



**ΕΘΝΙΚΟ
ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

***ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ, ΤΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΤΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ
ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΒΟΛΗΣ***



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

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

ΑΘΗΝΑ 2012

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην υλοποίησή της.

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια, κυρία Παναγιώτα Βασιλείου για την βοήθεια, την εμπιστοσύνη και την επιστημονική καθοδήγηση που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Όλγα Παπαδοπούλου, για την ανεκτίμητη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε, τόσο στη διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και στη συγγραφή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την υπομονή και την στήριξη που μου προσέφεραν...

Σκοπός

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς στη διάβρωση κραμάτων χαλκού σε συνθήκες προσβολής από χλωριόντα, η εξέλιξη του φαινομένου σε διάφορα περιβάλλοντα, οι δοκιμές χημικού καθαρισμού στα εξεταζόμενα δοκίμια με χρήση αλκαλικών διαλυμάτων και τέλος η αξιοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων στην απόπειρα καθαρισμού φυσικά διαβρωμένων νομισμάτων.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα, ο ενταφιασμός στο χώμα (soil environment) και η έκθεση σε υγρασία (marine environment), τα οποία αποτελούν δύο από τα πιο χαρακτηριστικά περιβάλλοντα διάβρωσης. Στα πλαίσια της έκθεσης στα δύο συγκεκριμένα διαβρωτικά περιβάλλοντα, χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι κραμάτων αναφοράς, καθώς και δύο συνταγές χημικής προδιάβρωσης, έτσι ώστε να μελετηθούν περισσότερες παράμετροι.

Επιπλέον, μελετήθηκαν τρεις χημικοί τρόποι καθαρισμού, οι οποίοι συγκρίθηκαν ως προς την αποτελεσματικότητά τους. Ο μηχανισμός λειτουργίας των μεθόδων καθαρισμού και ο βαθμός αποτελεσματικότητάς τους, εγγυάται την αισθητική και χημική σταθερότητα του αντικειμένου. Επιπλέον, πέρα από τα κράματα αναφοράς, δύο άγνωστα νομίσματα μελετήθηκαν και καθαρίστηκαν, ώστε να είναι δυνατή η ταυτοποίησή τους.

Μελέτη της διάβρωσης, του καθαρισμού και της προστασίας κραμάτων του χαλκού σε επιταχυνόμενες συνθήκες προσβολής

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία χωρίζεται σε δύο διακριτά μέρη. Το πρώτο μέρος αφορά την προσομοίωση δύο διαβρωτικών περιβαλλόντων, ενταφιασμού στο χώμα (soil environment) και έκθεσης σε υγρασία (marine environment) υπό την επίδραση χλωριόντων τα οποία προστίθενται στο σύστημα με χημικό τρόπο (προδιάβρωση). Χρησιμοποιήθηκαν δύο κράματα αναφοράς (Κράμα Α και Κράμα Β), καθώς και δύο συνταγές χημικής προδιάβρωσης (επικάλυψη με πάστα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnCl}_2$ και εμβάπτιση σε διάλυμα CuCl_2 συγκέντρωσης 1M). Η έκθεση στα δύο περιβάλλοντα οδηγεί στη δημιουργία κυπρίτη και τριϋδροξυ-χλωριδίων του Cu (II) [$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$], κυρίως του παρατακαμίτη. Διαφέρουν ως προς το ποσοστό που υπάρχουν στο στρώμα της πάτινας.

Το δεύτερο μέρος αφορά την εφαρμογή τριών χημικών μεθόδων καθαρισμού, -αραιά αλκαλικά διαλύματα NaOH, Na_2CO_3 και Alkaline Dithionite. Οι δύο πρώτες μέθοδοι οδηγούν στην αποσταθεροποίηση των επικίνδυνων χλωριούχων ενώσεων μέσω της διάχυσης των χλωριόντων από την πάτινα στο διάλυμα, και διαδοχικό μετασχηματισμό τους σε σταθερότερες ενώσεις, ενώ η τρίτη οδηγεί στην αναγωγή των υδροξυχλωριδίων του χαλκού σε σταθερά οξείδια. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η μέθοδος με Alkaline Dithionite ήταν η πιο αποτελεσματική. Διαπιστώθηκε, επιπλέον, και η ανεπάρκεια της εφαρμογής τοπικού καθαρισμού, έναντι της εμβάπτισης.

Τέλος, μελετήθηκαν και καθαρίστηκαν δύο άγνωστα νομίσματα (τα οποία είχαν διαβρωθεί στα αντίστοιχα φυσικά περιβάλλοντα διάβρωσης). Η τελική επιλογή και εμβάπτιση σε διάλυμα Alkaline Dithionite, παρόλο που δεν επανέφερε την επιφάνεια των νομισμάτων στην αρχική κατάσταση οδήγησε στο μερικό καθαρισμό και την ταυτοποίηση των νομισμάτων.

Study of corrosion, cleaning and protection of copper alloys, under accelerated conditions of attack

DISSERTATION

SUMMARY

This dissertation is divided into two different parts. The first part includes the simulation of two different corrosion environments, soil environment and marine environment in the presence of chlorides. During the experiments, two different kinds of copper reference alloys (Alloy A and Alloy B) and two different kinds of chemical pretreatment for the generation of the accelerated corrosion ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnCl}_2$ paste and an aqueous solution of CuCl_2 1M) were used. The results indicated the formation of cuprite and $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ compounds, as the main corrosion products.

The second part includes tests and comparison of three chemical cleaning methods: dilute alkaline NaOH , Na_2CO_3 and Alkaline Dithionite solutions. According to the results, the immersion in Alkaline Dithionite solution proved to be the most effective one. In addition, according to the results, localized cleaning proved to be inefficient.

Finally, two unidentified coins, corroded under unknown conditions were characterized and partially cleaned by immersion in Alkaline Dithionite. Although the surface state achieved did not approximate the initial coin condition, the stabilization and identification of these coins was made possible.

Πίνακας περιεχομένων

Κεφάλαιο 1 Χαλκός και Κράματα	σελ. 8
1.1 Εισαγωγή	σελ. 9
1.1.1 Ιστορική Αναδρομή	σελ. 9
1.1.2 Κράματα Χαλκού – Μπρούτζος	σελ. 9
1.2. Μηχανισμοί στερεοποίησης και αποκτώμενες δομές	σελ. 11
1.2.1 Ανάπτυξη κρυστάλλων	σελ. 11
1.2.2 Κριτήρια τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων	σελ. 11
1.2.3 Διαφορισμός	σελ. 11
1.3 Αρχαία κράματα	σελ. 14
1.3.1 Μικροδομή Αρχαίων Κραμάτων	σελ. 16
Κεφάλαιο 2 Χύτευση	σελ. 23
2.1 Εισαγωγή	σελ. 24
2.2 Ιστορική Αναδρομή	σελ. 24
2.3 Χύτευση	σελ. 24
2.4 Μορφολογία Στερεοποιημένης Ζώνης	σελ. 26
2.5 Ελαττώματα Χυτών	σελ. 29
2.6 Τεχνικές Χύτευσης	σελ. 29
Κεφάλαιο 3 Διάβρωση και Πάτινα	σελ. 30
3.1 Εισαγωγή	σελ. 31
3.2 Διάβρωση	σελ. 32
3.2.1 Θερμοδυναμική της Διάβρωσης	σελ. 33
3.2.2 Κινητική της Διάβρωσης	σελ. 33
3.2.3 Διάβρωση και Στοιχεία Κραματοποίησης	σελ. 34
3.2.4 Είδη Διάβρωσης	σελ. 35
3.3 Πάτινα	σελ. 39
Κεφάλαιο 4 Διάβρωση και Περιβάλλον	σελ. 43
4.1 Εισαγωγή	σελ. 44
4.2 Διάβρωση στο Χώμα (soil environment)	σελ. 45
4.2.1 Συνθήκες Ενταφιασμού	σελ. 46
4.2.2 Κατηγοριοποίηση Εδαφών	σελ. 48
4.3 Διάβρωση παρουσία χλωριόντων (marine environment)	σελ. 49
4.3.1 Κατηγοριοποίηση Θαλασσίου Περιβάλλοντος	σελ. 50
Κεφάλαιο 5 Προϊόντα διάβρωσης	σελ. 52
5.1 Εισαγωγή	σελ. 53
5.2 Οξείδια και Υπεροξείδια	σελ. 53
5.2.1 Κυπρίτης (cuprite)	σελ. 53
5.2.2 Τενορίτης (tenorite)	σελ. 54
5.2.3 Σπερτινίτης (spertinite)	σελ. 54
5.3 Χλωριούχες και αλκαλικές χλωριούχες ενώσεις	σελ. 55
5.3.1 Ναντοκίτης (nantokite)	σελ. 55
5.3.2 Ατακαμίτης (atacamite)	σελ. 55

5.3.3 Παρατακαμίτης (Paratacamite), Κλινοατακαμίτης (Clinoatacamite)	σελ. 56
5.3.4 Βοταλλακίτης (botallackite)	σελ. 56
5.3.5 Herbertsmithite	σελ. 56
5.4 Ασθένεια του χαλκού (bronze disease)	σελ. 57
Κεφάλαιο 6 Καθαρισμός	σελ. 59
6.1 Εισαγωγή	σελ. 60
6.2 Ιστορική Αναδρομή	σελ. 61
6.3 Χημικές Μέθοδοι Καθαρισμού	σελ. 62
6.3.1 Διάλυμα Καυστικού Νατρίου (NaOH)	σελ. 63
6.3.2 Διάλυμα Ανθρακικού Νατρίου (Na ₂ CO ₃)	σελ. 63
6.3.3 Διάλυμα Alkaline Dithionite	σελ. 64
Κεφάλαιο 7 Πειραματικό μέρος	σελ. 66
7.1 Εισαγωγή	σελ. 67
7.2 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων- Μεταλλογραφικά Χαρακτηριστικά	σελ. 67
7.3 Μέθοδοι Καθαρισμού	σελ. 70
7.4 Μέθοδοι Ανάλυσης	σελ. 74
Κεφάλαιο 8 Αποτελέσματα	σελ. 77
8.1 Εισαγωγή	σελ. 78
8.2 Δοκίμιο 3	σελ. 79
8.3 Δοκίμιο 6	σελ. 87
8.4 Δοκίμιο 7	σελ. 94
8.5 Δοκίμιο 9	σελ. 103
8.6 Δοκίμιο 10	σελ. 110
8.7 Δοκίμιο 11	σελ. 117
8.8 Άγνωστο Νόμισμα Coin 1	σελ. 123
8.9 Άγνωστο Νόμισμα Coin 2	σελ. 134
Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα	σελ. 142
9.1 Εισαγωγή	σελ. 143
9.2 Διάβρωση σε συνθήκες ενταφιασμού και σε συνθήκες υγρασίας, μετά από χημική προσβολή	σελ. 143
9.3 Χημικός καθαρισμός με εφαρμογή των NaOH, Na ₂ CO ₃ και Alkaline Dithionite	σελ. 144
Κεφάλαιο 10 Βιβλιογραφία	σελ. 146

