, είναι απαραίτητη προκειμένου να λάβει χώρα η καθοδική αντίδραση στο κελί διάβρωσης και επομένως επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης.

Σε μεγάλο βαθμό, το οξυγόνο μεταφέρεται στο κορεσμένα με νερό εδάφη μέσω της διάχυσης, η οποία είναι εξαιρετικά αργή διαδικασία. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός διάβρωσης σε αυτά τα εδάφη είναι μικρός.

- Επίδραση της οξύτητας του χώματος. Η διάβρωση των περισσότερων κοινών μετάλλων εξαρτάται από το PH του χώματος. Το έδαφος γενικά θεωρείται ότι δεν είναι διαβρωτικό μέσα στο εύρος των τιμών PH 4.0-8.5. Η αύξηση της οξύτητας του εδάφους προκαλείται από την απόθεση ανθρωπογενών αέριων ρυπαντών, κυρίως θειικού ή νιτρικού οξέως, καθώς και από την ανάπτυξη των φυτών. Επίσης κατά την αποσάθρωση των φυτικών υπολειμμάτων απελευθερώνονται οργανικά οξέα. Παρ' όλα αυτά οι παραπάνω διεργασίες δεν προκαλούν πτώση του PH κάτω από 5. Στο έδαφος όμως υπάρχουν ρυθμιστικοί παράγοντες που καταναλώνουν τα υδρογονοκατιόντα και ανεβάζουν το PH προς την ουδέτερη περιοχή. Όταν αυτοί οι ρυθμιστικοί παράγοντες εξαντληθούν τότε θα έχουμε μείωση του PH. Παρ' όλα αυτά το κάθε ρυθμιστικό σύστημα είναι αποτελεσματικό σε κάποιο συγκεκριμένο εύρος PH.

- Επίδραση αγωγιμότητας του εδάφους. Η αγωγιμότητα του εδάφους επηρεάζει το ρεύμα που διέρχεται μέσα από το κελί διάβρωσης και παίζει σημαντικό ρόλο για τη διάβρωση όταν η απόσταση ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο είναι αρκετά μεγάλη, όπως στην περίπτωση μεγάλων αντικειμένων.

- Επίδραση των χλωριόντων. Τα χλωριόντα προκαλούν τη διάτρηση των προστατευτικών παθητικών στρωμάτων που έχουν αναπτυχθεί πάνω στο

μέταλλο με αποτέλεσμα την τοπική διάβρωση. Επίσης το χλωρίοντα αυξάνουν την αγωγιμότητα του εδάφους. Το ποσοστό των χλωριόντων εξαρτάται από την απόσταση από τη θάλασσα από την βροχόπτωση και από την εξάτμιση του εδάφους. Πηγές χλωριόντων αποτελούν τα λιπάσματα, όπως το KCl, ή ρίψη άλατος στους χιονισμένους δρόμους. Η δράση τους περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

- Επίδραση των φωσφορικών αλάτων. Τα φωσφορικά άλατα αποτελούν ενδογενή συστατικά του εδάφους. Η παρουσία φωσφορικών αλάτων στο περιβάλλον ταφής είναι ανάμεσα στους πιο σημαντικούς παράγοντες που ευθύνονται για την επιταχυνόμενη διάβρωση των κραμάτων χαλκού.
- Επίδραση των αμμωνιακών συστατικών. Η αμμωνία σχηματίζει ευδιάλυτα σύμπλοκα με το χαλκό σε μέσες ή υψηλές τιμές PH και ως εκ τούτου τα αμμωνιακά είδη οξύνουν την διάβρωση του χαλκού. Τα αμμωνιακά είδη εισέρχονται στο έδαφος μέσω των λιπασμάτων, ενώ μπορεί να σχηματιστούν κατά την αποσύνθεση των πρωτεϊνών (οικιστικές περιοχές, τάφοι).
- Επίδραση μικροβιακής δραστηριότητας. Η διάβρωση από μικροοργανισμούς αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην αποσάθρωση των μεταλλικών αντικειμένων. Τα βακτήρια αποικούν στην επιφάνεια του μετάλλου και σχηματίζουν ένα βιοφιλμ. Οι μικροοργανισμοί μέσα στο βιοφιλμ δημιουργούν συνθήκες εντελώς διαφορετικές από αυτές που επικρατούν στο εξωτερικό περιβάλλον, όσον αφορά στο PH, στο διαλυμένο οξυγόνο και στην παρουσία διαφόρων οργανικών και ανόργανων συστατικών.

### **Κατηγορίες εδαφών.**

Η διάβρωση κατά τον ενταφιασμό σε ένα συγκεκριμένο τύπο εδάφους συνδέεται με τις ιδιότητες του, οι οποίες καθιστούν στο σύνολο το έδαφος-χώμα περισσότερο ή λιγότερο διαβρωτικό. Οι περισσότερες από τις ιδιότητες που προαναφέρθηκαν χρησιμοποιούνται και για την κατάταξη του εδάφους σε διάφορες ομάδες, όπως αμμώδες (sandy loam), πυκνό αργιλώδες (dense clay), αργιλικό (slit), φυτικά εμπλουτισμένο πετρώδες έδαφος (humus-rich stony soil) κ.τ.λ. Διάφοροι οργανισμοί όπως το National Bureau of Standards

των ΗΠΑ, NBS και ο British non-Ferrous Metals Research Association, BNFMRA (δεν υπάρχει σήμερα) έχουν δημοσιοποιήσει έρευνες σχετικά με τη συμπεριφορά στη διάβρωση του καθαρού (μη κραματοποιημένου) χαλκού σε όρους ρυθμού διάβρωσης για τους διάφορους τύπους εδαφών και για διαφορετικά χρονικά διαστήματα παραμονής δοκιμίων στο έδαφος.

Πίνακας Ρυθμοί Διάβρωσης στο έδαφος

<b>ΠΗΓΗ</b>	<b>ΤΥΠΟΣ ΧΩΜΑΤΟΣ</b>	<b>ΕΤΗ</b>	<b>ΔΙΑΒΡΩΣΗ</b> ( $\mu\text{m}/\text{year}$ )	<b>MAX</b> <b>ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΙ</b> ( $\text{mm}/\text{year} \times 10^4$ )
BNFMRA	5 λιγότερο διαβρωτικό	10	0.5-2.5	Ομοιόμορφη διάβρωση, όχι βελονισμοί
BNFMRA	4 λιγότερο διαβρωτικό	5	5.0-25	0.040
NBS	9 λιγότερο διαβρωτικό	14	4.0-25	0.043
NBS	2 επόμενο πιο διαβρωτικό	14	25-130	0.033
BNFMRA	Οξιτισμένα αργιλώδη/ οξιτισμένα βαλτόνερα	10	53-66	0.046
BNFMRA	*στάχτες (cinders)	5	66	0.32
NBS	3 περισσότερο διαβρωτικό : ύφαλος (rifle peat)/ παλίρροια (tidal marsh)	14	160-355	0.115

\* Δεύτερη απόπειρα να εξαχθούν ακριβή στοιχεία γι' αυτήν τη σειρά πειραματικών δεδομένων

Ο μέσος ρυθμός για τους περισσότερους τύπους εδαφών ήταν 0.05-3.9  $\mu\text{m}/\text{year}$ , ενώ για τα πιο διαβρωτικά εδάφη καταγράφηκαν ρυθμοί διάβρωσης μέχρι και 35  $\mu\text{m}/\text{year}$ .

## 2.6 Κινητική της διάβρωσης

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

- Η παρουσία νερού ως ηλεκτρολύτη που άγει το ρεύμα διάβρωσης μέσω διαλυμένων ιόντων όπως,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ .
- Η παρουσία ενός οξειδωτικού παράγοντα – συνήθως το οξυγόνο ή ιόντα υδρογόνου για να αναχθούν στην κάθοδο.

## 2.7 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Η “ενεργοποιός δύναμη” προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διάβρωση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του PH και την οξειδωτική δύναμη (δυναμικό οξειδοαναγωγής) του περιβάλλοντος. Το αν η διάβρωση θα λάβει χώρα και αν ναι, το ποια προϊόντα θα σχηματιστούν τελικά μπορεί να διαλευκανθεί με την εξέταση ενός διαγράμματος Pourbaix. Τα διαγράμματα Pourbaix αποτελούν στην ουσία έναν χάρτη του ηλεκτροδιακού δυναμικού υπο εξέταση συστήματος ως προς την οξύτητα-αλκαλικότητα του (PH). Παρόλα αυτά η διάβρωση αποτελεί μια φυσική διεργασία άρρηκτα συνδεδεμένη με το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνει χώρα, επομένως θεωρείται σκόπιμη η αναφορά στις ιδιαιτερότητες του κάθε περιβάλλοντος

## 2.8 Δημιουργία φυσικής πατίνας

Η μελέτη των φυσικά διαβρωμένων μεταλλικών αντικειμένων παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις μακροχρόνιες διεργασίες διάβρωσης που πραγματοποιήθηκαν κατά την παραμονή τους στο φυσικό περιβάλλον

(έδαφος, θάλασσα κ.τ.λ.). η ομάδα του Robbiola προσπάθησε να ομαδοποιήσει τα διάφορα φαινόμενα που απαντώνται σε διαβρωμένους μπρούτζους συσχετίζοντας παραμέτρους που αφορούν στο ίδιο το μέταλλο όσο και στο περιβάλλον που βρέθηκε (Robbiola 1998). Η εργασία αυτή αποτελεί κατά κάποιο τρόπο επέκταση της προγενέστερης δουλειάς της Mattsson (Mattsson 1996) καταδεικνύοντας για άλλη μια φορά την αναγκαιότητα της στατιστικής ανάλυσης όταν πρόκειται να ελεγχθούν πολυπληθείς παράμετροι. Στην περίπτωση αυτή γίνεται για πρώτη φορά προσπάθεια κατηγοριοποίησης των διαβρωμένων δομών και προτείνεται ένα γενικό λεξιλόγιο για την περιγραφή των διαβρωμένων σχηματισμών που απαντώνται στα αρχαιολογικά αντικείμενα.

Το γενικό λεξιλόγιο που πρότεινε ο Robbiola για την περιγραφή των διαβρωμένων σχηματισμών συνοψίζεται στον παρακάτω πίνακα και είναι απόρροια της κατάταξης των διαβρωμένων επιφανειών που εξέτασε σε δύο κατηγορίες (Τύπος I- ομαλές επιφάνειες και Τύπος II- τραχιές επιφάνειες) με κριτήριο τη διατήρηση ή μη του ορίου της αρχικής επιφάνειας.

Πίνακας -Ορολογία Περιγραφής Διαβρωμένων Σχηματισμών

Είδος επιφάνειας	Ομαλές επιφάνειες	Βελονισμοί, ρωγματώσεις Pits, crevices	Τραχιές επιφάνειες			
			Πλακοειδής Lamellar plates	ρωγμές	Εξογκώματα α α- Limpets, buboes	Κρούστες (παχιές ή λεπτές)
<b>Χρώμα</b>	Μπλε, Πράσινο, Γκρι ανοιχτό έως και σκούρο	πράσινο	πράσινο	-	Πράσινο και κόκκινο	Κόκκινο, πράσινο ή καφέ
<b>Εμφάνιση</b>	Λεία και γυαλιστερή Smooth and shiny	Ανώμαλη, τραχιά rough	Ανώμαλη τραχιά	-	Ανώμαλη τραχιά	Ανώμαλη τραχιά
<b>Σκληρότητα και πόσο</b>	Πολύ σκληρή, πυκνή - συμπαγής	Σκληρή έως και εύθραυστη ή με υφή	Σκληρή έως σχεδόν σκληρή Hard		Σκληρή έως σχεδόν σκληρή	Σκληρή έως και εύθραυστη



<b>συμπαγές είναι</b>		πούδρας	to nearly hard			ή με υφή πούδρας
<b>Όριο αρχικής επιφάνειας</b>	Ανέπαφη σε μικροσκοπική κλίμακα	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο ή παραμορφωμένο	Παραμορφωμένο (ανέπαφο έως και κατεστραμμένο)
<b>Είδος διάβρωσης</b>	Ομοιόμορφη (γενική)	Ελάχιστη έως και έντονη τοπική	Ελάχιστη τοπική	Τοπική	Έντονη τοπική	Τοπική έως ανομοιόμορφη γενική

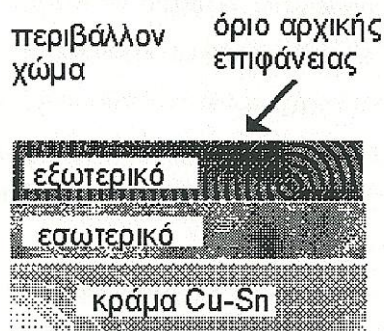
Τα αντικείμενα που εξέτασε η ομάδα του Robbiola άνηκαν στην ίδια αρχαιολογική περίοδο (Εποχή του Χαλκού 1500-1750 π.χ.) και προήλθαν από τη ίδια ανασκαφή σε μια περιοχή που δεν είχε επηρεαστεί από ανθρωπογενείς παράγοντες.

Μετά τον χαρακτηρισμό των κραμάτων τόσο από πλευράς σύστασης όσο και δομής αλλά και τον προσδιορισμό των παραμέτρων του περιβάλλοντος ταφής, ακολούθησε η μελέτη της φυσικής πατίνας των αντικειμένων που οδήγησε στην κατηγοριοποίηση των διαβρωμένων σχηματισμών και στη διατύπωση των μηχανισμών σχηματισμού τους.

Τύπος I – Ομαλές επιφάνειες.

Πρόκειται για προστατευτικά επιφανειακά στρώματα διαφόρων χρωματισμών (μπλε, πράσινο έως και σκούρο πράσινο, σκούρο γκρι ή και μεταλλικό γκρι) που εμφανίζονται λεία και γυαλιστερά. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, τα στρώματα αυτά αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως «ευγενής πατίνα». Στην περίπτωση αυτή, η διάβρωση ήταν αποτέλεσμα φαινομένων εσωτερικής οξειδωσης. Η δομή του στρώματος διάβρωσης χαρακτηρίζεται από δύο επίπεδα: το εξωτερικό επίπεδο με διάφορους χρωματισμούς και πάχος από 5-50 μm που χαρακτηρίζεται από μικρό ποσοστό χαλκού (σε σχέση με το ποσοστό στην κυρίως μάζα του κράματος), υψηλό ποσοστό κασιτέρου (παρόμοιο με αυτό της κυρίως μάζας του κράματος) και την παρουσία

χερσογενών συστατικών (O,Si, P, Al, Fe,Ca και Cl). Και το εσωτερικό επίπεδο που βρίσκεται σε επαφή με το κράμα είναι ανώμαλο τόσο σε σχήμα όσο και σε πάχος και χαρακτηρίζεται από ποσοστό χαλκού μικρότερο από αυτό στην κυρίως μάζα του κράματος και οξυγόνο ως το μόνο συστατικό που έχει διεισδύσει από το διαβρωτικό περιβάλλον.



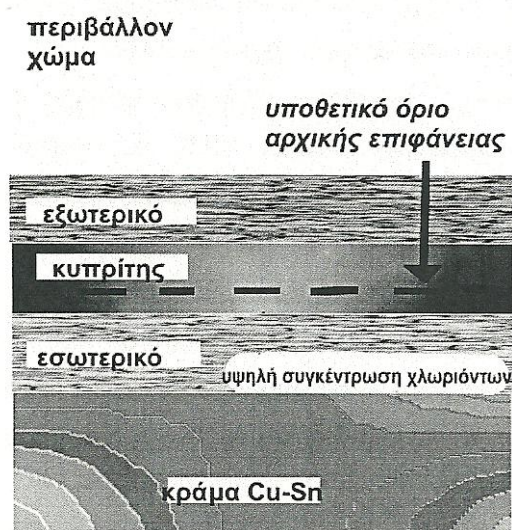
Σχήμα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση διαβρωμένου σχηματισμού του ΤΥΠΟΥ Ι-ΟΜΑΛΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Τύπος ΙΙ – Τραχιές επιφάνειες.

Οι επιφάνειες αυτού του τύπου είναι αποτέλεσμα τοπικής διάβρωσης καθώς και γενικής διάβρωσης όταν ο ρυθμός διάλυσης είναι αρκετά μεγάλος. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η παρουσία μεγάλης ποσότητας χλωριόντων στη διεπιφάνεια στρώματος/κράματος. Σε αντίθεση με τις επιφάνειες Τύπου Ι, ο σχηματισμός του εσωτερικού στρώματος διάβρωσης συνδέεται με τον εμπλουτισμό των προϊόντων διάβρωσης με χλωριόντα από το έδαφος. Οι επιφάνειες Τύπου ΙΙ σε αντίθεση με τις επιφάνειες Τύπου Ι δεν διατηρούν τα όρια της αρχικής επιφάνειας, είναι τραχιές, με κόκκινο χρώμα, καφέ και συχνότερα πράσινο και εμφανίζουν δύο διαφορετικούς σχηματισμούς. Περιοχές όπου τα αποθέματα διάβρωσης (εξογκώματα, κρούστες) κρύβουν τα όρια της αρχικής επιφάνειας. Ζώνες όπου τα όρια της αρχικής επιφάνειας είναι εμφανώς κατεστραμμένα και καταδεικνύονται από απώλεια υλικού (βελονισμοί, ρωγματώσεις, πλακοειδείς σχηματισμοί).

Τα αποθέματα ανεξάρτητα από το σχήμα τους χωρίζονται σε τρία επίπεδα: μια εξωτερική ζώνη πράσινων Cu (II) ενώσεων, ένα κόκκινο στρώμα κυπρίτη, το οποίο συχνά είναι ασυνεχές και κατακερματισμένο και ένα εσωτερικό στρώμα

διαφόρων δυνατών χρωματισμών (κίτρινο, πορτοκαλί, καφέ) που χαρακτηρίζεται από μικρό ποσοστό χαλκού ποσοστό κασσιτέρου μεγαλύτερο από ότι στο κράμα και συσχετίζεται με χερσογενή συστατικά.



Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση διαβρωμένου σχηματισμού ΤΥΠΟΥ Π-ΤΡΑΧΙΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

## 2.9 Ασθένεια του χαλκού

### ΑΣΘΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ("bronze disease")

Η ασθένεια του χαλκού μπορεί να επηρεάσει οποιαδήποτε μεταλλικά αντικείμενα με βάση τον χαλκό, ξεκινώντας από σκέτο χαλκό μέχρι μια μεγάλη γκάμα από ορειχάλκους (κράματα με Zn και άλλα μικρότερα στοιχεία) και μπρούντζους (κράματα με Sn και άλλα μικρότερα στοιχεία). Λόγω των χαρακτηριστικών αυτού του είδους διάβρωσης στα συγκεκριμένα μέταλλα μπορεί να σχηματιστεί μια σειρά από μικρούς βελονισμούς που κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι η βάση για περαιτέρω διάβρωση. Η διάβρωση των μπρούτζων και των ορειχάλκων κυριαρχείται από τις χημικές ιδιότητες του χαλκού, που είναι το κύριο συστατικό των κραμάτων αυτών.

## Δημιουργία πατίνας

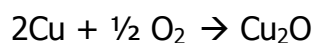
Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με παρουσία υγρασίας, ο χαλκός θα αντιδράσει με το οξυγόνο και θα δημιουργήσει ένα στρώμα από οξειδίο του μονοσθενούς χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης διαφέρει ανάλογα με την προηγούμενη ιστορία του αντικειμένου σε ό,τι αφορά τις περιβαλλοντικές επιδράσεις, με πιο σημαντικές την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία. Ενώ αρχικά η ταχύτητα της διάβρωσης είναι υψηλή το διοξειδίο του χαλκού δημιουργεί ένα ομοιόμορφο στρώμα πάνω από το μέταλλο που αποτελεσματικά το απομονώνει από το περιβάλλον. Έτσι το αντικείμενο καλύπτεται από την γνωστή καφέ πατίνα του χαλκού και τελικά η ταχύτητα της διάβρωσης είναι πολύ αργή.

Η δημιουργία της πατίνας περιλαμβάνει την μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο στο στοιχείο που λειτουργεί σαν οξειδωτικός παράγοντας που σε αυτή την περίπτωση είναι το οξυγόνο.

Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι οι ακόλουθες:



Η συνολική αντίδραση που προκύπτει είναι η εξής:



Το στρώμα του οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού(κυπρίτης) είναι συνεχές και ακολουθεί το περίγραμμα της αρχικής επιφάνειας του αντικειμένου. Η ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης εξαρτάται από την διάχυση του χαλκού μέσα από το στρώμα του κυπρίτη. Ο κυπρίτης είναι ημιαγωγός με μέτρια ηλεκτρική αντίσταση και αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στην ασθένεια του χαλκού. Επίσης μπορεί να οξειδωθεί περαιτέρω σε ενώσεις του δισθενούς χαλκού που έχουν χαρακτηριστικό μπλε πράσινο χρώμα.

Βασικές ενώσεις νιτρικών, θειικών αλάτων και ανθρακικών αλάτων του χαλκού δεν είναι βλαβερές για το μέταλλο και είναι αποτελέσματα του συνδυασμού του αέρα του νερού, του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων ρύπων όπως νιτρικά και θειικά οξέα πάνω στην διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του. Τέτοιες πατίνες μετά το σχηματισμό τους παραμένουν σταθερές για αιώνες.

#### Οι επιπτώσεις των ιόντων του χλωρίου

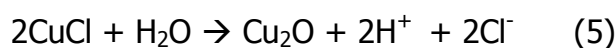
Το συνήθως προστατευτικό στρώμα του  $\text{Cu}_2\text{O}$  (κυπρίτης) μπορεί να αποτύχει στην παρουσία των χλωριόντων, γιατί τα ιόντα του χλωρίου όχι μόνο επηρεάζουν την σχετική σταθερότητα και των δύο οξειδωτικών καταστάσεων του μετάλλου ( $\text{Cu}^+$  και  $\text{Cu}^{2+}$ ) αλλά αλλάζει και την ταχύτητα πολλών από τις ηλεκτροχημικές δράσεις που στενά συνδεδεμένες με την διάβρωση / δημιουργία πατίνας. Πηγές χλωριόντων είναι το νερό στο έδαφος, το περιβάλλον (όπως χλωροφθοάνθρακες – CFCs) και βιολογικές όπως ιδρώτας από ανθρώπους. Στις περισσότερες περιπτώσεις η προσθήκη των χλωριόντων στο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει μόνο την εμφάνιση υδροξυχλωριδίων του δισθενούς χαλκού με τη μορφή ομοιόμορφης πατίνας πάνω στο αντικείμενο. Υποπτευόμαστε ασθένεια του χαλκού όταν συσσωρεύεται τοπικά μεγάλος όγκος των βασικών(αλκαλικών) ενώσεων του χαλκού με το χλώριο, ατακαμίτη και παρατακαμίτη ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ). Κάτω από τις συνδυασμένες δράσεις της διάχυσης των ιόντων και της μεταφοράς ηλεκτρονίων τα ιόντα του χλωρίου μπορούν συνήθως να περάσουν το προστατευτικό στρώμα του οξειδίου του δισθενούς χαλκού και να αντιδράσουν με το υπόστρωμα του μετάλλου σχηματίζοντας ένα στρώμα από  $\text{CuCl}$ (ναντοκίτης). Η ασθένεια του χαλκού ("bronze disease") είναι μια μορφή διάβρωσης με βελονισμούς όπου η εσοχή κάτω από τον κυπρίτη ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) διαλύεται (ανοδική περιοχή) και τα προϊόντα της διάβρωσης εναποτίθενται σαν εξογκώματα(λοφίσκοι) πάνω από το στρώμα του κυπρίτη. Το προστατευτικό στρώμα του κυπρίτη δεν μπορεί να σχηματιστεί εκ νέου στα μεταλλικά τοιχώματα του βελονισμού γιατί έχει περιορισμένη πρόσβαση σε

οξυγόνο. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στα στρώματα των προϊόντων διάβρωσης ή απλά σε κόκκους χώματος.

Οι συνθήκες για ανάπτυξη του βελονισμού περιλαμβάνουν την παρουσία ενός στρώματος από CuCl κάτω από το στρώμα του κυπρίτη. Το στρώμα του κυπρίτη λειτουργεί σαν ένα διπολικό ηλεκτρόδιο όπου οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις συμβαίνουν και στις δύο πλευρές. Η ανάπτυξη του στρώματος ναντοκίτη εξαρτάται από την σχετική ταχύτητα της διάβρωσης του χαλκού



και της υδρόλυσης του CuCl.



