



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών

Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών

**Συγκριτική Αξιολόγηση Μεταλλουργικών  
Χαρακτηριστικών και Επιδεκτικότητας σε Φαινόμενα  
Διάβρωσης Αρχαίων και Σύγχρονων Μεταλλικών  
Συνδέσμων από την Αναστηλωτική Επέμβαση  
Μπαλάνου στο Ναό του Παρθενώνα**

Διπλωματική Εργασία

**Αυγουστάτος Γεράσιμος**

Επιβλέπων: Τσακιρίδης Πέτρος, Επίκουρος Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2024





Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών

Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών

**Συγκριτική Αξιολόγηση Μεταλλουργικών  
Χαρακτηριστικών και Επιδεκτικότητας σε Φαινόμενα  
Διάβρωσης Αρχαίων και Σύγχρονων Μεταλλικών  
Συνδέσμων από την Αναστηλωτική Επέμβαση  
Μπαλάνου στο Ναό του Παρθενώνα**

Διπλωματική Εργασία

**Αυγουστάτος Γεράσιμος**

Επιβλέπων: Τσακιρίδης Πέτρος, Επίκουρος Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις //

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής.....(Υπογραφή)

Στ. Δεληγιάννης, Ε.ΔΙ.Π.....(Υπογραφή)

Π. Τσακιρίδης, Επίκουρος Καθηγητής.....(Υπογραφή)

Αθήνα, Ιούλιος 2024

Copyright © Αυγουστάτος Γεράσιμος

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.



## Πρόλογος - Ευχαριστίες

---

Η συγγραφή της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας (ΔΕ) πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Σπουδών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, σύμφωνα με το οποίο κατά τη διάρκεια του 10ου εξαμήνου του κύκλου σπουδών προβλέπεται η εκπόνησή της. Όλα τα πειράματα και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η επιλογή του συγκεκριμένου θέματος οφείλεται στο ενδιαφέρον μου για την αρχαία ελληνική ιστορία και όλα τα θαυμαστά μνημεία που δημιουργήθηκαν, με τον Παρθενώνα να ξεχωρίζει ως ένας από τους λαμπρότερους ναούς που χτίστηκαν στην αρχαιότητα. Αποτελεί, επομένως, ιδιαίτερη τιμή για εμένα το ότι μου δίνεται η ευκαιρία να επεξεργαστώ και να αναλύσω τμήματα των αρχαίων συνδέσμων που τοποθετήθηκαν στο μνημείο και να τα συγκρίνω με νεότερα υλικά που παρά την πρόοδο του ανθρώπου στην μεταλλουργία, η αναστήλωση είχε δυσχερείς συνέπειες στο μνημείο.

Σε αυτό το πλαίσιο, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Τσακιρίδη Πέτρο, ο οποίος συνέβαλε σε κάθε στάδιο της εκπαιδευτικής διαδικασίας, καθώς και την υποψήφια διδάκτορα κ. Ιωαννίδου Δήμητρα για τον χρόνο που αφιέρωσαν για την επίλυση αποριών και την γενική τους καθοδήγηση, όπου αυτή ήταν απαραίτητη.

## Περίληψη

---

Το θέμα της προκείμενης διπλωματικής εργασίας είναι η σύγκριση των μεταλλουργικών χαρακτηριστικών και της επιδεκτικότητας σε φαινόμενα διάβρωσης μεταξύ αρχαίων και σύγχρονων μεταλλικών συνδέσμων από την αναστηλωτική επέμβαση Μπαλάνου, που πραγματοποιήθηκε στις αρχές του 20ου αιώνα και κατόπιν σύστασης από την Επιτροπή Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως μετά το 1975, οι συγκεκριμένοι σύνδεσμοι αφαιρέθηκαν. Γίνεται αναλυτική αναφορά στη χημική σύσταση, στη μικροδομή, στις μηχανικές ιδιότητες και στη συμπεριφορά τους σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Αρχικά παρουσιάζεται ο σκοπός της εργασίας αυτής και γίνεται μία συνοπτική αναφορά στους χάλυβες και τις ιδιότητές τους και στη συνέχεια παρατίθενται πληροφορίες για το ναό του Παρθενώνα, στον οποίο είχαν τοποθετηθεί σύνδεσμοι από χάλυβα που αστόχησαν και δημιούργησαν ρωγμές στα μάρμαρα του συγκεκριμένου μνημείου. Έπειτα, παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας για την παρασκευή των δοκιμίων, καθώς επίσης και για την λήψη μετρήσεων αναφορικά με τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων του κάθε εξεταζόμενου τμήματος. Πιο αναλυτικά, μελετήθηκε η μικροδομή των δοκιμίων μέσω Οπτικής Μικροσκοπίας (Light Optical Microscopy - LOM) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS). Συμπληρωματικά, πραγματοποιήθηκε Σκληρομέτρηση κατά Vickers για τον προσδιορισμό της σκληρότητας των δοκιμίων και Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction - XRD) για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φάσεων των εξεταζόμενων μεταλλικών υλικών. Ακόμη, μελετήθηκε η αντίσταση των δοκιμίων στην διάβρωση μέσω Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης. Έπειτα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραπάνω τεχνικών και γίνεται σύγκριση μεταξύ των αρχαίων συνδέσμων και αυτών που τοποθετήθηκαν από τον Νικόλαο Μπαλάνο. Τέλος, ακολουθούν τα συμπεράσματα της έρευνας αυτής, που προκύπτουν από την ανάλυση και μελέτη των αποτελεσμάτων, συνδυάζοντας τα με πληροφορίες θεωρίας που είναι γνωστές για τα δοκίμια.

# Abstract

---

The subject of this thesis is the comparison of the metallurgical characteristics and susceptibility to corrosion phenomena between ancient and modern metal connectors from the Balanos restoration intervention, which took place in the early 20th century. Following the recommendation of the Committee for the Preservation of the Acropolis Monuments after 1975, these connectors were removed. There is a detailed reference to the chemical composition, microstructure, mechanical properties, and their behavior in a corrosive environment. All experiments and measurements were carried out in the Laboratory of Physical Metallurgy of the Department of Metallurgy and Materials Technology of the School of Mining and Metallurgical Engineering at the National Technical University of Athens.

Initially, the purpose of this work is presented, along with a brief reference to steels and their properties. Following this, information about the Parthenon temple is provided, where steel connectors that failed and caused cracks in the marbles of this monument were installed. Subsequently, the methodology and experimental procedure employed in this thesis for the samples' preparation and assessment of their microstructure and mechanical properties are presented in detail. More specifically, the microstructure of the samples was studied using Light Optical Microscopy (LOM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) in combination with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Additionally, Vickers Hardness Testing was conducted to determine the hardness of the samples, and X-Ray Diffraction (XRD) was used for qualitative and quantitative analysis of the phases of the examined metallic materials. Moreover, the corrosion resistance of the samples was studied through Potentiodynamic Polarization tests. The results of the aforementioned techniques are then presented, along with a comparison between the ancient connectors and those installed by Nikolaos Balanos. Finally, the conclusions of this research are provided, based on the analysis and study of the results, combined with theoretical information known about the samples.



# Περιεχόμενα

---

Πρόλογος - Ευχαριστίες .....	i
Περίληψη.....	ii
Abstract.....	iii
Περιεχόμενα .....	iv
Ευρετήρια.....	vi
1 Εισαγωγή.....	1
2 Θεωρητικό Μέρος .....	2
2.1 Ο χάλυβας.....	2
2.2 Η ιστορία της μεταλλουργίας και του χάλυβα .....	4
2.3 Χρήση του χάλυβα στην αποκατάσταση μνημείων .....	9
2.4 Η διάβρωση του χάλυβα .....	11
2.5 Το μάρμαρο .....	12
2.6 Το μνημείο του Παρθενώνα .....	14
2.7 Οι αιτίες των επεμβάσεων .....	17
2.8 Η αναστηλωτική επέμβαση του Νικόλαου Μπαλάνου .....	19
3 Πειραματικό Μέρος .....	21
3.1 Πληροφορίες για τα δείγματα .....	21
3.2 Μεταλλογραφική προετοιμασία .....	28
3.3 Οπτική Μικροσκοπία (LOM).....	30
3.4 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) .....	32
3.5 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) .....	34
3.6 Σκληρομέτρηση κατά Vickers.....	37
3.7 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση.....	38
4 Αποτελέσματα & Σχολιασμός Αποτελεσμάτων .....	42
4.1 Οπτική Μικροσκοπία (LOM).....	42

4.2	Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) .....	46
4.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) .....	48
4.4	Σκληρότητα Vickers.....	68
4.5	Ποτενσιοδυναμική Πόλωση.....	70
5	Συμπεράσματα .....	74
6	Βιβλιογραφία.....	78

# Ευρετήρια

---

## Ευρετήρια Εικόνων

Εικόνα 1 Μετασταθές διάγραμμα Fe – C (Mohamadian, 2021).....	3
Εικόνα 2 Τομή της υψικαμίνου (Πετρόπουλος, 2005).....	7
Εικόνα 3 Η τεχνική της μολυβδοχόησης (Ιωαννίδου, 2007) .....	10
Εικόνα 4 Θραύση μέλους λόγω διόγκωσης οξειδωμένων συνδέσμων (ΥΣΜΑ, 2014) .....	12
Εικόνα 5 Ο Παρθενώνας (ΥΣΜΑ, 2014).....	15
Εικόνα 6 Ο Παρθενώνας ως εκκλησία. Σχέδιο του Μ. Κορρέ (Παπαθανασίου, 2011) .....	18
Εικόνα 7 Σ-1020α: Τμήμα μεταλλικού στρεπτοσυνδέσμου (Αρχιτεκτονικό Μέλος: Δ.ΤΑ3.6) και δεξιά το δείγμα που αποκόπηκε. ....	22
Εικόνα 8 Σ-1020α .....	22
Εικόνα 9 Σ-1020δ: Τμήμα μεταλλικού στρεπτοσυνδέσμου (Αρχιτεκτονικό Μέλος: ΔΤΥ5) και δεξιά το δείγμα που αποκόπηκε. ....	23
Εικόνα 10 Σ-1020δ .....	23
Εικόνα 11 Σ-1020δ σε μεγέθυνση .....	24
Εικόνα 12 Σειρά τοποθέτησης ορθοστατών, λιθοπλίνθων και στρεπτοσυνδέσμων στο τύμπανο του Παρθενώνα (Μανιδάκη, 2016) .....	25
Εικόνα 13 Δείγμα Νο 3 .....	26
Εικόνα 14 Δείγμα Νο 3. Ήμισυ συνδέσμου «Ταυ» από συμπλήρωμα του άβακα του κιονοκράνου. Αριθμός Αποξήλωσης: 14149. ....	27
Εικόνα 15 Δείγμα Νο 5 .....	27
Εικόνα 16 Δείγμα Νο 5. Ήμισυ συνδέσμου «Ταυ» από συμπλήρωμα εχίνου του κιονοκράνου. Αριθμός Αποξήλωσης: 14185 .....	28
Εικόνα 17 Αρχή φωτισμού του οπτικού μικροσκοπίου (Τριανταφυλλίδης, 2021) .	31

Εικόνα 18	Τυπική μορφή οπτικού μικροσκοπίου (Mokobi, 2024).....	32
Εικόνα 19	Περίθλαση ακτινών Χ (Chateigner, 2013).....	33
Εικόνα 20	Διάταξη οργάνου περιθλασιμετρίας (Harrington & Santiso, 2021).....	34
Εικόνα 21	Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Inkson, 2016).....	36
Εικόνα 22	Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σκληρομέτρησης κατά Vickers (Sherbiny και άλλοι, 2012).....	37
Εικόνα 23	Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (Duran και άλλοι, 2018) .....	39
Εικόνα 24	Σχηματική διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού (Duran και άλλοι, 2018) ....	41
Εικόνα 25	Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού στο εργαστήριο.....	41
Εικόνα 26	Μικρογραφίες του δοκιμίου 1020α από το Ο.Μ. ....	42
Εικόνα 27	Μικρογραφίες του δοκιμίου 1020δ από το Ο.Μ. ....	43
Εικόνα 28	Μικρογραφίες του δοκιμίου Νο 3 από το Ο.Μ.....	44
Εικόνα 29	Μικρογραφίες δοκιμίου Νο 5 από το Ο.Μ. ....	45
Εικόνα 30	Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του δοκιμίου 1020α.....	48
Εικόνα 31	Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου 1020α.....	51
Εικόνα 32	Μικρογραφίες του δοκιμίου 1020δ από το SEM .....	53
Εικόνα 33	Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του δοκιμίου 1020δ.....	53
Εικόνα 34	Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου 1020δ.....	56
Εικόνα 35	Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του δοκιμίου Νο 3 .....	58
Εικόνα 36	Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου Νο 3 .....	61
Εικόνα 37	Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του δοκιμίου Νο 5 .....	63

Εικόνα 38 Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου No 5 .....	66
---	----

## **Ευρετήρια Σχημάτων**

Σχήμα 1 Συγκριτικό διάγραμμα XRD των τεσσάρων δοκιμίων .....	46
Σχήμα 2 Συγκριτικό διάγραμμα των οξειδίων των τεσσάρων δοκιμίων .....	47
Σχήμα 3 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του δοκιμίου 1020α..	49
Σχήμα 4 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS σε σκωρία του δοκιμίου 1020α.....	50
Σχήμα 5 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου 1020α.....	52
Σχήμα 6 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του δοκιμίου 1020δ..	54
Σχήμα 7 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS σε σκωρία του δοκιμίου 1020δ.....	55
Σχήμα 8 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου 1020δ.....	57
Σχήμα 9 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του δοκιμίου No 3 ....	59
Σχήμα 10 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS σε σκωρία του δοκιμίου No 3 .....	60
Σχήμα 11 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου No 3 .....	62
Σχήμα 12 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του δοκιμίου No 5 ..	64
Σχήμα 13 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS σε σκωρία του δοκιμίου No 5 .....	65
Σχήμα 14 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου No 5 .....	67
Σχήμα 15 Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των αρχαίων συνδέσμων .	70
Σχήμα 16 Μεγεθυμένο διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των αρχαίων συνδέσμων .....	70
Σχήμα 17 Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των Μπαλάνιων συνδέσμων .....	71

Σχήμα 18 Μεγεθυμένο διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των Μπαλάνιων συνδέσμων.....	71
Σχήμα 19 Συγκριτικό διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης όλων των δοκιμίων .....	72
Σχήμα 20 Μεγεθυμένο συγκριτικό διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης ....	72
Σχήμα 21 Συγκριτικό διάγραμμα των μεγεθών $E_{corr}$ και $I_{corr}$ των τεσσάρων δοκιμίων .....	73

### **Ευρετήρια Πινάκων**

Πίνακας 1 Μικροσκληρομέτρηση Vickers των αρχαίων συνδέσμων .....	68
Πίνακας 2 Μικροσκληρομέτρηση Vickers των Μπαλάνιων συνδέσμων .....	69

# 1 Εισαγωγή

---

Τα αετώματα του Παρθενώνα αποτελούν εμβληματικά στοιχεία της αρχιτεκτονικής του και αναδεικνύουν την ευρηματική του σύνθεση που χαρακτηρίζεται από κορυφαία οικοδομική τέχνη (Μανιδάκη, 2016). Παρατηρώντας τις λεπτομέρειες της κατασκευής των τυμπάνων τους μπορεί κανείς να διακρίνει ότι πίσω από την απλότητα της εικόνας τους υπάρχουν ευφυείς τεχνικές ιδέες (Μανιδάκη, 2016). Η ιδιομορφία της συνδεσμολογίας των τυμπάνων του Παρθενώνα εντοπίζεται στο ότι οι κεντρικοί και συνεπώς ιδιαίτερα υψηλοί ορθοστάτες συνδέονταν συμπληρωματικά με οκτώ ζεύγη συνδέσμων ειδικής μορφής σε ενδιάμεσες στρώσεις του τοίχου (Μανιδάκη, 2016). Αυτοί οι σύνδεσμοι είναι μορφής στρεπτού διπλού ταυ και για τον λόγο αυτό θα αναφέρονται παρακάτω ως στρεπτοσύνδεσμοι (Μανιδάκη, 2016).

Με την πρώτη αναστηλωτική περίοδο, που έλαβε χώρα από το έτος 1898 έως το 1902 και την δεύτερη, που διήρκησε από το 1921 έως το 1933 από τον Νικόλαο Μπαλάνο προκλήθηκαν σοβαρές φθορές σε διάφορα αρχιτεκτονικά μέλη, καθώς οι νέοι σύνδεσμοι που τοποθετήθηκαν ήταν ασύμβατοι με το αρχαίο υλικό και οξειδώθηκαν (ΥΣΜΑ, 2014). Την χρονολογία 1975 ξεκινά η πολυδάπανη διαδικασία αποσυναρμολόγησης και απομάκρυνσης των νέων συνδέσμων, μετά από σύσταση της από την Επιτροπή Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως, με στόχο να προληφθούν οι περαιτέρω ζημιές στο υλικό και να αποκατασταθούν οι ήδη υπάρχουσες (ΥΣΜΑ, 2014). Στην διάθεσή μας δόθηκαν δύο τμήματα από τους στρεπτοσύνδεσμους από την αναστήλωση του Μπαλάνου για ανάλυση και σύγκριση με τμήματα από δύο αρχαίους.

Σκοπό της προκείμενης διπλωματικής εργασίας αποτελεί, συνεπώς, η παρατήρηση της μακροδομής και μικροδομής των συνδέσμων, η μορφολογική τους ανάλυση, η ιχνηλάτηση της χρονικής περιόδου παραγωγής και εισαγωγής τους στον ναό του Παρθενώνα και η σύγκριση των χαρακτηριστικών αυτών μεταξύ τους. Κάνοντας χρήση τεχνικών μικροσκοπίας, στοιχειακής και κρυσταλλογραφικής ανάλυσης καθώς επίσης και με τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων, γίνεται ταυτοποίηση των υλικών που μελετώνται, καθορίζεται η μέθοδος παραγωγής τους, εξετάζεται η διάβρωση που έχουν υποστεί στην επιφάνειά τους και συλλέγονται αναλυτικές πληροφορίες σχετικά με τη σύστασή τους.

## 2 Θεωρητικό Μέρος

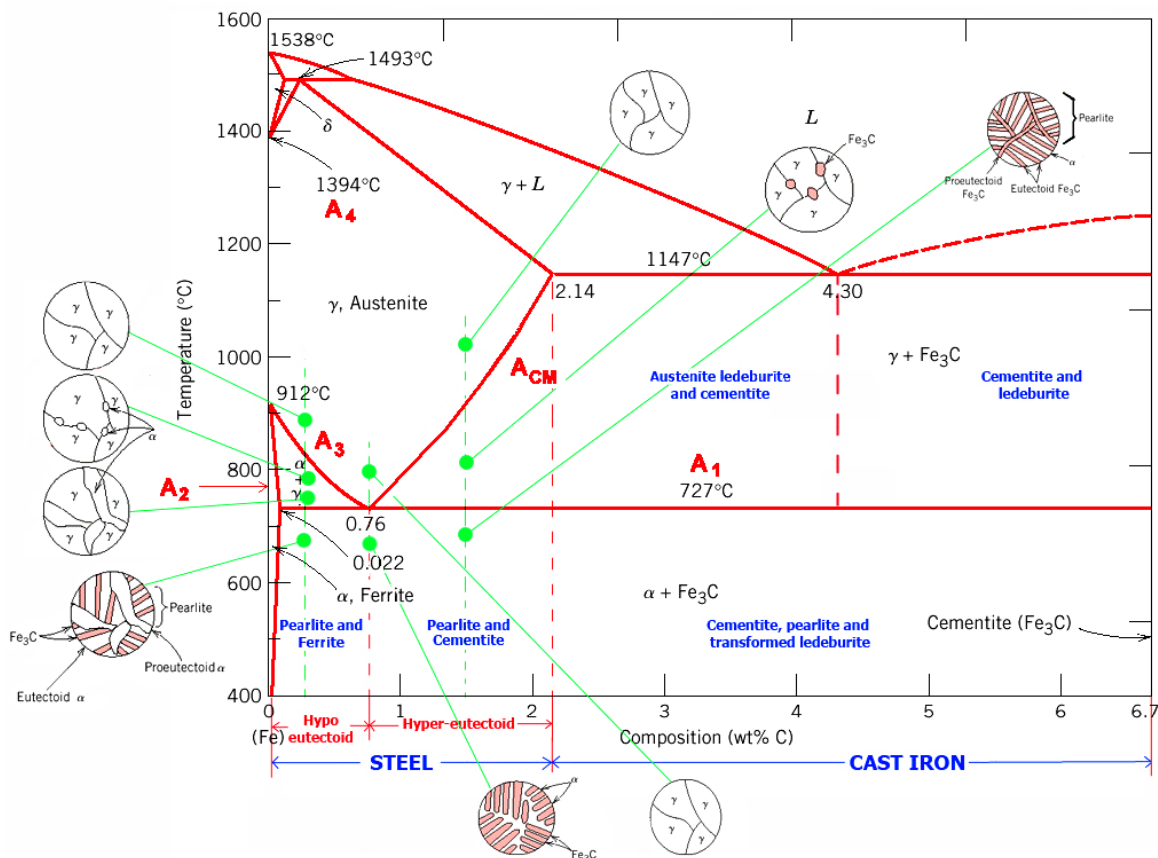
---

### 2.1 Ο χάλυβας

Οι χάλυβες είναι τα κράματα σιδήρου-άνθρακα με το τελευταίο στοιχείο σε ποσοστό μεταξύ των τιμών 0,008% - 2,1% κατά βάρος και έλαβαν το όνομα τους από τον ομώνυμο μυθικό λαό στον οποίο αποδίδεται και η πατρότητα της ανακάλυψης και κατοικούσε στην ενδοχώρα του Εύξεινου Πόντου με βάση τους αρχαίους Έλληνες (Παπαδημητρίου, 1993). Παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής συγκριτικά με άλλα κράματα και για τους λόγους αυτούς αποτελούν ένα από το πιο διαδεδομένα κράματα παγκοσμίως (Παπαδημητρίου, 1993). Οι κοινοί ανθρακούχοι χάλυβες κατηγοριοποιούνται με βάση την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα και διακρίνονται στους υποευθηκτοειδείς, όταν η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα είναι από 0,008% - 0,8%, στους ευθηκτοειδείς, όταν η περιεκτικότητά τους είναι ίση με 0,8% και στους υπερευθηκτοειδείς, όταν η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα είναι από 0,8 – 2,1% (Παπαδημητρίου, 1993). Παρόλο που οι τιμές των μηχανικών τους ιδιοτήτων είναι υψηλές, οι χάλυβες είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς στην οξειδωση και στην διάβρωση (Παπαδημητρίου, 2000). Προκειμένου να αποφευχθεί ο κίνδυνος αστοχίας τους σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα, γίνεται προσθήκη άλλων κραματικών στοιχείων, κυρίως προσθήκη χρωμίου ανώτερη του 10% κατά βάρος, που σχηματίζουν μία προστατευτική επικάλυψη οξειδίου που είναι συμπαγής, ανθεκτική και καλά προσκολλημένη στο υπόστρωμα, δίνοντάς τους αντιδιαβρωτικές ιδιότητες (Παπαδημητρίου, 2000). Τέτοιοι χάλυβες καλούνται ανοξειδωτοι χάλυβες, αποτελούν μία πολύ μεγάλη κατηγορία χαλύβων και οι εφαρμογές τους ποικίλλουν από την κατασκευή μαγειρικών σκευών έως την χρήση τους σε εξειδικευμένες εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας (Παπαδημητρίου, 2000).

Οι χάλυβες χαρακτηρίζονται από το μετασταθές διάγραμμα σιδήρου – σεμεντίτη, συγκεκριμένα εστιάζοντας στην αριστερότερη πλευρά του, όπου παρουσιάζονται χαμηλές περιεκτικότητες σε άνθρακα, χαμηλότερες του 2,1% όπως προαναφέρθηκε (Παπαδημητρίου, 1993).





Εικόνα 1 Μετασταθές διάγραμμα Fe – C (Mohamadian, 2021)

Μία από τις κυριότερες σταθερές φάσεις που εμφανίζονται στο διάγραμμα είναι ο α-φερρίτης, στερεό διάλυμα παρεμβολής του  $\alpha$ -Fe, που κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (body-centered cubic - BCC) με διαλυμένο άνθρακα σε θέσεις παρεμβολής σε ποσοστό μέχρι 0,025% στους 723°C (Παπαδημητρίου, 1993). Επιπλέον, εντοπίζεται ο ωστενίτης, στερεό διάλυμα παρεμβολής του  $\gamma$ -Fe, που αντίθετα με τον φερρίτη, κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (face-centered cubic - FCC), με διαλυμένο άνθρακα που μπορεί να φτάσει έως και 2,14% στους 1148°C (Παπαδημητρίου, 1993). Η διαφορά στο σύστημα κρυστάλλωσης οφείλεται στο φαινόμενο της αλλοτροπίας του σιδήρου που επηρεάζεται από την πίεση και την θερμοκρασία (Παπαδημητρίου, 1993). Σημειώνεται ακόμη ο δ-φερρίτης, που κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα με μεγαλύτερη διαλυτότητα σε άνθρακα από αυτή του α-φερρίτη (περίπου 0,1% στους 1492°C), λόγω της διαστολής του πλέγματος της μοναδιαίας κυψελίδας που παρουσιάζεται με την άνοδο της θερμοκρασίας (Παπαδημητρίου, 1993). Επιπρόσθετα, εμφανίζεται ο σεμεντίτης ( $Fe_3C$ ) ένα ενδομεταλλικό συστατικό με χαρακτήρα χημικής ένωσης, που έχει περιεκτικότητα

σε άνθρακα ίση με 6,67% και ορθορομβική δομή (Παπαδημητρίου, 1993). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο αλλοτροπικός μετασχηματισμός γ/α στον σίδηρο, η θερμοκρασία του οποίου μπορεί να μεταβληθεί με την προσθήκη άνθρακα ή άλλων κραματικών στοιχείων (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι στο διάγραμμα εντοπίζεται η αμετάβλητη ευτηκτοειδής αντίδραση στους 723°C, στην οποία ο ωστενίτης μετασχηματίζεται σε μίγμα φάσεων α-φερρίτη και σεμεντίτη με τη μορφή εναλλασσόμενων πλακιδίων των οποίων τα πάχη βρίσκονται σε αναλογία περίπου ίση με τη κατά βάρος αναλογία δηλαδή 88:12 (Παπαδημητρίου, 1993). Το μίγμα αυτό καλείται περλίτης (Χαϊδεμενόπουλος, 2022).

## 2.2 Η ιστορία της μεταλλουργίας και του χάλυβα

Η μεταλλουργία αποτελεί μία από τις αρχαιότερες επιστήμες που οδήγησαν τον άνθρωπο στην πρόοδο και την οικονομική ανάπτυξη (Τσαίμου, 2015). Με την ανακάλυψη των μετάλλων, ο άνθρωπος αλλάζει ραγδαία και ο πολιτισμός του εξελίσσεται έκτοτε με ταχύτατους ρυθμούς (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Από την αρχαιότητα έγινε φανερή η ανάγκη κατεργασίας των υλικών, και συγκεκριμένα των μετάλλων, προς δημιουργία ανθεκτικότερων και πιο αποτελεσματικών εργαλείων (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Η ανάγκη επεξεργασίας αυτών των στοιχείων έγινε άμεσα αντιληπτή στους ανθρώπους από τα πρώτα χρόνια που διαχειρίζονταν τα μέταλλα, με το πρώτο κράμα, το κρατέρωμα ή, κοινώς, μπρούτζος, να χρονολογείται την εποχή του Χαλκού (Πάπαρη, 2011). Ως κράμα ορίζουμε το μακροσκοπικά ομογενές μεταλλικό στερεό, που είναι αποτέλεσμα της στερεοποίησης τήγματος δύο ή περισσότερων χημικών στοιχείων, τουλάχιστον ένα εκ των οποίων είναι μέταλλο (Παπαδημητρίου, 1993). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μεταλλικά υλικά παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, καθώς αυτά είναι όλκιμα και δύσθραυστα και λαμβάνουν μεγάλες τιμές φορτίων μέχρι να φθάσουν στην θραύση τους, σε αντίθεση με τα κεραμικά υλικά που ήταν αρκετά διαδεδομένα στην αρχαιότητα (Παπαευθυμίου, 2017). Το γεγονός αυτό οδήγησε τον άνθρωπο σε εκτενέστερη μελέτη των αντικειμένων αυτών προκειμένου να αξιοποιήσουν τις ιδιότητες αυτές και να αντιμετωπίσουν τις αδυναμίες που εμφανίζουν (Παπαευθυμίου, 2017).

Η εμφάνιση του σιδήρου χρονολογείται περίπου το 2800 π.Χ. και εντοπίζεται με τη σπογγοειδή μορφή του, γεγονός που αποτέλεσε τροχοπέδη στην κατεργασία του από τον άνθρωπο, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που χρειάζεται να

αναπτυχθούν για την τήξη του (περίπου 1200°C), κάτι το οποίο ήταν ακατόρθωτο για τα πρωτόγονα καμίνια (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Ο χάλυβας προκύπτει στην Ασία κατά το έτος 1400 π.Χ. με την ενανθράκωση του σιδήρου, ενώ στην Ελλάδα εμφανίζεται περί το 1000 π.Χ. (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Μία από τις σπουδαιότερες ιδιότητές του, η βαφή, δηλαδή η σκλήρυνση του χάλυβα με την απότομη ψύξη του στο νερό, αποτέλεσε την σπουδαιότερη αιτία ασχολίας του ανθρώπου με τον χάλυβα, καθώς δίνει την δυνατότητα κατασκευής πληθώρας όπλων και εργαλείων (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Ένα από τα πρώτα καταγεγραμμένα γεγονότα που αντικατοπτρίζει την σπουδαιότητα της ανάπτυξης της μεταλλουργίας αποτελεί η μάχη του Καντές, που χρονολογείται γύρω στο 1274 π.Χ. (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Ο στρατός του Ραμσή του δεύτερου ηττήθηκε σε αυτή τη μάχη ενάντια στους Χετταίους, εξαιτίας της ανεπτυγμένης τους τεχνογνωσίας σχετικά με τον σίδηρο, με τις διαφορές να εντοπίζονται στις βελτιωμένες ιδιότητες των ασάλινων σπαθιών έναντι των μπρούτζινων που διέθεταν οι Αιγύπτιοι (Χαϊδεμενόπουλος, 2022).

Η μαζική παραγωγή του χάλυβα χρονολογείται κατά το έτος 1851 μ.Χ. (Ζευγώλης, 2014). Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο άνθρωπος είχε ήδη πρόσβαση στον σίδηρο από το 2800 π.Χ. (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Η συγκεκριμένη καθυστέρηση αποδίδεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία τήξης του σιδήρου με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι γύρω στους 1650°C, μία τιμή που δεν μπορούσε να διατηρηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα (Ζευγώλης, 2014). Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι η διαδικασία παραγωγής του χάλυβα απασχόλησε διάφορους μεταλλουργούς ανά τους αιώνες και διακρίθηκε από την πολυπλοκότητα και την δυσκολία της (Ζευγώλης, 2014).

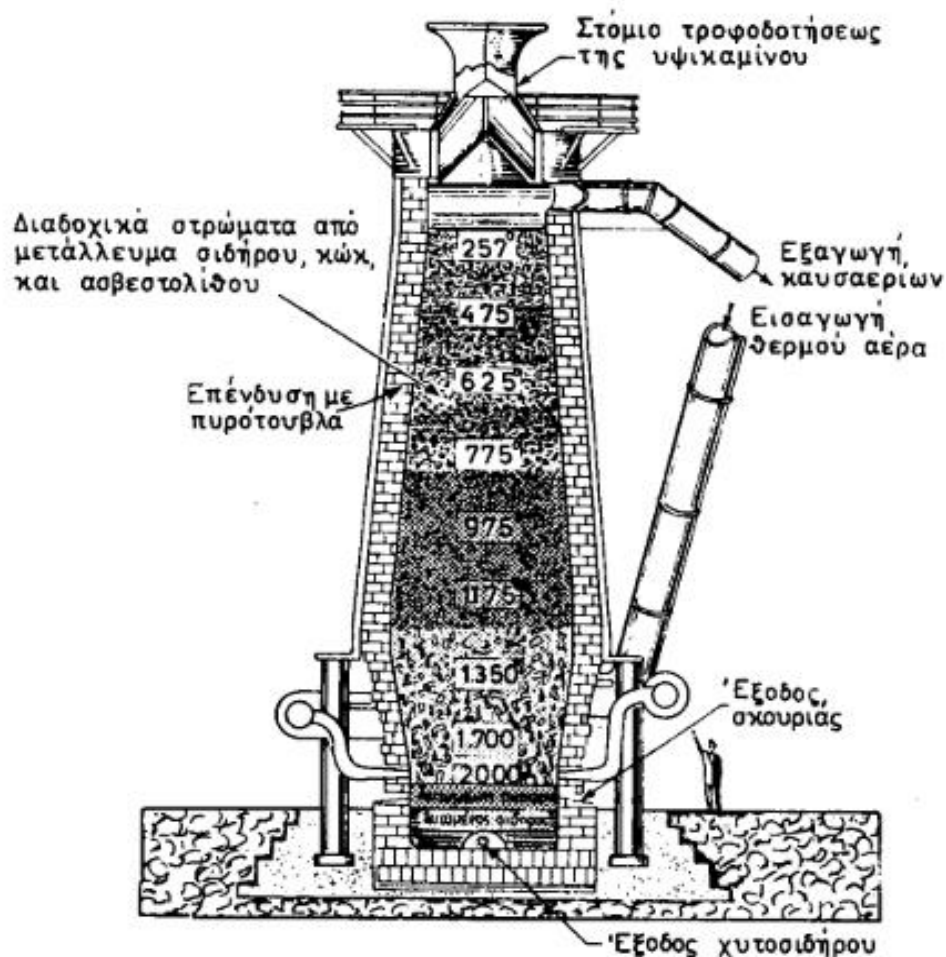
Η πρώτη χρήση του σιδήρου από τον άνθρωπο έγινε με τη λήψη του από μετεωρίτες έως ότου να προοδεύσει μεταλλουργικά και κατορθώσει να τον διαχωρίσει από τα σιδηρομεταλλεύματα, τις χημικές ενώσεις του συγκεκριμένου μετάλλου που απαντώνται στη φύση, οι κυριότερες των οποίων είναι ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ο λειμωνίτης ( $n\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), ο σιδηρίτης ( $\text{FeCO}_3$ ) και ο σιδηροπυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ) (Πετρόπουλος, 2005). Τα προκείμενα οξειδία του σιδήρου, με την τυχαία ή σκόπιμη τοποθέτησή τους κοντά στη φωτιά, μετατράπηκαν από τη μορφή εύθραυστης πέτρας σε ένα ελατό υλικό, τον μαλακό σίδηρο, κάτι που με θέρμανση μπορούσε να μαλακώσει και να γίνει κατεργάσιμο (Ζευγώλης, 2014). Η

διαδικασία αυτή σηματοδοτεί την έναρξη της εποχής του σιδήρου, κάπου μεταξύ 2000 και 1000 π.Χ. με την σφυρηλασία, την απότομη ψύξη και την αναθέρμανση να αποτελούν τις πιο γνωστές κατεργασίες για την παραγωγή και διαμόρφωσή του (Ζευγώλης, 2014). Η ανακάλυψη του χάλυβα εκτιμάται ανάμεσα στα έτη 1400 – 1300 π.Χ. και πραγματοποιείται με ενανθράκωση του σιδήρου, έχοντας ωστόσο περιορισμένη παραγωγή (Πετρόπουλος, 2005).

