

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ	4
1.1 ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ.	5
1.1.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΖΩΝΗΣ	6
1.1.2 ΕΛΑΤΤΩΜΑΤΑ ΧΥΤΩΝ	9
1.1.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΥΤΕΥΣΗΣ	9
1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΚΤΩΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ.	10
1.2.1 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ	10
1.2.2 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΤΡΟΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ	12
1.2.3 ΔΙΑΦΟΡΙΣΜΟΣ	12
1.3 ΑΡΧΑΙΑ ΚΡΑΜΑΤΑ.	13
1.3.1 Η ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΡΧΑΙΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	15
2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΑΤΙΝΑ ΧΑΛΚΟΥ	22
2.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ	23
2.1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	23
2.1.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΕΙΡΑ	25
2.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	26
2.3 ΠΑΤΙΝΑ	27
2.3.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ ΣΤΟ ΜΠΡΟΥΤΖΟ	27
3. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ‘ΑΣΘΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ’	31
3.1 ΘΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ	32
3.1.1 ΚΥΠΡΙΤΗΣ	32
3.1.2 ΤΕΝΟΡΙΤΗΣ	33
3.1.3 ΣΠΕΡΤΙΝΙΤΗΣ	33
3.2 ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ	34
3.2.1 ΝΑΝΤΟΚΙΤΗΣ	34
3.2.2 ΑΤΑΚΑΜΙΤΗΣ	35
3.2.3 ΠΑΡΑΤΑΚΑΜΙΤΗΣ ΚΑΙ ΚΛΙΝΟΑΤΑΚΑΜΙΤΗΣ	35
3.2.4 ΒΟΤΑΛΛΑΚΙΤΗΣ	35
3.3 Η «ΑΣΘΕΝΕΙΑ» ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ	35
3.3.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΠΑΤΙΝΑΣ	36
3.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΥ	36
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	42
4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	43
4.1.1 ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΑΛΚΟΥ	43
4.1.2 ΔΟΚΙΜΙΑ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Α	44
4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	46
4.2.1 ΛΕΙΑΝΣΗ ΚΑΙ ΕΚΠΛΥΣΗ	46
4.2.2 ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	46
4.3 ΜΕΣΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	47
4.3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ	47
4.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ, SEM-EDS	48
4.3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ, FTIR	49
4.3.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΝΟΡΡΕΥΜΑΤΩΝ (EDDY CURRENT PRINCIPLE)	50
4.3.5 ΖΥΓΙΣΗ	50
4.4 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	51

4.4.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	51
4.4.2 ΠΛΑΣΜΑ Η ₂ ΕΚΚΕΝΩΣΗ ΛΙΓΛΗΣ ΡΑΔΙΟΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ	51
4.4.3 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕ PLASMA	54
5. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	56
5.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ (ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ).....	57
5.1.1 ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ I.....	57
5.1.1.1 XRD	58
5.1.1.2 SEM/EDS	60
5.1.2 ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ I- ΣΤΑΔΙΟ 2 ^ο	62
5.1.2.1 XRD	62
5.1.2.2 SEM/EDS	64
5.1.3 ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ II	65
5.1.3.2 SEM/EDS	66
5.1.3.3 FTIR	67
5.1.3.4 Μέτρηση πάχους πάτινας με δινορρεύματα.....	68
5.1.3.5 Ζύγιση	68
5.1.4 ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ III	69
5.1.4.1 XRD	69
5.1.4.2 Μέτρηση πάχους πάτινας με δινορρεύματα.....	70
5.1.4.3 Ζύγιση	70
5.1.5 ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ IV	71
5.1.5.1 XRD	71
5.1.5.2 FTIR	72
5.1.5.3 Μέτρηση πάχους πάτινας με δινορρεύματα.....	73
5.1.5.4 Ζύγιση	73
5.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ	74
5.2.1 XRD.....	74
5.2.2 SEM/EDS	77
6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	82
6.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	83
6.1.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΣΤΟ ΙΔΙΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	83
6.1.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΕΚΘΕΣΗΣ	84
6.1.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ PLASMA	84
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	86

1. ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ

1.1 Χύτευση μετάλλων και κραμάτων.

Η χύτευση είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους μορφοποίησης μεταλλικών αντικειμένων. Οι Αιγύπτιοι από το 4.000 π.χ. περίπου, έχουν γνώση της τεχνικής χύτευσης μετάλλων. Τα πρώτα χυτά αντικείμενα ήταν χάλκινα και, εν συνεχεία, μπρούτζινα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο ναός του Σολομώντα στο Ισραήλ, με κολώνες από χυτό μπρούντζο ύψους 8,23m και διαμέτρου 1,75m. Η χύτευση, αρχικά, γινόταν σε τρύπες στο έδαφος και με την ανάπτυξη της τεχνικής, σε μόνιμα καλούπια.

Με τις μεταναστεύσεις των λαών ανατολικά, η γνώση της τεχνικής χύτευσης μετάλλων μεταφέρθηκε στην Άπω Ανατολή, όπου βρήκε ευρεία εφαρμογή και εξελίχθηκε. Έτσι, οι Κινέζοι, το 600 π.χ., φτιάχνουν τα πρώτα χυτά από σίδηρο και οι Ινδοί, το 500 μ.χ., τα πρώτα φυτευτά χωνευτήρια από ατσάλι, μέθοδο την οποία συναντάμε στην Αγγλία, πολύ αργότερα (περίπου το 1750 με τον Benjamin Huntsman).

Η χύτευση αποτελεί κατεργασία διατήρησης της μάζας, κατά την οποία το υλικό, που βρίσκεται σε τετηκνία κατάσταση, διοχετεύεται (αποχεύεται), μέσω αγωγών, σε κατάλληλα προετοιμασμένη κοιλότητα υποδοχής (τύπος, καλούπι), όπου και στερεοποιείται.

Η χύτευση επιτρέπει την κατασκευή αντικειμένων διάφορων γεωμετριών, διαστάσεων και βάρους. Με την ορθή επιλογή τύπου είναι δυνατή η κατασκευή τεμαχίων μερικών χιλιοστών, ή μερικών γραμμαρίων, π.χ. φερμουάρ, ως και έλικες πλοίων, πολλών τόνων, με κοιλότητες ή καμπυλότητες, οι οποίες με άλλο τρόπο θα ήταν δύσκολο να δημιουργηθούν. Ως τεχνική μορφοποίησης, η χύτευση δε χρησιμοποιείται μόνο για μεταλλικές κατασκευές –π.χ. από χυτοσίδηρο, αλουμίνιο, χαλκό ψευδάργυρο, μόλυβδο, κλπ, αλλά και για μη μεταλλικά χυτά αντικείμενα, -π.χ. πολυμερικά, γυαλίνα, κεραμικά.

Οι εγκαταστάσεις όπου γίνεται η χύτευση ονομάζονται χυτήρια. Τα καλούπια όπου στερεοποιείται το τηγμένο μέταλλο και τα οποία καθορίζουν το τελικό σχήμα του αντικείμενου καλούνται τύποι. Τα στερεοποιημένα τμήματα μετάλλων που λαμβάνονται με την απλή απόχυση του τήγματος λέγονται πλινθώματα ή χελώνες.

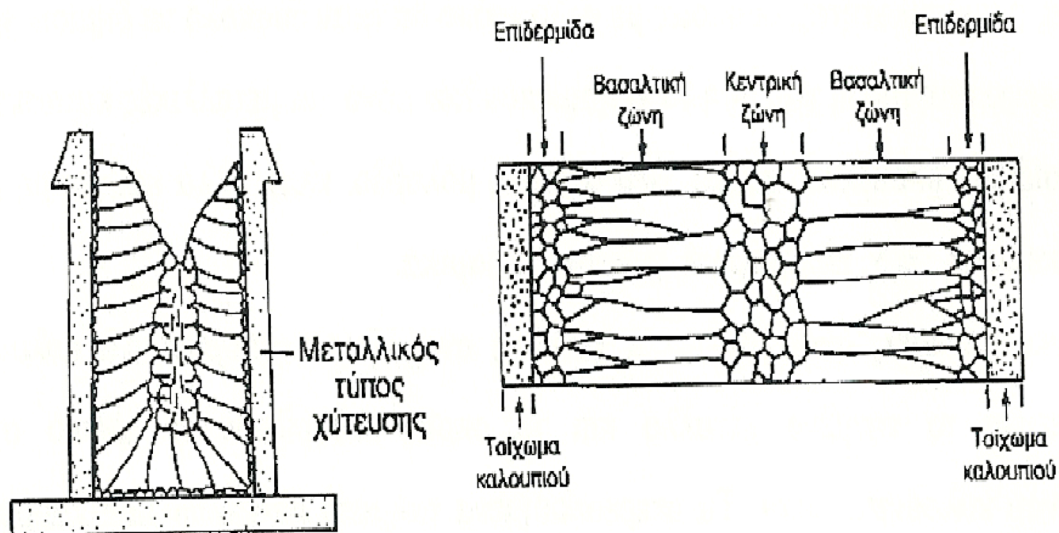
Η ποιότητα ενός χυτού, κύρια η μηχανική του αντοχή, εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του τήγματος, όσο και από τις συνθήκες χύτευσης. Η ικανότητα του τήγματος να πληροί με ακρίβεια τον τύπο της χύτευσης, καλείται εύροια ή ευχυτότητα. Οι ιδιότητες του τήγματος που επηρεάζουν την εύροια του, επομένως, και τη δυνατότητα καλής χύτευσης, είναι: το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, η δημιουργία επιφανειακής μεμβράνης οξειδίων, τα διαλυμένα αέρια, οι αιωρούμενες σκουριές και τα μη μεταλλικά εγκλείσματα, και τέλος, ο τρόπος στερεοποίησης και κρυστάλλωσης. Οι κύριες παράμετροι χύτευσης που επηρεάζουν την εύροια είναι: το σχήμα του τεμαχίου, η πίεση υπό την οποία γίνεται η έγχυση του τήγματος, η κατάσταση των παρειών του αποτυπώματος, ο ρυθμός χύτευσης, καθώς και ο βαθμός υπερθέρμανσης (Χρυσουλάκης 1996).

Οι προναφερθέντες παράγοντες επιδρούν στη μικροδομή του χυτού και στην ανάπτυξη του ιστού στερεοποίησης, προκαλώντας ταυτόχρονα φαινόμενα μικρο- και μακροδιαφορισμού. Εκτός από τη μικροδομή, από τους παραπάνω παράγοντες εξαρτώνται, επίσης, το μέγεθος των παραμενουσών τάσεων στο χυτό, η έκταση της συστολής του τήγματος κατά τη στερεοποίηση του και η εμφάνιση διακενώσεων στη στερεοποιημένη μάζα.

1.1.1 Μορφολογία στερεοποιημένης ζώνης

Η ζώνη στερεοποίησης προχωρά, συναρτήσει του χρόνου, από την εξωτερική επιφάνεια, η οποία βρίσκεται σε επαφή με τα τοιχώματα του τύπου χύτευσης, προς το εσωτερικό του τύγματος απόχυσης. Η απόψυξη πραγματοποιείται με ροή θερμότητας διαμέσου του ήδη στερεοποιημένου τήγματος, προς τα εσωτερικά τοιχώματα του τύπου, και διαμέσου των τοιχωμάτων του, προς το περιβάλλον.

Μετά την απόχυση του μετάλλου ή του κράματος στον τύπο, αναπτύσσεται ένας ιστός στερεοποίησης, ο οποίος, ανάλογα με τις θερμικές συνθήκες πήξης και απόψυξης του μετάλλου, μπορεί να αποτελείται από μία, δύο ή τρεις ζώνες διαφορετικής μορφολογίας. Παρατηρείται, συνήθως μια επιφανειακή μικροκρυσταλλική ζώνη, η οποία περιβάλλει τη βασαλτική ζώνη, που με τη σειρά της περικλεί μια κεντρική ζώνη ισοαξονικής ανάπτυξης.



Σχήμα 1.1: Τομή του τύπου χύτευσης. (α) Τοπική μορφή μεταλλικού τύπου (β) Μορφολογία της στερεοποιημένης ζώνης (πηγή: Χρυσουλάκης 1996)

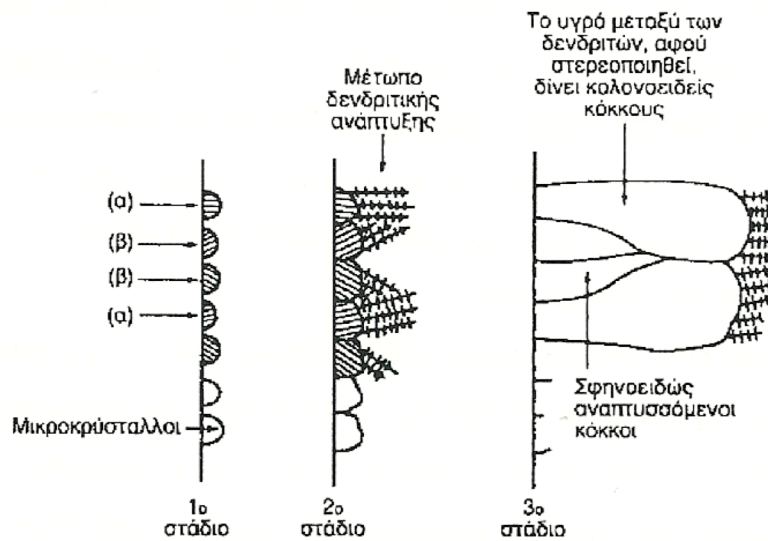
Τοπική Μικροκρυσταλλική ζώνη

Είναι η πρώτη ζώνη που σχηματίζεται κατά την απόχυση, μόλις το τήγμα έρθει σε επαφή με τα τοιχώματα του τύπου που βρίσκονται σε χαμηλή θερμοκρασία και τα οποία ευνοούν την ετερογενή πυρηνοποίηση. Λόγω της απότομης ψύξης, η μικρού πάχους επιφανειακή ζώνη, χαρακτηρίζεται από πολυκρυσταλλική και λεπτόκοκκη δομή, στην οποία οφείλει και το όνομα της. Οι κρύσταλλοι είναι ισοαξονικοί, μικρού μεγέθους και τυχαίου προσανατολισμού.

Βασαλτική ζώνη

Η υπόψυξη στη βασαλτική ζώνη είναι μικρότερη από εκείνη της μικροκρυσταλλικής, λόγω του ότι στο κέντρο του τύπου παραμένει ακόμη θερμό μέταλλο σε υγρή φάση.

Στη ζώνη αυτή ευμεγέθεις κολονοειδούς μορφής, δενδριτικοί κρύσταλλοι, με επιμήκη ανάπτυξη, κατά τη διεύθυνση της θερμοκρασιακής βάρθμωσης, και κάθετα στα τοιχώματα στα τοιχώματα του τύπου. Οφείλονται στην επιλεκτική ανάπτυξη ορισμένων κρυστάλλων της μικροκρυσταλλικής ζώνης.



Σχήμα 1.2: Οι πρώτοι κρύσταλλοι πυρηνοποιούνται με τυχαίους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Αναπτύσσονται με δενδριτική μορφή, ακολουθώντας πάντοτε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Οι κρύσταλλοι τύπου α αναπτύσσονται ως έχουν, μέσα στην υγρή φάση. Οι κρύσταλλοι τύπου β αναπτύσσονται σφηνοειδώς μεταξύ των κρυστάλλων τύπου α, οι οποίοι ενδέχεται να κυριαρχηθούν ως κολονοειδείς κόκκοι. (πηγή: Χρυσουλάκης 1996)

Αν το πάχος του χυτού είναι μικρό, η βασαλτική ζώνη προχωρεί ως την καρδιά του πλινθώματος. Η μικροκρυσταλλική και βασαλτική ζώνη συνιστούν το χαρακτηριστικό ιστό στερεοποίησης, ο οποίος ονομάζεται διακρυστάλλωση.

Ισοαξονική ή κεντρική ζώνη

Η ζώνη αυτή συναντάται στην καρδιά του πλινθώματος μεγάλου πάχους και, πρακτικά, εμφανίζεται μόνο κατά τη χύτευση των κραμάτων. Στο κέντρο του το τήγμα έχει σχεδόν την ίδια θερμοκρασία, με αποτέλεσμα η υπόψυξη να έχει μικρή τιμή και οι αναπτυσσόμενοι κόκκοι να είναι λίγοι.

Η στερεοποίηση πραγματοποιείται, πρακτικά, με ισόθερμο τρόπο. Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται με τυχαίο προσανατολισμό μέχρις ότου ο ένας συναντήσει τον άλλο, ενώ πλέον μέσα στο τήγμα μέχρις ότου ολοκληρωθεί η στερεοποίηση.

Οι κόκκοι της κεντρικής ζώνης είναι περίπου ισομεγέθεις, κυτταροειδούς μορφής, χωρίς τη μικρογραφική μορφή ιστού. Ταυτόχρονα, στη ζώνη αυτή έχουμε συσσώρευση ακαθαρσιών.

Στην περιοχή αυτή, η στερεοποίηση γίνεται με πολύ αργούς ρυθμούς, που οφείλονται σε δύο κύριους λόγους:

- i. τη μεγάλη απόσταση από τα τοιχώματα του τύπου και
- ii. τη συστολή του ήδη στερεοποιημένου τμήματος που μπορεί να δημιουργήσει διάκενο μεταξύ του στερεοποιημένου τμήματος του χυτού και των τοιχωμάτων του τύπου, το οποίο αποτελεί κακό αγωγό θερμότητας.

1.1.2 Ελαττώματα χυτών

Τα ελαττώματα των χυτών αντικειμένων μπορεί να είναι χημικής φύσης, τα οποία αποδίδονται συνήθως στο φαινόμενο του διαφορισμού, να είναι φυσικά ελαττώματα όπως οι διακενώσεις, ή να εμφανίζονται τυχαία ελαττώματα. Στα τυχαία ελαττώματα κατατάσσονται οι ασυνέχειες στη μάζα του χυτού, λόγω συστολής κατά την απόψυξη (σχισμές, ρωγματώσεις). Ειδική κατηγορία ελαττωμάτων αποτελούν αυτά που προκύπτουν από τη μη καλή εκτέλεση της χύτευσης. Τέτοια είναι:

- Αέρια εγκλείσματα, που είτε εκλύονται από το τήγμα, είτε προέρχονται από τη χημική αντίδραση σε υψηλή θερμοκρασία μεταξύ συστατικών του τήγματος (π.χ. ο C στον χάλυβα) και της ατμόσφαιρας ή της υγρασίας της άμμου χύτευσης. Όταν τα αέρια εγκλωβίζονται στη μάζα του χυτού δημιουργούν τα σπήλαια, ενώ όταν εντοπίζονται σε επιφανειακές περιοχές χαρακτηρίζονται ως φυσαλίδες. Συνήθως, παρατηρούνται σε ενδιάμεση ζώνη, παράλληλη προς τον κατακόρυφο άξονα του πλινθώματος.
- Μη μεταλλικά εγκλείσματα, δηλαδή, αδιάλυτες ακαθαρσίες σκουριάς ή σωματιδίων που υπάρχουν στο τήγμα. Έχουν διάφορες διαστάσεις και, κατά την πήξη, συγκεντρώνονται στην περιοχή των διακενώσεων και δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης, επηρεάζοντας έτσι τη στερεοποίηση του χυτού.
- Ρωγματώσεις του υλικού, εξαιτίας της απότομης συστολής του ρευστού και την ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων.
- Ασυνέχειες, λόγω διακοπτόμενης απόχυσης ρευστού στον τύπο.
- Γεωμετρικές παραμορφώσεις και εξογκώματα, λόγω κακής τοποθέτησης του τύπου, γεμετρικής πολυπλοκότητας του χυτού ή, κακής συμπίεσης αποτυπώματος.
- Ψυχρές σταγόνες, λόγω εκτίναξης σταγονιδίων του τήγματος, κατά την απόχυση μέσα στον τύπο. Τα σταγονίδια αυτά στερεοποιούνται πρώτα, οξειδώνονται και συμβάλλουν στην ανομοιογένεια της επιφανειακής δομής του χυτού.

1.1.3 Τεχνικές χύτευσης

Λαμβάνοντας υπόψη τον τρόπο τροφοδοσία του τήγματος στον τύπο, διακρίνονται η εκ των άνω ή κατευθείαν χύτευση, όταν η απόχυση πραγματοποιείται από πάνω κι η στερεοποίηση αρχίζει από το κατώτερο τμήμα του τύπου, και η εν αναρροή ή πηγαία χύτευση, κατά την οποία η ελεύθερη επιφάνεια του τήγματος πραγματοποιεί ανοδική πορεία μέσα στον τύπο καθώς τηγμένο μέταλλο διοχετεύεται από τη βάση του. Οι τεχνικές χύτευσης ανάλογα με τον ρυθμό απόχυσης του τήγματος διακρίνονται σε τεχνικές συνεχούς χύτευσης και σε ασυνεχείς τεχνικές. Οι δεύτερες ανάλογα με το υλικό του τύπου διακρίνονται σε χυτεύσεις σε μόνιμο (μεταλλικό) τύπο και σε μη μόνιμο (τύπο άμμο ή κερί). Οι χυτεύσεις σε μόνιμο τύπο μπορεί να υποβοηθηθούν με χρήση πίεσης ή εφαρμογή φυγόκεντρης δύναμης (Χρυσουλάκης 1996).

1.2 Μηχανισμοί στερεοποίησης και αποκτώμενες δομές.

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

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

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

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

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

1.2.1 Ανάπτυξη κρυστάλλων

Επίπεδη ανάπτυξη

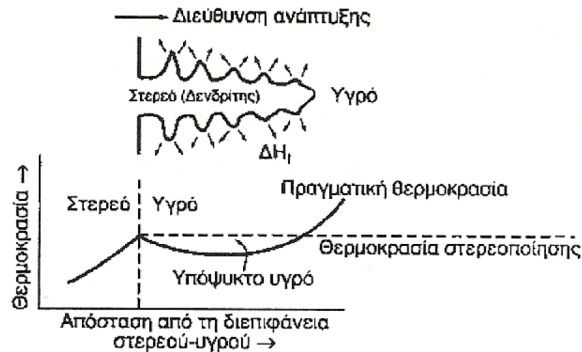
Το είδος αυτό της ανάπτυξης εμφανίζεται κατά τη στερεοποίηση καθαρών μετάλλων, όταν το μέταλλο ψύχεται αργά (συνθήκες ισορροπίας).

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

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

Δενδριτική ανάπτυξη

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



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

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

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

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

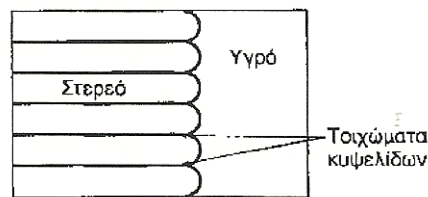
Όσον αφορά τα κράματα, η στερεοποίηση συνοδεύεται από ανακατανομή του διαλυόμενου στοιχείου μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Στην πράξη όμως, ο χρόνος που απαιτείται για την ομογενοποίηση του κράματος μέσω διάχυσης, είναι εξαιρετικά μεγάλος. Η διάχυση, λοιπόν εντός της στερεάς φάσης κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης είναι αμελητέα.

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

Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη

Ένας τρίτος μηχανισμός στερεοποίησης είναι η κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη. Συναντάται στην περίπτωση κατά την οποία η υγρή ζώνη που βρίσκεται

σε κατάσταση υπέρτηξης (ή υπόψυξης) μπροστά από τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, έχει μικρό πλάτος, ώστε να μην καθιστάται δυνατή η ανάπτυξη δενδριτών.



Σχήμα 1.4: Κυψελοειδής ανάπτυξη

1.2.2 Κριτήρια τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων

Γενικά, η μετάβαση από το ένα είδος της ανάπτυξης στο άλλο εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Υψηλή υπέρτηξη, δηλαδή χαμηλές τιμές του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας στην υγρή φάση, σε συνδυασμό με υψηλή ταχύτητα ανάπτυξης αυνοεί τη δενδριτική ανάπτυξη, η οποία συνεπικουρείται από υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του διαλυόμενου στοιχείου. Στην αντίθετη περίπτωση ευνοείται η κυψελοειδής ανάπτυξη.

1.2.3 Διαφορισμός

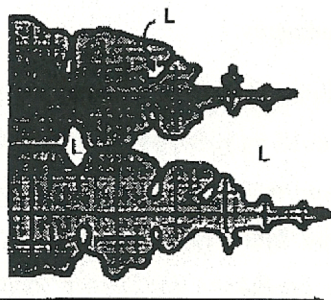
Όπως προαναφέρθηκε, η ανακατανομή του διαλυόμενου στοιχείου κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης ενός κράματος, η ανομοιογενής, δηλαδή, κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου από το κέντρο προς την περιφέρεια του σχηματιζόμενου στερεού κόκκου οδηγεί στο φαινόμενο του διαφορισμού, ο οποίος ανάλογα με την έκταση στην οποία λαμβάνει χώρα, διακρίνεται σε μακροδιαφορισμός και μικροδιαφορισμός.

Μακροδιαφορισμός είναι η χημική ανομοιογένεια σε όλη την έκταση ενός μεταλλικού πλινθώματος χύτευσης (χελώνας), που δεν είναι δυνατόν να εξαλειφθεί με ανόπτηση.

Το φαινόμενο οφείλεται στη μη σύγχρονη στερεοποίηση του συνόλου του τήγματος, κατά τη διάρκεια της οποίας το υγρό μέταλλο εμπλουτίζεται συνεχώς σε ακαθαρσίες, ώστε το τμήμα που στερεοποιείται τελευταίο να είναι πλουσιότερο σε ακαθαρσίες, που συχνά αναφέρονται με τον όρο σύνδρομα ή συνοδά στοιχεία.

Μικροδιαφορισμός είναι η χημική ανομοιογένεια σε κλίμακα κόκκου (δενδριτών), οφείλεται στην ταχεία στερεοποίηση του κράματος και εντοπίζεται, συνήθως, στα τμήματα του πλινθώματος, τα οποία στερεοποιούνται ταχύτερα. Κατά το μικροδιαφορισμό εμφανίζονται φάσεις που δεν προβλέπονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα ισορροπίας.

Κατά τη στερεοποίηση του τήγματος στον τύπο, οι σχηματιζόμενοι, λόγω του μικροδιαφορισμού, δενδρίτες εμφανίζουν διαφορετική χημική σύσταση στο κέντρο τους από αυτήν των εξωτερικών τους περιοχών. Το υγρό το οποίο στερεοποιείται τελευταίο, μεταξύ των κλάδων των δενδριτών, είναι πλουσιότερο σε διαλυόμενο στοιχείο από τις ζώνες που στερεοποιούνται αρχικά.



Γενική διεύθυνση στερεοποίησης

Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση της δένδριτικής στερεοποίησης. Μεταξύ των κλάδων των δένδριτών, οι παγιδευόμενες, υπολοιπούμενες ποσότητες υγρού είναι πλουσιότερες σε διαλυόμενο στοιχείο και οδηγούν σε μικροδιαφορισμό.

Οι μικρές ποσότητες υγρού που παγιδεύονται μεταξύ των δένδριτικών κλάδων και οι οποίες δεν έχουν, πλέον, επαφή με τον κύριο όγκο του υπόλοιπου υγρού, οδηγούν σε ενδοδένδριτικό διαφορισμό. Εντός του παγιδευμένου αυτού υγρού, η συγκέντρωση σε διαλυόμενο στοιχείο είναι μεγαλύτερη εκείνης του υπόλοιπου συνόλου.

1.3 Αρχαία κράματα.