Κεφάλαιο 1

Χαλκός και Κράματα



Εικόνα 1 Χάλκινο αγγείο κρασιού της
Δυναστείας των West Zhou

1.1 Εισαγωγή

Ο χαλκός είναι ένα από τα μέταλλα που έχει βασικό ρόλο στην καθημερινή μας ζωή, τόσο σε καθαρά βιολογικό επίπεδο όσο και σε οικονομικό. Ως χημικό στοιχείο έχει σύμβολο το Cu, βρίσκεται στο νούμερο 29 του περιοδικού πίνακα και με ατομικό βάρος 63.5 g/mol (αποτέλεσμα της εμφάνισης των δύο φυσικών ισοτόπων ^{63}Cu και ^{65}Cu).^[2] Στην καθαρή του μορφή, χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά όλκιμο και μαλακά μέταλλο (σε τέτοιο βαθμό ώστε να καθίσταται δύσκολη η μηχανική επεξεργασία του με εργαλειομηχανές), και από τη απεριόριστη δυνατότητα που παρουσιάζει στη ψυξηλασία. Επιπλέον, παρουσιάζει αρκετή αντίσταση στη διάβρωση, και μάλιστα στην έκθεση σε διαφορετικά περιβάλλοντα διάβρωσης, όπως είναι η ατμόσφαιρα, το θαλασσινό νερό και ορισμένα βιομηχανικά χημικά.^[3]

Ένα μέταλλο λοιπόν σαν το χαλκό, που εμφανίζεται σε ποσοστό 70 ppm στο φλοιό της γης και σε ποσοστό μόλις 0,001-0,002 ppm στο θαλασσινό νερό, συνεχίζει να παίζει πρωταγωνιστικό και ουσιώδη ρόλο στη ζωή του ανθρώπου εδώ και 7.000 χρόνια.^{[2],[7]}

1.1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η πρώτη εμφάνιση του χαλκού υπολογίζεται γύρω στα 7.000 χρόνια πριν στις περιοχές της Μέσης Ανατολής και στην Αμερική. Η πρώιμη χρήση του χαλκού, όπως και άλλων σπάνιων μετάλλων όπως το ασήμι και ο χρυσός, οφείλεται στο γεγονός ότι συχνά συναντάται στη φύση σε ψήγματα τα οποία συλλέγονται και διαμορφώνονται εύκολα λόγω της ελατότητάς τους. Τα πρώτα ψήγματα χαλκού καταγράφηκαν στην Κύπρο, στο Ιράν και στην Αμερική. Τα ψήγματα σφυρηλατούνταν ώστε να είναι δυνατός ο σχηματισμός διακοσμητικών και εργαλείων.^[7]

Δύο ήταν οι κύριοι σταθμοί στην διάδοση του χαλκού. Ο πρώτος ήταν η εφεύρεση της χύτευσης. Στη διάρκεια της πρώιμης διαδικασίας της χύτευσης του χαλκού, ορυκτά, που περιείχαν χαλκό, έρχονταν σε “επαφή” με τη φωτιά. Έτσι ο χαλκός αναγόταν σε μέταλλο και, ταυτόχρονα, δημιουργούνταν σκωρία ως απόβλητο της διαδικασίας. Η ιδιαίτερη σημασία της εφεύρεσης της χύτευσης βρίσκεται στην σπάνια εμφάνιση καθαρού χαλκού στη φύση.^[7]

Ο δεύτερος σταθμός στην ιστορία του χαλκού ήταν η ανάπτυξη του μπρούτζου. Η εμφάνιση του μπρούτζου ήταν αποτέλεσμα διαδικασιών χύτευσης ορυκτών που περιείχαν χαλκό και κασσίτερο. Ο μπρούτζος παρουσιάζει μεγαλύτερη σκληρότητα σε σχέση με το χαλκό και το κασσίτερο και τα προϊόντα που παράγονται με βάση αυτό το κράμα χαρακτηρίζονται από την παρατεταμένη αιχμηρότητά τους. Ο μπρούτζος έπαιξε πρωταγωνιστικό ρόλο, το επόμενο στη σειρά γνωστό κράμα του χαλκού (με προσθήκη ψευδάργυρο), δεν άρχισε να χρησιμοποιείται παρά μόνο τη ρωμαϊκή εποχή.^[7]

1.1.2 Κράματα Χαλκού - Μπρούτζος

Ο χαλκός και τα κράματά του, όπως προαναφέρθηκε, έχουν χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύτατο πεδίο εφαρμογών από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα, γιατί συνδυάζουν πολλές επιθυμητές φυσικές ιδιότητες. Μέσα από την κραμάτωση του χαλκού, είναι δυνατή η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του, όπως και η αντίστασή του στη διάβρωση. Μάλιστα, η βελτίωση των παραπάνω ιδιοτήτων,

μπορεί να γίνει μόνο μέσα από διαδικασίες όπως είναι η ψυχρηλασία ή/και η κραμάτωση στερεού διαλύματος, αφού η πλειοψηφία των κραμάτων του χαλκού δεν είναι δυνατόν να σκληρυνθεί ή να ενισχυθεί με διαδικασίες θερμικής κατεργασίας.^[3]

Ένα από τα πιο κοινά κράματα χαλκού είναι ο **μπρούτζος**. Είναι το κράμα του χαλκού και διάφορων στοιχείων, με κύριο στοιχείο των κασσίτερο και άλλα στοιχεία όπως το ψευδάργυρο, το μόλυβδο, το νικέλιο, το αλουμίνιο και το πυρίτιο. Ο μπρούτζος, παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στη διάβρωση, και χαρακτηρίζεται ως ελαφρά ισχυρότερος σε σχέση π.χ. με τον ορείχαλκο (κράμα χαλκού και ψευδαργύρου).^[3]

Επιπροσθέτως, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι μπρούτζος, όταν περιέχει κασσίτερο με περιεκτικότητα πάνω από 10%, είναι αδύνατο να μορφοποιηθεί με πλαστική παραμόρφωση. Σε περιπτώσεις που η περιεκτικότητα του κασσιτέρου φθάνει το 16%, η μέθοδος κατασκευής είναι κυρίως η χύτευση, γιατί διευκολύνει τη χυτευσιμότητά τους ακόμα και με την προσθήκη ψευδαργύρου ή μολύβδου.^[10]

Τέλος, οι μπρούτζοι χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, καθώς, και καλές ιδιότητες σε εφελκυσμό. Ειδικότερα, μπρούτζοι με προσθήκη ψευδαργύρου και μολύβδου, χρησιμοποιούνται σε υδραυλικές εργασίες, λόγω των καλών μηχανικών τους ιδιοτήτων, της αντοχής τους σε τριβή και φθορά, και της καλής ανοχής τους στη διάβρωση.^{[3],[10]}

Στη συνέχεια, ακολουθεί ο Πίνακας 1-1, όπου παρουσιάζονται οι συστάσεις, οι μηχανικές ιδιότητες και οι χαρακτηριστικές εφαρμογές 8 κοινών κραμάτων χαλκού.

Όνομασία Κράματος	Αριθμός UNS	Σύσταση (wt%)*	Κατάσταση	Μηχανικές Ιδιότητες			Τοπικές εφαρμογές
				Αντοχή σε εφελκυσμό [MPa (psi)]	Αντοχή σε διάρρηξη [MPa (psi)]	Ολικότητα [%EL σε 50 mm]	
Κράματα Διαμόρφωσης							
Ηλεκτρολυτικός	C11000	0.04 O	Ανοκτήση	220 (32)	69 (10)	45	Ηλεκτρικά καλώδια, πρεσίνια, κλέγματα, φλάντζες, καρδιά, οροφές
Χαλκο-βηρύλλιο	C17200	19 Be, 0.20 Co	Σκλήρυνση με κατακρήμνιση	1140-1310 (165-190)	690-860 (100-125)	4-10	Ελατήρια, Bellows επικρουστήρες οπλων, κουζινέτα, βαλβίδες, διαφράγματα
Ορείχαλκος	C26000	30 Zn	Ανοκτήση Ψυχρηλασία (H04 hard)	300 (44)	75 (11)	68	Ψυγεία αυτοκινήτων, κυρομαχικά, φωτιστικά
				525 (76)	435 (62)	8	
Φωσφόρος, μπρούντζος 50.0 A	C51000	5 Sn, 0.2 P	Ανοκτήση Ψυχρηλασία (H04 hard)	325 (47)	130 (19)	64	Bellows, δίσκοι διαφορικών, διαφράγματα, ασφάλεις, ελατήρια, ράβδοι συγκόλλησης
				560 (81)	515 (75)	10	
Χαλκός-Νικέλιο, 30So	C71500	30 Ni	Ανοκτήση Ψυχρηλασία (H02 hard)	380 (55)	125 (18)	36	Συμπυκνωτές και εναλλάκτες θερμότητας
				515 (75)	485 (70)	15	
Κράματα Χύτευσης							
Ορείχαλκοι με μόλυβδο	C85400	29 Zn, 3 Pb, 1 Sn	Χύτευμα	234 (34)	83 (12)	35	Βάσεις επίπλων, προσαρμογές ψυγείων, φωτιστικά σώματα, επαφές συσσωρευτών
Μπούτζος	C90500	10 Sn, 2 Zn	Χύτευμα	310 (45)	152 (22)	25	Αντιτριβικοί δακτύλιοι, δακτύλιοι εμφύλων, προσαρμογές ατμού, γρανάζια
Χαλκο-αλουμίνιο	C95400	4 Fe, 11 Al	Χύτευμα	586 (85)	241 (35)	18	Αντιτριβικοί δακτύλιοι, γρανάζια, έδρανα και οδηγοί βαλβίδων, άγκιστρα.

Πίνακας 1-1 Συστάσεις, Μηχανικές Ιδιότητες και Χαρακτηριστικές Εφαρμογές 8 κραμάτων χαλκού^[3]

1.2. Μηχανισμοί στερεοποίησης και αποκτώμενες δομές.

Η στερεοποίηση του υλικού αρχίζει αφού σχηματισθούν οι πρώτοι πυρήνες κρυστάλλωσης, και μάλιστα συχνά συνοδεύεται με μια 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.^[10]

Οι αποκτούμενες δομές κατά τη στερεοποίηση εξαρτώνται 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.

Μάλιστα, ο τρόπος με τον οποίο απομακρύνεται η λανθάνουσα θερμότητα τήξης, προσδιορίζει το μηχανισμό της ανάπτυξης και της τελικής δομής.^{[10],[11]}

1.2.1 Ανάπτυξη κρυστάλλων

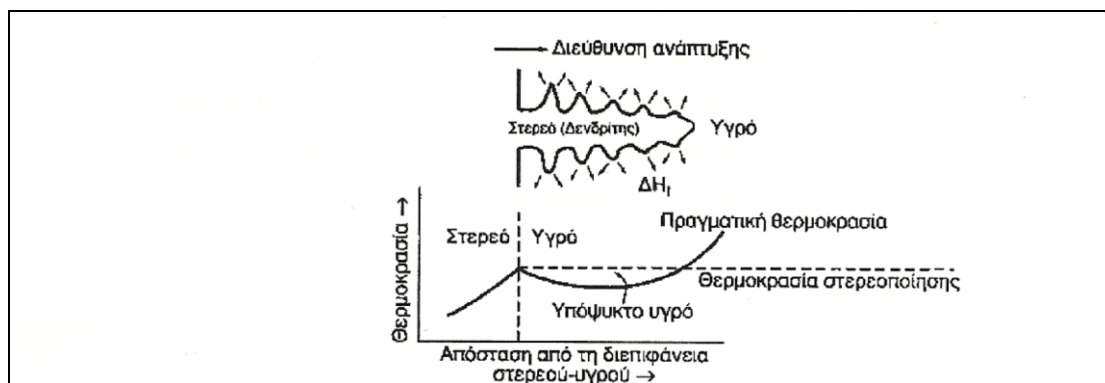
- Επίπεδη ανάπτυξη

Η επίπεδη ανάπτυξη εμφανίζεται κατά τη στερεοποίηση καθαρών μετάλλων, όταν το μέταλλο ψύχεται αργά (συνθήκες ισορροπίας). Η στερεοποίηση πραγματοποιείται αποκλειστικά και μόνο πάνω στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, κατά τη βραδεία απόψυξη του υγρού μετάλλου. 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.^[10]

- Δενδριτική ανάπτυξη

Η δενδριτική ανάπτυξη παρατηρείται όταν οι δημιουργούμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης είναι ολιγάριθμοι. Τότε, το υγρό μέταλλο υποψύχεται, πριν τη στερεοποίηση. Όπως παρατηρείται και στην εικόνα, 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.