Ο σχηματισμός του κυπρίτη (σύμφωνα με την αντίδραση 5) ελέγχεται από το pH και την δραστικότητα των ιόντων του χλωρίου. Αν το pH του βελονισμού πέσει κάτω από την τιμή ισορροπίας (pH = 5,3 σε θαλασσινό νερό), το CuCl θα είναι η πιο σταθερή φάση.

Η κινητήρια δύναμη στην ασθένεια του χαλκού είναι η οξείδωση του χαλκού από μοριακό οξυγόνο και η επίδραση των ιόντων του χλωρίου στην κινητική της δημιουργίας του βελονισμού είναι ότι συμβάλλει στη δημιουργία μιας διαβάθμισης στη συγκέντρωση των ενώσεων μονοσθενούς χαλκού μεταξύ του πυθμένα του βελονισμού και του στρώματος των προϊόντων διάβρωσης πάνω από τον κυπρίτη. Απουσία οξυγόνου, το κελί της διάβρωσης θα έπρεπε με τον χρόνο να πάψει να υπάρχει αφού η ανάπτυξη και συσσώρευση των ενώσεων μονοσθενούς χαλκού στην επιφάνεια του αντικειμένου θα εξάλειφε την διαβάθμιση συγκεντρώσεων μεταξύ του πυθμένα του βελονισμού και του εξωτερικού στρώματος διάβρωσης. Παρουσία χλωριόντων το, υπό κανονικές συνθήκες, αδιάλυτο CuCl μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω σχηματίζοντας μέσα στον βελονισμό μια σειρά από ευδιάλυτα  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ . Μεγάλες συγκεντρώσεις από ιόντα χλωρίου μπορούν να προκύψουν από α) απομόνωση από το άμεσο περιβάλλον εξαιτίας του στρώματος του κυπρίτη β) από τα προϊόντα διάβρωσης που εμποδίζουν την άμεση ανταλλαγή γ) την

συγκέντρωση εύκολα πτητικών ενώσεων. Παρ' όλα αυτά η συγκέντρωση εύκολα πτητικών ενώσεων δεν είναι σημαντική θαμμένα ή βυθισμένα αντικείμενα.

Η αυξανόμενη συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στον βελονισμό οφείλεται κυρίως στην μεταφορά ιόντων από την κάθοδο στην άνοδο για να επιτευχθεί ηλεκτρική ουδετερότητα. Ως αποτέλεσμα της υψηλής συγκέντρωσης, περισσότερο τα ιόντα χλωρίου παρά τα ιόντα υδροξειδίου είναι εκείνα που τείνουν να οδεύουν μέσα στο βελονισμό. Επειδή η διάβρωση των ορείχαλκων και των μπρούτζων περιλαμβάνει όχι μόνο την οξείδωση του χαλκού αλλά και την οξείδωση του κασσιτέρου και του ψευδαργύρου κάτω από το στρώμα του κυπρίτη και στην βάση του βελονισμού θα υπάρξει και μία επιπλέον ανταλλαγή φορτίου ξεχωριστά από την απλή διάχυση που θα τείνει να συγκεντρώνει ιόντα χλωρίου στον βελονισμό.

Αφού η μεταλλουργική δομή των ορείχαλκων και των μπρούντζων είναι συχνά πολύπλοκη και καταλήγει στον σχηματισμό μη ομοιόμορφης κατανομής των μετάλλων στους κρυστάλλους, οι αντιδράσεις διάβρωσης μπορούν εύκολα να δημιουργήσουν εκτεταμένα δίκτυα από μικροσκοπικές ρωγμές.

Διαλυτές ενώσεις μονοσθενούς χαλκού μπορούν να μεταφερθούν μέσα από τις ρωγμές στην μεμβράνη του κυπρίτη μέσω διάχυσης και αυτές οι ενώσεις να οξειδωθούν από μοριακό οξυγόνο σε ιόντα δισθενούς χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$ )

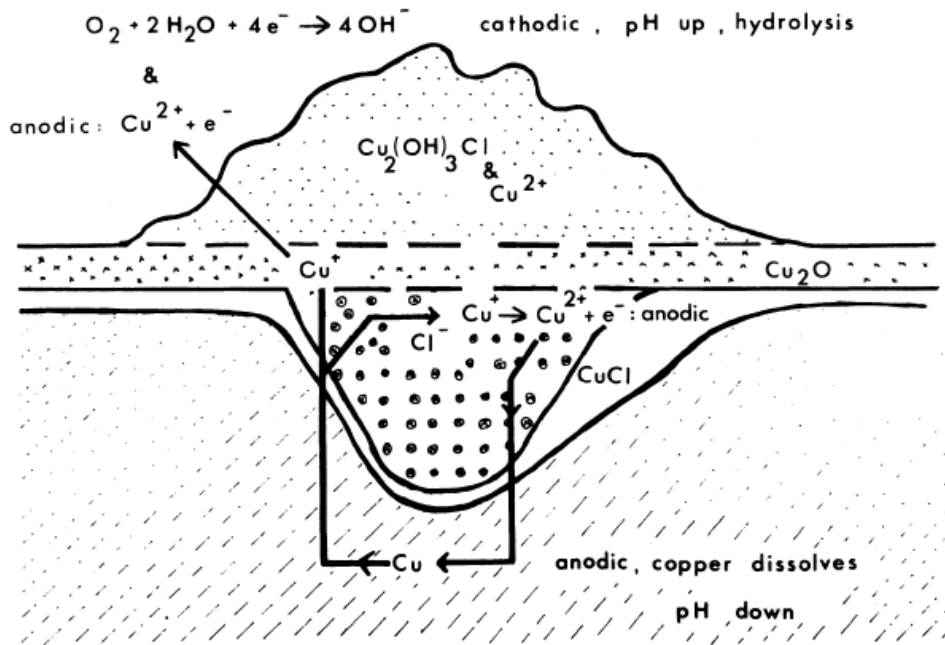


ενώ το οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα υδροξειδίου



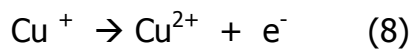
Αυτή η αντίδραση δημιουργεί μία τοπική αύξηση του pH η οποία τείνει να δημιουργήσει ιζήματα των βασικών ενώσεων δισθενούς χαλκού όπως  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$  και  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (βλέπε σχήμα 1). Πειραματικά έχει διαπιστωθεί ότι ο μισός περίπου χαλκός που έχει διαβρωθεί στον βελονισμό παραμένει σαν κυπρίτης μέσα στον ίδιο τον βελονισμό. Αυτό είναι συνεπές και με τις

πυκνότητες του χαλκού, του  $\text{Cu}_2\text{O}$ , και του  $\text{CuCl}$  που είναι 8.92, 6 και 4.14  $\text{g}/\text{cm}^3$  αντίστοιχα.

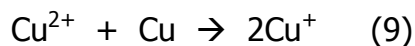


Σχήμα 1. Οι κυριότερες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ασθένεια του χαλκού.

Μια κύρια ανοδική αντίδραση που συμβαίνει μέσα στον βελονισμό, με την μεμβράνη του κυπρίτη να λειτουργεί σαν ένα αδρανές ηλεκτρόδιο είναι η οξείδωση των ιόντων του μονοσθενούς χαλκού σε ιόντα δισθενές χαλκού.



που με τη σειρά τους προσβάλουν τον χαλκό σχηματίζοντας και άλλα ιόντα χαλκού



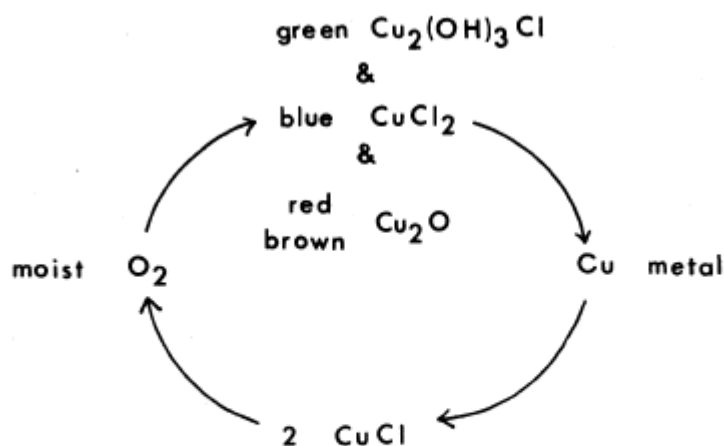
που συντελεί στο να βαθαινει ο βελονισμός. Η ακριβής λειτουργία του  $\text{CuCl}$  στον πυθμένα του βελονισμού στην παραπάνω αντίδραση δεν είναι ξεκάθαρη, αλλά μπορεί να λειτουργεί σαν ενδιάμεση ένωση στην χημική προσβολή των



ιόντων του χαλκού στο μέταλλο. Είναι πιθανό η αντίδραση (8) να είναι το αργό στάδιο στην διαβρωτική διαδικασία.

Η ελεύθερη ενέργεια των αντιδράσεων στον βελονισμό διαφέρει ανάλογα με την συγκέντρωση των ιόντων του χλωρίου. Θετικές τιμές  $\Delta G$  (ελεύθερη ενέργεια) για μια αντίδραση σημαίνει ότι η διαδικασία δεν θα συνεχίσει αυθόρμητα σ' αυτήν την κατεύθυνση αλλά η αντίθετη θα είναι η αυθόρμητη αντίθετα αρνητικές τιμές δείχνου μεν ότι θα γίνει αυθόρμητα αλλά η τιμή δεν δείχνει πόσο γρήγορα θα γίνει.

Εφόσον το πρόσημο του  $\Delta G$  διαφέρει ανάλογα με την συγκέντρωση χλωριόντων, φαίνεται ότι τα ιόντα του χλωρίου είναι στενά συνδεδεμένα με τον κύκλο της διάβρωσης και επομένως (βλέπε σχήμα 2), μειώνοντας την συγκέντρωσή τους η διαδικασία της δημιουργίας του βελονισμού μπορεί να πάψει.



the BRONZE 'DISEASE' cycle I

Σχήμα 2.

Αφού η οξείδωση των ιόντων του μονοσθενούς χαλκού που έχουν διαχυθεί μέσα από το στρώμα του κυπρίτη συμβαίνει πάνω από το εξωτερικό στρώμα διάβρωσης, το κελί της διάβρωσης(γαλβανικό στοιχείο) δεν θα παρεμποδιστεί από τον σχηματισμό των βασικών ενώσεων χαλκού και χλωρίου.

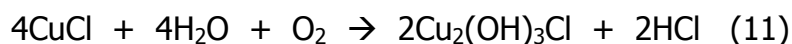
Οι βιβλιογραφικές πηγές σε θέματα συντήρησης λένε ότι το πρόβλημα της ασθένειας του χαλκού έγκειται στην υδρόλυση του  $\text{CuCl}$  η οποία παράγει  $\text{HCl}$  που με την σειρά του διαλύει τον χαλκό και βαθαίνει τον βελονισμό.



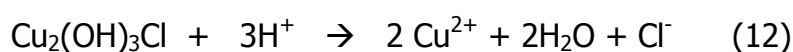
Η ανταλλαγή ελεύθερης ενέργειας στην αντίδραση (5) κάτω από πρότυπες συνθήκες είναι  $66.48 \text{ kJmol}^{-1}$  και το pH στην ισορροπία είναι 5.65. Κάτω από την τιμή pH η υδρόλυση του  $\text{CuCl}$  για σχηματισμό  $\text{Cu}_2\text{O}$  δεν μπορεί να συμβεί για θερμοκρασία  $25^\circ \text{C}$ . Σ' αυτό το pH αντίδραση (10) θα παράγει υδρογόνο με πίεση ισορροπίας περίπου  $10^{-27}$  ατμόσφαιρες, οπότε η αντίδραση δεν είναι σημαντική.

Αφού είναι γνωστό ότι τα ιόντα του χλωρίου κινούνται μέσα στον βελονισμό μέσω απλής διάχυσης και όδευσης για να ικανοποιήσουν ηλεκτρική ουδετερότητα. Η συγκέντρωση των ιόντων του χλωρίου δεν είναι περιορισμένη μόνο σ' αυτήν που προσφέρει η αντίδραση (5). Μεγάλη παραγωγή χλωρίου ενεργοποιεί το αδιάλυτο  $\text{CuCl}$  και παρέχει ένα μηχανισμό για την απομάκρυνση των προϊόντων της διάβρωσης χωρίς τον οποίο το τμήμα θα έτεινε να ασφυκτιείσει. Το πρόβλημα της υψηλής υγρασίας είναι ότι εκτός από την αντίδραση (5) που απελευθερώνει ιόντα χλωρίου για να βοηθήσει την διάβρωση του μετάλλου με την αντίδραση (4) οι ατμοί του νερού είναι αρκετοί για να βοηθήσουν τα ιόντα  $\text{CuCl}^-$  να μετακινηθούν στην περιοχή πάνω από το στρώμα του κυπρίτη.

Αν η υδρόλυση του CuCl συνδυαστεί με την αντίδραση (5) μπορούν να δημιουργήσουν  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  όπως στην αντίδραση (11)



η αντίδραση θα συνεχίσει αυθόρμητα αλλά η συγκέντρωση του  $\text{H}^+$  δεν μπορεί να αυξηθεί πάνω από περίπου  $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  πάνω από το στρώμα του κυπρίτη διότι οι χαμηλές τιμές pH διαλύουν τις βασικές χλωριούχες ενώσεις.



### Έλεγχος

Πολλά τεχνουργήματα που έχουν ασθένεια του χαλκού δεν μπορούν να υποβληθούν σε χημικό καθαρισμό λόγω αισθητικών περιορισμών. Σε ορισμένες συλλογές μόνο το πλήθος των αντικειμένων αποκλείουν οποιαδήποτε διαδικασία καθαρισμού περιλαμβάνει μεγάλο φόρτο εργασίας. Χαμηλώνοντας την σχετική υγρασία σε 35% η ασθένεια του χαλκού μπορεί να ελεγχθεί. Μόλις αυξηθεί η υγρασία θα υπάρξει μία τέτοιου τύπου επιταχυμένη διάβρωση. Η χαμηλή υγρασία εμποδίζει ουσιαστικά την μετακίνηση των ιόντων από τον βελονισμό στην επιφάνεια και επίσης αφαιρεί το μέσο μετακίνησης.

## **2.10 Προϊόντα διάβρωσης**

### **2.10.1 Οξειδία και Υδροξειδία**

Εισαγωγή.

Ο κυπρίτης  $\text{Cu}_2\text{O}$  είναι το κόκκινο πρωτοξειδίο του χαλκού που αποτελεί το συνηθέστερο προϊόν διάβρωσης του χαλκού και των κραμάτων του, μιας και σχηματίζεται κάτω από μια πληθώρα διαφορετικών συνθηκών. Ο τενορίτης

CuO, απαντάται λιγότερο συχνά, και το υδροξείδιο του χαλκού –σπερνιτίτης, Cu(OH)<sub>2</sub>- αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν για πολλές διεργασίες διάβρωσης, αλλά σπάνια μπορεί να απομονωθεί ως σταθερή φάση.

Πίνακας Χαρακτηριστικά Οξειδίων και Υδροξειδίων του Χαλκού.

Όνομα	Χημικός τύπος	Κρυσταλλικό σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα Mohs
κυπρίτης	Cu <sub>2</sub> O	Κυβικό	Υπομεταλλικό κόκκινο	3.5-4
τενορίτης	CuO	Μονοκλινές	Μεταλλικό γκρι μαύρο	3.5
σπερνιτίτης	Cu(OH) <sub>2</sub>	άμορφο	Μπλέ πράσινο	1-2

### Κυπρίτης

Ο κυπρίτης μπορεί να επιδείξει πολλούς χρωματισμούς από το βαθύ κόκκινο και το σκούρο καφετί μέχρι πορτοκαλοκίτρινο –ανάλογα με τις προσμίξεις που έχει, την απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία και από το μέγεθος των κρυστάλλων του (Gmelin 1965). Η σκληρότητα του κατά Mohs είναι 3.5-4 και είναι αδιάλυτος στο νερό, ενώ κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Ο Sage ήταν ο πρώτος που συσχέτισε το οξείδιο του χαλκού ως προϊόν διάβρωσης αρχαίων κραμάτων χαλκού με ορυκτό κυπρίτη (sage 1779).

Τα οξειδία του μετάλλου είναι τα πρώτα που σχηματίζονται όταν ένα μέταλλο αντιδρά με τον περιβάλλοντα αέρα, δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ ή ένα παχύ στρώμα πάνω στην εκτεθειμένη επιφάνεια που μειώνει το ρυθμό της περαιτέρω οξείδωσης.

Κατά την ανάπτυξη του στρώματος των οξειδίων του χαλκού, άτομα οξυγόνου μεταναστεύουν προς το εσωτερικό και άτομα μετάλλου προς το εξωτερικό. Η ύπαρξη ατελειών στο πλέγμα του οξειδίου διευκολύνει αυτή την μετανάστευση. Ένα φιλμ κυπρίτη περιέχει ελάχιστα λιγότερο χαλκό από ότι περιγράφει ο χημικός του τύπος. Τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται σε

στοιχειομετρία στο πλέγμα αλλά τα άτομα του χαλκού είναι λιγότερα, όποτε παρουσιάζονται κενές θέσεις χαλκού στο πλέγμα. Εξαιτίας των κενών θέσεων του χαλκού στο πλέγμα και προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του οξειδίου, ορισμένα  $\text{Cu(II)}$  ιόντα μπορεί να υπεισέρχονται στο πλέγμα του οξειδίου. Ο κυπρίτης είναι γι' αυτό το λόγο ένα οξείδιο με ελαττωματική δομή και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση του κράματος, εφόσον καθίσταται αγωγός ηλεκτρονίων. Παρά τα ελαττώματα της δομής του, στο στρώμα κυπρίτη διατηρούνται σημαντικές λεπτομέρειες της αρχικής επιφάνειας του αντικειμένου, την οποία και οριοθετεί.

Συχνά ο κυπρίτης αναπτύσσεται διατηρώντας μια δομή επιταξίας ως προς τον προσανατολισμό του μεταλλικού υποστρώματος, γεγονός που βοηθά στη διατήρηση λεπτομερειών της επιφάνειας στο στρώμα κυπρίτη (ψευδομορφία). Για παράδειγμα, η δενδριτική δομή ενός χυτού μπορεί να διατηρηθεί μέσα στο στρώμα του κυπρίτη, καθώς αυτό αντικαθιστά τη μεταλλική φάση.

Ο κυπρίτης μπορεί να σχηματιστεί στην επιφάνεια του χαλκού και των κραμάτων του κατά την έκθεσή τους στον αέρα και την υγρασία ή κατά τη διάρκεια παραμονής του στο χώμα. Για την πλειοψηφία αντικειμένων από χαλκό/κράματα χαλκού, ο κυπρίτης εμφανίζεται ως προϊόν διάβρωσης μέσα στη μεταλλική δομή και βρίσκεται σε απευθείας επαφή με τη μεταλλική επιφάνεια. Ο κυπρίτης αποτελεί το πιο σύνηθες προϊόν όταν ξεκινά η διαδικασία της διάβρωσης.

→ Αφαίρεση της πατίνας του κυπρίτη. Τα στρώματα του κυπρίτη μπορεί να έχουν ζαχαρώδη μορφή στην περίπτωση που οι κρύσταλλοι του είναι μεγάλοι σε μέγεθος αλλά μπορεί να είναι και αρκετά πυκνά και συμπαγή στην περίπτωση που ο κυπρίτης είναι μικροκρυσταλλικός. Τα στρώματα αυτά μπορούν να αφαιρεθούν κατά το μηχανικό καθαρισμό με τη βοήθεια ενός σκαρπέλου. Μερικές φορές όμως είναι αρκετά δύσκολη η απομάκρυνση, ακόμη και μέρους συμπαγών στρωμάτων κυπρίτη, η οποία αν δεν πραγματοποιηθεί προσεκτικά από έμπειρο συντηρητή μπορεί να προκαλέσει εμφανή βλάβη στο υποκείμενο στρώμα.

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

### **Τενορίτης**

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

### **Σπερτινίτης**

Ο σπερτινίτης σπάνια απαντάται ως σταθερή ορυκτή φάση. Είναι στην ουσία ένα μεταβατικό, ενδιάμεσο προϊόν που σχηματίζεται κατά τη διάβρωση. Είναι άμορφο ή μικροκρυσταλλικό στερεό ή γέλη, με μπλέ χροιά που μετατρέπεται εύκολα σε άλλα προϊόντα. Ο McLeod αναφέρει την εύρεση σπερτινίτη ως προϊόν διάβρωσης χάλκινων αντικειμένων από ναυάγια. Μόλις στέγνωσε το ίζημα με τη μορφή γέλης μετατρεπόταν σε ατακαμίτη (McLeod 1991)

## 2.10.2 Χλωριούχα & Αλκαλικά Χλωριούχα

Εισαγωγή.

Οι πρώτες παρατηρήσεις και σχόλια για ανομοιομορφες κρούστες έγιναν πράσινου χρωματισμούς πάνω σε χαλκίνα νομίσματα έγιναν από τον John Davy (Davy 1826). Σήμερα γνωρίζουμε ότι οι χλωριούχες ενώσεις του χαλκού αποτελούν τον κυριότερο κίνδυνο για τη σταθερότητα των χάλκινων αντικειμένων. Η παρουσία υποχλωριούχου χαλκού  $\text{CuCl}$ , ως προϊόν διάβρωσης κοντά στη μεταλλική επιφάνεια μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά μακροχρόνια προβλήματα στην σταθερότητα του αντικειμένου. Η αργή αλλά προοδευτική διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του, γνωστή ως «η ασθένεια του χαλκού», ή «ο καρκίνος του χαλκού», αποδίδεται στην ύπαρξη υποχλωριούχου χαλκού μέσα στην πατίνα του αντικειμένου.

Τα πιο σημαντικά χλωριούχα στη διάβρωση του χαλκού είναι ο ναντοκίτης (υποχλωριούχος χαλκός),  $\text{CuCl}$ , και οι τρι-υδροξυ-χλωριούχες ενώσεις του χαλκού: ατακαμίτης, παρατακαμίτης, κλινοατακαμίτης και βοταλλακίτης. Τα τελευταία αποτελούν ισομερή με γενικό χημικό τύπο  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .

Οι τρι-υδροξυ-χλωριούχες ενώσεις του χαλκού μπορεί να αποτελούν πρωτογενή προϊόντα διάβρωσης ή να προκύψουν από το μετασχηματισμό άλλων προϊόντων. Στον παρακάτω πίνακα περιέχονται ορισμένα χαρακτηριστικά των κυριότερων χλωριδίων του χαλκού.

Πίνακας Χαρακτηριστικά των κυριότερων χλωριδίων χαλκού.

Όνομα	Χημικός τύπος	Κρυσταλλικό σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα Mohs
Ναντοκίτης	CuCl	Κυβικό	Αχνό πράσινο	2.5
Ατακαμίτης	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Ορθορομβικό	Υαλώδες πράσινο	3-3.5
Παρατακαμίτης	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Ρομβοεδρικό	Αχνό πράσινο	3
κλινοατακαμίτης	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο	3
βοταλλακίτης	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο μπλέ	3

### Ναντοκίτης

Το ορυκτό ναντοκίτης εντοπίζεται στη φύση με τη μορφή μεγάλων συσσωματωμάτων, ή με τη μορφή τετραεδρικών κρυστάλλων σε εργαστηριακά παρασκευασμένα δείγματα. Το αχνοπράσινο ορυκτό είναι ιστροπικό εξαιτίας του κρυσταλλικού του συστήματος και κατά τη μεταλλογραφική εξέταση με μικροσκοπία πολωμένου φωτός παρουσιάζει ανώμαλη διαθλαστικότητα, κυρίως στις άκρες. Ο ναντοκίτης εμφανίζεται στα κράματα του χαλκού ως ένα γκρι ή πρασινογκρί, διαφανές στερεό με υφή κεριού. Η σκληρότητα του είναι μόλις 2.5 στην κλίμακα Mohs και γι' αυτό μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί με ένα σκαρπέλο. Η ορυκτή μορφή του ναντοκίτη πρωτοαναγνωρίστηκε σε ορυχεία χαλκού κοντά στο Nantoko της Χιλής, από όπου και ονομάστηκε.