Το έτος 1300 μ.Χ. η τεχνογνωσία παραγωγής ρευστού χυτοσιδήρου μεταφέρεται από την Κίνα στην Ευρώπη, με αποτέλεσμα να κατασκευαστούν μεγαλύτεροι φρεατώδεις κάμινοι και να βελτιωθούν τα συστήματα εμφύσησης (Ζευγώλης, 2014). Άμεση συνέπεια των μεταβολών αυτών αποτελεί η παράταση του χρόνου παραμονής του υλικού εντός της καμίνου και η αύξηση της θερμοκρασίας στο κέντρο αυτής (Ζευγώλης, 2014). Έτσι, διατίθεται περισσότερος χρόνος διάχυσης του άνθρακα μέσα στον σπογγώδη σίδηρο και επομένως μειώνεται το σημείο τήξης του μετάλλου (Ζευγώλης, 2014). Παρόλα αυτά, το ρευστό προϊόν που εμφανιζόταν στον πυθμένα της καμίνου γινόταν σκληρό κατά την στερεοποίησή του, με αποτέλεσμα τον περιορισμό των εφαρμογών του (Ζευγώλης, 2014). Μόνο με την ανάπτυξη της υψικάμινου κατά τον 18<sup>ο</sup> αιώνα γίνεται πλέον δυνατή η παραγωγή χυτοσιδήρου σε σχετικά μεγάλες ποσότητες (Ζευγώλης, 2014).

Η μεταλλουργία σιδήρου χωρίζεται σε δύο τμήματα, στην παραγωγή του χυτοσιδήρου και στην επεξεργασία αυτού προς δημιουργία σφυρήλατου σιδήρου και χάλυβα (Πετρόπουλος, 2005). Αρχικό στάδιο της παραγωγής του αποτελεί η μηχανική προεργασία των σιδηρομεταλλευμάτων, που περιλαμβάνει κοσκίνιση, μαγνητικό διαχωρισμό, λειοτρίβηση και εμπλουτισμό με υδρομηχανικό διαχωρισμό ή επίπλευση (Πετρόπουλος, 2005). Έπειτα ακολουθεί η μεταλλουργική επεξεργασία, η οποία βασίζεται στην αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου, μία διαδικασία που πραγματοποιείται στην υψικάμινο (Πετρόπουλος, 2005). Οι υψικάμινοι είναι κάμινοι με διάμετρο 8 μέτρων, ύψους 30 μέτρων και αποτελούνται από χαλύβδινο μανδύα που είναι εσωτερικά επενδυμένος με πυρίμαχες πλίνθους (Πετρόπουλος, 2005). Τα μεταλλεύματα, ο άνθρακας και τα συλλιπάσματα, που συνδράμουν στην βελτιστοποίηση του παραγόμενου τήγματος, εισάγονται σε εναλλασσόμενα στρώματα από το στόμιο τροφοδοτήσεως της υψικάμινου, ενώ από το κάτω μέρος της εισέρχεται ξηρός αέρας, ο οποίος απορροφάει τους υδρατμούς (Πετρόπουλος, 2005). Ο αέρας της καύσης προθερμαίνεται περίπου στους 800°C

και προκαλεί καύση του άνθρακα που βρίσκεται στον πυθμένα της υψικαμίνου (Πετρόπουλος, 2005). Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται ανεβαίνει σε υψηλότερα τμήματα της καμίνου, ανάγεται και μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο με τη σειρά του ανάγει τα οξείδια του σιδήρου (Πετρόπουλος, 2005). Η αναγωγή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από αυτή της τήξης του σιδήρου, με συνέπεια τη στερεοποίηση του, την κάθοδό του προς χαμηλότερη ζώνη της υψικαμίνου και την ανάμειξή του με άνθρακα, δημιουργώντας χυτοσίδηρο (Πετρόπουλος, 2005). Αφού αυτό το κράμα τήκεται στους 1300°C, αυτό συλλέγεται τετηγμένο από το κατώτερο στόμιο της υψικαμίνου και μεταφέρεται σε εγκαταστάσεις παραγωγής χάλυβα ή αποθηκεύεται στερεοποιημένο ως πλίνθωμα (Πετρόπουλος, 2005).



Εικόνα 2 Τομή της υψικαμίνου (Πετρόπουλος, 2005)

Η πρώτη μέθοδος μαζικής κλίμακας μετατροπής ρευστού χυτοσιδήρου σε χάλυβα αποτελεί η μέθοδος Bessemer που εφαρμόστηκε το 1856 μ.Χ. (Ζευγώλης, 2014).

Σε αυτή γίνεται χρήση ειδικής περιστρεφόμενης καμίνου σε σχήμα αχλαδιού στην οποία προσφυσάται οξυγόνο μέσω των οπών του πυθμένα της, με στόχο να οξειδωθούν οι ξένες προσμίξεις και ο άνθρακας του τήγματος του χυτοσιδήρου (Πετρόπουλος, 2005). Το έτος 1857 μ.Χ. εμφανίζεται μία ακόμη μέθοδος μετατροπής χυτοσιδήρου σε χάλυβα, αυτή της έμφλογης καμίνου ή αλλιώς Siemens-Martin, η οποία διαδέχθηκε την μέθοδο τήξης του χάλυβα με ηλεκτρικό τόξο κατά το 1900 μ.Χ. (Ζευγώλης, 2014). Άμεση συνέπεια της παρουσίας των νέων αυτών μεθόδων αποτέλεσε η αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής σε χάλυβα στους 106 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως μέχρι το έτος 1929 (Ζευγώλης, 2014). Σήμερα γίνεται κυρίως χρήση των μεθόδων OBM (Oxygen Bottom Maxhutte), AOD (Argon Oxygen Decarburization) και VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) που εμφανίστηκαν κατά το 1968 μ.Χ. (Ζευγώλης, 2014).

Η φυσική μεταλλουργία φαίνεται ότι αναπτύχθηκε με σχετικά βραδείς ρυθμούς μέχρι και τον 19<sup>ο</sup> αιώνα, καθώς η μεγαλύτερη έμφαση είχε δοθεί στην εξαγωγική μεταλλουργία (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Ωστόσο, με την αρχή του 20<sup>ου</sup> αιώνα ιδρύονται τα πρώτα πανεπιστημιακά τμήματα και σε πολλές επιχειρήσεις δημιουργούνται εργαστήρια που αποσκοπούσαν στην έρευνα των μετάλλων, θέτοντας με αυτόν τον τρόπο την αφετηρία για την ενηλικίωση και την ανάπτυξη της φυσικής μεταλλουργίας (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Στο διάστημα αυτό σημειώνεται μεγάλη πρόοδος της επιστήμης αυτής, όπως για παράδειγμα με την εξέλιξη της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Χαϊδεμενόπουλος, 2022).

Στη σύγχρονη εποχή, το πιο διαδεδομένο βιομηχανικό κράμα είναι ο χάλυβας, με ποσοστό μεγαλύτερο του 80% του συνόλου τους (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο χαμηλό κόστος παραγωγής των χαλύβων, καθώς επίσης και στη σχετικά εύκολη παρασκευή τους σε μεγάλες ποσότητες με αυστηρές και ακριβείς προδιαγραφές (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Στο πλαίσιο αυτό, αξίζει να αναφερθεί ότι η ευρεία εμπειρική γνώση, που έχει συσσωρευτεί από το 2000 π.Χ. που χρησιμοποιείται, αποδεικνύεται μη επαρκής για την πλήρη κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων τους (Χαϊδεμενόπουλος, 2022). Όπως προαναφέρθηκε, η επιστημονική προσέγγιση και ουσιαστική κατανόηση των χαλύβων πραγματοποιείται κατά τον 20<sup>ο</sup> αιώνα, κάτι που αποδεικνύεται με την

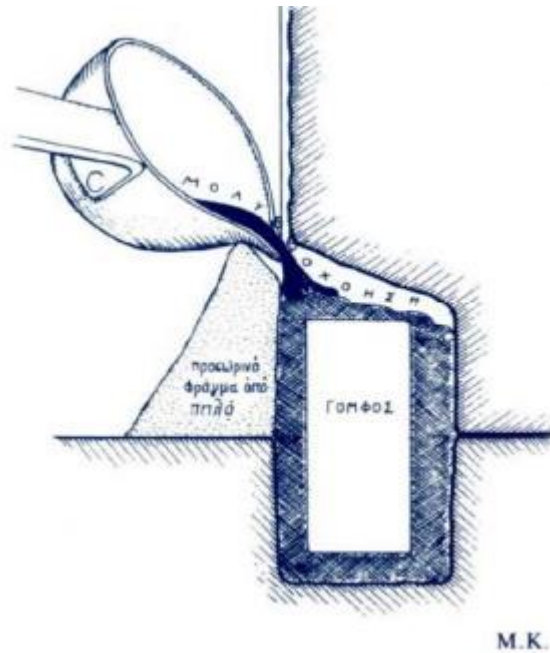
πρόσφατη ανάπτυξη και πρόοδο των ανοξειδωτων και πυρίμαχων τέτοιων κραμάτων για την εφαρμογή τους σε ειδικές περιπτώσεις (Χαϊδεμενόπουλος, 2022).

### 2.3 Χρήση του χάλυβα στην αποκατάσταση μνημείων

Κατά τις αρχές του 6<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ. γίνεται η εμφάνιση του μαρμάρου ως δομικό υλικό, σε συνδυασμό ωστόσο με τον πωρόλιθο, ενώ κατά την κλασική εποχή το μάρμαρο χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο, με αποτέλεσμα να αποτελέσει τελικά το κυρίαρχο υλικό της αρχαίας ελληνικής ναοδομίας (Μανιάτης, 2004). Συμπληρωματικά, εξαιτίας της τάσης για αύξηση των διαστάσεων των ναών, το αρχικό μονολιθικό μοντέλο υποχρεώνεται να μετατραπεί σε πολυλιθικό και η οριζόντια σύνδεση των δομικών λίθων γίνεται με τη χρήση σιδηρών συνδέσμων, συνήθως με συνδέσμους διπλού ταυ, ενώ η κατακόρυφη σύνδεση επιτυγχάνεται με μικρούς ορθογωνικούς συνδέσμους, τους γόμφους (Ιωαννίδου, 2007). Και οι δύο τύποι συνδέσμων τοποθετούνταν σε εγκοπές που είχαν λαξευθεί στους λίθους με το σχήμα του εκάστοτε συνδέσμου, οι οποίες καλούνταν εντορμίες (Ιωαννίδου, 2007).

Οι εντορμίες είχαν σημαντικά μεγαλύτερες διαστάσεις από τους συνδέσμους που θα τοποθετούνταν σε αυτές (Ιωαννίδου, 2007). Ο ελεύθερος χώρος που δημιουργούταν εξυπηρετούσε στην χύτευση τηγμένου μόλυβδου, που θα προστάτευε τον σίδηρο από την οξείδωση, αλλά και την κατασκευή από σεισμούς, αφού απορροφά μέρος των δονήσεων (Ιωαννίδου, 2007). Η διαδικασία αυτή καλείται μολυβδοχόηση και αποδεικνύει την καλή επίγνωση των αρχαίων τεχνιτών για τα μεταλλικά στοιχεία και τα προβλήματα που ακολουθούν μετά τη διάβρωση του σιδήρου (Ιωαννίδου, 2007).

Από τον 20<sup>ο</sup> αιώνα και μετά η χρήση του χάλυβα γίνεται όλο και πιο συχνή στην αποκατάσταση ιστορικών κατασκευών. Η εξαιρετική του αντοχή σε συνδυασμό με το ότι διασφαλίζει την αντιστρεψιμότητα των επεμβάσεων σε κάποιο μνημείο, ώστε πιθανή μελλοντική αντικατάστασή του να ελαχιστοποιεί ανεπιθύμητες βλάβες, τον καθιστά μια πολύ καλή επιλογή στην αποκατάσταση (Ιωαννίδου, 2007). Δύναται να χρησιμοποιηθεί ως υλικό ενίσχυσης σε κατασκευές από τοιχοποιία, ξύλο, σκυρόδεμα και φυσικά σίδηρο, παραλαμβάνοντας τόσο κατακόρυφα θλιπτικά φορτία όσο και οριζόντια σεισμικά (Ιωαννίδου, 2007).



Εικόνα 3 Η τεχνική της μολυβδοχόησης (Ιωαννίδου, 2007)

Ο κοινός ανθρακούχος χάλυβας χρησιμοποιήθηκε εκτενώς σε αποκαταστάσεις μνημείων από τα τέλη του 19ου αιώνα, συμπεριλαμβανομένων και του Παρθενώνα, του ναού του Επικούρειου Απόλλωνα και του Κολοσσαίου (Παπασταματίου, 2009). Ωστόσο, λίγες δεκαετίες αργότερα, εμφανίζονται δυσμενείς συνέπειες της χρήσης κοινού χάλυβα σε μνημεία, χωρίς την κατάλληλη επικάλυψη (Παπασταματίου, 2009). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί αυτό του Παρθενώνα στο πλαίσιο των προγραμμάτων αποκατάστασης μεταξύ 1898 και 1933, ευθύνη των οποίων είχε ο Νικόλαος Μπαλάνος (Παπασταματίου, 2009). Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν στο μνημείο δοκοί, συνδετήρες και σύνδεσμοι από κοινό χάλυβα, που ενσωματώνονταν στα αρχαία μαρμάρινα μέλη δίχως επαρκή προστασία, γεγονός που αποδεικνύεται από τη χρήση απλού τσιμεντοκονιάματος και ελάχιστη προσθήκη μολύβδου (Παπασταματίου, 2009). Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης αναστηλωτικής επέμβασης ήταν καταστρεπτικά, καθώς ο χάλυβας είχε υποστεί προχωρημένη διάβρωση και διόγκωση, με συνέπεια τη θραύση των μαρμάρων που τον περιέκλειαν, σε βαθμό τέτοιο που προκλήθηκαν ακόμη και πτώσεις μαρμαρίνων τμημάτων (Παπασταματίου, 2009). Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι η προκείμενη αποκατάσταση του Μπαλάνου επαινέθηκε κατά την ολοκλήρωσή της, διότι προσέδωσε εκ νέου το κλειστό σχήμα στο μνημείο, ανείρεσε ετοιμορροποιές και συνολικά αποκατέστησε ως ένα σημείο την αισθητική του ναού (Παπασταματίου, 2009). Παρόλα αυτά, το έργο του Μπαλάνου είχε ήδη δεχθεί κριτικές από τους



σύγχρονους του επιστήμονες (Παπασταματίου, 2009). Τα ολέθρια αποτελέσματα έγιναν εμφανή περί το 1960 (Παπασταματίου, 2009).

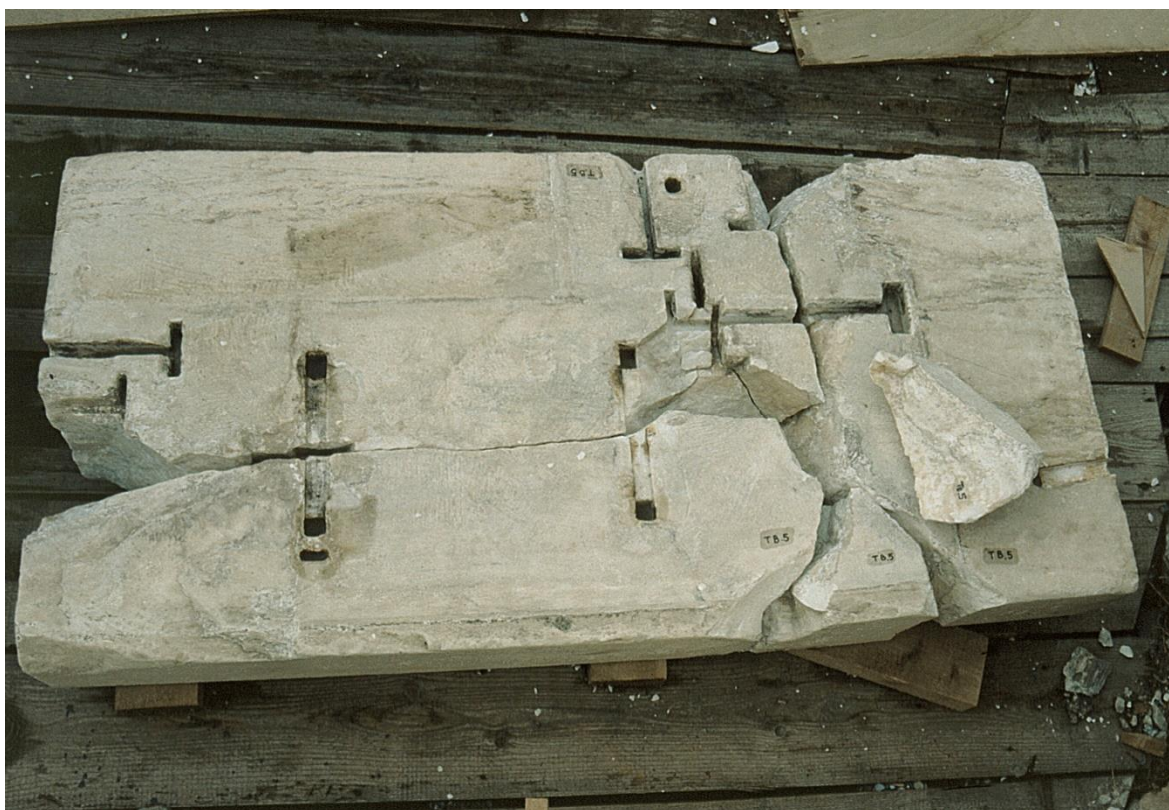
## 2.4 Η διάβρωση του χάλυβα

Η διάβρωση ενός μετάλλου πρόκειται για μία ηλεκτροχημική διαδικασία, στην οποία πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής και οξειδωσης (Παπαευθυμίου, 2017). Όταν κάποιο μέταλλο οξειδωθεί, χάνει ηλεκτρόνια από την εξωτερική του στοιβάδα και διαβρώνεται, ενώ τα χαμένα ιόντα είτε εισέρχονται στο διάλυμα που ευθύνεται για την διάβρωση, είτε σχηματίζουν ένα σταθερό προϊόν διάβρωσης, όπως ένα οξείδιο, με κάποιο άλλο στοιχείο (Παπαευθυμίου, 2017). Στον αντίποδα, τα ηλεκτρόνια αυτά μεταφέρονται σε τουλάχιστον ένα άλλο άτομο κατά την αναγωγή (Παπαευθυμίου, 2017). Αξίζει να σημειωθεί ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση καθώς επίσης και τα προϊόντα που προκύπτουν από αυτή εξαρτώνται από το διαβρωτικό μέσο, από τα στοιχεία που συντελούν το σύστημα αλλά ακόμη και από τα μέταλλα, διότι δεν οξειδώνονται όλα με την ίδια ένταση (Παπαευθυμίου, 2017).

Συχνότερη συνέπεια της διάβρωσης αποτελεί η υποβάθμιση της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος, με αποτέλεσμα την πρόωρη αστοχία του (Παπαευθυμίου, 2017). Ο ρυθμός της διάβρωσης δίνεται από το πάχος της απώλειας υλικού ανά μονάδα χρόνου, συνήθως σε χιλιοστά απώλειας ανά έτος (Παπαευθυμίου, 2017). Κρίνεται, συνεπώς, ιδιαίτερα σημαντική η λήψη μέτρων πρόληψης του συγκεκριμένου φαινομένου, γεγονός που προϋποθέτει μελέτη του διαβρωτικού περιβάλλοντος στο οποίο θα βρίσκεται εκτεθειμένο το εκάστοτε υλικό (Παπαευθυμίου, 2017). Παραδείγματα τέτοιου περιβάλλοντος αποτελούν τα υδατικά διαλύματα, τα οξέα και οι βάσεις, το έδαφος, η ατμόσφαιρα καθώς επίσης και το ανθρώπινο σώμα (Παπαευθυμίου, 2017). Ωστόσο, η κάθε απόφαση χρειάζεται να ληφθεί σε συνάρτηση με το κόστος της προστασίας του μετάλλου για το σύστημα στο οποίο προορίζεται (Παπαευθυμίου, 2017).

Αναφορικά με την διάβρωση των χαλύβων που τοποθετούνται ως συνδετικά υλικά εντός των μαρμάρινων ογκόλιθων, η αποκόλληση τμημάτων του μετάλλου οφείλεται σε μικρές ποσότητες υδατικών διαλυμάτων που εμπεριέχονται στους πόρους του μαρμάρου που περικλείει το μεταλλικό υλικό (Υυχι και άλλοι, 2016). Στη συνθήκη αυτή, τα ιόντα του σιδήρου που διαλύονται μέσα στο διάλυμα των πόρων αντιδρούν

με ανιόντα υδροξυλίου και άτομα οξυγόνου, σχηματίζοντας ένα ή και περισσότερα είδη σκουριάς (Υυχι και άλλοι, 2016). Το στερεό αυτό προϊόν της διάβρωσης εγκαθίσταται συνήθως στη διεπιφάνεια μεταξύ του μάρμαρου και των χαλύβδινων συνδέσμων (Υυχι και άλλοι, 2016). Η προσθήκη αυτού στον πολύ περιορισμένο χώρο μεταξύ των δύο υλικών δημιουργεί έντονες εφελκυστικές τάσεις, οι οποίες προκαλούν ρωγμές στο μάρμαρο (Υυχι και άλλοι, 2016). Καθώς το μάρμαρο αποτελεί ένα ψαθυρό υλικό, είναι ανίκανο να απορροφήσει την δυναμική ενέργεια που προκύπτει από την πίεση της διόγκωσης, με αποτέλεσμα την επέκταση των ρωγμών ως την επιφάνεια του υλικού (Υυχι και άλλοι, 2016).



*Εικόνα 4 Θραύση μέλους λόγω διόγκωσης οξειδωμένων συνδέσμων (ΥΣΜΑ, 2014)*

## 2.5 Το μάρμαρο

Το μάρμαρο αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή υλικά γνωστά από την αρχαιότητα και έχει αποτελέσει το κυριότερο δομικό υλικό των μεγαλύτερων αριστουργημάτων της γλυπτικής στην αρχαία Ελλάδα και την Ρώμη (Μανιάτης, 2004). Χρησιμοποιούνται εκτενώς στην οικοδομική, στην γλυπτική και στη βιομηχανία, απαντώνται με διάφορα χρώματα και μοτίβα και επιλέγονται για την καλή τους αισθητική (Μανιάτης, 2004). Πρόκειται για ένα ανθρακικό πολυκρυσταλλικό υλικό,

του οποίου οι κρύσταλλοι λάμπουν έντονα από διαφορετικές γωνίες στο φως (Μανιάτης, 2004). Η χαρακτηριστική αυτή μαρμαρυγή αποτέλεσε την ετυμολογικά πρώτη ρίζα της λέξης μάρμαρο και σε συνδυασμό με την λευκότητα του συγκεκριμένου πετρώματος, προσελκύει το ενδιαφέρον του ανθρώπου και το καθιστά ένα καλαίσθητο υλικό (Μανιάτης, 2004).

Τα μάρμαρα ανήκουν στα μεταμορφωμένα πετρώματα, τα οποία προκύπτουν από άλλα προϋπάρχοντα υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης από εκείνες που έδρασαν κατά το αρχικό στάδιο σχηματισμού των αρχικών πετρωμάτων (Ρήγας, 2016). Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται είτε από ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) είτε από δολομίτη ( $\text{CaMgCO}_3$ ) ή ακόμη και συνδυασμό των δύο και ανάλογα με την σύστασή τους χαρακτηρίζονται ασβεστιτικά ή δολομιτικά αντίστοιχα (Μανιάτης, 2004). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα κοινότερα άσπρα μάρμαρα που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχαιότητα ήταν ασβεστιτικά, ενώ ήταν συχνή επίσης και η επιλογή των δολομιτικών άσπρων μαρμάρων της Θάσου (Μανιάτης, 2004). Επιπρόσθετα, ένα ακόμη σημαντικό χαρακτηριστικό αποτελεί το μέγεθος του κόκκου του μαρμάρου, που ενδέχεται να κυμαίνεται από 0,5 έως και 5 χιλιοστά του μέτρου (Μανιάτης, 2004). Όσο πιο λεπτόκοκκο, τόσο πιο λεπτές γλυπτικές λεπτομέρειες μπορούν να αποδοθούν, ενώ για μέγεθος κόκκου μεγαλύτερο των 3 χιλιοστών, το συγκεκριμένο πέτρωμα εφαρμόζεται μόνο ως δομικό στοιχείο (Μανιάτης, 2004).

Τα φυσικοχημικά και τεχνικά χαρακτηριστικά των γνήσιων Ελληνικών μαρμάρων βρίσκονται μέσα στα αναμενόμενα όρια με βάση τη σύσταση και τη δομή τους (Ρήγας, 2016). Αρχικά, τα ασβεστιτικά μάρμαρα διαθέτουν τιμή σκληρότητας 3 στην κλίμακα Mohs, ενώ τα δολομιτικά φθάνουν την τιμή 3,5 (Ρήγας, 2016). Συμπληρωματικά, διαθέτουν ικανοποιητική αντοχή σε φθορά από τριβή, μία ιδιότητα που κρίνεται η σπουδαιότερη ανάμεσα σε αυτές των διακοσμητικών πετρωμάτων που χρησιμοποιούνται για δαπεδοστρώσεις (Ρήγας, 2016). Επιπλέον, διαθέτουν καλή αντοχή σε πρόσκρουση, ωστόσο είναι επιρρεπή σε όξινα διαλύματα, όπως είναι το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ), ένας κοινός ρύπος σε βιομηχανικές πόλεις που, σε επαφή με το μάρμαρο, μετατρέπει ένα μέρος του ανθρακικού ασβεστίου σε γύψο, μέσω της αντίδρασης της θείωσης (Ρήγας, 2016). Από την θείωση των μαρμάρων προκλήθηκαν σημαντικές ζημιές στις Καρυάτιδες, στον Κέκροπα και σε άλλα αρχιτεκτονικά μέλη του Παρθενώνα (Ρήγας, 2016).

Στον Παρθενώνα τοποθετήθηκε Πεντελικό μάρμαρο (Μανιάτης, 2004). Ο συγκεκριμένος τύπος μαρμάρου χρησιμοποιήθηκε εκτενώς στην διακοσμητική και στην αρχιτεκτονική ακόμη και στην αρχαιότητα, γεγονός που αποδεικνύεται από το ότι με αυτά έχουν κατασκευαστεί πολλά μνημεία στην Αθήνα, όπως το Θησείο και ο ναός του Ολύμπιου Διός, αλλά επίσης και σε άλλες πόλεις της αρχαίας Ελλάδας (Μανιάτης, 2004). Το μάρμαρο αυτό βρήκε ακόμη εφαρμογή στην γλυπτική, όπου χρησιμοποιούνταν κυρίως για την κατασκευή των γυμνών τμημάτων των αγαλμάτων κατά την κλασική περίοδο (Μανιάτης, 2004).

## 2.6 Το μνημείο του Παρθενώνα

Ο Παρθενώνας αποτελεί την λαμπρότερη κατασκευή της αθηναϊκής δημοκρατίας κατά την περίοδο της μεγάλης ακμής και αφιερώθηκε στην προστάτιδα της αρχαίας πόλης της Αθήνας σύμφωνα με τους κατοίκους της, την θεά Αθηνά (Μονιούδη, 2015). Κτίστηκε κατά τα έτη 447 - 448 π.Χ. στο πλαίσιο ενός ευρύτερου προγράμματος ανοικοδόμησης που έλαβε χώρα στην Ακρόπολη με πρωτοβουλία του Περικλή και σχεδιάστηκε από τον Ικτίνο και τον Καλλικράτη (Μονιούδη, 2015). Το εσωτερικό του ναού κοσμήθηκε από το χρυσελεφάντινο άγαλμα της Αθηνάς, μία δημιουργία του φημισμένου γλύπτη αυτής της εποχής, τον Φειδία (Μονιούδη, 2015). Ο Περικλείος Παρθενών, ή αλλιώς Παρθενών III, διαδέχθηκε τον προηγούμενο ναό, τον Μαρμάρινο Προπαρθενώνα γνωστό και ως Παρθενών II, το κτίσιμο του οποίου ξεκίνησε μετά τη νίκη των Αθηναίων στο Μαραθώνα, αλλά καταστράφηκε δέκα χρόνια αργότερα από τους Πέρσες (Βουτυράς και άλλοι, 2011). Αντίστοιχα, ο Μαρμάρινος Προπαρθενώνας είχε οικοδομηθεί στη θέση παλαιότερου ναού, του πρωταρχικού Παρθενώνα ή Παρθενών I, που είχε κτισθεί κατά το 570 π.Χ. (Βουτυράς και άλλοι, 2011).

Το μνημείο του Παρθενώνα αποτελεί έναν περίπτερο διπλό ναό δωρικού ρυθμού, ενώ παράλληλα διαθέτει πολλά ιωνικά στοιχεία (Μονιούδη, 2015). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε ένα πλήρως ανεπτυγμένο σύστημα εκλεπτύνσεων με στόχο να μειωθεί η ένταση του δωρικού ρυθμού και να προσδοθεί αρμονία και χάρη στη συγκεκριμένη κατασκευή (Βουτυράς και άλλοι, 2011). Το μνημείο αποτελείται από τον κύριο ναό, ένα οπίσθιο διαμέρισμα στα δυτικά, πρόσταση στη ανατολική και δυτική πλευρά του, καθώς επίσης και πτερό με οκτώ κίονες στις στενές πλευρές του και δεκαεπτά στις μακρές, εξάστυλες προστάσεις

(Βουτυράς και άλλοι, 2011). Αξίζει να σημειωθεί ότι διατηρήθηκε η διάμετρος των κίωνων του Παρθενώνα II, προκειμένου να αξιοποιηθούν τα μάρμαρα που είχαν προετοιμαστεί (Βουτυράς και άλλοι, 2011). Για την κατασκευή του ναού χρειάστηκε να γίνει διαπλάτυνση της στενής πλευράς του, δίχως την απαίτηση μεγαλύτερων κίωνων (Βουτυράς και άλλοι, 2011).

Το εσωτερικό του Παρθενώνα φανερώνει μία πρωτοποριακή αντίληψη, που συνδυάζει παλαιότερα με πιο μοντέρνα στοιχεία (Βουτυράς και άλλοι, 2011). Πιο συγκεκριμένα, στο σηκό, όπου έμπαινε κανείς από τα ανατολικά, υπήρχε δίτονη δωρική κιονοστοιχία σε σχήμα «Π» και στο βάθος του βρισκόταν το χρυσελεφάντινο άγαλμα της Αθηνάς Παρθένου, που παριστανόταν πάνοπλη, φέρνοντας με το δεξί της χέρι τη Νίκη στους Αθηναίους (Βουτυράς και άλλοι, 2011). Στο δυτικό διαμέρισμα, στο οποίο φυλασσόταν ο θησαυρός της πόλης, τοποθετήθηκαν τέσσερις ιωνικοί κίονες (Βουτυράς και άλλοι, 2011). Η στέγη του ναού ήταν δίρριχτη, καλυμμένη με μαρμάρινα κεραμίδια (Βουτυράς και άλλοι, 2011). Επιπλέον στις άκρες των μακρών πλευρών της υπήρχαν μαρμάρινα ακροκέραμα σε σχήμα ανθεμίου και στις τέσσερις γωνίες μαρμάρινες ψευδοϋδρορροές σε σχήμα λεοντοκεφαλών (Βουτυράς και άλλοι, 2011). Τέλος, στις γωνίες των αετωμάτων είχαν τοποθετηθεί αγάλματα ως ακρωτήρια και στην κορυφή τους περίτεχνα μαρμάρινα ανθέμια μεγάλου μεγέθους (Βουτυράς και άλλοι, 2011).



Εικόνα 5 Ο Παρθενώνας (ΥΣΜΑ, 2014)

Ιδιαίτερο τμήμα του ναού αποτελεί η γλυπτική του διακόσμηση που αναδεικνύει την καλλιτεχνική του αρτιότητα (Μονιούδη, 2015). Πιο αναλυτικά, πάνω από το επιστύλιο της εξωτερικής κιονοστοιχίας του ναού και κάτω από το γείσο είναι τοποθετημένες οι 92 μετόπες, που εναλλάσσονται με τα τρίγλυφα και είναι διακοσμημένες με ανάγλυφες παραστάσεις που απεικονίζουν μυθικές μάχες από την ελληνική μυθολογία (Βουτουράς και άλλοι, 2011). Συγκεκριμένα, στη βόρεια πλευρά εμφανίζεται ο Τρωικός πόλεμος, ενώ στη νότια η Κενταυρομαχία και στο ανατολικό τμήμα φαίνεται η Γιγαντομαχία ενώ στην δυτική η Αμαζονομαχία (Βουτουράς και άλλοι, 2011). Συμπληρωματικά, η ζωφόρος, η οποία περιέτρεχε το επάνω μέρος του σηκού και των προστάσεων του ναού, ενώνει αρμονικά τον δωρικό ρυθμό με τον ιωνικό και διακοσμείται από τη μεγαλοπρεπή πομπή των Παναθηναίων, της σημαντικότερης γιορτής των Αθηναίων προς τιμήν της θεάς Αθηνάς (Βουτουράς και άλλοι, 2011). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι στα αετώματα του απεικονίζονται δύο βασικές στιγμές από την ζωή της θεάς Αθηνάς, με το ανατολικό αέτωμα να παριστάνει την γέννησή της από το κεφάλι του πατέρα της, τον Δία και το δυτικό την διαμάχη της με τον θεό Ποσειδώνα για την κηδεμονία της πόλης της Αθήνας (Βουτουράς και άλλοι, 2011).

Άξια αναφοράς είναι τα αετώματα του Παρθενώνα, που αποτελούν συμβολικά χαρακτηριστικά της αρχιτεκτονικής του και αναδεικνύουν την ρηξικέλευθη σύνθεσή του, η οποία περιγράφεται από υψηλή οικοδομική τέχνη (Μανιδάκη, 2016). Παρατηρώντας τις λεπτομέρειες της κατασκευής των τυμπάνων τους γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι πίσω από την απλότητα της εικόνας τους υπάρχουν ευφάνταστες τεχνικές ιδέες (Μανιδάκη, 2016). Η ιδιομορφία της συνδεσμολογίας των τυμπάνων του Παρθενώνα εντοπίζεται στο ότι οι κεντρικοί και επομένως ιδιαίτερα υψηλοί ορθοστάτες συνδέονταν συμπληρωματικά με οκτώ ζεύγη συνδέσμων ειδικής μορφής σε ενδιάμεσες στρώσεις του τοίχου (Μανιδάκη, 2016). Οι συγκεκριμένοι σύνδεσμοι είναι μορφής στρεπτού διπλού ταυ και για τον λόγο αυτό θα αναφέρονται παρακάτω ως στρεπτοσύνδεσμοι (Μανιδάκη, 2016). Πρόκειται για τους μεγαλύτερους συνδέσμους που έχουν χρησιμοποιηθεί στο μνημείο με μήκος που φθάνει τα 80 εκατοστά, υπερβαίνοντας κατά πολύ τα κοινά συνδετήρια, που συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 30-50 εκατοστά (Μανιδάκη, 2016). Το μεγάλο μήκος των στρεπτοσυνδέσμων οφείλεται αφενός στην υποχρεωτική γεφύρωση του διάκενου ορθοστατών αντιθηματικού τοίχου και αφετέρου στο μεγάλο μήκος

αγκύρωσης στις λιθοπλίνθους (Μανιδάκη, 2016). Κατά κανόνα, κάθε ζεύγος στρεπτοσυνδέσμων ενώνει μία λιθοπλίνθο του αντιθηματικού τοίχου με δύο διαφορετικούς ορθοστάτες, ενώ μόνο σε μία περίπτωση συνδέει δύο λιθοπλίνθους με δύο ορθοστάτες (Μανιδάκη, 2016). Οι σύνδεσμοι τοποθετήθηκαν στο μέσο των λιθοπλίνθων, προκειμένου να υπάρχει επαρκής μάζα μαρμάρου που να δέχεται τις δυνάμεις αγκύρωσής τους (Μανιδάκη, 2016). Συνεπώς, η στρέψη των συνδέσμων υποδεικνύεται από την εισαγωγή του ενός τμήματός του σε κατακόρυφη παρειά και του άλλου σε οριζόντια στο μέσο λιθοπλίνθου (Μανιδάκη, 2016).