Εικόνα 1-1 Δενδριτική ανάπτυξη^[10]

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.

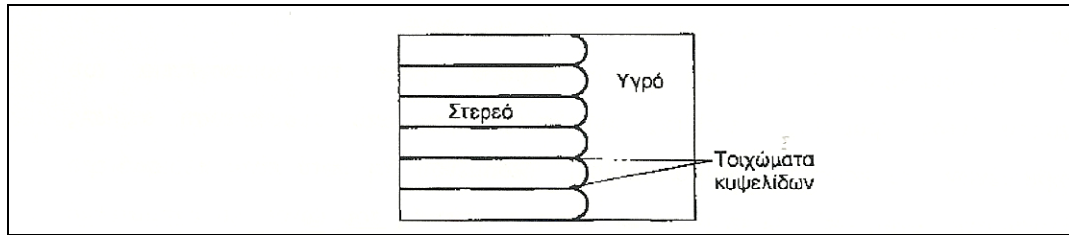
Επιπλέον, ενώ στην επίπεδη ανάπτυξη, το καλούπι χύτευσης πρέπει να απορροφήσει τη λανθάνουσα θερμότητα, στη δενδριτική ανάπτυξη η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απορροφάται από το υποψυχόμενο υγρό.^[10]

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.^[10]

Κάτω από αυτές τις συνθήκες στερεοποίησης διακρίνονται δύο περιπτώσεις:

- ✓ η περίπτωση στην οποία ομογενοποιείται η σύσταση της υγρής φάσης, και στην οποία η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πραγματοποιείται με διάχυση και φυσική ανάδευση
 - ✓ η περίπτωση στην οποία η σύσταση του υγρού μεταβάλλεται από τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού και στην οποία κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πραγματοποιείται μόνο με διάχυση.^[10]
- Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη

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



Εικόνα 1-2 Κυψελοειδής ανάπτυξη^[10]

1.2.2 Κριτήρια τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων

Η μετάβαση από το ένα είδος της ανάπτυξης στο άλλο εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Η δένδριτική ανάπτυξη ευνοείται σε από υψηλή υπέρηξη, δηλαδή χαμηλές τιμές του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας στην υγρή φάση, σε συνδυασμό με υψηλή ταχύτητα ανάπτυξης. Μάλιστα, η δένδριτική ανάπτυξη συνεπικουρείται από υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του διαλυόμενου στοιχείου. Σε αντίθετη περίπτωση ευνοείται η κυψελοειδής ανάπτυξη.^[10]

1.2.3 Διαφορισμός

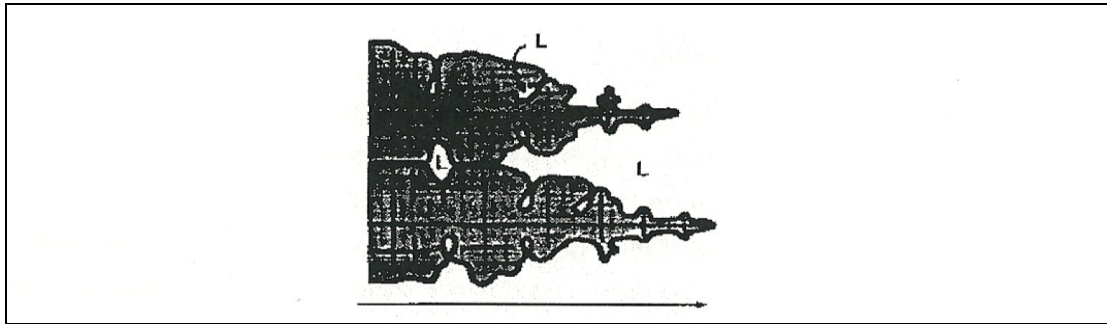
Η ανακατανομή του διαλυόμενου στοιχείου κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης ενός κράματος, η ανομοιογενής, δηλαδή, η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου από το κέντρο προς την περιφέρεια του σχηματιζόμενου στερεού κόκκου οδηγεί στο φαινόμενο του διαφορισμού, ο οποίος ανάλογα με την έκταση στην οποία λαμβάνει χώρα, διακρίνεται σε μακροδιαφορισμός και μικροδιαφορισμός.^[10]

Μακροδιαφορισμός είναι η χημική ανομοιογένεια σε όλη την έκταση ενός μεταλλικού πλινθώματος χύτευσης (χελώνας), που δεν είναι δυνατόν να εξαλειφθεί με ανόπτηση. Το φαινόμενο του μακροδιαφορισμού 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 (δένδριτών), οφείλεται στην ταχεία στερεοποίηση του κράματος και εντοπίζεται, συνήθως, στα τμήματα του πλινθώματος, τα οποία στερεοποιούνται ταχύτατα. Κατά το μικροδιαφορισμό εμφανίζονται φάσεις που δεν προβλέπονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα ισορροπίας.^[10]

Κατά τη στερεοποίηση του τήγματος στον τύπο (καλούπι), οι σχηματιζόμενοι δένδριτες (οι οποίοι σχηματίζονται εξαιτίας του διαφορισμού), εμφανίζουν διαφορετική χημική σύσταση στο κέντρο τους από αυτήν των εξωτερικών τους περιοχών. Το υγρό το οποίο στερεοποιείται τελευταίο, μεταξύ των κλάδων των δένδριτών, είναι πλουσιότερο σε διαλυόμενο στοιχείο από τις ζώνες που στερεοποιούνται αρχικά.

Ακολουθεί η σχηματική αναπαράσταση της δένδριτικής στερεοποίησης. Μεταξύ των κλάδων των δένδριτών, οι παγιδευόμενες, υπολοιπούμενες ποσότητες υγρού είναι πλουσιότερες σε διαλυόμενο στοιχείο και οδηγούν σε μικροδιαφορισμό.



Εικόνα 1-3 Σχηματική αναπαράσταση δένδριτικής στερεοποίησης ^[10]

Τέλος, 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

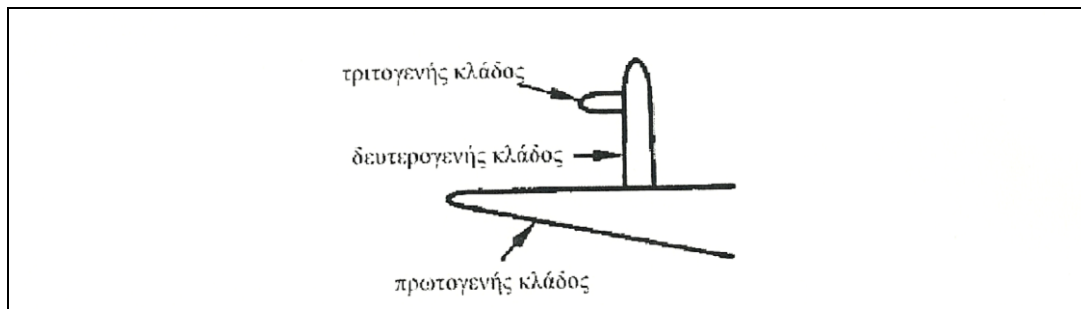
Στον τομέα των αρχαίων χυτών κυριαρχούν η δένδριτική ανάπτυξη, κυψελοειδής (ή κυτταρική ανάπτυξη) και οι κρύσταλλοι κολονοειδούς μορφής. Στη συνέχεια ακολουθεί συνοπτική παρουσίαση των κατηγοριών:

- Δένδριτική ανάπτυξη

Κατά τη χύτευση και τη στερεοποίηση του τήγματος μέσα σε έναν τύπο (ανεξάρτητα από την τεχνολογία που χρησιμοποιείται), εμφανίζεται η δένδριτική ανάπτυξη με υποκατηγορίες των κανονικό και τον ανάστροφο διαφορισμό. Τα περισσότερα αρχαία μέταλλα έχουν εγκλείσματα, προσμίξεις, ακαθαρσίες ή αποτελούν κράματα δύο ή περισσότερων μετάλλων, όπως στην περίπτωση του χαλκού με τον κασσίτερο (μπρούτζος) και του χαλκού με τον ψευδάργυρο (ορείχαλκος). Αυτό έχει πρωτεύουσα σημασία για το είδος της κρυσταλλικής ανάπτυξης και αποτελεί ένα λόγο για τη δένδριτική ανάπτυξη των περισσότερων αρχαίων χυτών. ^[11]

Οι δενδρίτες, έχουν σχήμα κλαδιών 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, είναι ορατοί κάτω από μικροσκόπιο και όταν το αντικείμενο έχει κρυσώσει με αργό ρυθμό τότε είναι ορατοί και με γυμνό μάτι ή κάτω από πολύ μικρή μεγέθυνση (της τάξεως x10, x20). Όσο πιο αργά γίνεται η στερεοποίηση, τόσο πιο μεγάλο είναι το μέγεθος των δένδριτών.

Επιπλέον, 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. ^{[10],[11]}



Εικόνα 1-4 Σχηματική αναπαράσταση των κλάδων ενός δενδρίτη ^[10]

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

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μπρούτζος, με σημείο σημείο τήξης του χαλκού 1083°C και του κασσιτέρου 232°C. Όταν το κράμα κρύνει και αρχίζει να στερεοποιείται με δενδρικό διαφορισμό, το πρώτο μέρος των κλάδων του δενδρίτη που σχηματίζεται είναι εμπλουτισμένο σε χαλκό, εφόσον αυτό το συστατικό του κράματος στερεοποιείται πρώτο. Άρα, το εξωτερικό μέρος των κλάδων του δενδρίτη θα είναι εμπλουτισμένο σε κασσίτερο. Το αποτέλεσμα είναι η ανάπτυξη ενός διαφορισμού στη συγκέντρωση ανάμεσα στην εσωτερική περιοχή και το εξωτερικό μέρος του δενδριτικού κλάδου. Αυτοί οι δενδρίτες αναφέρονται ως εμπυρηνοί-cored (μικροδιαφορισμός). Αναλόγως την ποσότητα και το είδος του στοιχείου κραματοποίησης, το εναπομείναν στις ενδοδενδριτικές περιοχές υγρό μπορεί να στερεοποιηθεί προς σχηματισμό μιας δεύτερης φάσης του συγκεκριμένου συστήματος. ^[11]

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 ^[10]

Στην πράξη, και όσων 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.

Τέλος, 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. ^[11]

- Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη

Στην περίπτωση που τα χυτά από χαλκό (ή από μόλυβδο ή χρυσό), δεν περιέχουν κάποια εγκλείσματα, προσμίξεις και ακαθαρσίες, οπότε δεν παρουσιάζεται

δενδριτική ανάπτυξη στην περίπτωση που ο ρυθμός απόψυξης τους είναι χαμηλό, δημιουργούνται οι συνθήκες για την εμφάνιση ισοαξονικών εξαγωνικών κόκκων.^[11]

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.