## **Ατακαμίτης**

Ο ατακαμίτης πήρε το όνομα του από την έρημο Atacama στη βόρειο Χιλή, απ' όπου και αναγνωρίστηκε ως δευτερογενές απόθεμα σε μεταλλεύματα χαλκού-χρυσού. Οι κρύσταλλοι του ατακαμίτη είναι ορθορομβικοί και λαμβάνουν διάφορες αποχρώσεις του πρασίνου. Είναι ιδιαίτερα συνηθισμένη η παρουσία ατακαμίτη πάνω σε αρχαιολογικά αντικείμενα με τη μορφή σκούρων πράσινων ασυνεχών «μπαλωμάτων» (patches). Συνταγές για τη δημιουργία τεχνητής πατίνας με βάση το χλωριούχο νάτριο, ή το αραιωμένο υδροχλωρικό οξύ, έχουν ως αποτέλεσμα ένα στρώμα ατακαμίτη στην επιφάνεια του μετάλλου, αλλά σε μια αυθεντική πατίνα ο ατακαμίτης δεν αποτελεί ενιαίο στρώμα και μάλιστα σε επαφή με το κυρίως μέταλλο.

## **Παρατακαμίτης και κλινοατακαμίτης.**

Ο παρατακαμίτης πήρε επίσης το όνομά του από την έρημο Atacama στη βόρειο Χιλή. Εμφανίζεται συνήθως, ως δευτερογενές στρώμα διάβρωσης στην πατίνα του αντικειμένου, έχει πράσινο χρώμα και μπορεί να βρεθεί με τη μορφή πούδρας ή φλύκταινων όταν προκύπτει από τον μετασχηματισμό του ναντοκίτη. Σπάνια μπορούν να βρεθούν πλήρως ανεπτυγμένοι κρύσταλλοι παρατακαμίτη.

Το όνομα "κλινοατακαμίτης" έχει καθιερωθεί για τον χαρακτηρισμό του παρατακαμίτη που κρυσταλλώνεται στο μονοκλινικό σύστημα. Παρ' όλα αυτά στην πράξη η διάκριση μεταξύ κλινοατακαμίτη και παρατακαμίτη είναι εξαιρετικά δύσκολη εξαιτίας της ομοιότητας των λαμβανομένων XRD φασμάτων και ιδιαίτερα κατά την εξέταση αυθεντικού αρχαιολογικού υλικού που αποκλείει τη λήψη ενός «καθαρού» φάσματος.

## **Βοταλλακίτης.**

Ο βοταλλακίτης είναι το λιγότερο σταθερό από τα τέσσερα ισομερή γι' αυτό και είναι ελάχιστες οι φορές που έχει εντοπιστεί ως προϊόν διάβρωσης

χάλκινων αντικειμένων. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινικό σύστημα και αναγνωρίστηκε, χαρακτηρίστηκε και ονομάστηκε από τον Church που εντοπίστηκε στο ορυχείο Botallack στην Κορνουάλη της Αγγλίας (Church 1865).

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

## **ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ**

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο καθαρισμός είναι η απομάκρυνση ασταθών συστατικών που θέτουν σε κίνδυνο την ζωή του αντικειμένου ή καταστρέφουν την αισθητική του. Οι μέθοδοι καθαρισμού διακρίνονται σε:

- Μηχανικούς ,εφαρμογή μηχανικού έργου για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών.
- Ηλεκτροχημικός ,περιλαμβάνει ηλεκτροχημικές δράσεις .
- Ηλεκτρολυτικός , χρήση εξωτερικής πηγής ηλεκτρικής ενέργειας.

### 3.1 Χημικές μέθοδοι – εμπάπτιση σε διαλύματα

Πληθώρα χημικών αντιδραστηρίων έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία πενήντα χρόνια για τον καθαρισμό των αρχαιολογικών αντικειμένων απο κράματα χαλκού. Τα πιο συνηθισμένα από αυτά είναι: αλκαλικό διάλυμα γλυκερίνης , Rochelle άλας , πολυφωσφορικό νάτριο (Calgon) , κιτρικό οξύ, κιτρικό οξύ με ρυθμιστικό παράγοντα, φορμικό οξύ, αμμωνία, τρι-κιτρικό αμμώνιο, δι-νάτριο άλας, αιθυλένο-διάμινο-τετρά-οξικού οξέος (EDTA) ,αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου και αραιό διάλυμα θειικού οξέος. Σε γενικές γραμμές το αλκαλικό διάλυμα γλυκερίνης και το άλας Rochelle προσβάλλουν επιλεκτικά τα άλατα Cu (II) χαλκού και με αργό ρυθμό το στρώμα του κυπρίτη, ενώ το κιτρικό οξύ και το Calgon προσβάλλουν σε μεγάλο βαθμό και καταστρέφουν το στρώμα του κυπρίτη. Επίσης με τόσα ισχυρά αντιδραστήρια συχνά υπάρχει ο κίνδυνος εναποτιθέμενων κρυστάλλων μεταλλικού χαλκού στους πόρους της επιφάνειας.

Σύμφωνα με την συγκριτική μελέτη του Merk (1978) η δραστικότητα του κιτρικού οξέος περιορίζεται μεν την προσθήκη ρυθμιστικού παράγοντα ή με την προσθήκη βενζοτριαζόλης ως αναστολέα (Merk,1981) αλλά παρ' όλα αυτά συνεχίζει να προσβάλλει τόσο το σώμα του κυπρίτη όσο και το μεταλλικό υπόστρωμα. Μία σημαντική διαπίστωση του εν λόγω ερευνητή ήταν ότι τα κράματα που περιείχαν μεγαλύτερο ποσοστό ανοδικού μετάλλου

προσβάλλονταν σε μεγαλύτερο βαθμό. Στην ίδια κατεύθυνση είναι και τα συμπεράσματα συγκριτικής μελέτης του MacLeod (1981,1982,1987), ο οποίος συνέκρινε την απόδοση διαφόρων αντιδραστηρίων στην απομάκρυνση χλωριόντων από αντικείμενα που είχαν ανακτηθεί από ναυάγια. Ο ίδιος κατέταξε τις μεθόδους που δοκίμασε σε σειρά, ξεκινώντας από αυτή που επιτυγχάνει τον πιο γρήγορο ρυθμό απομάκρυνσης χλωριόντων : Υδροθειώδες νάτριο > κιτρικό οξύ με θειουρία ως αναστολέα > διπλό άλας ανθρακικού και όξινου ανθρακικού νατρίου > ακετονιτρώλιο > βενζοτριάζολη. Επίσης έδειξε ότι ο ρυθμός των χλωριόντων στην πάτινα των αντικειμένων εξαρτάται από το είδος του κράματος με μεγαλύτερο ποσοστό χλωριόντων στην πάτινα των μπρούντζων , λιγότερο στους μονοφασικούς ορείχαλκους και ακόμα λιγότερο στον χαλκό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι σαφές ότι οι διάφορες μέθοδοι καθαρισμού έχουν διαφορετικές επιπτώσεις στην πάτινα κάθε αντικειμένου , η οποία με την σειρά της εξαρτάται μεταξύ άλλων ( διαβρωτικό περιβάλλον) από την σύσταση και την δομή του κράματος.

### **3.2 Καθαρισμός με χρήση αναγωγικού πλάσματος**

Πλάσμα είναι το ιοντισμένο αέριο που αποτελείται από φορτισμένα σωματίδια (ηλεκτρόνια, θετικά και αρνητικά ιόντα) και ουδέτερα σωματίδια (μόρια, άτομα, ελεύθερες ρίζες), είναι μικροσκοπικά ουδέτερο και παρουσιάζει συλλογική συμπεριφορά (Chen 1983). Ο όρος πλάσμα δόθηκε από τον Langmuir το 1929 για να ονομάσει την ηλεκτρική εκκένωση που πραγματοποιούσε σε αέρια όπως He, Ne και Ar η οποία όπως παρατήρησε έπαιρνε το σχήμα του δοχείου στο οποίο δημιουργείτο. Ο κύριος λόγος της έντονης χημικής δραστηριότητας του πλάσματος είναι η ευκολία με την οποία διασπώνται τα μόρια σε χημικά ενεργά άτομα και σε ελεύθερες ρίζες γεγονός που το επιτρέπει να πραγματοποιεί, σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες, χημικές αντιδράσεις που μόνο σε συνθήκες φλόγας θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν.

Η εκκένωση αίγλης αφορά την ηλεκτρική εκκένωση σε αέριο χαμηλής πίεσης ( $p < 10 \text{ Torr}$ ) αποτελεί την πιο ήπια από ενεργητική άποψη κατηγορία πλάσματος και χαρακτηρίζεται από μικρό βαθμό ιονισμού. Για τον λόγο αυτό αποτελείται κυρίως από ουδέτερα σωματίδια και δευτερευόντως από ίσους πληθυσμούς θετικά και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων. Η ισχύς που αποδίδεται στην εκκένωση αίγλης είναι είτε συνεχούς ρεύματος (DC glow discharge plasma) είτε ραδιοσυχνότητας (RF glow discharge plasma), με πιο συνήθη την χωρητική σύζευξη της ισχύος στην κένωση στην συχνότητα των 13.56 MHz ή στην αρμονική της 27.12 MHz.

#### Πλάσμα $H_2$ εκκένωση αίγλης ραδιοσυχνότητας

Στην εφαρμογή εκκένωσης  $H_2$  για την αναγωγή οξειδίων στην επιφάνεια ενός αντικειμένου το κυριότερο ρόλο διαδραματίζουν τα άτομα H που παράγονται στην εκκένωση τα οποία είναι δραστικότερα από τα  $H_2$  και διαχεόμενα από την αέρια φάση της εκκένωσης στην επιφάνεια αντιδρούν με τα οξειδία αυτής. Οι παράμετροι της εκκένωσης (πίεση, ισχύς, ροή αερίου, θερμοκρασία) καθορίζουν τις μικροσκοπικές παραμέτρους της εκκένωσης (ταχύτητες αντιδράσεων,  $n_e$ ,  $T_e$ ) και αυτές με την σειρά τους καθορίζουν τα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας που τύχει επεξεργασίας. Είναι σκόπιμο λοιπόν να αναφερθούν οι διεργασίες στην αέρια φάση εκκένωσης  $H_2$  διεργασίες που μεταξύ άλλων δημιουργούν τα χημικά δραστικά άτομα Y.

- Ανελαστικές συγκρούσεις  $e^-$  με τα μόρια  $H_2$

Παρακάτω δίνονται αναλυτικά οι διεργασίες αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων του πλάσματος με τα μόρια  $H_2$  (κατά αύξουσα σειρά των ενεργειών κατωφλίου των ηλεκτρονίων).

$H_2 + e^- \rightarrow H + H$	διασπαστική προσκόλληση	1
$H_2 + e^- \rightarrow H + H + e^-$	διάσπαση	2
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^* + e^-$	διέγερση	3
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^* + e^- \rightarrow H + H^* + e^-$	διασπαστική διέγερση	4
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^+ + 2 e^-$	ιονισμός	5
$H_2 + e^- \rightarrow H^+ + H + 2 e^-$	διασπαστικός ιονισμός	6
$H_2 + e^- \rightarrow H^+ + H^+ + 3 e^-$	διασπαστικός ιονισμός	7

Σύμφωνα με τον Harrison οι κυρίαρχες από τις παραπάνω διεργασίες είναι: α) η διάσπαση με συμμετοχή και με τις δύο διεργασίες 2 και 4, β) ο ιονισμός (αντίδραση 5), και γ) ο διασπαστικός ιονισμός από την αντίδραση 6 (Harrison 1986).

Τα άτομα  $H_2$  που παράγονται από την διάσπαση (αντίδραση 2) μπορούν να επίσης από την σύγκρουση από τα ηλεκτρόνια να δώσουν:

$H + e^- \rightarrow H^* + e^-$	διέγερση	8
$H + e^- \rightarrow H^+ + 2 e^-$	ιονισμός	9

Επίσης μπορεί να συμβεί μεταφορά φορτίου μεταξύ ατόμου και ιόντος H:

$H + H^+ \rightarrow H^+ + H$	μεταφορά φορτίου	10
-------------------------------	------------------	----

Τα ιόντα  $H_2^+$  που παράγονται από τον ιονισμό (αντίδραση 5) μπορούν από την σύγκρουση με ηλεκτρόνια να δώσουν τις παρακάτω διεργασίες:

$H_2^+ + e^- \rightarrow H + H$	διασπαστική επανασύνδεση	11
$H_2^+ + e^- \rightarrow H^+ + H + e^-$	διάσπαση	12
$H_2^+ + e^- \rightarrow (H_2^+)^* + e^- \rightarrow H^+ + H^* + 2 e^-$	διασπαστική διέγερση	13
$H_2^+ + e^- \rightarrow H^+ + H^+ + 2 e^-$	διασπαστικός ιονισμός	14

Σύμφωνα πάντα με τον Harrison από τις παραπάνω διεργασίες κυριαρχεί η διάσπαση με συμμετοχή και από τις δύο διεργασίες 12 – 13, ενώ η επανασύνδεση (αντίδραση 11) και ο διασπαστικός ιονισμός (αντίδραση 14) είναι αμελητέες.

Επίσης όλες διεργασίες διέγερσης οδηγούν στην αποδιέγερση με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου ίσης ενέργειας με την απορροφηθείσα κατά την διέγερση έτσι η διέγερση (αντίδραση 3) καθώς και η 4, 8 και 13 θα οδηγήσουν αντίστοιχα:

$H_2^* + \rightarrow H_2 + h\nu$	αποδιέγερση	15
$H^* + \rightarrow H + h\nu$	αποδιέγερση	16

Όπως αναφέρθηκε η ενέργεια κατωφλίου για την διάσπαση (αντίδραση 2) είναι 8.8 eV (Harrison 1986) ενώ η ενέργεια κατωφλίου για τον ιονισμό (αντίδραση 5) είναι 15.4 eV (Rapp and Englander-Golden 1965).

- Παράμετροι της εκκένωσης

Όπως προαναφέρθηκε η μακροσκοπικές παράμετροι της εκκένωσης (πίεση, ισχύς, ροή αερίου) καθορίζουν την αλληλεπίδραση του αερίου με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και επομένως τον αριθμό μορίων  $H_2$ , και κυρίως των ατόμων H, που φτάνουν στην προς επεξεργασία επιφάνεια δηλαδή καθορίζουν την ένταση των αναγωγικών συνθηκών.

Οι κύριες παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν την συγκέντρωση των ουδέτερων στοιχείων στο πλάσμα και κατ' επέκταση την αναγωγική ικανότητα είναι:

- η πίεση,  $p$ , που καθορίζει την πυκνότητα του αερίου της εκκένωσης (μόρια /  $cm^3$ )



- η παρεχόμενη ισχύς,  $W$  που καθορίζει την πυκνότητα των ηλεκτρονίων ( $e^- / \text{cm}^3$ )
- Η παροχή του αερίου της εκκένωσης που έχει ασθενέστερη επίδραση εφόσον ο αριθμός παροχής του αερίου είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό κατανάλωσής του.

Η αύξηση ισχύος στην εκκένωση οδηγεί σε αυξημένες εντάσεις εκπομπής των χαρακτηριστικών γραμμών της εκκένωσης (πιο αναγωγικές συνθήκες), ενώ από την άλλη μεριά η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μείωση των εντάσεων εκπομπής λόγω μεγαλύτερης κατανάλωσης ισχύος στην γεννήτρια. Έτσι η όσο μεγαλύτερη ισχύς στην μικρότερη δυνατή πίεση είναι οι συνθήκες που εξασφαλίζουν μεγάλο βαθμό διέγερσης άρα και διάσπασης άρα αναγωγικής ικανότητας.

Ο παράγοντας που πρέπει να συνυπολογίζεται στην επιλογή των παραμέτρων της εκκένωσης (πίεση, ισχύς) είναι η θερμοκρασία που αποκτούν τα αντικείμενα κατά την επεξεργασία για την αποφυγή πρόκλησης αλλαγών στην μικροδομή του αντικειμένου. Η θερμοκρασία της εκκένωσης δεν είναι ομοιογενής αλλά υπάρχουν θερμοκρασιακές διαφορές:

- α) κατά μήκος,  $l$ , της εκκένωσης και σε σταθερή απόσταση,  $r$  (ακτίνα της εκκένωσης), από τον άξονα της εκκένωσης
- β) σε διαφορετικές αποστάσεις,  $r$  από τον άξονα της εκκένωσης σε συγκεκριμένο μήκος της εκκένωσης

Θερμοκρασία μεγαλύτερη κατά  $20^\circ \text{C}$  από την ένδειξη του θερμομέτρου παρατηρείται μόνο στο κέντρο της εκκένωσης  $(r, l) = (0,0)$  ενώ οι τιμές της θερμοκρασίας μειώνονται όσο αυξάνεται η απόσταση  $r$  από τον άξονα εκκένωσης και όσο αυξάνεται η απόσταση η  $l$  μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας να παρατηρείται πλησιάζοντας στα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

Εν κατακλείδι η επεξεργασία με κλάσμα εκκένωσης βασίζεται στην αναγωγή οξειδίων της επιφάνειας υπό την επίδραση ισχυρά αναγωγικών παραγόντων,

όπως είναι τα άτομα υδρογόνου που υπάρχουν στο πλάσμα. Επίσης ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας συσσωματώματα στην επιφάνεια ψαθυροποιούνται και απομακρύνονται εύκολα με μηχανικό καθαρισμό, ενώ τα προϊόντα διάβρωσης που περιέχουν χλώριο αποσταθεροποιούνται με αποτέλεσμα το χλώριο να απομακρύνεται στην αέρια φάση της εκκένωσης.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**





## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**






Η παρούσα διπλωματική πραγματεύεται την μελέτη προδιαβρωμένων κραμάτων χαλκού σε συνθήκες ενταφιασμού, σε παραμονή σε 100% υγρασία και στην ατμόσφαιρα δωματίου. Επίσης επιχειρήθηκε ο καθαρισμός των τεχνητά διαβρωμένων κραμάτων. Η προδιάβρωση των κραμάτων σε συνθήκες ενταφιασμού έγινε με την χρήση πάστας σύμφωνα με συνταγή του βιβλίου *The colouring and browsing and patination of metals* (Richard Hughes and Michael Rowe, 1982). Η προδιάβρωση των κραμάτων που παρέμειναν στην υγρασία και στην ατμόσφαιρα έγινε με την χρήση διαλύματος  $\text{CuCl}_2$  όπου επιχειρήθηκε η προσομοίωση της ασθένειας του χαλκού. Ο καθαρισμός των κραμάτων έγινε με τη χρήση του αναγωγικού πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου και με την μέθοδο εμβάπτισης σε χημικά διαλύματα (alkaline dithionite και  $\text{NaOH}$ ). Ο χαρακτηρισμός των κραμάτων έγινε με την χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM – EDS) και της μεθόδου περιθλασσομετρίας ακτίνων X (X –ray diffraction analysis).

Παρακάτω παρατίθεται πινάκας με όλα τα δείγματα με τα οποία ασχοληθήκαμε κατά τη διάρκεια του πειράματος και κατάλογος με τις ονομασίες τους.

### **Δείγματα**

- 1.** B\_pasta-air
- 2.** B\_pasta-soil
- 3.** B1\_  $\text{CuCl}_2$  3d-air
- 4.** B2\_  $\text{CuCl}_2$  3d-3d humidity
- 5.** B3\_  $\text{CuCl}_2$  1d-air
- 6.** B4\_  $\text{CuCl}_2$  1d-1d humidity
- 7.** P3-B1
- 8.** P3-B2
- 9.** B4-4% alk.dith.
- 10.** B4-1% alk.dith
- 11.** B4- $\text{NaOH}$

Κράμα	Φωτογραφία	Χρώμα	Όψη επιφάνειας - Άλλα χαρακτηριστικά	Τύπος I η II	Προϊόντα διάβρωσης
B_pasta-air		Πράσινο-κίτρινο,	Λεία-ανομοιόμορφη κατανομή χρώματος.	I	$\text{CuCl}, \text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
B_pasta-soil		Κόκκινο-μπλε	Τραχεία επιφάνεια-ανομοιόμορφη κατανομή χρώματος.	I	$\text{Cu}_2\text{O}, \text{ZnO}$
B1		Μπεζ με καφέ σημεία	Λεία επιφάνεια με εξογκώματα.	I	$\text{CuCl}$
B2		Μπλε, χάλκινο	Η επιφάνεια είναι λεία εκτός από ορισμένα σημεία που έχει ξεκολλήσει η κρούστα.	I	$(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{Cl}(\text{OH})_3$

P3-B1		Κεραμιδή	Λεία επιφάνεια με μικρά εξογκώματα.		Cu, CuCl
P3-B2		Σκούρο καφέ με γκρι σημεία	Τραχεία επιφάνεια- η κρούστα έχει αποκολληθεί σε ορισμένα σημεία.		Cu, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>
B3				I	CuCl, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>
B4				I	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> , CuCl
B4-4% alk.dith		Σκούρο καφέ	Τραχεία-καταστραμμένη επιφάνεια.		
B4-1% alk.dith		Καφέ-πορτοκαλί	Λεία επιφάνεια		Cu <sub>2</sub> O,Cu
B4-NaOH		Γαλάζιο	Λεία επιφάνεια		Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> , Cu(OH) <sub>2</sub>

#### **4.1 Τεχνική κατασκευής και σύσταση κραμάτων**

Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι κράματα χαλκού με ίχνη μολύβδου τα οποία κατασκευάστηκαν με την ακόλουθη τεχνική. Παράχθηκαν ράβδοι κραμάτων Cu-Zn-Sn σ' να φούρνο ηλεκτρικά θερμαινόμενο χρησιμοποιώντας χωνευτήρια από γραφίτη ειδικά σχεδιασμένα για να ελέγχουν την στερεοποίηση και την ψύξη των κραμάτων και συνεπώς και τις μεταλλουργικές τους ιδιότητες. Θειούχες ενώσεις χαλκού και χαλκού σιδήρου, τα οποία βρίσκονται συνήθως σε αρχαία κράματα με βάση τον χαλκό σαν προσμίξεις/ακαθαρσίες, προστέθηκαν στο υγρό μείγμα πριν την στερεοποίηση έτσι ώστε να φτιαχτούν δείγματα με μικροχημική δομή και μεταλλουργικές ιδιότητες με παρόμοια χαρακτηριστικά με των αρχαίων κραμάτων. Με σκοπό να προσομοιάσουμε καλύτερα μία σύνθεση η οποία είναι χαρακτηριστική των κραμάτων χαλκού στην αρχαιότητα, κράματα αναφοράς φτιάχτηκαν με την εξής σύσταση: Cu = 88,3% w/w, Sn = 3% w/w, Pb = 0,5% w/w, Zn = 14% w/w και διαστάσεις: 26 mm διάμετρο, 3 mm ύψος. Τα αντικείμενα τρίφτηκαν με γυαλόχαρτο βαθμών από 500 – 1500 grit ύστερα πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και μετά με ακετόνη.

#### **4.2 Μέθοδοι διάβρωσης**

##### **4.2.1 Προδιάβρωση με πάστα και πειραματικές συνθήκες ενταφιασμού**

Τα δείγματα B – pasta – soilB – pasta - air διαβρώθηκαν με την χρήση μίας πάστας σύμφωνα με την συνταγή 1.126. του βιβλίου στο οποίο προαναφερθήκαμε. Η πάστα είχε σύσταση 3g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3g ZnCl και λίγο νερό για να δημιουργηθεί υφή πάστας. Η δημιουργία της πάστας έγινε με τον εξής τρόπο: Τα υλικά ανακατεύονται κονιοποιώντας τα μέσα σε γουδί. Νερό προστέθηκε σταγόνα – σταγόνα μέχρι την δημιουργία μιας κρεμώδους

πάστας. Επίσης προσθέσαμε μία σταγόνα αιθανόλη για καλύτερη διασπορά διότι μεταβάλλει την επιφανειακή τάση.

Η πάστα εφαρμόστηκε πάνω στο δείγμα με ένα απαλό βουρτσάκι και την αφήσαμε να στεγνώσει για δύο ώρες. Η περισσευούμενη πάστα πλύθηκε με κρύο νερό και το δείγμα αφέθηκε να στεγνώσει στον αέρα για αρκετές μέρες. Έτσι επιτεύχθηκε η δημιουργία μίας πρασινωπής πατίνας. Το δείγμα B – pasta – air έμεινε εκτεθειμένο στον αέρα. Το δείγμα B – pasta – soil θάφτηκε στις 10/2/2009 και αποσύρθηκε από το χώμα στις 3/5/2010. Όσο καιρό ήταν στο χώμα το δοκίμιο διαβρεχόταν περιοδικά. Η σύσταση του χώματος που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Cl <sup>-</sup> (mg/g)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/g)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/g)	TOC (mg/g)	Mg (mg/g)	Fe (mg/g)	Ca (mg/g)	pH	Conductivity (μS/cm)
0.2	5	0.5	0.3	28	14	80	8.7	275

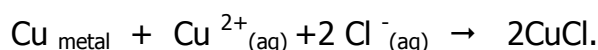
Η κοκκομετρία του χώματος ήταν η ακόλουθη: Το 35% περίπου είναι μικρής διαμέτρου(0,2mm), το 45% μέσης διαμέτρου κόκκων(1mm) και μόνο το 20% είναι χονδρόκοκκα σωματίδια (2mm).