## 2.7 Οι αιτίες των επεμβάσεων

Η υψηλή οικοδομική τέχνη των αρχαίων διασφάλισε την αντοχή των μνημείων ενάντια των φυσικών φθορών για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα (ΥΣΜΑ, 2014). Η ικανότητα του μνημείου να αντιμετωπίζει τις φυσικές δράσεις φαίνεται ότι διαταράσσεται στις περισσότερες περιπτώσεις από την ανθρώπινη παρέμβαση (ΥΣΜΑ, 2014). Συμπληρωματικά, αξιοσημείωτες είναι και οι εκτεταμένες ζημιές που προκλήθηκαν από αναστηλωτικές επεμβάσεις του πρόσφατου παρελθόντος, οι οποίες αποδίδονται κυρίως στην τοποθέτηση κοινού σιδήρου ως συνδετικού στοιχείου των θραυσμένων αρχιτεκτονικών μελών ή ως ενίσχυση της αντοχής άλλων (ΥΣΜΑ, 2014). Έτσι, οι κυριότερες φθορές που σημειώνονται στους αρχαίους ναούς κατηγοριοποιούνται στις μηχανικές, όπως είναι αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω, στις χημικές, όπως η όξινη βροχή και άλλοι ατμοσφαιρικοί ρύποι που διαβρώνουν τα μάρμαρα και στις βιολογικές, οι οποίες προκαλούνται από μικροοργανισμούς και άλλους έμβιους οργανισμούς του οικοσυστήματος (ΥΣΜΑ, 2014).

Το έτος 267 μ.Χ. σημειώνεται η πρώτη καταστροφή του ναού του Παρθενώνα από έναν λαό σκανδιναβικής προέλευσης, τους Έρουλους, οι οποίοι κατέλαβαν την πόλη της Αθήνας και πυρπόλησαν τον Παρθενώνα, καταστρέφοντας την στέγη και ολόκληρη την εσωτερική κιονοστοιχία, καθώς επίσης δημιουργήθηκαν σοβαρές φθορές στους τοίχους του σηκού (Παπαθανασίου, 2011). Αργότερα, η Αθήνα εξελίσσεται σε μία μικρή και δευτερεύουσα πόλη, κατόπιν διατάγματος του βυζαντινού αυτοκράτορα Ιουστινιανού το 529 μ.Χ. προς παύση της λειτουργίας των φιλοσοφικών σχολών της αρχαιότητας, την επιβολή του χριστιανισμού και τη

μετατροπή του Παρθενώνα σε εκκλησία (Παπαθανασίου, 2011). Ύστερα, με την κατάληψη της πόλης από τους Φράγκους το 1205, το μνημείο γίνεται καθεδρικός ναός (Παπαθανασίου, 2011).



*Εικόνα 6 Ο Παρθενώνας ως εκκλησία. Σχέδιο του Μ. Κορρέ (Παπαθανασίου, 2011)*

Μετά την άλωση της Κωνσταντινούπολης, την χρονολογία 1456, ο Τούρκος Ομάρ Τουραχάν κυριεύει την Αθήνα και δίνει πλέον στον Παρθενώνα την μορφή μουσουλμανικού τζαμιού (Παπαθανασίου, 2011). Ωστόσο, το έτος 1684 οι Ενετοί κηρύσσουν τον πόλεμο κατά των Οθωμανών υπό την ηγεσία του Φραγκίσκο Μοροζίνι και 3 χρόνια αργότερα πολιορκούν τους Τούρκους που είχαν οχυρωθεί στην Ακρόπολη για να αντιμετωπίσουν την επίθεση των Βενετών (Χατζηασλάνη, 2000). Κατά την μάχη αυτή, μία ριπή εκρηκτικής ύλης καταφέρνει να διαπεράσει τη στέγη του ναού, αναφλέγοντας μεγάλη ποσότητα πυρίτιδας που είχαν αποθηκεύσει οι Τούρκοι στον Παρθενώνα με αποτέλεσμα την ανατίναξη αυτού (Χατζηασλάνη, 2000). Αξιοσημείωτες αποτελούν και οι φθορές που προκλήθηκαν στο ναό το 1801 κατά την προσπάθεια του λόρδου Έλγιν να αποσπάσει τα περισσότερα δυνατά γλυπτά από την Ακρόπολη (Παπαθανασίου, 2011). Τέλος, κατά τη διάρκεια της Ελληνικής επανάστασης το 1821 και μέχρι τη λήξη της, προκαλούνται επιπρόσθετες



ζημιές στα μνημεία, αφού έλαβαν χώρα διάφορες μάχες στην περιοχή της Ακρόπολης (Παπαθανασίου, 2011). Μετά το πέρας αυτών των καταστροφών, τίθεται πλέον το ζήτημα της αποκατάστασης και αναστήλωσης των μνημείων (ΥΣΜΑ, 2014).

## 2.8 Η αναστηλωτική επέμβαση του Νικόλαου Μπαλάνου

Οι αναστηλωτικές διεργασίες που εκτελούνται στα μνημεία της Ακρόπολης από το 1875 ακολουθούν μία μακρά παράδοση (ΥΣΜΑ, 2014). Η ίδρυση του νεοελληνικού κράτους το 1830 αποτέλεσε καθοριστικό γεγονός για την φροντίδα των μνημείων, διότι η ανάδειξη των αρχαιοελληνικών καταβολών υπήρξε θεμελιώδες στοιχείο για τη διαμόρφωση της εθνικής ταυτότητας του νεοσύστατου κράτους με αποτέλεσμα την άμεση προώθηση της αναστήλωσης των αρχαίων ναών (ΥΣΜΑ, 2014). Έτσι, η Ακρόπολη, το σύμβολο των υψηλότερων πνευματικών επιτευγμάτων της αρχαίας Ελλάδας, μετατρέπεται σε σημείο αναγνώρισης του νέου κράτους από την Ευρώπη και αποκτά εθνική σημασία (ΥΣΜΑ, 2014).

Κατά την περίοδο της βασιλείας του Όθωνα, ο εθνικός χαρακτήρας των έργων στην Ακρόπολη επιτείνεται, ενώ ταυτόχρονα αυτά συνδέονται με τις φιλοδοξίες του νεαρού ηγεμόνα για δόξα και φήμη (ΥΣΜΑ, 2014). Για τον σκοπό αυτό, διατυπώνεται το πρόγραμμα επεμβάσεων στην Ακρόπολη, που περιλαμβάνει την αναγνώρισή του βράχου ως καθαρά αρχαιολογικού χώρου, αποκατάσταση της αρχαίας στάθμης του εδάφους και αναστήλωση των μνημείων με την επανατοποθέτηση των πεσμένων μελών (ΥΣΜΑ, 2014). Οι εργασίες που έλαβαν χώρα εκτελέστηκαν με ερασιτεχνικό και εμπειρικό τρόπο, αντίστοιχο των οικονομικών και των τεχνικών μέσων καθώς και του επιστημονικού επιπέδου της εποχής εκείνης (ΥΣΜΑ, 2014).

Οι αναστηλωτικές επεμβάσεις μεγάλης κλίμακας πραγματοποιούνται στο διάστημα μεταξύ του 1898 έως το 1902, μία σειρά εργασιών που χαρακτηρίζονται ως το Πρώτο Αναστηλωτικό Πρόγραμμα του Παρθενώνος και περιλαμβάνει την αναστήλωση του οπισθονάου και της δυτικής του όψης (ΥΣΜΑ, 2014). Το πρόγραμμα αυτό αντικατοπτρίζει το νέο πνεύμα και τις καινούργιες απαιτήσεις της περιόδου και επιδιώκει την επέμβαση στα μνημεία με επιστημονικές και ποιοτικές μεθόδους (ΥΣΜΑ, 2014). Η ευθύνη εκτέλεσης του έργου ανατίθεται στον

νομομηχανικό Νικόλαο Μπαλάνο, σηματοδοτώντας την έναρξη του προγράμματος (Hadingham, 2008). Το έργο του Μπαλάνου χαρακτηρίζεται από την εισαγωγή βαρέων ενισχυτικών μεταλλικών φορέων στα αρχιτεκτονικά μέλη των μνημείων, η οποία ακολουθείται από απολάξευση και απομάκρυνση υψηλού ποσοστού μάζας των αρχαίων μελών και από τη χρήση των διάσπαρτων στο έδαφος αρχαίων τμημάτων και θραυσμάτων ως κοινού οικοδομικού υλικού για τη συμπλήρωση και την ανόρθωση του μνημείου (ΥΣΜΑ, 2014).

Την περίοδο ανάμεσα στον Πρώτο και τον Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο, ένα αντιφατικό διάστημα που περιγράφεται από νικηφόρες μάχες και επέκταση του ελληνικού κράτους με ταυτόχρονη πολιτική αστάθεια και μεγάλες οικονομικές δυσχέρειες, ο Μπαλάνος πραγματοποιεί αναστηλώσεις μεγάλης κλίμακας στην Ακρόπολη και θέτει σε εφαρμογή το Δεύτερο Αναστηλωτικό Πρόγραμμα του Παρθενώνος, στο οποίο συμπεριλαμβάνεται η αναστήλωση του πρόναου, του ανατολικού αετώματος, της δυτικής θύρας και της βόρειας και νότιας κιονοστοιχίας (ΥΣΜΑ, 2014). Η προκείμενη περίοδος περιγράφεται από ανεξέλεγκτη δράση και κυριαρχία του Μπαλάνου στο ελληνικό αναστηλωτικό πεδίο, κατά την οποία έχει εγκαταλειφθεί κάθε ποιοτική επιδίωξη επέμβασης, γεγονός που οφείλεται στους δυσμενέστατους εξωτερικούς όρους διεξαγωγής των εργασιών (ΥΣΜΑ, 2014). Σημειώνεται η χρήση κοινού ανθρακούχου χάλυβα με ελάχιστη επικάλυψη από μόλυβδο και η επιλογή τσιμέντου και άλλων υλικών για την συμπλήρωση των αρχαίων μελών, που αποδεικνύουν την προχειρότητα των συγκεκριμένων αναστηλωτικών έργων (ΥΣΜΑ, 2014).

Ακολουθεί η μεταπολεμική περίοδος στην οποία οι επεμβάσεις στην Ακρόπολη είναι περιορισμένες, με σημαντικότερη την Αναστήλωση της νοτιοδυτικής πτέρυγας των Προπυλαίων από τον Αναστάσιο Ορλάνδο, η οποία διήρκησε από το 1947 έως το 1957 (ΥΣΜΑ, 2014). Ωστόσο, ήδη από την δεκαετία του '40 γίνονται οι αναφορές των πρώτων οξειδώσεων των σιδερένιων οπλισμών που είχαν τοποθετηθεί στα μνημεία (ΥΣΜΑ, 2014). Συμπληρωματικά, την διάβρωση και διόγκωση των χαλύβων και τον επακόλουθο κατακερματισμό των αρχαίων μελών ακολούθησε και διάβρωση των επιφανειών τους, εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και της όξινης βροχής (ΥΣΜΑ, 2014). Η συγκεκριμένη περίοδος χαρακτηρίζεται τελικά από την επισήμανση των βλαβερών αποτελεσμάτων που επέφεραν στα μνημεία οι τεχνικές και οι πρακτικές του Μπαλάνου (ΥΣΜΑ, 2014).

### 3 Πειραματικό Μέρος

---

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπό της παρούσας εργασίας αποτελεί η συλλογή πληροφοριών σχετικά με τη σύσταση των υλικών και τον τρόπο κατασκευής τους, καθώς επίσης και ο προσδιορισμός της συμπεριφοράς τους στην διάβρωση. Τα δείγματα που εξετάστηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι αρχαίοι μεταλλικοί σύνδεσμοι διπλού «Ταυ» για την σύνδεση των ορθοστατών του τυμπάνου με τον αντιθηματικό τοίχο, καθώς επίσης και μεταλλικοί σύνδεσμοι διπλού «Ταυ» που χρησιμοποιήθηκαν στον Παρθενώνα κατά την αναστηλωτική επέμβαση Μπαλάνου σε συμπληρώματα κιονοκράνων. Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας, οι συγκεκριμένοι σιδερένιοι σύνδεσμοι υπέστησαν οξειδωση και προκάλεσαν ρωγματώσεις και αποκοπές υλικού στα αρχιτεκτονικά μέλη μέχρι την αφαίρεσή τους.

Ύστερα από κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία που περιλαμβάνει λείανση, στίλβωση και χημική προσβολή, δημιουργήθηκαν από τα διαθέσιμα δείγματα τα δοκίμια που προορίζονται προς μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, τα δοκίμια εξετάστηκαν με τις μεθόδους Οπτικής Μικροσκοπίας (Light Optical Microscopy - LOM) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS), Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD), Μέτρησης Σκληρότητας και Μικροσκληρότητας Vickers και Δοκιμής Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης. Ακολουθεί παρακάτω αναλυτική περιγραφή και παράθεση φωτογραφιών των δειγμάτων, όπως επίσης και των μεθόδων και των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

#### 3.1 Πληροφορίες για τα δείγματα

##### **Συνδετήριο Σ-1020α**

Πρόκειται για σκέλος μεταλλικού στρεπτοσυνδέσμου διπλού «Ταυ» σύνδεσης των ορθοστατών του τυμπάνου με τον αντιθηματικό τοίχο, διατομής 10 mm x 50 mm και μήκους 23cm (Αρχιτεκτονικό Μέλος: Δ.ΤΑ3.6), το οποίο είναι πιθανώς το ομόλογο (απέναντι) τμήμα του συνδετήριου 1020δ.



Εικόνα 7 Σ-1020α: Τμήμα μεταλλικού στρεπτοσυνδέσμου (Αρχιτεκτονικό Μέλος: Δ.ΤΑ3.6) και δεξιά το δείγμα που αποκόπηκε.



Εικόνα 8 Σ-1020α

## Συνδετήριο Σ-1020δ

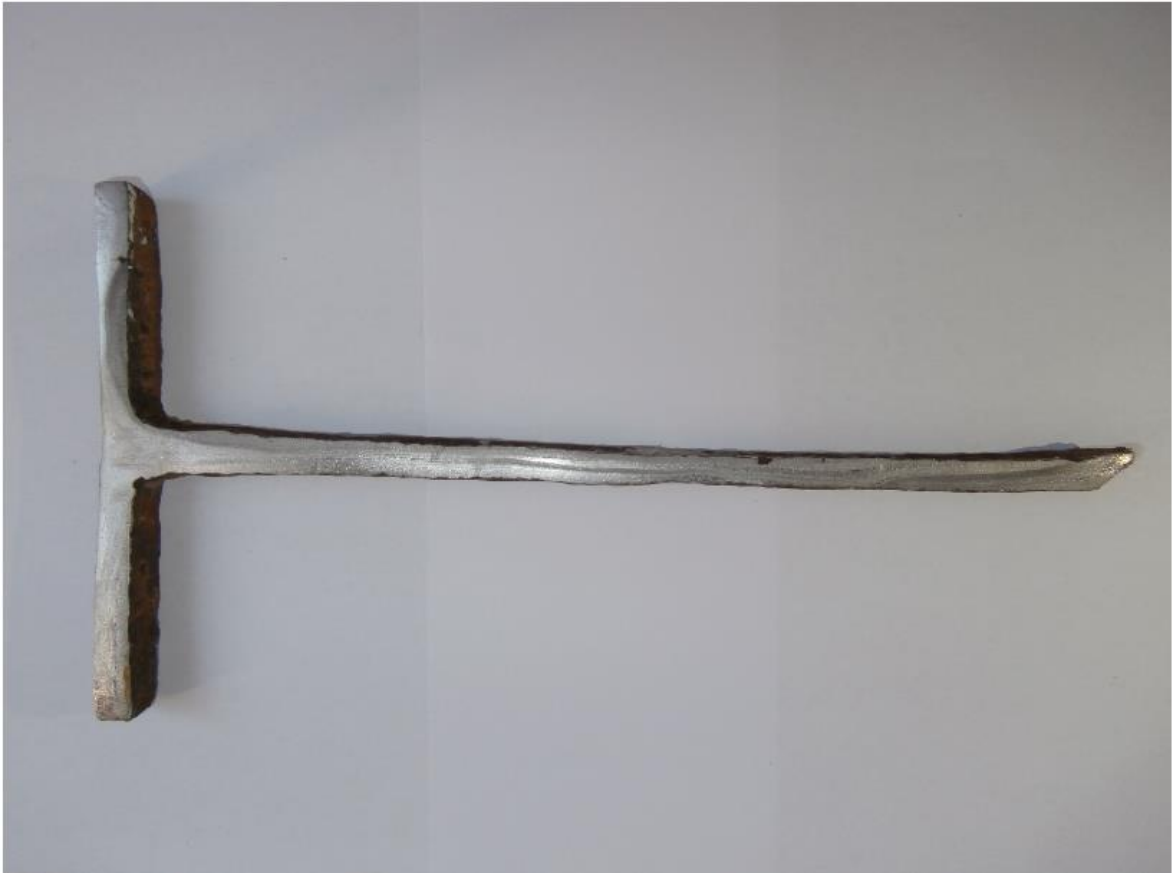
Πρόκειται για σκέλος μεταλλικού στρεπτοσυνδέσμου διπλού «Ταυ», διατομής 10 mm x 50 mm και μήκους 21cm (Αρχιτεκτονικό Μέλος: ΔΤΥ5), το οποίο αποτελεί τμήμα του συνδετηρίου σύνδεσης των ορθοστατών του τυμπάνου με τον αντιθηματικό τοίχο.



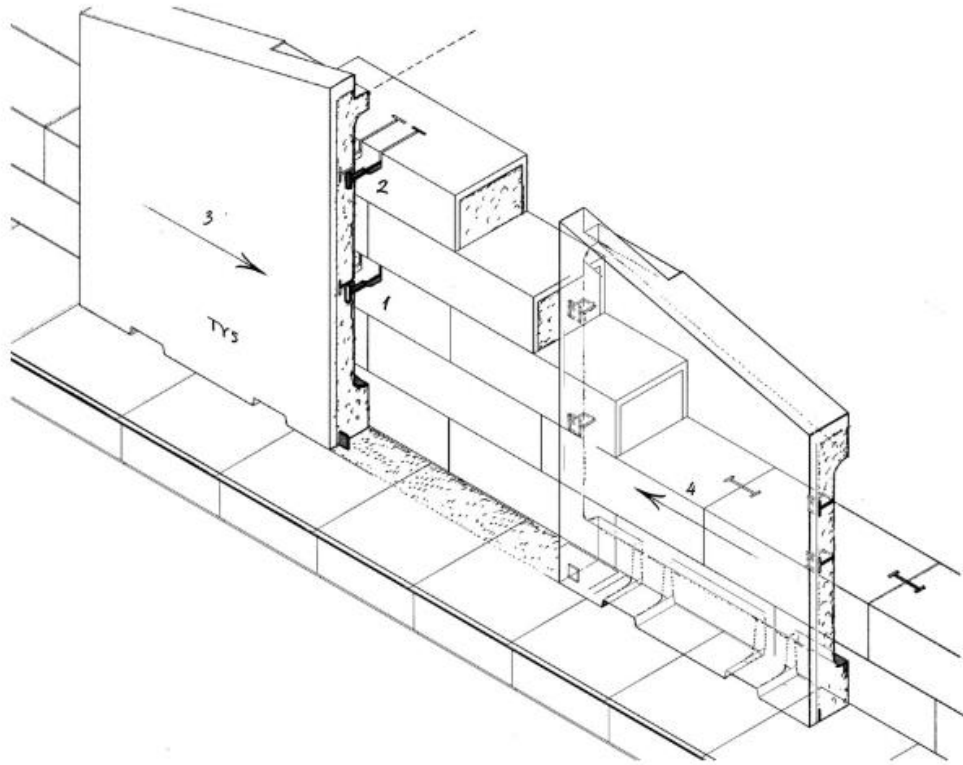
Εικόνα 9 Σ-1020δ: Τμήμα μεταλλικού στρεπτοσυνδέσμου (Αρχιτεκτονικό Μέλος: ΔΤΥ5) και δεξιά το δείγμα που αποκόπηκε.

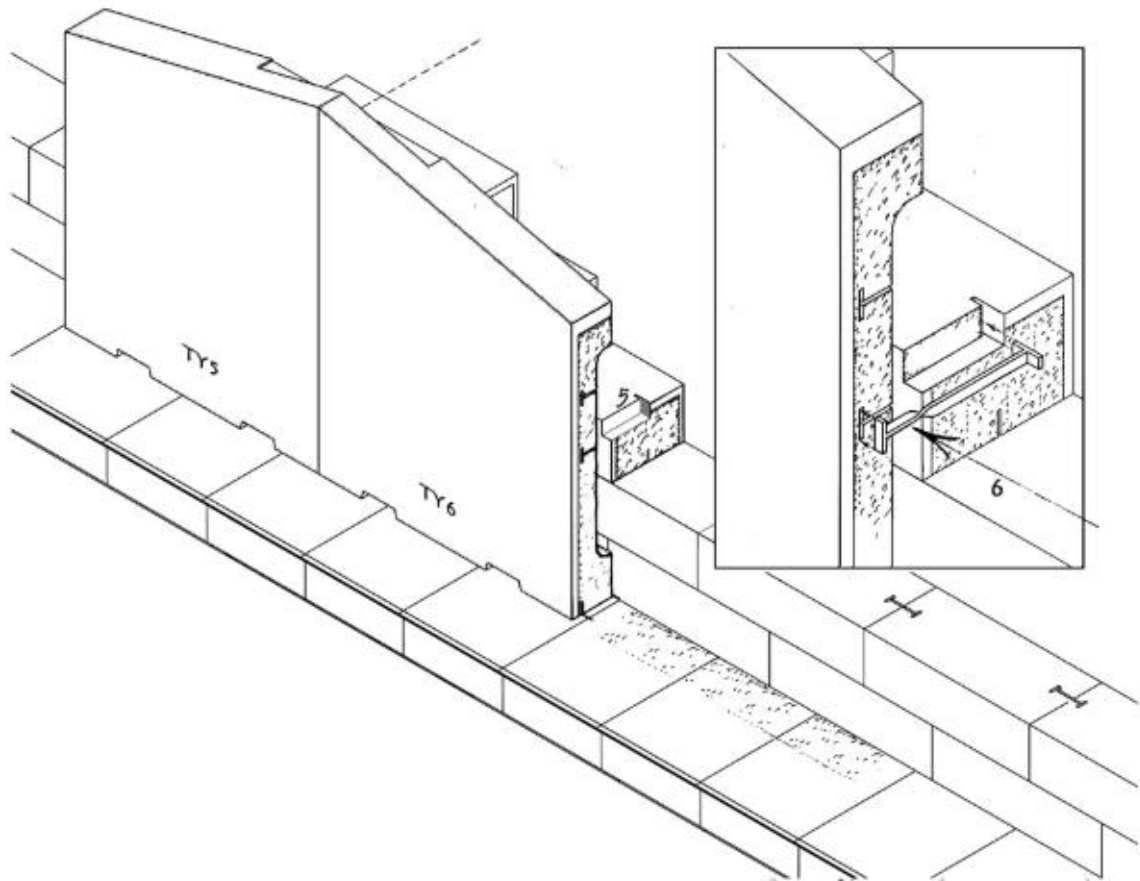


Εικόνα 10 Σ-1020δ



Εικόνα 11 Σ-1020δ σε μεγέθυνση





Εικόνα 12 Σειρά τοποθέτησης ορθοστατών, λιθοπλίνθων και στρεπτοσυνδέσμων στο τύμπανο του Παρθενώνα  
(Μανιδάκη, 2016)

Παρακάτω παρατίθενται πληροφορίες αναφορικά με τα δείγματα που διατίθενται από τους μεταγενέστερους συνδέσμους διπλού “Ταυ” από συμπλήρωμα κιονόκρανων, οι οποίοι προέρχονται από την αναστηλωτική επέμβαση του Νικολάου Μπαλάνου (1923-1930).

### **Δείγμα Νο 3**

Πρόκειται για το ήμισυ μεταλλικού συνδέσμου διπλού «Ταυ», από συμπλήρωμα κιονόκρανου κατά την αναστηλωτική επέμβαση Μπαλάνου. Ο σύνδεσμος είχε τοποθετηθεί σε συμπλήρωμα του άβακα του κιονόκρανου με Αριθμό Αποξήλωσης 14149 και είχε αποκοπεί κατά την αποξήλωση του συγκεκριμένου συμπληρωματικού στοιχείου. Βρίσκονταν ενσωματωμένος πάνω σε αυτό, καθώς δεν επαναχρησιμοποιήθηκε στην νέα αναστήλωση. Ο σύνδεσμος ήταν εγκιβωτισμένος σε μόλυβδο και μετά την απομάκρυνσή του, παραδόθηκε ως έχει

(ήμισυ του συνδέσμου) ώστε να ληφθεί κατάλληλο δείγμα στο Εργαστήριο. Το δείγμα που αποκόπηκε με την χρήση δισκοτόμου ήταν 3 cm.



Εικόνα 13 Δείγμα Νο 3







Εικόνα 14 Δείγμα Νο 3. Ήμισυ συνδέσμου «Ταυ» από συμπλήρωμα του άβακα του κιονοκράνου. Αριθμός Αποξήλωσης: 14149.

### **Δείγμα Νο 5**

Επίσης πρόκειται για το ήμισυ μεταλλικού συνδέσμου διπλού «Ταυ», ο οποίος είχε τοποθετηθεί σε συμπλήρωμα του εχίνου του κιονοκράνου με Αριθμό Αποξήλωσης 14185. Βρίσκονταν εγκιβωτισμένος σε μόλυβδο και μετά την απομάκρυνσή του, παραδόθηκε ως έχει (ήμισυ του συνδέσμου) ώστε να ληφθεί κατάλληλο δείγμα στο Εργαστήριο. Το δείγμα που αποκόπηκε με την χρήση δισκοτόμου ήταν 3 cm.



Εικόνα 15 Δείγμα Νο 5



*Εικόνα 16 Δείγμα Νο 5. Ήμισυ συνδέσμου «Ταυ» από συμπλήρωμα εχίνου του κιονοκράνου. Αριθμός Αποξήλωσης: 14185*

### 3.2 Μεταλλογραφική προετοιμασία

Για την επεξεργασία ενός μεταλλικού υλικού χρειάζεται να ακολουθηθεί μία διαδικασία κατά την οποία καθίσταται ευκολότερη η μελέτη της επιφάνειας του (Παπαδημητρίου, 1999). Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την κοπή κατάλληλων δοκιμίων από το αρχικό μέρος του μετάλλου, τον εγκιβωτισμό, την λείανση και την στίλβωση αυτών, την έκθεση τους σε κάποιο αντιδραστήριο και τελικά την εξέτασή τους (Παπαδημητρίου, 1999). Πολύ συχνά, χρειάζεται να εξετασθούν κομμάτια μεγάλου μεγέθους ή διαφορετικά σημεία του ίδιου όγκου για πιθανές διαφοροποιήσεις στην δομή του (Παπαδημητρίου, 1999). Τα γεγονότα αυτά τονίζουν την ανάγκη ανθρώπινης επέμβασης στα διάφορα υλικά πριν μελετηθούν με πρώτο στάδιο την κοπή τους (Παπαδημητρίου, 1999).

Αρχικά έγινε κοπή των δοκιμίων από τα αρχικά δείγματα με τη χρήση δισκοτόμου.

Έπειτα, ακολούθησε το στάδιο του εγκιβωτισμού των δοκιμίων, το οποίο αποσκοπεί στην καλύτερη σταθερότητα και αντοχή των δειγμάτων για τα βήματα που θα ακολουθήσουν. Στην πορεία αναμιγνύεται ο σκληρυντής με ρητίνη (Akasel). Σημειώνεται ότι στα 10 ml ρητίνης χρειάζονται 1,4 ml σκληρυντή. Για την ολοκλήρωση της διαδικασίας, τα καλούπια με τα δοκίμια παρέμειναν για οκτώ ώρες κάτω από τον απαγωγό και αφού έχει ολοκληρωθεί ο εγκιβωτισμός τους, γίνεται η εξαγωγή τους για να προχωρήσουν στο επόμενο στάδιο που είναι η λείανση αυτών.

Η λείανση πραγματοποιείται με στόχο την απομάκρυνση παραμορφωμένου ή φθαρμένου επιφανειακού στρώματος, που είναι συχνό αποτέλεσμα των προηγούμενων διεργασιών. Για την λείανση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά χαρτιά λείανσης των 800, 1200, 2000 και 3000 grit ρυθμίζοντας την μηχανή λείανσης στις 140 στροφές ανά λεπτό. Κάθε φορά που γινόταν αλλαγή του χαρτιού, γινόταν και στροφή 90 μοιρών προς της γραμμές της προηγούμενης λείανσης του εγκιβωτισμένου δοκιμίου, προκειμένου να γίνεται φανερή η ολοκλήρωση του κάθε σταδίου λείανσης. Με το πέρας του κάθε σταδίου λείανσης, πραγματοποιείται καθαρισμός του δοκιμίου. Πιο συγκεκριμένα, το κάθε δοκίμιο πλύθηκε με νερό με ταυτόχρονο σκούπισμα με βαμβάκι, ύστερα με αιθανόλη και τέλος έγινε στέγνωμα με θερμό αέρα.

Επόμενο στάδιο αποτελεί η στίλβωση των δοκιμίων. Χρησιμοποιώντας στιλβωτικό πανί στο μηχάνημα περιστροφής, διαλύεται η πάστα  $Al_2O_3$  του 1 μm με απιονισμένο νερό και η μηχανή ρυθμίζεται στις 100 στροφές το λεπτό. Ακολουθεί στίλβωση και με colloidal silica του 1 nm. Αφού ολοκληρωθεί και το τελευταίο στάδιο της στίλβωσης, επαναλαμβάνεται η διαδικασία καθαρισμού όπως ακολουθήθηκε και μετά την λείανση.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή των δοκιμίων σε αντιδραστήριο Nitral 2%. Με τη διεργασία αυτή, ενισχύεται η αντίθεση του ειδώλου κατά την οπτική παρατήρηση της επιφάνειας του μετάλλου, γεγονός που οφείλεται στη διαφορική προσβολή των κόκκων και των ορίων αυτών από το διαβρωτικό διάλυμα, καθώς τα όρια αποτελούν ενεργειακά αναβαθμισμένες περιοχές συγκριτικά με την εσωτερική επιφάνεια των κόκκων, επιφέροντας διαφορές στην τιμή του συντελεστή ανάκλασης του φωτός. Με τον τρόπο αυτό, τα δοκίμια μπορούν τελικά να εξεταστούν στο οπτικό μικροσκόπιο και αργότερα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Πιο αναλυτικά, το δοκίμιο No 3 διατηρήθηκε στο αντιδραστήριο για 20 δευτερόλεπτα, το

δοκίμιο Νο 5 διατηρήθηκε για 25 δευτερόλεπτα, όπως και το 1020α, ενώ το δοκίμιο 1020δ εμβαπτίστηκε συνολικά 37 δευτερόλεπτα, καθώς χρειάστηκε περισσότερος χρόνος για ικανοποιητικό αποτέλεσμα.

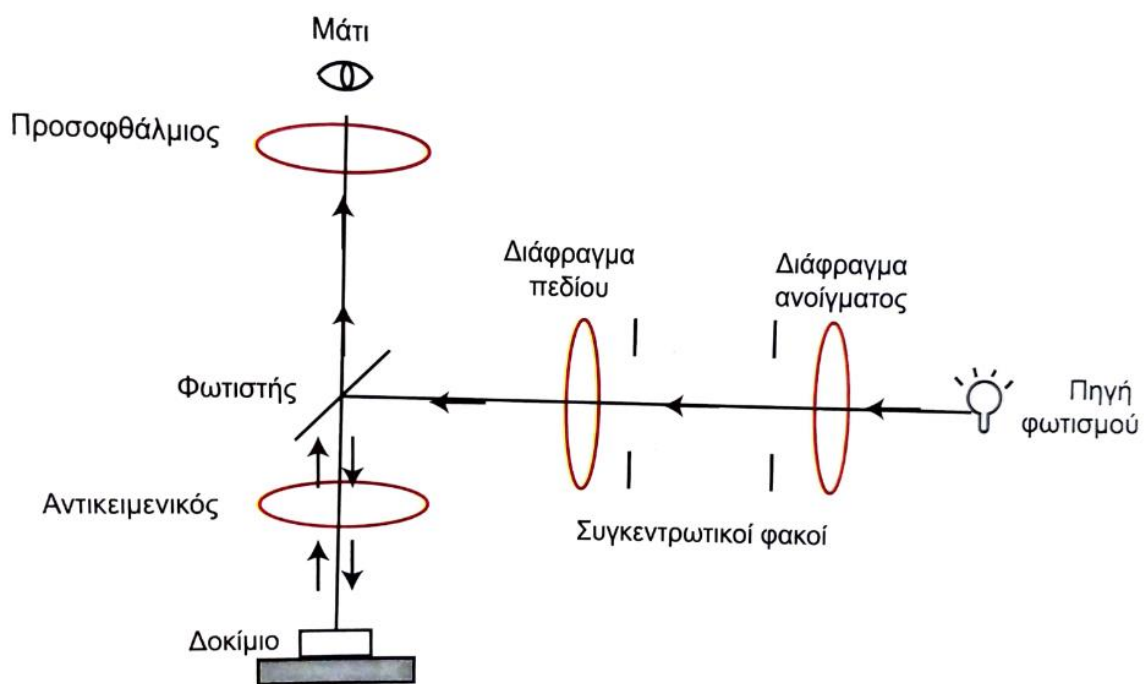
### 3.3 Οπτική Μικροσκοπία (LOM)

Η επιλογή των οπτικών μικροσκοπίων για τη μελέτη της δομής των μετάλλων τοποθετείται ιστορικά το 1863 από τον Sorby και από τότε εξελίσσεται σε μία πληθώρα μεθόδων και τεχνικών (Τριανταφυλλίδης, 2021). Για την εφαρμογή του συγκεκριμένου ελέγχου, γίνεται χρήση του οπτικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός σε συνδυασμό με μία μονάδα απεικόνισης των παρατηρήσεων, το οποίο σύστημα καλείται μεταλλογράφος (Τριανταφυλλίδης, 2021). Στη σύγχρονη εποχή, η απεικόνιση γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή και εξειδικευμένων προγραμμάτων (Τριανταφυλλίδης, 2021).

Μέσω της οπτικής μικροσκοπίας επιχειρείται η ανάδειξη των ορίων των κόκκων, γεγονός που αποτελεί τη βάση για τη στατιστική επεξεργασία και τον καθορισμό του ποσοστού των φάσεων (Τριανταφυλλίδης, 2021). Επιπρόσθετα, η μορφή των κόκκων και ο εντοπισμός της ύπαρξης δευτερογενών φάσεων στα όρια πρωτογενών κόκκων αποτελούν διαδικασίες θεμελιώδους σημασίας για τη μεταλλογνωσία (Τριανταφυλλίδης, 2021). Συνεπώς, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η οπτική μικροσκοπία αποσκοπεί στην ποιοτική ανάλυση της παρουσίας ορισμένων φάσεων και την ποσοτική καταμέτρηση του ποσοστού των φάσεων αυτών σε δεδομένες επίπεδες τομές ενός μεταλλικού υλικού (Τριανταφυλλίδης, 2021).