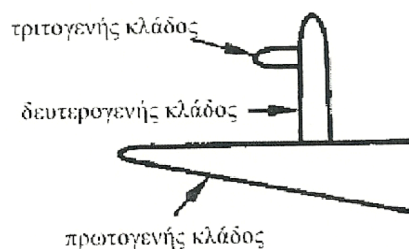
Στον κόσμο των αρχαίων χυτών κυριαρχούν:

Δένδριτική ανάπτυξη

Η δένδριτική ανάπτυξη με υποκατηγορίες τον κανονικό και τον ανάστροφο διαφορισμό εμφανίζεται κατά τη χύτευση και τη στερεοποίηση του τήγματος μέσα σε ένα τύπο, ανεξαρτήτως του είδους της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Τα περισσότερα αρχαία μέταλλα έχουν εγκλείσματα, προσμίξεις, ακαθαρσίες ή αποτελούν κράματα δύο ή περισσοτέρων μετάλλων, όπως στην περίπτωση του χαλκού με τον κασσίτερο (μπρούτζος) και του χαλκού με τον ψευδάργυρο (ορείχαλκος). Το γεγονός αυτό έχει πρωτεύουσα σημασία για το είδος της κρυσταλλικής ανάπτυξης και αποτελεί ένα λόγο για τη δένδριτική ανάπτυξη των περισσότερων αρχαίων χυτών.

Οι δένδριτες, όπως μαρτυρά και το όνομα τους μοιάζουν με κλαδιά δένδρων. Ο σχηματισμός των δένδριτών ξεκινά από ένα πυρήνα κρυστάλλωσης και συνεχίζεται διακλαδούμενος σε όλη την έκταση του μετάλλου, προς τυχαίες κατευθύνσεις μέχρι να συναντήσει ο ένας τον άλλο. Μερικές φορές το περίγραμμα των κόκκων σχηματίζεται γύρω τους και ο ρυθμός απόψυξης επηρεάζει το μέγεθός τους.

Συνήθως, οι δένδριτες είναι ορατοί κάτω από μικροσκόπιο και όταν το αντικείμενο έχει κρυώσει με αργό ρυθμό τότε είναι ορατοί και με γυμνό μάτι ή κάτω από πολύ μικρή μεγένθυση (x10, x20). Όσο πιο αργά γίνεται η στερεοποίηση, τόσο πιο μεγάλο είναι το μέγεθος των δένδριτών. Είναι δυνατόν να μετρηθεί η απόσταση μεταξύ των κλάδων ενός καλοσχηματισμένου δένδριτη και να συγκριθεί με εκείνη γνωστών κραμάτων που έχουν χυτευθεί κάτω από διαφορετικές συνθήκες και σε διάφορα καλούπια-τύπους. Οι κλάδοι ενός δένδριτη χωρίζονται σε πρωτογενή, δευτερογενή και τριτογενή.



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση των κλάδων ενός δενδρίτη.

Οι δενδρίτες μπορεί να έχουν μπερδεμένο ή αμβλυμένο περίγραμμα ή να είναι αρκετά ευθυτενεί και με καλά ορισμένο περίγραμμα, ανάλογα με το είδος του κράματος και τις συνθήκες στερεοποίησης του τήγματος. Η ανάπτυξη των δενδριτών αποτελεί στην ουσία ένα τύπο διαφορισμού που λαμβάνει χώρα κατά τη χύτευση. Αποτελεί ένα φαινόμενο διαφορισμού που παρατηρείται σε μέταλλα με προσμίξεις ή κράματα γιατί το ένα από τα συστατικά έχει χαμηλότερο σημείο τήξης από το άλλο.

Για παράδειγμα, στο μπρούντζο, που αποτελείται από χαλκό και κασσίτερο, ο χαλκός έχει σημείο τήξης 1083 κελσίου και ο κασσίτερος 232 κελσίου. Όταν το κράμα κρυσταλλώνει και αρχίζει να στερεοποιείται με δένδρικό διαφορισμό, το πρώτο μέρος των κλάδων του δενδρίτη που σχηματίζεται είναι εμπλουτισμένο σε χαλκό, εφόσον αυτό το συστατικό του κράματος στερεοποιείται πρώτο. Επομένως, το εξωτερικό μέρος των κλάδων του δενδρίτη θα είναι εμπλουτισμένο σε κασσίτερο. Το αποτέλεσμα είναι ένας διαφορισμός στη συγκέντρωση ανάμεσα στην εσωτερική περιοχή και το εξωτερικό μέρος του δενδριτικού κλάδου. Αυτοί οι δενδρίτες αναφέρονται ως εμπυρηνού-κορέδ (μικροδιαφορισμός). Αναλόγως την ποσότητα και το είδος του στοιχείου κραματοποίησης, το εναπομείναν στις ενδοδενδριτικές περιοχές υγρό μπορεί να στερεοποιηθεί προς σχηματισμό μιας δεύτερης φάσης του συγκεκριμένου συστήματος.

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

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

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

Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη

Τα χυτά από χαλκό, μόλυβδο ή χρυσό μπορεί ενδεχομένως να μην περιέχουν εγκλείσματα-προσμίξεις και ακαθαρσίες, με αποτέλεσμα όταν ο ρυθμός απόψυξης τους είναι χαμηλός να μην παρουσιάζουν δενδριτική ανάπτυξη. Κάτω από αυτές τις συνθήκες δημιουργούνται ισοαξονικοί εξαγωνικοί κόκκοι.

Η εξαγωνική δομή αποτελεί στην ουσία ένα ιδανικό μοντέλο κόκκου μετάλλου ή κρυστάλλου. Στην πραγματικότητα, η διάταξη των κρυστάλλων, καθώς αυτοί αναπτύσσονται και συναντώνται, είναι αυτή που δίνει την εξαγωνική δομή, εφόσον έτσι απαιτείται ελάχιστη ενέργεια. Πρόκειται επομένως για μια δομή ισορροπίας σε αντίθεση με τη δενδριτική δομή στην ισοαξονική εξαγωνική δομή, ενώ το αντίθετο δεν είναι δυνατόν να συμβεί.

Τα χυτά μέταλλα εμφανίζουν χαρακτηριστικό πορώδες, το οποίο προέρχεται από τα διαλυμένα αέρια μέσα στο τήγμα, ή από ενδοδενδριτικές οπές και κανάλια, τα οποία δεν πληρώθηκαν με μέταλλο κατά την στερεοποίηση. Καθώς το τήγμα στερεοποιείται, τα διαλυμένα αέρια μπορεί να αντιδράσουν και να οξειδώσουν το μέταλλο, (τυπικό παράδειγμα είναι ο σχηματισμός οξειδίου του χαλκού-κυπρίτη, μέσα στη μάζα του μετάλλου), ή να οδηγήσουν στο χαρακτηριστικό πορώδες του μετάλλου.

Κρύσταλλοι κολονοειδούς μορφής

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

1.3.1 Η μικροδομή των αρχαίων κραμάτων

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

- i. την παρουσία, τον αριθμό και τη χημική σύσταση των υαρχουσών φάσεων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες κάτω από συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής ταχύτητας απόψυξης,
- ii. τη διαλυτότητα, σε συνθήκες ισορροπίας, σε στερεά κατάσταση ενός στοιχείου ή ένωσης στο άλλο,
- iii. τη θερμοκρασία στην οποία οι διαφορετικές φάσεις αρχίζουν να τήκονται και τη θερμοκρασία στην οποία ένα ψυχόμενο κράμα σε συνθήκες ισορροπίας, αρχίζει να στερεοποιείται, καθώς και τη θερμοκρασιακή περιοχή εντός της οποίας πραγματοποιείται η στερεοποίηση.

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

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

- i. Πλήρης αναμιξιμότητα σε όλες τις φάσεις και αναλογίες
- ii. Πλήρης αναμιξιμότητα σε όλες τις αναλογίες στην υγρή φάση, αλλά
- iii. περιορισμένη αναμιξιμότητα στη στερεά φάση, με κυριότερες υποκατηγορίες:
 - a. ευτηκτική δομή
 - b. ευτηκτοειδή δομή και
 - c. περιτηκτική δομή
- iv. Καμία αναμιξιμότητα στη στερεά φάση

Υπάρχουν όμως και δομές που προκύπτουν από μετασταθείς καταστάσεις όπως:

- Widmanstätten μετασχηματισμός
- Ασυνεχής κατακρήμνιση (διαχωρισμός)
- Κράματα χαλκού

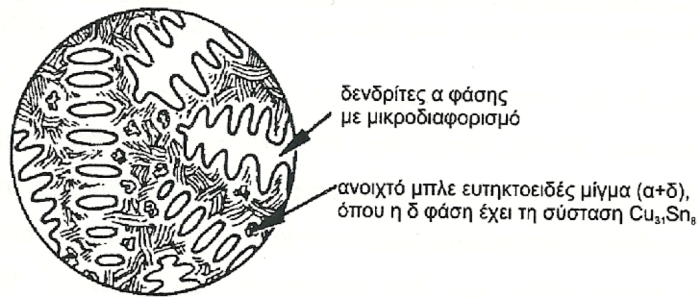
Για τα κράματα του χαλκού με κασσίτερο, ψευδάργυρο και μόλυβδο τα διαγράμματα φάσεων έχουν ως εξής:

Διαγράμματα με ευτηκτοειδές σημείο

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

Τα κυριότερα αρχαιολογικά κράματα που περιλαμβάνουν ευτηκτοειδή μετασχηματισμό είναι το σύστημα χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζος) και το σύστημα σιδήρου άνθρακα (χάλυβας). Η μορφή του ευτηκτοειδούς δεν είναι η ίδια για τον μπρούντζο και το χάλυβα. Στον μπρούντζο, το ευτηκτοειδές μίγμα αποτελείται από δύο φάσεις, την α φάση, η οποία είναι στερεό διάλυμα χαλκού κασσιτέρου εμπλουτισμένο σε χαλκό και την δ φάση, η οποία αποτελείται από μια μεσομεταλλική ένωση χαλκού-κασσιτέρου συγκεκριμένης σύστασης, $Cu_{31}Sn_8$.

Ο ευτηκτοειδής σχηματισμός αρχίζει να εμφανίζεται στη μικροδομή για κράματα με περιεκτικότητες από 5-15% και πάνω σε κασσίτερο, ανάλογα με τις συνθήκες απόψυξης του κράματος. Πρόκειται για ένα υλικό ανοιχτού μπλέ (γαλάζιου) χρωματισμού που είναι αρκετά σκληρό και εύθρυπτο.



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

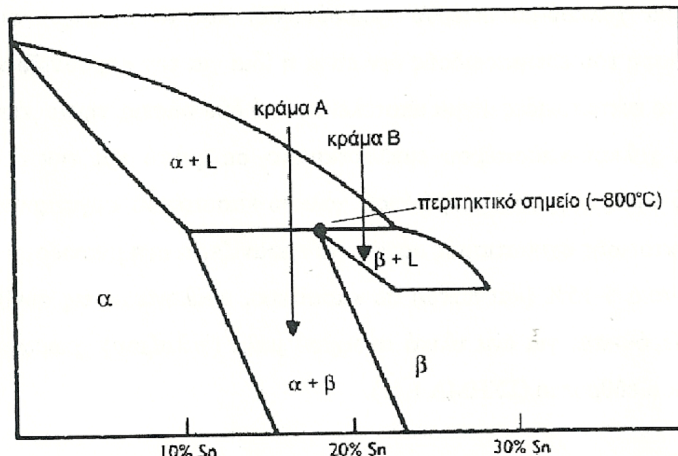
Μεγάλη ποσότητα του ευτηκτοειδούς μίγματος στη μικροδομή του κράματος καθιστά δύσκολη την ψυχρηλασία εξαιτίας της σκληρότητας και της ευθραυστότητας του ευτηκτοειδούς. Επομένως, πρέπει να προηγηθεί κατάλληλη θερμική κατεργασία ανόπτησης, η οποία στη περίπτωση των μπρούντζων (με περίπου 14% περιεχόμενο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

Διαγράμματα με περιτηκτικό σημείο

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

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

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



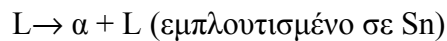
Σχήμα 1.8: Διάγραμμα φάσης ενός συστήματος Cu-Sn- περιτηκτικό σημείο.

Ανόπτηση: ο όρος ανόπτηση χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει κάθε κατεργασία, η οποία συμβάλλει ώστε το μέταλλο να προσεγγίσει την κατάσταση ισορροπίας του, σε φυσικοχημικό ή επίπεδο δομής

Αν θεωρηθεί ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα μικροδιαφορισμού, κατά την απόψυξη του κράματος Α (περίπου 18% Sn, υποπεριτηκτική περιοχή), αρχικά στη θερμοκρασία liquidus θα αρχίσει να δημιουργείται ένα στερεό διάλυμα α φάσης του κασσιτέρου στο χαλκό, ενώ το υγρό που μένει καθώς η θερμοκρασία μειώνεται θα εμπλουτίζεται σε κασσίτερο εξαιτίας της διαφοράς στα σημεία τήξης των δύο συστατικών του κράματος.

Η αντίδραση που πραγματοποιείται στη περιτηκτική θερμοκρασία, 800 κελσίου περίπου, ανάμεσα στην α φάση και το υγρό οδηγεί στο σχηματισμό της β φάσης, ενώ κάποιο ποσοστό της α φάσης θα παραμείνει αναλλοίωτο μετά το πέρας της αντίδρασης προτού αρχίσει να διασπάται σε θερμοκρασία μικρότερης της περιτηκτικής προς τη φάση β. Το κράμα επομένως θα αποτελείται από α και β κρυστάλλους:

Κράμα Α :



Τελική δομή : α + β κόκκοι

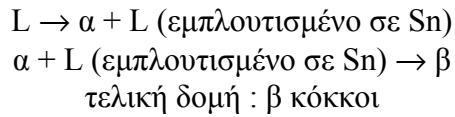
Συχνά κατά την περιτηκτική αντίδραση σχηματίζονται κόκκοι β φάσης μέσα στους κρυστάλλους της α φάσης, καθώς μέσα στα περατωτικά τους όρια, με αποτέλεσμα οι κόκκοι της α φάσης να εμφανίζονται με εξομαλυμένο περίγραμμα.



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

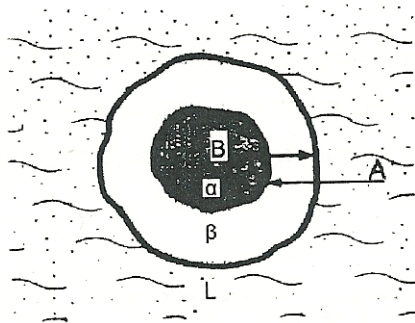
Όταν πραγματοποιείται απόψυξη του υπερπεριτηκτικού κράματος Β, πριν την περιτηκτική θερμοκρασία έχουμε την υγρή φάση και κόκκους της στερεάς φάσης α. Γύρω στους 800 κελσίου, οι κόκκοι αυτοί αντιδρούν με το εναπομείναν υγρό και μετασχηματίζονται σε κόκκους της β φάσης:

Κράμα Β :



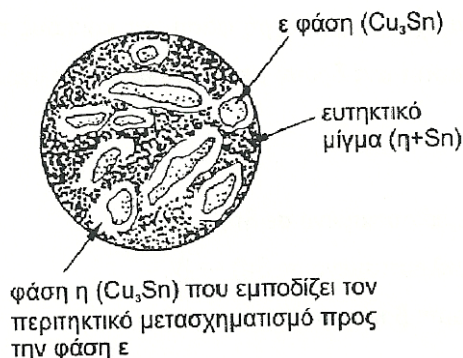
Στα κράματα με περιτηκτικό σημείο παρατηρείται ένα φαινόμενο ανομοιογένειας που ονομάζεται φαινόμενο περιτύλιξης. Αναφέρθηκε παραπάνω ότι κατά το ισόθερμο περιτηκτικό μετασχηματισμό, βάρος της στερεάς φάσης α εξαφανίζεται υπέρ της νέας στερεάς φάσης β . Ο κρυσταλλίτης β σχηματίζεται όμως επάνω στον κρυσταλλίτη α σε διαδοχικές ζώνες που περιτυλίσσουν τον αρχικό κρύσταλλο.

Ο περιτηκτικός μετασχηματισμός πραγματοποιείται με διάχυση ατόμων Α του υγρού L δια μέσου του περιτυλίγματος προς το κέντρο του κρυστάλλου, ενώ άτομα Β της φάσης του κέντρου (α) διαχέονται προς τα έξω. Η διάχυση, όμως, αυτή παρεμποδίζεται λόγω του συνεχούς αυξανόμενου πάχους του περιτυλίγματος, άρα μετά την πλήρη πήξη, η φάση α εξακολουθεί να υπάρχει στο κέντρο.



Σχήμα 1.10: Φαινόμενο περιτύλιξης κατά τον περιτηκτικό μετασχηματισμό.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα του φαινομένου αυτού αποτελεί η δομή του κράματος με 70% κασσίτερο και 30% χαλκό. Παρόμοιες συστάσεις κραμάτων με έως και 40% κασσίτερο (το λευκό αυτό κράμα ονομαζόταν στα λατινικά speculum) χρησιμοποιούνταν από τη ρωμαϊκή εποχή για την κατασκευή καθρεπτών. Θεωρητικά, το κράμα αυτό θα έπρεπε να αποτελείται από εϋτηκτικό μίγμα (φάση η και κασσίτερος), παρ'όλα αυτά όμως τα ευρήματα εμφανίζουν μια δομή εκτός ισοροπίας με κόκκους ϵ φάσης (Cu_3Sn) καλυμένους με κόκκους η φάσης (Cu_3Sn_3) μέσα στο εϋτηκτικό μίγμα ($\eta + \text{Sn}$).



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

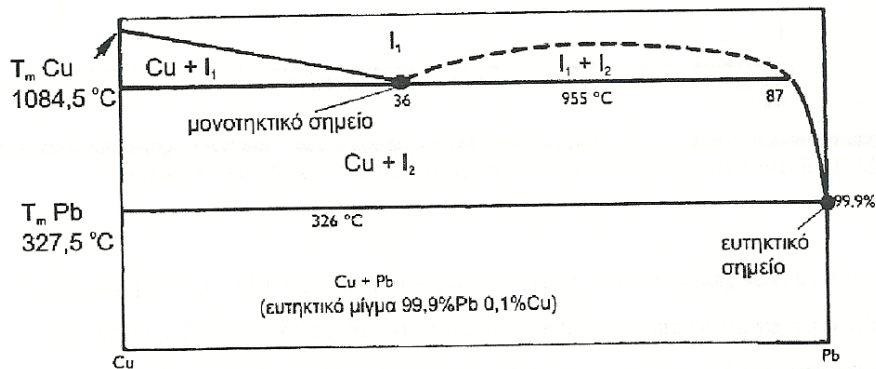
Πολλοί από τους καθρέπτες κατά τη ρωμαϊκή εποχή κατασκευάζονταν είτε από κράματα χαλκού-κασσιτέρου-μολύβδου (με κασσίτερο σε περιεκτικότητα 20-24% και μολύβδο σε περιεκτικότητα συνήθως 5-12%) ή από το πιο συνηθισμένα κράματα χαλκού με χαμηλό ποσοστό κασσιτέρου, τα οποία στη συνέχεια επικασσιτερώνονταν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

Καμία αναμιξιμότητα στη στερεά φάση

Σ' αυτήν την περίπτωση δεν υπάρχει αναμιξιμότητα του ενός μετάλλου μέσα στο άλλο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα συστήματα χαλκού-μολύβδου, ψευδαργύρου-μολύβδου και σιδήρου-χαλκού.

Κατά την απόψυξη ενός τέτοιου κράματος, το μέταλλο το μέταλλο με το μικρότερο σημείο τήξης στερεοποιείται με τη μορφή σφαιρικών σωματιδίων (globules) μέσα στους κόκκους του μετάλλου με το υψηλότερο σημείο τήξης. Για παράδειγμα, το σύστημα χαλκού-μολύβδου, σφαιρίδια μολύβδου περικλείονται στους κόκκους του χαλκού και θα περίμενε κανείς να συμβεί το φαινόμενο του διαφορισμού λόγω βαρύτητας (ο μολύβδος είναι αρκετά πιο βαρύτες από το χαλκό). Στους 955 κελσίου, πραγματοποιείται ο μανοθηκτικός μετασχηματισμός του υγρού τήγματος με 36% περιεκτικότητα σε μολύβδο προς τη στερεά φάση του χαλκού, ενώ σχηματίζεται μια νέα υγρή φάση με 87% περιεχόμενο μολύβδο.

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



Σχήμα 1.12: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Cu-Pb.

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

Μετασχηματισμοί Widmanstätten

Πρόκειται για μια δομή που προκύπτει από το σχηματισμό μιας νέας στερεάς φάσης μέσα στους κόκκους μιας ήδη υπάρχουσας στερεάς φάσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα κράματα ψευδαργύρου-χαλκού. Ο Widmanstätten μετασχηματισμός αφορά στη διάσπαση μιας στερεάς φάσης υψηλής θερμοκρασίας προς μια άλλη φάση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός της νέας στερεάς φάσης πραγματοποιείται στα περατωτικά όρια των αρχικών κόκκων και με τη μορφή πλακών ή βελονών συγκεκριμένου προσανατολισμού.

2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΑΤΙΝΑ ΧΑΛΚΟΥ

2.1 Διάβρωση

Σύμφωνα με τον D.A. Scott, η πάτινα και η διάβρωση είναι στην ουσία διαφορετική έκφανση του ίδιου φαινομένου, δηλαδή της αλλοίωσης της επιφάνειας ενός υλικού με την πάροδο του χρόνου.

Ο όρος πάτινα σύμφωνα με τον ίδιο χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα λείο, συνεχές επιφανειακό στρώμα, που αναπτύσσεται στα μεταλλικά (χάλκινα) αντικείμενα, το οποίο διατηρεί τις λεπτομέρειες και το αρχικό σχήμα του αντικειμένου.

Αντίθετα ο όρος διάβρωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει ορυκτές αποθέσεις που δεν σχηματίζουν ένα λείο, συνεχές στρώμα. Ένα τρίτο είδος επιφανειακού στρώματος αποτελεί η συσσώρευση στην επιφάνεια χερσογενών υλικών όπως κάρβουνο, ξύλο, υφάσματα ή/και άλλων συστατικών, τα οποία προσαρτώνται στα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού ή σε μερικές περιπτώσεις, αντικαθίστανται από αυτά. Η διάβρωση ορίζεται ως η διαδικασία χημικής προσβολής ενός υλικού εξ' αιτίας της έκθεσής του στο περιβάλλον, ενώ η πάτινα ορίζεται ως η συσσώρευση των προϊόντων της διάβρωσης και διαφόρων συστατικών από το περιβάλλον. Παρ' όλα αυτά υπάρχει αμφισημία στους όρους αυτούς και μπορεί να τους δούμε να χρησιμοποιούνται διαφορετικά.

Πολλά αρχαιολογικά αντικείμενα είναι καλυμένα με προϊόντα διάβρωσης, τα οποία προέρχονται είτε από την κατασκευή τους (π.χ. το αντικείμενο μπορεί να έχει πατιναριστεί για αισθητικούς ή άλλους λόγους κατά την κατασκευή του), είτε από τη διάβρωση του αντικειμένου με την πάροδο του χρόνου και ανάλογα με τις συνθήκες που μεσολάβησαν πριν την ανάκτηση του από το έδαφος, τη θάλασσα ή την ατμόσφαιρα (Scott 1991).

2.1.1 Κατηγοριοποίηση διάβρωσης

Η διάβρωση στο χαλκό μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με διάφορους τρόπους, οι οποίοι επηρεάζουν τον τρόπο παρουσίασης των αιτιών που προκαλούν τη διάβρωση και των προϊόντων που προκύπτουν. Μία προσέγγιση είναι η κατηγοριοποίηση των προϊόντων διάβρωσης σε σχέση με τις περιβαλλοντικές συνθήκες που οδήγησαν στο σχηματισμό τους:

1. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την παραμονή του αντικειμένου στο έδαφος (συνθήκες ενταφιασμού).
2. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την έκθεση του αντικειμένου στην ατμόσφαιρα (εξωτερική ατμόσφαιρα).
3. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την έκθεση του αντικειμένου στην ατμόσφαιρα του μουσείου (εσωτερική ατμόσφαιρα).
4. Προϊόντα που σχηματίστηκαν κατά την παραμονή του αντικειμένου σε θαλάσσιο περιβάλλον.
5. Προϊόντα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο για το σχηματισμό πατίνας ή για να χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές.

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

1. Διάβρωση που ελέγχεται από κατιόντα

2. Διάβρωση που ελέγχεται από ανιόντα

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

Κατά τη διάβρωση που ελέγχεται από ανιόντα, έχουμε διόγκωση της διεπιφάνειας, καταλήγοντας σε παχιά, ασυναφή προς το υπόστρωμα στρώματα προϊόντων διάβρωσης. Σε αυτές τις διεργασίες συμβάλλουν εξαιρετικά ευκίνητα ιόντα, όπως τα ανιόντα χλωρίου, τα οποία προσβάλλουν το μέταλλο και επιταχύνουν το ρυθμό διάβρωσης.

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

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

1. Επιταξία
2. Τοποταξία
3. Ανάπλαση/αναδόμηση

Στην επιταξία, υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της κρυσταλλογραφικής δομής του αντικειμένου και τη δομή του στρώματος που μπορεί να αναπτυχθεί, δηλαδή τα προϊόντα διάβρωσης διατηρούν την ίδια δομή με το μέταλλο που αντικαθιστούν.

Κατά τις περισσότερες διεργασίες διάβρωσης (οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις) τα προϊόντα αναπτύσσονται με χημική επιταξία. Η χημική επιταξία είναι υποκατηγορία της επιταξίας και ο όρος περιγράφει τη διεργασία που περιλαμβάνει την ανάπτυξη προσανατολισμένου κρυστάλλου σε στρώματα πάνω σε ένα υλικό, ως προϊόν της αντίδρασης του αρχικού υλικού και κάποιας άλλης ουσίας. Για παράδειγμα ο κυπρίτης διατηρεί την ψευδομορφική, δενδριτική μορφή των χυτών κραμάτων του χαλκού.

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

Κατά την ανάπλαση-αναδόμηση, τα αρχικά προϊόντα διάβρωσης διαλύονται ή μετατρέπονται χημικά σε ένα τελείως διαφορετικό προϊόν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάλυση του κυπρίτη υπό συνθήκες χαμηλού pH και χαμηλής μερικής πίεσης O_2 με αποτέλεσμα την εναπόθεση μεταλλικού χαλκού στη θέση του κυπρίτη.

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

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

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

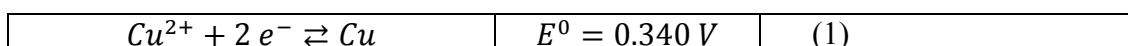
Πιο χρήσιμες είναι οι παρακάτω προσεγγίσεις των αντιδράσεων διάβρωσης:

1. Κινητική προσέγγιση
2. Θερμοδυναμική προσέγγιση

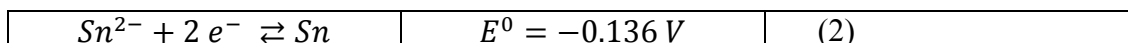
Κατά τη θερμοδυναμική προσέγγιση, για να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα μία αντίδραση, πρέπει η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού κατά Gibbs να είναι αρνητική. Απ' την άλλη η κινητική μελετά το ρυθμό μιας αντίδρασης. Αν μια συγκεκριμένη αντίδραση ή ένα στάδιό της είναι πολύ αργό, τότε η θερμοδυναμική ισορροπία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

2.1.2 Ηλεκτροχημική σειρά

Σπουδαίο ρόλο στη μελέτη της διάβρωσης των κραμάτων διαδραματίζει η ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων εφόσον καθορίζει εν μέρει την επιλεκτική διάβρωση των μετάλλων του κράματος. Το δυναμικό αναγωγής του δισθενούς χαλκού προς μεταλλικό χαλκό είναι +0.340 V.



Απ' την άλλη ο κασσίτερος έχει πιο μικρό αρνητικό δυναμικό -0.136 V:



Οπότε στην περίπτωση του μπρούτζου ο χαλκός αποτελεί την άνοδο.

Ανοδικότερα από το χαλκό είναι (τουλάχιστον στη θεωρία), ο μόλυβδος, το αρσενικό και το αντιμόνιο, τα οποία αποτελούν και τα πιο συνηθισμένα στοιχεία κραματοποίησής του.