#### **4.2.2 Χημική προδιάβρωση**

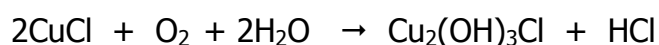
Στα δείγματα B1 B2 B3 B4 δημιουργήθηκε τεχνητή διάβρωση με την ακόλουθη χημική διαδικασία: Πρώτα τα δείγματα βυθίστηκαν σε διάλυμα CuCl<sub>2</sub>(1M). Το διάλυμα παρασκευάστηκε ανακατεύοντας 13,49 g CuCl<sub>2</sub> σε 100ml νερό. Μετά θερμάνθηκαν σ' ένα φούρνο στους 80 βαθμούς έτσι ώστε να ξηρανθούν για 24 ώρες. Μετέπειτα τοποθετήθηκαν σ' ένα υγραντήρα και τέλος επανατοποθετήθηκαν στον φούρνο για άλλες 24 ώρες. Ολο το πείραμα διεξήχθη σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δείγματα B1 και B2 έμειναν στο διάλυμα και στην υγρασία για τρεις ημέρες. Τα δείγματα B3 και B4 έμειναν στο διάλυμα και στην υγρασία για μία ημέρα.



Με αυτήν την διαδικασία προσπαθήσαμε να δημιουργήσουμε τεχνητή ασθένεια του χαλκού. Η εμφάνιση σε διάλυμα  $\text{CuCl}_2$  αναμένεται να δημιουργήσει στην επιφάνεια των δειγμάτων  $\text{CuCl}$  (ναντοκίτης). Αυτό γίνεται με την εξής αντίδραση :



Έπειτα με την έκθεση στον αέρα και σε υψηλή σχετική υγρασία στον υγραντήρα, προσπαθούμε να πετύχουμε την αντίδραση του ναντοκίτη με το οξυγόνο και το νερό για την δημιουργία βασικών χλωριούχων υδροξειδίων του χαλκού όπως στην παρακάτω αντίδραση :



### **4.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού**

Σ' αυτό το πείραμα χρησιμοποιήσαμε δύο μεθόδους χαρακτηρισμού των δειγμάτων. Ο ένας ήταν η ανάλυση με xrd (X-ray diffractometer) και η ανάλυση SEM (Scanning Electron Microscopy)

#### **4.3.1 Περίθλαση ακτίνων – X (XRD)**

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X είναι μία διαγνωστική μέθοδος ανάλυσης κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα δείγμα. Η XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας  $\theta$  της ακτινοβολίας X σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (1912):  $n\lambda = 2d \times \sin \theta$ .

Όταν σε δείγμα προσπίπτει μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X αυτή περιθλάται από τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος που είναι περιοδικά διατεταγμένα σε κρυσταλλικά επίπεδα. Η περίθλαση ακολουθεί τους νόμους της κανονικής ανάκλασης και έτσι η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας δέσμης και πλεγματού επιπέδου είναι ίση με την γωνία μεταξύ περιθλώμενης δέσμης και πλεγματού επιπέδου. Το μέγιστο της έντασης των περιθλώμενων ακτίνων X συμβαίνει για συγκεκριμένη πρόσπτωσης όταν οι περιθλώμενες ακτίνες από τα διαδοχικά επίπεδα του πλέγματος είναι σε φάση και συμβάλουν θετικά. Αυτό συμβαίνει όταν η διαφορά πορείας των περιθλώμενων ακτίνων X από δύο γειτονικά επίπεδα είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτίνας (συνθήκη του Bragg). Έτσι αν η  $\theta$  είναι η γωνία πρόσπτωσης της μονοχρωματικής ακτινοβολίας X σε μία οικογένεια κρυσταλλικών (h k l) που ισαπέχουν κατά d, οι περιθλώμενες ακτίνες από δύο γειτονικά επίπεδα θα είναι σε φάση αν πληρείται η συνθήκη του Bragg.

Έτσι όταν μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει σε υλικό αποτελούμενο από διάφορες κρυσταλλικές φάσεις, περιθλώμενες δέσμες επιτυγχάνονται για συγκεκριμένες γωνίες  $\theta$  που καθορίζονται από την απόσταση d των πλεγματού επιπέδων της κάθε φάσης η οποία καθορίζεται με την σειρά της από τις σταθερές της κυψελίδας και του κρυσταλλικού συστήματός της (Tite 1972). Η καταγραφή των εντάσεων των περιθλώμενων ακτίνων X από το δείγμα, ως προς τις γωνίες περίθλασης, δίνει το φάσμα περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας X. Η γωνία Bragg για την οποία σημειώνεται κορυφή στο φάσμα αντιστοιχίζεται σε απόσταση του κρυσταλλικού επιπέδου που είναι συγκεκριμένη για κάθε κρυσταλλική φάση και οδηγεί στην ταυτοποίησή της.

Μία ένωση για να είναι ανιχνεύσιμη από το XRD πρέπει να βρίσκει σε ποσοστό τουλάχιστον 2%. Επίσης το XRD μπορεί να μας κάνει μόνο επιφανειακή ανάλυση του δείγματος. Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήσαμε αυτοματοποιημένο περιθλασίμετρο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό ακτίνων X, SIEMENS D 5000. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με το

λογισμικό EVA το οποίο παρέχει τα κρυσταλλογραφικά στοιχεία κάθε φάσης όπως έχουν καταγραφεί από τα διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα. Η ταυτοποίηση των κορυφών γίνεται σε συνδυασμό με την βάση δεδομένων και τα στοιχεία που δίνει ο χρήστης. Η επιλογή των στοιχείων γίνεται με βάση τα πιθανά χημικά στοιχεία που περιλαμβάνει το δείγμα.

#### **4.3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)**

Η μέθοδος στηρίζεται στην αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με πολύ μικρό μήκος κύματος ( $\approx 0,1 \text{ nm}$ ) με το υπό εξέταση δείγμα. Η πηγή ηλεκτρονίων που λειτουργεί σε μία περιοχή τάσεων από 0 – 30 kV, δημιουργεί δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διέρχόμενη μέσω μίας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται ώστε έτσι να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα. Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού και μπορεί να είναι:

##### **α) Ηλεκτρόνια Auger**

Είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων (σε βάθος έως 1 nm). Το φάσμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού.

##### **β) Δευτερογενή Ηλεκτρόνια**

Είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 10 nm). Έχουν ενέργεια 50 eV και προέρχονται από την αμέσως

Επόμενη βαθμίδα της επιφάνειας. Η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Η πληροφορία που συλλέγεται από την δέσμη των δευτερογενών ηλεκτρονίων αφορούν κυρίως την τοπογραφία της επιφάνειας.

#### γ) Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια

Είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 100 nm). Η ενέργειά τους κυμαίνεται από 5 έως 50 keV και η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (Z) των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, ενώ η αντίθεση που δημιουργείται είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που επιτυγχάνεται με την χρήση των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Οι πληροφορίες άρα που συλλέγονται από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, αφορούν την χημική σύσταση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας.

#### δ) Ακτίνες-Χ

Οι ακτίνες-Χ παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου μέχρι βάθος έως και 1μm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων της επιφάνειας. Η ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων-Χ οδηγεί σε χημική ανάλυση της επιφάνειας (γνωστή ως μικροανάλυση ακτίνων-Χ, η οποία γίνεται συνήθως παράλληλα με την παρατήρηση στο SEM).

Μαζί με το SEM χρησιμοποιήθηκε EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Και τα δύο έγιναν με το όργανο Quanta 200 FEI ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εξοπλισμένο με νήμα βολφραμίου και ανιχνευτή στερεής κατάστασης οπισκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Επίσης λήφθηκαν μεγεθυμένες φωτογραφίες.

## 4.4 Μέθοδοι καθαρισμού

### 4.4.1 Πλάσμα

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε συσκευή εκκένωσης αίγλης παρόμοια με την συσκευή του Verpek. Η ισχύς που χρησιμοποιήθηκε ήταν ραδιοσυχνότητας (RF glow discharge plasma). Το σύστημα εκκένωσης αίγλης αποτελείται από τα εξής μέρη:

- αντιδραστήρα πλάσματος
- σύστημα κενού
- σύστημα παροχής αερίων
- ηλεκτρική τροφοδοσία (RF γεννήτρια)
- σύστημα ασφάλειας και ελέγχου

Ο αντιδραστήρας πλάσματος αποτελείται από θάλαμο κενού και τα ηλεκτρόδια ισχύος.

Ο θάλαμος κενού έχει σχήμα κώδωνα και είναι κατασκευασμένος από Pyrex πάχους 1.5 cm, με εσωτερική διάμετρο 40 cm και μήκος 46 cm και έχει πόρτα με ανοξειδωτή φλάντζα που εφαρμόζει στον Pyrex θάλαμο με O – ring. Η άντληση για την δημιουργία κενού και για την απαγωγή των αερίων γίνεται από μια έξοδο οπή στο κάτω μέρος του θαλάμου κοντά στην πόρτα που οδηγεί στο σύστημα κενού. Ο αντιδραστήρας εκκενώνεται σε  $10^{-2}$  Torr πίεση. Στην κορυφή του κώδωνα υπάρχουν κατάλληλες οπές μία για την είσοδο των αερίων στον αντιδραστήρα από το σύστημα παροχής αερίων και μία για την μέτρηση της πίεσης στον αντιδραστήρα με το μανόμετρο χωρητικότητας. Η θερμοκρασία ελέγχεται μέσα από ένα υδραργυρικό θερμόμετρο που βρίσκεται μέσα σε μία ειδικά διαμορφωμένη θήκη από Pyrex, η οποία εισέρχεται στον αντιδραστήρα κατά μήκος του άξονά του και σε απόσταση 20 cm από το ένα όριό του. Τα δοκίμια τοποθετούνται πάνω στις σχάρες από Pyrex που εφαρμόζουν στην παράπλευρη επιφάνεια του

αντιδραστήρα στο ύψος του άξονα και καταλαμβάνουν όλο το μήκος της εκκένωσης.

Τα ηλεκτρόδια που γίνεται η σύζευξη της ισχύος είναι χάλκινα και βρίσκονται εξωτερικά του αντιδραστήρα τοποθετημένα αντιδιαμετρικά στην παράπλευρη επιφάνειά του και ακολουθούν την καμπυλότητα του. Η RF γεννήτρια έχει συχνότητα 27.12 MHz και ισχύ 2.8 KWatt. Η ψύξη των ηλεκτροδίων και της γεννήτριας γίνεται σε κλειστό κύκλωμα ψύξης νερού. Στα ηλεκτρόδια το νερό κυκλοφορεί σε σωλήνα που εφάπτεται ακολουθώντας την καμπυλόγραμμη τροχιά στην εξωτερική επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος μέσα σε θήκη Faraday για να εμποδίζεται η διαφυγή υψισύχνου πεδίου στο περιβάλλον. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν 100% υδρογόνο και τα δείγματα υποβλήθηκαν σ' αυτή την διαδικασία για τρεις ώρες. Οι πειραματικές παράμετροι ακολουθούν στο επόμενο διάγραμμα:

<b>Αέριο</b>	<b>Ισχύς (kW)</b>	<b>Πίεση (Torr)</b>	<b>Θερμοκρασία( °C)</b>
100% H <sub>2</sub>	2	0.90	200

#### **4.4.2 Alkaline dithionite**

Η μέθοδος καθαρισμού με αυτά τα αλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκε αρχικά για ασημένια αντικείμενα. Ο McLeod ήταν ο πρώτος που πρότεινε να χρησιμοποιηθεί και για μπρούτζινα αντικείμενα. Είναι μια σχετικά φθηνή και αποτελεσματική μέθοδος διάσπασης των προϊόντων διάβρωσης του χαλκού και ορισμένα ανάγονται ξανά σε μέταλλο. Τα διαλύματα αυτά έχουν αναγωγική δράση, κατά συνέπεια συνήθως αφαιρείται /καταστρέφεται οποιαδήποτε πατίνα έχει δημιουργηθεί στο αντικείμενο αλλά αφαιρεί σε μικρό χρόνο όλα τα χλωριόντα.

Στη συγκεκριμένη εργασία, τα βήματα που ακολουθήθηκαν κατά τον καθαρισμό των δοκιμών με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι τα εξής:

1) Εμβάπτιση σε 10% υδροχλωρικό οξύ για την αφαίρεση τυχόν ακαθαρσιών όπως ενώσεις πυριτίου(Si), ανθρακικό ασβέστιο(calcium carbonate) και προϊόντα διάβρωσης του χαλκού.

2) Έκπλυση σε νερό βρύσης για την απομάκρυνση ακαθαρσιών που έχουν παραμείνει.

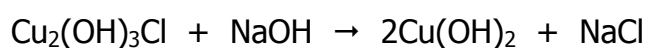
3) Προετοιμάστηκαν δύο διαλύματα alkaline dithionite, με συγκεντρώσεις 4% και 1% w/w για δοκιμές διαφορετικής χρονικής διάρκειας. Για το διάλυμα 4% διαλύθηκε 4g υδροξείδιο του νατρίου (Na(OH) σε μορφή pellets) σε 100ml νερού και προστέθηκαν 6g sodium hydrosulfite (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Για το διάλυμα 1% διαλύθηκε 1g Na(OH) σε 100ml νερού και προστέθηκαν 1.5g sodium hydrosulfite.

4) Και στις δύο περιπτώσεις, το δοκίμιο τοποθετήθηκε αμέσως στο διάλυμα για την αποφυγή της οξειδωσης του διαλύματος μέσα στο δοχείο, το οποίο ύστερα σφραγίστηκε αεροστεγώς.

Το δοκίμιο απομακρύνθηκε από το διάλυμα συγκέντρωσης 4% έπειτα από 24 ώρες, ενώ στη δεύτερη δοκιμή όπου χρησιμοποιήθηκε για 1 ώρα.

#### **4.4.3 Καυστικό νάτριο**

Η μέθοδος καθαρισμού με καυστικό νάτριο χρησιμοποιείται συχνά από τους συντηρητές για τον καθαρισμό μουσειακών αντικειμένων. Στο συγκεκριμένο πείραμα εμβάπτισαμε το δοκίμιο B4 για μία ώρα σε υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου 1% w/w. Η αντίδραση που περιμέναμε να λάβει χώρα για την επίτευξη της αφαίρεσης των προϊόντων της διάβρωσης είναι η εξής:



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**  
**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ**



Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται η παράθεση των αποτελεσμάτων και ο σχολιασμός των μετρήσεων που έγιναν με τις μεθόδους της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης ( SEM – EDS) και της περιθλασμετρίας ακτίνων X (X –ray diffraction analysis ).

### 5.1 Αποτελέσματα Περιθλασης ακτίνων-X (XRD)

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται η παράθεση των αποτελεσμάτων και ο σχολιασμός των μετρήσεων που έγιναν με τις μεθόδους της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης ( SEM – EDS) και της περιθλασμετρίας ακτίνων X (X –ray diffraction analysis ).

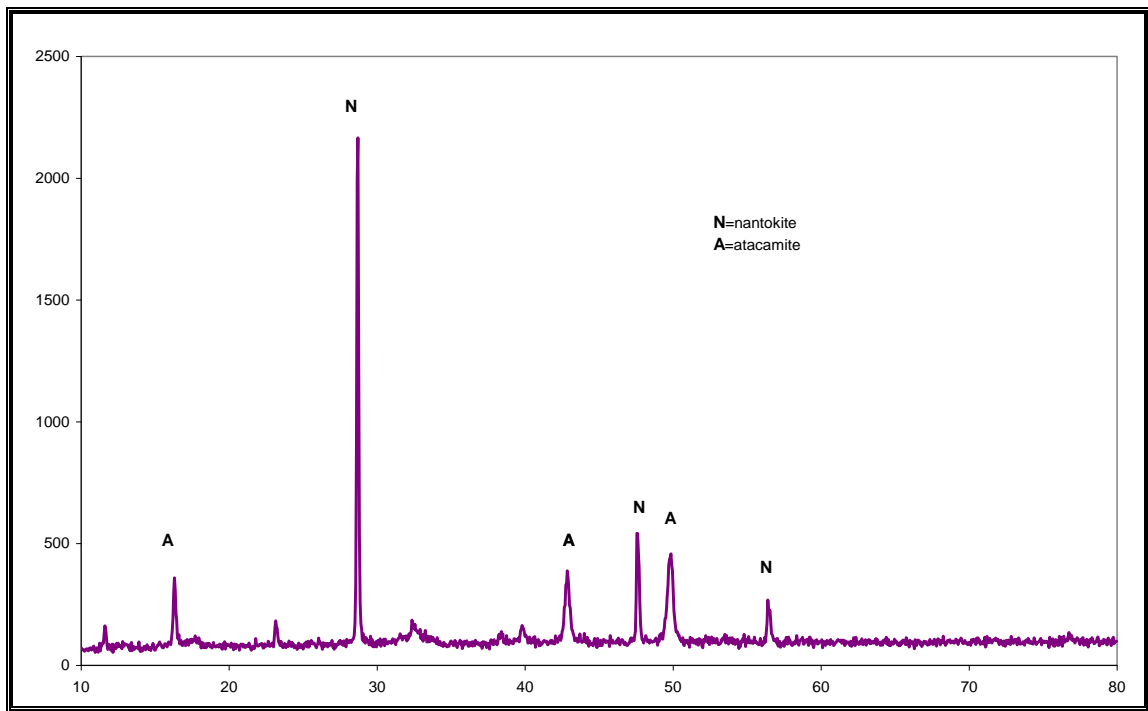
#### Αποτελέσματα Περιθλασης ακτίνων-X (XRD)

Παρατίθενται τα λαμβανόμενα XRD φάσματα καθώς και πινάκες με όλες τις ενώσεις που ταχτοποιήθηκαν και η διαβάθμιση της ποσότητας τους ανάλογα με την ένταση της κορυφής τους.

#### B-pasta-air

	Nantokite	Atacamite	Clinoatacamite	Paratacamite	Zinc chlorate hydrate	Tin Chlorate hydrate	Azurite
xrd	++++	+++	+	+	++	+	++

Πίνακας 1



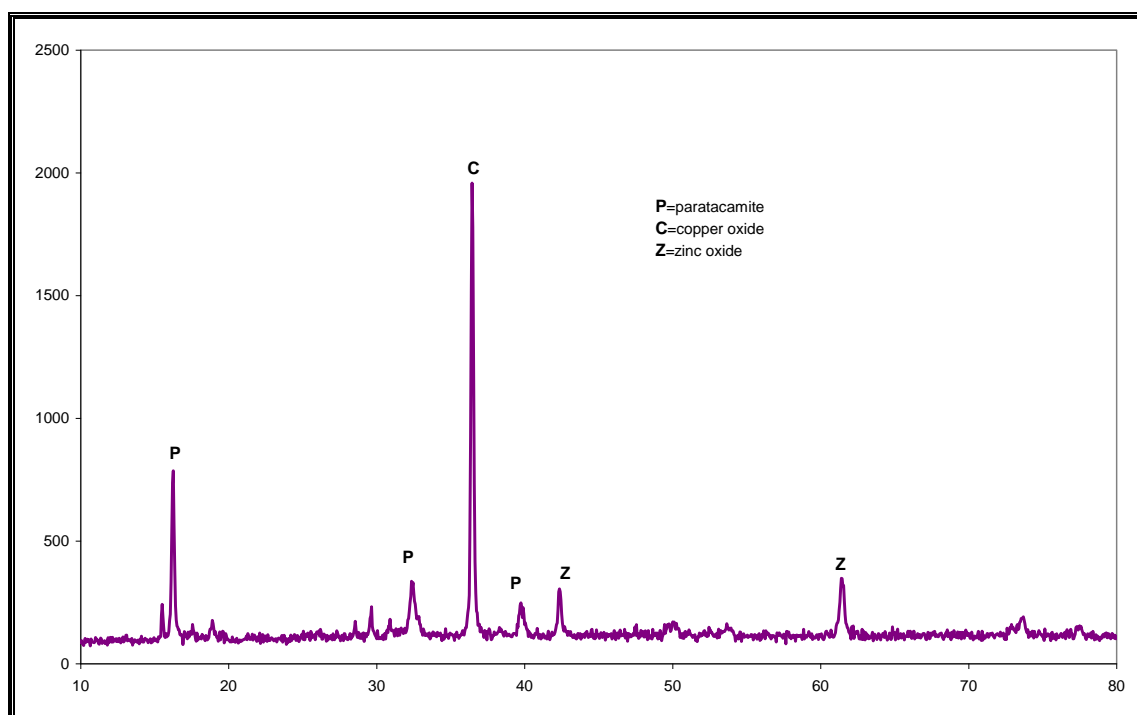
**Διαγραμμα 1. B-pasta-air-xrd**

Στο δοκίμιο B-pasta-air τα κύρια προϊόντα διάβρωσης χαλκού που ανιχνεύτηκαν είναι ο ναντοκίτης ( $\text{CuCl}$ ) και ο ατακαμίτης ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) και λιγότερο αζουρίτης. Επίσης εμφανίζεται και ψευδαργυρικός παρατακαμίτης και υδροχλωρικός ψευδάργυρος αλλά σε μικρό ποσοστό αφού τα προϊόντα διάβρωσης του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα ευδιάλυτα. Η διάβρωση του δοκιμίου που έμεινε στην ατμόσφαιρα έμεινε σε πρώιμο στάδιο εφόσον έχουμε μικρό ποσοστό παρατακαμίτη ίσως γιατί στον αέρα δεν έγινε μεγάλη μεταφορά ιόντων Cu.

## **B-pasta-soil**

	Botallacite	Clinoatacamite	Copper oxide (Cu <sub>2</sub> O)	Copper oxide (CuO)	Zinc Oxide	Paratacamite
xrd	+	++	++++	+	+++	+++

**Πίνακας 2**



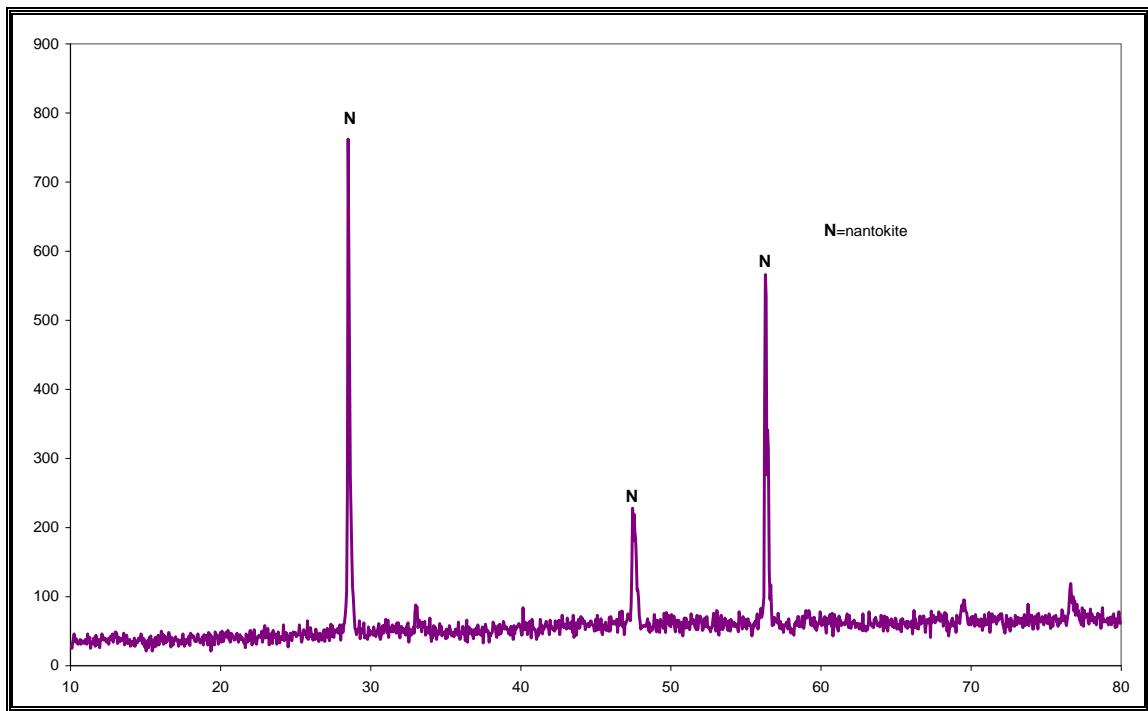
**Διαγραμμα 2. B-pasta-soil-xrd**

Στο δοκίμιο B-pasta-soil τα κύρια προϊόντα διάβρωσης είναι ο κυπρίτης (Cu<sub>2</sub>O), ο ψευδαργυρικός παρατακαμίτης [(Cu,Zn)<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>] και τα οξείδια του ψευδαργύρου (OZn). Στο δοκίμιο αυτό βλέπουμε ότι δημιουργήθηκε το προστατευτικό στρώμα του κυπρίτη αλλά η διάβρωση προχώρησε λίγο περισσότερο εφόσον εντοπίσαμε μεγαλύτερο ποσοστό παρατακαμίτη.