Ένα οπτικό μικροσκόπιο απαρτίζεται από διάφορα τμήματα, προκειμένου να εξασφαλιστούν οι απαραίτητες συνθήκες για την παρατήρηση του εξεταζόμενου δοκιμίου (Τριανταφυλλίδης, 2021). Πρωτίστως, το σπουδαιότερο κομμάτι του μικροσκοπίου αποτελεί ο αντικειμενικός φακός, διότι καθορίζει την ποιότητα του μεγεθυνόμενου ειδώλου, αλλά και ρυθμίζει πέντε σημαντικές ιδιότητες του οπτικού συστήματος, που είναι η μεγέθυνση, η διακριτική ικανότητα, το αριθμητικό άνοιγμα του φακού, το βάθος εστίασης και την απόσταση εργασίας (Τριανταφυλλίδης, 2021). Συμπληρωματικά, το οπτικό μικροσκόπιο διαθέτει φορέα αντικειμενικών φακών, που αποτελεί ένα περιστρεφόμενο σύστημα που ενσωματώνει περισσότερους από τρεις αντικειμενικούς φακούς με διαφορετικές μεγεθύνσεις, ενώ παράλληλα

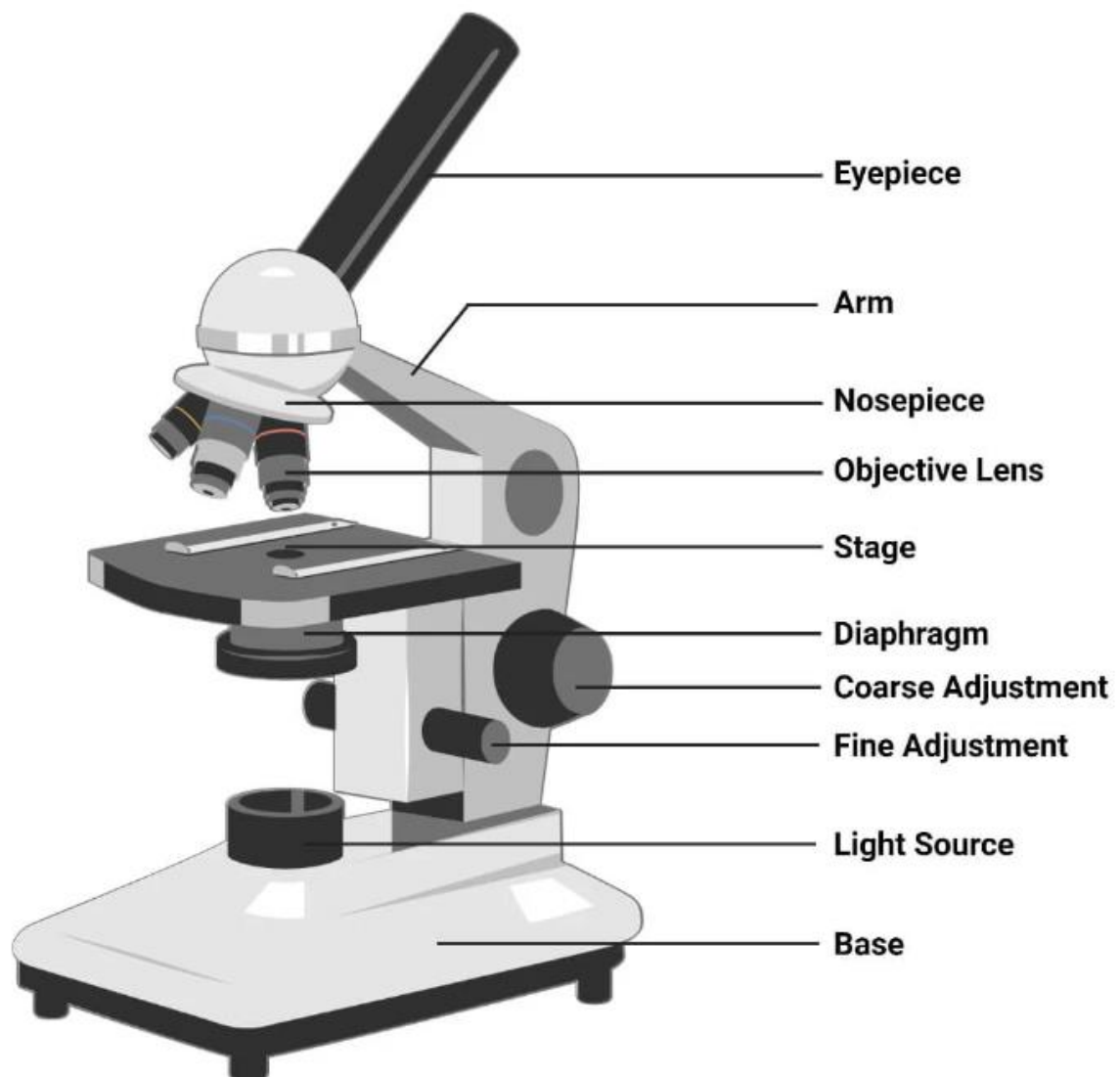
υπάρχουν θέσεις για την επιλογή της επιθυμητής εστίασης (Τριανταφυλλίδης, 2021). Επιπλέον, στο όργανο αυτό υπάρχουν και οι προσοφθάλμιοι φακοί, που μεγεθύνουν ξανά το παραγόμενο είδωλο, με τυπικές μεγεθύνσεις των 5,10 και 20 φορές (Τριανταφυλλίδης, 2021). Απαραίτητο τμήμα για τη λειτουργία του αποτελεί το σύστημα φωτισμού του μικροσκοπίου, το οποίο παρέχει το απαιτούμενο φως για την παρατήρηση (Τριανταφυλλίδης, 2021). Συγκεκριμένα, η πηγή φωτός χρειάζεται να παρέχει σταθερό, διαυγές και ευθυγραμμισμένο φως το οποίο αργότερα συγκεντρώνεται και ευθυγραμμίζεται προς το διάφραγμα ανοίγματος μέσω του φακού συγκέντρωσης που βρίσκεται δίπλα στην πηγή (Τριανταφυλλίδης, 2021). Το σύστημα αυτό είναι χειριζόμενο από τον εξεταστή, ρυθμίζοντας με αυτόν τον τρόπο την αντίθεση και την ποσότητα φωτισμού προς το δοκίμιο (Τριανταφυλλίδης, 2021). Τέλος, ο φωτιστής στρέφει τη δέσμη φωτός κατά 90 μοίρες, κατευθύνοντάς τη προς τον αντικειμενικό φακό πίσω του (Τριανταφυλλίδης, 2021).



Εικόνα 17 Αρχή φωτισμού του οπτικού μικροσκοπίου (Τριανταφυλλίδης, 2021)

Συνδέοντας, λοιπόν, το οπτικό μικροσκόπιο με τον υπολογιστή, τα δοκίμια τοποθετούνται στην περιστρεφόμενη τράπεζα του μικροσκοπίου και με κατάλληλη ρύθμιση της φωτεινότητας και της εστίασης, γίνεται λήψη φωτογραφιών από τα τμήματα των επιφανειών των δοκιμίων που παρουσιάζουν το μέγιστο ενδιαφέρον και ενδείκνυνται για περισσότερη ανάλυση. Το οπτικό μικροσκόπιο που

χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο μεταλλογνωσίας, όπου έλαβαν χώρα τα πειράματα, είναι τύπου Carl Zeiss 426126 SL100.

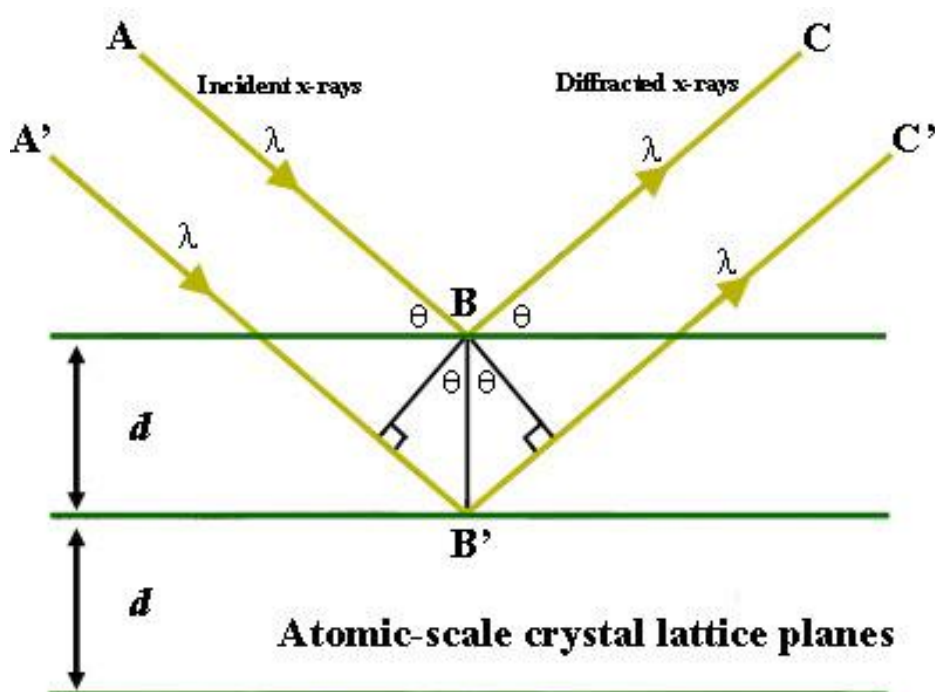


Εικόνα 18 Τυπική μορφή οπτικού μικροσκοπίου (Μοκοβί, 2024)

### 3.4 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

Μία μέθοδος μεγάλης ακρίβειας προς ποσοτική και ποιοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής χημικής ένωσης σε ανόργανα υλικά είναι η περιθλασιμετρία (Cullity, 1978). Περίθλαση καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο μία ακτίνα εκτρέπεται από την ευθεία πορεία της, ενώ ένα σώμα απορροφά μέρος της ακτινοβολίας της (Cullity, 1978). Ειδικότερα, η ανάλυση μη άμορφων υλικών επιτυγχάνεται με την περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ μήκους κύματος  $\lambda$ , οι οποίες προσπίπτουν

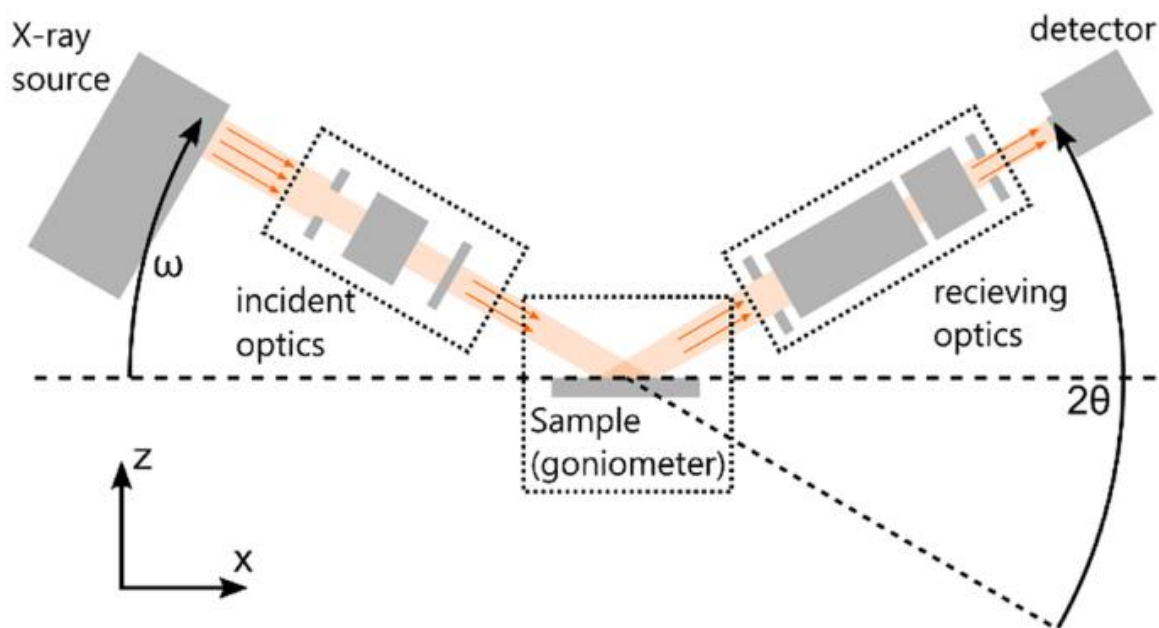
πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των ενώσεων προς εξέταση (Cullity, 1978). Με αυτόν τον τρόπο γίνεται ταυτοποίηση των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  του πλέγματος, που είναι χαρακτηριστικά για κάθε ένωση, γεγονός που καθιστά εφικτή την ποιοτική ανάλυση (Cullity, 1978).



Εικόνα 19 Περιθλαση ακτινών X (Chateigner, 2013)

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί η διαδικασία παραγωγής των ακτινών X, που διεκπεραιώθηκε από τον Γερμανό φυσικό Βίλχελμ Ρέντγκεν (Cullity, 1978). Σε μία λάμπα πυρακτώσεως, στην οποία είχε τοποθετήσει μία μεταλλική πλάκα απέναντι από το έλασμα βολφραμίου, εφάρμοσε διαφορά δυναμικού, που οδήγησε στην κρούση των ελευθέρων ηλεκτρονίων με την μεταλλική πλάκα και τελικά στην παραγωγή των ακτινών X οι οποίες αποδρούσαν από μια οπή της λάμπας (Cullity, 1978). Με παρόμοιο τρόπο λειτουργούν και τα αντίστοιχα σημερινά όργανα περιθλασιμετρίας (Cullity, 1978). Για την μελέτη ενός υλικού με αυτή τη μέθοδο είναι απαραίτητη η σωστή προετοιμασία του δείγματος, συγκεκριμένα είναι σημαντικό η επιφάνεια του να είναι επίπεδη (Cullity, 1978). Το δείγμα τοποθετείται στο όργανο XRD, όπου θα ξεκινήσει και η διαδικασία περιθλασιμετρίας (Cullity, 1978). Ειδικότερα, τοποθετείται σε περιστρεφόμενη βάση και δέχεται από την λυχνία την ακτινοβολία των ακτινών X υπό διάφορες γωνίες  $\theta$ , οι οποίες υπολογίζονται από γωνιόμετρο που βρίσκεται πίσω από την περιστρεφόμενη βάση. Το γωνιόμετρο αποτελεί επιπλέον τον φορέα πάνω στον οποίο θα κινηθεί η λυχνία. Αντίστοιχα,

ένας ανιχνευτής ακολουθεί το δείγμα σε γωνίες  $2\theta$  (Cullity, 1978). Με τις μετρήσεις αυτές και κάνοντας χρήση του τύπου του Bragg, το όργανο εμφανίζει τα διάφορα  $d$  και έτσι ολοκληρώνεται η πειραματική διαδικασία (Cullity, 1978). Συγκεκριμένα, ο νόμος του Bragg αποτυπώνεται ως  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , όπου  $n$  ο ακέραιος αριθμός που αναπαριστά την τάξη της περίθλασης,  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας,  $d$  η διαπλεγματική απόσταση και  $\theta$  η γωνία ανάκλασης της δέσμης (Τριανταφυλλίδης, 2021).



Εικόνα 20 Διάταξη οργάνου περιθλασιμετρίας (Harrington & Santiso, 2021)

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι το Bruker D8 Focus D5000 από την εταιρεία SIEMENS. Κατά τη λήψη των μετρήσεων, ο χειριστής επιλέγει το εύρος των γωνιών για τις οποίες επιθυμεί να πραγματοποιηθούν μετρήσεις, αλλά και το ρυθμό περιστροφής της διάταξης του δείγματος και του ανιχνευτή (Moore και άλλοι, 1997). Συγκεκριμένα, σε αυτή την περίπτωση επιλέχθηκε εύρος γωνιών από 40 έως 100 μοίρες με βήμα 0,02 μοιρών. Τελικά, οι ανακλώμενες ακτίνες ανιχνεύονται και στη συνέχεια αποθηκεύονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος κατασκευάζει το περιθλασίγραμμα, δηλαδή το διάγραμμα της έντασης της ανακλώμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία  $2\theta$  (Moore και άλλοι, 1997).

### 3.5 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

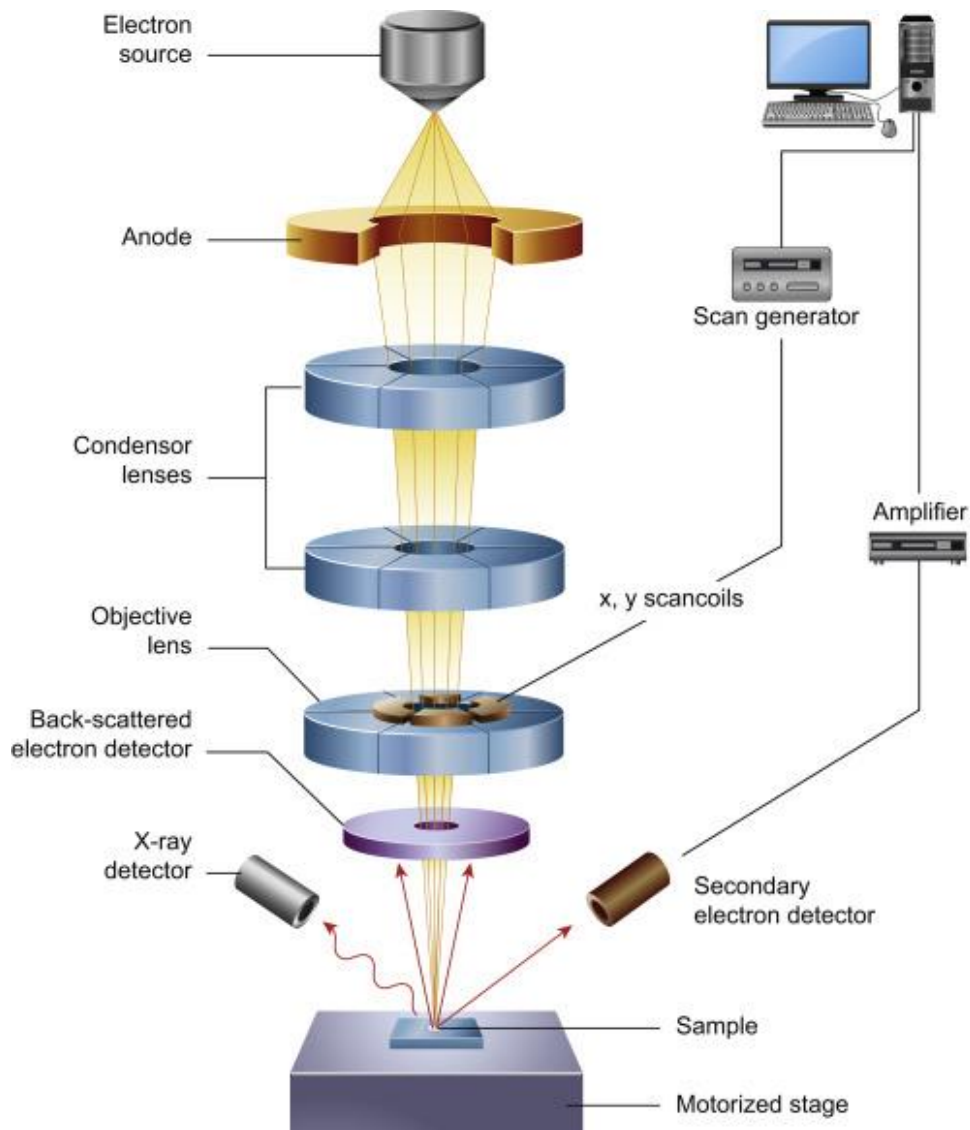


Όταν η δομή ενός κράματος είναι εξ' αρχής ευάλωτη ή προκλήθηκαν στην πορεία μεταβολές σε αυτή λόγω κάποιου φυσικοχημικού αιτίου, η πιθανότητα αστοχίας μιας κατασκευής είναι μεγάλη και συνεπώς αποτελεί ένα ζήτημα άξιο προσοχής (Stein & Μακρής, 1993). Ένας από τους πιο αποδοτικούς τρόπους εξέτασης της δομής ενός δοκιμίου αποτελεί η ηλεκτρονική μικροσκοπία (Stein & Μακρής, 1993).

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης υπερτερεί του οπτικού μικροσκοπίου, καθώς χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, γεγονός που καθιστά την ανάλυσή του πολύ πιο λεπτομερή μιάς και που τα ηλεκτρόνια μπορούν να εστιάσουν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (Skoog και άλλοι, 1998). Η εικόνα που λαμβάνεται τελικά προκύπτει από την ένταση των δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, η οποία επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του δείγματος που μελετάμε (Skoog και άλλοι, 1998). Αξίζει, συνεπώς, να γίνει μια συνοπτική αναφορά στα βασικότερα μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, προκειμένου να γίνει πλήρως κατανοητή η λειτουργία του (Skoog και άλλοι, 1998). Στο ανώτερο σημείο του οργάνου υπάρχει το νήμα βολφραμίου, από το οποίο περνάει ηλεκτρικό ρεύμα, θερμαίνεται και παράγει ηλεκτρόνια (Skoog και άλλοι, 1998). Με σκοπό την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια που εξετάζεται, εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού από μία θετικά φορτισμένη άνοδο (Skoog και άλλοι, 1998). Για την εστίαση της δέσμης αυτών στο σημείο που έχει τοποθετηθεί το δείγμα που προορίζεται για επεξεργασία, χρησιμοποιούνται μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικοί φακοί και πηνία σάρωσης, σε αντίθεση με ένα οπτικό μικροσκόπιο στο οποίο χρησιμοποιούνται γυάλινοι φακοί (Skoog και άλλοι, 1998). Τελικά, η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος και καταφέρνει να την σαρώσει χάρη στα πηνία σάρωσης, που την μετατοπίζουν όσο χρειάζεται (Skoog και άλλοι, 1998).

Όταν η προσπίπτουσα δέσμη φθάσει στην επιφάνεια του δείγματος, τότε διακρίνονται δύο τύποι ηλεκτρονίων, που απομακρύνονται από το δοκίμιο και συλλέγονται από τους ανιχνευτές του οργάνου, δίνοντας έτσι την τελική εικόνα (Skoog και άλλοι, 1998). Ο πρώτος τύπος ηλεκτρονίων είναι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία ανήκαν στα άτομα της επιφάνειας του δείγματος και απομακρύνθηκαν λόγω της ενέργειας που απορρόφησαν τα άτομα από την προσπίπτουσα δέσμη (Skoog και άλλοι, 1998). Ένας θετικά φορτισμένος ανιχνευτής συλλέγει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και μεταδίδει την πληροφορία στην οθόνη του

υπολογιστή (Skoog και άλλοι, 1998). Ο δεύτερος τύπος ηλεκτρονίων είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, αυτά δηλαδή που αντανακλώνται από τα άτομα της επιφάνειας αλλά και από το εσωτερικό του δοκιμίου και υπάρχει επιπρόσθετος ανιχνευτής για αυτά (Skoog και άλλοι, 1998). Αξίζει να σημειωθεί η πιθανότητα διείσδυσης ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του δείγματος, τα οποία προφανώς δεν εντοπίζονται, όμως εκπέμπουν ακτίνες Χ που μπορούν να ερμηνευτούν (Skoog και άλλοι, 1998).



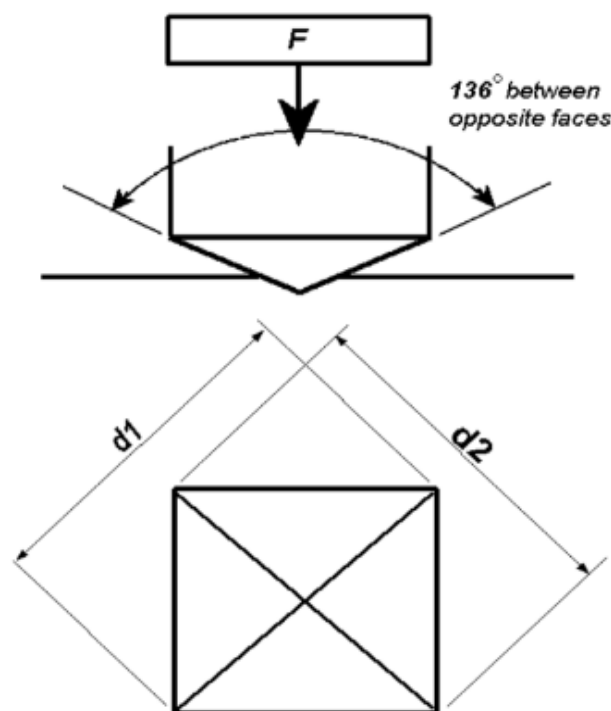
Εικόνα 21 Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Inkson, 2016)

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEOL JSM-6380 LV επιταχυνόμενης τάσης 20kV, με ανιχνευτή X-ray INCA x-sight της εταιρείας OXFORD.

### 3.6 Σκληρομέτρηση κατά Vickers

Η σκληρότητα ενός υλικού σχετίζεται με την συνοχή αυτού και με την αντίσταση που προβάλλει στη διείσδυση (Παπαδημητρίου, 1989). Μετριέται με τη διείσδυση ενός σκληρού εργαλείου αποτύπωσης (indenter) με μικρές διαστάσεις στην μάζα του αντικειμένου που μελετάται, καθιστώντας αυτή τη μέθοδο πολύ χρήσιμη και γενικά μη καταστρεπτική (Παπαδημητρίου, 1989).

Η σκληρότητα κατά Vickers προκύπτει από το πηλίκο της διαίρεσης του φορτίου που επιβάλλει το όργανο της σκληρομέτρησης, το σκληρόμετρο, με την επιφάνεια της κοιλότητας του αποτυπώματος που αφήνει η πυραμίδα από διαμάντι τετραγωνικής βάσης και γωνία κορυφής ίση με 136 μοίρες που βρίσκεται στο όργανο και εισχωρεί στην λειασμένη επιφάνεια του δοκιμίου (Παπαδημητρίου, 1989). Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή σκληρότητας Vickers παραμένει σταθερή εντός ενός μεγάλου εύρους μεταβολής του φορτίου που ασκεί το όργανο, καθιστώντας αυτή τη μέθοδο ως την πιο αντικειμενική και επιστημονική ανάμεσα στις άλλες πρακτικές σκληρομέτρησης (Παπαδημητρίου, 1989). Ακόμη, η αδαμάντινη πυραμίδα που χρησιμοποιείται δεν παραμορφώνεται κατά την διείσδυσή της και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλους τους τύπους μετάλλου και επιφανειών (Sherbiny και άλλοι, 2012).



Εικόνα 22 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σκληρομέτρησης κατά Vickers (Sherbiny και άλλοι, 2012)

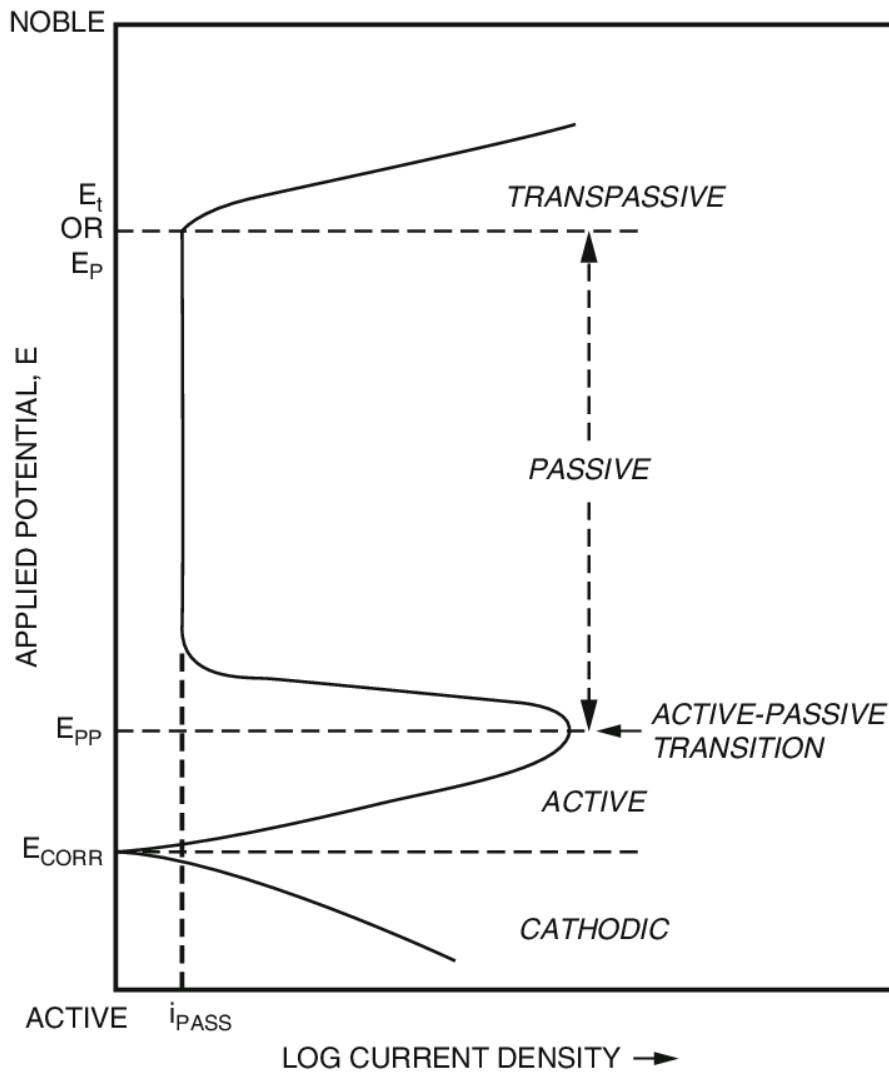
Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας με τη μέθοδο Vickers με σκληρόμετρο τύπου HV - 50Z. Οι μικροσκληρομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μικροσκληρόμετρο HV – 1000Z εφαρμόζοντας δύναμη ίση με 0,49 Newtons και για χρόνο επαφής με την επιφάνεια του δοκιμίου ίσο με 10 δευτερόλεπτα.

### 3.7 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση

Η διάβρωση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα καταστροφικά φαινόμενα στον σύγχρονο τεχνολογικό κόσμο και ιδιαίτερα στα πεδία εφαρμογής των μετάλλων (Τριανταφυλλίδης, 2021). Το γεγονός αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη πειραμάτων, που αποσκοπούν στον έλεγχο της συμπεριφοράς των μεταλλικών υλικών σε ποικίλα διαβρωτικά περιβάλλοντα (Τριανταφυλλίδης, 2021).

Η ποτενσιοδυναμική τεχνική θεωρείται η καταλληλότερη μη στατική μέθοδος ελεγχόμενου δυναμικού για την διερεύνηση μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα σταθερό ηλεκτρόδιο (Μουμτζής και Σαζού, 1999). Κύριο χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελεί η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου, δηλαδή η διέγερση του συστήματος και η καταγραφή της καμπύλης ρεύματος – δυναμικού ( $I - E$ ), δηλαδή η απόκριση του συστήματος (Μουμτζής και Σαζού, 1999). Ειδικότερα, η γραμμική σάρωση του δυναμικού συμβαίνει ανάμεσα σε δύο ακραίες τιμές δυναμικού, που καθορίζονται συνήθως από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του  $O_2$  και καθοδικής έκλυσης του  $H_2$  σε υδατικά διαλύματα (Μουμτζής και Σαζού, 1999). Με τον τρόπο αυτό, κατασκευάζεται τελικά η γραφική παράσταση του  $E = f(\log i)$  ή αλλιώς γράφημα Tafel, από το οποίο προσδιορίζονται διάφορες παράμετροι για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του μεταλλικού υλικού σε διαβρωτικά περιβάλλοντα (Μουμτζής και Σαζού, 1999). Πιο συγκεκριμένα, εντοπίζεται το δυναμικό και το ρεύμα διάβρωσης, καθώς επίσης και οι κλίσεις των ανοδικών και των καθοδικών τμημάτων, που πληροφορούν για τους ρυθμούς διεξαγωγής των δράσεων της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα (Μουμτζής και Σαζού, 1999).

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, για την βέλτιστη κατανόηση των τμημάτων του.