Ο μόλυβδος είναι αδιάλυτος στο χαλκό και εμφανίζεται στη δομή του κράματος με τη μορφή διακριτών σφαιριδίων. Ο διαφορισμός που προκύπτει από αυτό το γεγονός, μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή διάβρωση της φάσης του μολύβδου, η οποία βρίσκεται περικυκλωμένη από μεγάλες καθοδικές περιοχές χαλκού.

Τα προϊόντα διάβρωσης του μολύβδου είναι συνήθως ανθρακικά ή οξειδία του μολύβδου. Η επιλεκτική διάβρωση της φάσης του μολύβδου ενισχύεται στην περόπτωση των οργανικών οξέων τα οποία μπορούν να βρεθούν σε ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης του αντικειμένου (ξύλινα ερμάρια, τοποθέτηση κοντά σε κόλλες ή λάστιχο) και αντιδρούν επιλεκτικά με το μόλυβδο δίνοντας μια υπόλευκη απόχρωση ή ακόμα και πιο σοβαρά παραμορφωτικά εξογκώματα στην επιφάνεια του αντικειμένου.

Η διάβρωση του μολύβδου μπορεί να οδηγήσει σε αντικατάσταση του από τα προϊόντα διάβρωσης του, ή σε απομάκρυνσή του από το κράμα και την κάλυψη των περιοχών που υπήρχε από κυπρίτη.

Τα άλατα του μολύβδου είναι σχετικά αδιάλυτα με αποτέλεσμα να παραμένουν πάνω στην επιφάνεια και να αποτελούν συστατικό της πατίνας του αντικειμένου.

Ενίοτε μπορεί η συνδιασμένη διάβρωση χαλκού και μολύβδου να οδηγήσει σε μικτή ορυκτοποίηση χαλκού-μολύβδου στην επιφάνεια.

2.2 Διάβρωση και περιβάλλον

Σημαντικό ρόλο στη διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του διαδραματίζει, εκτός από τη σύσταση και τα ιδιαίτερα μεταλλογραφικά χαρακτηριστικά του μετάλλου, το περιβάλλον στο οποίο έχει εκτεθεί.

Αντικείμενα από χαλκό και κράματα αυτού που έχουν ανακτηθεί από το έδαφος ή τη θάλασσα, εκτίθενται συνέχεια σε ατμοσφαιρικούς παράγοντες ως εκθέματα σε κάποιο μουσείο (αρχαιολογικά αντικείμενα), είτε μπορεί να έχουν τοποθετηθεί εξ' αρχής σε κάποιο εξωτερικό χώρο (αγάλματα, έργα τέχνης). Το περιβάλλον στο οποίο έχει τοποθετηθεί ένα αντικείμενο παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης, τη μορφολογία της πατίνας του και την περαιτέρω διάβρωσή του.

Κινητική

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

Προκειμένου να ενεργοποιηθεί ένα κελί διάβρωσης απαιτούνται:

- Η παρουσία νερού ως ηλεκτρολύτη που άγει το ρεύμα διάβρωσης μέσω διαλυμένων ιόντων όπως, Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .
- Η παρουσία ενός οξειδωτικού παράγοντα –συνήθως το οξυγόνο ή ιόντα υδρογόνου για να αναχθούν στην κάθοδο.

Θερμοδυναμική

Η «ενεργοποιός δύναμη» προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διάβρωση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του pH και την οξειδωτική δύναμη (δυναμικό οξειδοαναγωγής) του περιβάλλοντος. Το αν η διάβρωση θα λάβει χώρα και ποιά προϊόντα θα σχηματιστούν σε αυτή την περίπτωση μπορεί να διελευκανθεί εξετάζοντας ένα διάγραμμα Pourbaix. Τα διαγράμματα Pourbaix αποτελούν στην ουσία ένα χάρτη του ηλεκτροδιακού δυναμικού του υπό εξέταση συστήματος ως προς την οξύτητα/αλκαλικότητά του (pH).

Παρ' όλα αυτά η διάβρωση αποτελεί μια φυσική διεργασία άρρηκτα συνδεδεμένη με το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνει χώρα, επομένως θεωρείται σκόπιμη η αναφορά στις ιδιαιτερότητες του κάθε περιβάλλοντος.

2.3 Πάτινα

Εισαγωγή

Ο γενικός όρος πάτινα στην περίπτωση των χαλκών, αφορά σε φυσικές διεργασίες διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου. Ο διαχωρισμός ανάμεσα σε φυσική και τεχνητή πάτινα γίνεται σε αυτό το σημείο προκειμένου να συμπεριληφθεί και η εσκεμμένη επιφανειακή επεξεργασία ενός αντικειμένου προκειμένου να του αποδοθεί κάποιος χρωματισμός. Άλλοι τρόποι διαχωρισμού της πατίνας είναι η «ευγενής πάτινα» για την περιγραφή του λείου και ενιαίου επιφανειακού στρώματος και σε τεχνητή πάτινα που χαρακτηρίζεται από ένα γυαλιστερό και λείο φινίρισμα, όπως αυτό του μαρμάρου ή του σμάλτου.

2.3.1 Μορφολογία φυσικής πατίνας στο μπρούτζο

Η μελέτη των φυσικά διαβρωμένων μεταλλικών αντικειμένων παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις μακροχρόνιες διεργασίες διάβρωσης που πραγματοποιήθηκαν κατά την παραμονή τους στο φυσικό περιβάλλον (έδαφος, θάλασσα κλπ.). Η ομάδα του Robbiola προσπάθησε να ομαδοποιήσει τα διάφορα φαινόμενα που απαντώνται σε διαβρωμένους μπρούτζους συσχετίζοντας παραμέτρους που αφορούν τόσο το ίδιο το μέταλλο όσο και το περιβάλλον στο οποίο βρέθηκε (Robbiola 1998).

Η εργασία αυτή αποτελεί κατά κάποιο τρόπο επέκταση της προηγούμενης δουλειάς της Mattsson (Mattsson 1996) καταδεικνύοντας για άλλη μια φορά την αναγκαιότητα της στατιστικής ανάλυσης όταν πρόκειται να ελεγχθούν πολυπληθείς παράμετροι. Στην περίπτωση αυτή γίνεται για πρώτη φορά προσπάθεια κατηγοριοποίησης των διαβρωμένων δομών και προτείνεται ένα γενικό λεξιλόγιο για την περιγραφή των διαβρωμένων σχηματισμών που απαντώνται στα αρχαιολογικά αντικείμενα.

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

Είδος επιφάνειας	Ομαλές επιφάνειες	Βελονισμοί, ρωγματώσεις (Pits, crevices)	Τραχιές επιφάνειες			
			Πλακοειδείς (lamellar plates)	Ρωγμές	Εξογκώματα (a-limpets, buboes)	Κρούστες (παχιές ή λεπτές)
Χρώμα	Μπλε, πράσινο, γκρι ανοιχτό ως και σκούρο	Πράσινο	Πράσινο	-	Πράσινο και κόκκινο	Κόκκινο, πράσινο ή καφέ
Εμφάνιση	Λεία και γυαλιστερή (smooth and shiny)	Ανώμαλη, τραχιά (rough)	Ανώμαλη, τραχιά (rough)	-	Ανώμαλη, τραχιά (rough)	Ανώμαλη, τραχιά (rough)
Σκληρότητα και συμπίεση	Πολύ σκληρή, πυκνή-συμπαγής	Σκληρή ως και εύθραυστη ή με υφή πούδρας	Σκληρή ως σχεδόν σκληρή	-	Σκληρή ως σχεδόν σκληρή	Σκληρή ως και εύθραυστη ή με υφή πούδρας
Όριο αρχικής επιφάνειας	Ανέπαφη σε μικροσκοπική κλίμακα	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο ή παραμορφωμένο	Παραμορφωμένο (ανέπαφο ως και κατεστραμμένο)
Είδος διάβρωσης	Ομοιόμορφη (γενική)	Ελάχιστη ως και έντονη τοπική	Ελάχιστη τοπική	Τοπική	Έντονη τοπική	Τοπική ως ανομοιόμορφη γενική

Σχήμα 2.1: Πρόταση περιγραφής των σχημάτων διάβρωσης σε μπρούτζινα αρχαιολογικά ευρήματα κατα Robbiola

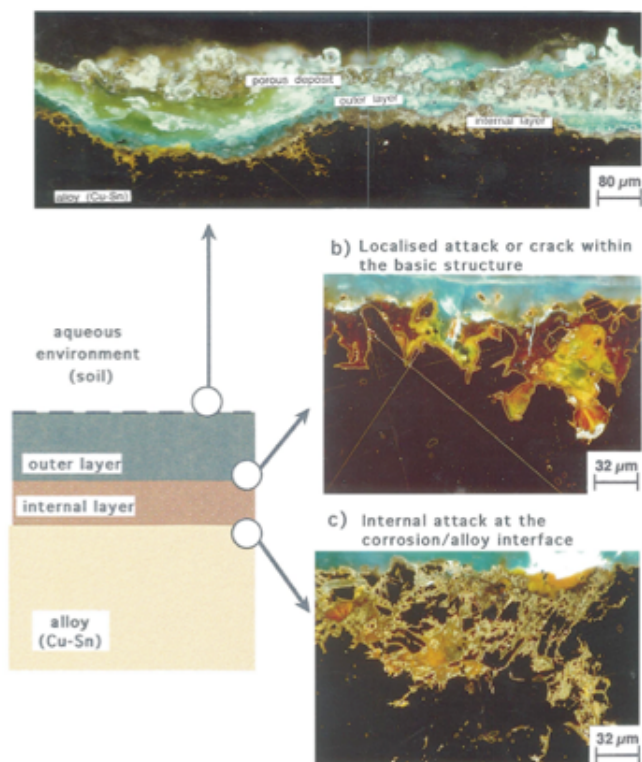
Τα αντικείμενα που εξέτασε η ομάδα του Robbiola, ανήκαν στην ίδια αρχαιολογική περίοδο (εποχή του χαλκού 1750-1500 π.χ.) και προήλθαν από την ίδια ανασκαφή σε μια περιοχή που δεν είχε επηρεαστεί από ανθρωπογενείς παράγοντες.

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

Τύπος I – Ομαλές επιφάνειες

Πρόκειται για προστατευτικά επιφανειακά στρώματα διαφόρων χρωματισμών (μπλε, πράσινο ως σκούρο πράσινο, σκούρο γκρι ή/και μεταλλικό γκρι) που εμφανίζονται λεία και γυαλιστερά. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, τα στρώματα αυτά αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως «ευγενής πάτινα». Στην περίπτωση αυτή, η διάβρωση ήταν αποτέλεσμα φαινομένων εσωτερικής οξειδωσης. Η δομή του στρώματος διάβρωσης χαρακτηρίζεται από δύο επίπεδα:

- i. Το εξωτερικό επίπεδο με διάφορους χρωματισμούς και πάχος από 5-50 μm που χαρακτηρίζεται από μικρό ποσοστό χαλκού (σε σχέση με το ποσοστό στην κυρίως μάζα του κράματος) και την παρουσία χερσογενών συστατικών (O, Si, P, Al, Fe, Ca και Cl).
- ii. Το εσωτερικό επίπεδο που βρίσκεται σε επαφή με το κράμα είναι ανώμαλο τόσο σε σχήμα όσο και σε πάχος και χαρακτηρίζεται από ποσοστό χαλκού μικρότερο από αυτό στην κυρίως μάζα του κράματος και οξυγόνο ως το μόνο συστατικό που έχει διεισδύσει από το διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση διαβρωμένου σχηματισμού του τύπου I-ομαλές επιφάνειες

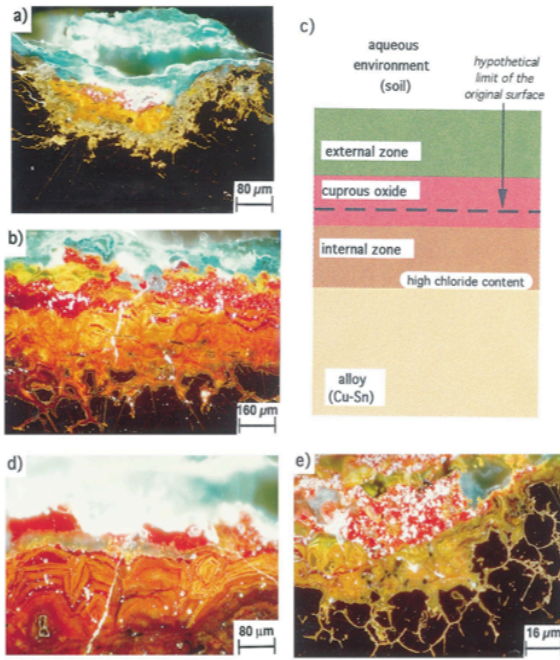
Τύπος II - Τραχιές επιφάνειες

Οι επιφάνειες αυτού του τύπου είναι αποτέλεσμα τοπικής διάβρωσης καθώς και γενικής διάβρωσης όταν ο ρυθμός διάλυσης είναι αρκετά μεγάλος. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η παρουσία μεγάλης ποσότητας χλωριόντων στη διεπιφάνεια στρώματος/κράματος. Σε αντίθεση με τις επιφάνειες τύπου I, ο σχηματισμός του εσωτερικού στρώματος διάβρωσης συνδέεται με τον εμπλουτισμό των προϊόντων διάβρωσης με χλωρίοντα από το έδαφος. Οι επιφάνειες τύπου II σε αντίθεση με τις επιφάνειες τύπου I δεν διατηρούν τα όρια της αρχικής επιφάνειας, είναι τραχιές, κόκκινου, καφέ ή συχνότερα πράσινου χρώματος και εμφανίζουν δύο διαφορετικούς σχηματισμούς.

1. Περιοχές όπου τα αποθέματα διάβρωσης (εξογκώματα, κρούστες) κρύβουν τα όρια της αρχικής επιφάνειας.
2. Ζώνες όπου τα όρια της αρχικής επιφάνειας είναι εμφανώς κατεστραμμένα και καταδεικνύονται από απώλεια υλικού (βελονισμοί, ρωγματώσεις, πλακοειδείς σχηματισμοί).

Τα αποθέματα, ανεξάρτητα από το σχήμα τους, χωρίζονται σε τρία επίπεδα:

- Μία εξωτερική ζώνη πράσινων Cu (II) ενώσεων
- Ένα κόκκινο στρώμα κυπρίτη το οποίο συχνά είναι ασυνεχές και κατακεραματισμένο
- Ένα εσωτερικό στρώμα διαφόρων δυνατών χρωματισμών (κίτρινο, πορτοκαλί, καφέ) που χαρακτηρίζεται από μικρό ποσοστό χαλκού, ποσοστό κασσιτέρου μεγαλύτερο απ'ότι στο κράμα και συσχετίζεται με χερσογενή συστατικά.



Σχήμα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση διαβρωμένων σχηματισμού του τύπου II - τραχιές επιφάνειες

3. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ‘ΑΣΘΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ’

3.1 Οξείδια και Υδροξείδια

Ο κυπρίτης Cu_2O είναι το κόκκινο πρωτοξείδιο του χαλκού που αποτελεί το συνηθέστερο προϊόν διάβρωσης του χαλκού και των κραμάτων του, μιας και σχηματίζεται κάτω από πληθώρα διαφορετικών συνθηκών. Ο τενορίτης CuO , απαντάται λιγότερο συχνά, και το υδροξείδιο του χαλκού σπερνιτίτης [$\text{Cu}(\text{OH})_2$], αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν για πολλές διεργασίες διάβρωσης, αλλά σπάνια μπορεί να απομονωθεί ως σταθερή φάση.

Όνομα	Χημικός Τύπος	Κρυσταλλικό Σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα (κλίμακα Mohs)
Κυπρίτης	Cu_2O	Κυβικό	Υπομεταλλικό κόκκινο	3.5-4
Τενορίτης	CuO	Μονοκλινές	Μεταλλικό γκρι-μαύρο	3.5
Σπερνιτίτης	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Άμορφο	Μπλε-πράσινο	1-2

Σχήμα 3.1: Χαρακτηριστικά κυριότερων οξειδίων και υδροξειδίων του χαλκού

3.1.1 Κυπρίτης

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

Τα οξείδια του μετάλλου είναι τα πρώτα που σχηματίζονται όταν αυτό έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ ή ένα παχύ στρώμα πάνω στην εκτεθειμένη επιφάνεια που μειώνει το ρυθμό της περαιτέρω οξείδωσης.

Κατά την ανάπτυξη του στρώματος των οξειδίων του χαλκού, άτομα οξυγόνου μεταναστεύουν προς το εσωτερικό και άτομα μετάλλου προς το εξωτερικό. Η ύπαρξη ατελειών στο πλέγμα του οξειδίου διευκολύνει αυτή τη μετανάστευση. Ένα φιλμ κυπρίτη περιέχει ελάχιστα λιγότερο χαλκό από αυτόν που περιγράφει ο χημικός του τύπος. Τα άτομα του οξυγόνου βρίσκονται σε στοιχειομετρία στο πλέγμα αλλά τα άτομα του χαλκού είναι λιγότερα, οπότε παρουσιάζονται κενές θέσεις χαλκού στο πλέγμα. Εξ' αιτίας των κενών θέσεων του χαλκού στο πλέγμα και προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του οξειδίου, ορισμένα ιόντα $\text{Cu}(\text{II})$ μπορεί να υπεισέρχονται στο πλέγμα του οξειδίου. Ο κυπρίτης είναι για αυτό το λόγο ένα οξείδιο με ελαττωματική δομή και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση του κράματος, εφόσον παίζει το ρόλο του αγωγού ηλεκτρονίων. Παρά τα ελαττώματα της δομής του, το στρώμα κυπρίτη διατηρούνται σημαντικές λεπτομέρειες της αρχικής επιφάνειας του αντικειμένου την οποία και οριοθετεί.

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

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

Αφαίρεση της πατίνας του κυπρίτη

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

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

3.1.2 Τενορίτης

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

3.1.3 Σπερτινίτης

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

3.2 Χλωριούχα και αλκαλικά χλωριούχα

Εισαγωγή

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

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

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

Όνομα	Χημικός Τύπος	Κρυσταλλικό Σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα Mohs
Ναντοκίτης	CuCl	Κυβικό	Αχνό πράσινο	2.5
Ατακαμίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Ορθορομβικό	Υαλώδες πράσινο	3-3.5
Παρατακαμίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Ρομβοεδρικό	Αχνό πράσινο	3
Παρατακαμίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο	3
Βοταλλακίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο μπλε	3

Σχήμα 3.2: Χαρακτηριστικά κυριότερων χλωριδίων του χαλκού

3.2.1 Ναντοκίτης

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

3.2.2 Ατακαμίτης

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

3.2.3 Παρατακαμίτης και κλινοατακαμίτης

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

Το όνομα κλινοατακαμίτης έχει καθιερωθεί για το χαρακτηρισμό του παρατακαμίτη που έχει κρυσταλλωθεί στο μονοκλινικό σύστημα. Παρ' όλα αυτά, στην πράξη, η διάκριση μεταξύ παρατακαμίτη και παρατακαμίτη είναι εξαιρετικά δύσκολη εξ' αιτίας της ομοιότητας των λαμβανόμενων XRD φασμάτων και ιδιαίτερα κατά την εξέταση αυθεντικού αρχαιολογικού υλικού που αποκλείει την ύπαρξη ενός «καθαρού» φάσματος.

3.2.4 Βοταλλακίτης

Ο βοταλλακίτης είναι το λιγότερο σταθερό από τα τέσσερα ισομερή γι' αυτό είναι ελάχιστες οι φορές που έχει εντοπιστεί ως προϊόν διάβρωσης χάλκινων αντικειμένων. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινικό σύστημα και αναγνωρίστηκε, χαρακτηρίστηκε και ονομάστηκε από τον Church που τον εντόπισε στο ορυχείο Botallack στην Κορνουάλη της Αγγλίας (Church 1865).

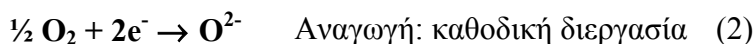
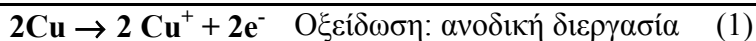
3.3 Η «ασθένεια» του χαλκού

Η ασθένεια του χαλκού μπορεί να προσβάλλει τα μεταλλικά αντικείμενα που περιέχουν χαλκό, είτε είναι από καθαρό χαλκό, είτε είναι ορείχαλκοι (κράματα χαλκού με ψευδάργυρο και άλλα στοιχεία σε ίχνη) είτε είναι μπρούτζοι (κράματα χαλκού με κασσίτερο και άλλα στοιχεία σε ίχνη). Λόγω της φύσης της διάβρωσης σε πολλούς ορείχαλκους και μπρούτζους, μια σειρά από μικροπεριοχές διάβρωσης μπορούν να αναπτυχθούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες οι οποίες βάζουν τα θεμέλια για μετέπειτα ενεργή διάβρωση. Η διάβρωση/δημιουργία πατίνας των μπρούτζων και των ορείχαλκων κυριαρχείται από τη χημεία του κυρίως συστατικού, δηλαδή του χαλκού.

3.3.1 Σχηματισμός πάτινας

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με παρουσία υγρασίας, ο χαλκός αντιδρά με το οξυγόνο και δημιουργεί ένα στρώμα από οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O). Η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης διαφέρει ανάλογα με την προηγούμενη ιστορία του αντικειμένου σε ότι αφορά τις περιβαλλοντικές επιδράσεις, με πιο σημαντικές τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία. Αν και ο αρχικός ρυθμός διάβρωσης μπορεί να είναι ραγδαίος, το οξείδιο του χαλκού σχηματίζει ένα συνεκτικό φιλμ πάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου, το οποίο απομονώνει αποτελεσματικά το μέταλλο από το εξωτερικό του περιβάλλον. Το αντικείμενο καλύπτεται με τη γνωστή καφέ πάτινα των μπρούτζων και ο τελικός ρυθμός διάβρωσης είναι πολύ χαμηλός.

Ο σχηματισμός πατίνας περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο στην ουσία που λειτουργεί σαν οξειδωτικό μέσο, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το οξυγόνο, σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:



Το οποίο μας δίνει τελικά:



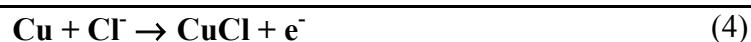
Το στρώμα του οξειδίου του χαλκού είναι συνεκτικό και ακολουθεί την αρχική επιφάνεια και τα περιγράμματα του αντικειμένου. Ο ρυθμός της οξειδωτικής αντίδρασης ελέγχεται από τη διάχυση του χαλκού στο στρώμα Cu_2O . Το οξείδιο του χαλκού είναι ένας ημιαγωγός μέτριας ηλεκτρικής αντίστασης και αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στην ασθένεια του χαλκού. Επίσης μπορεί ακολούθως να οξειδωθεί και να σχηματίσει ενώσεις του δισθενούς χαλκού, οι οποίες έχουν ένα χαρακτηριστικό μπλε-πράσινο χρώμα. Οι βασικές νιτρικές και θεικές ενώσεις του χαλκού, όπως και οι ανθρακικές του ενώσεις, είναι συνήθως μη ζημιογόνες στο υπόστρωμα του μετάλλου και είναι τα τελικά προϊόντα από συνδιασμένη επίδραση του αέρα, του νερού, του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων επιμολύνσεων όπως τα αζωτούχα και θειούχα οξείδια, στη διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του. Τέτοιες πατίνες μετά το σχηματισμό είναι σταθερές για αιώνες.

3.3.2 Επίδραση ιόντων χλωρίου

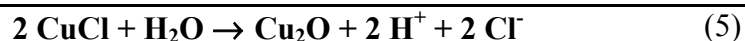
Το συνήθως προστατευτικό στρώμα του οξειδίου του χαλκού μπορεί να μη λειτουργήσει παρουσία ιόντων χλωρίου. Τα ιόντα του χλωρίου όχι μόνο επηρεάζουν τη σχετική σταθερότητα και των δύο οξειδωτικών σταδίων του μετάλλου (Cu^+ και Cu^{2+}), αλλά αλλάζουν επίσης την ταχύτητα πολλών από τις ηλεκτροδιακές δράσεις οι οποίες σχετίζονται στενά με τον κύκλο της διάβρωσης/σχηματισμού πατίνας. Η πηγή των ιόντων χλωρίου μπορεί να είναι νερό από το έδαφος, περιβαλλοντικές πηγές όπως τα αεροζόλ και βιολογικές πηγές όπως ο ανθρώπινος ιδρώτας. Σε πολλές

περιπτώσεις η προσθήκη ιόντων χλωρίου και μόνο μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας ομοιόμορφης μπλε-πράσινης πατίνας στο αντικείμενο, η οποία είναι συνήθως κάποιο υδροξυχλωρίδιο δισθενούς χαλκού, αλλά υποψία για ασθένεια του χαλκού υπάρχει όταν εμφανίζονται τοπικά ξεσπάσματα, «εξάνθηματα», των βασικών χλωριδίων του χαλκού, δηλαδή του ατακαμίτη και του παρατακαμίτη. Κάτω από τη συνδιασμένη δράση της ιοντικής διάχυσης και της μεταφοράς των ηλεκτρονίων, τα ιόντα χλωρίου μπορούν να περάσουν το συνήθως προστατευτικό στρώμα του Cu_2O και να αντιδράσουν με το υποκείμενο μέταλλο για να σχηματίσουν ένα στρώμα χλωριούχου χαλκού.

Η ασθένεια του χαλκού είναι ένα είδος διάβρωσης με βελονισμό (pitting) όπου μία εσωτερική περιοχή κάτω από το φιλμ του κυπρίτη διαλύεται ενεργά (ανοδική περιοχή) και τα προϊόντα διάβρωσης εναποθέτονται σε ένα «εξάνθημα» (mound) (κύρια καθοδική περιοχή) πάνω από το φιλμ του κυπρίτη. Το προστατευτικό φιλμ του Cu_2O δεν μπορεί να ξανασηματιστεί στο μέταλλο, στο σημείο του βελονισμού (pit), λόγω της περιορισμένης πρόσβασης σε οξυγόνο. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο εξάνθημα που σχηματίζεται από τη διάβρωση ή απλά στην παρουσία ενός στρώματος χλωριούχου χαλκού κάτω από το στρώμα οξειδίου του χαλκού. Το στρώμα αυτό (Cu_2O) λειτουργεί ως ένα διπολικό ηλεκτρόδιο, δηλαδή, αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής λαμβάνουν χώρα εκατέρωθέν του. Ο σχηματισμός του στρώματος του χλωριούχου χαλκού (CuCl) θα εξαρτηθεί από τους σχετικούς ρυθμούς διάβρωσης του χαλκού:



Και την υδρόλυση του χλωριούχου χαλκού:



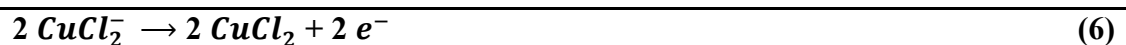
Ο σχηματισμός του Cu_2O σύμφωνα με την εξίσωση (5) ελέγχεται από το pH και τη δραστηριότητα των ιόντων χλωρίου. Αν το pH του σημείου του βελονισμού πέσει κάτω από την τιμή ισορροπίας – pH=5,3 σε θαλασσινό νερό- ο χλωριούχος χαλκός θα είναι η πιο σταθερή φάση.

Η ισχυρότερη κινητήρια δύναμη στην ασθένεια του χαλκού είναι η οξείδωση του χαλκού από μοριακό οξυγόνο [εξίσωση (3)], ενώ η επίδραση των ιόντων χλωρίου στην κινητική της αντίδρασης, στο σημείο του βελονισμού, είναι ότι συμβάλλει στη δημιουργία μιας διαβάθμισης στη συγκέντρωση των ενώσεων μονοσθενούς χαλκού, μεταξύ του πυθμένα του βελονισμού και του στρώματος των προϊόντων διάβρωσης πάνω από τον κυπρίτη. Απουσία οξυγόνου, το κελί της διάβρωσης θα έπρεπε με την πάροδο του χρόνου να αδρανοποιηθεί, αφού η συσσώρευση του μονοσθενούς χαλκού θα μειώσει σταδιακά τη διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ των δύο περιοχών εκατέρωθεν του στρώματος Cu_2O . Παρουσία ιόντων χλωρίου, το υπό κανονικές συνθήκες αδιάλυτο CuCl , μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω και να σχηματίσει μια σειρά από αδιάλυτα σύμπλοκα όπως CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} στο κάτω μέρος της περιοχής του βελονισμού.