## **B1-CuCl23d-air**

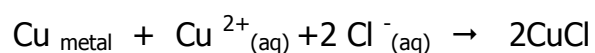
	Nantokite
xrd	++++
10°	

**Πίνακας 39**



**Διάγραμμα 3. B1-CuCl23d-air-xrd**

Το κύριο προϊόν διάβρωσης στο δοκίμιο B1-CuCl23d-air είναι ο ναντοκίτης (CuCl). Με τη προδιάβρωση του δοκιμίου με διάλυμα CuCl<sub>2</sub> για 3 μέρες επιτύχαμε το πρώτο στάδιο της ασθενείας του χαλκού δηλαδή τη δημιουργία ναντοκίτη στην επιφάνεια του το οποίο έγινε συμφωνά με την αντίδραση :



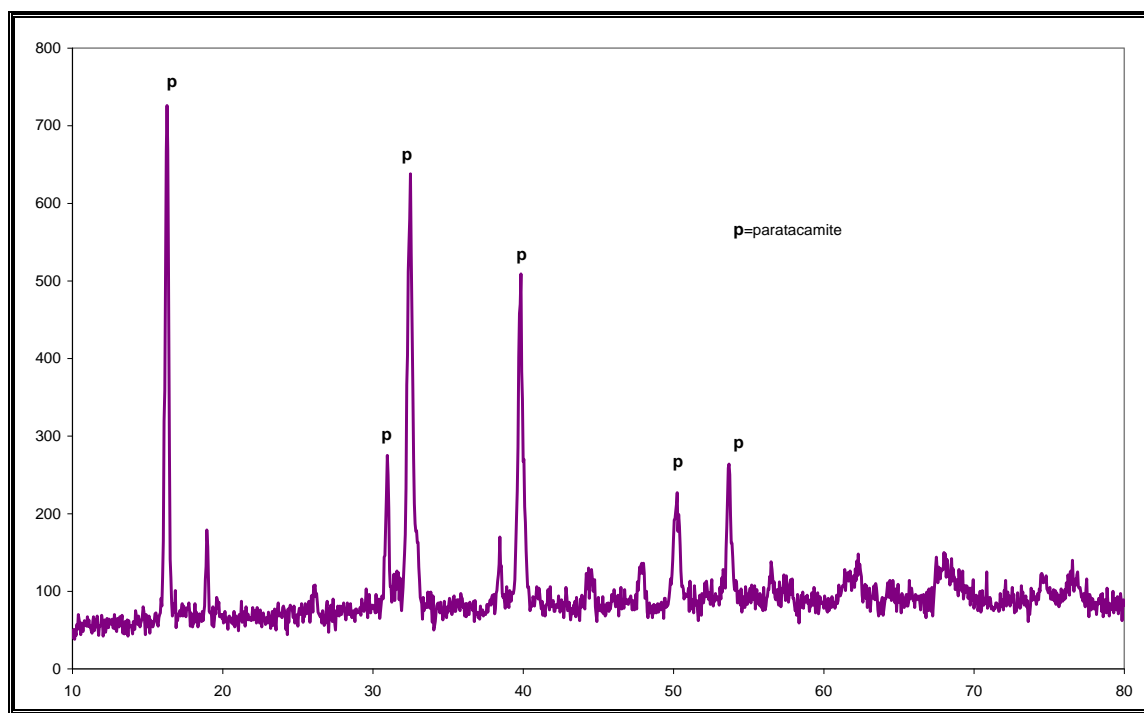
Λόγω όμως της παραμονής του δοκιμίου στην ατμόσφαιρα όπου υπάρχουν χαμηλά ποσοστά υγρασίας η διάβρωση δεν προχώρησε περαιτέρω στον

σχηματισμό των βασικών ενώσεων του χαλκού με το χλώριο, ατακαμίτη και παρατακαμίτη ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) που είναι ενδεικτικές της ασθένειας του χαλκού.

### **B2-CuCl23d-hum3d**

	Paratacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Zinc Oxide	Paratacamite $(\text{Cu,Zn})_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Zinc chlorate
xrd	+++	+	++++	+

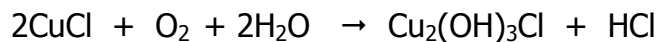
**Πίνακας 4**



**Διάγραμμα 4. B2-CuCl23d-hum3d-xrd**

Τα κύρια προϊόντα διάβρωσης του δοκιμίου B2-CuCl23d-hum3d είναι ο παρατακαμίτης και ο ψευδαργυρικός παρατακαμίτης (λόγω της παρουσίας ψευδαργύρου στο κράμα). Τα μικρά ποσοστά ενώσεων ψευδαργύρου παρόλο το μεγάλο ποσοστό του στο κράμα εξηγούνται με το γεγονός ότι το είναι πολύ ευδιάλυτες. Το δοκίμιο αυτό παρέμεινε μετά την προδιάβρωση με διάλυμα  $\text{CuCl}_2$  για 3 μέρες σε συνθήκες έντονης υγρασίας (100%) για 3 μέρες επίσης.

Αυτό συντέλεσε στο να προχωρήσει η διάβρωση του σε σχέση με το δοκίμιο B1-CuCl23d-air αφού ο ναντοκίτης αντέδρασε με το οξυγόνο και το νερό συμφωνά με την παρακάτω αντίδραση :



Με αυτό το τρόπο σχηματιστήκαν στο κράμα ενώσεις χαλκού με χλώριο καταλήγοντας στον θερμοδυναμικά πιο σταθερό τον παρατακαμίτη.

### **P3-B1-air**

	Copper	Nantokite
xrd	++++	+++

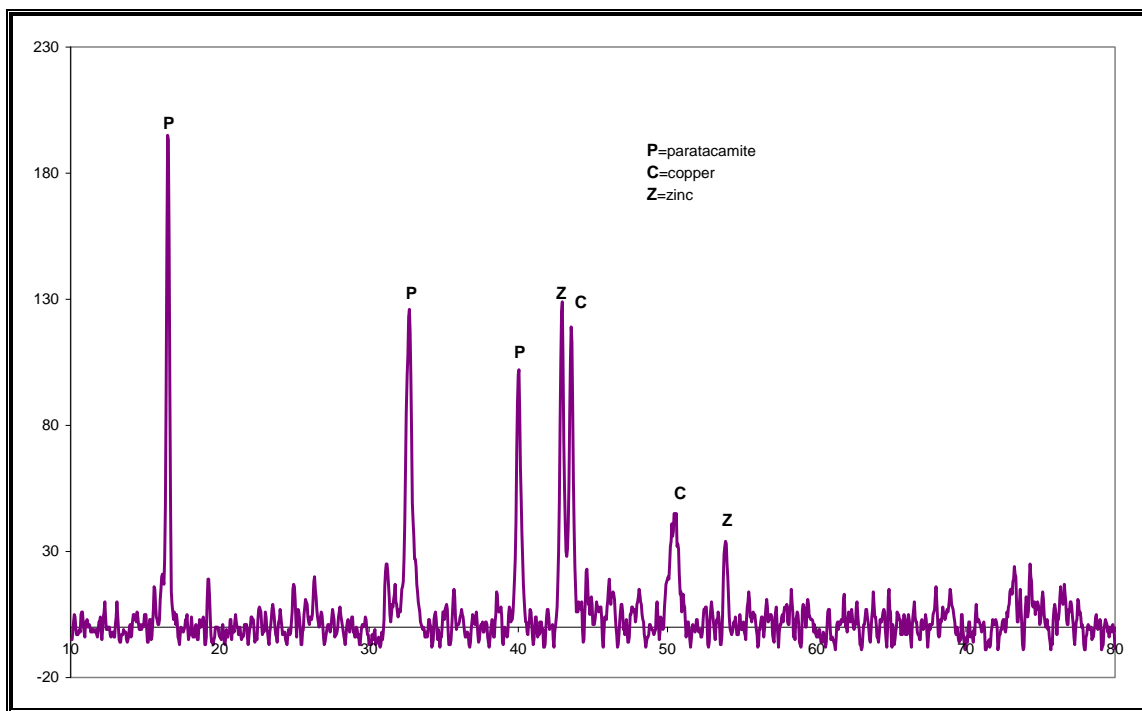
**Πίνακας 5**

Μετά τον καθαρισμό του B1-CuCl23d-air με 3 ώρες πλάσμα καταφέραμε να μειώσουμε λίγο το ποσοστό του ναντοκίτη και να γυρίσουμε πίσω στο χαλκό.

### **P3-B2-hum**

	Copper	Lead	Tin	Zinc	Paratacamite Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	Atacamite	Nantokite
xrd	+++	+	+	++	++++	+	+

**Πίνακας 6**



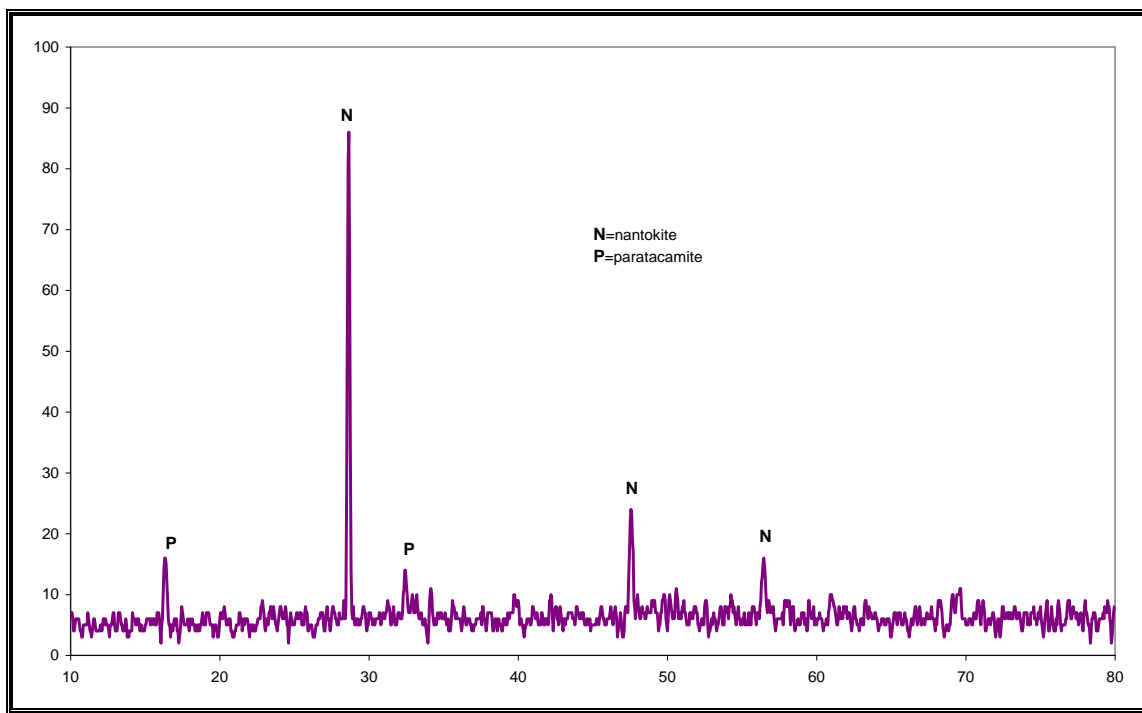
**Διάγραμμα 5.P3-B2-hum-xrd**

Μετά τον καθαρισμό του B2-CuCl<sub>2</sub>3d-hum3d με 3 ώρες πλάσμα οι κύριες ενώσεις που βρέθηκαν στην επιφάνεια του είναι ο παρατακαμίτης, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος. Τα ισχυρά αναγωγικά ιόντα του υδρογόνου επιτέθηκαν στα προϊόντα της διάβρωσης αποσταθεροποιώντας τα και ιόντα του χλωρίου απομακρύνθηκαν στην αέρια φάση του πλάσματος. Τα ποσοστά του παρατακαμίτη έχουν μειωθεί αρκετά μιας και η ένταση των κορυφών του είναι μικρότερη αλλά δεν καταφέραμε να τον εξαλείψουμε τελείως. Επίσης επανασχηματίστηκαν τα στοιχεία του κράματος.

**B3-CuCl<sub>2</sub>1d-air**

	Nantokite (CuCl)	Paratacamite (Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> )	Atacamite
xrd	++++	++	+

**Πίνακας 7**



**Διάγραμμα 6. B3-CuCl21d-air-xrd**

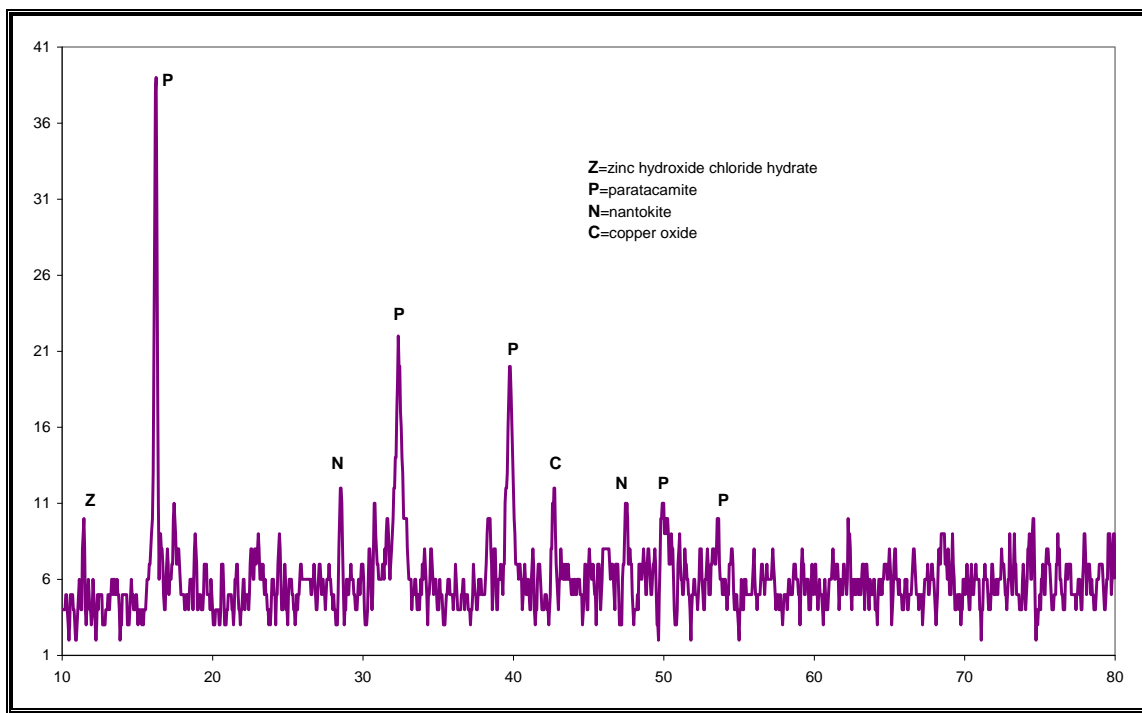
Το κύριο προϊόν διάβρωσης στο δοκίμιο B3-CuCl21d-air το οποίο προδιαβρώθηκε σε διάλυμα CuCl<sub>2</sub> για 1 μέρα είναι επίσης ο ναντοκίτης. Ακόμα βρέθηκε και ελάχιστος παρατακαμίτης. Τα προϊόντα σχηματιστήκαν με τις αντιδράσεις που έχουμε ήδη αναφέρει.

**B4-Cucl21d-hum1d**

	Paratacamite (Cu,Zn) <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	Atacamite	Nantokite	Zinc hydroxide Chloride Hydrate	Copper hydroxide hydrate	Copper oxide (CuO)
xrd	++++	++++	+++	+	+	+++

**Πίνακας 8**





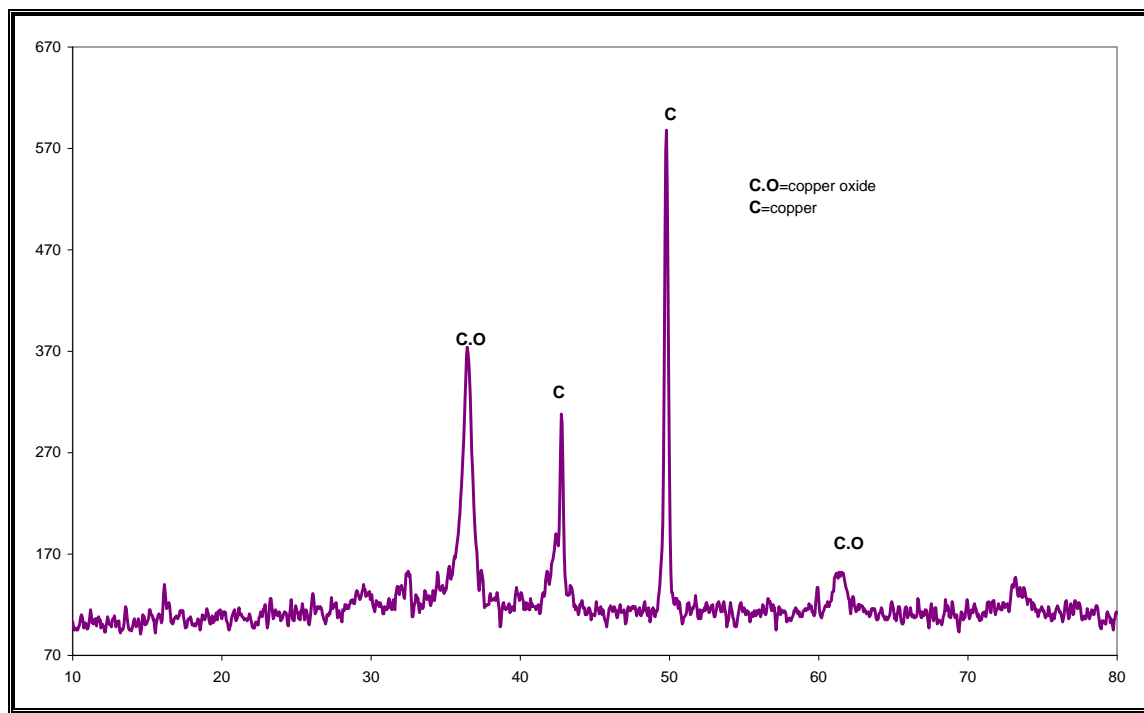
**Διάγραμμα 7.B4-Cucl21d-hum1d-xrd**

Το δοκίμιο B4-Cucl21d-hum1d προδιαβρώθηκε επίσης με διάλυμα  $\text{CuCl}_2$  για 1 μέρα και παρέμεινε στην υγρασία για 1 μέρα. Τα προϊόντα της διάβρωσης είναι ο παρατακαμίτης, ο ατακαμίτης, ο ναντοκίτης, και το μονοξείδιο του χαλκού. Η διάβρωση ακολούθησε τις ίδιες αντιδράσεις αλλά παρέμεινε σε πιο πρώιμο στάδιο εφόσον παρέμεινε για λιγότερο καιρό στο διάλυμα και στην υγρασία. Έτσι έχει παραμείνει στο δοκίμιο ναντοκίτης και μονοξείδιο του χαλκού όπως και ατακαμίτης που είναι ενεργειακά πιο ασταθής από τον παρατακαμίτη.

**B4-alk.dith.**

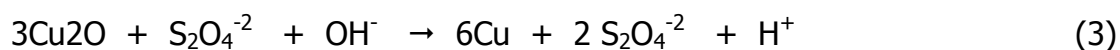
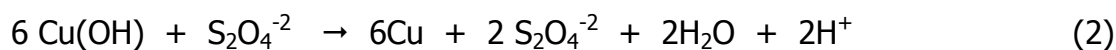
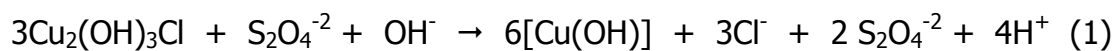
	Copper	Copper oxide (Cu <sub>2</sub> O)	Copper oxide (CuO)	Zinc oxide	Tin	Zinc
xrd	++++	++++	++	+	++	+

**Πίνακας 9**



**Διάγραμμα 8. B4-alk.dith-xrd**

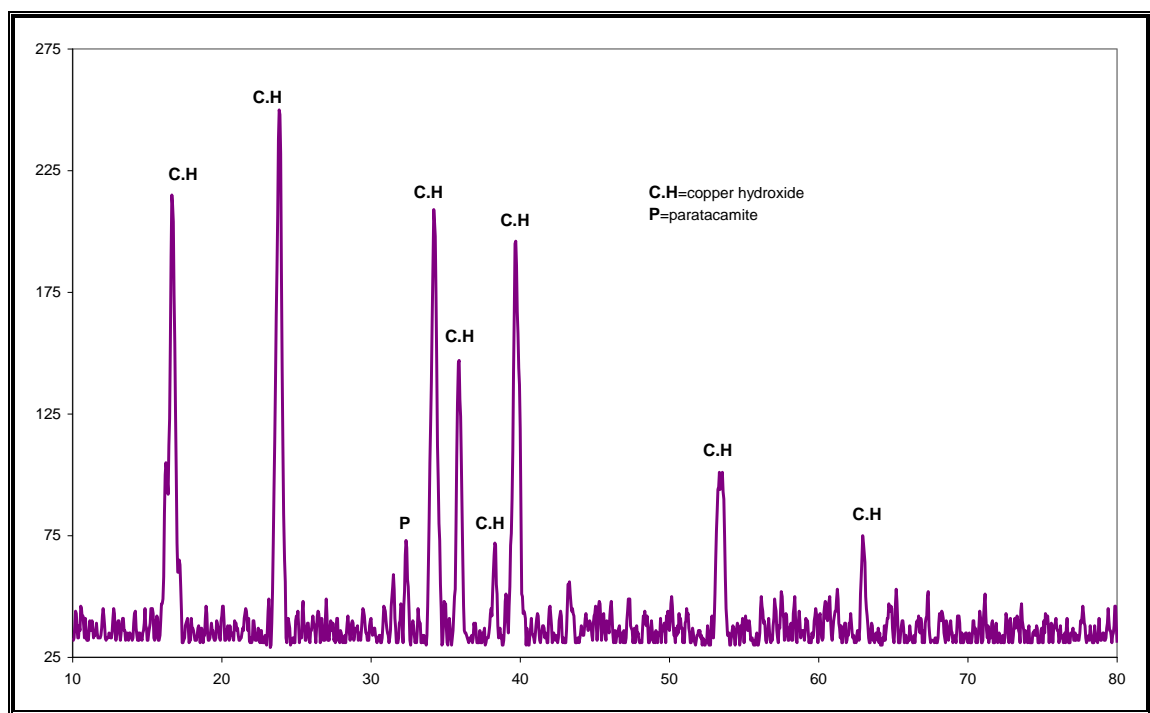
Το δοκίμιο B4-alk.dith. καθαρίστηκε με διάλυμα alkaline dithionite 1%. Είχε προηγηθεί καθαρισμός αντιστοίχου δοκιμίου με διάλυμα alkaline dithionite 4% αλλά τα αποτελέσματα ήταν καταστροφικά για την επιφάνεια του . Μετά τον καθαρισμό βρέθηκαν στην επιφάνεια του κυπρίτης , χαλκός , μονοξείδιο του χαλκού και κασσίτερος. Το alkaline dithionite κατάφερε να απομακρύνει τα περισσότερα ιόντα του χλωρίου μέσα σε πολύ λίγο χρόνο επιτυγχάνοντας τον επανασχηματισμό των στοιχείων του κράματος και το σχηματισμό σταθερών ενώσεων όπως κυπρίτης . Οι μηχανισμός των αντιδράσεων που έλαβαν χώρα είναι οι εξής :