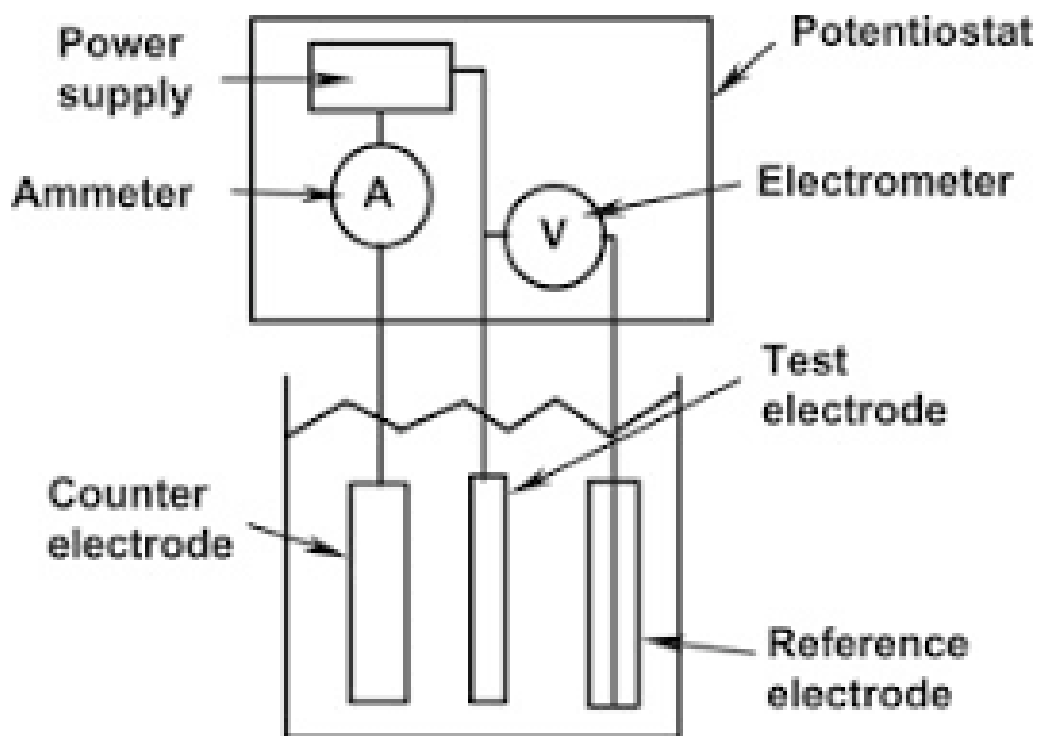
Εικόνα 23 Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (Duran και άλλοι, 2018)

Στην παραπάνω καμπύλη εντοπίζονται διάφορα σημεία ενδιαφέροντος (Duran και άλλοι, 2018). Αρχικά, στο ανοδικό τμήμα του διαγράμματος, το υλικό διαβρώνεται, δηλαδή λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων, ενώ στην κάθοδο πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής στην εξεταζόμενη μεταλλική επιφάνεια (Duran και άλλοι, 2018). Επιπλέον, η τιμή  $E_{CORR}$  είναι το σημείο στο οποίο το υλικό αρχίζει να διαβρώνεται, ενώ η τιμή  $E_{PP}$  φανερώνει το δυναμικό παθητικοποίησης, δηλαδή για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτή, ο ρυθμός διάβρωσης είτε σταθεροποιείται είτε μειώνεται με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού, όπου αρχίζει η παθητική περιοχή (Duran και άλλοι, 2018). Στην ενεργητική περιοχή σημειώνεται διάβρωση με γρήγορο ρυθμό και η ένταση του ρεύματος αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού, ενώ, αντίθετα, στην παθητική περιοχή ο ρυθμός διάβρωσης του δοκιμίου είναι αμελητέος και η ένταση του ρεύματος διάβρωσης ελαττώνεται όσο αυξάνεται το δυναμικό (Duran και άλλοι, 2018). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην πυκνότητα

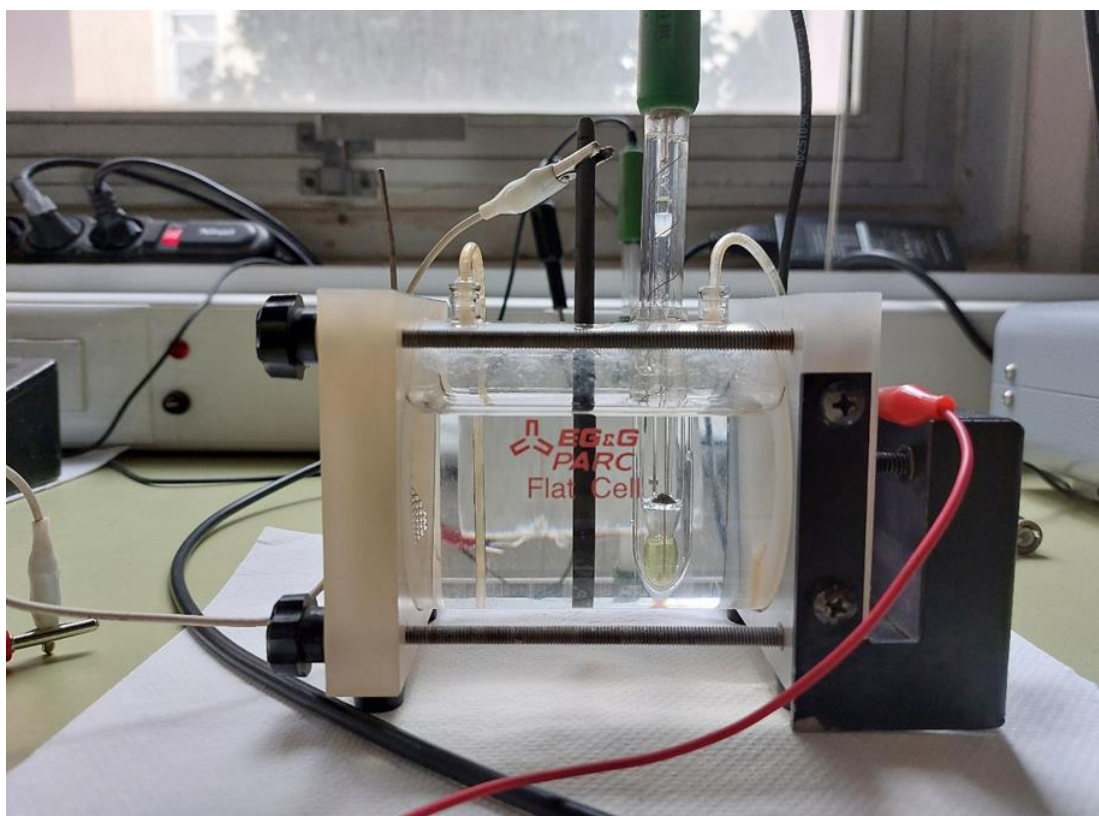
ρεύματος διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον, η οποία σταθεροποιείται σε χαμηλές τιμές λόγω σχηματισμού στην επιφάνεια του, ενός στρώματος προϊόντων διάβρωσης που εμποδίζουν την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου (Duran και άλλοι, 2018). Τέλος, στην ψευδοπαθητική περιοχή της καμπύλης, το προστατευτικό στρώμα που είχε σχηματιστεί σπάει και η διάβρωση συνεχίζεται με αυξανόμενο ρυθμό και με την αύξηση του δυναμικού να αυξάνεται ελαφρώς και το ρεύμα διάβρωσης (Duran και άλλοι, 2018).

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων στην προκείμενη εργασία, επιλέχθηκε να προσομοιωθεί το θαλασσινό νερό ως διαβρωτικό περιβάλλον. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaCl περιεκτικότητας 3.5%w/v με pH=6.5-7.0 (ελαφρά όξινο), διαμορφωμένο σε λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας εντός του οποίου εμβαπτίστηκαν τα δοκίμια. Η θερμοκρασία του λουτρού για κάθε δοκίμιο διατηρήθηκε στους 25 °C.

Πριν την έναρξη της δοκιμής διάβρωσης, οι επιφάνειες των δοκιμίων λειάνθηκαν αρχικά με χαρτί λείανσης των 400, 800 και ύστερα με 1000 grit στις 200 στροφές ανά λεπτό. Έπειτα, τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε ηλεκτροχημικά κελιά κατάλληλα διαμορφωμένα για το συγκεκριμένο πείραμα. Πιο συγκεκριμένα, ως ηλεκτρόδιο εργασίας (άνοδος) χρησιμοποιήθηκε η εκτεθειμένη επιφάνεια του μεταλλικού δοκιμίου που πρόκειται να διαβρωθεί και ως κάθοδος επιλέχθηκε βοηθητικό ηλεκτρόδιο γραφίτη, ώστε να επιταχυνθεί η διάβρωση και να κλείνει το κύκλωμα. Ακόμη, επιλέγεται ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα ως προς το οποίο ορίζεται η τιμή του δυναμικού και ο ποτενσιοστάτης Potentiostat / Galvanostat Model 263A (EG&G, Princeton Applied Research, ακρίβειας  $\pm 5$  nA) υ βρίσκεται στο εξωτερικό μέρος της διάταξης και καταγράφει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και ηλεκτροδίου αναφοράς, καθώς και την πυκνότητα του ρεύματος με βάση την εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου. Τέλος, ο ρυθμός σάρωσης ρυθμίστηκε στο 1mV/sec. Μετά από την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον και τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, τα δοκίμια παρελήφθησαν για να γίνει μελέτη της μικροδομής της διαβρωμένης επιφάνειάς τους με τις κατάλληλες μεθόδους (XRD, SEM).



Εικόνα 24 Σχηματική διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού (Duran και άλλοι, 2018)



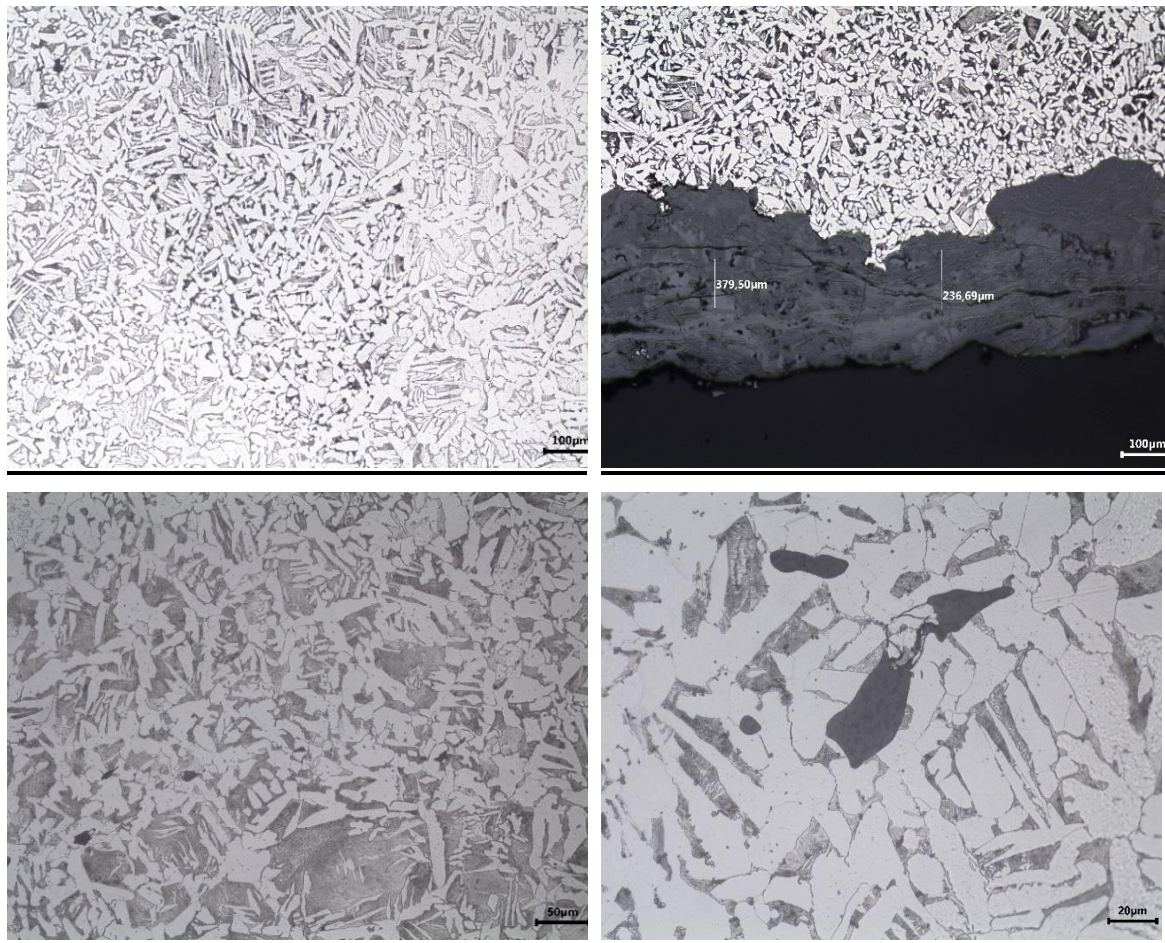
Εικόνα 25 Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού στο εργαστήριο

## 4 Αποτελέσματα & Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

### 4.1 Οπτική Μικροσκοπία (LOM)

Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος της παρούσας αναφοράς, τα δοκίμια προσβλήθηκαν με το χημικό αντιδραστήριο Nital 2% πριν την παρατήρησή τους στο οπτικό μικροσκόπιο.

#### Συνδετήριο Σ-1020α



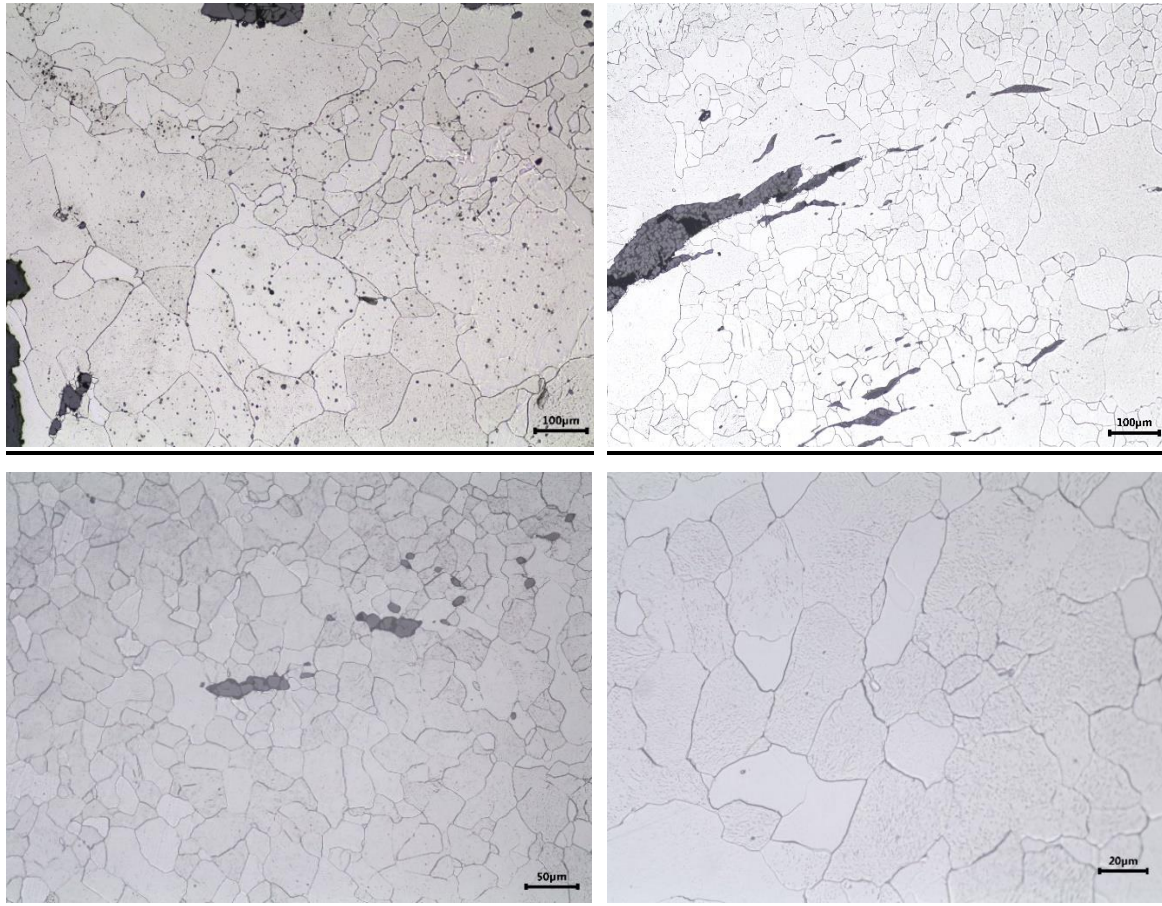
Εικόνα 26 Μικρογραφίες του δοκιμίου 1020α από το Ο.Μ.

Από τις παραπάνω εικόνες, που προκύπτουν από την παρατήρηση της μικροδομής του δοκιμίου 1020α, σημειώνεται η παρουσία κόκκων φερρίτη, ο οποίος αντανακλά περισσότερο φως και γι' αυτό εμφανίζεται ως λευκός κόκκος. Επιπλέον, εντοπίζονται μικτές δομές φερρίτη Widmanstätten και μπαϊνίτη, που είναι αποτέλεσμα της ταχείας ψύξης κατά τη διαμόρφωση του υλικού στην αρχαιότητα. Ακόμη, παρατηρούνται εγκλείσματα σκουριάς εντός της μικροδομής, ενώ είναι



αξιοσημείωτη η παρουσία στρώματος μολύβδου στην άνω δεξιά φωτογραφία, που εντοπίζεται στην άκρη της επιφάνειας του δοκιμίου, η οποία οφείλεται στην τεχνική της μολυβδοχόησης που χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαίους για την προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση.

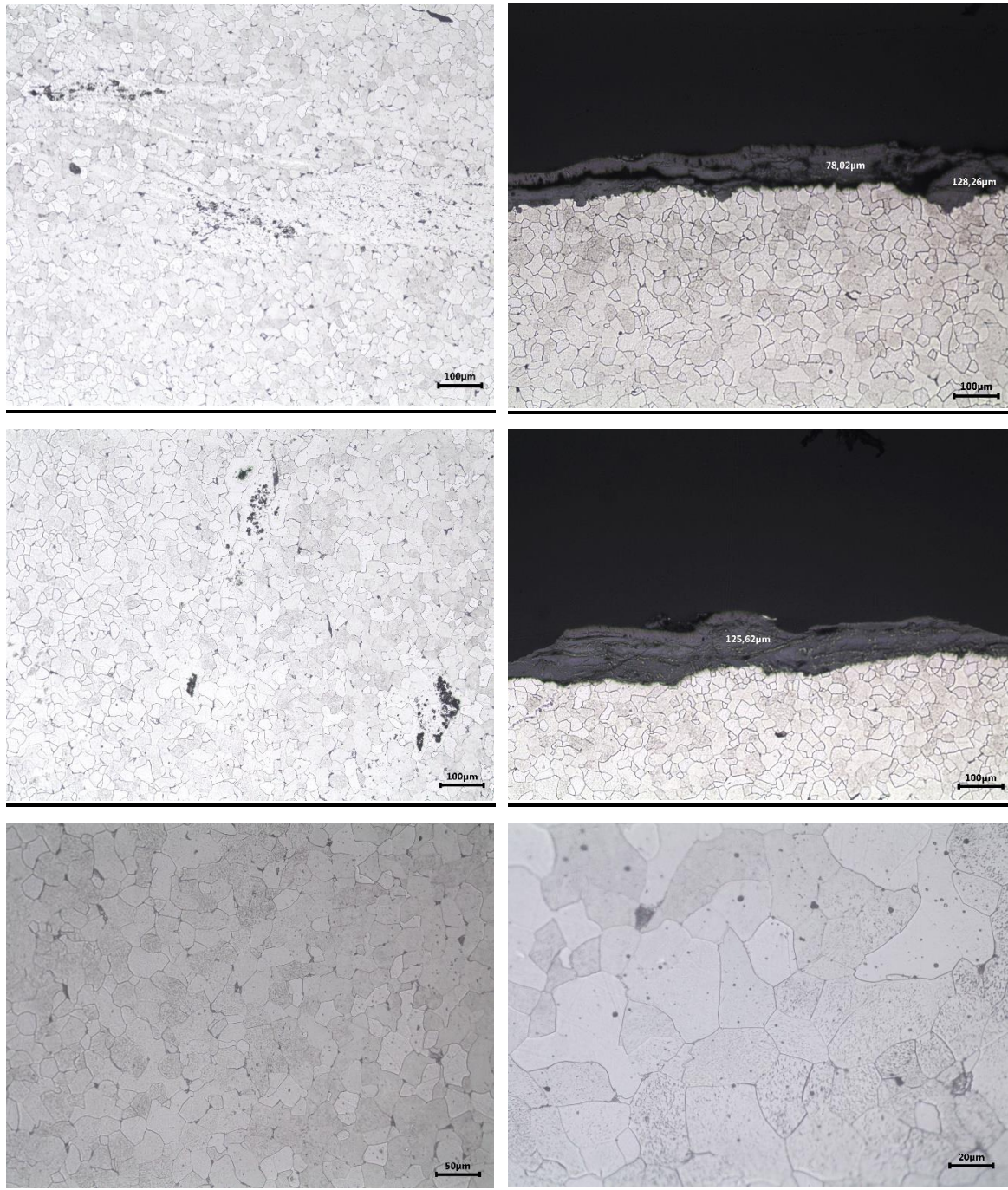
### **Συνδετήριο Σ-1020δ**



*Εικόνα 27 Μικρογραφίες του δοκιμίου 1020δ από το Ο.Μ.*

Όπως ήταν αναμενόμενο, η συγκεκριμένη δομή δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές συγκριτικά με αυτή του προηγούμενου δοκιμίου. Συγκεκριμένα, και σε αυτή την περίπτωση είναι φανερή η ύπαρξη κυρίως κόκκων φερρίτη, ενώ και πάλι εντοπίζονται εγκλείσματα σκουριάς, που έχουν επιμηκυμένο και πεπλατυσμένο σχήμα, εξαιτίας της σφυρηλασίας για τη διαμόρφωση του υλικού που πραγματοποιούνταν. Η παρουσία τους οφείλεται σε ατέλειες της διαδικασίας χαλυβοποίησης της τότε εποχής.

### Δείγμα Νο 3 - Μπαλάνος

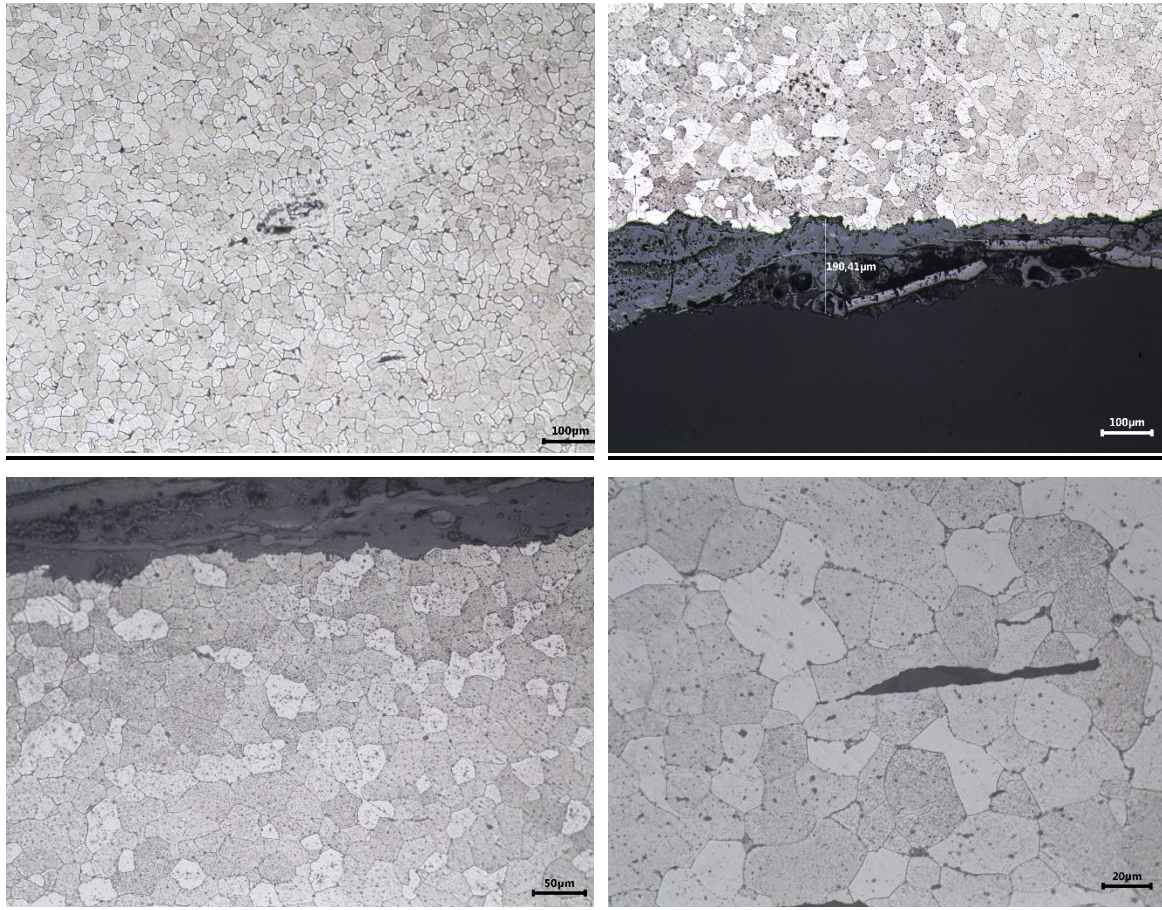


Εικόνα 28 Μικρογραφίες του δοκιμίου Νο 3 από το Ο.Μ.

Η δομή που παρατηρείται και στα δύο τμήματα του δοκιμίου είναι φερριτοπερλιτική. Σημειώνεται επίσης ότι το μέγεθος των κόκκων φαίνεται να είναι περισσότερο ομοιόμορφο και η δομή λεπτόκοκκη, γεγονός που φανερώνει τη βελτίωση της φυσικής μεταλλουργίας στα πιο πρόσφατα έτη, αφού μία τέτοια δομή παρουσιάζει

καλύτερη αντοχή. Αξίζει να σημειωθεί ακόμη ότι και σε αυτή τη περίπτωση εντοπίζεται κάποιο στρώμα μολύβδου στην άκρη του υλικού, το οποίο είναι ωστόσο σημαντικά λεπτότερο από αυτό των αρχαίων χαλύβων. Στη δομή υπάρχουν επίσης εγκλείσματα σκουριάς.

### **Δείγμα Νο 5 - Μπαλάνος**

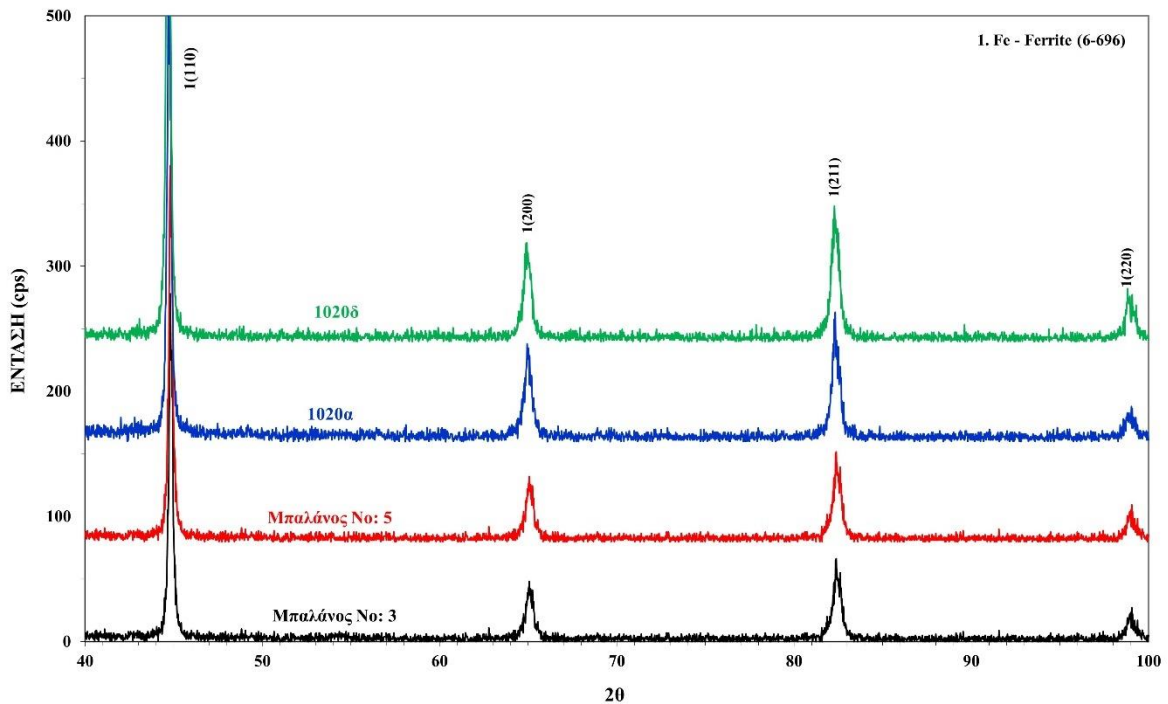


*Εικόνα 29 Μικρογραφίες δοκιμίου Νο 5 από το Ο.Μ.*

Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, παρατηρούνται κόκκοι φερρίτη και περλίτη, καθώς επίσης και εγκλείσματα σκουριάς. Υπάρχει επίσης ένα λεπτό στρώμα μολύβδου και σε αυτή την περίπτωση.

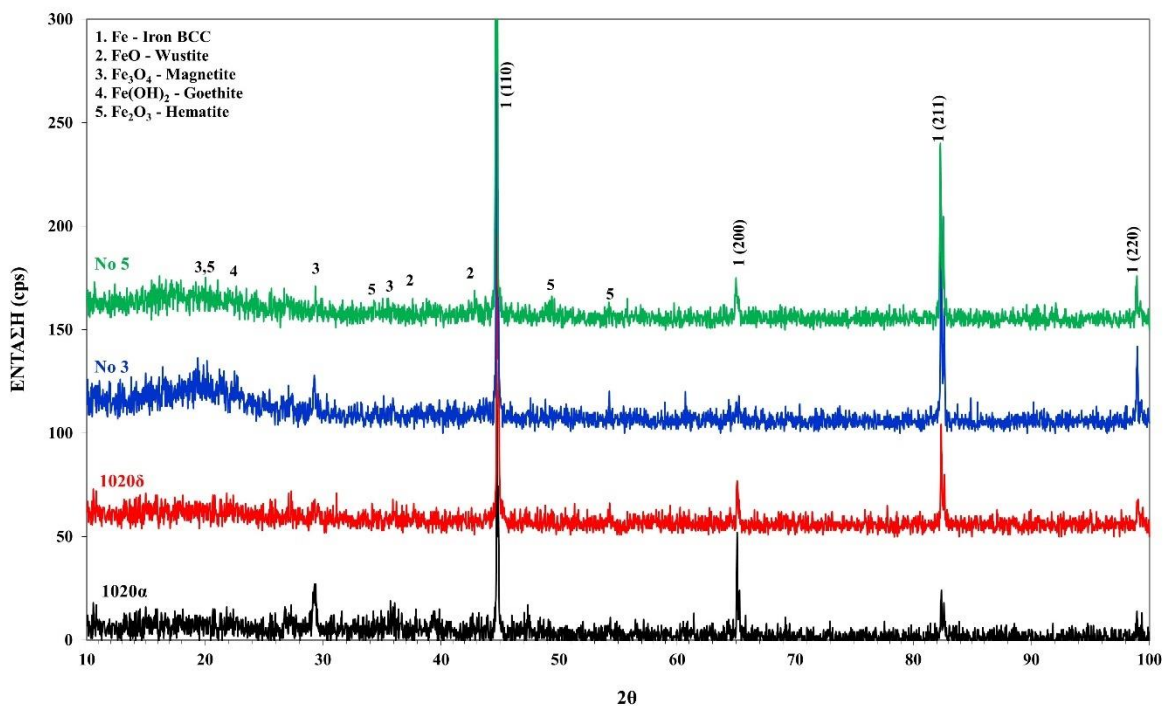
Οι παρατηρήσεις του οπτικού μικροσκοπίου δίνουν μία πρώτη κατεύθυνση στην μελέτη των δοκιμίων και δεν αρκούν για μία πλήρη επεξεργασία. Για τον λόγο αυτό, ακολουθούν περαιτέρω μετρήσεις και αποτελέσματα.

## 4.2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)



Σχήμα 1 Συγκριτικό διάγραμμα XRD των τεσσάρων δοκιμίων

Με την εξέταση των δοκιμίων στο όργανο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, προκύπτει το παραπάνω συγκριτικό διάγραμμα, από το οποίο αντλούνται χρήσιμες πληροφορίες αναφορικά με τη δομή και το κρυσταλλογραφικό τους σύστημα. Αναλυτικότερα, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι ανιχνεύεται σε κάθε δοκίμιο α – σίδηρος, που κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (bcc), δίχως ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι οι κορυφές των δειγμάτων από τους αρχαίους σύνδεσμούς φαίνονται ελαφρώς εντονότερα, γεγονός που οφείλεται πιθανότατα στο ότι οι κόκκοι είναι προσανατολισμένοι, το οποίο είναι αποτέλεσμα της σφυρηλασίας που υπέστη ο κάθε χάλυβας κατά τη διαμόρφωσή του την τότε εποχή. Επιπλέον, οι κορυφές των αρχαίων υλικών εμφανίζονται και μετατοπισμένες προς τα αριστερά, πιθανότατα εξαιτίας των παραμενουσών θλιπτικών τάσεων κατά τη διαμόρφωσή τους, κάτι που υποστηρίζει ακόμη περισσότερο την προηγούμενη θεώρηση. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι δεν έχουν ανιχνευτεί κορυφές σεμεντίτη και εγκλεισμάτων σκουριάς, καθώς βρίσκονται σε μικρό ποσοστό και δεν εντοπίζονται από το όργανο.



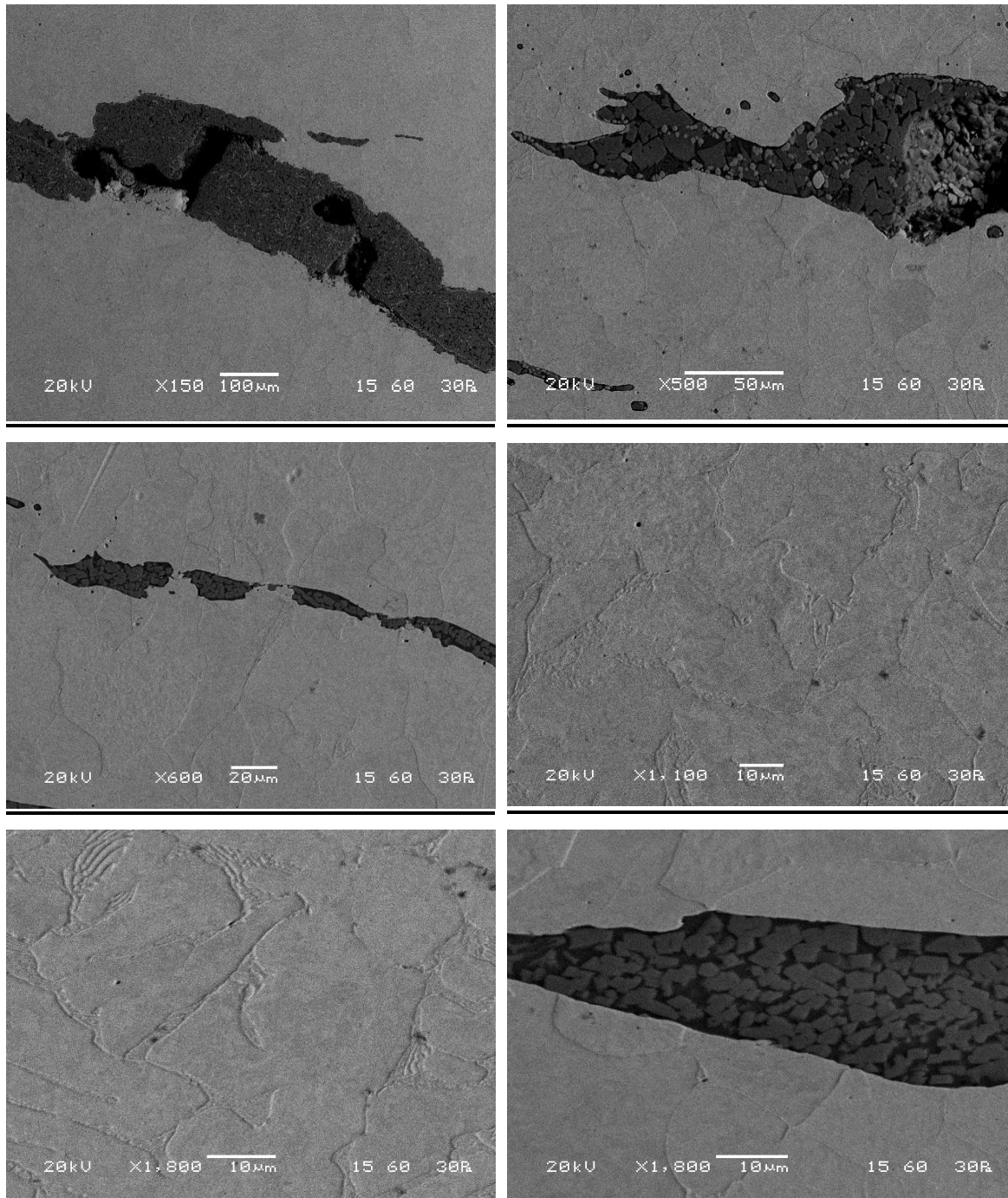
Σχήμα 2 Συγκριτικό διάγραμμα XRD των προϊόντων διάβρωσης των τεσσάρων δοκιμών

Αντίστοιχα, παραπάνω παρουσιάζεται το συγκριτικό γράφημα περίθλασης ακτίνων Χ για τα διαβρωμένα δοκίμια. Πρωτίστως, παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις προκύπτουν παραπλήσια προϊόντα διάβρωσης, συγκεκριμένα οξειδία του σιδήρου, που είναι ο βουσίτης, ο μαγνητίτης και ο αιματίτης, αλλά και υδροξείδια του μετάλλου αυτού, όπως ο γκαιπίτης. Οι συγκεκριμένες ενώσεις παρουσιάζονται καθώς κατά τη διάβρωση και οξείδωση των σιδηρούχων συνδέσμων δημιουργείται ένα λεπτό στρώμα οξειδίων επί της μεταλλικής επιφάνειας, κάποια από τα οποία μετατρέπονται σε υδροξείδια με την επίδραση της υγρασίας της ατμόσφαιρας. Συμπληρωματικά, σημειώνεται ότι οι τιμές έντασης των κορυφών των ανιχνευόμενων φάσεων είναι σχετικά χαμηλές, καθώς με την άνοδο του δυναμικού κατά την ποτενσιοδυναμική δοκιμή, τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται, δηλαδή τα αρχικά οξειδία και στην πορεία υδροξείδια, διαλύονται σταδιακά στο λουτρό διάβρωσης, οπότε στην επιφάνεια του δοκιμίου παραμένει ένα λεπτό στρώμα. Τέλος, ο σίδηρος που ανιχνεύεται προέρχεται από το μεταλλικό υπόστρωμα, αφού η αναλυόμενη περιοχή μπορεί να φτάσει σε βάθος 30-40 μm.