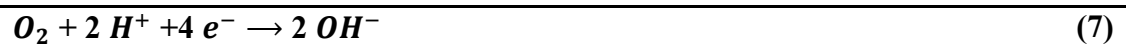
Η αυξανόμενη συγκέντρωση στο σημείο του βελονισμού οφείλεται κυρίως στη μετανάστευση ανιόντων από τις καθοδικές, στις ανοδικές περιοχές για να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Σαν αποτέλεσμα της υψηλότερης τους συγκέντρωσης, τα ιόντα χλωρίου και όχι τα υδροξυχλωριόντα έχουν την τάση να

μεταναστεύουν στις περιοχές του βελονισμού. Επειδή η διάβρωση των μπρούτζων και των ορείχαλκων περιλαμβάνει όχι μόνο την οξείδωση του χαλκού αλλά και του κασσίτερου και του ψευδάργυρου αντίστοιχα, κάτω από το στρώμα του Cu_2O , υπάρχει μία επιπρόσθετη δύναμη, ήτοι μία ηλεκτρική μετανάστευση ξεχωριστή από την απλή διάχυση, η οποία έχει την τάση να συγκεντρώνει τα ιόντα χλωρίου στην περιοχή του βελονισμού. Επειδή η μεταλλουργική δομή των μπρούτζων και των ορείχαλκων είναι συνήθως σύνθετη και έχει ως αποτέλεσμα τη μη ομοιόμορφη κατανομή των μετάλλων στους κρυστάλλους, οι αντιδράσεις διάβρωσης μπορούν εύκολα να δώσουν ένα εκτενές δίκτυο από μικροσκοπικές ρωγμές (cracks).

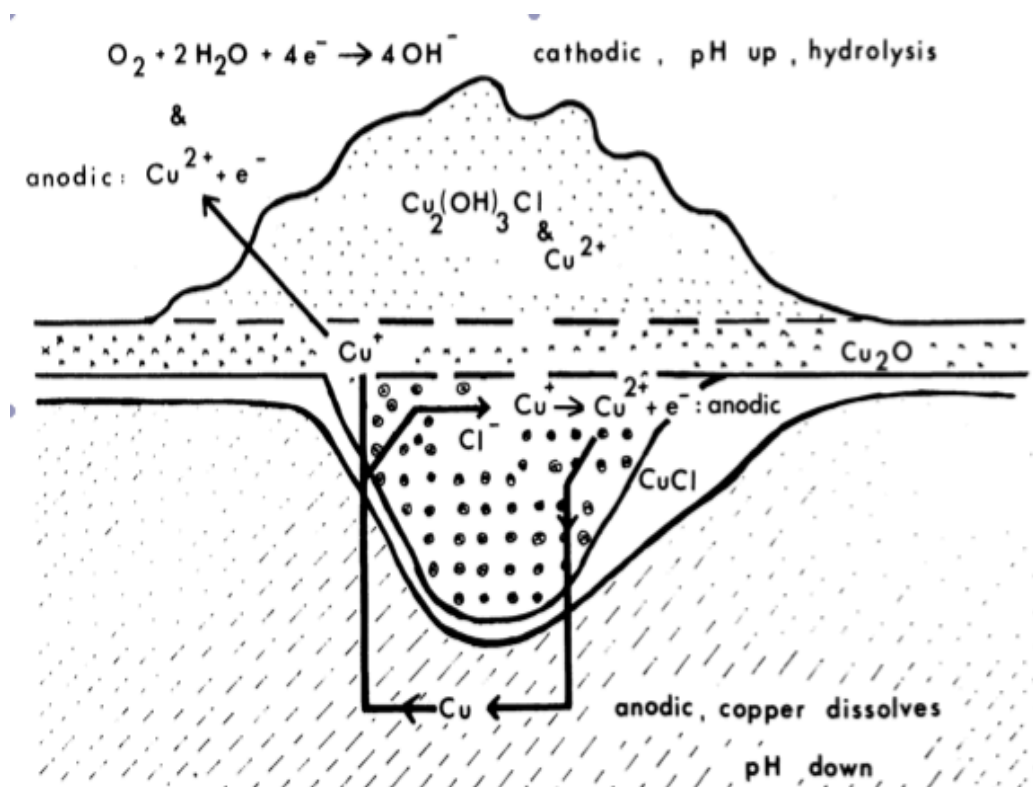
Οι διαλυτές μορφές (ενώσεις, ιόντα, σύμπλοκα, κλπ) του μονοσθενούς χαλκού που βρίσκονται μέσα στην περιοχή του βελονισμού, κάτω από το φιλμ του Cu_2O , να μεταφερθούν διαμέσου των ρωγμών της μεμβράνης Cu_2O με διάχυση και στη συνέχεια να οξειδωθούν από μοριακό οξυγόνο σε ιόντα κυπρίτη.



Ενώ το οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα υδροξείος σύμφωνα με τη δράση:

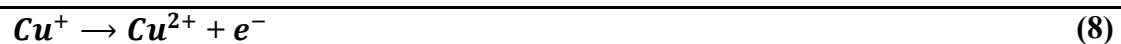


Η καθοδική αντίδραση (7) προκαλεί μια τοπική αύξηση του pH. Πειραματικά έχει βρεθεί ότι περίπου ο μισός χαλκός που έχει διαβρωθεί στην περιοχή του βελονισμού παραμένει σαν κυπρίτης μέσα στον ίδιο το βελονισμό. Αυτό είναι συνεπές με τις πυκνότητες του χαλκού, του οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού, και του χλωριούχου χαλκού οι οποίες είναι 8.92, 6.0 και 4.14 g/cm³ αντίστοιχα.



Σχήμα 3.3: Αναπαράσταση των κύριων αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα στην ασθένεια του χαλκού

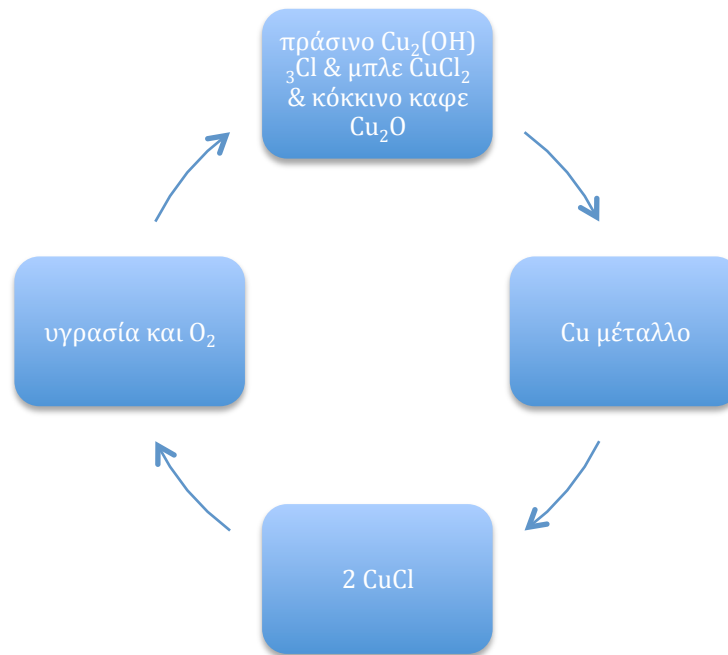
Μία κύρια ανοδική αντίδραση μέσα στην περιοχή του βελονισμού, με τη Cu_2O μεμβράνη να λειτουργεί σαν αδρανές ηλεκτρόδιο, είναι η οξείδωση των ιόντων μονοσθενούς χαλκού σε ιόντα δισθενούς χαλκού.



Που με τη σειρά τους «επιτίθενται» στο μεταλλικό χαλκό για να σχηματίσουν και άλλα ιόντα χαλκού.



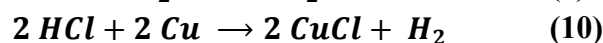
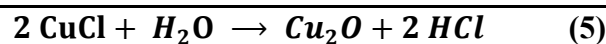
Πράγμα που συντελεί στο να βαθαίνει ο βελονισμός. Η ακριβής δράση του στρώματος του CuCl στον πυθμένα του βελονισμού δεν είναι ξεκάθαρη, αλλά μπορεί να μεσολαβεί στη χημική «επίθεση» των ιόντων κυπρίτη στο μέταλλο. Είναι πιθανό η αντίδραση (8) να είναι το αργό στάδιο στη συνολική αντίδραση της διάβρωσης.



Σχήμα 3.4: Ο κύκλος της ασθένειας του χαλκού

Αφού η οξείδωση των ιόντων του μονοσθενούς χαλκού, τα οποία έχουν διαχυθεί διαμέσου του Cu_2O στρώματος, συμβαίνει πάνω απ' το «εξάνθημα» της διάβρωσης, το κελί διάβρωσης δεν θα αδρανοποιηθεί από το σχηματισμό των ενώσεων του χαλκού με χλώριο.

Οι περισσότεροι συντηρητές δηλώνουν ότι το πρόβλημα της ασθένειας του χαλκού βρίσκεται στην υδρόλυση CuCl η οποία παράγει HCl το οποίο με τη σειρά του, διαλύει και βαθαίνει την περιοχή του βελονισμού, δηλαδή:

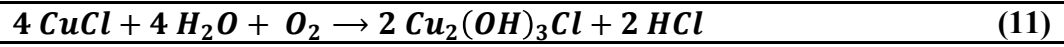


Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας στην εξίσωση (5) υπό κανονικές συνθήκες είναι $+64,48 \text{ kJ/mol}$ και η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία σε $\text{pH}=5,65$. Σε μικρότερες τιμές pH η υδρόλυση του χλωριούχου χαλκού δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί στους 25°C . Σε αυτό το pH η αντίδραση διάλυσης του χαλκού (εξίσωση 10), θα παρήγαγε μία πίεση περίπου 10^{-27} atm από το σχηματισμό του υδρογόνου, οπότε αυτή η αντίδραση δεν είναι σημαντική.

Τα ιόντα χλωρίου είναι γνωστό ότι κινούνται προς την περιοχή του βελονισμού, μέσω απλής διάχυσης και ηλεκτρικής μετανάστευσης για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Η υψηλή κινητικότητα των ιόντων χλωρίου ενεργοποιεί τα αδιάλυτα χλωρίδια του μονοσθενούς χαλκού και έτσι παρέχει ένα μηχανισμό για την αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης, χωρίς τον οποίο το κελί διάβρωσης θα αδρανοποιούταν.

Το πρόβλημα με την υψηλή υγρασία είναι ότι εκτός από την αντίδραση υδρόλυσης [εξίσωση (5)], που απελευθερώνει ιόντα χλωρίου και βοηθάει στη διάβρωση του μετάλλου [εξίσωση (4)], οι ατμοί του νερού είναι ικανοί να επιτρέψουν στα CuCl^{2-} ιόντα να κινηθούν πάνω από την Cu_2O μεμβράνη.

Εάν η υδρόλυση του CuCl συνδιαστεί με την οξείδωση για να σχηματίσει το βασικό οξείδιο του χαλκού $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ έχουμε την εξίσωση (11):



Η αντίδραση θα συνεχιστεί αυθόρμητα αλλά η συγκέντρωση των H^+ δεν μπορεί να αυξηθεί πάνω από $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ πάνω από την Cu_2O μεμβράνη, αφού σε χαμηλότερο pH διαλυτοποιούνται τα βασικά χλωρίδια του χαλκού.



Παρόμοια επιχειρήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό/διάλυση των ανθρακικών του χαλκού.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

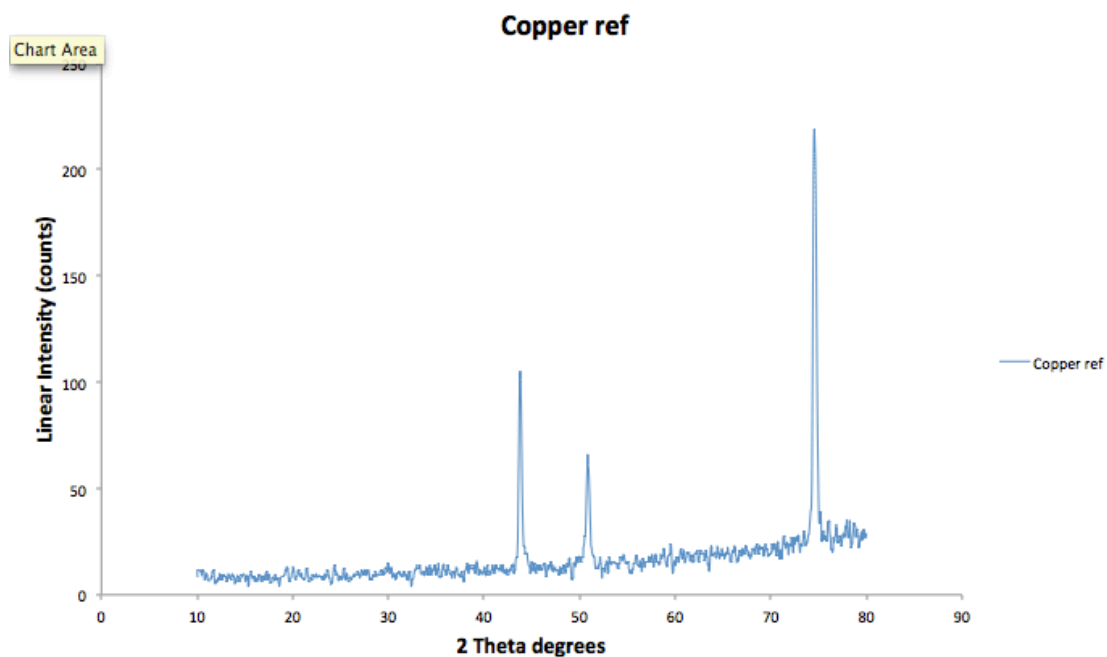
4.1 Χαρακτηρισμός μετάλλων και κραμάτων

Για τις σειρές των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν κράματα χαλκού τύπου Α και δοκίμια καθαρού χαλκού. Τα χαρακτηριστικά τους παρατείνονται παρακάτω.

Στα πειράματά μας έγινε επιταχυνόμενη διάβρωση παρουσία χλωριόντων με στόχο την αναπαραγωγή του φαινομένου της ασθένειας του χαλκού, τη δημιουργία και μελέτη τεχνητής πατίνας του χαλκού και τον καθαρισμό των κραμάτων αυτών. Το κράμα Α που χρησιμοποιήθηκε είναι αντιπροσωπευτικό για την πλειονότητα των ελληνικών αρχαιολογικών αντικειμένων, κράματα χαλκού-κασσιτέρου δηλαδή μπρούτζοι, και έχουν κατασκευαστεί με μεθόδους παρόμοιες των αρχαίων κραμάτων (χύτευση), έτσι ώστε η μικροδομή τους να μοιάζει με αυτή των αρχαιολογικών αντικειμένων. Τα κράματα έχουν το σχήμα ενός νομίσματος και οι διαστάσεις τους είναι, διάμετρος 26 mm και πάχος 3 mm.

4.1.1 Δοκίμια χαλκού

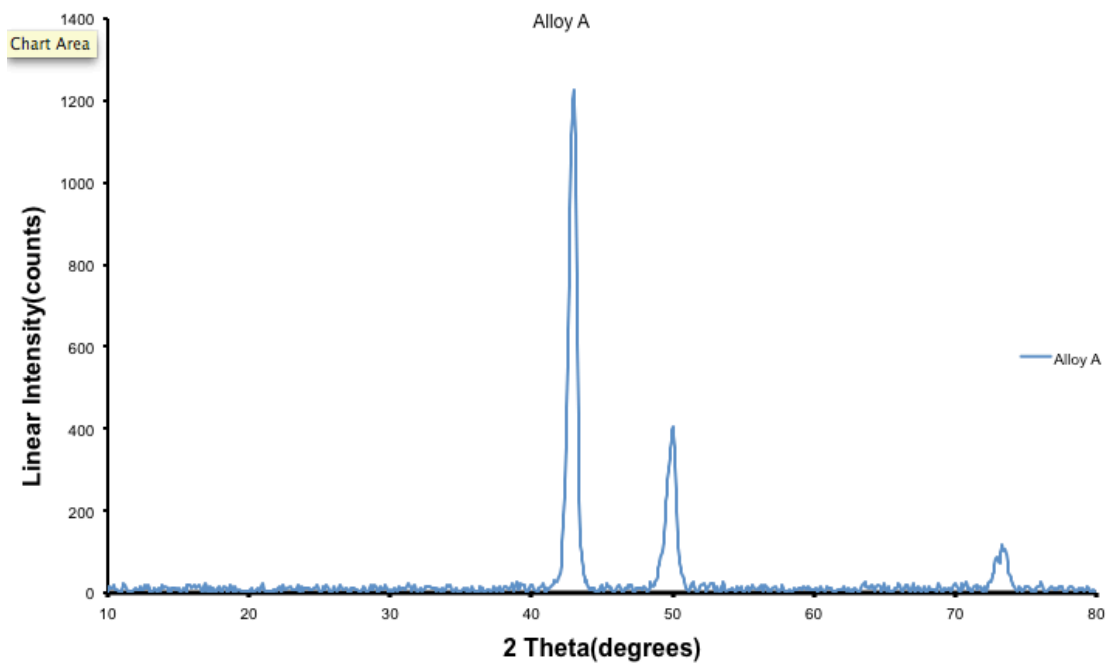
Ακολουθεί το διάγραμμα XRD αναφοράς των χάλκινων δοκιμίων



Σχήμα 4.1: Φάσμα XRD των χάλκινων δοκιμίων

4.1.2 Δοκίμια κράματος Α

Ακολουθεί το διάγραμμα αναφοράς XRD του κράματος Α



Σχήμα 4.2: Φάσμα XRD των δοκιμίων του κράματος Α

Το κράμα Α είναι μπρούτζος με σύσταση κατά βάρος που φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

% wt	Cu	Sn	Pb
Κράμα Α	92.3	7.5	0.2

Σχήμα 4.3: Σύσταση %w/w του κράματος Α

Ενώ η σύσταση κατ' ατομική μάζα έχει ως εξής:

% aw	Cu	Sn	Pb
Κράμα Α	95.81	4.12	0.06

Σχήμα 4.4: Σύσταση % aw του κράματος Α

Το κράμα αναφοράς αρχικά προσβλήθηκε με διάλυμα $FeCl_3$ για την παρατήρηση των μεταλλικών χαρακτηριστικών του.



Σχήμα 4.5: Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου ενός δενδρίτη που ανιχνεύτηκε στην επιφάνεια του δοκιμίου Α1

4.2 Προετοιμασία δείγματος

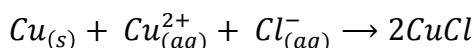
4.2.1 Λείανση και έκπλυση

Οι επιφάνειες των δοκιμίων λειάνθηκαν με γυαλόχαρτο αυξανόμενου αριθμού (No 500- No 1500) μέχρι να αποκαλυφθεί «καθαρό» μέταλλο και να μην έχουμε πολύ έντονες αυλακώσεις. Τα δοκίμια τέλος, ξεπλύθηκαν με ακετόνη και απιονισμένο νερό.

4.2.2 Πρωτόκολλα διάβρωσης

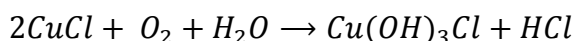
Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τέσσερα διαφορετικά πρωτόκολλα διάβρωσης. Όλα τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα $CuCl_2$, συγκέντρωσης 1M με $pH=3.1$, το οποίο παρασκευάστηκε στο εργαστήριο με διάλυση 26,89g $CuCl_2$ (s), σε 200 ml H_2O . Η διάβρωση έγινε σε δύο στάδια:

- i. Τεχνητή δημιουργία της ασθένειας του χαλκού με βάση την αντίδραση:



προς σχηματισμό ναντοκίτη

- ii. Παραμονή στον αέρα ή/και υγρασία (όσον αφορά την υγρασία τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε σφραγισμένο δοχείο, πάνω σε σχάρα, για να εξασφαλιστεί ότι τα κυρίαρχα προϊόντα της διάβρωσης θα έρθουν σε επαφή με την υγρασία και τον αέρα. Η αναμενόμενη αντίδραση είναι αυτή του μετασχηματισμού του ναντοκίτη σε ατακαμίτη ή παρατακαμίτη με βάση την αντίδραση:



Αναλυτικότερα:

Πρωτόκολλο	Συνθήκες	Δοκίμια	
I	1 ^ο στάδιο	72h $CuCl_2$ + 72h ατμοσφαιρικές συνθήκες	A1, cor_A
	2 ^ο στάδιο	72h $CuCl_2$ + 72h περιβάλλον με 100% υγρασία	A3, cor_B
II	24h $CuCl_2$ + 24h περιβάλλον με 100% υγρασία	a2, cor_1	
III	24h $CuCl_2$ + 48h περιβάλλον με 100% υγρασία	a1, cor_2	
IV	72h $CuCl_2$ + 5h περιβάλλον με 100% υγρασία	a3, cor_3	

Σχήμα 4.6: Πρωτόκολλα διάβρωσης των δοκιμίων

4.3 Μέσα και διατάξεις για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας των κραμάτων

Πραγματοποιήθηκαν στοιχειακές αναλύσεις και λήφθηκαν φάσματα από την επιφάνεια των δοκιμίων με τη χρήση:

- i. Περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, X-ray Diffraction analysis, XRD, (Siemens D5000)
- ii. Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, Scanning Electron Microscopy, SEM-EDS (FEI, QUANTA 2000).
- iii. Φασματοσκοπίας υπεράυθρου, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Επίσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του πάχους των στρωμάτων διάβρωσης με μία φορητή συσκευή ELCOMETER 256, συνδεδεμένη με αισθητήρα για μη σιδηρούχα υποστρώματα, η λειτουργία της οποίας βασίζεται στην μέθοδο των δινορρευμάτων (eddy current principle).

4.3.1 Περίθλαση ακτίνων-X

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων X, είναι διαγνωστική μέθοδος ανάλυσης κρυσταλλικών φάσεων σε ένα δείγμα. Όταν σε ένα δείγμα προσπίπτει μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X αυτή περιθλάται από τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος που είναι περιοδικά διατεταγμένα σε κρυσταλλικά επίπεδα.

Η περίθλαση ακολουθεί του νόμους της κανονικής ανάκλασης και έτσι η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας δέσμης και πλεγματού επιπέδου είναι ίση με τη γωνία μεταξύ περιθλώμενης δέσμης και πλεγματού επιπέδου. Το μέγιστο της έντασης των περιθλώμενων ακτίνων X συμβαίνει για μια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης όταν οι περιθλώμενες ακτίνες από τα διαδοχικά επίπεδα του πλέγματος είναι σε φάση και συμβάλλουν θετικά.

Αυτό συμβαίνει όταν η διαφορά πορείας των περιθλώμενων ακτίνων X από δύο γειτονικά επίπεδα είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτίνας (συνθήκη του Bragg). Έτσι αν θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της μονοχρωματικής ακτινοβολίας X σε μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων [h k l] που ισαπέχουν κατά d_{hkl} , οι περιθλώμενες ακτίνες από δύο γειτονικά επίπεδα θα είναι σε φάση αν πληρείται η συνθήκη του Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

όπου : λ , το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X και $n=1,2,3...$ η τάξη της περίθλασης.

Έτσι η μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει σε υλικό αποτελούμενο από διάφορες κρυσταλλικές φάσεις, περιθλώμενες δέσμες επιτυγχάνονται για συγκεκριμένες γωνίες θ που καθορίζονται από την απόσταση d_{hkl} των πλεγματού

επιπέδων της κάθε φάσης, η οποία καθορίζεται με τη σειρά της από τις σταθερές της κυψελίδας και του κρυσταλλικού συστήματός της. Η καταγραφή των εντάσεων των περιθλώμενων ακτίνων X από δείγμα, ως προς τις γωνίες περίθλασης, δίνει το φάσμα περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας X. Η γωνία Bragg για την οποία σημειώνεται κορυφή στο φάσμα αντιστοιχίζεται σε απόσταση του κρυσταλλικού επιπέδου που είναι συγκεκριμένη για κάθε κρυσταλλική φάση, και οδηγεί στην ταυτοποίησή της.

Η ευαισθησία της μεθόδου δηλαδή το ελάχιστο ποσοστό της ένωσης στο δείγμα ώστε αυτό να ανιχνευθεί είναι περίπου 2%. Η μέθοδος επίσης, παρέχει επιφανειακή ανάλυση του δείγματος.

Διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων X

Χρησιμοποιήθηκε αυτοματοποιημένο περιθλασίμετρο ακτίνων X, SIEMENS D 5000, συνδεδεμένο με υπολογιστή ο οποίος διαθέτει εμπορικό λογισμικό για την επεξεργασία των φασμάτων και βάση δεδομένων (EVA) που περιέχει τα κρυσταλλογραφικά στοιχεία κάθε φάσης, όπως έχουν καταγραφεί από διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα.

Με αυτόν τον τρόπο η ταυτοποίηση των κορυφών του καταγραφέντος φάσματος γίνεται με τη βοήθεια του λογισμικού που ανακαλώντας τη βάση δεδομένων και τα στοιχεία που δίνει ο χρήστης (πιθανά χημικά στοιχεία που περιλαμβάνει το δείγμα), δίνει τις πιθανότερες ενώσεις που υπάρχουν στο δείγμα.

4.3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, SEM-EDS.

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος στηρίζεται στην αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με πολύ μικρό μήκος κύματος (≈ 0.1 nm) με το υπό εξέταση δείγμα. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται μέσω θερμικής εκπομπής από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου και κατόπιν επιταχύνεται από σταθερή τάση 1-50kV αποκτώντας συγκεκριμένο μήκος κύματος. Στη συνέχεια εστιάζεται από μαγνητικούς φακούς σε δέσμη πολύ μικρής διαμέτρου η οποία σαρώνεται με τη βοήθεια επιπλέον πηνίων εκτροπής στην επιφάνεια του δείγματος. Η όλη διάταξη βρίσκεται σε υψηλό κενό.

Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγονται:

- i. οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered), που προέρχονται από ελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος (βάθους έως 100 nm), έχουν υψηλές ενέργειες ≈ 50 keV και η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων της επιφάνειας και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Η αντίθεση που προκαλείται είναι πολύ μεγαλύτερη απ' αυτήν των δευτερογενών και επομένως συλλέγονται πληροφορίες για τη μικροδομή και την τοπογραφία της επιφάνειας.
- ii. δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary), χαμηλής ενέργειας ≈ 50 eV που προέρχονται από τις ανελαστικές κρούσεις (ιονισμό) των ατόμων του δείγματος από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια. Ο αριθμός των εκπεμπόμενων δευτερογενών από το δείγμα είναι ανάλογος της γωνίας πρόσπτωσης της

- δέσμης και έτσι η μικροτοπογραφία του δείγματος αναπαριστάται στην οθόνη σαν φωτεινότερες-σκοτεινότερες περιοχές.
- iii. ακτίνες X, που παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου μέχρι βάθους 1 μm . Με φασματογράφο ακτίνων X καταγράφεται το χαρακτηριστικό φάσμα του δείγματος, ενώ μπορούν να απεικονιστούν στην οθόνη οι ακτίνες X από συγκεκριμένο στοιχείο του δείγματος ως φωτεινά σημεία στην εξεταζόμενη περιοχή δίνοντας τοπική συγκέντρωση του στοιχείου αυτού (element mapping). Το φάσμα ακτίνων X δίνει την ένταση των γραμμών συναρτήσει της ενέργειας και η ανάλυση του οδηγεί σε χημική ανάλυση στην επιφάνεια (μικροανάλυση ακτίνων X με τη μέθοδο διασποράς ενέργειας, energy dispersive analysis EDS). Ο περιορισμός των συνήθων φασματογράφων ακτίνων X είναι ότι μπορούν να ανιχνεύσουν στοιχεία με $Z > 11$.

Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM-EDAX, FEI QUANTA 200 της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

4.3.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου, FTIR

Η φασματοσκοπία υπερύθρου IR, είναι μία πολύ σημαντική, μη καταστρεπτική μέθοδος για τη δομική μελέτη και ταυτοποίηση των χημικών δεσμών σε άγνωστες ενώσεις.

Οι πληροφορίες που μας δίνει είναι πολύ σημαντικές για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται σε διάφορα πεδία της επιστημονικής έρευνας, στη βιομηχανία, στην εγκληματολογία και στο πολιτισμικό κομμάτι των κοινωνικών επιστημών (συντήρηση αρχαιοτήτων και έργων τέχνης).

Το φάσμα υπερύθρου εκτείνεται σε μήκη κύματος από 25 μm ως 1mm που αντιστοιχεί σε κυματάρηθμους 40.000-100 cm^{-1} .

Χωρίζεται σε τρία μέρη:

- i. near IR (NIR)
- ii. mid IR (MIR)
- iii. far IR (FIR)

Υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη φασματομετρίας υπερύθρου. Η φασματομετρία απορρόφησης (transmission spectroscopy) όπου η ακτινοβολία διέρχεται μέσα από το δείγμα πριν καταλήξει στον ανιχνευτή και η φασματομετρία εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (attenuated total reflection-ATR) όπου η ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος εισέρχεται σε βάθος περίπου 1-5 μm και ανακλάται ολικά πριν φτάσει στον ανιχνευτή. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η πρώτη μέθοδος (transmission spectroscopy) στο φασματόμετρο υπερύθρου FTS-300 MX BioRad, Excalibur Series, στο εργαστήριο της σχολής χημικών μηχανικών Ε.Μ.Π..

4.3.4 Μέθοδος Δινορρευμάτων (Eddy Current Principle)

Ένας κάθετος ακροδέκτης, αποτελούμενος από μονό πηνίο, οδηγείται από έναν ταλαντωτή που ελέγχεται μέσω ενός κρυστάλλου. Ο ακροδέκτης προκαλεί ένα μικρό ρεύμα, το οποίο αντιτίθεται στο αρχικό πεδίο και μειώνει αποτελεσματικά την τάση που διέρχεται από το πηνίο. Επειδή αυτή η πτώση τάσης εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ του ακροδέκτη και του αγωγίμου υποστρώματος, είναι ανάλογο προς το πάχος του επιστρώματος του υποστρώματος. Μετά από την επεξεργασία, το αποτέλεσμα απεικονίζεται κατευθείαν στην οθόνη του οργάνου.

4.3.5 Ζύγιση

Τα δοκίμια ζυγίστηκαν στον ψηφιακό ζυγό ακριβείας του εργαστηρίου διάβρωσης και προστασίας μετάλλων ΕΜΠ, πριν, ανάμεσα και μετά τα δύο στάδια της επιταχυνόμενης διάβρωσης.

4.4 Καθαρισμός δοκιμίων

Επιχειρήθηκε καθαρισμός των δοκιμίων A1 και A3 με χρήση της μεθόδου αναγωγικού πλάσματος στο εργαστήριο πλάσματος του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

4.4.1 Καθαρισμός με χρήση αναγωγικού πλάσματος

Εισαγωγή

Πλάσμα ονομάζεται το ιονισμένο αέριο που αποτελείται από φορτισμένα σωματίδια (ηλεκτρόνια, θετικά και αρνητικά ιόντα) και ουδέτερα σωματίδια (μόρια, άτομα, ελεύθερες ρίζες), είναι μακροσκοπικά ουδέτερο και παρουσιάζει συλλογική συμπεριφορά (Chen 1983). Ο όρος πλάσμα δόθηκε πρώτη φορά από το Langmuir (1929) για να ονομάσει την ηλεκτρική εκκένωση που πραγματοποιούσε σε αέρια όπως Ne, He και Ar, η οποία, όπως παρατήρησε, έπαιρνε το σχήμα του δοχείου στο οποίο δημιουργείτο. Προέρχεται από την ελληνική λέξη πλάσμα, αυτό που πλάθεται/δημιουργείται.

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

Ο κύριος λόγος της έντονης χημικής δραστηριότητας του πλάσματος είναι η ευκολία με την οποία διασπώνται τα άτομα σε χημικά ενεργά άτομα και ελεύθερες ρίζες, γεγονός που του επιτρέπει να πραγματοποιεί, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, χημικές αντιδράσεις που μόνο σε συνθήκες φλόγας θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν.

4.4.2 Πλάσμα H₂ εκκένωση αίγλης ραδιοσυχνότητας

Στην εφαρμογή εκκένωσης H₂ για την αναγωγή οξειδίων στην επιφάνεια ενός αντικειμένου, τον κυριότερο λόγο διαδραματίζουν τα άτομα H που παράγονται στην εκκένωση τα οποία είναι δραστικότερα από τα H₂ και διαχεόμενα από την αέρια φάση της εκκένωσης στην επιφάνεια αντιδρούν με τα οξείδια αυτής. Οι παράμετροι της εκκένωσης (πίεση, ισχύς, ροή αερίου, θερμοκρασία) καθορίζουν τις μικροσκοπικές παραμέτρους της εκκένωσης (ταχύτητες αντιδράσεων, n_e , T_e) και αυτές με τη σειρά τους, καθορίζουν τα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας υπό επεξεργασία. Είναι σκόπιμο λοιπόν να αναφερθούν οι διεργασίες στην αέρια φάση εκκένωσης H₂, διεργασίες που μεταξύ άλλων δημιουργούν τα χημικά δραστικά άτομα Y.

➤ *Ανελαστικές συγκρούσεις e^- με τα μόρια H_2*

Παρακάτω δίνονται αναλυτικά οι διεργασίες αλληλεπίδρασης που προκύπτουν από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων του πλάσματος με τα μόρια H_2 (κατ' άξουσα σειρά των ενεργειών κατωφλίου των ηλεκτρονίων).

$H_2 + e^- \rightarrow H + H$	Διασπαστική προσκόλληση	1
$H_2 + e^- \rightarrow H + H + e^-$	Διάσπαση	2
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^* + e^-$	Διέγερση	3
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^* + e^- \rightarrow H + H^* + e^-$	Διασπαστική διέγερση	4
$H_2 + e^- \rightarrow H_2^+ + 2e^-$	Ιονισμός	5
$H_2 + e^- \rightarrow H^+ + H + 2e^-$	Διασπαστικός ιονισμός	6
$H_2 + e^- \rightarrow H^+ + H^+ + 3e^-$	Διασπαστικός ιονισμός	7

Σύμφωνα με τον Harrison οι κυρίαρχες από τις παραπάνω διεργασίες είναι:

- i. Η διάσπαση με συμμετοχή και με τις δύο διεργασίες (2 και 4)
- ii. Ο ιονισμός (αντίδραση 5)
- iii. Ο διασπαστικός ιονισμός από την αντίδραση 6 (Harrison 1986)

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

$H + e^- \rightarrow H^* + e^-$	Διέγερση	8
$H + e^- \rightarrow H^+ + 2e^-$	Ιονισμός	9

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

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

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

$H_2^+ + e^- \rightarrow H + H$	Διασπαστική επανασύνδεση	11
$H_2^+ + e^- \rightarrow H^+ + H + e^-$	Διάσπαση	12
$H_2^+ + e^- \rightarrow (H_2^+)^* + e^- \rightarrow H^+ + H^* + 2e^-$	Διασπαστική διέγερση	13
$H_2^+ + e^- \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$	Διασπαστικός ιονισμός	14

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

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

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

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

➤ *Παράμετροι της εκκένωσης*

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

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

- ❖ Η πίεση p , που καθορίζει την πυκνότητα του αερίου της εκκένωσης (μόρια/ cm^3)
- ❖ Η παρεχόμενη ισχύς W , που καθορίζει την πυκνότητα των ηλεκτρονίων (e^-/cm^3)
- ❖ Η παροχή του αερίου της εκκένωσης που έχει ασθενέστερη επίδραση εφόσον ο αριθμός παροχής του αερίου είναι μεγαλύτερος από την κατανάλωσή του.

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

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

- i. Κατά μήκος L , της εκκένωσης και σε σταθερή απόσταση R (ακτίνα της εκκένωσης), από τον άξονα της εκκένωσης.
- ii. Σε διαφορετικές αποστάσεις R από τον άξονα της εκκένωσης σε συγκεκριμένο μήκος της εκκένωσης.

Θερμοκρασία μεγαλύτερη κατά 20 °C από την ένδειξη του θερμομέτρου, παρατηρείται μόνο στο κέντρο της εκκένωσης $(R,L)=(0,0)$ ενώ οι τιμές της θερμοκρασίας μειώνονται όσο αυξάνεται η απόσταση R από τον άξονα εκκένωσης, με τη μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας να παρατηρείται κοντά στα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

Εν κατακλείδι η επεξεργασία με πλάσμα εκκένωσης βασίζεται στην αναγωγή οξειδίων της επιφάνειας υπό την επίδραση ισχυρά αναγωγικών παραγόντων, όπως είναι τα άτομα υδρογόνου που υπάρχουν στο πλάσμα. Επίσης ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας, συσσωματώματα στην επιφάνεια, ψαθυροποιούνται και απομακρύνονται εύκολα με μηχανικό καθαρισμό, ενώ τα προϊόντα της διάβρωσης που περιέχουν χλώριο, αποσταθεροποιούνται με αποτέλεσμα το χλώριο να απομακρύνεται στην αέρια φάση της εκκένωσης.

4.4.3 Καθαρισμός με Plasma

Η συσκευή εκκένωσης αίγλης που χρησιμοποιήθηκε, είναι παρόμοια με τη πρωτότυπη συσκευή του Verrek (βλ. κεφ.4) και βρίσκεται στο εργαστήριο Πλάσματος του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Το σύστημα εκκένωσης αίγλης αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Αντιδραστήρας πλάσματος
- Σύστημα κενού
- Σύστημα παροχής αερίων
- Ηλεκτρική τροφοδοσία (RF γεννήτρια)
- Σύστημα ασφαλείας και ελέγχου.

Ο αντιδραστήρας πλάσματος αποτελείται από το θάλαμο κενού και τα ηλεκτρόδια ισχύος:

Ο θάλαμος κενού έχει σχήμα κώδωνα, είναι κατασκευασμένος από Pyrex πάχους 1.5 cm, με εσωτερική διάμετρο 40 cm και μήκος 46 cm και έχει πόρτα με ανοξείδωτη φλάντζα που εφαρμόζει στον Pyrex θάλαμο με O-ring. Η άντληση για τη δημιουργία κενού και για την απαγωγή των αερίων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων γίνεται από μία έξοδο-οπή στο κάτω μέρος του θαλάμου κοντά στη πόρτα που οδηγεί στο σύστημα κενού.

Στην κορυφή του κώδωνα υπάρχουν κατάλληλες εξοδοί μία για την είσοδο των αερίων στον αντιδραστήρα από το σύστημα παροχής αερίων και μία για τη μέτρηση της πίεσης στον αντιδραστήρα με το μανόμετρο χωρητικότητας.

Το υδραργυρικό θερμομέτρο είναι τοποθετημένο μέσα σε ειδικά διαμορφωμένη θήκη από Pyrex, η οποία εισέρχεται στον αντιδραστήρα κατά μήκος του άξονά του και σε απόσταση 20 cm από το ένα όριο του.

Τα προς επεξεργασία δοκίμια τοποθετούνται σε σχάρες από Pyrex που εφαρμόζονται στην παράπλευρη επιφάνεια του αντιδραστήρα στο ύψος του άξονά του και καταλαμβάνουν όλο το μήκος της εκκένωσης.

Τα ηλεκτρόδια που γίνεται η σύζευξη της ισχύος είναι χάλκινα και βρίσκονται εξωτερικά του αντιδραστήρα τοποθετημένα αντιδιαμετρικά στην παράπλευρη επιφάνειά του και ακολουθούν την καμπυλότητά του. Η ψύξη των ηλεκτροδίων και της γεννήτριας (συχνότητας 27.12 MHz, ισχύος 2.8 KWatt) γίνεται με κλειστό κύκλωμα ψύξης νερού. Στα ηλεκτρόδια το νερό κυκλοφορεί σε σωλήνα που εφάπτεται ακολουθώντας καμπυλόγραμμη τροχιά στην εξωτερική επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος μέσα σε θήκη-κλωβό Faraday για να εμποδίζεται η διαφυγή υψίσυχνου στο περιβάλλον. Πρόκειται για ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο αλουμινένιο πλέγμα με μικρές οπές διαμέτρου 3mm.

Τα διαβρωμένα δοκίμια, που προέρχονταν από τη χημική διάβρωση με τα πρωτόκολλα I και II εκτέθηκαν σε πλάσμα υδρογόνου για 3 ώρες με τις παρακάτω συνθήκες.

Αέριο	Ισχύς (KWatt)	Πίεση (Torr)	Θερμοκρασία (°C)
100%H ₂	2	0.90	200

Σχήμα 4.7: Πειραματικές συνθήκες επεξεργασίας με πλάσμα

5. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ



5.1 Διάβρωση (χαρακτηρισμός επιφάνειας)

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται οι φωτογραφίες, τα φάσματα XRD, FTIR, οι στοιχειακές αναλύσεις που λήφθηκαν από το SEM/EDS με τους σχετικούς πίνακες όπως και οι μετρήσεις πάχους των προϊόντων διάβρωσης και οι μεταβολές της μάζας των δοκιμίων σε όλα τα στάδια της εφαρμογής των πρωτοκόλλων διάβρωσης. Επίσης γίνεται μία προσπάθεια κατηγοριοποίησης του τύπου της διάβρωσης των επιφανειών των δοκιμίων σύμφωνα με το λεξιλόγιο που πρότεινε ο Robbiola (κεφ. 2, παρ. 2.3, πιν. 2.1)

5.1.1 Πρωτόκολλο διάβρωσης I

72h CuCl₂ + 72h ατμοσφαιρικός αέρας

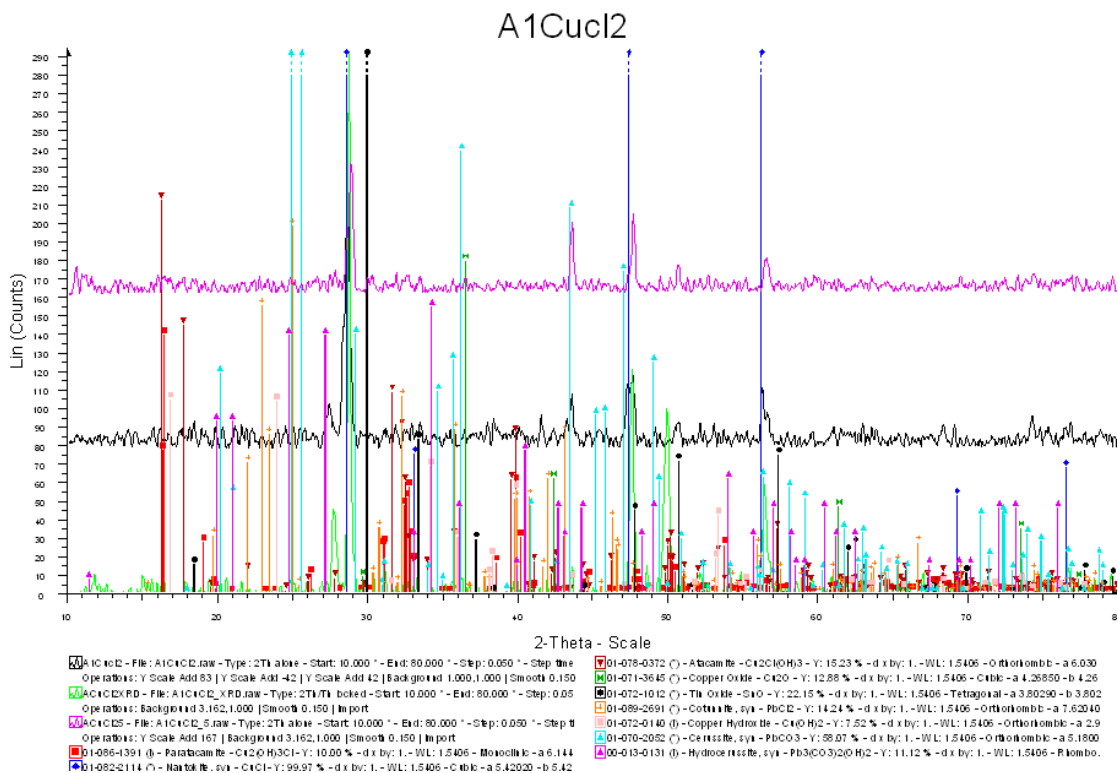
Κράμα	Φωτογραφία	Χρώμα/όψη επιφάνειας	Άλλα χαρακτηριστικά (κρούστες, εξογκώματα)	Τύπος διάβρωσης	Προϊόντα Διάβρωσης (XRD, SEM, FTIR)
A1		ομοιόμορφη, υπόλευκη με κατά τόπους καφέ συσσωματώματα που έχουν καθιζάνει από το διάλυμα	σκληρή κρούστα, εξογκώματα σε όλη την επιφάνεια	II	nantokite, atacamite, paratacamite, tin oxide, cuprite, cottunite, cerussite, hydrocerussite
cop_A		μπρούτζινο χρώμα, ομοιόμορφη, λεία	δεν παρατηρήθηκαν	I	nantokite, paratacamite, copper oxide

Σχήμα 0.1

Σύμφωνα με τον Robbiola υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες (τύπος I-ομαλές επιφάνειες και τύπος II-τραχιές επιφάνειες), με κριτήριο τη διατήρηση ή μη του ορίου της αρχικής επιφάνειας όπως αναλύεται εκτενέστερα στο κεφάλαιο 2.

Θεωρούμε ότι μετά την διάβρωσή τους, οι επιφάνειες των δοκιμίων ανήκουν η μεν A1 στον τύπο II σύμφωνα με τα εξωτερικά της χαρακτηριστικά, η δε cop_A στον τύπο I.

5.1.1.1 XRD



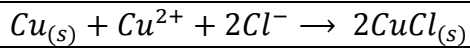
Σχήμα 5.0.2: Φάσμα XRD του δοκιμίου A1

A1	nantokite CuCl	paratacamite Cu ₂ (OH) ₂ Cl	atacamite Cu ₂ (OH) ₃ Cl	cuprite Cu ₂ O	tin oxide SnO	cotunnite PbCl ₂	copper hydroxide Cu(OH) ₂	cerussite PbCO ₃	hydrocerussite Pb(CO ₃) ₂ (OH) ₂
xrd	++++	+	+	+	+	+	+	++	++

Σχήμα 5.0.3: Αξιολόγηση φάσματος XRD A1. Σημειώνονται τα προϊόντα που ελήφθησαν και η ένταση των κορυφών

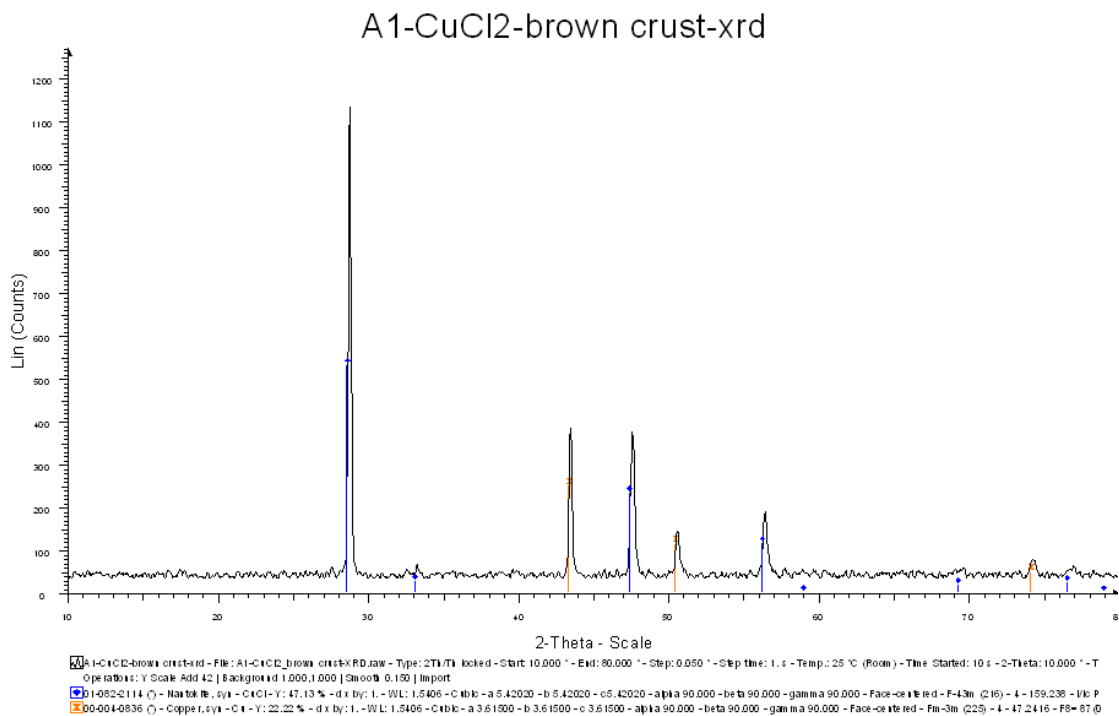
Από το φάσμα XRD που λάβαμε για το δοκίμιο A1 παρατηρούμε πολύ έντονη την κορυφή του ναντοκίτη (σε όλες τις γωνίες), ενώ στα υπόλοιπα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν κυριαρχεί ο κερουσίτης και ο υδροκερουσίτης (στις 10°) και παρουσιάζονται μικρές κορυφές ατακαμίτη (xrd), παρατακαμίτη (xrd, 10°), κυπρίτη και (5°, 10°). Τέλος έχουμε ίχνη οξειδίου του κασσιτέρου (5°, 10°), υδροξείδιο του Cu²⁺ (5°) και κοτουνίτη (10°).

Τα κύρια προϊόντα που παρατηρούνται είναι γλωριούχος χαλκός και ανθρακικός μόλυβδος, τα οποία είναι αναμενόμενα αφού το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τη διάβρωση της επιφάνειας είχε ως σκοπό τη δημιουργία ναντοκίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



(1)

Επίσης πιθανολογείται η αντίδραση του μολύβδου με οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα όπως και νερού από το διάλυμα προς σχηματισμό κερουσίτη και υδροκερουσίτη.

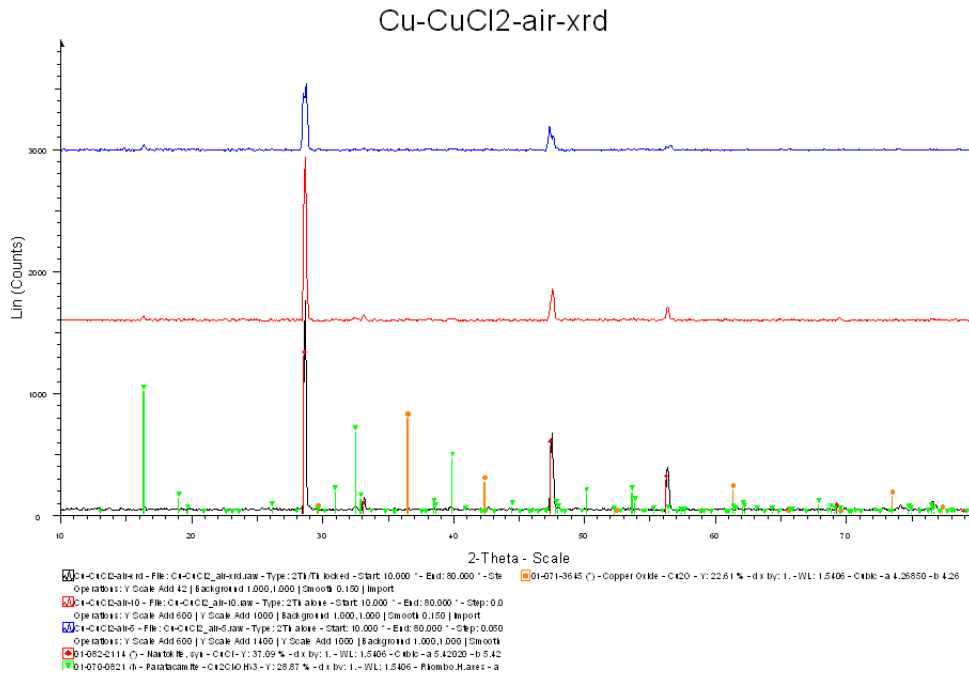


Σχήμα 5.0.4: Φάσμα XRD των προϊόντων διάβρωσης (καφέ κρούστα) του δοκιμίου A1

A1 brown crust	nantokite	copper
xrd	++++	+++

Σχήμα 0.5: Αξιολόγηση φάσματος XRD καφέ κρούστας του δοκιμίου A1. Σημειώνονται τα προϊόντα που ελήφθησαν και η ένταση των κορυφών

Τα προϊόντα ναντοκίτης και χαλκός είναι τα θεωρητικά προβλεπόμενα και αναμενόμενα.



Σχήμα 5.0.6: Φάσμα XRD του δοκιμίου χαλκού cop_A

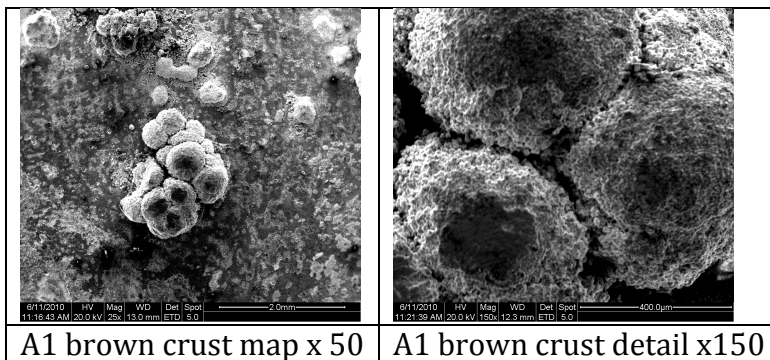
cop_A	nantokite	paratacamite	copper oxide
5 ⁰	++++	+	
10 ⁰	++++	+	
xrd	++++	+	+

Σχήμα 5.0.7: Αξιολόγηση φάσματος XRD cop_A. Σημειώνονται τα προϊόντα που ελήφθησαν και η ένταση των κορυφών

Τα βασικά προϊόντα στην επιφάνεια του φύλλου χαλκού είναι ναντοκίτης και ίχνη παρατακαμίτη σε όλες τις γωνίες και λίγο οξειδίο του χαλκού στο xrd που είναι τα θεωρητικά προβλεπόμενα αποτελέσματα.

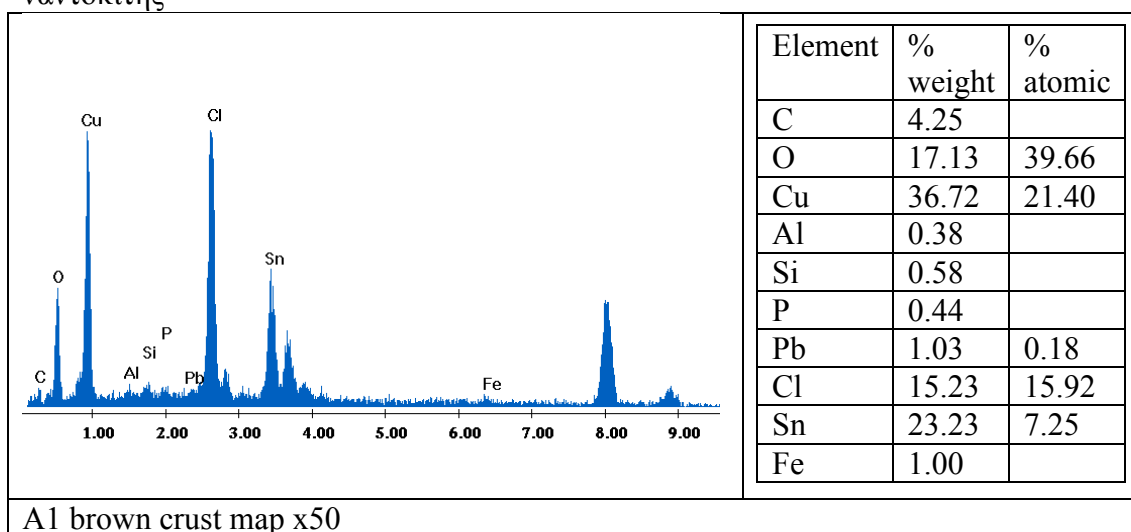
5.1.1.2 SEM/EDS

Ακολουθούν οι φωτογραφίες του SEM και οι πίνακες και τα διαγράμματα από την στοιχειακή ανάλυση EDS του δοκιμίου A1 μετά τη διάβρωση.