Τέλος, γενικά, 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.^[11]

- Κρύσταλλοι κολονοειδούς μορφής

Στην περίπτωση αυτή που το τήγμα ψύχεται γρήγορα μέσα σε ένα τύπο κατά τη χύτευσή του, αναπτύσσονται ευμεγέθεις κρύσταλλοι κολονοειδούς μορφής εξαιτίας επιλεκτικής ανάπτυξης με διεύθυνση προς το κέντρο του τύπου. Πρόκειται, όπως έχει αναφερθεί για την ανάπτυξη που παρατηρείται στη βασαλτική ζώνη. Όμως, αυτή η δομή δεν απαντάται συχνά σε αρχαία κράματα παρά μόνο σε ορισμένα πλινθώματα.^[11]

1.3.1 Η μικροδομή των αρχαίων κραμάτων

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

- την παρουσία, τον αριθμό και τη χημική σύσταση των υπάρχουσών φάσεων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες κάτω από συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής ταχύτητας απόψυξης,
- τη διαλυτότητα, σε συνθήκες ισορροπίας, σε στερεά κατάσταση ενός στοιχείου ή ένωσης στο άλλο,
- τη θερμοκρασία στην οποία οι διαφορετικές φάσεις αρχίζουν να τήκονται και τη θερμοκρασία στην οποία ένα ψυχόμενο κράμα σε συνθήκες ισορροπίας, αρχίζει να στερεοποιείται, καθώς και τη θερμοκρασιακή περιοχή εντός της οποίας πραγματοποιείται η στερεοποίηση.^[11]

Το σύνολο των φάσεων σχηματίζεται από τα συστατικά, δηλαδή από ένα ορισμένο αριθμό καθαρών ουσιών, στοιχείων ή καθαρών ενώσεων σε σταθερή αναλογία. 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 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.^{[10],[11]}

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

- ✓ Πλήρης αναμιξιμότητα σε όλες τις φάσεις και αναλογίες
- ✓ Πλήρης αναμιξιμότητα σε όλες τις αναλογίες στην υγρή φάση, αλλά περιορισμένη αναμιξιμότητα στη στερεά φάση, με κυριότερες υποκατηγορίες:

- α) ευτηκτική δομή
- β) ευτηκτοειδή δομή
- γ) περιτηκτική δομή

- ✓ Καμία αναμιξιμότητα στη στερεά φάση

Υπάρχουν όμως και δομές που προκύπτουν από μετασταθείς καταστάσεις όπως:

- Widmanstätten μετασχηματισμός
- Ασυνεχής κατακρήμνιση (διαχωρισμός)
- Κράματα χαλκού^[11]

Επιπροσθέτως, 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 μπλε (γαλάζιου) χρωματισμού που είναι αρκετά σκληρό και εύθρυπτο.^[11]



Εικόνα 1-5 μικροδομή ευτηκτοειδούς τύπου σε κράμα χαλκού-κασσιτέρου ^[11]

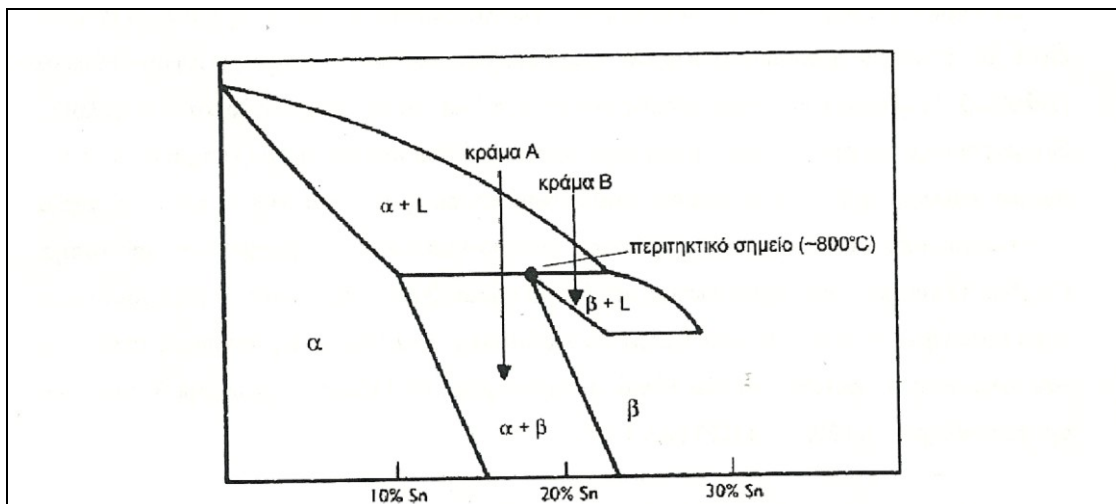
Για την ευκολότερη κατανόηση παρατίθεται η εικόνα 1-5, στην οποία αναπαρίσταται μια μικροδομή ευτηκτοειδούς τύπου σε κράμα χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζος), όπου διακρίνονται денδρίτες α φάσης με μικροδιαφορισμό (εμπύρηνοι) και ευτηκτοειδές μίγμα (α+δ).

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του ευτηκτοειδούς μίγματος στη μικροδομή του κράματος καθιστά δύσκολη την ψυξηλασία εξαιτίας της σκληρότητας και της ευθραυστότητας του ευτηκτοειδούς. Επομένως, πρέπει να προηγηθεί κατάλληλη θερμική κατεργασία ανόπτησης, η οποία στη περίπτωση των μπρούντζων (με περίπου 14% περιεχόμενο κασσίτερο) οδηγεί στο σχηματισμό ομογενούς στερεού διαλύματος α κόκκων και στην εξάλειψη του ευτηκτοειδούς. ^[11]

- 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.

Η εικόνα 1-6, φαίνεται το σχήμα όπου απεικονίζεται η περιοχή του περιτηκτικού σημείου στο διαγραμμα φάσης Cu-Sn.



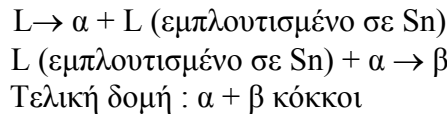
Εικόνα 1-6 Διάγραμμα φάσης ενός συστήματος Cu-Sn- περιτηκτικό σημείο ^[11]

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

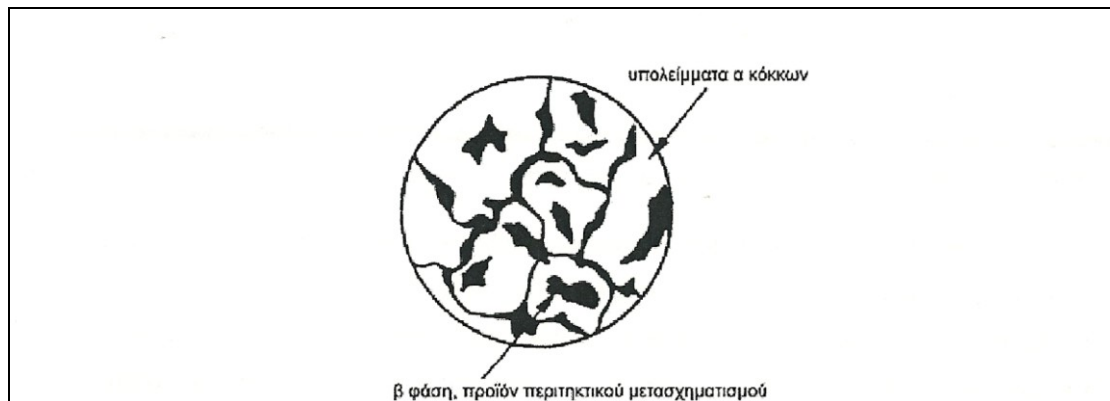
Αν θεωρηθεί ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα μικροδιαφορισμού, κατά την απόψυξη του κράματος Α (περίπου 18% Sn, υποπεριτηκτική περιοχή), αρχικά στη θερμοκρασία liquidus θα αρχίσει να δημιουργείται ένα στερεό διάλυμα α φάσης του κασσιτέρου στο χαλκό, ενώ το υγρό που μένει καθώς η θερμοκρασία μειώνεται θα εμπλουτίζεται σε κασσίτερο εξαιτίας της διαφοράς στα σημεία τήξης των δύο συστατικών του κράματος.^[11]

Η αντίδραση που πραγματοποιείται στη περιτηκτική θερμοκρασία, στους 800 °C 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 :



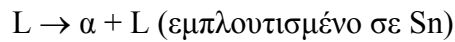
Συχνά κατά την περιτηκτική αντίδραση σχηματίζονται κόκκοι β φάσης μέσα στους κρυστάλλους της α φάσης, καθώς μέσα στα περατωτικά τους όρια, με αποτάλεσμα οι κόκκοι της α φάσης να εμφανίζονται με εξομαλυμένο περίγραμμα. Στη συνέχεια, ακολουθεί η εικόνα 1-7 στην οποία αναπαρίσταται μια μικροδομή υποπεριτηκτικού κράματος που εμφανίζει υπολείμματα α φάσης μετά τον περιτηκτικό μετασχηματισμό.^[11]



Εικόνα 1-7 Μικροδομή υποπεριτηκτικού κράματος^[11]

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:

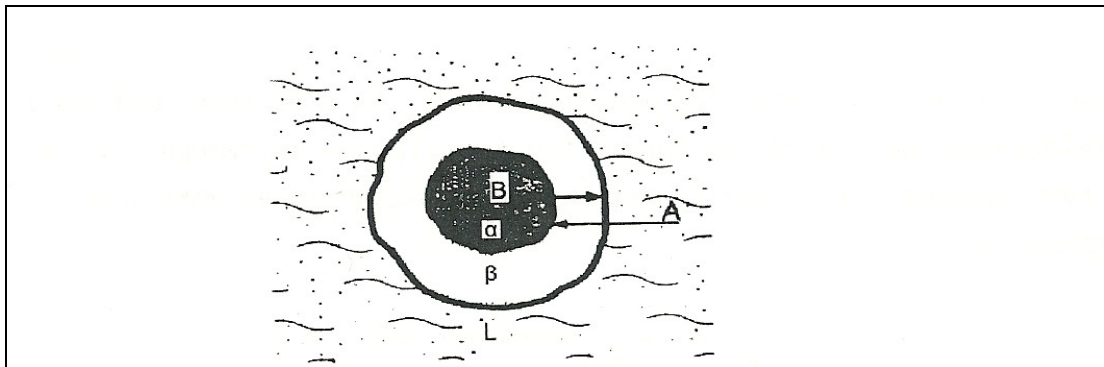
Κράμα Β :



Τελική δομή : β κόκκοι

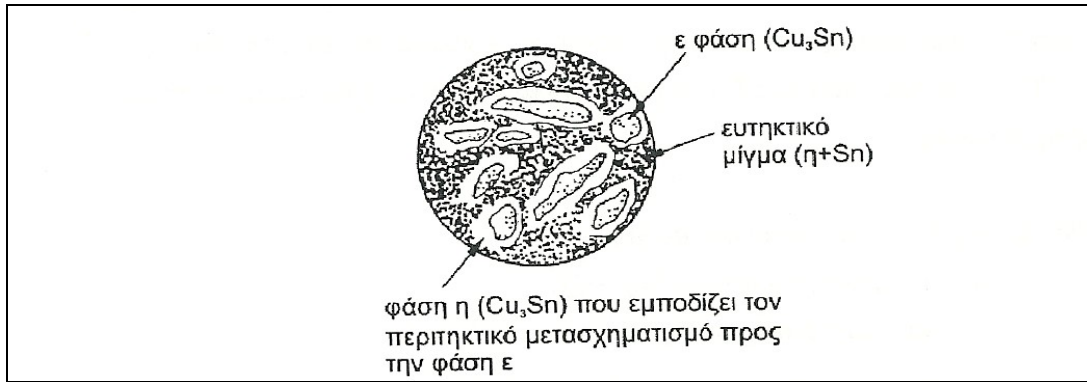
Επιπλέον, στα κράματα με περιτηκτικό σημείο παρατηρείται ένα φαινόμενο ανομοιογένειας που ονομάζεται φαινόμενο περιτύλιξης. Αναφέρθηκε παραπάνω ότι κατά το ισόθερμο περιτηκτικό μετασχηματισμό, βάρος της στερεάς φάσης α εξαφανίζεται υπέρ της νέας στερεάς φάσης β . Ο κρυσταλλίτης β σχηματίζεται όμως επάνω στον κρυσταλλίτη α σε διαδοχικές ζώνες που περιτυλίσσουν τον αρχικό κρύσταλλο.^[11]