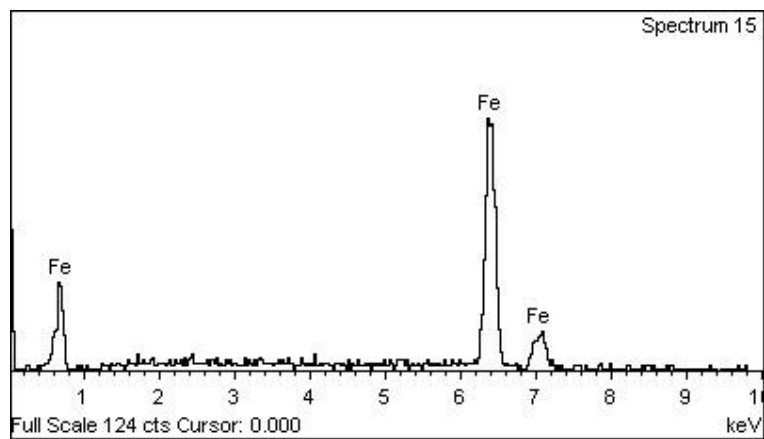
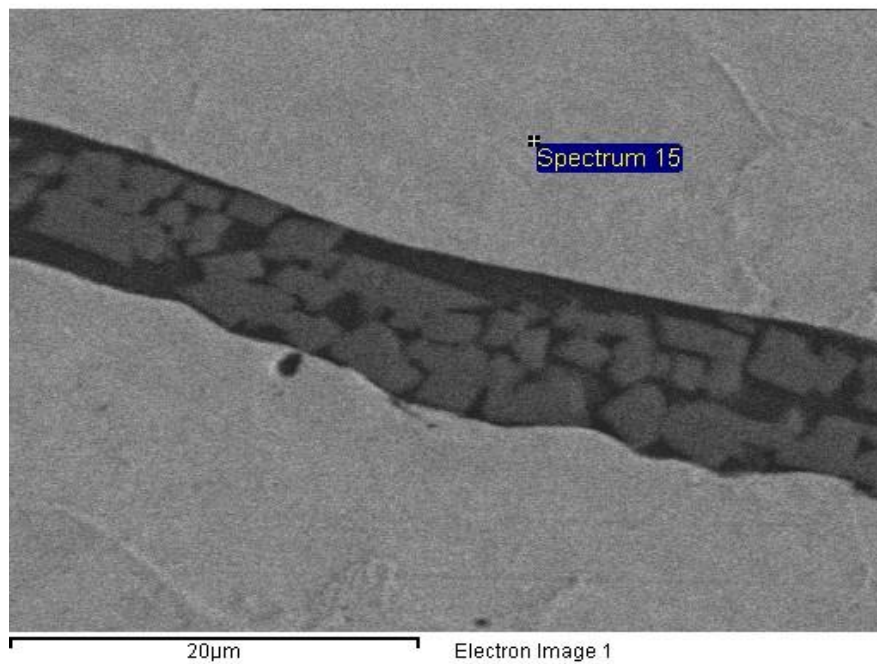
### 4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στο συγκεκριμένο τμήμα αυτής της εργασίας παρουσιάζονται ορισμένες ενδεικτικές μικρογραφίες από την εξέταση της δομής των δοκιμίων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

#### Δοκίμιο 1020α

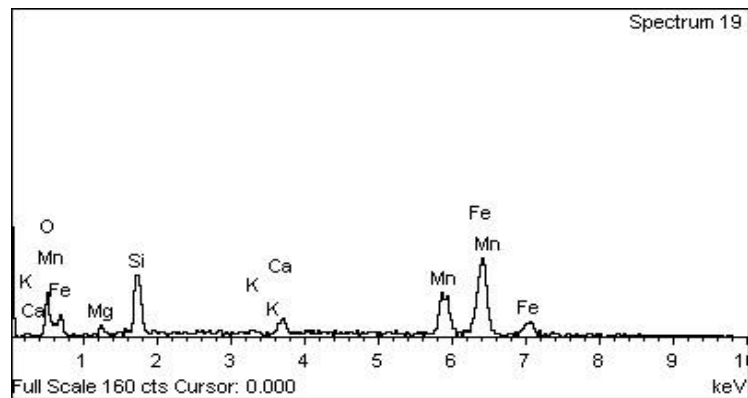
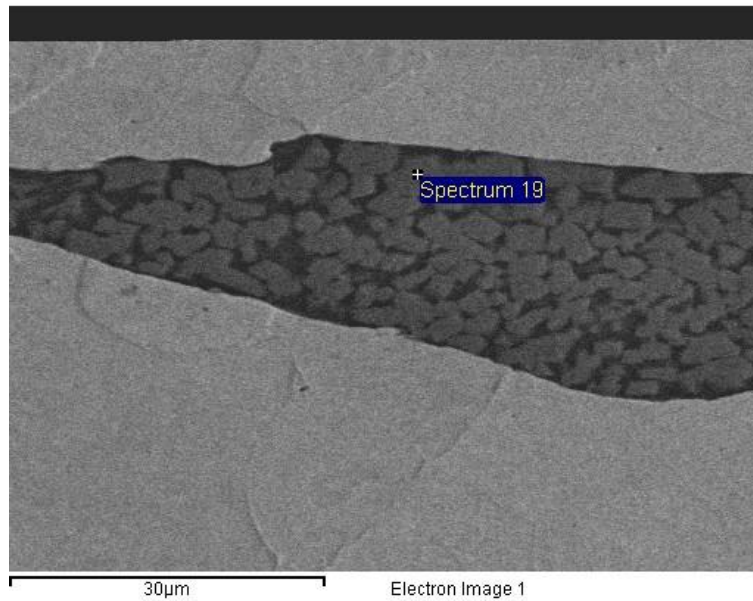


Εικόνα 30 Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του δοκιμίου 1020α



Element	Weight%	Atomic%
Fe K	100.00	100.00
<b>Totals</b>	100.00	

Σχήμα 3 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του δοκιμίου 1020α



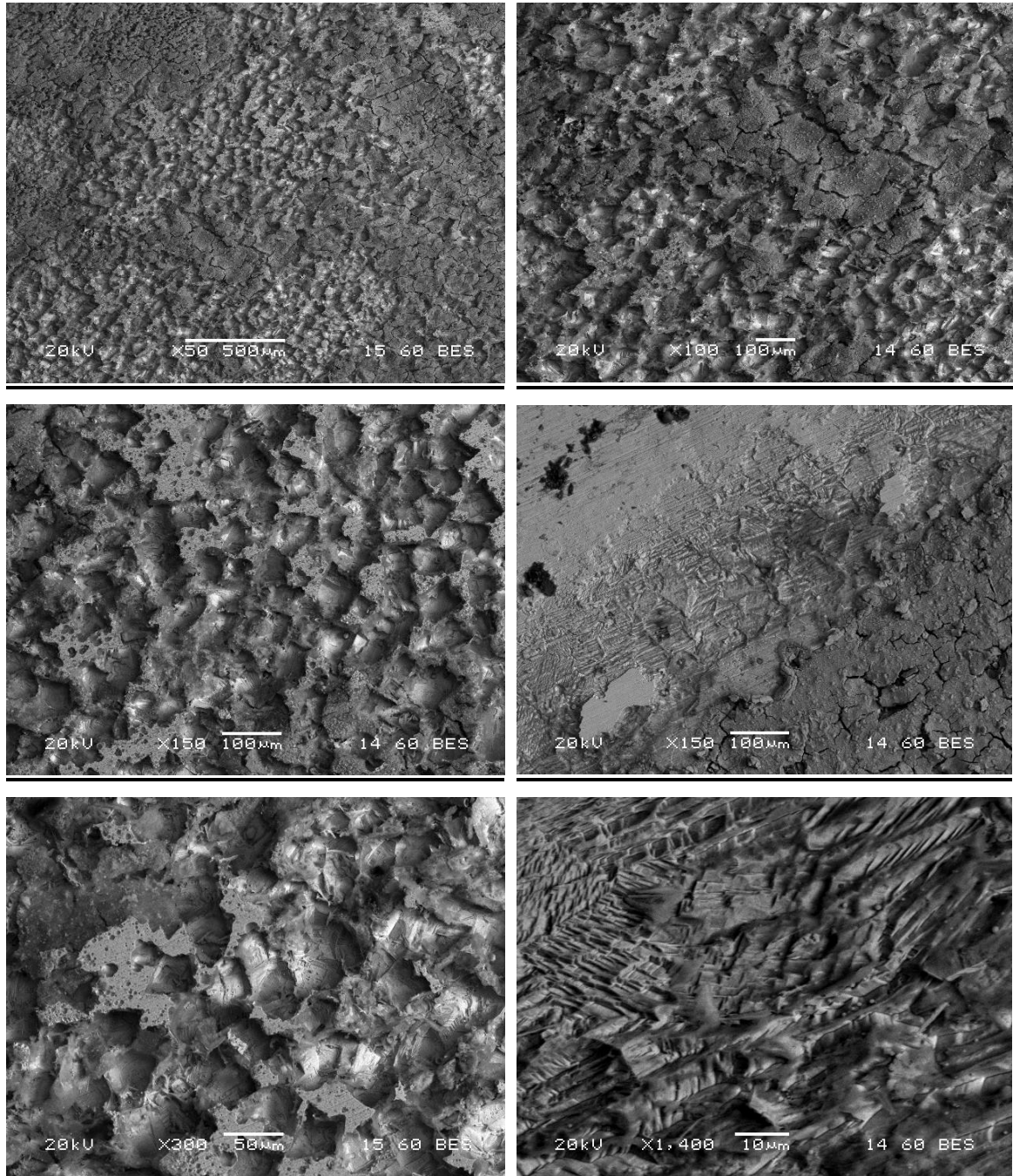
Element	O K	Mg K	Si K	K K	Ca K	Mn K	Fe K	Totals
Weight%	18.53	2.00	13.15	0.41	3.63	19.64	42.64	100.00
Atomic%	39.52	2.81	15.97	0.36	3.09	12.20	26.05	

Σχήμα 4 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS σε σκουρία του δοκιμίου 1020α

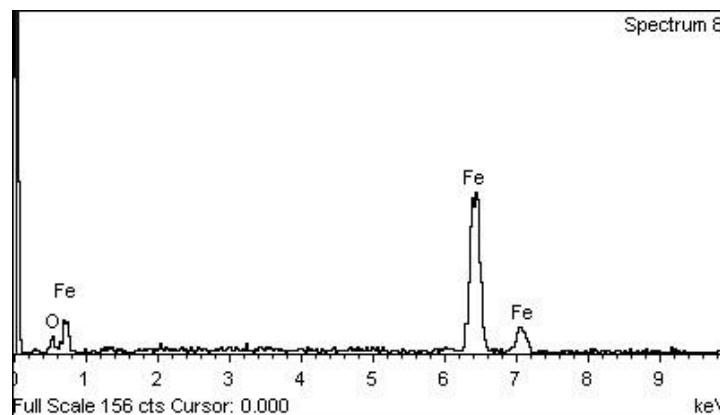
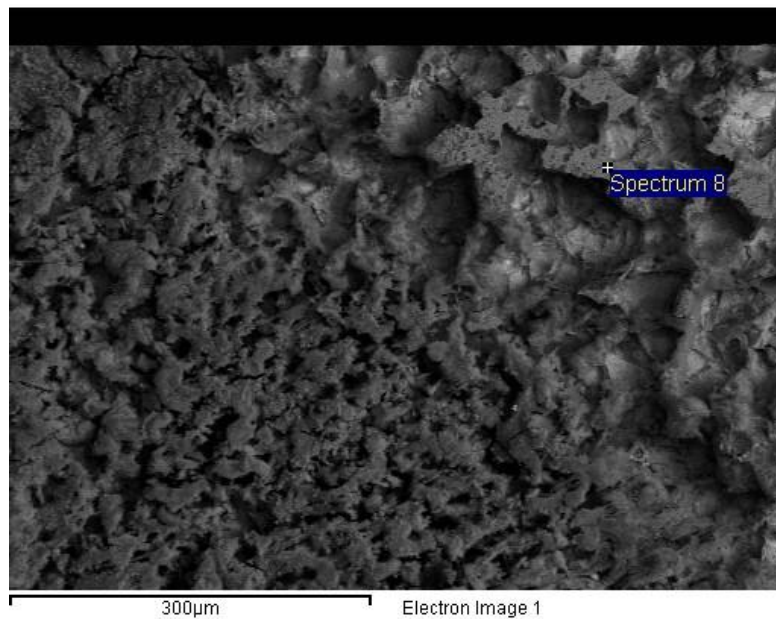
Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η μητρική φάση του δοκιμίου του αρχαίου χάλυβα αποτελείται από φερρίτη, ενώ ανιχνεύονται πολλά εγκλείσματα σκουριάς. Αυτά οφείλονται σε ατέλειες της σύστασης του τήγματος του σιδήρου που είχε παραχθεί από τους αρχαίους μεταλλουργούς. Όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος αυτής της εργασίας, τα καμίνια αυτής της εποχής δεν μπορούσαν



να φθάσουν την θερμοκρασία τήξεως του σπογγώδους σιδήρου που παραγόταν, οπότε η σκουριά που παρέμενε στο τήγμα απομακρυνόταν με αναθέρμανση και σφυρηλασία, δίχως να αφαιρείται εντελώς. Στοιχεία όπως το μαγνήσιο και το ασβέστιο που ανιχνεύονται προέρχονται πιθανότατα από την καύσιμη ύλη, τον ξυλάνθρακα.



Εικόνα 31 Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου 1020α



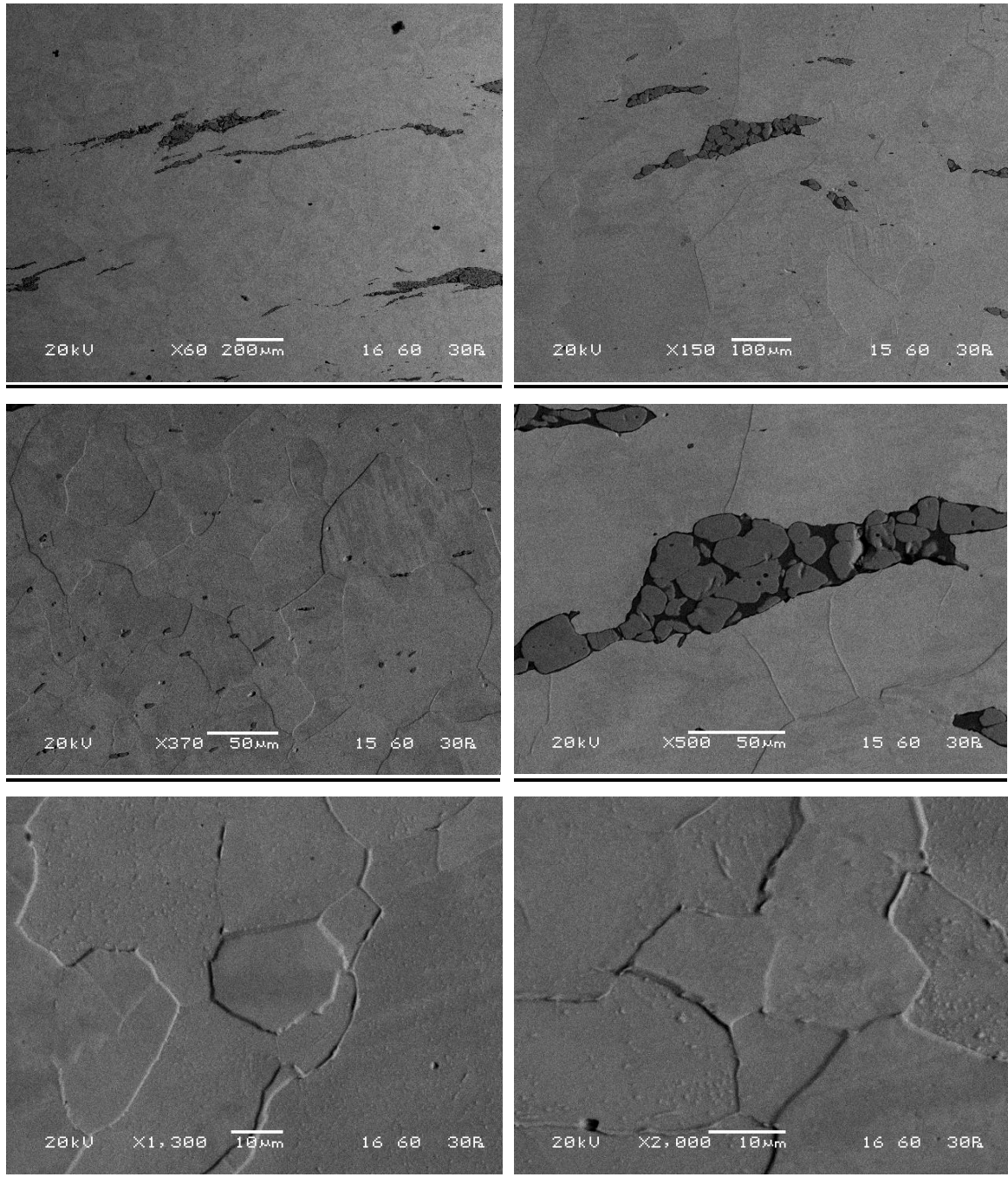
Element	Weight%	Atomic%
O K	4.93	15.32
Fe K	95.07	84.68
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>	

Σχήμα 5 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου 1020α

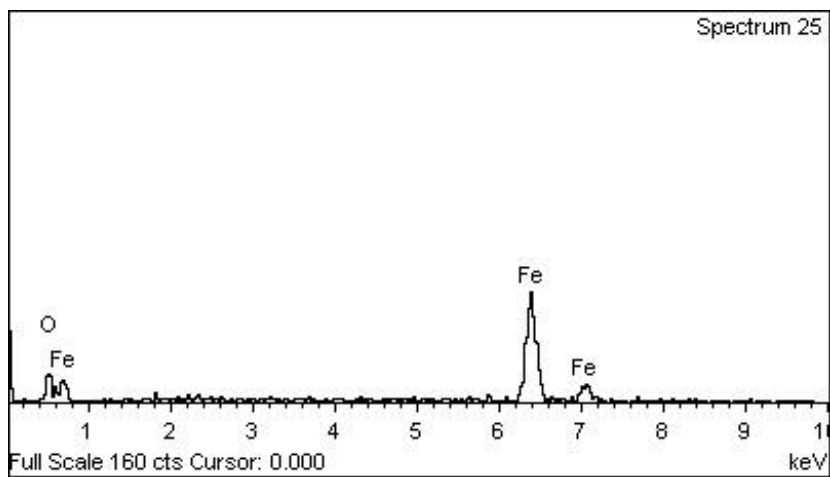
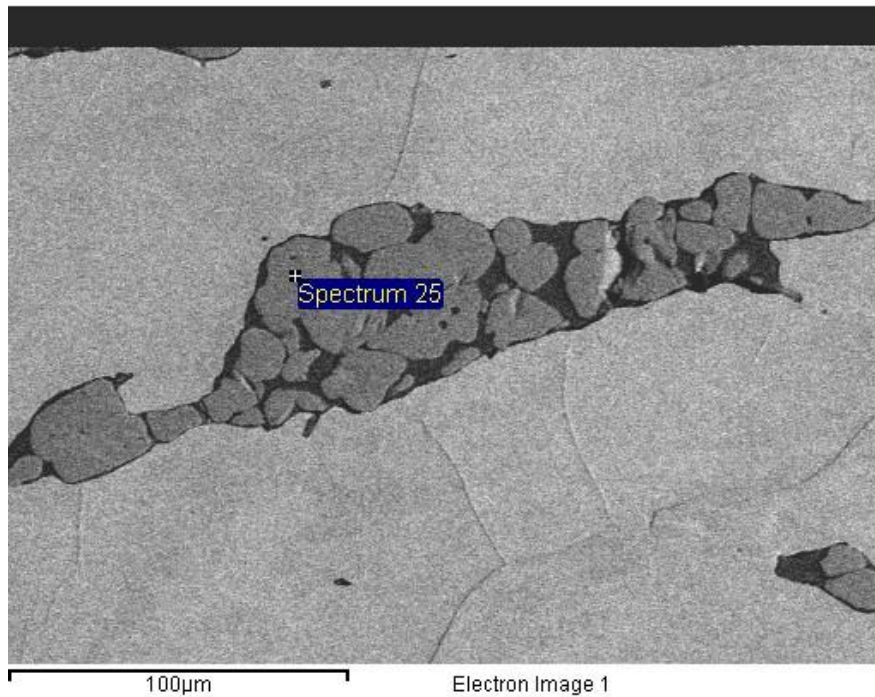
Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρείται ότι έχει επέλθει ομοιόμορφη διάβρωση του δοκιμίου (Uniform Corrosion). Εξαιτίας της ηλεκτροχημικής δράσης, η οποία προχωράει ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο

μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας, εντοπίζεται ο σχηματισμός ενός ομοιόμορφου στρώματος προϊόντος διάβρωσης, που περιλαμβάνει οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, αλλά και τον στοιχείων που αποτελούν την σκουριά. Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις, τα προϊόντα διάβρωσης έχουν διαλυθεί στο διάλυμα έκθεσης, οπότε και παρατηρείται η μεταλλική επιφάνεια με έντονες κοιλότητες, λόγω της διάβρωσης.

### **Δοκίμιο 1020δ**

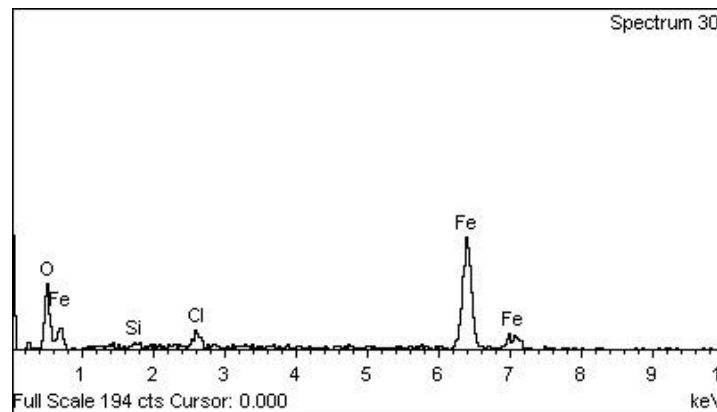
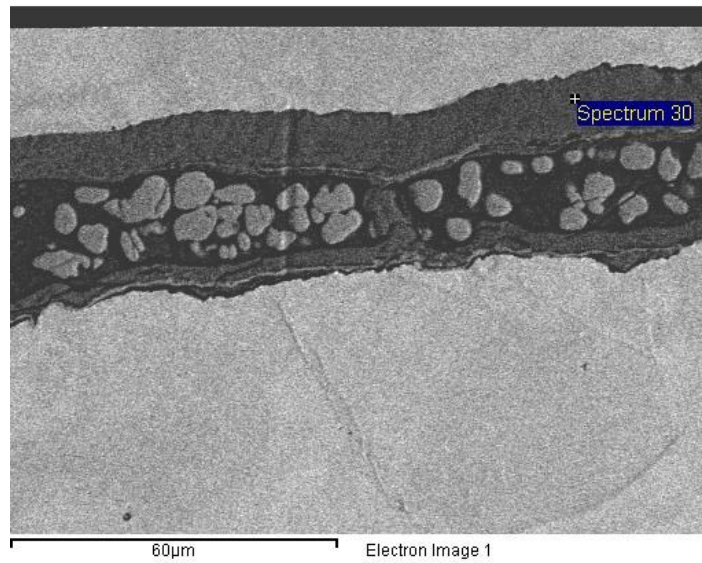


*Εικόνα 33 Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του δοκιμίου 1020δ*



Element	Weight%	Atomic%
O K	14.19	36.60
Fe K	85.81	63.40
<b>Totals</b>	100.00	

Σχήμα 6 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του δοκιμίου 10206

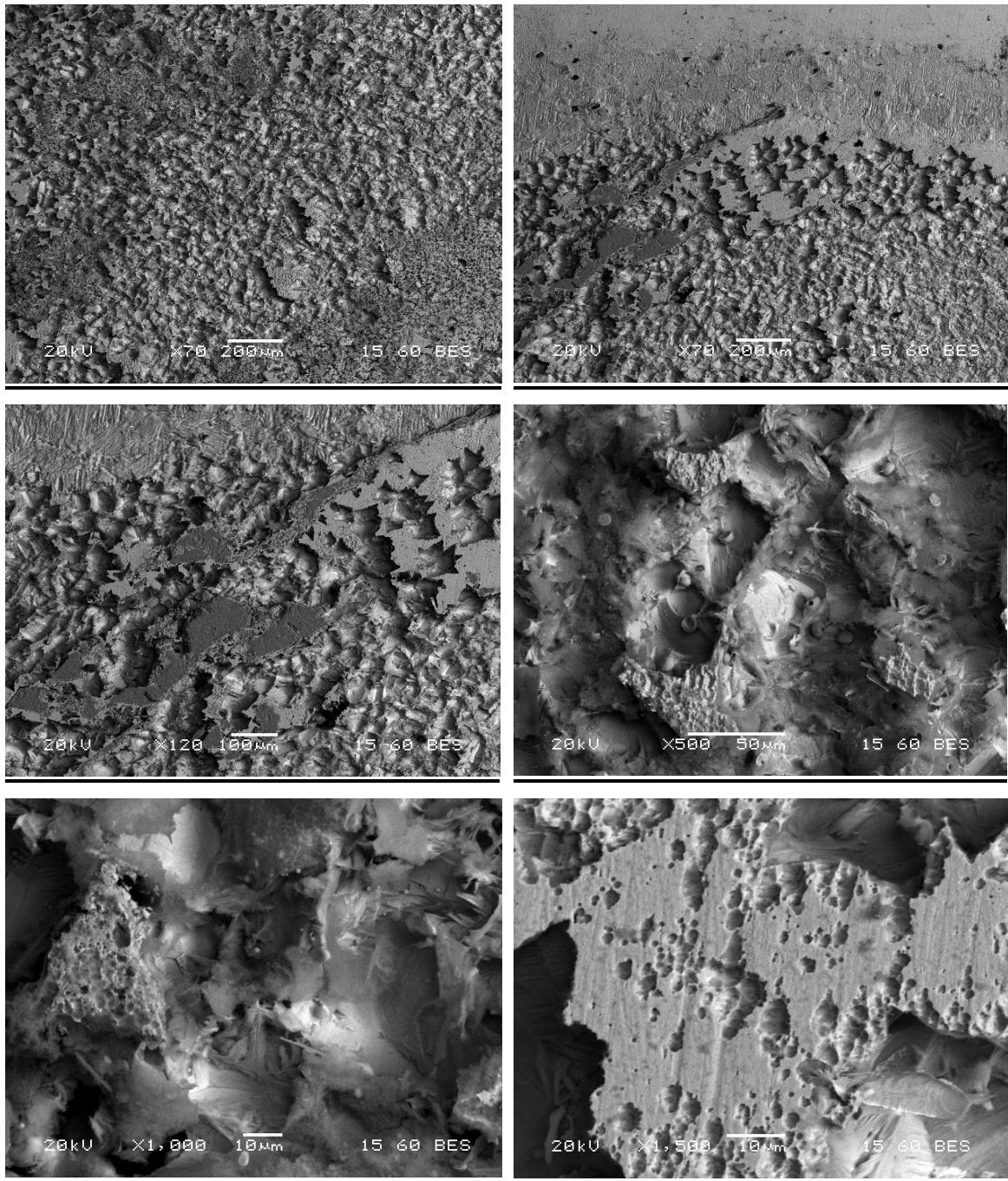


Element	O K	Si K	Cl K	Fe K	Totals
Weight%	23.09	0.83	2.86	73.22	100.00
Atomic%	50.38	1.03	2.81	45.77	

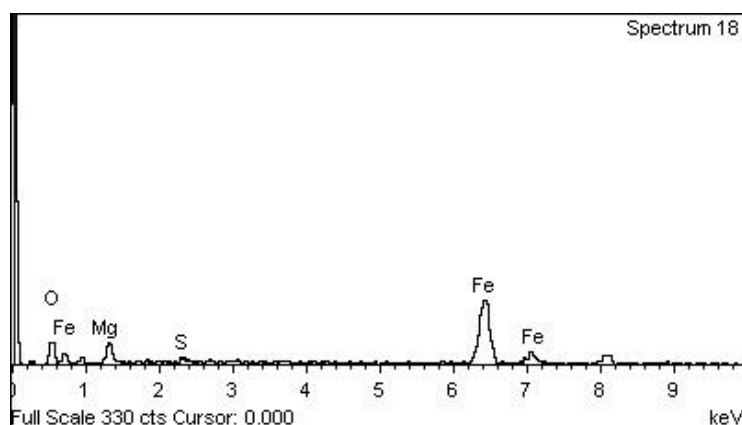
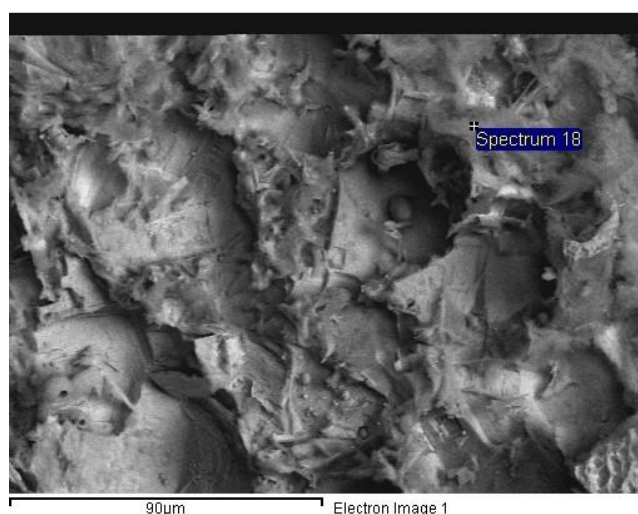
Σχήμα 7 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS σε σκωρία του δοκιμίου 1020δ

Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, παρατηρείται ότι η δομή του δοκιμίου 1020δ αποτελείται κυρίως από φερρίτη και εγκλείσματα σκουριάς. Εντός αυτής ανιχνεύονται ακόμη οξειδία του σιδήρου, που πιθανότατα δημιουργήθηκαν με την αντίδραση του μητρικού υλικού με την παραμένουσα σκωρία του τήγματος. Αξίζει να αναφερθεί ότι παρατηρείται ένας σχετικός προσανατολισμός και επιμήκυνση της σκουριάς, εξαιτίας της σφυρηλάτησης που υπέστη το υλικό κατά την κατεργασία του.

Τα εγκλείσματα σκωρίας που εντοπίζονται εντός της μικροδομής οφείλονται όπως προαναφέρθηκε, σε ατέλειες κατά τη διαδικασία δημιουργίας του τήγματος του σιδήρου στην αρχαιότητα. Εντός αυτής, ανιχνεύονται διάφορα στοιχεία, όπως το πυρίτιο και το χλώριο, τα οποία πιθανότατα προέρχονται από αναμίξεις του μητρικού πετρώματος του σιδήρου με το τήγμα. Η ύπαρξη του πυριτίου μπορεί να οφείλεται ακόμη και σε παραμονή υλικού από τα χαρτιά της λείανσης.



Εικόνα 34 Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου 1020δ

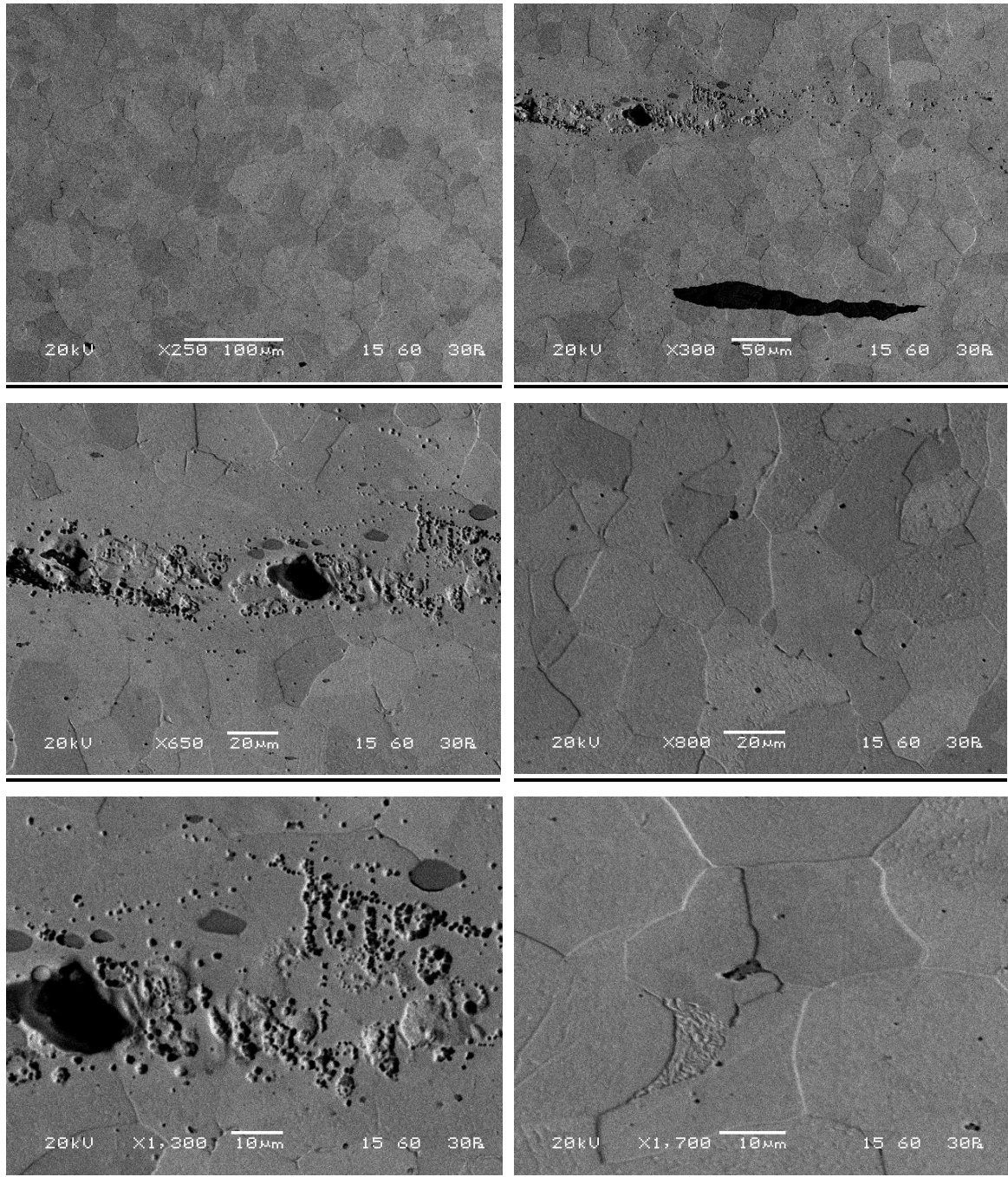


Element	O K	Mg K	S K	Fe K	Totals
Weight%	16.53	1.07	1.25	81.14	100.00
Atomic%	40.22	1.72	1.52	56.55	

Σχήμα 8 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου 1020δ

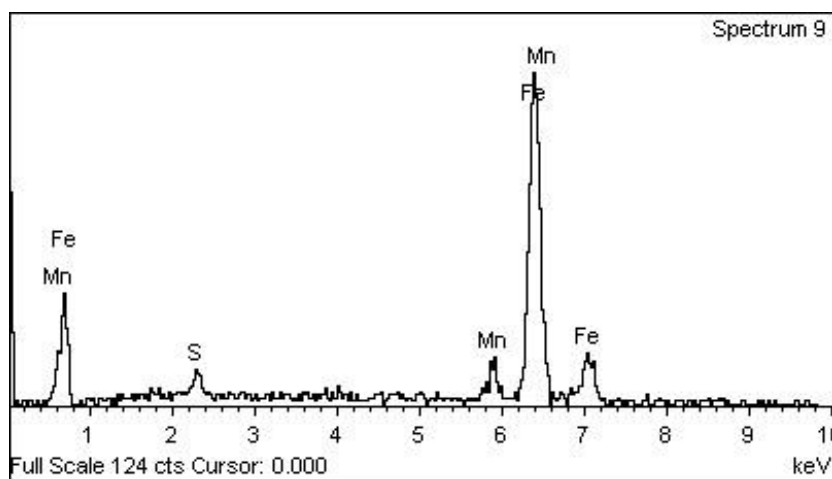
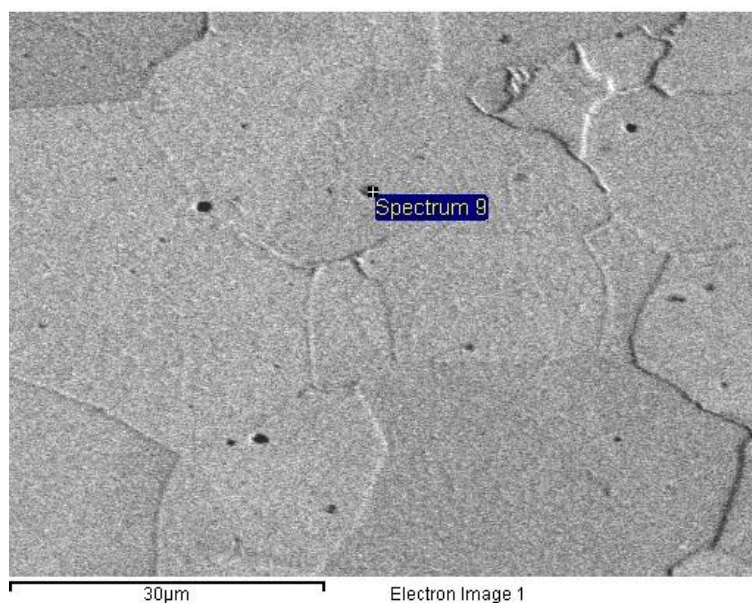
Ομοίως με την προηγούμενη περίπτωση, σημειώνεται ομοιόμορφη διάβρωση του δοκιμίου. Ανιχνεύονται οξείδια του σιδηρού καθώς επίσης και ενώσεις με λοιπά στοιχεία που περιείχε η σκουριά, όπως το θείο και το μαγνήσιο στην παραπάνω περίπτωση, τα οποία περιέχονται σε πολύ χαμηλά ποσοστά. Αξίζει να σημειωθεί ακόμη ότι οι έντονες κοιλότητες της επιφάνειας οφείλονται στην διάλυση των προϊόντων της διάβρωσης μέσα στο διάλυμα, όπως και στο προηγούμενο δοκίμιο.