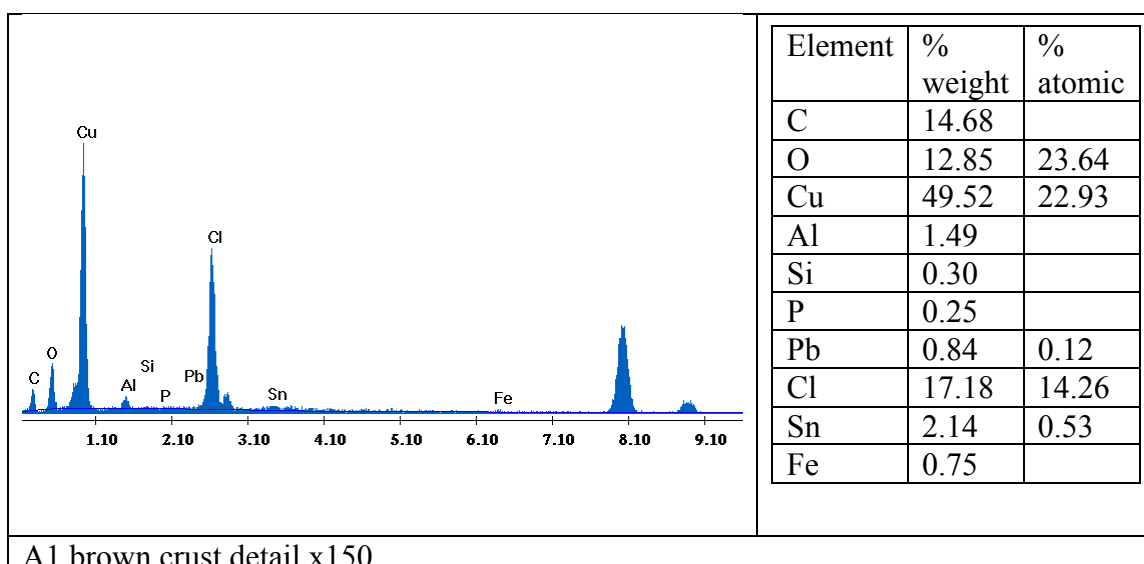


Στην εικόνα αριστερά παρατηρούμε το ανάγλυφο σημείου του δοκιμίου μας σε μεγέθυνση x25 όπου βλέπουμε τις ανωμαλίες της επιφάνειας και δεξιά σε μεγέθυνση x150 η καφε κρούστα που έχει καθιζάνει από το διάλυμα και όπως φαίνεται στα

παρακάτω διαγράμματα (ειδικά στο δεύτερο) αλλά και στο φάσμα XRD είναι ναντοκίτης



A1 brown crust map x50





A1 brown crust detail x150

Σχήμα 5.0.8: Φωτογραφίες SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS του δοκιμίου A1

Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση στο στρώμα διάβρωσης ανιχνεύονται κυρίως οξυγόνο, χαλκός, χλώριο και άνθρακας ενώ σε μικρότερα ποσοστά μόλυβδος, κασσίτερος και ψευδάργυρος. Γενικά η μικροανάλυση του EDS μας έδωσε αναμενόμενα αποτελέσματα σύμφωνα με τις ενώσεις που ταυτοποιήσαμε από το διάγραμμα του XRD με εξαίρεση τον ψευδάργυρο που εμφανίζεται σε ίχνη στο δείγμα και πιθανότατα προέρχεται από ατέλειες κατά τη διάρκεια της χύτευσης. Όσο για τον άνθρακα το σχετικά μεγάλο ποσοστό που παρατηρούμε οφείλεται στο ότι το καλούπι της χύτευσης είναι από γραφίτη.

5.1.2 Πρωτόκολλο διάβρωσης I- στάδιο 2^ο

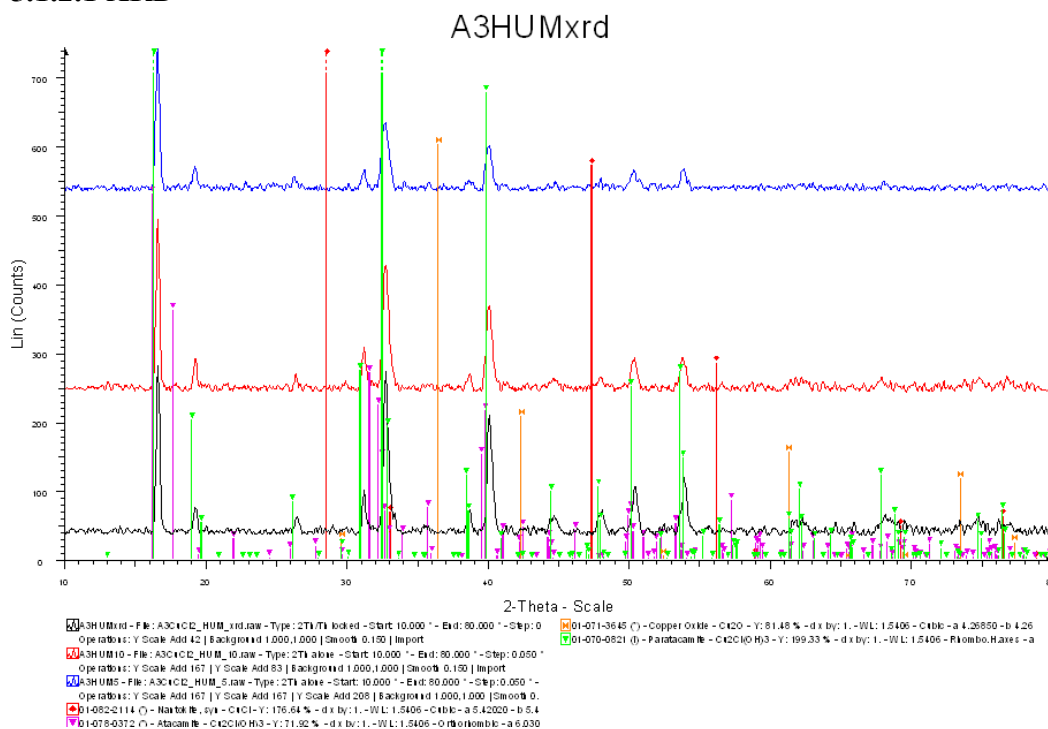
72h $CuCl_2$ + 72h περιβάλλον με 100% υγρασία

Κράμα	Φωτογραφία	Χρώμα/όψη επιφάνειας	Άλλα χαρακτηριστικά (κρούστες, εξογκώματα)	Τύπος διάβρωσης	Προϊόντα Διάβρωσης (XRD, SEM, FTIR)
A3		πράσινο	σκληρή κρούστα, ομοιόμορφο στρώμα διάβρωσης	II	Paratacamite, Nantokite, Atacamite, cuprite
Corp_B		γαλάζιο/πράσινο	εύθραυστη, μαλακή κρούστα, ομοιόμορφη διάβρωση	II	paratacamite, atacamite, spertunite, copper (υπόστρωμα)

Σχήμα 5.0.9: Πίνακας κατάταξης της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου A3

Σύμφωνα με την ορολογία του Robbiola κατατάσσουμε το δοκίμιο στον τύπο διάβρωσης II σύμφωνα με τα εξωτερικά χαρακτηριστικά του (κρούστα, εξογκώματα, μη εμφανή όρια αρχικής επιφάνειας).

5.1.2.1 XRD

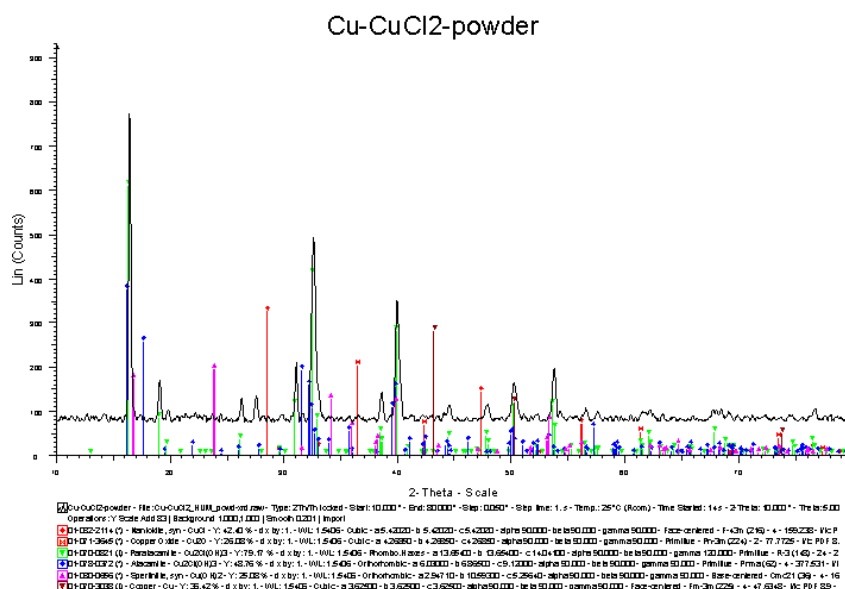


Σχήμα 5.0.10: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου A3

A3	nantokite CuCl	paratacamite Cu ₂ (OH) ₃ Cl	atacamite Cu ₂ (OH) ₃ Cl	cuprite Cu ₂ O
xrd	+	++++	+	+

Σχήμα 5.0.11: Αξιολόγηση φάσματος XRD A3. Σημειώνονται τα προϊόντα που ελήφθησαν και η ένταση των κορυφών

Κυρίαρχο προϊόν είναι ο παρατακαμίτης που είναι και αυτό που περιμέναμε μετά από τρεις μέρες παραμονής του δοκιμίου μας σε συνθήκες 100% υγρασίας. Στη συνέχεια παρατηρούμε ίχνη ναντοκίτη από το πρώτο στάδιο της διάβρωσης, ίχνη ατακαμίτη στις 10⁰ και κυπρίτη σε μικρές ποσότητες σε όλες τις γωνίες.



Εικόνα 5.10: Φάσμα XRD των προϊόντων διάβρωσης (πούδρα) του δοκιμίου Cop_1

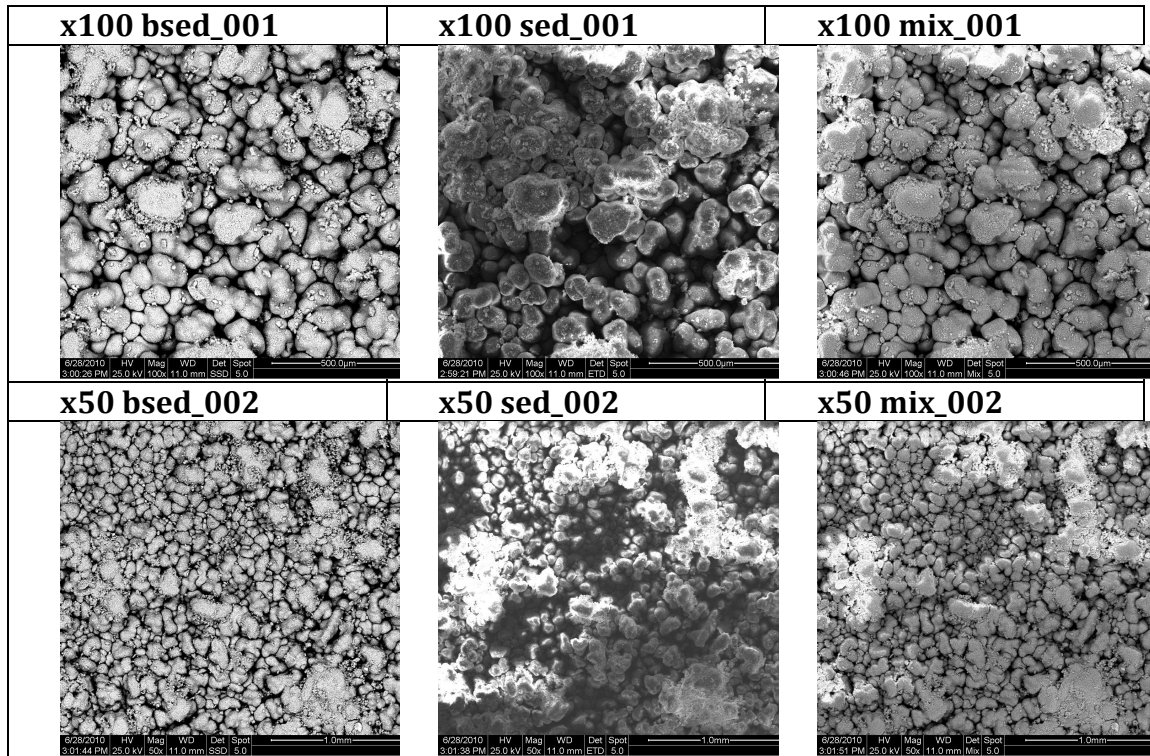
Cop_1	paratacamite	atacamite	spertiniite	copper
xrd	++++	+++	++	+

Σχήμα 5.12: Αξιολόγηση φάσματος XRD του cop_1. Σημειώνονται τα προϊόντα που ελήφθησαν και η ένταση των κορυφών

Όπως ήταν αναμενόμενο και πάλι κυριαρχεί ο παρατακαμίτης και το ισομερές του ατακαμίτης ενώ βλέπουμε και ίχνη σπερτινίτη που είναι υδροξείδιο του χαλκού όπως επίσης και χαλκό από το υπόστρωμα.

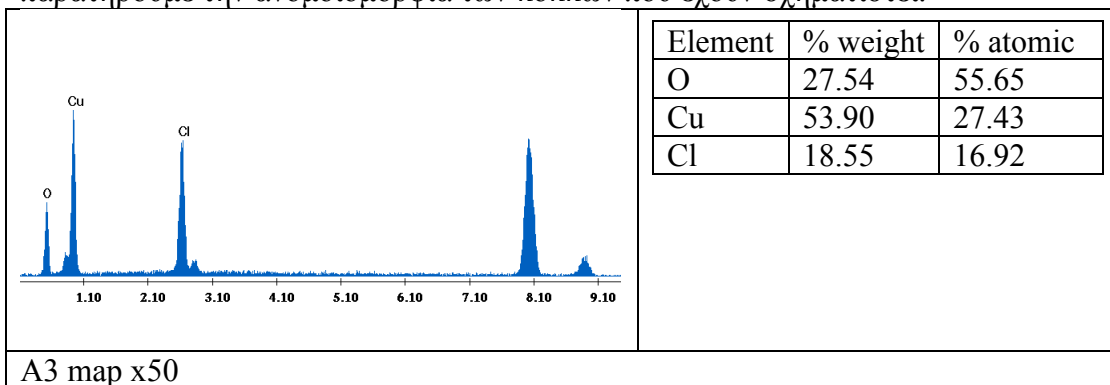
5.1.2.2 SEM/EDS

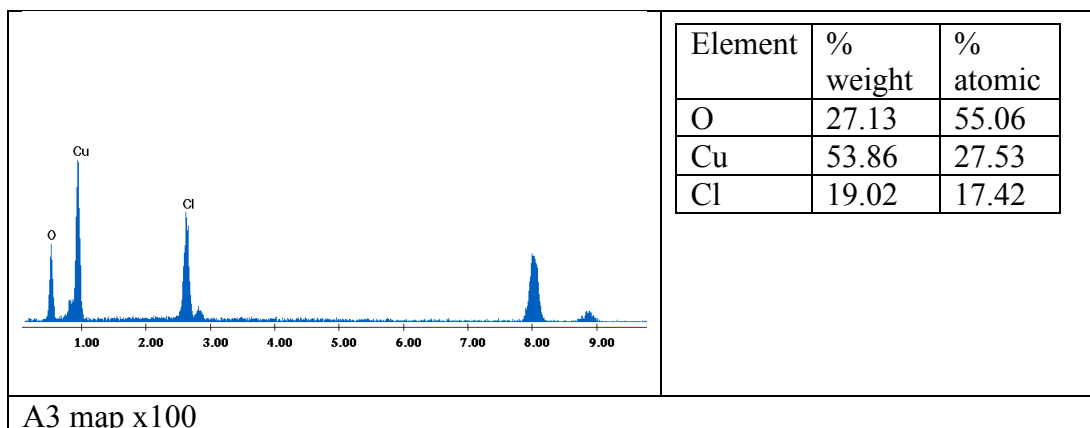
Ακολουθούν οι φωτογραφίες του SEM και οι πίνακες και τα διαγράμματα από την στοιχειακή ανάλυση EDS του δοκιμίου A3 μετά τα δύο στάδια της διάβρωσης.



Εικόνα 5.7: Φωτογραφίες δοκιμίου A3

Στην πρώτη στήλη βλέπουμε ένα (χημικά) ομοιόμορφο στρώμα ενώσεων του χλωρίου. Στη δεύτερη στήλη φαίνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας όπου παρατηρούμε την ανομοιομορφία των κόκκων που έχουν σχηματιστεί.






Εικόνα 5.8: Στοιχειακή ανάλυση EDS

Από τη μικροανάλυση παρατηρούμε ότι τα κύρια προϊόντα διάβρωσης είναι τα αναμενόμενα οξυγόνο, χαλκός και χλώριο που παρατηρήθηκαν και στο φάσμα XRD.

5.1.3 Πρωτόκολλο διάβρωσης II

24h $CuCl_2$ + 24h περιβάλλον με 100% υγρασία

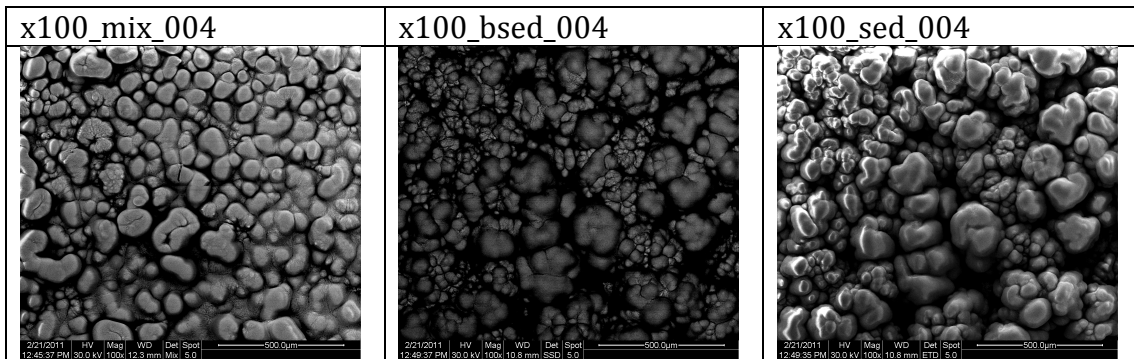
Κράμα	Φωτογραφία	Χρώμα/όψη επιφάνειας	Άλλα χαρακτηριστικά (κρούστες, εξογκώματα)	Τύπος διάβρωσης	Προϊόντα Διάβρωσης (XRD, SEM, FTIR)
a2		πράσινο	μαλακή κρούστα, εξογκώματα σε όλη την επιφάνεια	II	Tin oxide, paratacamite

Πίνακας 5.6: Πίνακας κατάταξης της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου a2

Η κατάταξη των διαβρωμένων επιφανειών γίνεται όπως και προηγουμένως, δηλαδή σύμφωνα με το λεξιλόγιο που έχει προτείνει ο Robbiola. Γίνεται σύμφωνα με τα εξωτερικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου και όχι με βάση τη διαστρωμάτωση της διάβρωσης αφού για αυτήν δεν έχουμε σαφή εικόνα. Άλλωστε τα δοκίμια παρέμειναν σε διαβρωτικές συνθήκες για μικρό χρονικό διάστημα και έτσι δεν περιμένουμε η διάβρωση να έχει προχωρήσει προς το εσωτερικό του κράματος. Θεωρούμε ότι και τα δύο δείγματα ανήκουν στον τύπο II λόγω των εξωτερικών τους χαρακτηριστικών (κρούστες, μη εμφανή όρια αρχικής επιφάνειας). Το δοκίμιο cor_1 δεν φωτογραφήθηκε γιατί η κρούστα που σχηματίστηκε, θρυμματίστηκε αμέσως έτσι δεν έγινε ούτε ανάλυση XRD.

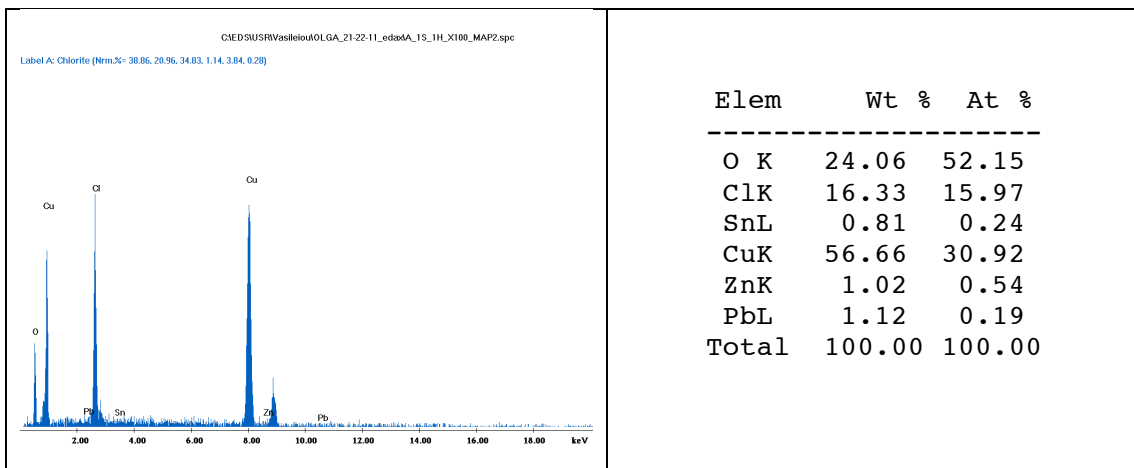
5.1.3.2 SEM/EDS

Ακολουθούν οι φωτογραφίες του SEM και οι πίνακες και τα διαγράμματα από την στοιχειακή ανάλυση EDS του δοκιμίου a2 μετά τα δύο στάδια της διάβρωσης.



Εικόνα 5.11: Φωτογραφίες δοκιμίου a2

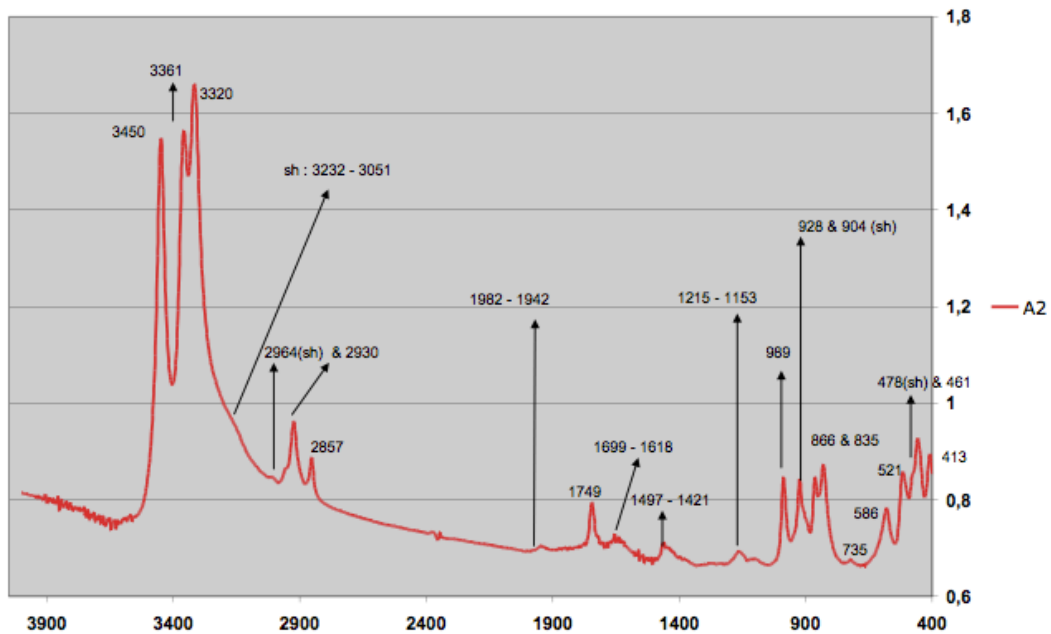
Παρατηρούμε έντονα ανομοιομορφη επιφάνεια (όσον αφορά το ανάγλυφο) με κόκκους και συσσωματώματα παντού αλλά ταυτόχρονα έχουμε ομοιομορφία (όσον αφορά τη χημική δομή της επικάλυψης) αφού το δοκίμιο μας είναι επικαλυμμένο από παρατακαμίτη σχεδόν σε ολόκληρη την επιφάνειά του.



Εικόνα 5.12: Διάγραμμα και πίνακας EDS του δοκιμίου a2

Με βάση τη στοιχειακή ανάλυση παρατηρούμε ότι τα κύρια συστατικά της διάβρωσης του δοκιμίου a2 είναι χαλκός, οξυγόνο, χλώριο και ίχνη κασσίτερου, ψευδαργύρου και μολύβδου.

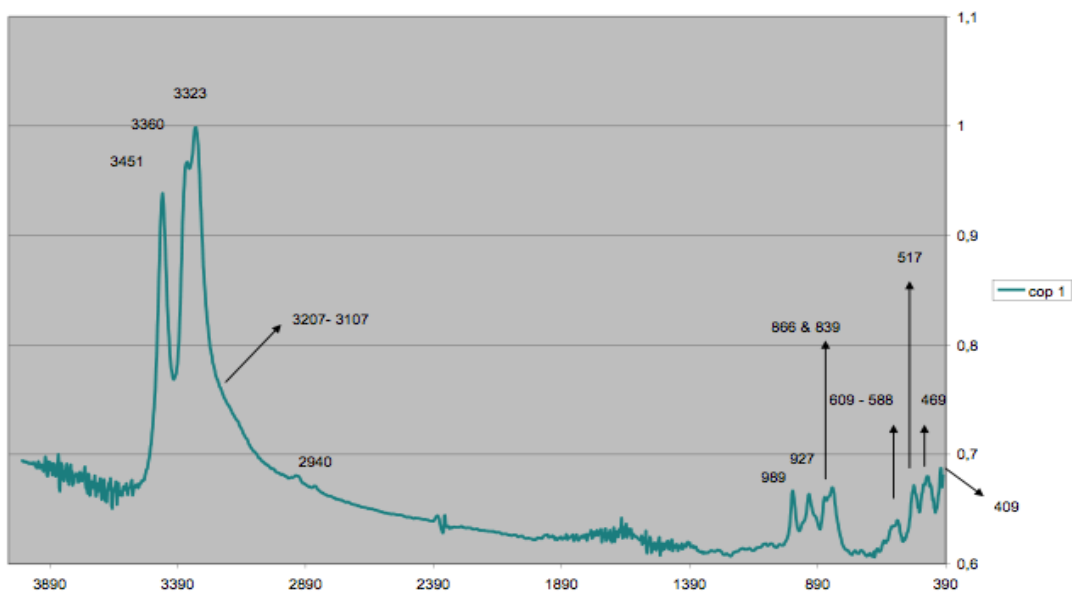
5.1.3.3 FTIR



Εικόνα 5.13: Διάγραμμα FTIR του δοκιμίου a2

Με βάση την εργασία των D. Stoilova και V. Vassileva οι οποίες ταυτοποίησαν τον παρατακαμίτη στο διάγραμμα FTIR μπορούμε να ταυτοποιήσουμε όλες τις κορυφές, πλην αυτών με κυματάριθμο από 2964 ως 1153 cm⁻¹, ως παρατακαμίτη. Για τις κορυφές που παρουσιάζονται σε αυτούς τους κυματάριθμους (3.000-1.000 cm⁻¹) δεν υπάρχει σχετική βιβλιογραφική αναφορά και πιθανότατα οφείλονται σε περιοχές παραμόρφωσης των μορίων του νερού που περιέχεται στις άμορφες ενώσεις

κασσίτερου.