## B4-NaOH

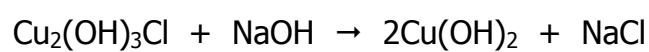
	Paratacamite (Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> )	Copper hydroxide Cu(OH) <sub>2</sub>	Copper	Zinc	Atacamite
xrd	++++	++++	+	+	+

Πίνακας 10



Διάγραμμα 9. B4-NaOH-xrd

Το δοκίμιο B4-NaOH καθαριστικό με διάλυμα καυστικού νατρίου 1%. Οι ενώσεις που εντοπιστήκαν μετά το καθαρισμό ήταν παρατακαμίτης και υδροξείδιο του δισθενούς χαλκού. Το υδροξείδιο του δισθενούς χαλκού σχηματιστικό συμφωνά με την αντίδραση :

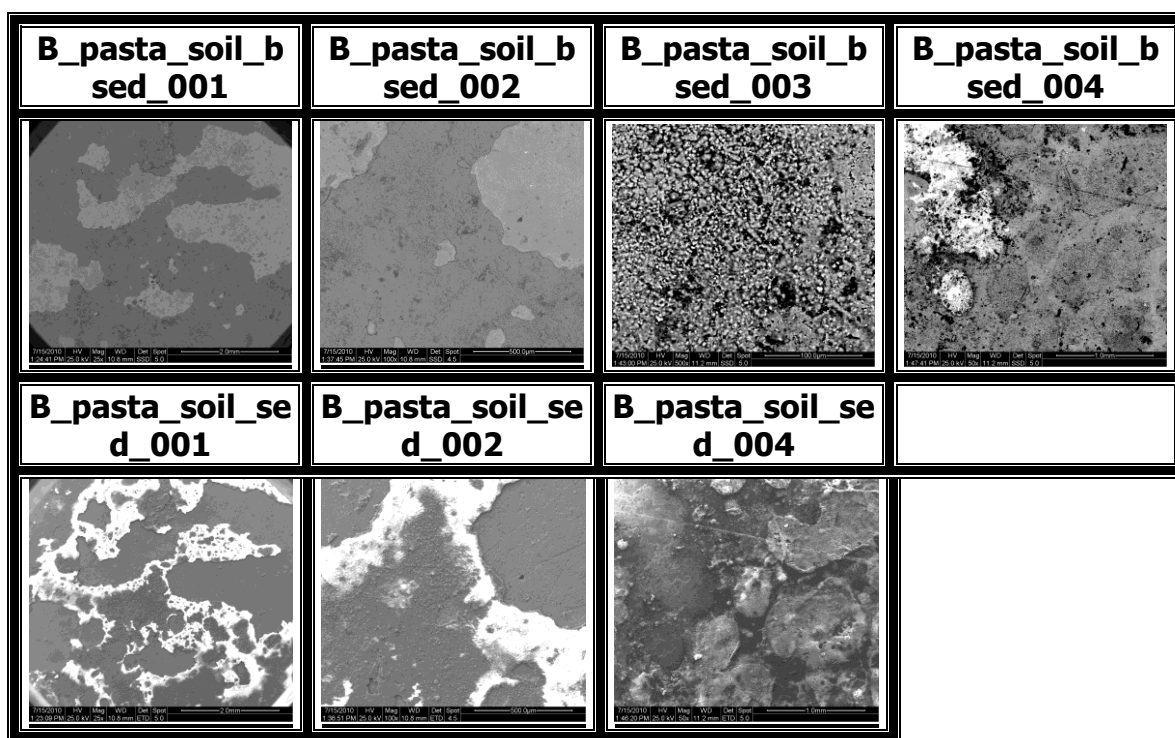


Το καυστικό νάτριο δεν κατάφερε να μειώσει τα ποσοστά του παρατακαμίτη ίσως λόγω της μικρής παραμονής του δοκιμίου στο διάλυμα.

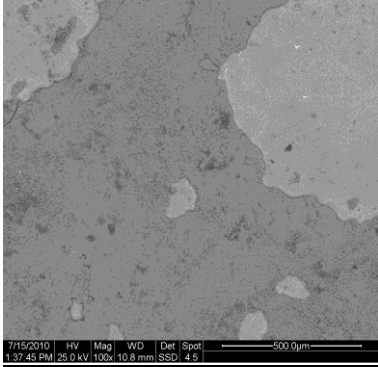
## 5.2 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

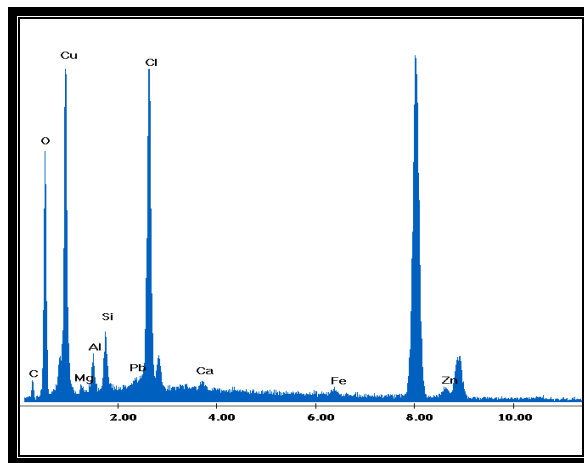
Αναφέρονται οι κυριότερες για τη μικροδομή και την τοπογραφία της επιφάνειας των κραμάτων, οι οποίες αποτυπώνονται στις μικροφωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Παρατίθενται επίσης πινάκες στοιχειακής ανάλυσης από περιοχές ενδιαφέροντος και αντίστοιχα διαγράμματα. Οι περιοχές στις οποίες πραγματοποιήθηκε μικροανάλυση αναφέρονται ενδεικτικά σε κάθε φωτογραφία.

### B pasta-soil

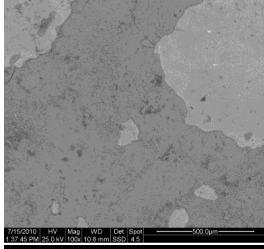


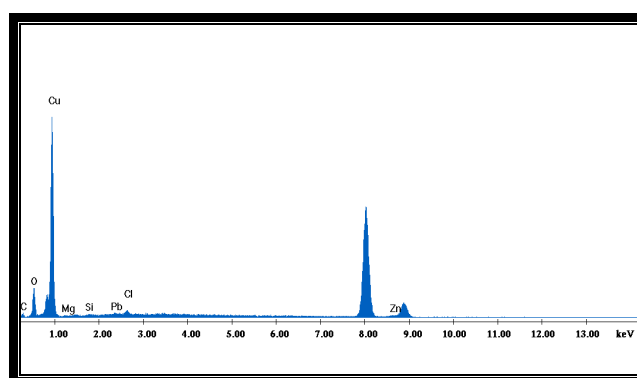
Φωτογραφίες SEM για B pasta-soil

<b>B-pasta-soil-grayarea</b>			<b>Photo</b>
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	
<b>C</b>	5.75	13.1	
<b>O</b>	30.01	51.31	
<b>Cu</b>	38.56	16.6	
<b>Mg</b>	2.07	0.74	
<b>Si</b>	3.20	2.10	
<b>Pb</b>	1.73	3.11	
<b>Cl</b>	14.43	0.23	
<b>Ca</b>	0.49	11.14	
<b>Fe</b>	0.57	0.33	
<b>Zn</b>	2.52	0.28	



**Διάγραμμα για B-pasta-soil-grayarea**

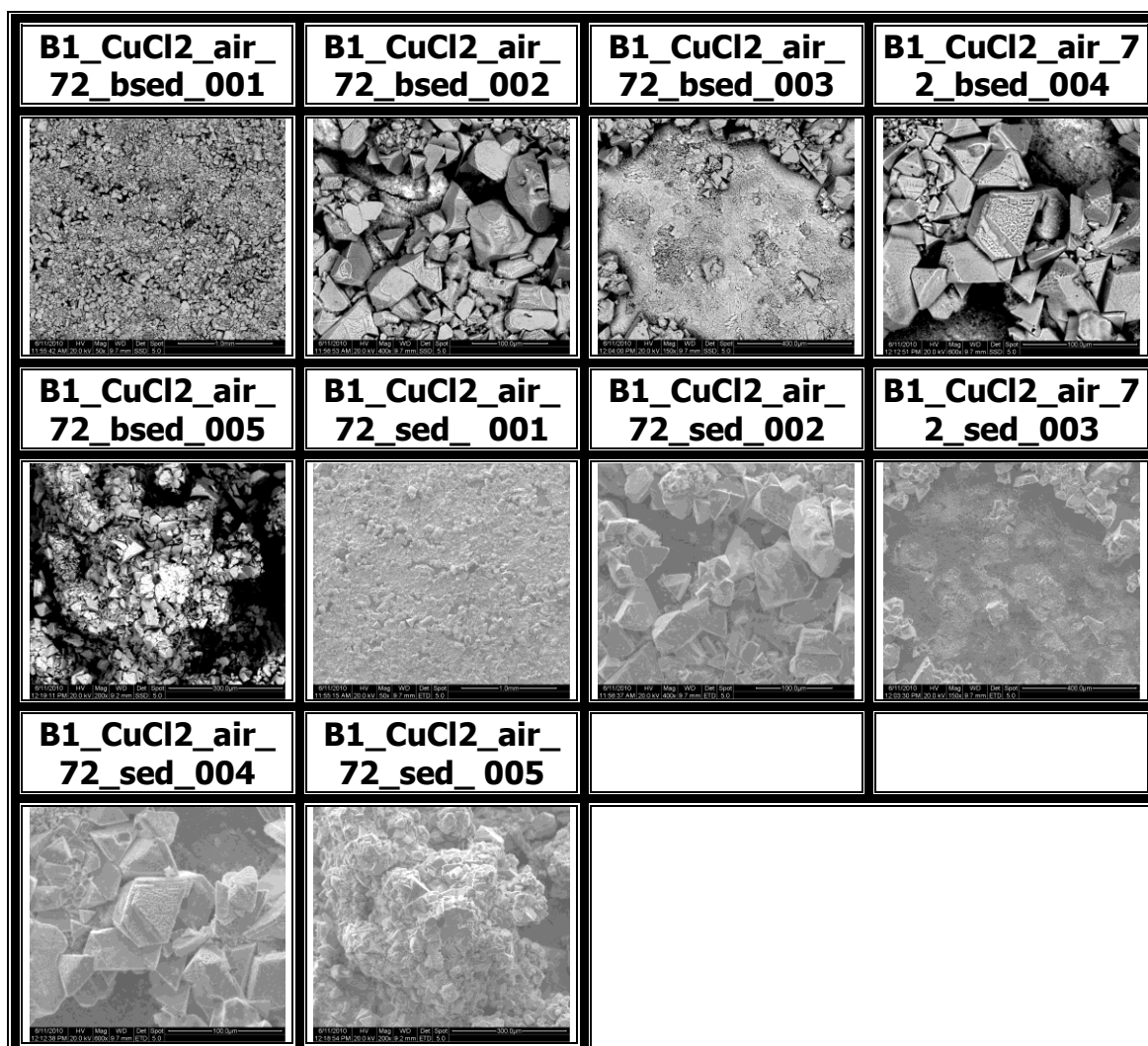
<b>B-pasta-soil-lightgreyarea</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>C</b>	3.67	12.25	
<b>O</b>	14.26	35.70	
<b>Cu</b>	77.2	48.67	
<b>Mg</b>	0.17	0.27	
<b>Si</b>	0.33	0.47	
<b>Pb</b>	1.35	0.26	
<b>Cl</b>	1.01	1.15	
<b>Zn</b>	2.00	1.23	



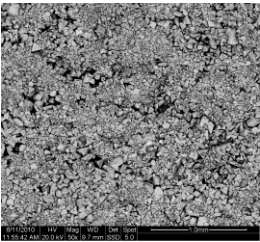
**Διάγραμμα για B-pasta-soil-lightgreyarea**

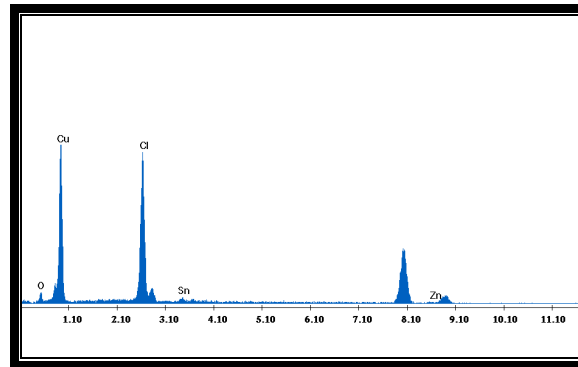
Στα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του δοκιμίου B-pasta-soil στην γκρι περιοχή είναι εμφανής η διάβρωση του δοκιμίου λόγω του μεγάλου ποσοστού χλωρίου που βρέθηκε όπως επίσης και της σημαντικής μείωσης του ποσοστού του χαλκού. Ακόμα είναι εμφανή και τα αναμενόμενα χερσογενή στοιχεία. Το ποσοστό του ψευδαργύρου έχει μειωθεί επίσης πολύ γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο φαινόμενο της αποψευδαργυροποίησης. Αντίθετα στην φωτεινή περιοχή υπάρχει πολύ μικρό ποσοστό χλωρίου και μεγάλο ποσοστό χαλκού και οξυγόνου. Αυτό δείχνει ότι έχει σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα κυπρίτη κάτω από τα προϊόντα διάβρωσης κάτι που παραπέμπει στην δημιουργία πλατίνας τύπου I συμφωνά με τον Robbiola.

## B1-air



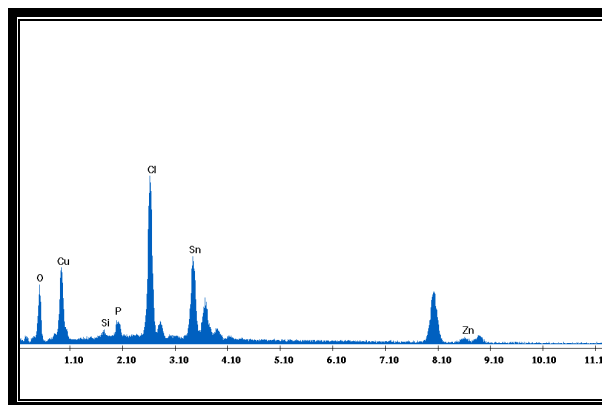
**Φωτογραφίες SEM για B1-air**

<b>B1-map_001</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>O</b>	5.69	16.00	
<b>Cu</b>	57.02	40.37	
<b>Cl</b>	32.35	41.05	
<b>Sn</b>	2.63	1.00	
<b>Zn</b>	2.31	1.59	



**Διάγραμμα για B1-map\_001**

<b>B1-whitespotspot</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>O</b>	19.93	48.77	
<b>Cu</b>	24.72	15.24	
<b>Si</b>	1.06	1.47	
<b>P</b>	2.22	2.81	
<b>Cl</b>	17.15	18.94	
<b>Sn</b>	30.29	9.99	
<b>Zn</b>	4.63	2.77	

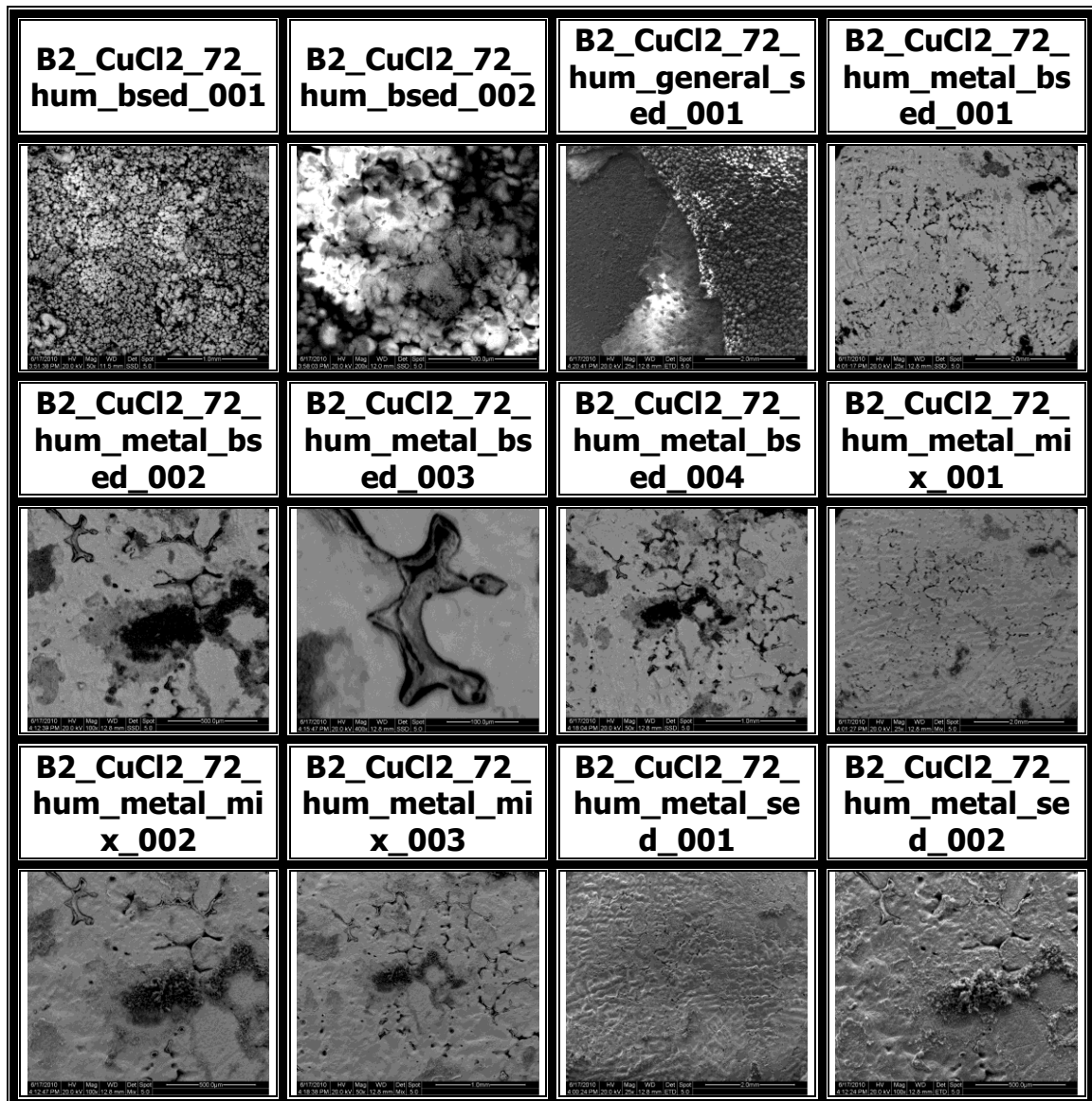


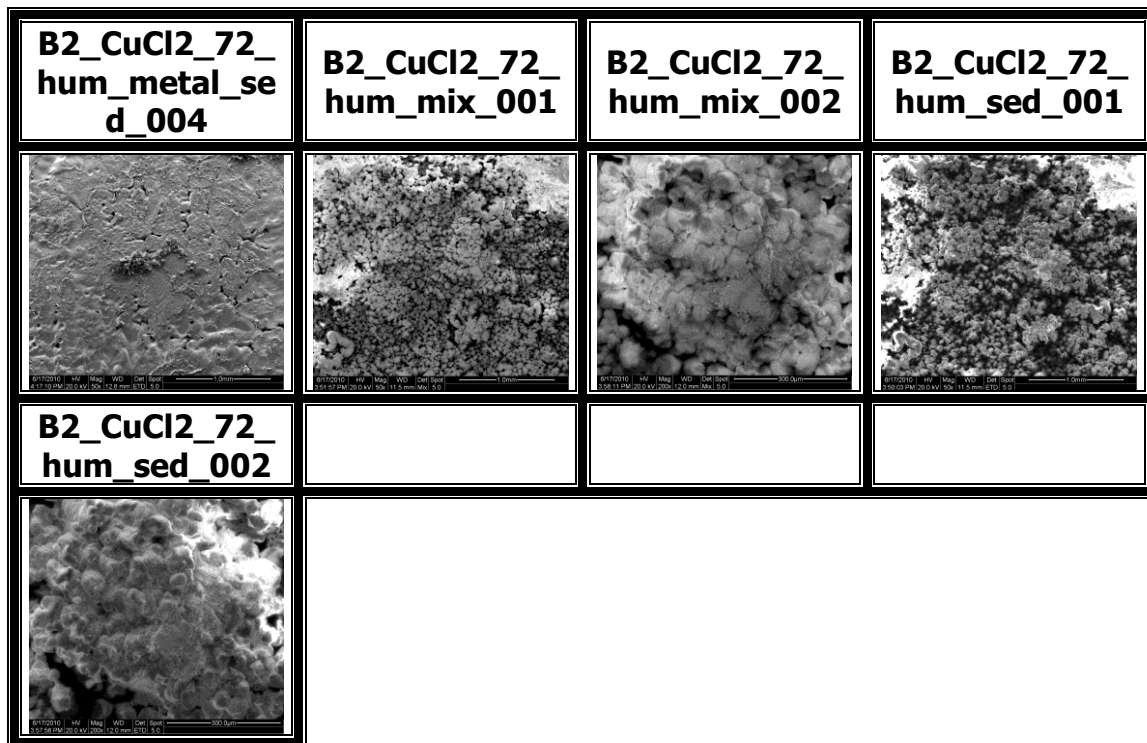
**Διάγραμμα για B1-whitespotspot**



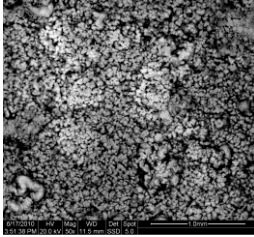
Στις στοιχειακές αναλύσεις επιλεγμένων περιοχών του δοκιμίου B1-CuCl<sub>2</sub>3d-air εντοπιστήκαν τα ,αναμενόμενα και από τα φάσματα του XRD, υψηλά ποσοστά χλωρίου και χαλκού. Τα παρόμοια στοιχειομετρικά ποσοστά του Cl και Cu αποδεικνύουν την ύπαρξη ναντοκίτη. Η ύπαρξη κασιτέρου και μεγάλου ποσοστού οξυγόνου μπορεί να οφείλεται στον σχηματισμό άμορφου οξειδίου του κασιτέρου ( SnO<sub>2</sub> x H<sub>2</sub>O) , το οποίο δεν ανιχνεύεται με την περίθλαση ακτινών.