### Δοκίμιο Νο 3



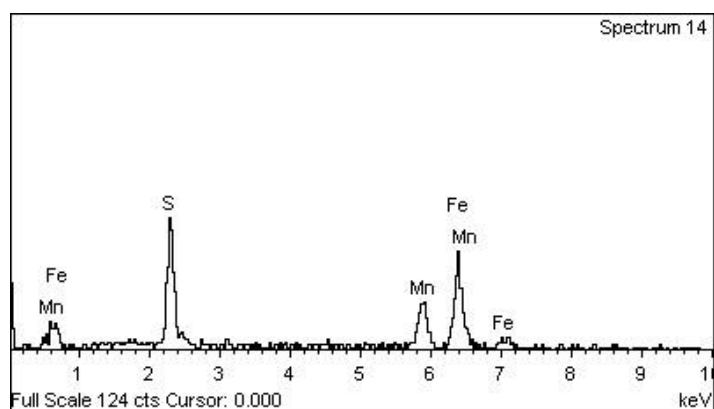
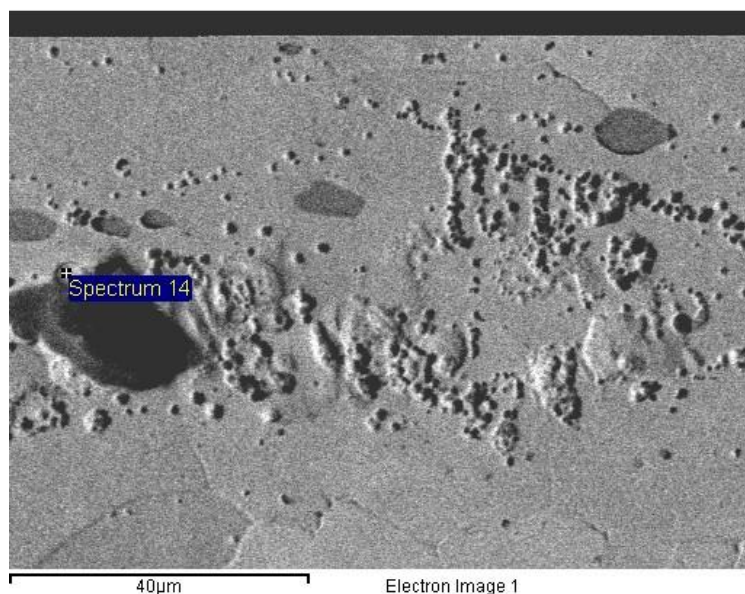
Εικόνα 35 Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του δοκίμιου Νο 3





Element	Weight%	Atomic%
S K	2.23	3.82
Mn K	7.68	7.67
Fe K	90.09	88.51
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>	

Σχήμα 9 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του δοκιμίου No 3

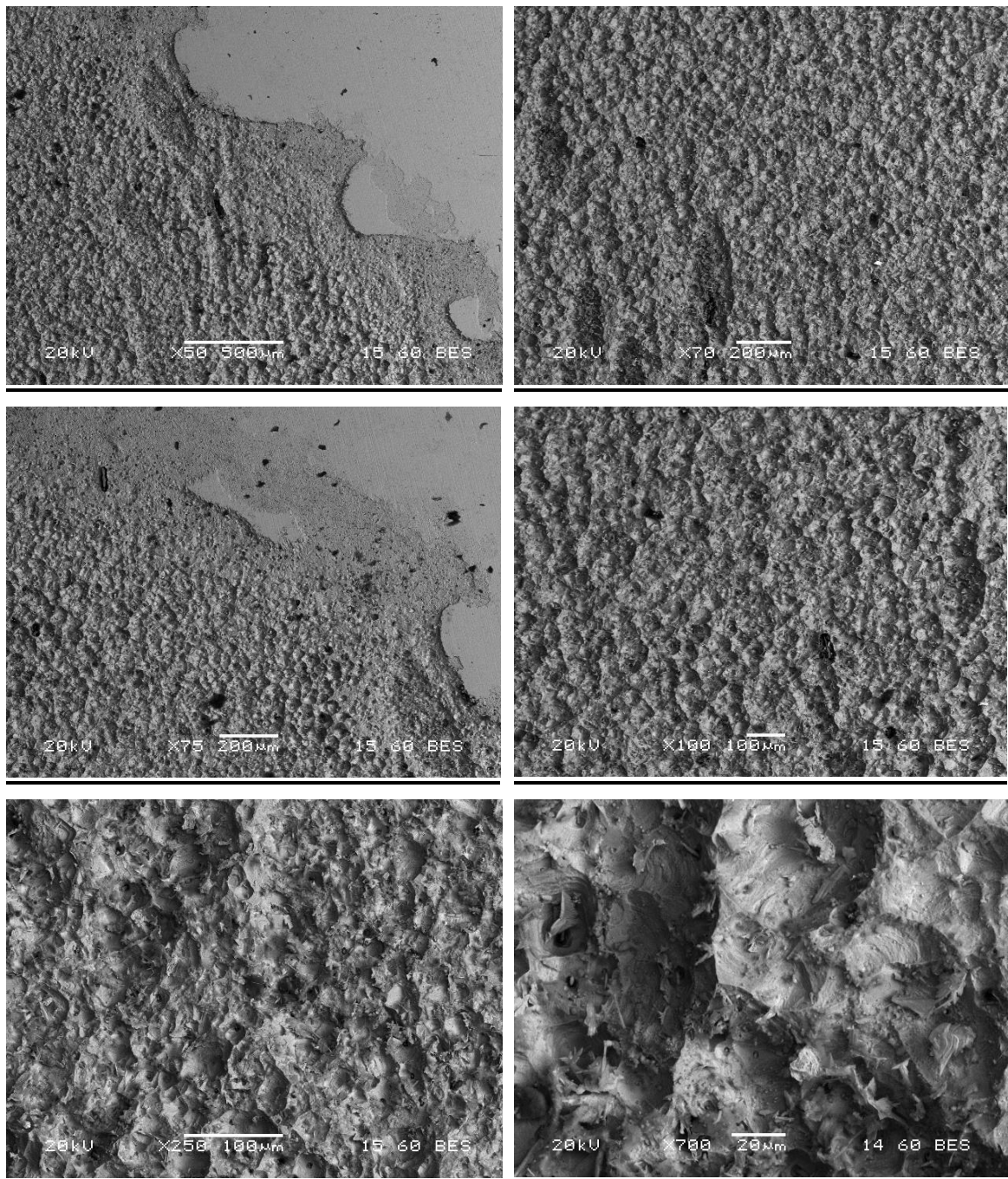


Element	Weight%	Atomic%
S K	27.14	39.22
Mn K	25.25	21.29
Fe K	47.61	39.49
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>	

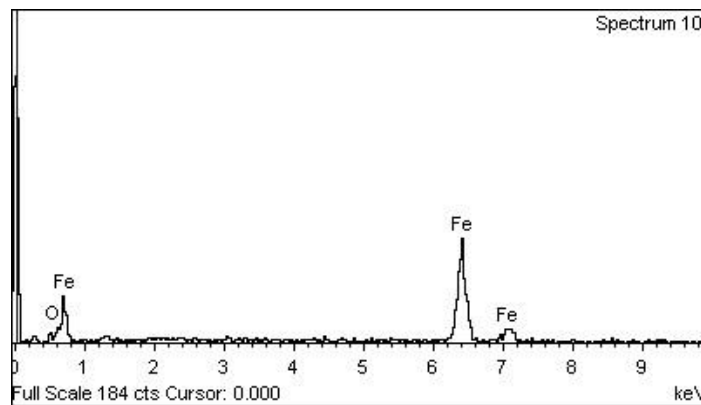
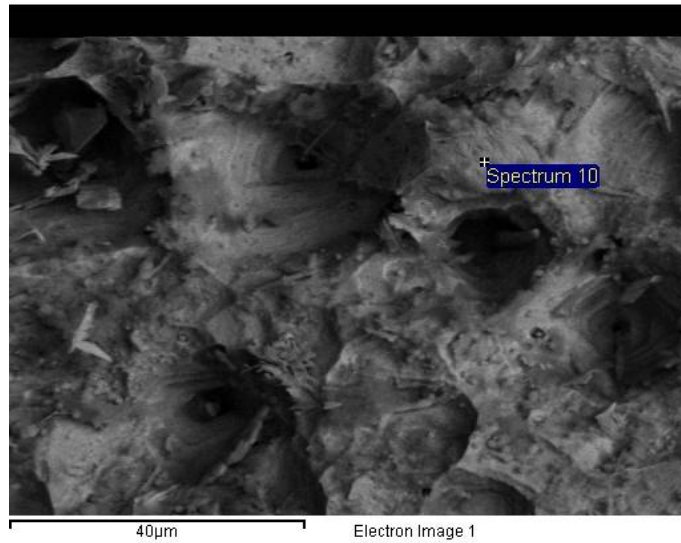
Σχήμα 10 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS σε σκωρία του δοκιμίου No 3

Αντίστοιχα με τους αρχαίους χάλυβες, η μητρική φάση του συγκεκριμένου μεταλλικού υλικού είναι φερριτική και επίσης ανιχνεύονται εγκλείσματα σκωρίας. Συμπληρωματικά, εντοπίζεται σημαντικό ποσοστό μαγγανίου, το οποίο πιθανώς

προστίθεται κατά τη διαδικασία χαλυβοποίησης για να δεσμεύσει το ανεπιθύμητο θείο που περιέχει το τήγμα. Το συγκεκριμένο στοιχείο προέρχεται από τον γαιάνθρακα που χρησιμοποιούσαν τότε ως αναγωγικό μέσο. Στα εγκλείσματα της σκουριάς που βρίσκονται στη μικροδομή του δοκιμίου σημειώνονται ξανά το μαγγάνιο και το θείο. Καθώς τα εγκλείσματα σκουριάς είναι πολυάριθμα και σε αυτή την περίπτωση, συμπεραίνεται ότι η οποιαδήποτε προσπάθεια αφαίρεσής της δεν ήταν επιτυχής, παρά την αναπτυγμένη τεχνολογία της προκείμενης πιο σύγχρονης εποχής.



Εικόνα 36 Μικρογραφίες SEM οπισθοσκηδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου Νο 3



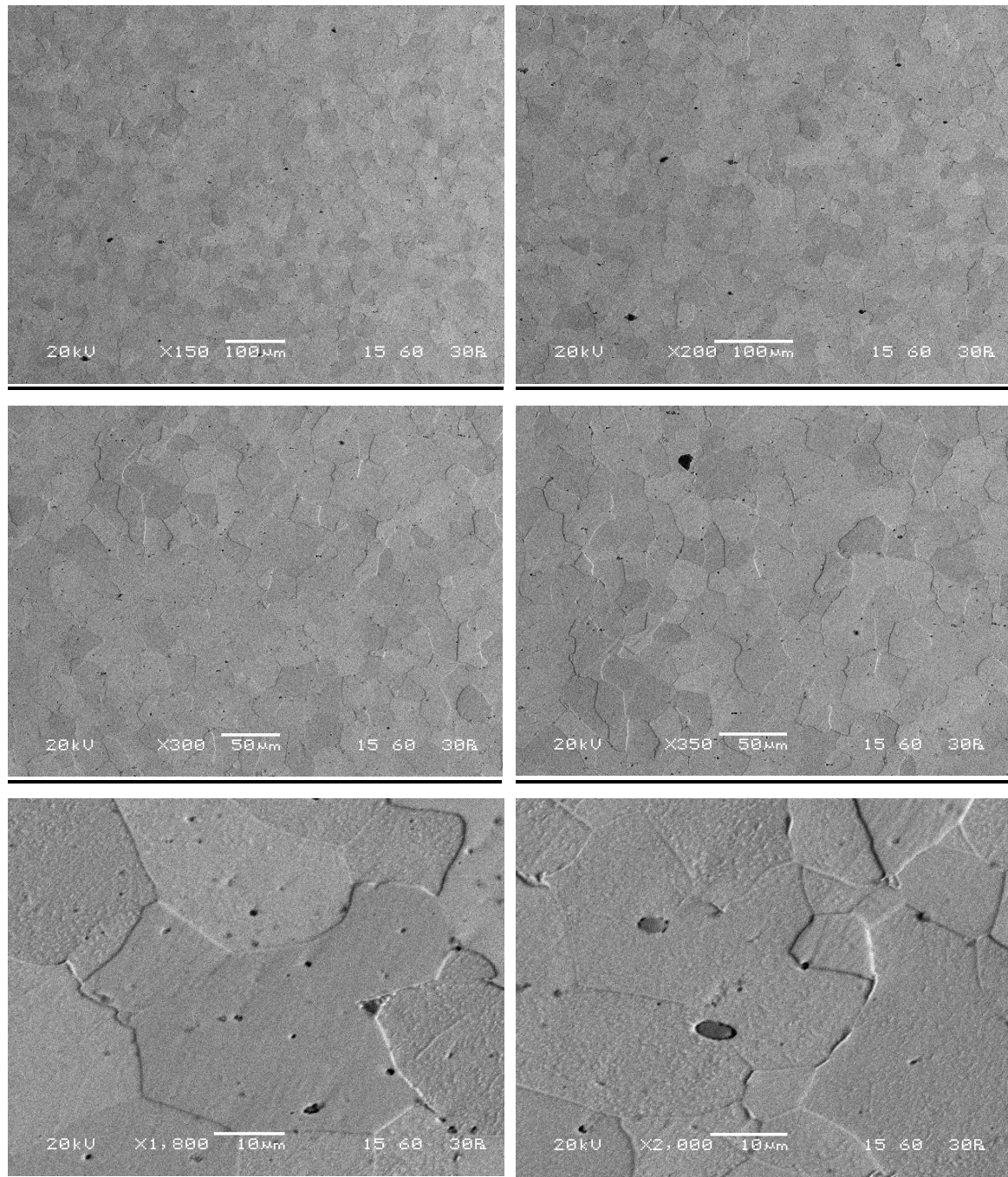
Element	Weight%	Atomic%
O K	6.40	19.27
Fe K	93.60	80.73
<b>Totals</b>	100.00	

Σχήμα 11 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου No 3

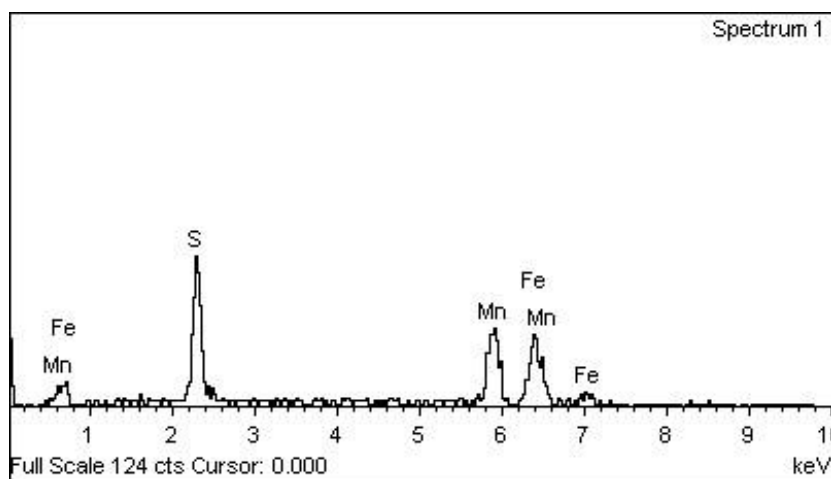
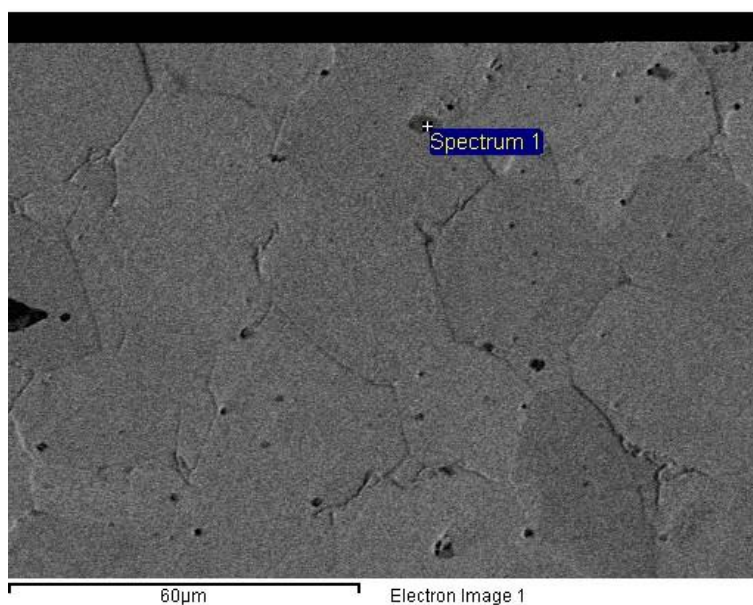
Από τα παραπάνω διαπιστώνεται στο ότι έχει συμβεί ομοιόμορφη διάβρωση του δοκιμίου. Ωστόσο, στις περιοχές όπου ανιχνεύονται σουλφίδια, εντοπίζονται φαινόμενα διάβρωσης βελονισμών, δηλαδή εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης, ακόμα και αν το κράμα έχει καλυφθεί από παράγωγα της

διάβρωσης. Όπως προαναφέρθηκε, το θείο προκύπτει από το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε, το οποίο σχηματίζει ενώσεις με τον σίδηρο με χαμηλό σημείο τήξεως (960°C). Έτσι, κατά την έλαση και σφυρηλάτηση του υλικού που πραγματοποιείται στους 1100 °C, ο θειούχος σίδηρος τήκεται με συνέπεια να δημιουργούνται ρωγμές στο προϊόν. Τα σουλφίδια είναι ελαφρύτερα του τήγματος σιδήρου και μπορούσαν να απομακρυνθούν, όμως ορισμένα παραμένουν.

### **Δοκίμιο No 5**

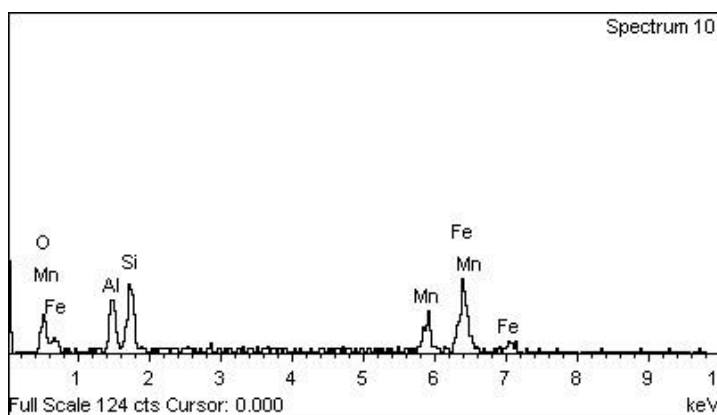
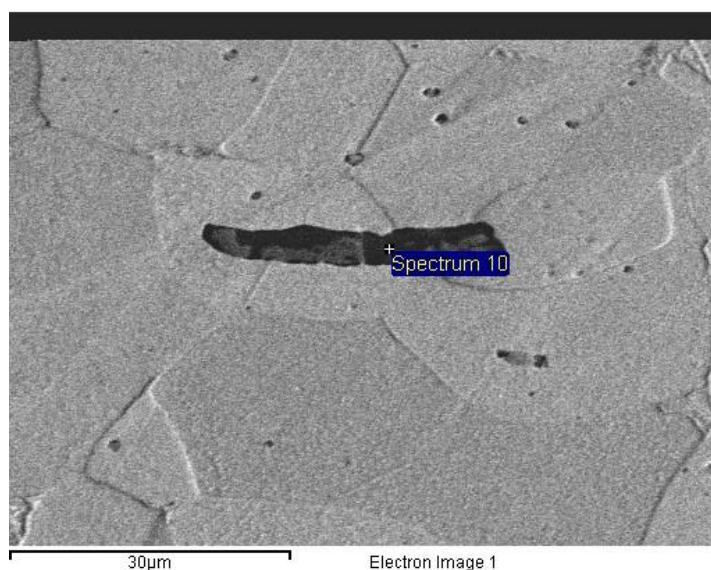


Εικόνα 37 Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του δοκιμίου No 5



Element	Weight%	Atomic%
S K	26.30	38.11
Mn K	41.94	35.47
Fe K	31.76	26.42
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>	

Σχήμα 12 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του δοκιμίου No 5

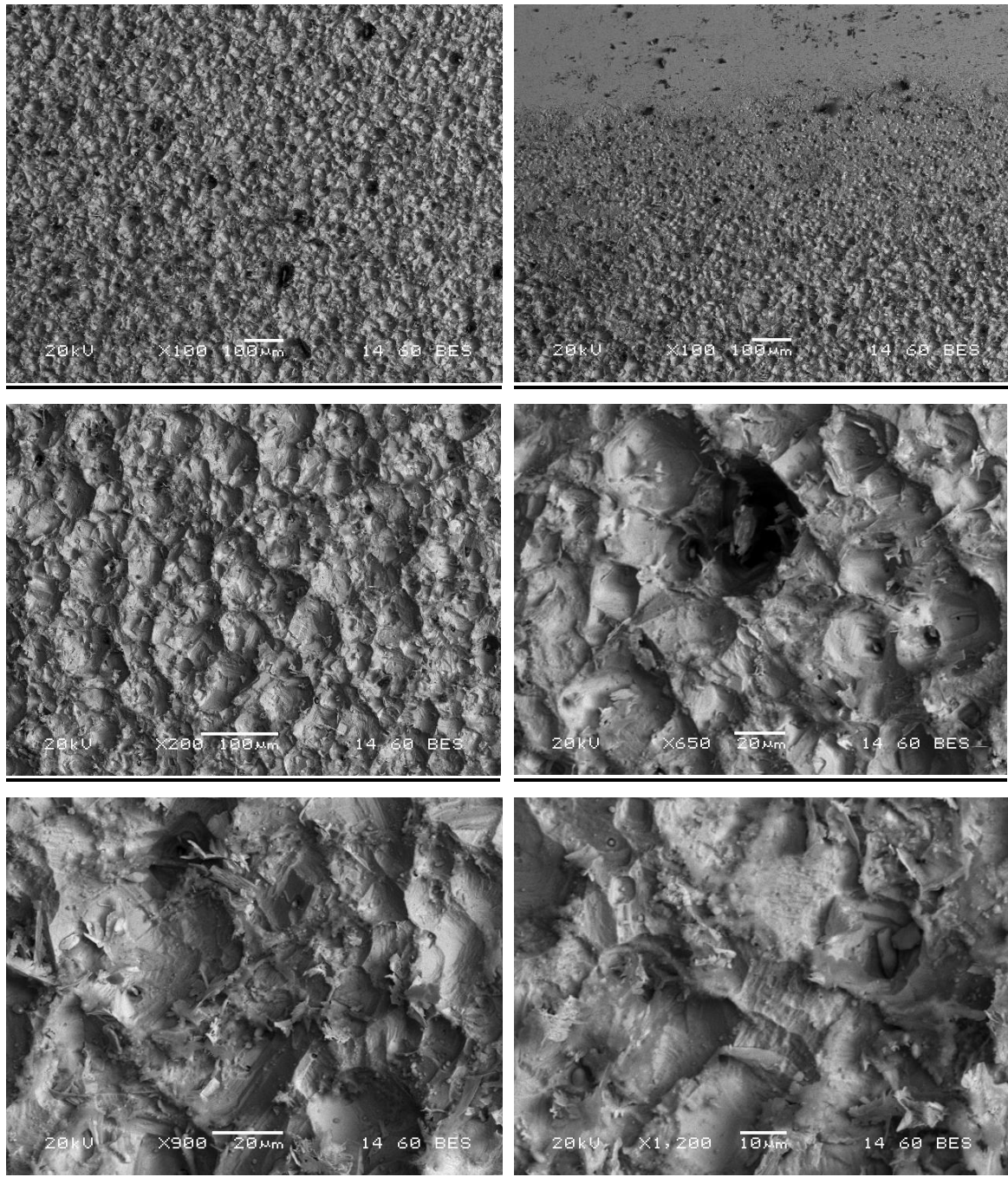


Element	O K	Al K	Si K	Mn K	Fe K	Totals
Weight%	19.00	10.53	15.70	15.99	38.78	100.00
Atomic%	38.03	12.50	17.91	9.32	22.24	

Σχήμα 13 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS σε σκωρία του δοκίμιου No 5

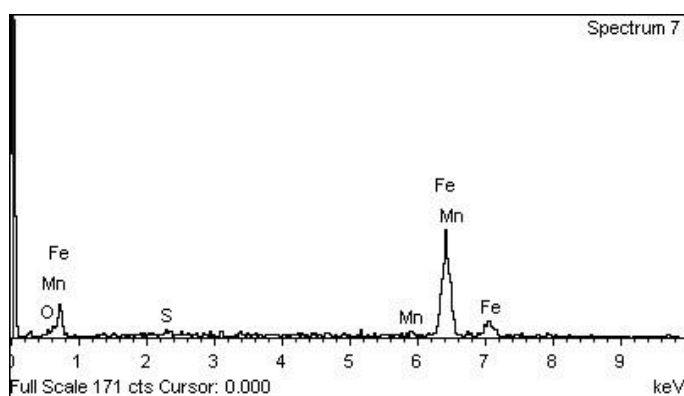
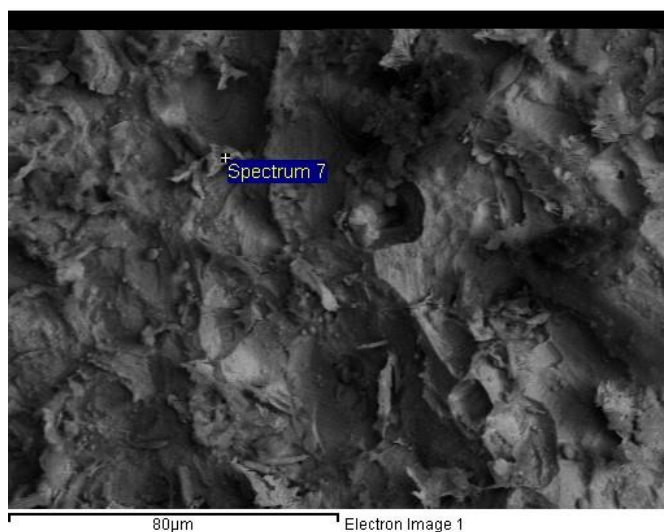
Το δοκίμιο No 5 έχει επίσης φερριτική δομή με διάφορα εγκλείσματα σκουριάς. Και σε αυτή την περίπτωση ανιχνεύεται θείο και μαγγάνιο εντός της δομής αλλά και εντός των εγκλεισμάτων σκουριάς και η παρουσία τους οφείλεται στην χρήση γαιάνθρακα ως αναγωγικό μέσο και στην επιλογή του μαγγανίου ως στοιχείο δέσμευσης του θείου. Επιπλέον, δεν παρατηρείται κάποιος προσανατολισμός στους κόκκους, ενώ πραγματοποιούνταν έλαση και σφυρηλασία του υλικού, γεγονός που αποδεικνύει κάποια θερμική κατεργασία. Στο έγκλεισμα σκουριάς που

παρουσιάζεται παραπάνω, ανιχνεύονται στοιχεία όπως το πυρίτιο και το αλουμίνιο. Τα συγκεκριμένα στοιχεία προστέθηκαν κατά τη διαδικασία χαλυβοποίησης, καθώς λειτουργούν ως αντιοξειδωτικά, δηλαδή δεσμεύουν το οξυγόνο που βρίσκεται σε περίσσεια, το οποίο με την σειρά του προστέθηκε για να μειώσει το ποσοστό του άνθρακα του τήγματος και να συμβάλλει στην δημιουργία χάλυβα με χαμηλό ποσοστό σε άνθρακα.



Εικόνα 38 Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου Νο 5





Element	Weight%	Atomic%
O K	3.29	10.54
S K	1.08	1.73
Mn K	2.59	2.42
Fe K	93.04	85.32
<b>Totals</b>	100.00	

Σχήμα 14 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου No 5

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στο δοκίμιο έχει επέλθει ομοιόμορφη διάβρωση, ενώ σε σημεία που ανιχνεύεται το θείο, σημειώνεται διάβρωση βελονισμών, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Εντός των προϊόντων της διάβρωσης εντοπίζονται

και σε αυτή την περίπτωση στοιχεία όπως το μαγγάνιο και το θείο για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν και παραπάνω.

#### 4.4 Σκληρότητα Vickers

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων.

Αριθμός Σκληρομέτρησης	Τιμή σκληρότητας δοκιμίου 1020α (HV)	Τιμή σκληρότητας δοκιμίου 1020δ (HV)
1	106,80	107,90
2	99,90	138,50
3	96,64	131,10
4	101,40	105,20
5	105,00	108,40
6	94,04	101,40
7	93,00	128,20
8	127,70	98,54
9	94,79	97,11
10	102,60	110,10
<b>Μ.Ο.</b>	102,19	112,65
<b>Τυπική Απόκλιση</b>	10,12	14,61

*Πίνακας 1 Μικροσκληρομέτρηση Vickers των αρχαίων συνδέσμων*

Αριθμός Σκληρομέτρησης	Τιμή σκληρότητας δοκιμίου Νο 5 (HV)	Τιμή σκληρότητας δοκιμίου Νο 3.1 (HV)	Τιμή σκληρότητας δοκιμίου Νο 3.2 (HV)
1	116,80	130,30	124,20
2	97,26	135,10	124,90
3	123,80	112,20	122,60
4	118,10	122,60	125,40
5	115,00	100,70	122,40
6	118,50	107,50	106,00

7	131,60	131,80	114,00
8	101,40	137,50	115,40
9	106,80	108,60	116,20
10	122,20	116,80	115,60
<b>Μ.Ο.</b>	115,15	120,31	118,67
<b>Τυπική Απόκλιση</b>	10,52	12,98	6,26

*Πίνακας 2 Μικροσκληρομέτρηση Vickers των Μπαλάνιων συνδέσμων*

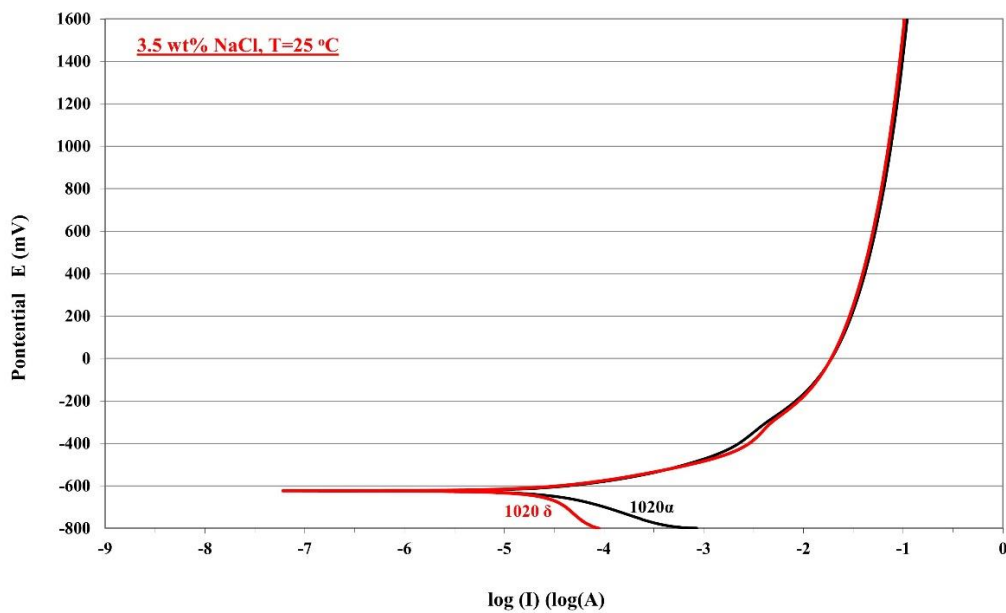
Οι τιμές μικροσκληρότητας των αρχαίων καθώς επίσης και των πιο πρόσφατων συνδέσμων που σημειώθηκαν είναι παραπλήσιες. Ορισμένες αποκλίσεις που εντοπίζονται οφείλονται στην διαφοροποίηση του μεγέθους των κόκκων, καθώς η τιμή σκληρότητας αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους του κόκκου, αλλά και στους ποικίλους σχηματισμούς που απαντώνται στην επιφάνεια του κάθε δοκιμίου, όπως για παράδειγμα οι κόκκοι του φερρίτη ή περλίτη, τα οξειδία και τα εγκλείσματα σκουριάς.