Εικόνα: Φάσμα FTIR του δοκιμίου cop_1

5.1.3.4 Μέτρηση πάχους πάτινας με δινορρέυματα

Δοκίμιο	Διάρκεια(ώρες)		Πάχος προϊόντων διάβρωσης	
	1 ^ο στάδιο	2 ^ο στάδιο	Μέση τιμή (μm)	Τυπική απόκλιση
a2	24	24	179	± 21
cop_1	24	24	79	± 10

Πίνακας 5.8: Μετρήσεις πάχους πάτινας των δοκιμίων a2, cop_1

Παρατηρούμε ότι στο δοκίμιο του καθαρού χαλκού η πάτινα είναι πολύ λεπτότερη και πιο ομοιόμορφη το οποίο οφείλεται στη χυτή φύση του κράματος και βοηθά την πάτινα να έχει πολύ καλύτερη πρόσφυση.

5.1.3.5 Ζύγιση


Συνθήκες	Όνομα	βάρος (πριν το σταδιο 1)	βάρος (μετά το σταδιο 1)	βάρος (μετά το σταδιο 2)
Στάδιο 1: 24h Στάδιο 2: 24h	cop_1	9.22	9.16	9.19
Στάδιο 1: 24h Στάδιο 2: 24h	a2	11.99	12.06	12.13

Πίνακας 5.9: Μετρήσεις μάζας σε όλα τα στάδια της διάβρωσης των δοκιμίων a2, cop_1

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο καθαρού χαλκού μετά το πρώτο στάδιο της διάβρωσης χάνει μάζα το οποίο μπορεί να οφείλεται στη μερική διάλυση (λόγω ελλειπούς πρόσφυσης) του ναντοκίτη στο διάλυμα.

5.1.4 Πρωτόκολλο διάβρωσης III

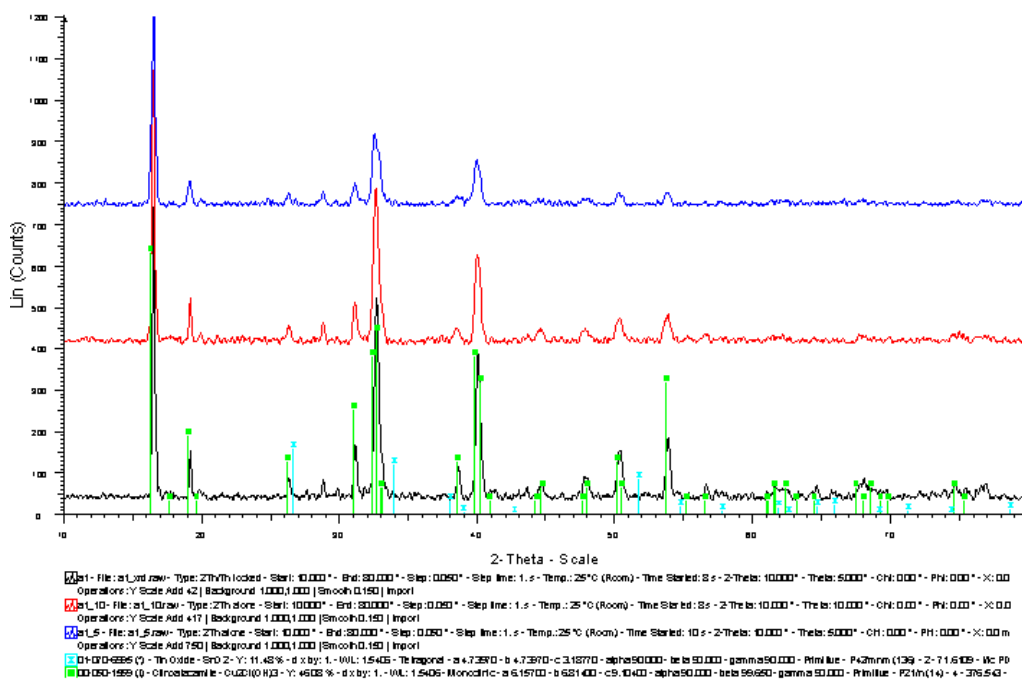
24h CuCl_2 + 48h περιβάλλον με 100% υγρασία

Κράμα	Φωτογραφία	Χρώμα/όψη επιφάνειας	Άλλα χαρακτηριστικά (κρούστες, εξογκώματα)	Τύπος διάβρωσης	Προϊόντα Διάβρωσης (XRD, SEM, FTIR)
a1		γαλάζιο/πράσινο	μαλακή κρούστα, εξογκώματα σε όλη την επιφάνεια	II	paratacamite, Tin oxide

Πίνακας 5.10: Πίνακας κατάταξης της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου a1

Το δοκίμιο ανήκει στην κατηγορία II κατά Robbiola αφού τα όρια της αρχικής επιφάνειας έχουν εξαφανιστεί και όλη η επιφάνεια καλύπτεται από εξογκώματα.

5.1.4.1 XRD



Εικόνα 5.14: Φάσμα XRD του δοκιμίου a1

a1	paratacamite	tin oxide
xrd	++++	+
5 ⁰	+++	+
10 ⁰	++++	+

Πίνακας 5.11: Αξιολόγηση φάσματος XRD a1. Σημειώνονται τα προϊόντα που ελήφθησαν και η έντασή των κορυφών

Τα αποτελέσματα είναι και πάλι τα αναμενόμενα δηλαδή ο παρατακαμίτης κυριαρχεί (το οποίο σχετίζεται με το χρόνο παραμονής του δοκιμίου σε συνθήκες υγρασίας) ενώ έχουμε και παρουσία άμορφου οξειδίου του κασσιτέρου το οποίο οφείλεται στο ότι το δείγμα μας έμεινε λίγο χρόνο στο διάλυμα χλωριούχου χαλκού και έτσι η διάβρωση δεν προχώρησε σε μεγάλο βάθος, το στρώμα πάτινας που αναπτύχθηκε είναι λεπτότερο και έτσι μπορούμε να «δούμε» το οξείδιο που σχηματίζεται ανάμεσα στην αρχική επιφάνεια και την πάτινα.

5.1.4.2 Μέτρηση πάχους πάτινας με δινορρεύματα

Δοκίμιο	Διάρκεια(ώρες)		Πάχος προϊόντων διάβρωσης	
	1 ^ο στάδιο	2 ^ο στάδιο	Μέση τιμή (μm)	Τυπική απόκλιση
a1	24	48	259	± 106
cop_2	24	48	104	± 10

Πίνακας 5.12: Μετρήσεις πάχους πάτινας των δοκιμίων a1, cop_2

Παρατηρούμε όπως και προηγουμένως ότι λόγω της χυτής φύσης του a1 και των προσμίξεων που έχει σε κασσίτερο και μόλυβδο η πάτινα έχει πολύ καλύτερη πρόσφυση και σχηματίζει πολύ παχειά και βαριά στρώματα σε αντιδιαστολή με το δοκίμιο του καθαρού χαλκού.


5.1.4.3 Ζύγιση

Συνθήκες	Όνομα	βάρος (πριν το στάδιο 1)	βάρος (μετά το στάδιο 1)	βάρος (μετά το στάδιο 2)
Στάδιο 1: 24h Στάδιο 2: 48h	cop_2	8.94	8.87	9.00
Στάδιο 1: 24h Στάδιο 2: 48h	a1	12.29	12.38	12.55

Πίνακας 5.13: Μετρήσεις μάζας σε όλα τα στάδια της διάβρωσης των δοκιμίων a1, cop_2

5.1.5 Πρωτόκολλο διάβρωσης IV

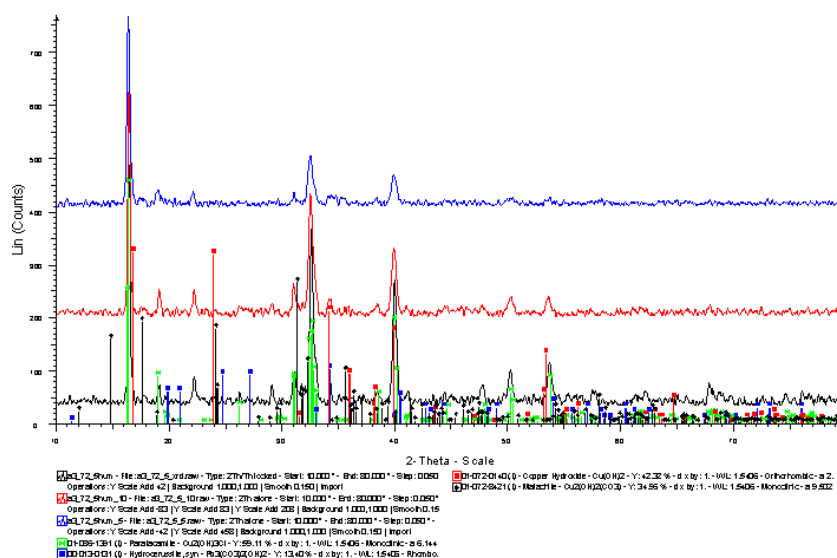
72h $CuCl_2$ + 5h περιβάλλον με 100% υγρασία

Κράμα	Φωτογραφία	Χρώμα/όψη επιφάνειας	Άλλα χαρακτηριστικά (κρούστες, εξογκώματα)	Τύπος διάβρωσης	Προϊόντα Διάβρωσης (XRD, SEM, FTIR)
a3		γαλάζιο/πράσινο	μαλακή κρούστα, εξογκώματα σε όλη την επιφάνεια	II	paratacamite, copper hydroxide, malachite, hydrocerussite

Πίνακας 5.14: Πίνακας κατάταξης επιφάνειας του δοκιμίου a3

Το δοκίμιο κατατάσσεται στις επιφάνειες τύπου II κατά Robbiola λόγω της κρούστας και των εξογκωμάτων του.

5.1.5.1 XRD



Εικόνα 5.15: Φάσμα XRD του δοκιμίου a3

a3	paratacamite	copper hydroxide	malachite	hydrocerussite
xrd	++++	+++	++	+
5 ⁰	++++	+++	++	+
10 ⁰	++++	+++	+	

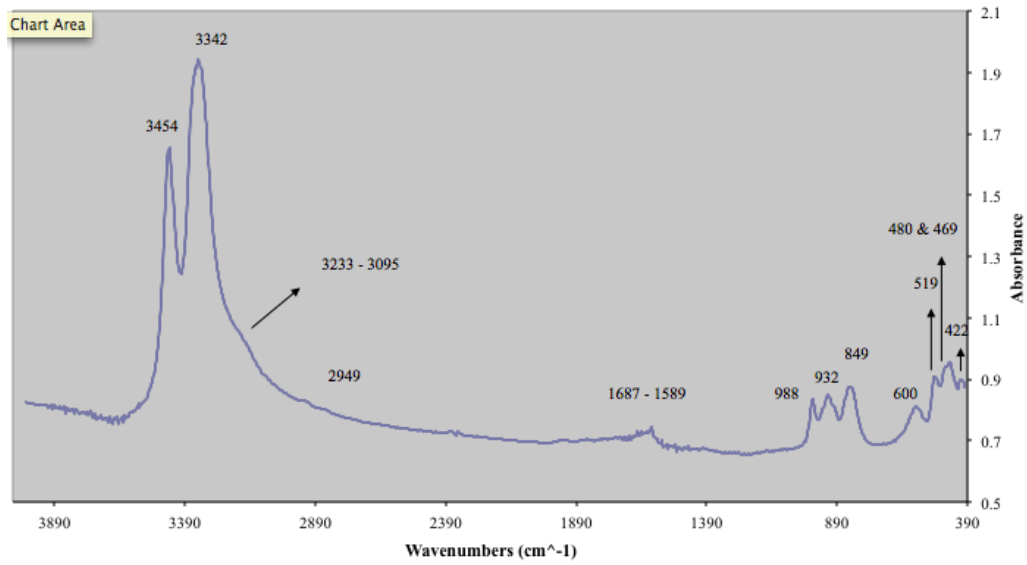
Πίνακας 5.15: Αξιολόγηση φάσματος XRD a3. Σημειώνονται τα προϊόντα που ελήφθησαν και η ένταση των κορυφών

Παρατηρούμε ότι στην επιφάνεια του δοκιμίου μας έχει σχηματιστεί κατά βάση παρατακαμίτης, υδροξείδιο του χαλκού, ίχνη μαλαχίτη και υδροκερουσίτη. Ο

παρατακαμίτης όπως και το υδροξείδιο του χαλκού ήταν αναμενόμενα. Ο μαλαχίτης προέκυψε από αντίδραση του χαλκού με διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, ενώ ο υδροκερυσσίτης είναι προϊόν της αντίδρασης του μολύβδου που περιέχεται σε μικρά ποσοστά στο κράμα μας με το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

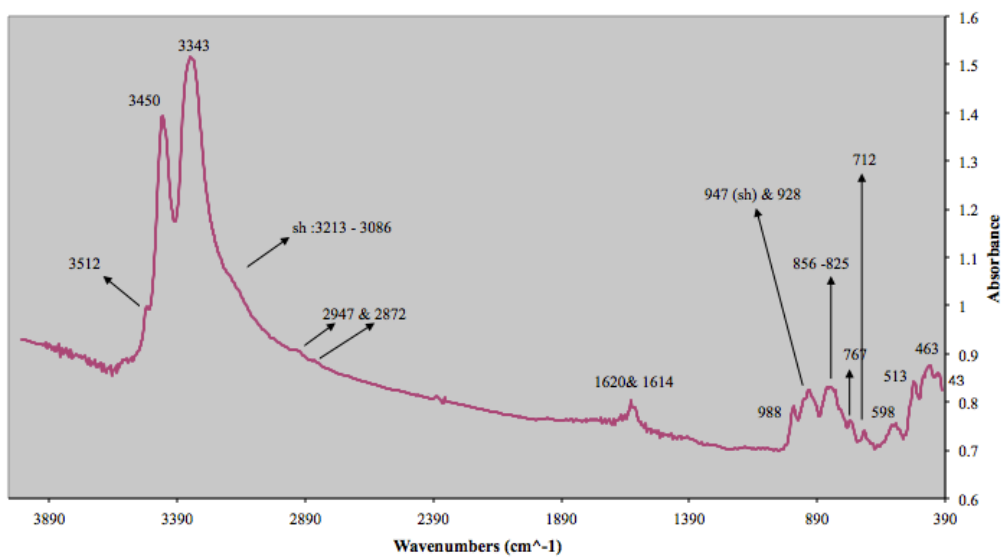
Επειδή η πάτινα του δοκιμίου του χαλκού ήταν πάρα πολύ εύθραυστη, θρυμματίστηκε αμέσως και έτσι δεν ήταν δυνατή η φωτογράφιση ούτε η ανάλυση με XRD ή SEM.

5.1.5.2 FTIR



Εικόνα 5.16: Φάσμα FTIR του δοκιμίου a3

Στα διαγράμματα εκατέρωθεν μπορούμε να ταυτοποιήσουμε όλες τις κορυφές για κυματάρθρωτους μεγαλύτερους από 3.000cm⁻¹ και μικρότερους από 1.000cm⁻¹ ως παρατακαμίτη.



Εικόνα 5.16: Φάσμα FTIR του δοκιμίου cor_3

5.1.5.3 Μέτρηση πάχους πάτινας με δινορρεύματα

Δοκίμιο	Διάρκεια(ώρες)		Πάχος προϊόντων διάβρωσης	
	1 ^ο στάδιο	2 ^ο στάδιο	Μέση τιμή (μm)	Τυπική απόκλιση
a3	72	5	265	± 32
cop_3	72	5	61	± 8

Πίνακας 5.16: Μετρήσεις πάχους πάτινας των δοκιμίων a3, cop_3

Τα συμπεράσματά μας είναι αντίστοιχα με τα προηγούμενα δηλαδή οι πάτινες στο κράμα έχουν πολύ καλύτερη πρόσφυση με αποτέλεσμα και το πάχος των προϊόντων και η μάζα των δοκιμιων του κράματος να είναι πολύ μεγαλύτερα από εκείνα του χαλκού.

5.1.4.5 Ζύγιση

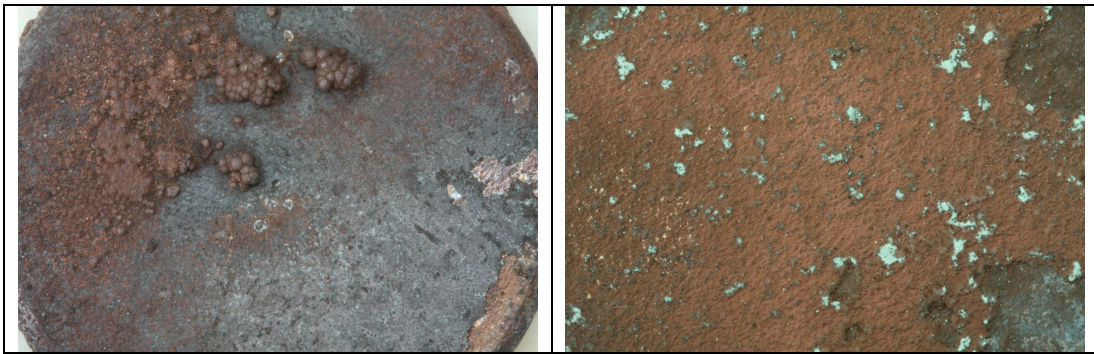
Συνθήκες	Όνομα	βάρος (πριν το σταδιο 1)	βάρος (μετά το σταδιο 1)	βάρος (μετά το σταδιο 2)
Στάδιο1:72h Στάδιο 2: 5h	cop_3	7.01	6.92	6.94
Στάδιο 1: 72h Στάδιο 2: 5h	a3	12.24	12.43	12.49

Πίνακας 5.17: Μετρήσεις μάζας σε όλα τα στάδια της διάβρωσης των δοκιμίων a3, cop_3

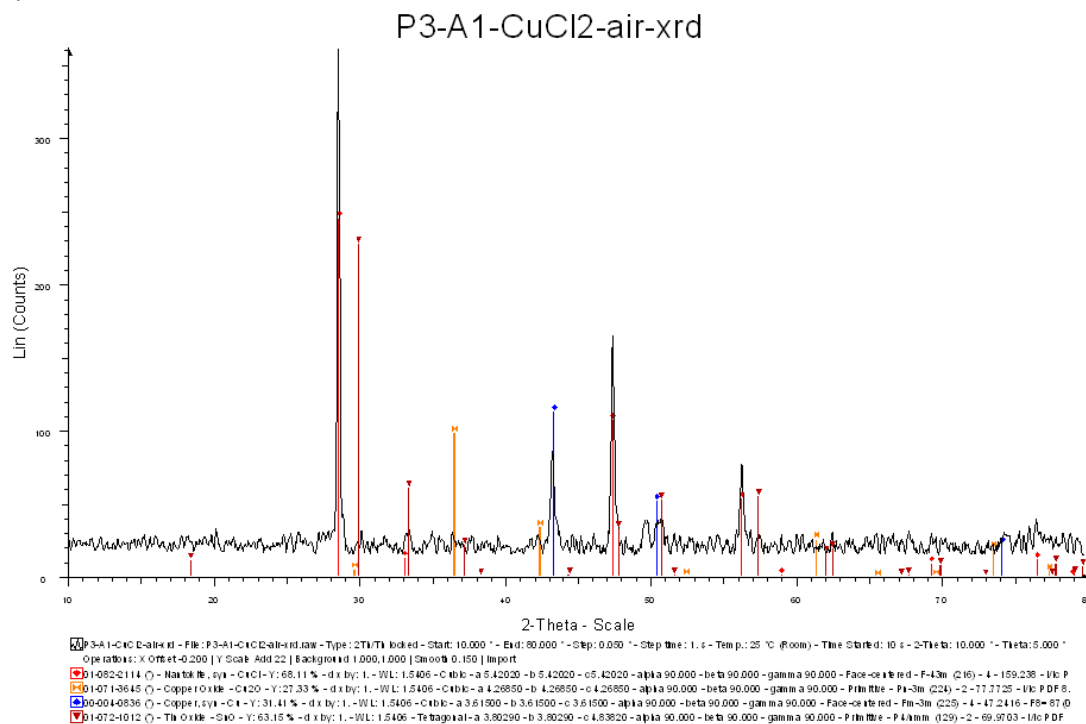
5.2 Καθαρισμός

Εισαγωγή

Σε αυτή την παράγραφο παρατείθενται τα φάσματα που λήφθηκαν από το XRD, οι φωτογραφίες και οι στοιχειακές αναλύσεις που ελήφθησαν από το SEM/EDS των δοκιμίων μετά την προσπάθεια καθαρισμού τους με χρήση αναγωγικού πλάσματος. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε στα δοκίμια A1 και A3.



5.2.1 XRD

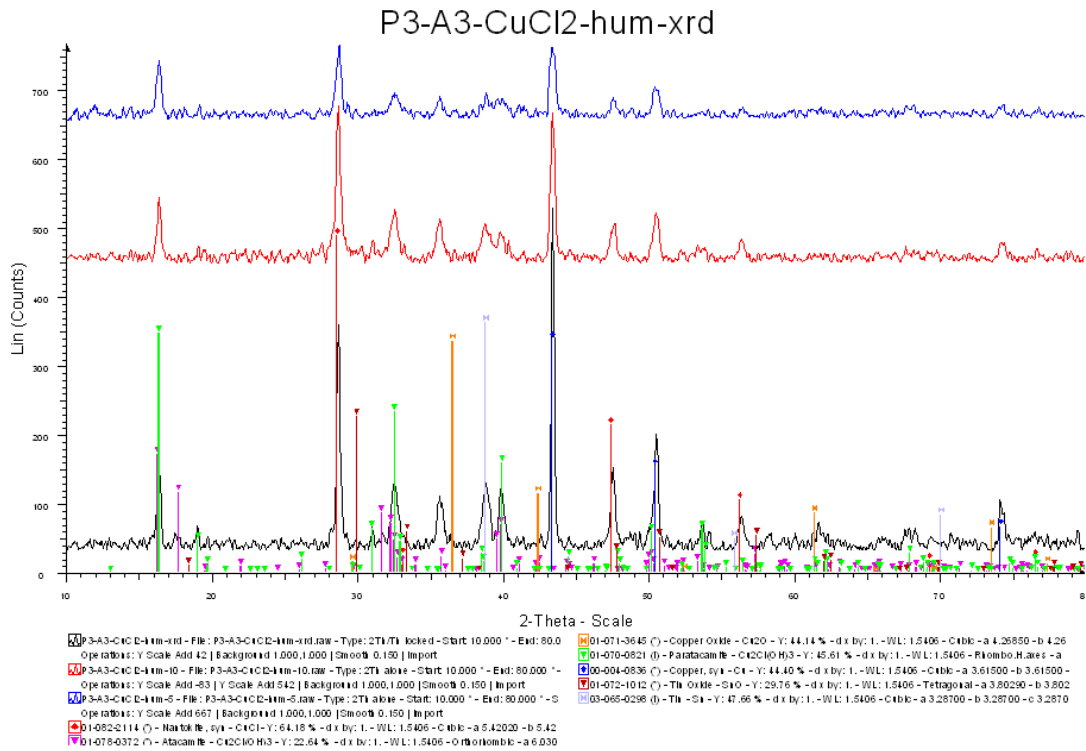


Εικόνα 5.17: Φάσμα XRD του δοκιμίου A1

P3-A1	nantokite	cuprite	copper	tin oxide
xrd	++++	++	+++	+

A1	nantokite CuCl	paratacamite Cu ₂ (OH) ₃ Cl	atacamite Cu ₂ (OH) ₃ Cl	cuprite Cu ₂ O	tin oxide SnO	cotunnite PbCl ₂	copper hydroxide Cu(OH) ₂	cerussite PbCO ₃	hydrocerussite Pb(CO) ₃ (OH) ₂
xrd	++++	+	+	+	+	+	+	++	++

Τα κύρια προϊόντα της αναγωγής με πλάσμα είναι ο ναντοκίτης, ο μεταλλικός χαλκός και οξειδία του χαλκού και του κασσιτέρου. Παρατηρούμε ότι μετά την αναγωγή με πλάσμα επανασηματίστηκαν τα αρχικά προϊόντα διάβρωσης (μετά το πρώτο στάδιο).



Εικόνα 5.18: Φάσμα XRD του δοκιμίου A3

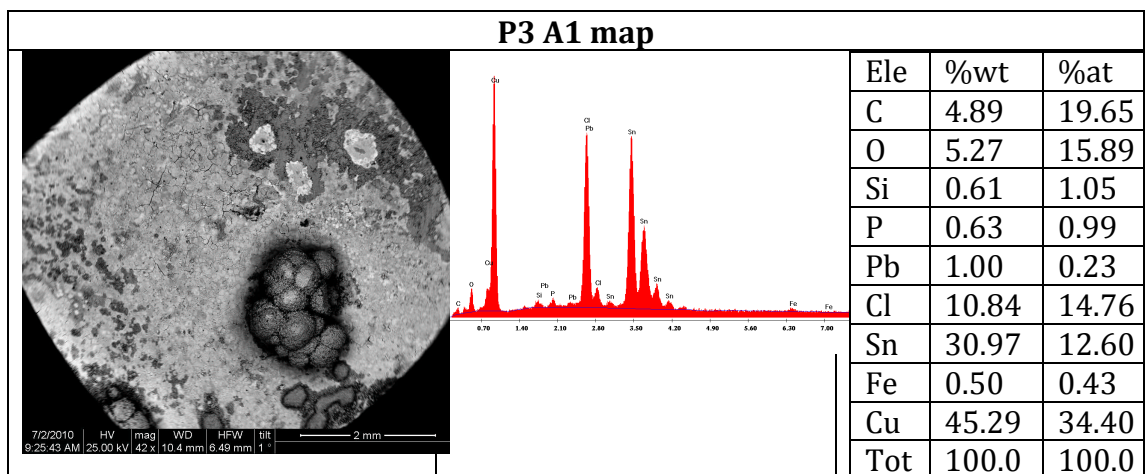
P3-A3	paratacamite	nantokite	atacamite	cuprite	copper	tin oxide	tin
xrd	+++	++++	+++	++	++++	+	+
5 ⁰	+++	++++	+++	+	++++	+	+
10 ⁰	+++	++++	+++	++	++++	+	+

A3	nantokite CuCl	paratacamite Cu ₂ (OH) ₃ Cl	atacamite Cu ₂ (OH) ₃ Cl	cuprite Cu ₂ O
xrd	+	++++	+	+

Τα κύρια προϊόντα μετά την αναγωγή είναι μεταλλικός χαλκός, ναντοκίτης, ατακαμίτης και παρατακαμίτης ενώ σε μικρότερα ποσοστά έχουμε κυπρίτη, κασσίτερο και οξείδιο του κασσιτέρου.