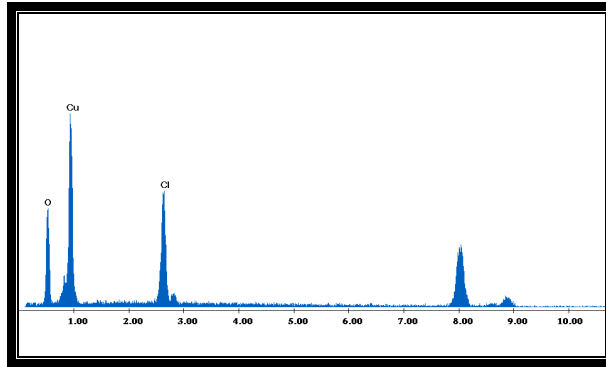
### **B2 -humidity**





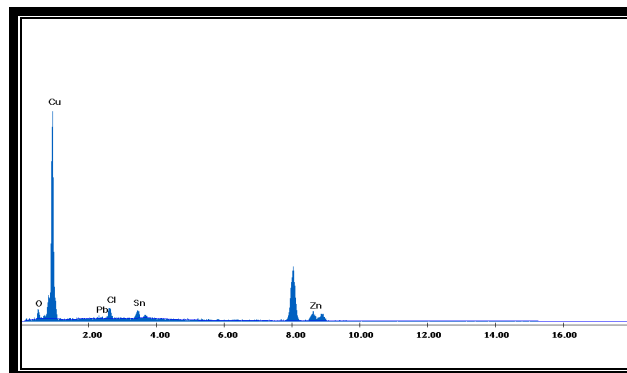
Φωτογραφίες SEM για B2\_CuCl2\_72\_hum

<b>B2-map_001</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>O</b>	28.65	57.26	
<b>Cu</b>	54.17	27.26	
<b>Cl</b>	17.17	15.49	

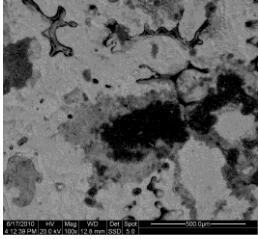


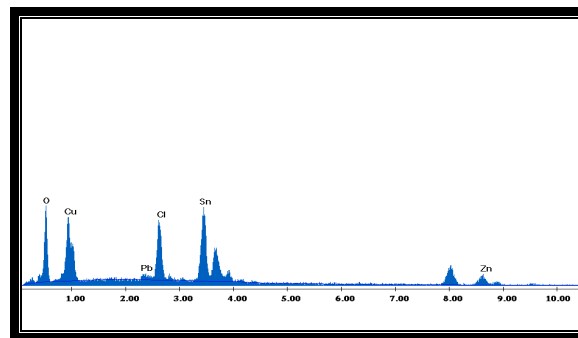
Διάγραμμα για B2-map\_001

B2-metal-map			
Elements	Weight%	Atomic%	Photo
<b>O</b>	4.1	14.80	
<b>Cu</b>	69.56	63.28	
<b>Pb</b>	1.03	0.29	
<b>Cl</b>	2.81	4.58	
<b>Sn</b>	7.16	3.49	
<b>Zn</b>	15.35	13.58	



Διάγραμμα για B2-metal-map

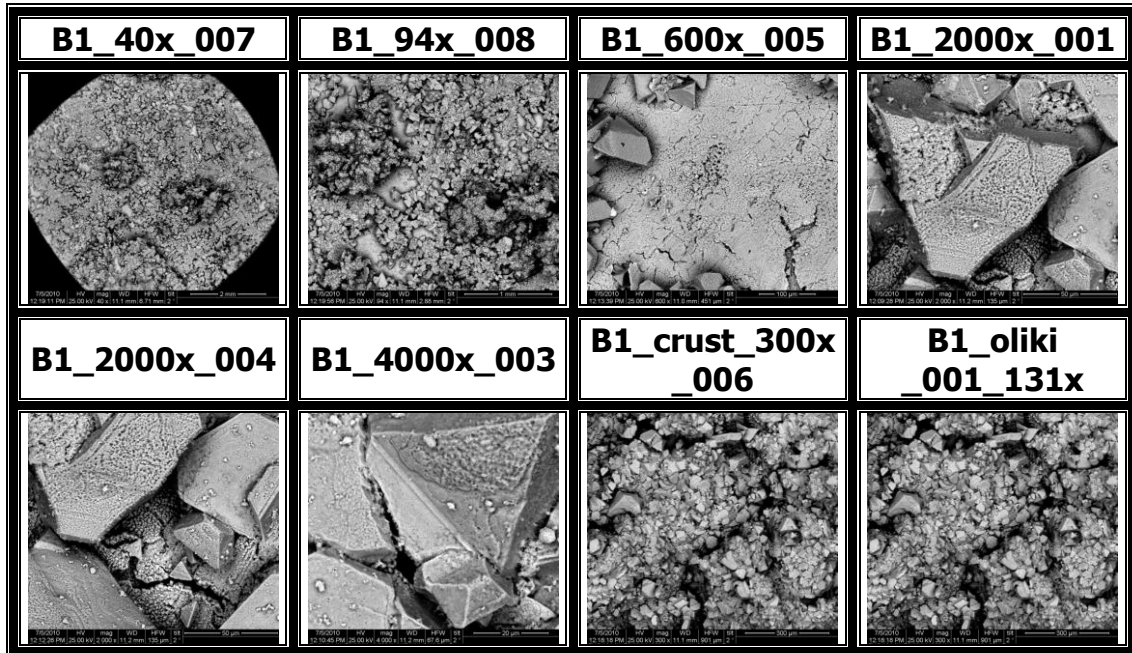
<b>B2-metal-blackspot</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>O</b>	25.76	61.48	
<b>Cu</b>	24.39	14.66	
<b>Pb</b>	2.48	0.46	
<b>Cl</b>	7.69	8.28	
<b>Sn</b>	30.68	9.87	
<b>Zn</b>	9.00	5.26	



**Διάγραμμα για B2-metal-blackspot**

Στις στοιχειακές αναλύσεις του δοκιμίου B2-CuCl23d-hum3d φαίνεται η εκτενής διάβρωση που έχει υποστεί. Έχουμε υψηλά ποσοστά O , Cl που είναι ενδεικτικά της ύπαρξης της ένωσης του παρατακαμίτη που βρέθηκε και στο φάσμα του XRD ενώ ο Cu έχει μειωθεί. Εντοπίζεται ακόμα και μεγάλο ποσοστό χλωρίου κάτω από την κρούστα το οποίο δείχνει πόσο βαθιά έχει προχωρήσει η διάβρωση. Και εδώ βρέθηκε μεγάλο ποσοστό Sn για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε προηγουμένως.

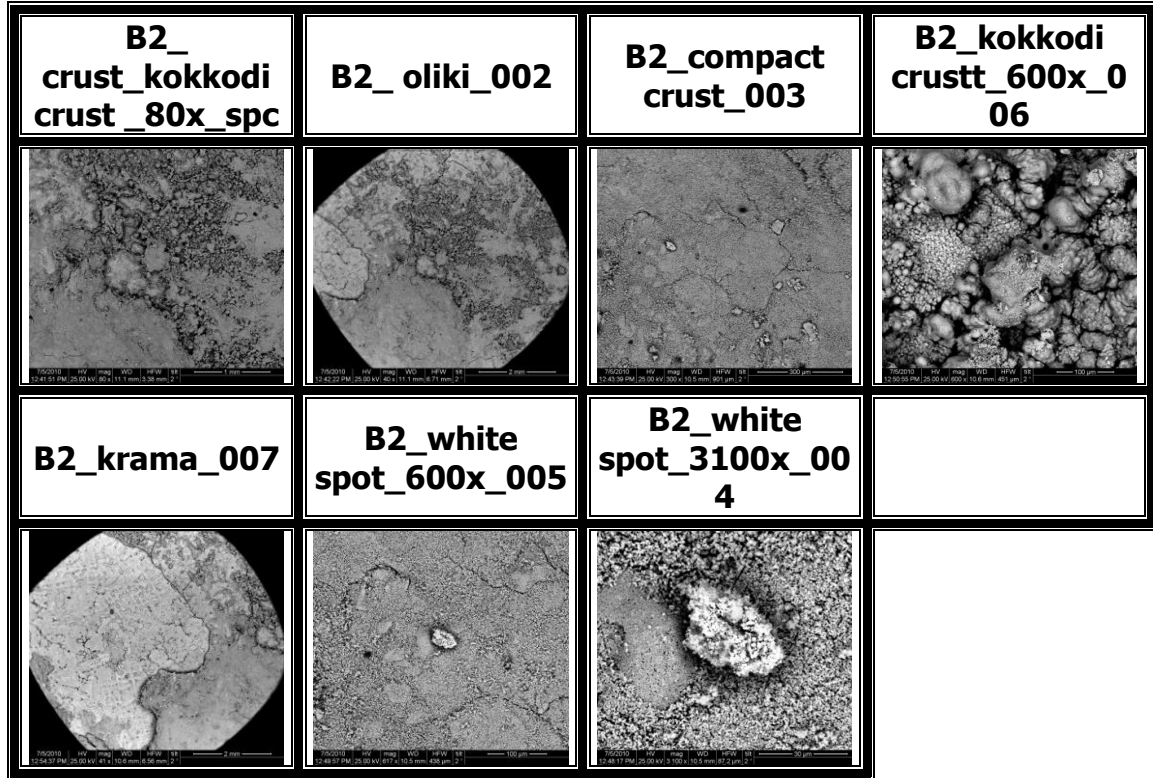
## **P3-B1-air**



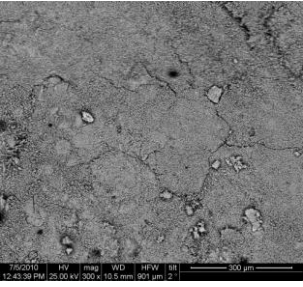
**Φωτογραφίες SEM για P3-B1-air**

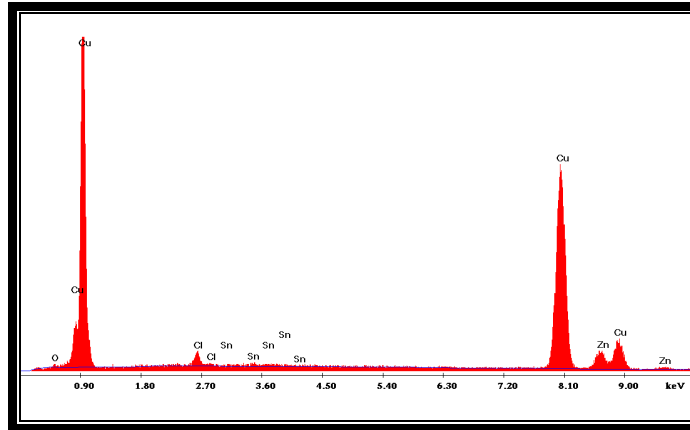
Για το δοκίμιο P3-B1-air λόγω της αποτυχίας του καθαρισμού δεν θεωρήθηκε σκόπιμη η περαιτέρω ανάλυση του.

**P3-B2-hum**



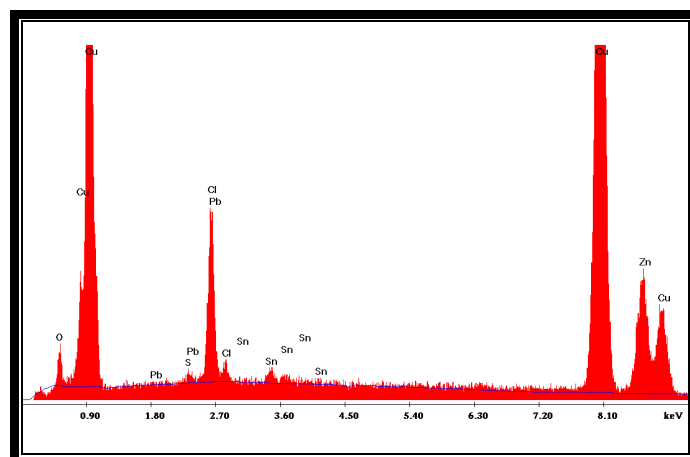
**Φωτογραφίες SEM για P3-B2-hum**

<b>P3-B2-compact crust</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>O</b>	0.77	2.97	
<b>Cl</b>	1.72	3.00	
<b>Sn</b>	1.09	0.57	
<b>Cu</b>	86.96	84.53	
<b>Zn</b>	9.45	8.93	

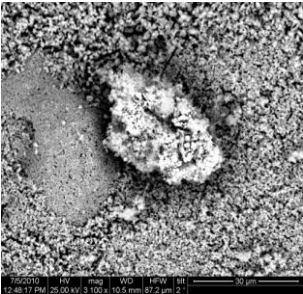


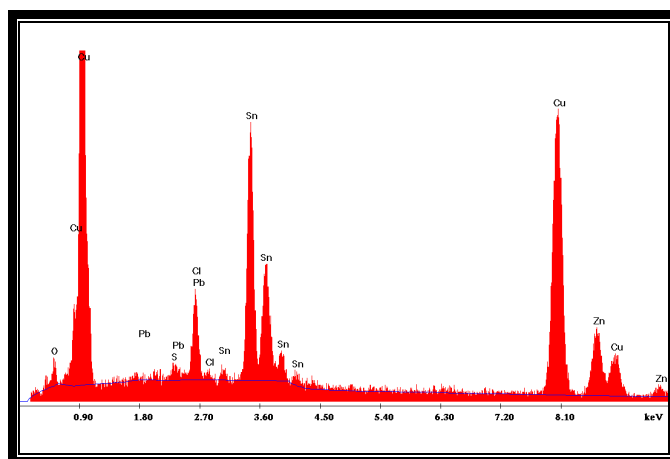
Διάγραμμα για P3-B2-compact crust

P3-B2-crust kokkodi			
Elements	Weight%	Atomic%	Photo
<b>O</b>	2.4	8.64	
<b>S</b>	0.25	0.45	
<b>Pb</b>	0.51	0.14	
<b>Cl</b>	5.45	8.86	
<b>Sn</b>	1.19	0.58	
<b>Cu</b>	73.98	67.05	
<b>Zn</b>	16.21	14.28	



Διάγραμμα για P3-B2-crust kokkodi

<b>P3-B2-white spot</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>O</b>	3.40	13.65	
<b>S</b>	0.58	1.16	
<b>Pb</b>	0.94	0.29	
<b>Cl</b>	3.74	6.78	
<b>Sn</b>	29.67	16.07	
<b>Cu</b>	48.67	49.25	
<b>Zn</b>	13.00	12.79	

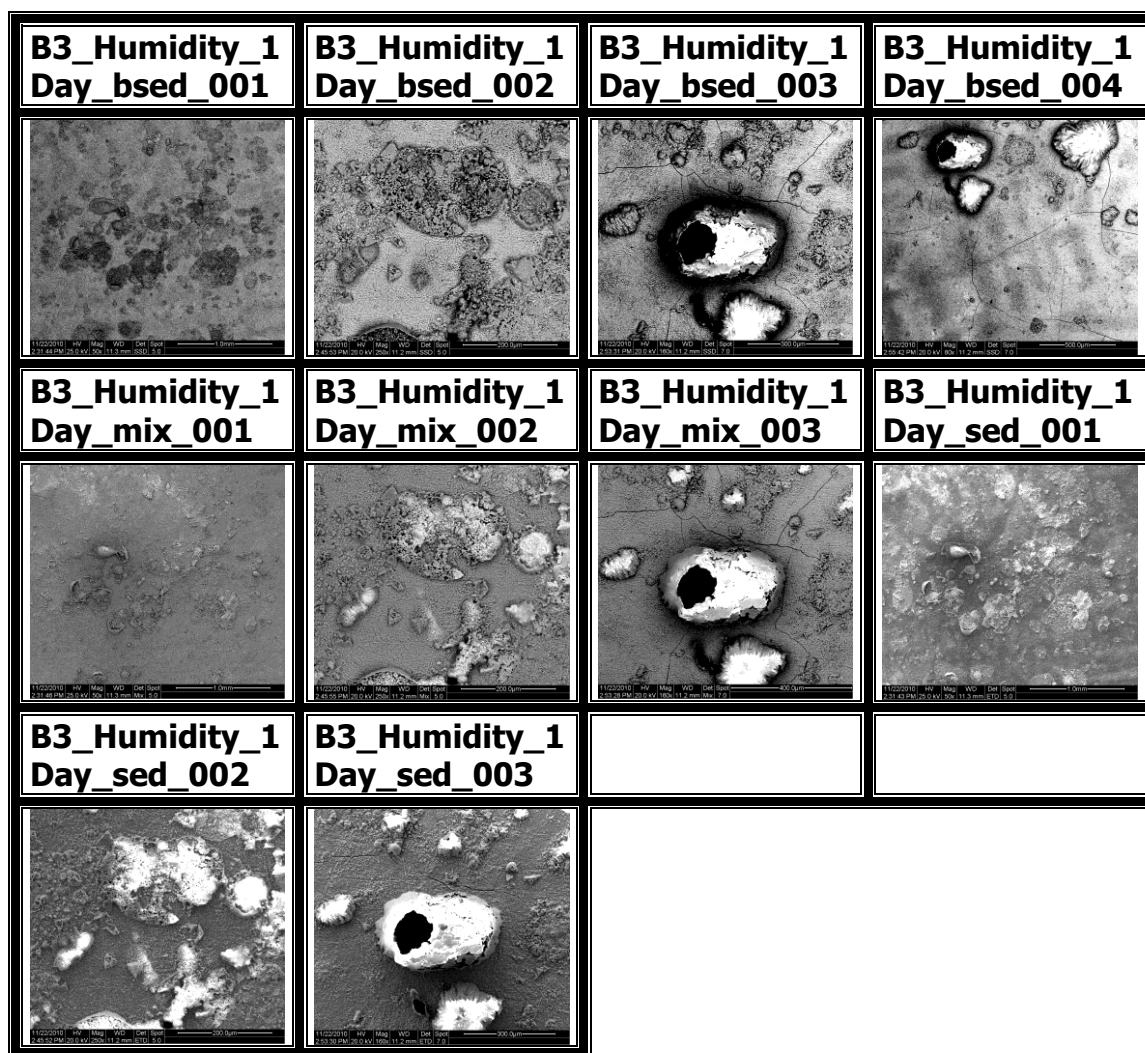


**Διάγραμμα για P3-B2-white spot**

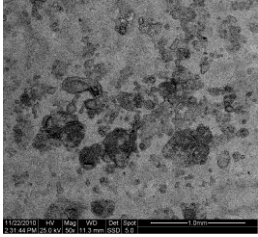
Στο δοκίμιο B2-CuCl<sub>2</sub>3d-hum3d μετά τον καθαρισμό του με πλάσμα οι στοιχειακές αναλύσεις δείχνουν την σημαντική αύξηση του ποσοστού του χαλκού και του ψευδαργύρου. Χλώριο και οξυγόνο βρέθηκε ελάχιστο πράγμα το που συνάδει με το μικρό ποσοστό παρατακαμίτη που βρήκαμε στο φάσμα του XRD .

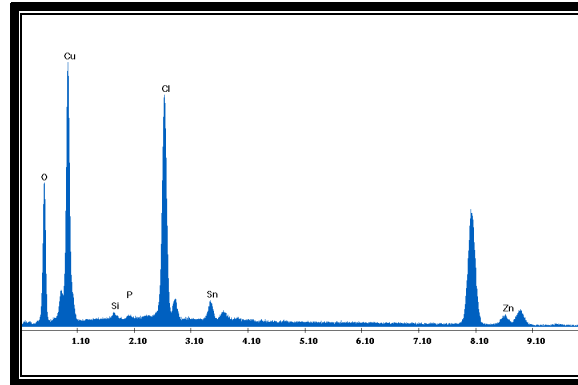


## B4



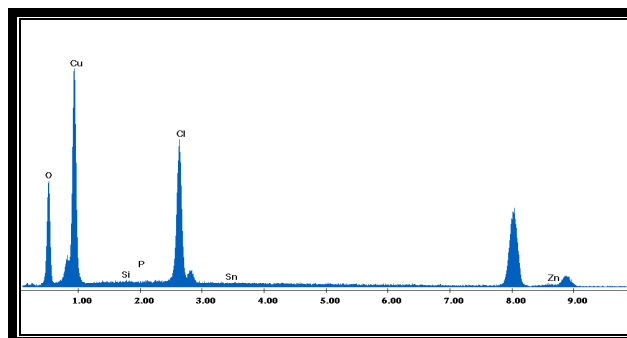
**Φωτογραφίες SEM για B4**

<b>B4-map-001</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>O</b>	25.53	53.63	
<b>Cu</b>	43.44	22.97	
<b>Si</b>	0.54	0.64	
<b>P</b>	0.33	0.36	
<b>Cl</b>	18.65	17.68	
<b>Sn</b>	5.19	1.47	
<b>Zn</b>	6.32	3.25	



**Διάγραμμα για B4-map-001**

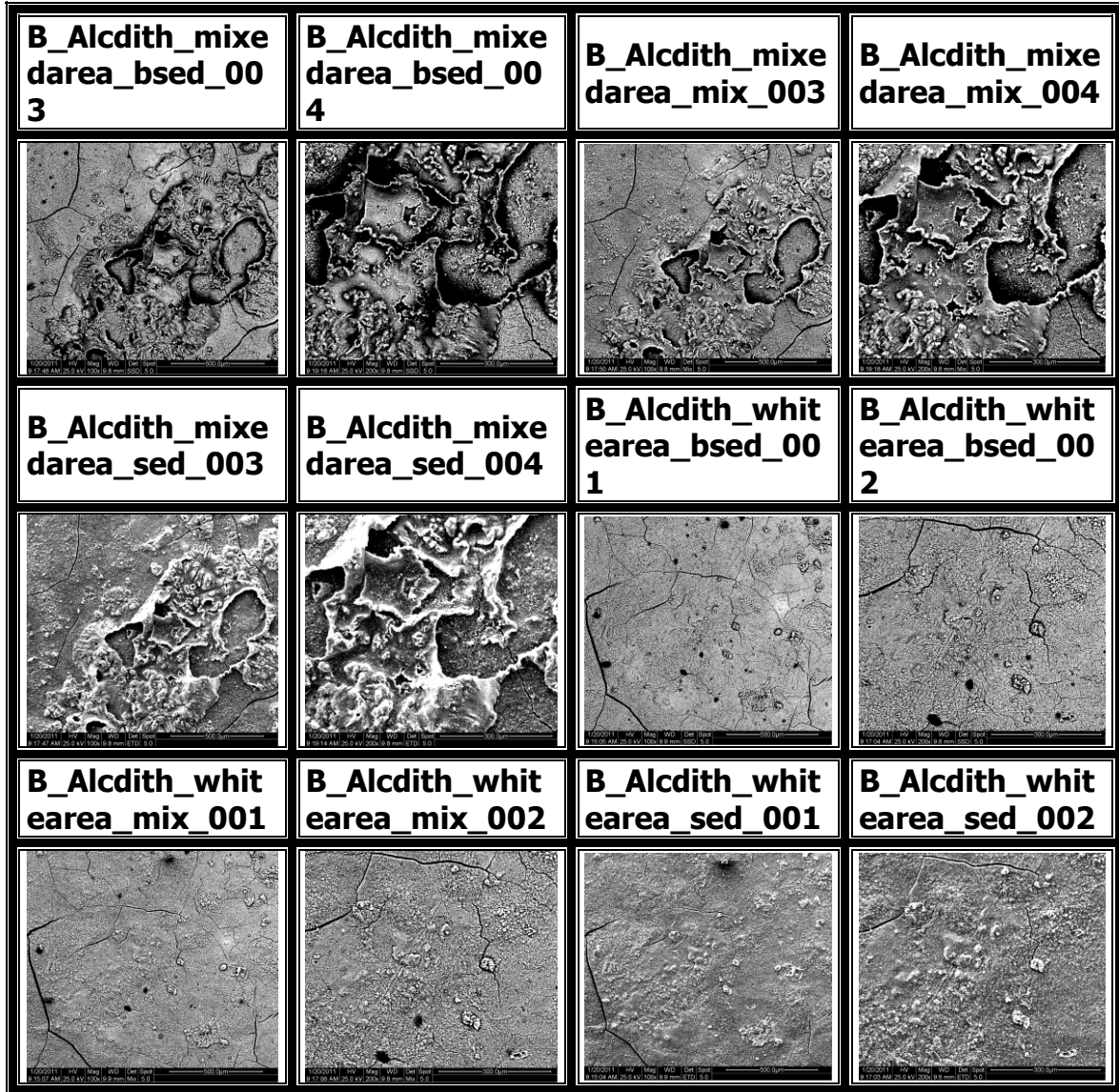
<b>B4-spot-001</b>			<b>Photo</b>
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	
<b>O</b>	26.98	55.04	
<b>Cu</b>	51.80	26.60	
<b>Si</b>	0.20	0.23	
<b>P</b>	0.00	0.00	
<b>Cl</b>	18.27	16.82	
<b>Sn</b>	0.28	0.08	
<b>Zn</b>	2.47	1.23	



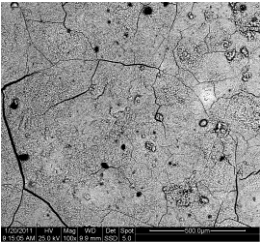
**Διάγραμμα για B4-spot-001**

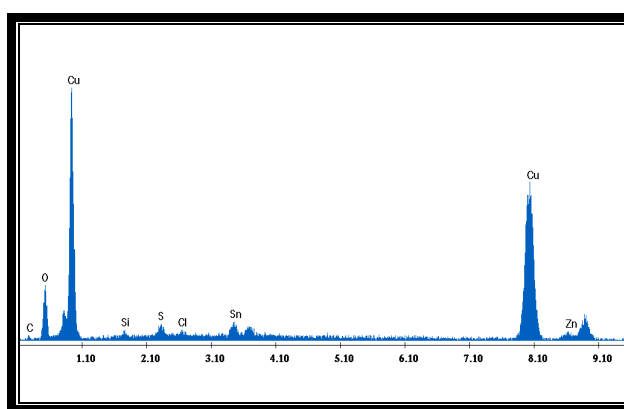
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για το δοκίμιο B4-CuCl<sub>2</sub>1d-hum1d είναι παρόμοια με αυτά του B2-CuCl<sub>2</sub>3d-hum3d εφόσον υποβλήθηκαν στην ίδια τεχνητή διάβρωση με διαφορά στην διάρκεια.