Αναλυτικότερα, η μέση τιμή μικροσκληρότητας των αρχαίων συνδέσμων είναι 102,1 HV για το δοκίμιο 1020α και 112,6 HV για το 1020δ. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε χάλυβα με εξαιρετικά μικρό ποσοστό σε άνθρακα. Συγκεκριμένα, το κατά βάρος ποσοστό σε άνθρακα του δοκιμίου 1020δ εκτιμάται γύρω στο 0,086%, ενώ του δοκιμίου 1020α είναι σχεδόν μηδενικό. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα, διότι η διαδικασία χαλυβοποίησης στην αρχαιότητα δεν ήταν αρκετά ανεπτυγμένη, με συνέπεια την παραγωγή ενός κράματος πιο κοντά σε καθαρό σίδηρο και όχι σε χάλυβα.

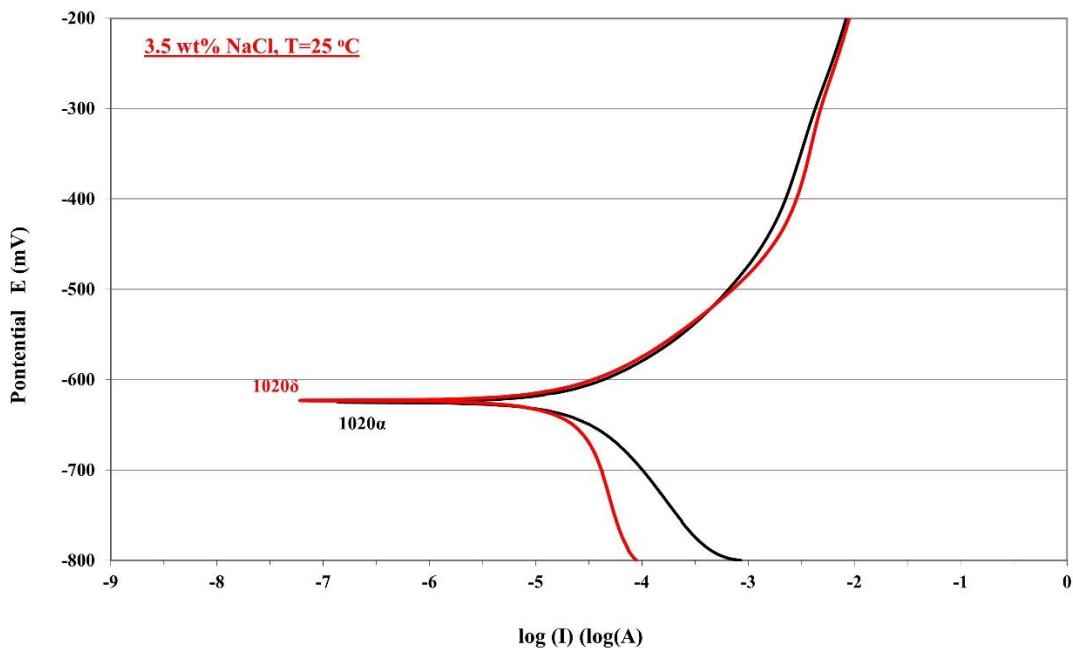
Αντίθετα, τα δείγματα που κατασκευάστηκαν από τους συνδέσμους που τοποθετήθηκαν από τον Μπαλάνο, είχαν ακόμη μικρότερη απόκλιση στην μέση τιμή σκληρότητάς τους. Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή για το δοκίμιο No 5 είναι 115,2 HV, ενώ του δοκιμίου No 3 υπολογίστηκε ίση με 120 HV. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν ότι οι προκείμενοι χάλυβες ανήκουν πιθανότατα σε ίδια παρτίδα κατασκευής, σύμφωνα και με προηγούμενα αποτελέσματα. Τέλος, αντιστοιχίζοντας την μικροσκληρότητα αυτών με το κατά βάρος ποσοστό τους σε άνθρακα προκύπτει ότι εν λόγω χάλυβες διαθέτουν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα άνθρακα, της τάξης του 0,2%.

## 4.5 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση

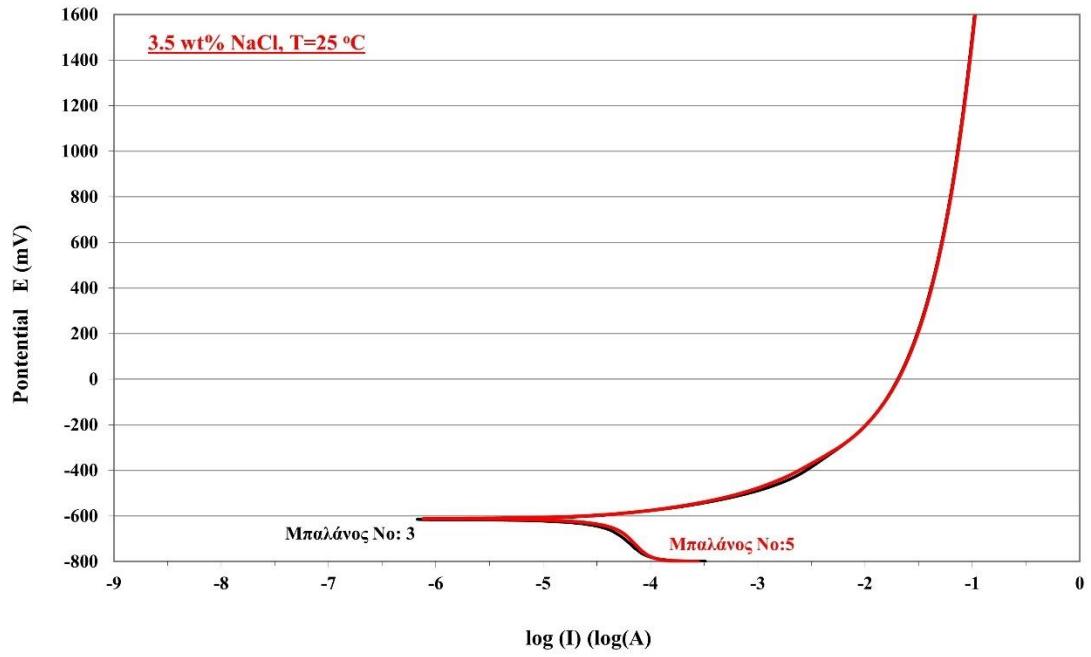
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν από την ποτενσιοδυναμική διάβρωση των δοκιμίων από τους αρχαίους και από τους πιο πρόσφατους Μπαλάνιους συνδέσμους, καθώς και ένα ενιαίο διάγραμμα σύγκρισης αυτών. Τα ίδια διαγράμματα παρατίθενται και μεγεθυμένα, για τον βέλτιστο εντοπισμό του δυναμικού ( $E_{corr}$ ) και του ρεύματος διάβρωσης ( $I_{corr}$ ).



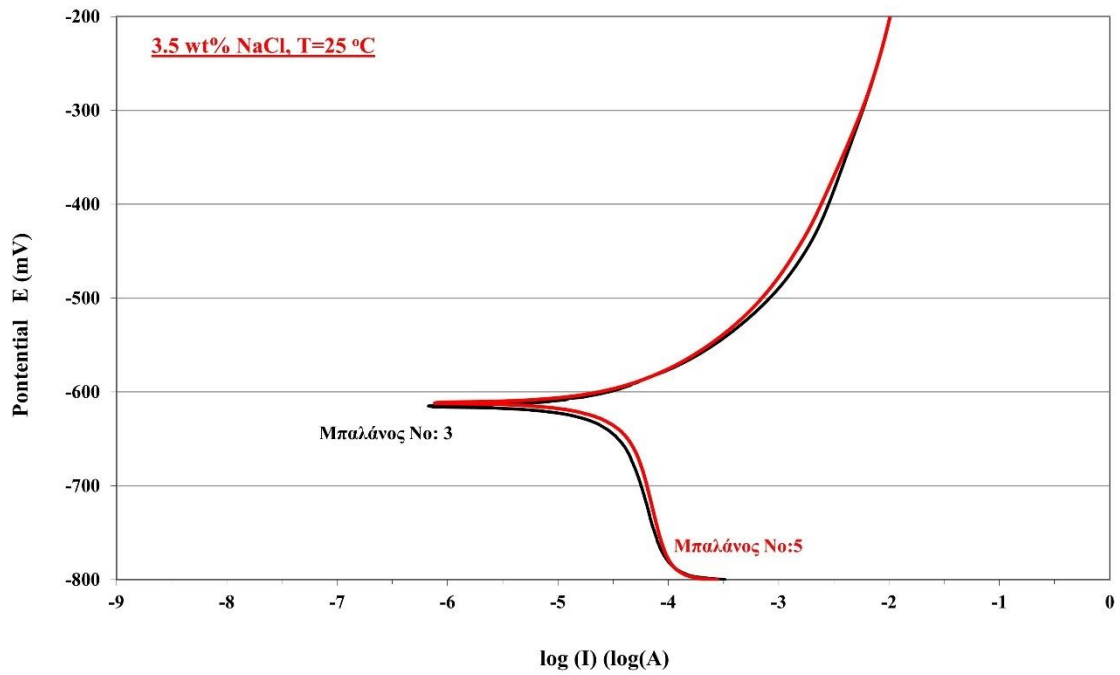
Σχήμα 15 Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των αρχαίων συνδέσμων



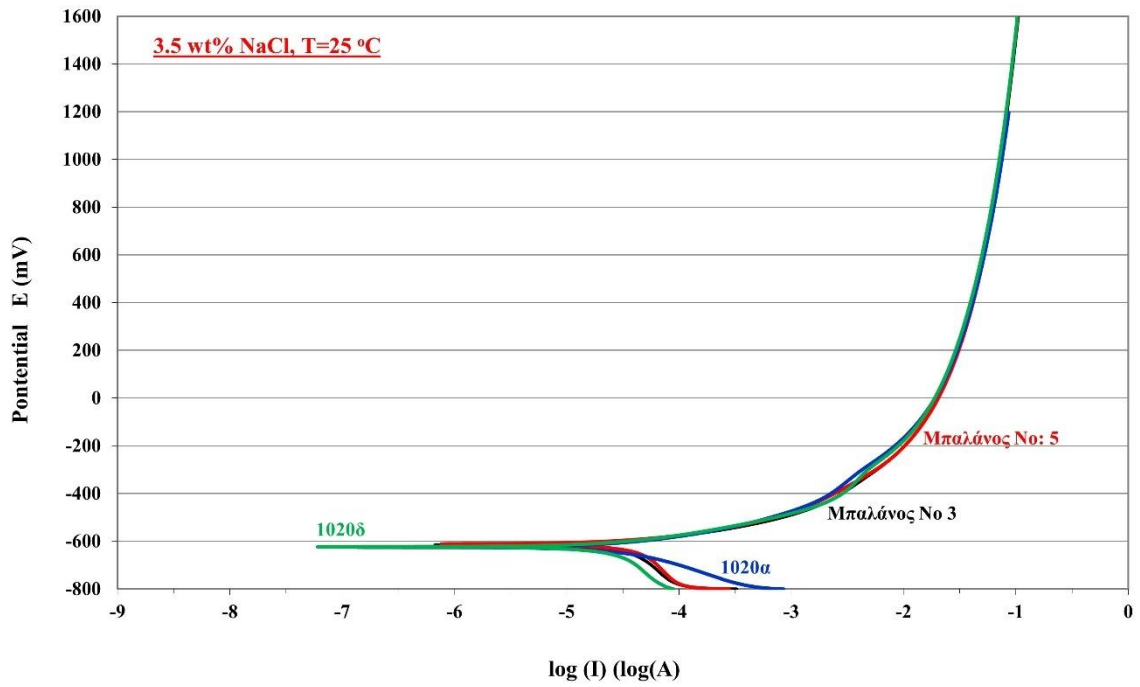
Σχήμα 16 Μεγεθυμένο διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των αρχαίων συνδέσμων



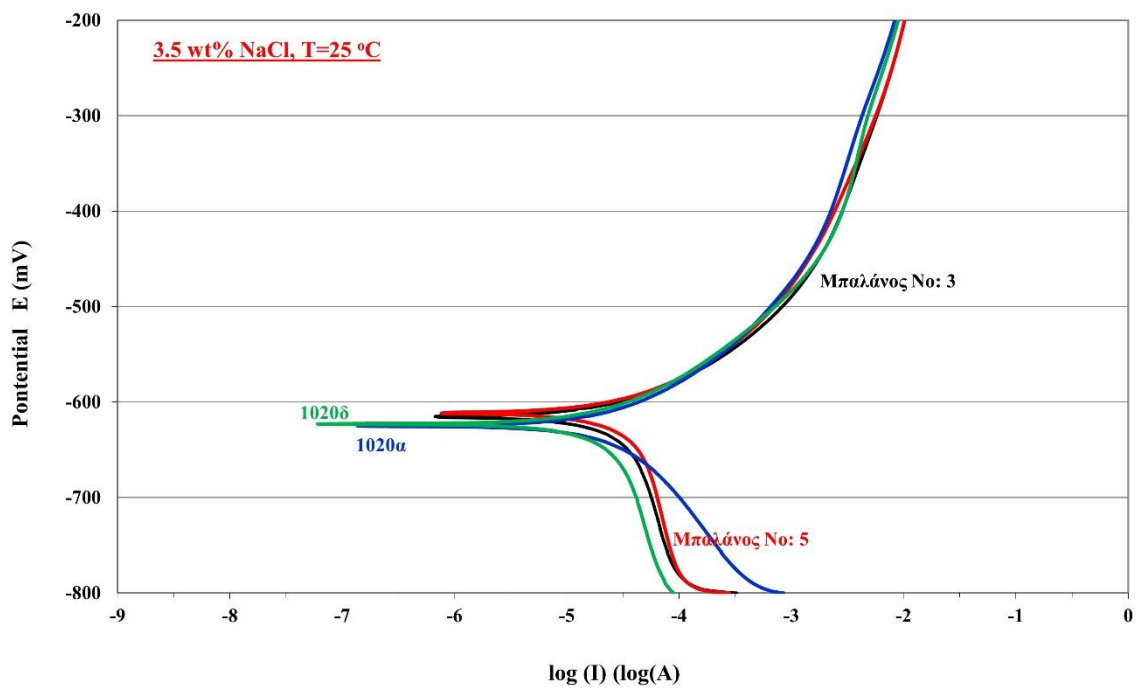
Σχήμα 17 Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των Μπαλάνιων συνδέσμων



Σχήμα 18 Μεγεθυμένο διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των Μπαλάνιων συνδέσμων

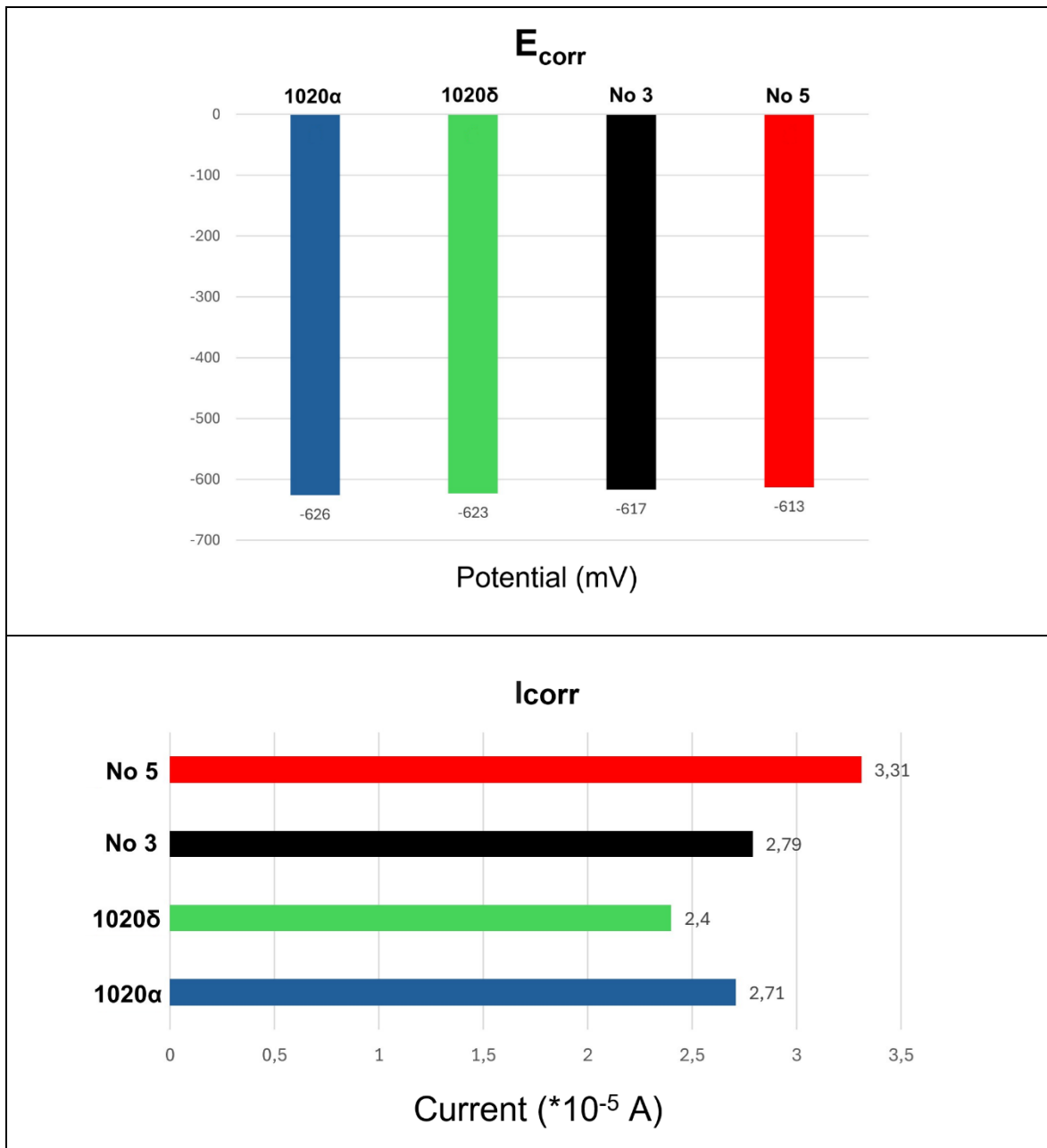


Σχήμα 19 Συγκριτικό διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάθρωσης όλων των δοκιμίων



Σχήμα 20 Μεγεθυμένο συγκριτικό διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάθρωσης

Από τις παραπάνω καμπύλες διάβρωσης προκύπτουν αρκετά συμπεράσματα που κρίνονται άξια αναφοράς. Αρχικά, σημειώνεται ότι σε κανένα από τα δοκίμια δεν διακρίνεται παθητική περιοχή, ενώ το ανοδικό τμήμα σε κάθε γράφημα παρουσιάζει μεγάλη κλίση, γεγονός που υποδεικνύει έντονους ρυθμούς διάβρωσης από αντιδράσεις οξειδωσης. Συμπληρωματικά, όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν παραπλήσια αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, διότι οι τιμές ανοιχτού δυναμικού διάβρωσής τους είναι παρόμοιες, με εύρος τιμών που κυμαίνεται από -613 mV έως -626 mV. Τέλος, σε συνδυασμό με τις μικρογραφίες που προέκυψαν από το SEM, σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται ομοιόμορφη διάβρωση (Uniform Corrosion).



Σχήμα 21 Συγκριτικό διάγραμμα των μεγεθών  $E_{corr}$  και  $I_{corr}$  των τεσσάρων δοκιμίων

Παραπάνω παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των τιμών  $E_{\text{corr}}$  και  $I_{\text{corr}}$  των τεσσάρων δοκιμίων.

Κρίνεται σκόπιμο ακόμη να εντοπιστούν οι διαφορές ανάμεσα στα δοκίμια των αρχαίων και των πιο σύγχρονων συνδέσμων. Πρωτίστως, το δυναμικό διάβρωσης ( $E_{\text{corr}}$ ) των δοκιμίων 1020α και 1020δ είναι αρνητικότερο των άλλων συνδέσμων, με τιμές -626 mV και -623 mV αντίστοιχα, κάτι που δηλώνει ότι είναι περισσότερο επιρρεπή στην διάβρωση. Αντίθετα, οι σύνδεσμοι που τοποθετήθηκαν από τον Μπαλάνο παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές ρεύματος διάβρωσης, συγκεκριμένα η τιμή του δοκιμίου No 3 είναι  $2,79 \cdot 10^{-5}$  A, ενώ η τιμή ρεύματος διάβρωσης του δοκιμίου No 5 είναι  $3,31 \cdot 10^{-5}$  A. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι οι πιο σύγχρονοι σύνδεσμοι διαβρώνονται ταχύτερα συγκριτικά με τους αρχαίους. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη σουλφιδίων του σιδήρου εντός της μικροδομής τους, τα οποία ανιχνεύθηκαν από την στοιχειακή ανάλυση και επιδρούν δυσμενώς στην αντίσταση του υλικού στη διάβρωση, διότι οδηγούν σε διάβρωση βελονισμών (pitting corrosion).

## 5 Συμπεράσματα

---

Τα δοκίμια που εξετάστηκαν στην προκείμενη διπλωματική εργασία παρουσίασαν αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους, παρόλο που τα υλικά, από τα οποία δημιουργήθηκαν, είχαν κατασκευαστεί σε χρονικές περιόδους με διαφορετική τεχνογνωσία και ανόμοια τεχνικά μέσα. Αρχικά, όλοι οι χάλυβες που μελετήθηκαν διαθέτουν χαμηλό ποσοστό σε άνθρακα και φερριτική δομή, δηλαδή σίδηρο που κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, στην οποία εντοπίζονται πολυάριθμα εγκλείσματα σκωρίας. Αποδείχθηκε ακόμη ότι προβάλλουν παρόμοια αντοχή στη διάβρωση, καθώς επίσης ότι σχηματίστηκαν παραπλήσια προϊόντα διάβρωσης, συγκεκριμένα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως η διαφορά ανάμεσα στις τιμές μικροσκληρότητάς τους είναι μικρή, κάτι που οφείλεται στις ομοιότητες της δομής και του κατά βάρος ποσοστού τους σε άνθρακα.

Οι πληροφορίες που συλλέγονται για τους αρχαίους χάλυβες κατόπιν της εξέτασής τους κατά την πορεία της συγκεκριμένης εργασίας είναι αρκετές και αξιοσημείωτες.



Πρωτίστως, σύμφωνα με τις μικρογραφίες που προέκυψαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε συνδυασμό με ιστορικές γνώσεις αναφορικά με την κατασκευή σιδερένιων υλικών, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι οι μεταλλουργοί της αρχαίας Ελλάδας κατασκεύαζαν τους συνδέσμους με τήξη σιδηρομεταλλευμάτων και ύστερα διαμόρφωση του μαλακού σιδήρου που πρόκυπτε με σφυρηλάτηση, ταχεία ψύξη και αναθέρμανση. Η σφυρηλάτηση αποσκοπούσε στην επίτευξη ενός συμπαγούς υλικού και στην απομάκρυνση της σκουριάς που βρισκόταν εγκλωβισμένη στο τήγμα του μετάλλου, στοχεύοντας στις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες και η χρήση της επιβεβαιώνεται από την μορφή των εγκλεισμάτων σκωρίας, τα οποία εμφανίζονται επιμηκυμένα, ενώ οι κορυφές των δειγμάτων των αρχαίων χαλύβων στο διάγραμμα XRD είναι εντονότερες και σχετικά μετατοπισμένες, εξαιτίας του προσανατολισμού των κόκκων που επιφέρει η συγκεκριμένη διεργασία. Επιπλέον, εκτιμάται ότι έγινε χρήση ξυλάνθρακα ως καύσιμη ύλη, καθώς εντός των εγκλεισμάτων σκωρίας εντοπίστηκαν χημικά στοιχεία, όπως το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το χλώριο και άλλα, τα οποία μεταφέρθηκαν από το καύσιμο στο τήγμα του σιδήρου. Ακόμη, με βάση την μέση τιμή μικροσκληρότητας του κάθε δοκιμίου, φαίνεται πως τα δύο υλικά δημιουργήθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους, διότι διαθέτουν ανάλογο κατά βάρος ποσοστό σε άνθρακα, με το πρώτο να είναι σχεδόν μηδενικό, ενώ του δεύτερου υπολογίστηκε κοντά στο 0,086%, καθιστώντας τον ως έναν υποευθηκτοειδή χάλυβα. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε κάποιο φαινόμενο ενανθράκωσης που έλαβε χώρα κατά την τήξη του μεταλλεύματος του σιδήρου, δηλαδή με την ενεργοποίηση των μηχανισμών διάχυσης σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και την ταυτόχρονη παρουσία κάποιου ενανθρακωτικού μέσου, που στην συγκεκριμένη περίπτωση θα μπορούσε να αποτελεί ο ξυλάνθρακας. Τέλος, η αντοχή των αρχαίων συνδέσμων στην διάβρωση αποδείχθηκε χαμηλή, ωστόσο με την τεχνική της μολυβδοχόησης, την επικάλυψη αυτών με μόλυβδο, οι αρχαίοι αρχιτέκτονες κατάφεραν να προστατέψουν το μέταλλο από την οξειδωσή του, διασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο και την αρτιότητα των μαρμάρινων σχηματισμών.

Οι μεταλλικοί σύνδεσμοι που τοποθετήθηκαν κατά την αναστηλωτική επέμβαση του Μπαλάνου μελετήθηκαν εξίσου αναλυτικά με την προηγούμενη περίπτωση και προέκυψαν πολυάριθμα συμπεράσματα άξια αναφοράς. Αρχικά, και οι δύο χάλυβες που εξετάστηκαν είναι υποευθηκτοειδείς και έχουν παραπλήσιο ποσοστό σε

άνθρακα, της τάξης του 0,1 με 0,2% και κατά επέκταση και μέση τιμή μικροσκληρότητας, με μικρότερη διαφορά από αυτή ανάμεσα στους αρχαίους συνδέσμους. Συμπληρωματικά, εντός της μικροδομής τους εντοπίζονται εγκλείσματα σκουριάς, μέσα στα οποία ανιχνεύονται στοιχεία όπως το θείο και το μαγγάνιο σε μεγάλο ποσοστό. Η παρουσία του θείου οφείλεται στη χρήση γαιάνθρακα ως αναγωγικό μέσο στο χαλυβουργείο εκείνης της εποχής, ενώ η προσθήκη του μαγγανίου γίνεται με σκοπό να δεσμεύσει το ανεπιθύμητο θείο, δημιουργώντας ελαφρύτερες ενώσεις συγκριτικά με αυτές με τον σίδηρο, καθιστώντας ευκολότερη την απομάκρυνση τους από το τήγμα. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη, διότι με την προσβολή του ρευστού μετάλλου από το θείο, δημιουργούνται σουλφίδια του σιδήρου, τα οποία διαθέτουν χαμηλό σημείο τήξης, γύρω στους 960°C και με την θερμή έλαση του υλικού στους 1100°C, τήκονται και προκαλούν ρωγμές στο προϊόν. Επιπλέον, εντοπίζεται πυρίτιο και αλουμίνιο εντός των εγκλεισμάτων σκουριάς, που πιθανότατα προστίθενται ως αντιοξειδωτικά. Επιπρόσθετα, οι κόκκοι του φερρίτη του υλικού έχουν ομοιόμορφο μέγεθος χωρίς κάποιο προσανατολισμό, παρόλο που έχει υποστεί διαμόρφωση, το οποίο φαίνεται και από το σχήμα των εγκλεισμάτων σκουριάς, γεγονός που αποδεικνύει ότι έχει γίνει ανακρυστάλλωση του μετάλλου. Από τις τελευταίες παρατηρήσεις προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι συγκεκριμένοι χάλυβες είχαν παραχθεί μέσω μίας αυτοματοποιημένης διαδικασίας σε χαλυβουργείο τον 19<sup>ο</sup> αιώνα, που περιλάμβανε αρχικά δημιουργία χυτοσιδήρου και σε δεύτερο στάδιο παραγωγή του χάλυβα, με την μείωση του ποσοστού αυτού σε άνθρακα, το οποίο επιβεβαιώνεται και από ιστορικές πηγές για τον συγκεκριμένο αιώνα. Ακόμη, όπως εντοπίστηκε από τις μικρογραφίες της διαβρωμένης δομής αυτών των υλικών, στις περιοχές όπου ανιχνεύονται σουλφίδια, παρατηρούνται φαινόμενα διάβρωσης βελονισμών, δηλαδή εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης, ακόμη και όταν το υλικό έχει ήδη καλυφθεί από προηγούμενα παράγωγα αυτής, σε αντίθεση με τους αρχαίους συνδέσμους, στους οποίους σημειώθηκε ομοιόμορφη διάβρωση. Από το θεωρητικό μέρος της εργασίας γνωρίζουμε ότι οι σύνδεσμοι αυτοί είχαν εγκιβωτιστεί από ένα λεπτό στρώμα μολύβδου, το οποίο φαίνεται και στις εικόνες που λήφθηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο. Η παρουσία αυτού συνέβαλλε σε κάποιο βαθμό στην προστασία τους από τη διάβρωση, ωστόσο η μικρή ποσότητά του που χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με τη συμπλήρωση των αρχαίων μελών με κοινό τσιμέντο είχε καταστρεπτικά αποτελέσματα για το μνημείο, αφού δεν επαρκούσαν

για την αποτροπή της οξείδωσης των συνδέσμων και την αντιμετώπιση της επακόλουθης διόγκωσής τους.

## 6 Βιβλιογραφία

---

- Παπαδημητρίου Γ. Δ (1993) *Γενική Μεταλλογνωσία II: Τα Κράματα*, Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ
- Παπαδημητρίου Γ. Δ (2000) *Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου και Χάλυβα*, Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ
- Παπαδημητρίου Γ. Δ (1989) *Γενική Μεταλλογνωσία I*, Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ
- Ζευγώλης Ν. Ε (2014) *Μεταλλουργία Σιδήρου Θεωρία και Τεχνολογία*, Αθήνα: Εκδόσεις ΙΩΝ
- Πετρόπουλος Γ. Π (2005) *Μεταλλουργία*, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ίδρυμα Ευγενίδου
- Μανιάτης, Γ. (2004). *Το μάρμαρο σαν υλικό για την λατρεία, την τέχνη και την αρχιτεκτονική: από την προϊστορική Ελλάδα ως την σύγχρονη δύση*. Πρακτικά Συνεδρίου «Η επίδραση του Ολυμπιακού Πνεύματος στην ανθρώπινη πρόοδο», Ινστιτούτο Διεθνούς Συνεργασίας Ελλήνων Επιστημόνων, 5-7 Δεκεμβρίου 2003, Θεσσαλονίκη, 232-249.
- Ρήγας Κ. Ι (2016) *Τα Διακοσμητικά Πετρώματα της Ελλάδος*, Εύβοια: Ηλεκτρονική έκδοση
- Παπαευθυμίου Α. Σ (2017) *Τεχνολογία Υλικών*, Αθήνα: Εκδόσεις Ίδρυμα Ευγενίδου
- Yuxi Zhao and Weiliang Jin. 2016. “Steel Corrosion in Concrete” *Steel Corrosion – Induced Concrete Cracking* (March): 19 - 29
- Yuxi Zhao and Weiliang Jin. 2016. “Mill Scale and Corrosion Layer at Concrete Surface Cracking” *Steel Corrosion – Induced Concrete Cracking* (March): 79 - 92
- Ioannidou, M. 2007 “Principles and methodology of intervention for structural restoration” In Proceedings of the 21st International CIPA Symposium, Athens, Greece, (October): 1 - 6
- Hadingham, E. “Unlocking Mysteries of the Parthenon” *Smithson. Mag.* 2008, 38, 36

- Παπασταματίου, Κ. (2009). *Υλικά και τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν σε εκτεταμένες επεμβάσεις συντήρησης λίθινων μνημείων κατά το 19ο και στις αρχές του 20ου αι.*, Αθήνα.
- Μονιούδη – Γαβαλά Θ. (2015). *Η Ελληνική Πόλη από τον Ιππόδαμο στον Κλεάνθη*, Αθήνα: Εκδόσεις Κάλλιπος
- Βουτυράς Μ. , Γουλάκη – Βουτυρά Α. (2011). *Η Αρχαία Ελληνική Τέχνη και η Ακτινοβολία της*, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ίδρυμα Τριανταφυλλίδη
- Μανιδάκη Β. 2016. “Ένας Γρίφος από το Δυτικό Αέτωμα του Παρθενώνα: Οι Στρεπτοσύνδεσμοι στο Σύστημα Δόμησης του Τυμπάνου” *Αρχιτέκτων, Τιμητικός Τόμος στον Μανόλη Κορρέ*, Αθήνα – Μόναχο.
- Μουμτζής Ι. Α. , Σαζού Δ. Π. (1999). *Ηλεκτροχημεία*, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη
- William S. Tait. 2018. “ Chapter 5 - Electrochemical Corrosion Basics” *Handbook of Environmental Degradation of Materials* (June): 97 - 115
- Alicia Duran, Yolanda Castro, Ana Conde and Juan José de Damborenea. 2018. “Sol-Gel Protective Coatings for Metals” *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* (June): 2369 – 2433
- Stein K. & Μακρής Π. (1993) *Ανάλυση μηχανολογικών καταστροφών*, Αθήνα: Εκδόσεις Παπασωτηρίου
- Moore, D. M. and R. C. Reynolds, Jr. (1997) *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd Ed. Oxford University Press, New York.
- Χατζηασλάνη Κ. (2000) *Ο Μοροζίνι στην Αθήνα*, Ηλεκτρονικές εκδόσεις: Αρχαιολογία της πόλης των Αθηνών
- Παπαθανασίου Γ. (2011) *Παρθενώνας – Ιστορικά στοιχεία*, Διαδικτυακή ιστοσελίδα: <https://users.sch.gr/ipap/EllinikosPolitismos>
- Skoog A. D, Holler F. J, Crouch R. S (1998) *Principles of Instrumental Analysis*, Harcourt College Publishers
- Διαδικτυακή ιστοσελίδα Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης: [ysma.gr](http://ysma.gr)
- Τριανταφυλλίδης Κ. Γ. (2021) *Μεταλλογνωσία, 3η έκδοση*, Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα

- Χαϊδεμενόπουλος Ν. Γ. (2022) *Φυσική Μεταλλουργία*, 2η έκδοση, Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα
- Τσαίμου Κ. Γ (2015) *Λόγος και Εικόνα, Η Αρχαία Μεταλλευτική και Μεταλλουργία*, Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε
- Πάπαρη Κ. (2011) *Ελληνική Ιστορία: Σημαντικοί σταθμοί από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα*, Αθήνα Εκδόσεις ΙΔΕΚΕ
- Faith Mokobi. 2024. “ Light Microscope: Principle, Types, Parts, Diagram” *Journal of Materials Processing Technology* (April): 2109 - 2118
- M. El-Sherbiny, R. Hegazy, M. Ibrahim and A. Abuelezz. 2012. “ The influence of geometrical tolerances of Vickers indenter on the accuracy of measured hardness” *International Journal of Metrology and Quality Engineering* (January): 1 – 6
- Mohamadian Wrya. 2021. “Dilatometric Evaluation of some Critical Physical Properties of OT75 and OT101 Steel Grades” *Metals* (January): 18 – 24
- George F. Harrington and José Santiso. 2021. “ Back to Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films” *Journal of Electroceramics* (October): 141 – 163
- Chateigner D. (2013) *Combined Analysis*, Wiley-ISTE Publishers
- B. J. Inkson. 2016. “Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization” *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (April): 17 – 43