Συγκεκριμένα, 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.^[11]



Εικόνα 1-8 Μικροδομή υποπεριτηκτικού κράματος που εμφανίζει υπολείματα α φάσης μετά τον περιτηκτικό μετασχηματισμό^[11]

Χαρακτηριστικό παράδειγμα του αυτού του φαινομένου, αποτελεί η δομή του κράματος με 70% κασσίτερο και 30% χαλκό. Παρόμοιες συστάσεις κραμάτων με έως και 40% κασσίτερο (το λευκό αυτό κράμα ονομαζόταν στα λατινικά speculum) χρησιμοποιούνταν από τη ρωμαϊκή εποχή για την κατασκευή καθρεπτών. Θεωρητικά, το κράμα αυτό θα έπρεπε να αποτελείται από εύτηκτικό μίγμα (φάση η και κασσίτερος), παρ'όλα αυτά όμως τα ευρήματα εμφανίζουν μια δομή εκτός ισοροπίας με κόκκους ϵ φάσης (Cu_3Sn) καλυμένους με κόκκους η φάσης (Cu_3Sn_3) μέσα στο εύτηκτικό μίγμα ($\eta + \text{Sn}$).^[11]



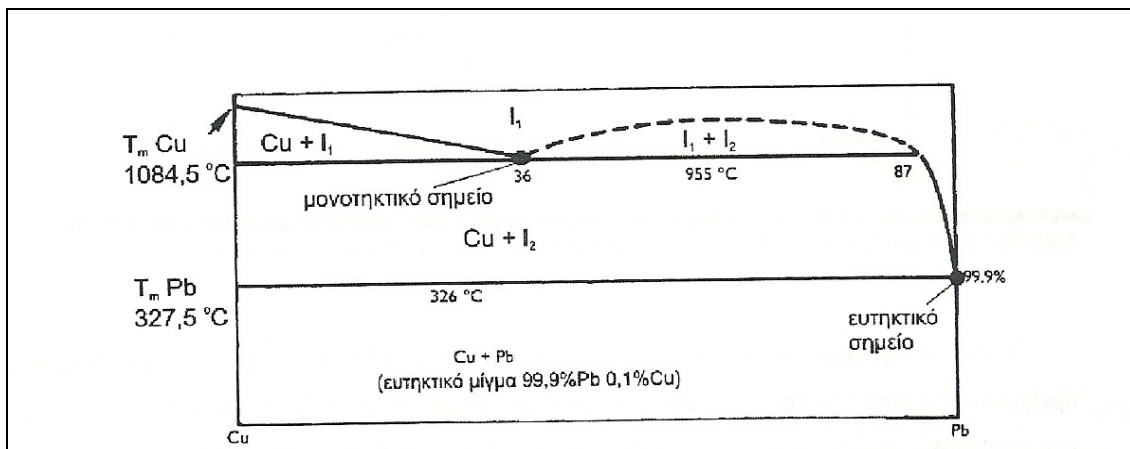
Εικόνα 1-9 Σχηματική αναπαράσταση της δομής που εμφανίζεται σε κράματα χαλκού με περιεκτικότητα περίπου 40% Sn.^[11]

- Καμία αναμιξιμότητα στη στερεά φάση

Σε αυτή την κατηγορία, δεν παρατηρείται καμία αναμιξιμότητα μεταξύ των μετάλλων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα συστήματα χαλκού-μολύβδου, ψευδαργύρου-μολύβδου και σιδήρου-χαλκού.^[11]

Στη διάρκεια της διαδικασίας απόψυξης, 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 μονοτηκτικός 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.

Το αναμενόμενο θα ήταν η νέα αυτή φάση να είναι είναι πολύ πιο βαριά λόγω του μεγάλου ποσοστού του μολύβδου και συνεπώς, θα έπρεπε να καταβυθιστεί (διαφορισμός λόγω βαρύτητας). Αυτό 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.^[11]



Εικόνα 1-10 Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Cu-Pb^[11]

Πρέπει να σημειωθεί πως στο χαλκό και στα κράματά του (ορείχαλκο και μπρούντζο) που περιέχουν μόλυβδο, αυτός εμφανίζεται ως σφαιρίδια σε διασπορά μέσα στους κόκκους ή στα περατωτικά τους όρια. Η προσθήκη μολύβδου στο χαλκό και στα κράματά του είναι ιδιαίτερα συνηθισμένη σε χυτά αντικείμενα γιατί βελτιώνει τη χυτευσιμότητα του τήγματος αλλά και διευκολύνει τη μετέπειτα διαμόρφωση του αντικειμένου.^[11]

- Μετασηματισμοί Widmanstätten

Η τελευταία κατηγορία, που θα αναλυθεί στην παρούσα εργασία είναι 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 μετασηματισμός 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.^[11]

Κεφάλαιο 2

Χύτευση



Εικόνα 2 Χάλκινα αντικείμενα
Κυπροαρχαϊκής εποχής

2.1 Εισαγωγή

Η επιλογή ενός μετάλλου βασίζεται κυρίως στο βαθμό ευκολίας διαμόρφωσής του σε ένα επιθυμητό σχήμα, καθώς και στο κόστος της αντίστοιχης διαδικασίας, δηλαδή βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στην τεχνική επεξεργασία μετάλλων που θα ακολουθηθεί. Τα μέταλλα, αφού περάσουν από διαδικασίες όπως η εκλέπτυνση, η κραμάτωση και η θερμική κατεργασία, υφίστανται διάφορες τεχνικές μεθόδους επεξεργασίας, οι οποίες οδηγούν στην στη μορφοποίηση μετάλλων και κραμάτων και στην παραγωγή διάφορων προϊόντων.^[3]

Οι τεχνικές επεξεργασίας μετάλλων συμπεριλαμβάνουν διάφορες εργασίες μορφοποίησης (σφυρηλάτηση, διέλαση, εξώθηση και διέλκυση), τη χύτευση (άμμου, μήτρας, επένδυσης και συνεχής) καθώς και την κονιομεταλλουργία, τη συγκόλληση και την κατεργασία με εργαλειομηχανές. Μία από τις παλαιότερες μεθόδους μορφοποίησης μεταλλικών αντικειμένων είναι η χύτευση και θα αναλυθεί στην παρούσα διεργασία.^{[3][10]}

2.2 Ιστορική αναδρομή

Η χύτευση ήταν από την αρχαιότητα μια μέθοδος μορφοποίησης με ευρεία χρήση. Υπάρχουν στοιχεία για τη γνώση της χύτευσης από τους Αιγύπτιους ήδη από το 4.000 π.Χ. Αρκετά διαδεδομένη ήταν η χύτευση στην Άπω Ανατολή, λόγω της μετανάστευσης των λαών. Μάλιστα, αξιοσημείωτη παραμένει η μεγάλη εξέλιξη της χύτευσης. Συγκεκριμένα, τα πρώτα χυτά αντικείμενα ήταν χάλκινα και μπρούτζινα και η χύτευση γινόταν σε τρύπες στο έδαφος και αργότερα σε καλούπια. Με την διάδοση και την ευρεία χρήση της χύτευσης στην Ανατολή, δημιουργήθηκαν τα πρώτα χυτά από σίδηρο από τους Κινέζους (600π.Χ.) καθώς και τα πρώτα χωνευτήρια από ατσάλι από τους Ινδούς, μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στη δύση κατά το 1750 μ.Χ. (700 π.Χ.)^[10].

Αντίθετα με την Ανατολή, η εξέλιξη της χύτευσης στη Δύση έγινε με πολύ πιο αργούς ρυθμούς. Δεν είναι τυχαίο άλλωστε το γεγονός ότι στις αρχές του 13 αιώνα μ.Χ, το κύριο ενδιαφέρον των τεχνιτών περιοριζόταν στη χρήση της χύτευσης για τη δημιουργία καμπάνων στους ναούς. Οι κύριοι σταθμοί της εξέλιξης της χύτευσης στη Δύση ήταν η χύτευση του πρώτου κανονιού (Ghent, Βέλγιο, 1313 μ.Χ.), η πρώτη λεπτομερής καταγραφή της μεθόδου από τον πατέρα της βιομηχανίας των χυτηρίων (V. Biringuccio, Ρώμη, Ιταλία, 1538 μ.Χ.) και τέλος η χρήση του κωκ ως καύσιμο στα χυτήρια, κάτι που είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση του κόστους παραγωγής χυτοσιδηρών αντικειμένων κατά 1/3 (A. Darby, Αγγλία 1730).^[10]

2.3 Χύτευση

Η χύτευση (casting) είναι μια διαδικασία διατήρησης της μάζας, κατά την οποία το υλικό, που βρίσκεται σε τετηκνία κατάσταση, διοχετεύεται (αποχέεται) μέσω αγωγών, σε κατάλληλα προετοιμασμένη κοιλότητα υποδοχής (τύπος καλούπι), όπου και στερεοποιείται.^[10] Με την στερεοποίηση το μέταλλο παίρνει το σχήμα της κοιλότητας αλλά και στερεοποιείται^[3].

Η χύτευση προτιμάται από τις υπόλοιπες μεθόδους επεξεργασίας μετάλλων:

- Όταν το σχήμα του μετάλλου είναι πολύ μεγάλο ή πολύπλοκο.

- Όταν ένα συγκεκριμένο κράμα έχει χαμηλή ολκιμότητα, πράγμα που καθιστά αδύνατη την επεξεργασία του με θερμηλασία ή με ψυχρηλασία.
- Για οικονομικούς λόγους.
- Συχνά συμπληρώνει σαν τεχνική το τελικό στάδιο του ραφινάρισματος.^[3]

Η ευρεία χρήση της μεθόδου της χύτευσης οφείλεται σε δύο παράγοντες. Πρώτον, η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί όχι μόνο σε μεταλλικές κατασκευές (μεταλλικές κατασκευές από χαλκό, χυτοσίδηρο, ψευδάργυρο, αλουμίνιο) αλλά και σε μη μεταλλικά χυτά αντικείμενα (π.χ. γυάλινα, κεραμικά, πολυμερικά). Δεύτερον, η χύτευση οδηγεί σε κατασκευή μιας ευρείας γκάμας αντικειμένων διαφόρων γεωμετριών, διαστάσεως και βάρους, από φερμουάρ μέχρι και έλικες πλοίων.^[10]

Η διαδικασία της χύτευσης γίνεται σε ειδικές εγκαταστάσεις, τα χυτήρια. Σημαντικό ρόλο παίζει ο τύπος, δηλαδή το καλούπι στο οποίο στερεοποιείται το τηγμένο μέταλλο και στο καθορίζεται το τελικό σχήμα του αντικειμένου. Επιπλέον, η ικανότητα ενός μετάλλου να πληροί με ακρίβεια τον τύπο χύτευσης, ονομάζεται εύροια ή χυτευσιμότητα. Ακόμη, τα στερεοποιημένα τμήματα των μετάλλων που λαμβάνονται με τη διαδικασία της απλής απόχυσης του τήγματος καλούνται πλινθώματα ή χελώνες.^[10]

Όσον αφορά την αξιολόγηση του προϊόντος, βασίζεται στην ποιότητα και το βαθμό χυτευσιμότητας του χυτού. Η ποιότητα ενός χυτού (κυρίως η μηχανική αντοχή που θα παρουσιάσει) εξαρτάται από τις συνθήκες χύτευσης και τις ιδιότητες του τήγματος. Ακόμη, η χυτευσιμότητα του ρευστού εξαρτάται τόσο από ιδιότητες του ρευστού όσο και από τις κύριες παραμέτρους χύτευσης. Οι ίδιοι αυτοί παράγοντες μάλιστα επηρεάζουν όχι μόνο τη μικροδομή του χυτού και την ανάπτυξη του ιστού στερεοποίησης (προκαλώντας και φαινόμενα μικρο/ μακροδιαφορισμού), αλλά και το μέγεθος των παραμενουσών τάσεων στο χυτό, την έκταση της συστολής του τήγματος κατά τη στερεοποίηση του και την εμφάνιση διακενώσεων στη στερεοποιημένη μάζα.^[10]

Ακολουθεί αναλυτικός πίνακας με τις παραμέτρους της διαδικασίας της χύτευσης και τις ιδιότητες του ίδιου του τήγματος, που επηρεάζουν την εύροια του τήγματος.