**B4-1% alk.dith**

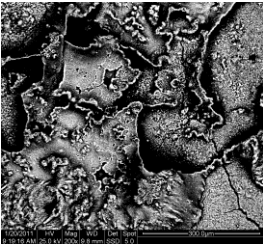


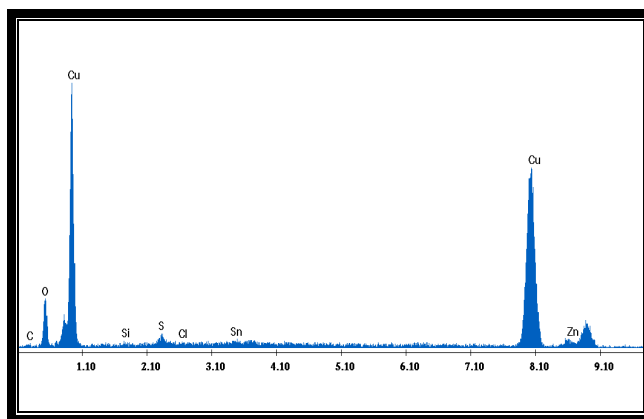
**Φωτογραφίες SEM για B4-1% alk.dith**

<b>B4-alk.dith-whitearea-map</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>C</b>	1.67	5.8	
<b>O</b>	14.71	38.41	
<b>Si</b>	1.08	1.6	
<b>S</b>	1.52	1.98	
<b>Cl</b>	0.55	0.65	
<b>Sn</b>	4.28	1.51	
<b>Cu</b>	72.25	47.52	
<b>Zn</b>	3.95	2.52	



Διάγραμμα για B4-alk.dith-whitearea-map

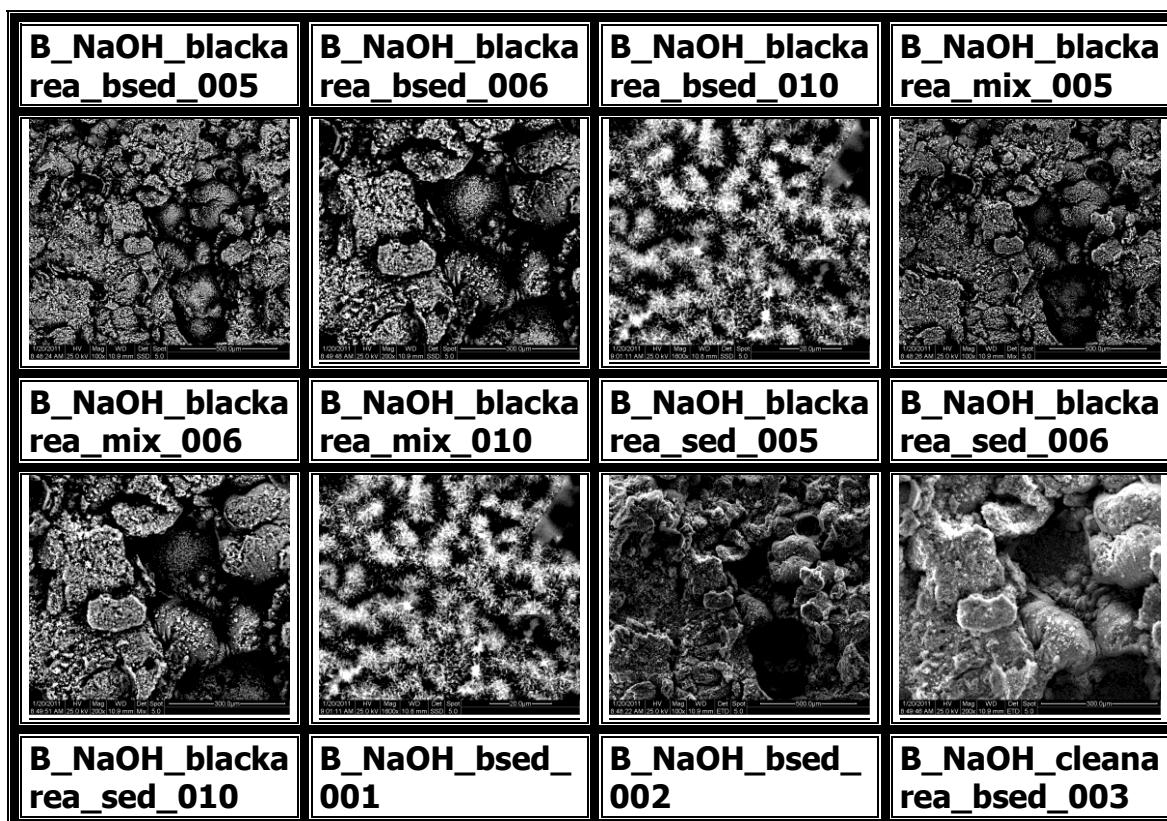
<b>B4-alk.dith-mixedarea-map</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>C</b>	2.12	7.58	
<b>O</b>	12.76	34.16	
<b>Si</b>	0.46	0.71	
<b>S</b>	1.39	1.86	
<b>Cl</b>	0.38	0.46	
<b>Sn</b>	1.79	0.65	
<b>Cu</b>	77.26	52.08	
<b>Zn</b>	3.83	2.51	

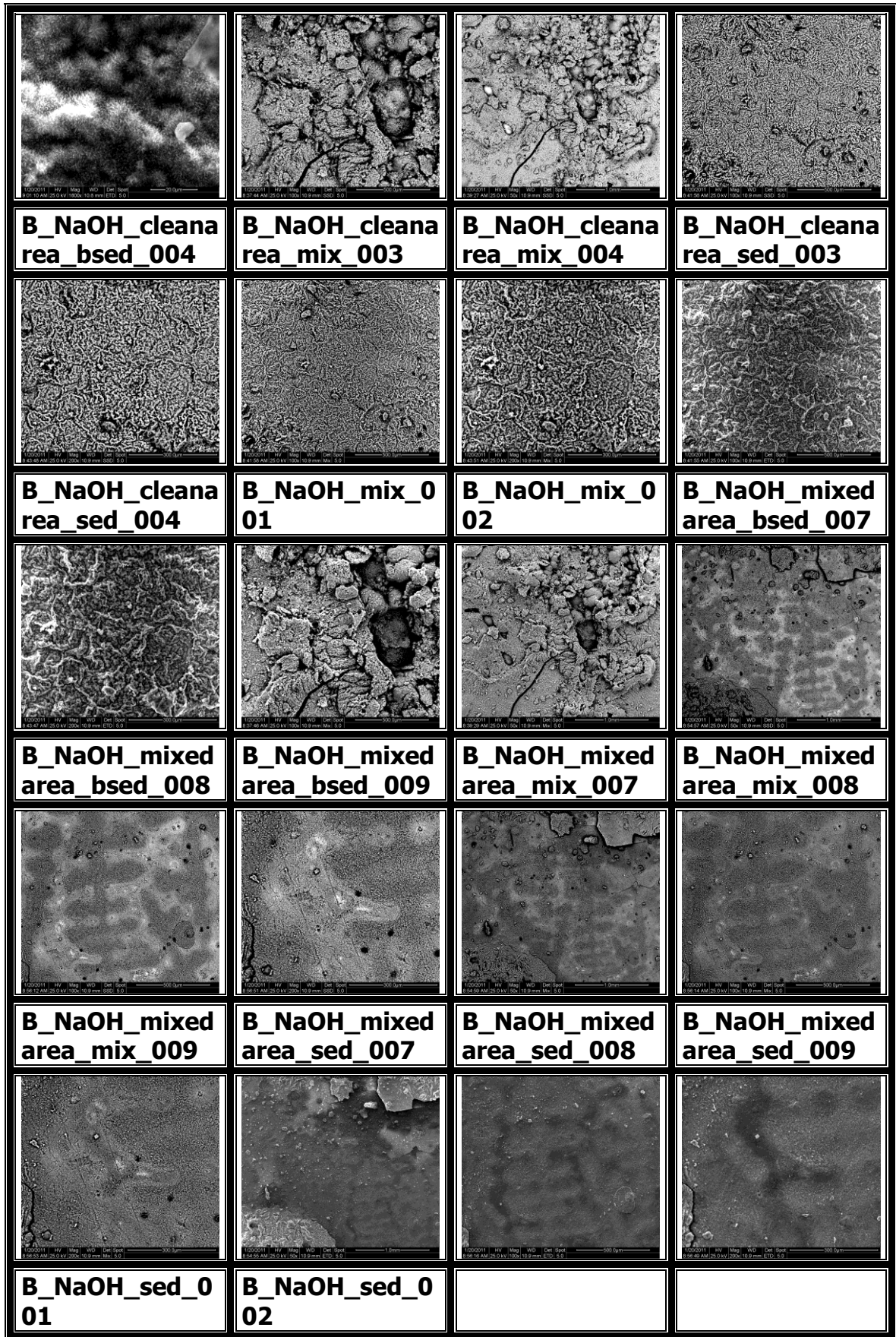


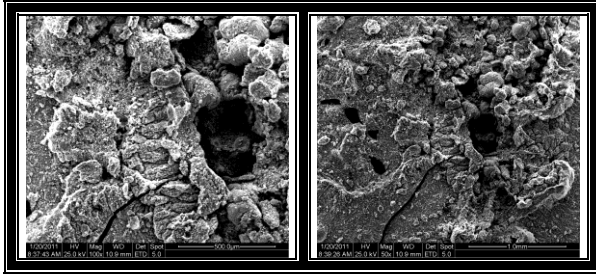
**Διάγραμμα για B4-alk.dith-mixedarea-map**

Στο δοκίμιο B4 που καθαρίστηκε με alkaline dithionite τα αποτελέσματα των στοιχειακές αναλύσεις δείχνουν την εξαίλιψη του χλωρίου. Τα κύρια στοιχεία που έχουν παραμείνει είναι ο χαλκός και το οξυγόνο το οποίο συνάδει με τα οξειδία του χαλκού που βρέθηκαν στο φάσμα του XRD.

### **B4-NaOH**

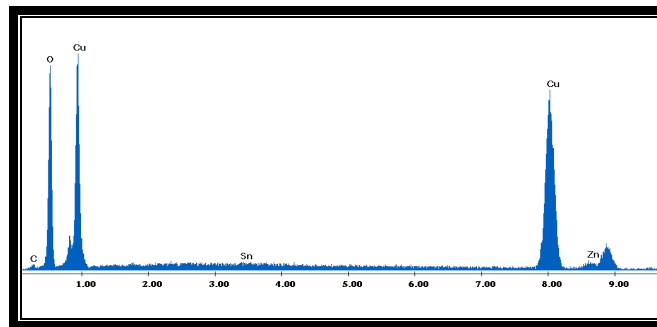






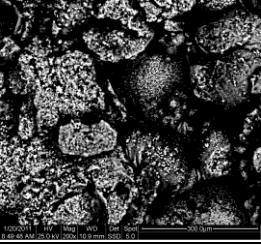
Φωτογραφίες SEM για **B4-NaOH**

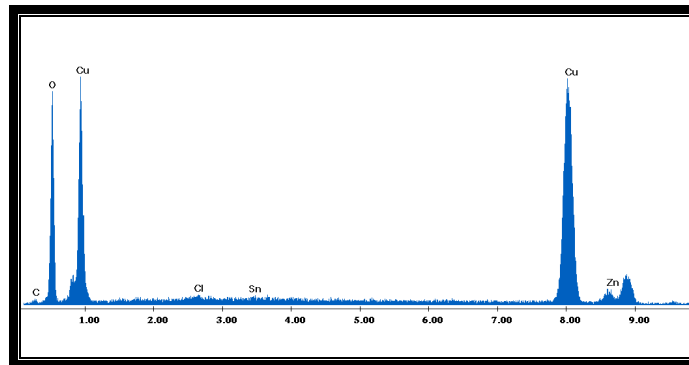
<b>B4-NaOH –cleanarea-map</b>			
<b>Elements</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Photo</b>
<b>C</b>	1.83	4.68	
<b>O</b>	33.3	64.05	
<b>Sn</b>	0.5	0.13	
<b>Cu</b>	61.15	29.62	
<b>Zn</b>	3.23	1.52	



Διάγραμμα για **B4-NaOH –cleanarea-map**

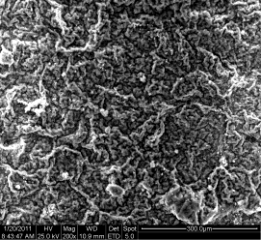
### B4-NaOH – blackarea-map

Elements	Weight%	Atomic%	Photo
<b>C</b>	1.42	3.93	
<b>O</b>	28.65	59.54	
<b>Cl</b>	0.39	0.36	
<b>Sn</b>	0.70	0.2	
<b>Cu</b>	64.55	33.78	
<b>Zn</b>	4.3	2.19	

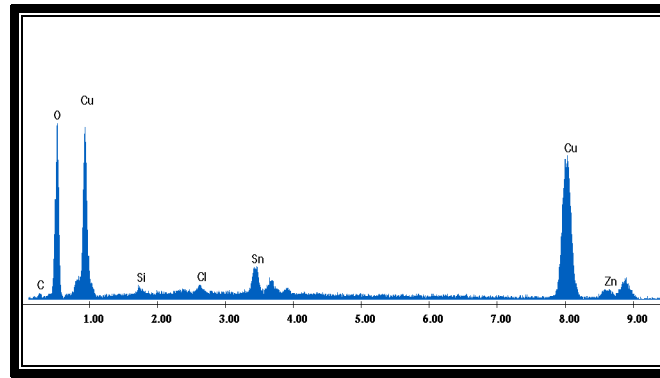


Διάγραμμα για B4-NaOH –mixedarea-map

### B4-NaOH –mixedarea-map

Elements	Weight%	Atomic%	Photo
<b>C</b>	2.41	6.09	
<b>O</b>	33.82	64.18	
<b>Si</b>	0.98	1.06	
<b>Cl</b>	0.72	0.62	
<b>Sn</b>	6.96	1.78	
<b>Cu</b>	51.01	24.37	
<b>Zn</b>	4.1	1.9	





**Διάγραμμα για B4-NaOH –mixedarea-map**

Στο δοκίμιο B4 που καθαρίστηκε με καυστικό νάτριο σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης βρέθηκε μικρό ποσοστό χλωρίου ενώ στο φάσμα του XRD βρέθηκε μεγάλο ποσοστό παρατακαμίτη. Αυτό συμβαίνει διότι το SEM αναλύει μόνο την επιφάνεια του δοκιμίου όπου το καυστικό νάτριο κατάφερε να απομακρύνει το χλώριο όμως απέτυχε να εισχωρήσει βαθύτερα λόγω του μικρού χρόνου παραμονής του δοκιμίου στο διάλυμα.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**  
**ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η παρούσα διπλωματική ασχολήθηκε με τα εξής θέματα : α) τη μελέτη της συμπεριφοράς προδιαβρωμένων με πάστα δοκιμίων σε συνθήκες ενταφιασμού, β) την δημιουργία τεχνητής ασθένειας χαλκού γ) τον καθαρισμό των τεχνητά διαβρωμένων κραμάτων με τη χρήση αναγωγικού πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου και διαλυμάτων καυστικού νάτριου και alkaline dithionite.

### **Διάβρωση σε συνθήκες ενταφιασμού και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες μετά από χημική διάβρωση**

- Προδιάβρωση: Η χρήση πάστας με σύσταση 3g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 3g  $\text{ZnCl}$  αποτέλεσε πηγή χλωριόντων για την διάβρωση τους.
- Παραμονή στην ατμόσφαιρα: έχουμε κυρίως παρουσία ναντοκίτη που σημαίνει ότι η διάβρωση έμεινε σε πιο πρώιμο στάδιο. Στην ατμόσφαιρα υπάρχει μικρή σχετική υγρασία οπότε η διάβρωση δεν προχωρεί γρήγορα στο σχηματισμό των βασικών ενώσεων του χαλκού με το χλώριο
- Παραμονή στο έδαφος: στο δοκίμιο σχηματίστηκε κυπρίτης, παρατακαμίτης, και οξειδία του ψευδαργύρου. Η διάβρωση στο έδαφος ευνοήθηκε από την πρόσβαση σε οξυγόνο που είχε το δοκίμιο. Το οξυγόνο είναι απαραίτητο για να λάβει χώρα η ανοδική αντίδραση στο κελί διάβρωσης. Πηγές οξυγόνου ήταν ο αέρας εφόσον ήταν θαμμένο σε μικρό βάθος και το νερό (αφού το δοκίμιο διαβρεχόταν περιοδικά) το οποίο λειτουργεί σαν ηλεκτρολύτης. Επίσης σε pH του χώματος (8.7) η παρουσία ιόντων ευνοεί τη διάβρωση. Η πατίνα που σχηματιστική παραπέμπει στον Τύπο I του Robbiola αφού η επιφάνεια του είναι λεία και έχει σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα κυπρίτη κάτω από τα προϊόντα διάβρωσης. Οι ενώσεις του ψευδαργύρου είναι σε μικρό ποσοστό αφού τα προϊόντα διάβρωσης του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα ευδιάλυτα

## Προσομοίωση ασθενείας χαλκού

Οι κυρίες ενδείξεις ύπαρξης ασθενείας του χαλκού σε ένα κράμα είναι η παρουσία σε αυτό ενώσεων όπως ναντοκίτης, παρατακαμίτης, ατακαμίτης, κλινοατακαμίτης. Στα κράματα τα οποία διαβρώσαμε με διάλυμα  $\text{CuCl}_2$  (1 M) και παραμονή σε συνθήκες υψηλής υγρασίας καταφέραμε το σχηματισμό αυτών των ενώσεων. Η διαδικασία αυτή έγινε με τις παρακάτω αντιδράσεις:

- $\text{Cu}_{\text{metal}} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{CuCl}$
- $2\text{CuCl} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{HCl}$

Το δοκίμιο το οποίο παρέμεινε 1 μέρα στο διάλυμα και στην υγρασία σε σχέση με αυτό που έμεινε 3 έχει υποστεί μικρότερη διάβρωση. Αυτό σημαίνει πως όσο μεγαλύτερη είναι παραμονή του δοκιμίου στο διάλυμα χλωριούχου χαλκού, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα ναντοκίτη παράγεται (μείωση του pH). Παρόλο που βρέθηκαν ενώσεις με χλώριο δεν σημαίνει ότι υπάρχει σίγουρα ασθένεια του χαλκού στο κράμα διότι δεν ξέρουμε αν υπάρχει αρκετός ναντοκίτης για την συνέχιση της διάβρωσης. Ακόμα οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των δειγμάτων επεξεργάζονται μόνο την επιφάνεια των δειγμάτων και μπορεί η ύπαρξη προϊόντων διάβρωσης που περιέχουν χλώριο να οφείλεται στην εξέλιξη μιας τοπικής ή επιφανειακής διάβρωσης από χλωριόντα.

### **Καθαρισμός με πλάσμα**

Ο καθαρισμός αναγωγικού πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου στην ισχυρή αναγωγική δράση των ιόντων του υδρογόνου. Η ατμόσφαιρα του πλάσματος συντελεί στην αποσταθεροποίηση του παρατακαμίτη και λειτουργεί προσθετικά με τη θερμοκρασία, η οποία οδηγεί στην διάσπαση του και τον σχηματισμό του τενορίτη. Στο δοκίμιο μετά τον καθαρισμό του με πλάσμα ανιχνευτικές χαλκός, ψευδάργυρος και ελάχιστος παρατακαμίτης. Το πλάσμα κατάφερε μέσα σε πολύ λίγο χρόνο την απομάκρυνση των χλωριόντων και την μείωση του πάχους στρώματος διάβρωσης. Επίσης η διαδικασία οδήγησε και στον μετασχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης ανάγοντάς τα σε στοιχεία του κράματος. Ένα ακόμη πλεονέκτημα είναι ότι δεν επηρεάζει την μικροδομή και την επιφάνεια του αντικείμενου. Τα μειονεκτήματα του πλάσματος είναι ότι παρόλο την μείωση των χλωριόντων παραμένει στο δείγμα παρατακαμίτης ,αντί για τον σταθερό κυπρίτη που θα θέλαμε, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει υπότροπη στην ασθένεια του χαλκού. Τέλος από αισθητικής άποψης η μεταβολή του χρώματος του αντικείμενου δεν είναι αποδεκτή.

### **Καθαρισμός με διαλύματα**

Alkaline dithionite: Στο δοκίμιο ανιχνευτικές μετά τον καθαρισμό του κυπρίτης, ,χαλκός, CuO. Το alkaline dithionite κατάφερε να απομακρύνει σχεδόν όλα τα ιόντα χλωρίου. Επίσης οι ενώσεις που παρέμειναν στο κράμα είναι αρκετά σταθερές, πράγμα που εγγυάται τη μην επανεμφάνιση ασθένειας του χαλκού αν διατηρηθεί το δοκίμιο σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας. Το alkaline dithionite είναι πολύ δραστικό και χρειάζεται συχνή παρακολούθηση για την αποφυγή σοβαρής αλλοίωσης στην επιφανεί του κράματος. Επίσης άλλα μειονεκτήματα του είναι απώλεια μετάλλου και ότι από αισθητικής απόψεως το χρώμα δεν είναι επιθυμητό.

Καυστικό νάτριο: Στο δοκίμιο μετά τον καθαρισμό του με καυστικό νάτριο βρέθηκαν ενώσεις όπως παρατακαμίτης και υδροξείδιο του δισθενούς χαλκού. Η ύπαρξη ενώσεων του χλωρίου και ο καθαρισμός του δοκιμίου ήταν επιτυχείς μονό επιφανειακά και δεν κατάφερε να εισχωρήσει βαθύτερα. Ίσως με μεγαλύτερη παραμονή στο διάλυμα να υπήρχαν καλύτερα αποτελέσματα. Η μέθοδος είναι μη αποδεκτή και από αισθητικής απόψεως αφού τα δοκίμια απέκτησαν μπλε χρώμα.

Από τις 3 μεθόδους καθαρισμού πιο αποτελεσματική ήταν η χρήση alkaline dithionite και η πιο ήπια το καυστικό νάτριο. Από αισθητική άποψη καμία από τις 3 δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις που έχουμε αισθητικούς περιορισμούς.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- 1) A. G. Nord, E. Mattsson, and K. Tronner,(2005), Factors Influencing the Long-term Corrosion of Bronze Artefacts in Soil, *Protection of Metals, Vol. 41, No. 4, 2005, pp. 309–316.*
- 2) Georgia L. Fox, A Note on the use of Alkaline Dithionite for Treating Ancient Bronze Artifacts, (1995), *Studies in Conservation, Vol. 40, No. 2 , pp. 139-142.*
- 3) J. Novakovic, O. Papadopoulou , P. Vassiliou, E. Filippaki, Y. Bassiakos, (2009), Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial ageing, *Anal Bioanal Chem.*
- 4) I. D. MacLeod, (1987), *Studies in conservation, Vol. 32, pp. 25-40*
- 5) I.D. MacLeod, 'Conservation of corroded copper alloys: a comparison of new and traditional methods for removing chloride ions', *Studies in Conservation 32 (1987) 25-20.*
- 6) M.P. Casaletto, G.M. Ingo, M. Albini ,A. Lapenna, I. Pierigè ,C. Riccucci, F. Faraldi, (2010), An integrated analytical characterization of corrosion products on ornamental objects from the necropolis of ColleBadetta-Tortoreto (Teramo, Italy), *Appl Phys A.*
- 7) 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.
- 8) Robbiola L., Blengino J. M. and C. Fiaud, (1998), "Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn alloys", *Corrosion Science, vol. 40, No12, p.2083-2011.*
- 9) S. Vepřek, J. Patscheider, and J. Elmer, (1985), Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A New Area of Application of Plasma Chemistry, *Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 5, No. 2.*
- 10) Veprek S., Eckmann Ch., Elmer J. (1988), *Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 8, No 4, pp. 445-466.*
- 11) Βασιλείου Π., Αργυρόπουλος Θ και Σαμαρά Κ., 2003, «Διάβρωση και προστασία υλικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα.



- 12) Κ. Σαμαρά, «Μελέτη της Πατίνας Αρχαίων Κραμάτων Χαλκού Καθαρισμός & Συντήρηση», (2008), Αθήνα, Διδακτορική διατριβή.
- 13) Όξενκιου-Πετροπούλου Μ., 2006, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Φασματομετρικές μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.
- 14) Χρυσουλάκης Γ., και Παντελής Δ., (1996), Επιστήμη και Τεχνολογία Μεταλλικών Υλικών, Εκδ.Παπασωτηρίου, Αθήνα.