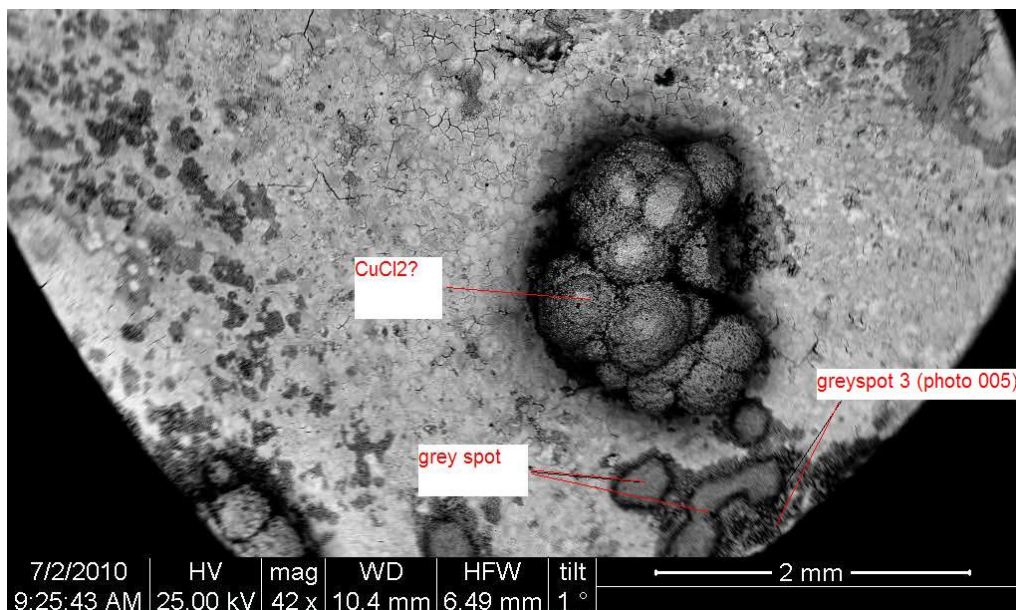
5.2.2 SEM/EDS

Ακολουθούν φωτογραφίες και διαγράμματα στοιχειακής ανάλυσης για το δοκίμιο A1 μετά την επεξεργασία τους με plasma.

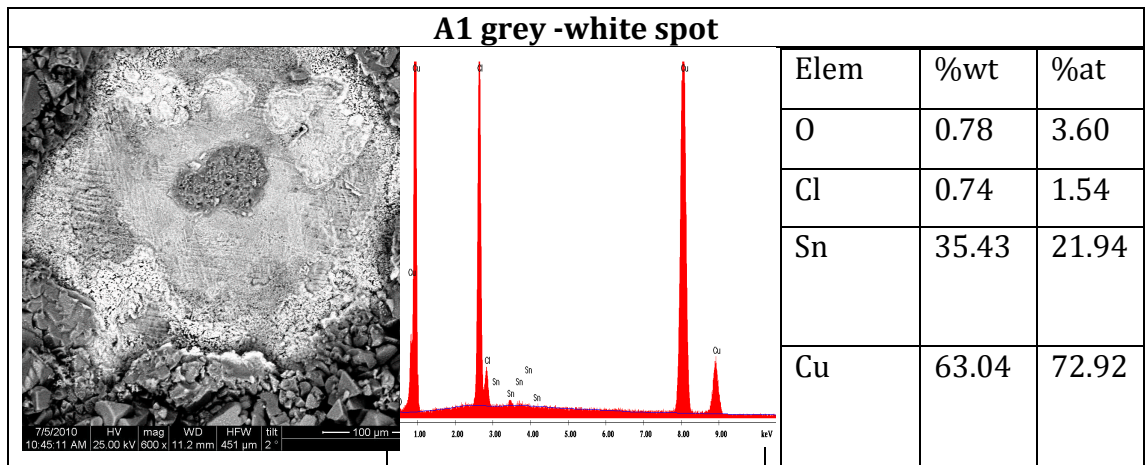


Γενική φωτογραφία του δοκιμίου A1 μετά την επεξεργασία με πλάσμα και πίνακας ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης EDS. Παρατηρούμε την ανομοιομορφία της επικάλυψης της επιφάνειας και τα διαφορετικά προϊόντα που έχουν σχηματιστεί.

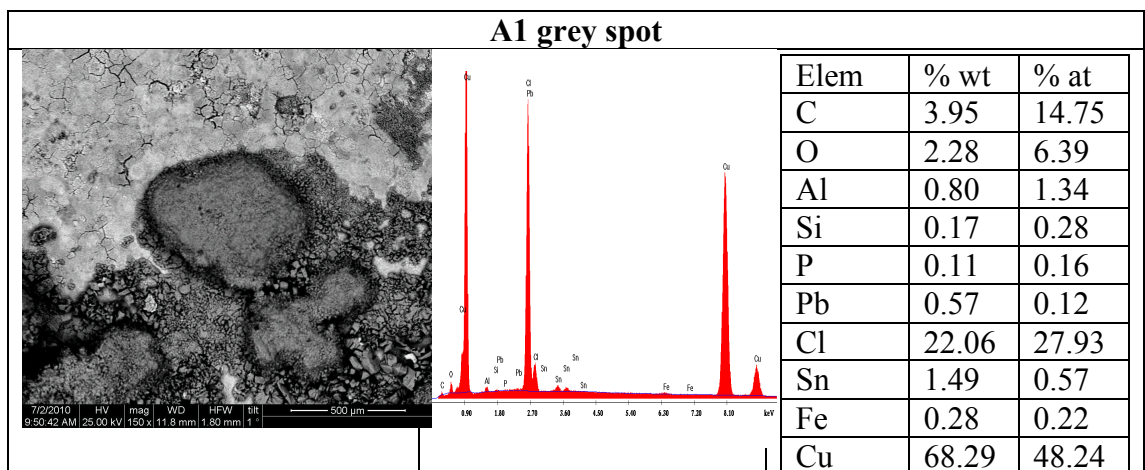
Ειδικότερα παρατηρούμε τα σημεία ενδιαφέροντος που σημειώνονται παρακάτω:



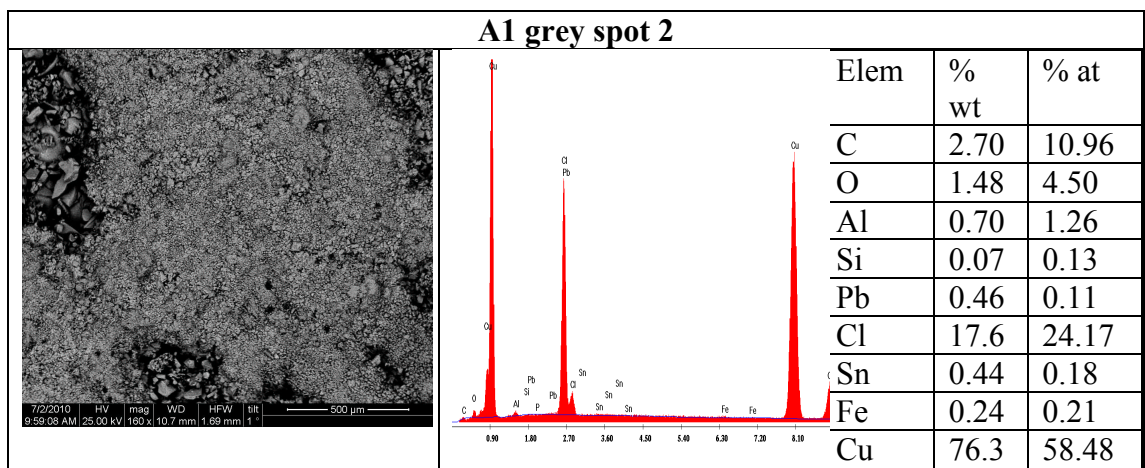
Οι περιοχές αυτές φωτογραφήθηκαν ξεχωριστά για να μελετηθούν βαθύτερα με τα εξής αποτελέσματα:



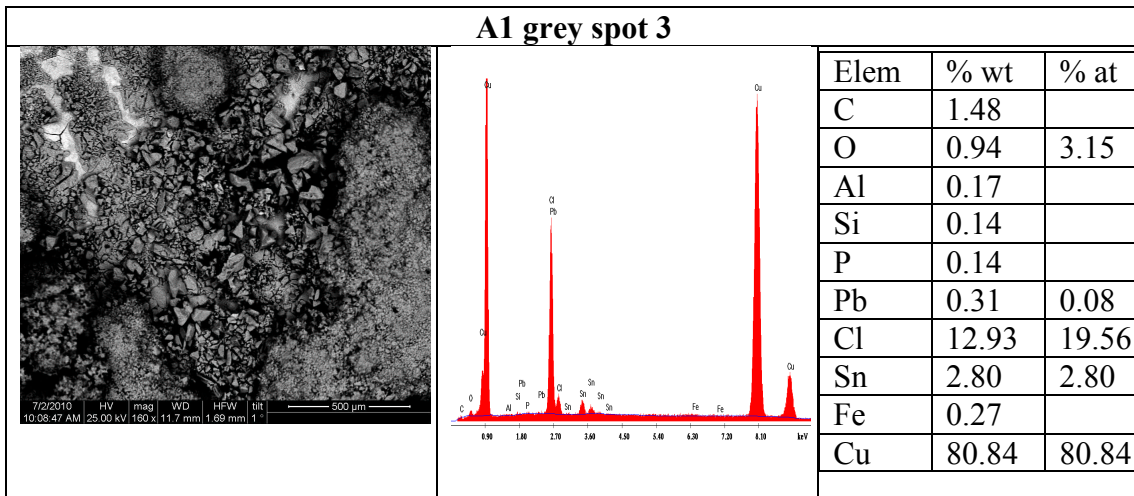
Στην περιοχή αυτή έχουμε μεγάλη ποσότητα κασσιτέρου ενώ πρακτικά έχουμε απουσία χλωρίου.



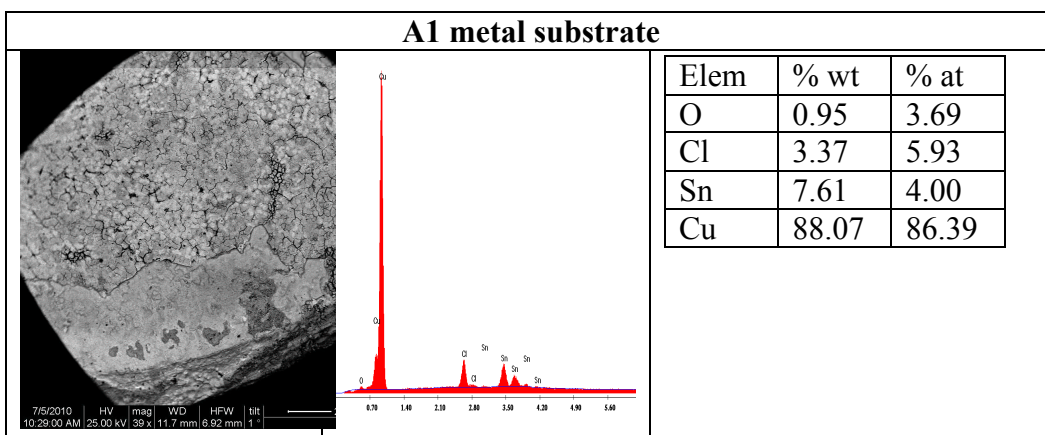
Παρατηρούμε από την ανάλυση ότι στο σημείο αυτό έχουμε ανεβασμένα ποσοστά χλωρίου όπως επίσης και γραφίτη από την βάση των δοκιμίων του SEM.



Στο σημείο αυτό παρατηρούμε ομοιόμορφο στρώμα ενώσεων του χλωρίου

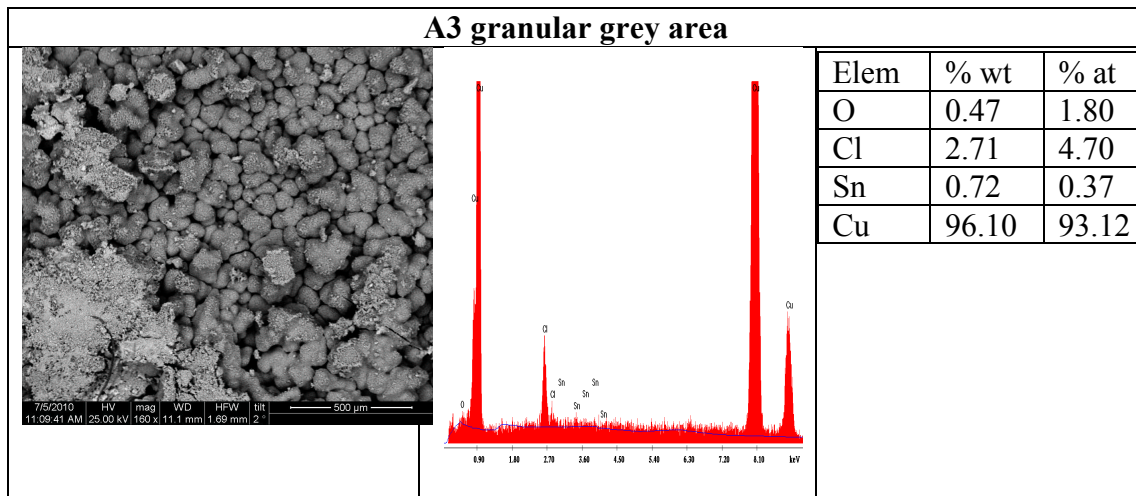


Σε αυτό το σημείο του δοκιμίου φαίνεται ο χαλκός από το υπόστρωμα και σημαντική ποσότητα χλωρίου.

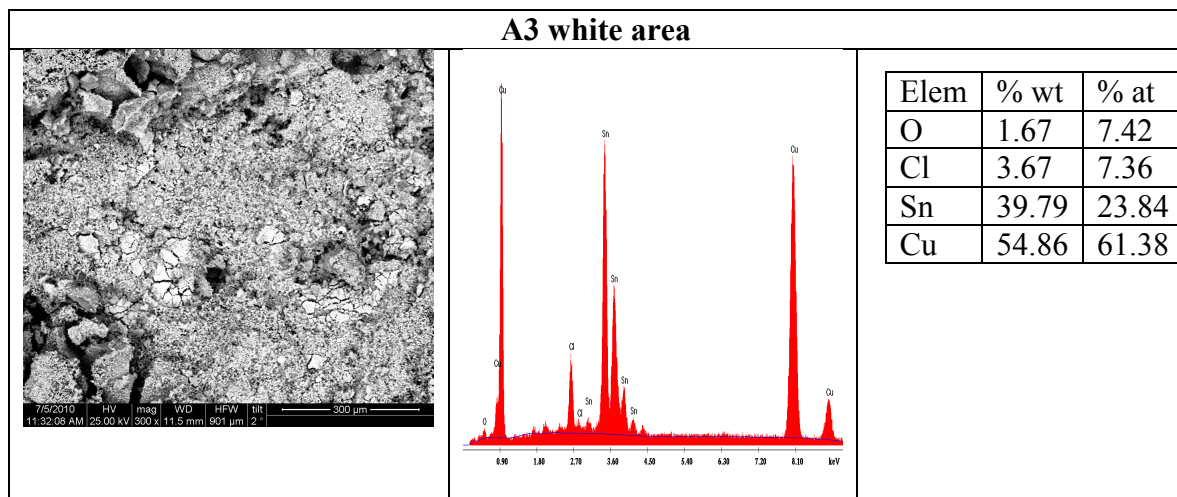


Εδώ βλέπουμε φωτογραφία και στοιχειακή ανάλυση του υποστρώματος.

Στη συνέχεια ακολουθούν φωτογραφίες και διαγράμματα στοιχειακής ανάλυσης για το δοκίμιο A3 μετά την επεξεργασία τους με plasma.

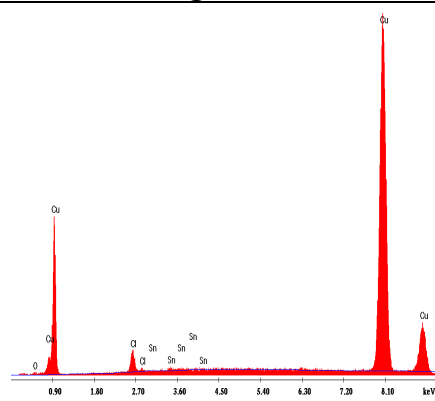
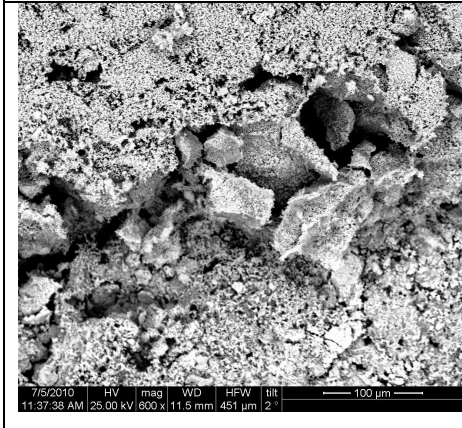


Σε αυτή τη φωτογραφία παρατηρούμε κυρίως χαλκό με μικρά ποσοστά χλωρίου.



Σε αυτό το σημείο του κράματος έχουμε αυξημένη ποσότητα κασσίτερου και χαλκό ενώ το χλώριο βρίσκεται σε χαμηλά ποσοστά.

A3 white grain



Elem	% wt	% at
O	0.39	1.51
Cl	1.73	3.03
Sn	0.61	0.32
Cu	97.27	95.14

Σε αυτή τη φωτογραφία παρατηρούμε κυρίως χαλκό με μικρά ποσοστά χλωρίου.

6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Ανάλυση και σύγκριση αποτελεσμάτων

6.1.1 Σύγκριση μεταξύ δοκιμών στο ίδιο πρωτόκολλο διάβρωσης

Δοκίμια A1-cop_A, A3-cop_B

Το δοκίμιο A1, κράμα χαλκού, κασσίτερου και μολύβδου εμβαπτίστηκε σε διάλυμα χλωριούχου χαλκού για 72 ώρες και μετά αφέθηκε σε περιβαλλοντικές συνθήκες εσωτερικού χώρου για άλλες 72 ώρες.

Το δοκίμιο A3 ίδιας σύστασης εμβαπτίστηκε στο ίδιο διάλυμα αλλά μετά τοποθετήθηκε σε συνθήκες 100% υγρασίας.

Το δοκίμιο cop_A προέρχεται από φύλλο καθαρού χαλκού και υπέστη την ίδια επεξεργασία με το A1, ενώ το δοκίμιο cop_B υπέστη την ίδια επεξεργασία με το A3.

Οι βασικές διαφορές που παρατηρήθηκαν είναι οι εξής:

- Στο A1 κυρίαρχο προϊόν είναι ο ναντοκίτης ενώ στο A3 αυτός αντέδρασε περεταίρω με το νερό οδήγησε σε σχηματισμό παρατακαμίτη και ατακαμίτη.
- Στο A3 η αντίδραση σχηματισμού του παρατακαμίτη έγινε πιθανότατα αρκετά γρήγορα έτσι ώστε να καλύψει την επιφάνεια του δοκιμίου και να μην επιτρέψει στο υπόστρωμα να αντιδράσει με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας προς σχηματισμό οξειδίου των άλλων συστατικών του κασσιτέρου ή ενώσεις μολύβδου με ανθρακικά ιόντα ή χλώριο που παρατηρήθηκαν στο A1

Δοκίμια a2-cop_1

Το δοκίμιο a2 εμβαπτίστηκε στο ίδιο διάλυμα χλωριούχου χαλκού με τα προηγούμενα για 24 ώρες και έπειτα έμεινε σε συνθήκες υγρασίας για 24 ώρες ακόμα.

Τα κύρια προϊόντα που σχηματίστηκαν στην επιφάνειά του είναι ο παρατακαμίτης και το οξύτιο του κασσιτέρου.

Για το δοκίμιο cop_2 ακολουθήθηκε ακριβώς το ίδιο πρωτόκολλο και τα προϊόντα που παρατηρήθηκαν κυρίως είναι παρατακαμίτης, ατακαμίτης και ίχνη spertiniite τα οποία είναι αναμενόμενα.

Δοκίμια a1-cop2

Τα δοκίμια αυτά διαβρώθηκαν για 24 ώρες στο διάλυμα χλωριούχου χαλκού και μετά τοποθετήθηκαν για 48 ώρες στην υγρασία. Τα αποτελέσματα ήταν παρεμφερή με τα παραπάνω.

Δοκίμια a3-cop_3

Τα δοκίμια αυτά παρέμειναν για 72 ώρες στο διάλυμα χλωριούχου χαλκού και για 5 μόλις ώρες στην υγρασία και παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Στην επιφάνεια του a3 σχηματίστηκε κυρίως παρατακαμίτης και υδροξείδιο του χαλκού (spertiniite) ενώ ανιχνεύτηκε και μικρές ποσότητες μαλαχίτη και υδροκερυσσίτη (ανθρακικά άλατα του χαλκού και του μολύβδου αντίστοιχα).
- Στην επιφάνεια του cop_3 πάλι ανιχνεύτηκε κυρίως παρατακαμίτης

6.1.2 Σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών χρόνων έκθεσης

Θα συγκρίνουμε την επίδραση του χρόνου παραμονής στην υγρασία στα δοκίμια που έχουν μείνει τον ίδιο χρόνο στο διάλυμα χλωριούχου χαλκού.

Πρωτόκολλα I και IV

Στο πρωτόκολλο I-72h sol/72h moist (δοκίμιο A3) παρατηρήθηκε σχηματισμός παρατακαμίτη και ίχνη ατακαμίτη, ναντοκίτη και κυπρίτη ενώ στο πρωτόκολλο IV-72h sol/5h moist (δοκίμιο a3) τα κύρια προϊόντα είναι παρατακαμίτης, υδροξείδιο του χαλκού και ίχνη μαλαχίτη και υδροκερυσσίτη.

Παρατηρούμε ότι η αντίδραση μετασχηματισμού του ναντοκίτη (από το πρωτόκολλο IV) γίνεται πάρα πολύ γρήγορα, με αποτέλεσμα ο παρατακαμίτης να είναι το κυρίαρχο προϊόν και στις δύο περιπτώσεις. Διαφορά παρατηρείται στα δευτερεύοντα προϊόντα όπου πιθανότατα το πάχος της πάτινας μας εμποδίζει να δούμε το σύνολό τους.

Πρωτόκολλα II και III

Στο πρωτόκολλο II-24h sol/24h hum (δοκίμιο a2) έχουμε σχηματισμό παρατακαμίτη και οξειδίου του κασσιτέρου. Τα ίδια αποτελέσματα λαμβάνουμε και για το πρωτόκολλο III-24h sol/48h hum (δοκίμιο a1) απ'όπου συμπεραίνουμε ότι η επίδραση του παραπάνω χρόνου σε συνθήκες υγρασίας δεν επηρέασε πρακτικά καθόλου τα είδη των προϊόντων που σχηματίστηκαν.

6.1.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μετά την επεξεργασία με plasma

Δοκίμια A1 και P3-A1

Μετά από τρεις ώρες επεξεργασία με πλάσμα η πιο αξιοσημείωτη διαφορά που παρατηρήθηκε στην επιφάνεια ήταν η αλλαγή στο χρώμα το οποίο από ανοιχτό πράσινο έγινε σκούρο κόκκινο με εξαίρεση τα σημεία του που δεν ήταν καλυμμένα από προϊόντα τεχνητής διάβρωσης που ήταν μαύρα. Σημαντική ήταν η επίδραση της επεξεργασίας στα ποσοστά του χλωρίου που έδειξε η ανάλυση EDS τα οποία μειώθηκαν στο ήμισυ. Παρ'όλα αυτά παρατηρήθηκε επανασχηματισμός ναντοκίτη, όπως και οξείδια του χαλκού και του κασσιτέρου.

Δοκίμια A3 και P3-A3

Ανάλογες παρατηρήσεις με παραπάνω προκύπτουν και για τη δεύτερη σειρά δοκιμίων με τη διαφορά ότι παρέμειναν μεγάλα ποσοστά παρατακαμίτη και ατακαμίτη στην επιφάνεια του δείγματός μας.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επιταχυνόμενη διάβρωση σε δοκίμια χαλκού και μπρούτζου με στόχο την τεχνητή δημιουργία της ασθένειας του χαλκού ενώ επίσης έγινε προσπάθεια καθαρισμού με χρήση του αναγωγικού πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου.

Η ασθένεια του χαλκού αποτελεί το κυριότερο πρόβλημα για τη διατήρηση της ακεραιότητας των αρχαιολογικών αντικειμένων από κράματα χαλκού. Το φαινόμενο περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3. Η διαδικασία που ακολουθείται για την τεχνητή αναπαραγωγή του φαινομένου, τόσο με την παραμονή των δοκιμών στο διάλυμα χλωριούχου χαλκού, όσο και με την παραμονή τους σε συνθήκες περιβάλλοντος με 100% υγρασία, επιτυγχάνει το να εισάγει τον ασταθή ναντοκίτη (στάδιο 1) στο στρώμα διάβρωσης των κραμάτων αναφοράς και ως εκ τούτου να προκαλέσει την ανάπτυξη στρωμάτων διάβρωσης με χημική σύσταση ανάλογη με αυτή που παρατηρείται σε αντικείμενα που «πάσχουν» από την ασθένεια του χαλκού (ατακαμίτης, παρατακαμίτης).

Κατά το πρώτο στάδιο της χημικής διάβρωσης των κραμάτων, σκοπός μας είναι ο σχηματισμός ναντοκίτη στην επιφάνειά τους. Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής τους στο διάλυμα τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα ναντοκίτη που σχηματίζεται (μείωση του pH). Το πάχος του στρώματος διάβρωσης αυξάνεται επίσης με την αύξηση του χρόνου παραμονής στην υγρασία. Επιπλέον το στρώμα διάβρωσης που δημιουργήθηκε στα δοκίμια που έμειναν λιγότερο χρόνο στην υγρασία είναι λεπτότερο και μας επιτρέπει να δούμε το υπόστρωμα του κράματος (χαλκός) όπως και άμορφα προϊόντα διάβρωσης σαν το οξείδιο του κασσιτέρου.

Καθαρισμός με πλάσμα

Η επεξεργασία με πλάσμα εκκένωσης βασίζεται στην αναγωγή των προϊόντων διάβρωσης της επιφάνειας υπό την επίδραση ισχυρά αναγωγικών παραγόντων (άτομα H_2), ενώ τα προϊόντα διάβρωσης που περιέχουν χλώριο αποσταθεροποιούνται με αποτέλεσμα το χλώριο να απομακρύνεται στην αέρια φάση της εκκένωσης.

Όσον αφορά το κράμα A1 τα προϊόντα που είχαν σχηματιστεί στην επιφάνειά του πριν τον καθαρισμό με πλάσμα ήταν ναντοκίτης και ίχνη ατακαμίτη και παρατακαμίτη. Μετά την επεξεργασία τα προϊόντα που παρατηρούμε είναι ναντοκίτης, χαλκός, κυπρίτης και οξείδιο του κασσιτέρου.

Όσο για το δοκίμιο A3 αρχικά είχε παρατακαμίτη και ίχνη ναντοκίτη, ατακαμίτη και κυπρίτη ενώ μετά την επεξεργασία έχει ναντοκίτη, χαλκό, παρατακαμίτη, ατακαμίτη, κυπρίτη, κασσίτερο και οξείδιο του κασσιτέρου.

Σκοπός της διεργασίας ήταν η αναγωγή των προϊόντων διάβρωσης και η απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου το οποίο επιτεύχθηκε εν μέρει ειδικά στο A3 που «είδαμε» τα συστατικά του κράματος, ενώ μειώθηκε έντονα το ποσοστό των ενώσεων χλωρίου, σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα.

Παρ' όλα αυτά οι ενώσεις του χλωρίου δεν απομακρύνθηκαν πλήρως, άρα δεν καταφέραμε να σταθεροποιήσουμε το κράμα και να αποφύγουμε τον επανασηματισμό των προϊόντων διάβρωσης.

Η αναγωγή του παρατακαμίτη και των λοιπών ισομερών του σε ναντοκίτη υποδηλώνει ανεπιτυχή αντιμετώπιση της ασθένειας του χαλκού και τον κίνδυνο επανεμφάνισής της.

Επιπλέον, από αισθητικής άποψης, τα αποτελέσματα δεν ήταν καθόλου επιθυμητά. Τόσο έντονη μεταβολή στο χρώμα της πάτινας δεν είναι καθόλου αποδεκτή για αρχαιολογικής αξίας αντικείμενα.

Οδηγούμαστε τελικά στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος καθαρισμού με αναγωγικό πλάσμα δεν είναι ολοκληρωτικά αποδεκτή.