<i>Παράγοντες που επηρεάζουν την εύροια του τήγματος</i>	
<i>Ιδιότητες του τήγματος</i>	<i>Παράμετροι της χύτευσης</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Ιξώδες • Επιφανειακή τάση • Δημιουργία επιφανειακής μεμβράνης οξειδίων • Διαλελυμένα αέρια • Αιωρούμενες σκουριές • Μη μεταλλικά εγκλείσματα • Τρόπος στερεοποίησης και κρυστάλλωσης 	<ul style="list-style-type: none"> • Σχήμα τεμαχίου • Πίεση υπό την οποία γίνεται η έγχυση του τήγματος • Κατάσταση των παρειών του αποτυπώματος • Ρυθμός χύτευσης • Βαθμός υπερθέρμανσης

Πίνακας 2-1 Παράγοντες που επηρεάζουν την εύροια του τήγματος ^[10]

2.4 Μορφολογία στερεοποιημένης ζώνης

Η ζώνη στερεοποίησης αναπτύσσεται συναρτήσει του χρόνου από την εξωτερική επιφάνεια (που βρίσκεται σε επαφή με τα τοιχώματα του τύπου) προς το εσωτερικό του τήγματος απόχυσης. Σημαντικό στοιχείο της ανάλυσης αποτελεί η διαβάθμιση της θερμοκρασίας στη ζώνη στερεοποίησης. Όπως παρατηρείται και στο σχήμα, η εσωτερική επιφάνεια έχει τη θερμοκρασία της αρχής της στερεοποίησης, ενώ η εξωτερική επιφάνεια έχει τη θερμοκρασία του τέλους της στερεοποίησης. Επιπροσθέτως, σημαντικό στοιχείο αποτελεί και η ανάλυση της ζώνης πήξης και συγκεκριμένα, η δημιουργία ισόθερων επιφανειών παράλληλων προς την επιφάνεια των τοιχωμάτων του τύπου. Η απόψυξη πραγματοποιείται με ροή θερμότητας διαμέσου του ήδη στερεοποιημένου τήγματος προς τα εσωτερικά τοιχώματα του τύπου και στη συνέχεια προς το περιβάλλον.^[10]

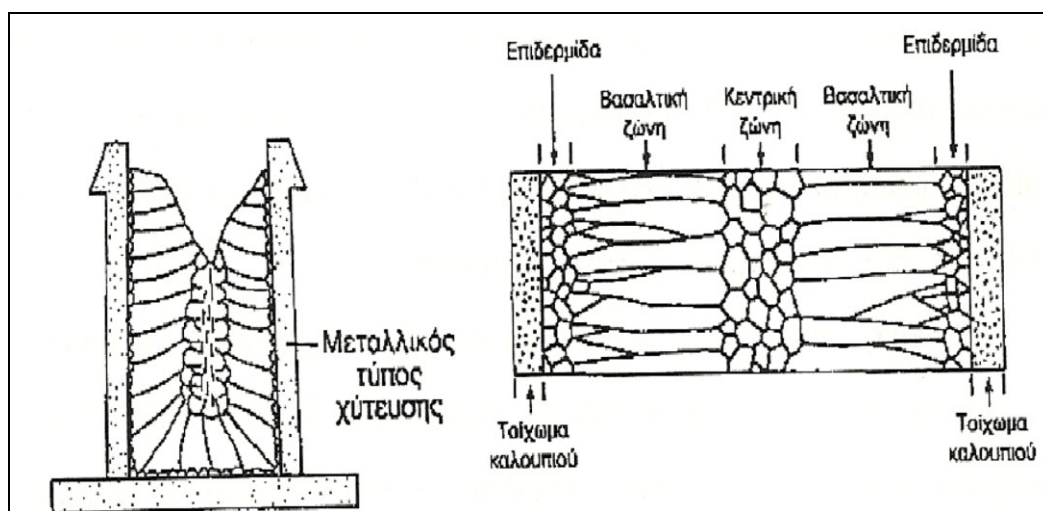
Αφού το τήγμα χυθεί στον τύπο, σχηματίζεται ένας ιστός στερεοποίησης ο οποίος αποτελείται από μία έως και τρεις ζώνες, διαφορετικής μορφολογίας. Όπως φαίνεται και από το σχήμα που ακολουθεί, εξετάζοντας τον ιστό στερεοποίησης από έξω προς τα μέσα, παρατηρείται συνήθως η επιφανειακή μικροκρυσταλλική ζώνη, η βασαλτική ζώνη και τέλος, η κεντρική ζώνη ισοαξονικής ανάπτυξης. Στη συνέχεια γίνεται λεπτομερής ανάλυση των ζωνών του ιστού στερεοποίησης. Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι οι θερμικές συνθήκες πήξης και απόψυξης του μετάλλου ή του κράματος καθορίζουν τη δημιουργία των ζωνών.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτές τις συνθήκες είναι:

- Φύση του κράματος
- Ειδική θερμότητα
- Θερμική διαχυτότητα του κράματος
- Λανθάνουσα θερμότητα στερεοποίησης
- Τυχόν εκλυόμενη θερμότητα από τους διάφορους μετασχηματισμούς
- Υλικό κατασκευής του τύπου
- Θερμικές ιδιότητες του τύπου

- Γεωμετρία και πάχος τοιχωμάτων του τύπου^[10]

Ακολουθεί σχετική απεικόνιση της μορφολογίας της στερεοποιημένης ζώνης .



Εικόνα 2-1 Μορφολογία στερεοποιημένης ζώνης^[10]

- Μικροκρυσταλλική ζώνη

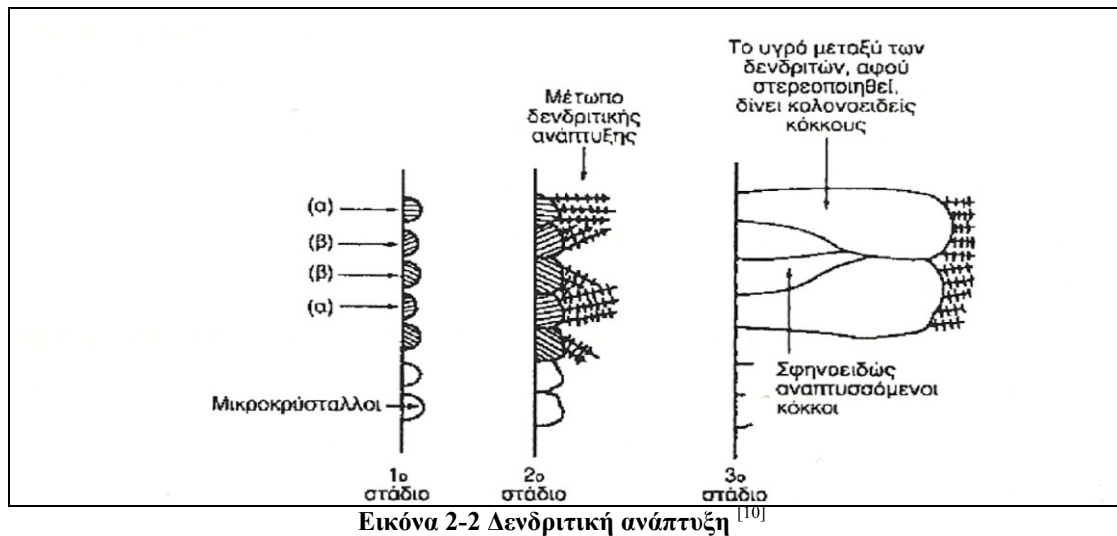
Τα τοιχώματα του τύπου έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία από το τήγμα και ευνοούν την ετερογενή πυρηνοποίηση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία της πρώτης ζώνης, της μικροκρυσταλλικής ζώνης. Η κρυσταλλική και λεπτόκοκκη δομή είναι κύρια χαρακτηριστικά αυτής της μικρού πάχους ζώνης, και οφείλονται στην απότομη ψύξη.^[10]

Σημαντικά και καθοριστικά στοιχεία για τη δομή και την ανάπτυξη αυτής της ζώνης είναι οι πολυπληθείς σχηματιζόμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης (λόγω της υψηλής υπόψυξης), που έχουν σαν αποτέλεσμα η ανάπτυξη των κόκκων να είναι ανταγωνιστική και να περιορίζεται γρήγορα. Η θερμοκρασία του τήγματος και οι θερμικές ιδιότητες του υλικού του τύπου είναι τα στοιχεία που επηρεάζουν τον σχηματισμό των πυρήνων κρυστάλλωσης. Άλλο ένα χαρακτηριστικό στοιχείο αυτής της ζώνης αποτελούν οι ισοαξονικοί, μικρού μεγέθους και τυχαίου προσανατολισμού κρύσταλλοι.^[10]

- Βασαλτική ζώνη

Η βασαλτική ζώνη μαζί με τη μικροκρυσταλλική ζώνη συνιστούν το χαρακτηριστικό στοιχείο του ιστού στερεοποίησης που ονομάζεται διακρυστάλλωση. Υπάρχουν όμως αρκετές διαφορές ανάμεσα στις δύο ζώνες.

Κύριο χαρακτηριστικό της βασαλτικής ζώνης αποτελεί η μικρότερη υπόψυξη (γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη θερμοκρασία που υπάρχει στο υγρό κέντρο του τήγματος). Επίσης, οι κρύσταλλοι είναι αρκετά διαφορετικοί, λόγω της επιλεκτικής ανάπτυξη ορισμένων κρυστάλλων της μικροκρυσταλλικής ζώνης. Έτσι οι κρύσταλλοι της βασαλτικής ζώνης ακολουθούν συγκεκριμένες κατευθύνσεις, είναι ευμεγέθεις κολονοειδούς μορφής δενδριτικοί κρύσταλλοι, με επιμήκη ανάπτυξη, κατά τη διεύθυνση της θερμοκρασιακής βάρθρωσης και κάθετα στα τοιχώματα του τοίχου.^[10]



Εικόνα 2-2 Δενδριτική ανάπτυξη^[10]

Όπως, απεικονίζεται και στην Εικόνα 2-2, 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.^[10]

Τέλος, 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.^[10]

- Ισοαξονική ή κεντρική ζώνη

Η τρίτη ζώνη αντιστοιχεί στην καρδιά του πλινθώματος μεγάλου πάχους και, στη πράξη, εμφανίζεται μόνο κατά τη χύτευση των κραμάτων. Χαρακτηρίζεται από τη μικρή τιμή της υπόψυξης και την ανάπτυξη μικρού αριθμού κόκκων, εξαιτίας του ότι το τήγμα έχει σχεδόν την ίδια θερμοκρασία σε όλο το κέντρο του.^[10]

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό στοιχείο είναι το ότι η στερεοποίηση πραγματοποιείται 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.^[10]

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

Ο αργός ρυθμός της διαδικασίας της στερεοποίησης, σε αυτή την περιοχή, οφείλεται :

- α) στη μεγάλη απόσταση από τα τοιχώματα του τύπου
- β) στη συστολή του ήδη στερεοποιημένου τήγματος που μπορεί να δημιουργήσει διάκενο μεταξύ του στερεοποιημένου τμήματος του χυτού και των τοιχωμάτων του τύπου, το οποίο αποτελεί κακό αγωγό θερμότητας.^[10]

2.5 Ελαττώματα χυτών

Τα χυτά αντικείμενα μπορεί να εμφανίσουν διάφορα ελαττώματα, τα οποία κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες : μπορεί να είναι χημικής φύσης, τα οποία αποδίδονται συνήθως στο φαινόμενο του διαφορισμού, να είναι φυσικά ελαττώματα όπως οι διακενώσεις, ή τυχαία ελαττώματα. Στα τυχαία ελαττώματα κατατάσσονται οι ασυνέχειες στη μάζα του χυτού, λόγω συστολής κατά την απόψυξη (σχισμές, ρωγματώσεις).^[10]

Ειδική κατηγορία ελαττωμάτων αποτελούν αυτά που προκύπτουν από τη μη καλή εκτέλεση της χύτευσης. Τέτοια είναι:

- 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.
- 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.
- 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.^[10]

2.6 Τεχνικές χύτευσης

Υπάρχουν πολλές κατηγοριοποιήσεις των τεχνικών χύτευσης. Με κριτήριο τον τρόπο τροφοδοσίας του τήγματος στον τύπο, οι κατηγορίες που δημιουργούνται είναι η εκ των άνω ή κατευθείαν χύτευση, (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).^[10]

Με κριτήριο το ρυθμός απόχυσης του τήγματος, οι τεχνικές χύτευσης διακρίνονται σε τεχνικές συνεχούς χύτευσης και σε ασυνεχείς τεχνικές. Οι ασυνεχείς τεχνικές χύτευσης, με κριτήριο το με το υλικό του τύπου που χρησιμοποιείται, διακρίνονται σε χυτεύσεις σε μόνιμο (μεταλλικό) τύπο και σε μη μόνιμο (αμμοχύτευση ή χύτευση απολεσθέντος κεριού (ή χύτευση επένδυσης)). Οι χυτεύσεις σε μόνιμο τύπο μπορεί να υποβοηθηθούν με χρήση πίεσης ή με εφαρμογή φυγόκεντρης δύναμης.^{[3],[10]}

Κεφάλαιο 3

Διάβρωση και Πάτινα



Εικόνα 3 Διαβρωμένα χάλκινα αγαλματίδια

3.1 Εισαγωγή

Εδώ και 170 χρόνια οι επιστήμονες έχουν σαν αντικείμενο μελέτης τη χημική και δομική ανάλυση των προϊόντων διάβρωσης που αναπτύσσονται στην επιφάνεια των μπρούτζων. Τις τελευταίες δεκαετίες μάλιστα, οι επιστήμονες χρησιμοποίησαν εκτενώς αναλυτικές μεθόδους ώστε να ερευνηθούν την πολύπλοκη δομή και σύσταση των προϊόντων διάβρωσης του μπρούτζου, δηλαδή της πάτινας, και να βρουν μια σχέση μεταξύ της ανάλυσης της πάτινας, του περιβάλλοντος διάβρωσης και της χημικής μικροδομής των κραμάτων. ^[12] Σε αυτό το αρχικό σημείο της μελέτης, εμφανίζεται το πρόβλημα της αμφισημίας των δύο σημαντικών εννοιών, της διάβρωσης και της πάτινας.

Σύμφωνα με τον D.A. Scott ^[2], η διάβρωση και η πάτινα αποτελούν δύο διαφορετικές λέξεις για την περιγραφή του ίδιου φαινομένου, του φαινομένου της αλλοίωσης της επιφάνειας του κράματος με τη πάροδο του χρόνου. Περαιτέρω, ο ίδιος θέτει τα όρια στη σημασία των δύο λέξεων. Έτσι, με τον όρο *πάτινα* περιγράφεται ένα λείο και συνεχές στρώμα, το οποίο διατηρεί το σχήμα και τις λεπτομέρειες τις επιφάνειας, ενώ με τον όρο *διάβρωση* περιγράφονται οι ορυκτές αποθέσεις, που σχηματίζουν ένα στρώμα μη λείο και συνεχές. Συμπληρωματικά, ένα τρίτο είδος επιφανειακού στρώματος αποτελεί η συσσώρευση στην επιφάνεια ορυκτών του εδάφους, κάρβουνου, ξύλου, υφάσματος και άλλων υλικών, τα οποία είτε προσαρτώνται στα υλικά διάβρωσης του χαλκού, είτε τα αντικαθιστούν. ^[2]

Επιπλέον, υπάρχουν αρκετοί διαχωρισμοί ανάμεσα στη σημασία των δύο λέξεων. Συγκεκριμένα, η πάτινα μπορεί να οριστεί ως η συσσώρευση των προϊόντων διάβρωσης και άλλων υλικών από το περιβάλλον, ενώ η διάβρωση ως η χημική προσβολή ενός περιβάλλοντος στο υλικό. ^[2] Άλλωστε ενδεικτική είναι η επιρροή των διάφορων μηχανισμών διάβρωσης στα χαρακτηριστικά της δομής και της χημείας της πάτινας. ^[12] Πάντως, τα περισσότερα αρχαιολογικά αντικείμενα ήταν καλυμμένα από προϊόντα διάβρωσης που προέρχονταν είτε από τη διάβρωση του αντικειμένου με την πάροδο του χρόνου και τα περιβάλλοντα διάβρωσης, είτε από τη δημιουργία τεχνητής πάτινας κατά την κατασκευή του. ^[13]



Εικόνα 3-1 Σχηματική αναπαράσταση διαβρωμένων αντικειμένων ^[2]

3.2 Διάβρωση

Ο όρος της *διάβρωσης* αναφέρεται στη διεργασία αυτή καθ' αυτή και σύμφωνα με το ISO 8044 του 1986 είναι ο εξής : *Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου, με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του.*^[1] Σύμφωνα με τους Θ. Σκουλικίδη και Π. Βασιλείου^[1], ο προηγούμενος ορισμός δεν καλύπτει όλες τις περιπτώσεις και ο πληρέστερος ορισμός της διάβρωσης ο παρακάτω: *Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατά επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημική, κατά επέκταση χημικής, κατά επέκταση μηχανικής, κατά επέκταση βιολογικής φύσης, αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγεί σε απώλεια υλικού.* Ο ορισμός προέκυψε από συζητήσεις μελών της Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης, της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφίλων και Διεθνών συνεδρίων, και αποτέλεσε πρόταση του Θ. Σκουλικίδη.^[1]

Καταρχάς θα πρέπει να τονιστεί ότι κάθε περίπτωση διάβρωσης θα πρέπει να αντιμετωπίζεται ως ξεχωριστή περίπτωση εξαιτίας του τοποχρονικού και τοποχημικού χαρακτήρα του φαινομένου, της ποικιλίας των μορφών του, της ευαισθησίας του στις συνθήκες και στην εναλλαγή τους, καθώς και στην ποικιλία της εφαρμογής των μεθόδων προστασίας. Γενικά, το φαινόμενο της διάβρωσης θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ηλεκτροχημικό. Συνέπεια αυτού είναι η δυνατότητα εμφάνισής του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μεγαλύτερη δυνατή ενεργειακή και χημική απόδοση. Τέλος, κατά τη διάρκεια του φαινομένου της διάβρωσης, παρατηρούνται:

- *Τοποχημικές δράσεις:* εμφάνιση έντονης διαφοράς διάβρωσης ακόμη και σε δύο σημείο αρκετά κοντινά, τα οποία όμως βρίσκονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες σε μικροσκοπική κλίμακα.
- *Διόγκωση μετάλλων ή κραμάτων :* σημαντικό στοιχείο εδώ, αποτελεί η δυνατότητα των προϊόντων διάβρωσης να παραμένουν στην επιφάνεια.
- *Μακροσκοπική κινητικότητα:* αφορά τη διάχυση των μεταλλικών ιόντων και τον σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης χωρίς άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον (δηλαδή πάνω σε μεταλλικά ή μη καλυπτικά επιστρώματα του μετάλλου ή του κράματος).^[1]

Όσον αφορά τα κράματα χαλκού, ιδιαίτερα σημαντική είναι η παρουσία των παρακάτω:

- Ενδοκρυσταλλική διάβρωση
- Περικρυσταλλική διάβρωση
- Διαβρωμένων ζωνών ολίσθησης
- Διδυμιών
- Κυπρίτη σε επαφή με το μέταλλο^[11]

Η μεταλλογραφική παρατήρηση διαβρωμένων μικροδομών (σε συνδυασμό και με την παρατήρηση και την ανάλυση της σχέσης κράματος- πάτινας- περιβάλλοντος διάβρωσης που θα αναλυθεί στα επόμενα κεφάλαια), μπορεί να αποτελέσει απόδειξη της αυθεντικότητας του μετάλλου (δηλαδή στο κατά πόσο αποτελεί αρχαίο μέταλλο ή

όχι). Το πρόβλημα της απόδειξης της αυθεντικότητας του μετάλλου ξεκινά από το γεγονός ότι δεν υπάρχουν φυσικές ιδιότητες του μετάλλου οι οποίες να εξετάζονται συναρτήσει του χρόνου. ^{[1],[15]} Επομένως, η μέθοδος της μεταλλογραφικής παρατήρησης των διαβρωμένων μικροδομών οδηγεί σε αξιόπιστα αποτελέσματα και βασίζεται σε τρεις κύριες αρχές :

- i. Είναι αδύνατη η παραγωγή συνεκτικών στρωμάτων κυπρίτη με τεχνητή διάβρωση για σύντομο χρονικό διάστημα.
- ii. Είναι αδύνατη η προσομοίωση της επιλεκτικής διείσδυσης του κυπρίτη σε συγκεκριμένα επίπεδα του κρυστάλλου, όπως τα επίπεδα διδυμίων ή τα επίπεδα ολίστησης.
- iii. Η ασυνέχεια που δημιουργείται λόγω της διατήρησης μιας μορφής διεπιφάνειας ανάμεσα στο εξωτερικό και στο εσωτερικό στρώμα, παρέχει πληροφορίες σχετικά με την αρχική επιφάνεια του αντικειμένου. Αυτό γίνεται δυνατό με την προϋπόθεση ότι ο αρχικός όγκος του μετάλλου δεν έχει αλλοιωθεί από τη διάβρωση. ^[11]

3.2.1 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, όλα τα μέταλλα και τα κράματα παθαίνουν αυτόματα διάβρωση, αφού είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα σε σχέση με τη φυσιολογική οξειδωμένη μορφή τους με την οποία συναντώνται στη φύση ως μεταλλεύματα. Συμπληρωματικά, αποδεικνύεται ότι η διάβρωση λειτουργεί σαν αυθόρμητη αντίδραση σε συνηθισμένη θερμοκρασία και χωρίς υγρασία, κάτι το οποίο καθίσταται δυνατό αφού η μεταβολή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού ($\Delta\mu^\circ_{ολ}$) είναι αρνητική. ^{[1],[2]}

Σύμφωνα με τον Wagner, μεταξύ οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος και όλων των μετάλλων και των κραμάτων δημιουργείται αυθόρμητα γαλβανικό στοιχείο με ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Επιπλέον, η διάβρωση συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί το υλικό. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι το δυναμικό διάβρωσης (η φορά δηλαδή του δυναμικού των γαλβανικών στοιχείων), το αντίστοιχο μέγεθος κβάντου της ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να απορροφηθεί, καθώς και το ποσό αυτής της ενέργειας, είναι ικανά και κατάλληλα να δημιουργήσουν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στα μέταλλα, στη συνηθισμένη θερμοκρασία. Επιπλέον, το δυναμικό της διάβρωσης ενισχύεται από:

- Υγρασία
- Πρόσμιξη αγενέστερου μετάλλου
- Πρόσμιξη ευγενέστερου ή παθητικότερου μετάλλου
- Μη μεταλλική πρόσμιξη
- Γεωμετρικές αταξίες δομής
- Ενδόκοκκες αταξίες δομής
- Διαφορικό αερισμό ^[1]

Τέλος, θα πρέπει να επισημανθούν κάποια στοιχεία ως προς την εκλεκτική διάβρωση. Συγκεκριμένα, όσων αφορά τα μέταλλα και τα κράματα, η εκλεκτική διάβρωση σε διάλυμα ιόντων, καθορίζεται είτε από την τιμή του κανονικού δυναμικού τους, είτε από την τιμή του δυναμικού τους που προκύπτει υπολογιστικά με τη βοήθεια της εξίσωσης Nernst. Όμως, πέρα από αυτή τη συγκεκριμένη

περίπτωση, για τον καθορισμό της εκλεκτικής προδιάθεσης διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων απαιτείται η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης (μάλιστα η πρόβλεψη αυτή θα πρέπει να συνοδεύεται από την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης).^[1]

3.2.2 Κινητική της διάβρωσης

Η κινητική προσέγγιση του φαινομένου της διάβρωσης είναι εξίσου σημαντική με τη θερμοδυναμική, αφού και αυτή καθορίζει τη δυνατότητα διεξαγωγής του φαινομένου. Π.χ. Αν ο ρυθμός της αντίδρασης (που είναι και το αντικείμενο μελέτης της κινητικής) είναι πολύ αργός, η αντίδραση δε μπορεί να πραγματοποιηθεί. Στη μελέτη της διάβρωσης, το κύριο πρόβλημα είναι ότι είναι δύσκολο να καθοριστούν οι παράγοντες της κινητικής προσέγγισης, σε περιπτώσεις διάβρωσης που διαρκούν εκατοντάδες χρόνια.^[2]

Στην πράξη, όλες οι μορφές διάβρωσης ακολουθούν τους τέσσερις μηχανισμούς (βραδύτερο στάδιο) που ακολουθούν. Εδώ πρέπει να σημειωθεί η γενική εφαρμογή αυτής της θεωρίας, αφού ισχύει ανεξάρτητα από τον αν η διάβρωση είναι αυθόρμητη ή εκβιασμένη, ανεξάρτητα από το είδος των δράσεων και την κλίμακα στην οποία πραγματοποιούνται και, τέλος, ανεξάρτητα από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Οι τέσσερις μηχανισμοί είναι οι εξής:

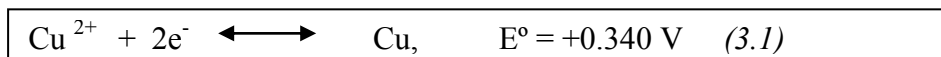
- i. Μηχανισμός κατά Wagner: περιγράφει τη διάχυση ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός χαρακτηρίζεται ως γενικής ισχύος αφού ισχύει για όλες τις διαβρώσεις ηλεκτροχημικής φύσης και για μερικές διαβρώσεις μικτές δηλαδή ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης.
- ii. Μηχανισμός χημικής διάλυσης.
- iii. Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή κατά μήκος της του ενεργού δρόμου, για τις περιπτώσεις ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.
- iv. Μηχανισμός εξάχνωσης (μόνο για τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση).^[1]

3.2.3 Διάβρωση και Στοιχεία Κραματοποίησης

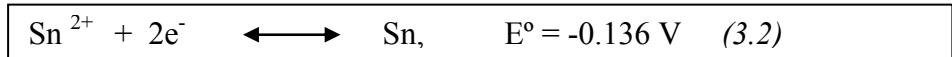
A. Ηλεκτροχημική σειρά

Στην μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης, η ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων έχει ιδιαίτερη σημασία αφού καθορίζει εν μέρει την επιλεκτική διάβρωση των μετάλλων του κράματος. Ακολουθεί η παρουσίαση της ηλεκτροχημικής σειράς των μετάλλων του μπρούτζου. Πρέπει να σημειωθεί ότι το δυναμικό αναγωγής έχει υπολογιστεί ως προς το δυναμικό αναγωγής αναφοράς E° του υδρογόνου που έχει τιμή 0.

1. Δυναμικό αναγωγής δισθενούς χαλκού ως προς το μεταλλικό χαλκό



2. Δυναμικό αναγωγής κασσιτέρου



Είναι φανερό, λοιπόν, ότι στον μπρούτζο, ο κασσίτερος θα αποτελεί την άνοδο και θα είναι η κινητήριος δύναμη για τη διάβρωση.^{[2],[11]}

B. Αποκασιτεροποίηση

Η αποκασιτεροποίηση αποτελεί ένα κοινό φαινόμενο των διαβρωμένων μπρούτζων και αποτελεί αντίστοιχο φαινόμενο της αποψευδαργυροποίησης των ορείχαλκων (κράμα χαλκού και ψευδαργύρου). Εξετάζοντας την κατηγοριοποίηση της διάβρωσης στην οποία η διάβρωση ελέγχεται από τα ανιόντα (βλ. κεφ.), παρατηρείται η απομάκρυνση και διάλυση της πλούσια φάσης του μπρούτζου σε κασσίτερο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός επιφανειακού στρώματος διάβρωσης είτε από οξείδιο του κασσιτέρου (κασσιτερίτης SnO_2) είτε από οξείδιο του κασσιτέρου μαζί με κυπρίτη, μαλαχίτη ή/και αζουρίτη. Επιπλέον, εξαιτίας αυτού, η α φάση του κράματος θα διαβρωθεί τελευταία. Υπάρχουν μάλιστα αρκετές και διαφορετικές αναλύσεις για το στρώμα διάβρωσης που δημιουργείται.^[11]

Ένα σημαντικό, επιπλέον, στοιχείο της διεργασίας της αποκασιτεροποίησης, αποτελεί η εμφάνιση δευτερογενή (επανατοποθετημένου) μεταλλικού χαλκού στους διαβρωμένους μπρούτζους. Ο μεταλλικός χαλκός εμφανίζεται ως:

- Μικρά σωματίδια ανάμεσα σε μεμονωμένες ενστρώσεις κυπρίτη.
- Σφαιρικά σωματίδια τα οποία έχουν καταλάβει πλήρως ή μερικώς θέσεις στις οποίες υπήρχαν σωματίδια μολύβδου.
- Χονδρόκοκκα ή λεπτόκοκκα σωματίδια σε ενδοδενδριτικές περιοχές.
- Λωρίδες επανατοποθετημένου χαλκού σε ρωγμές της μάζας του μετάλλου.
- Ζώνες επανατοποθετημένου χαλκού στα εξωτερικά στρώματα διάβρωσης.^[11]

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το κοινό σημείο των διαφόρων ερμηνειών για το μηχανισμό σχηματισμού του επανατοποθετημένου μεταλλικού χαλκού, είναι η άμεση σύνδεσή του σχηματισμού του μεταλλικού χαλκού με το φαινόμενο της αποκασιτεροποίησης. Μάλιστα, πολλές φορές ταυτίζεται ο μεταλλικός χαλκός που εναποτίθεται στο αντικείμενο από το διάλυμα με τον χαλκό, ο οποίος προκύπτει από την επιλεκτική διάβρωση της πλούσιας σε κασσίτερο φάσης (δηλαδή από το φαινόμενο της αποκασιτεροποίησης). Όμως, οι πιο διαφωτιστικές έρευνες έδειξαν ότι η εμφάνιση του επανατοποθετημένου χαλκού σχετίζεται περισσότερο με την ύπαρξη μιας κρίσιμης συγκέντρωσης ιόντων χαλκού στο διάλυμα, πάνω από την οποία ο διαλυμένος χαλκός αρχίζει να επανατοποθετείται στην επιφάνεια ως μεταλλικός χαλκός.^[11]

3.2.4 Είδη διάβρωσης

Η κατηγοριοποίηση της διάβρωσης γίνεται με διάφορα κριτήρια, τα οποία οδηγούν σε διαφορετικές κατηγοριοποιήσεις. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το υλικό και το περιβάλλον διάβρωσης ή το διαβρωτικό μέσο θεωρούνται και εξετάζονται ως

ένα ενιαίο σύστημα.^[16] Το σημαντικό στοιχείο, όσον αφορά την κατηγοριοποίηση των διαφόρων ειδών διάβρωσης, είναι ότι η κατηγοριοποίηση αυτή καθορίζει τον τρόπο διερεύνησης και παρουσίασης των αιτιών που προκαλούν των αιτιών που προκαλούν τη διάβρωση, καθώς και των προϊόντων που προκύπτουν.^[2]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζονται συνοπτικά οι πιο συνήθεις κατηγοριοποιήσεις του φαινομένου της διάβρωσης. Οι κατηγοριοποιήσεις (πιο συγκεκριμένα, τα κριτήρια) που θα αναλυθούν είναι οι εξής :

Είδη διάβρωσης με κριτήριο :

- i. *Τη μορφή και τα αποτελέσματα*
- ii. *Το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος*
- iii. *Τη μετανάστευση ιόντων*

Στη συνέχεια, ακολουθεί η συνοπτική ανάλυση των προαναφερθέντων ειδών διάβρωσης.

i. Είδη διάβρωσης με κριτήριο τη μορφή και τα αποτελέσματα

α) Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση : είναι η διάβρωση κατά την οποία δημιουργείται ένα ομοιόμορφο (σχεδόν ισοπαχές) στρώμα προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος ή λαμβάνει χώρα ομοιόμορφη (περίπου) διάλυση της επιφάνειας.^[1]

β) Διάβρωση με βελονισμούς, μακροσκοπική τοπική διάβρωση : περιγράφει είτε τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης (ακόμα και στην περίπτωση όπου το μέταλλο ή το κράμα είναι καλυμμένο με τα προϊόντα διάβρωσης, ή είναι καλυμμένο με χρώμα, ή έχει επιμεταλλωθεί), είτε την εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας.^[1]

γ) Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση : Από την εξέταση του αποτελέσματος, το είδος αυτό της διάβρωσης είναι το πιο οδυνηρό, αφού μια μικρή απώλεια υλικού λόγω της διάβρωσης ισοδυναμεί με μεγάλη καταστροφή του μετάλλου και επιφέρει αρκετά μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα : Η δημιουργία εσοχής στην επιφάνεια ενός τμήματος ή μηχανικής κατασκευής που καταπονείται μηχανικά, όπως είναι οι γέφυρες, οι κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα ή οι πρόβολοι ανυψωτικών μηχανημάτων (εξαιτίας της διάβρωσης με βελονισμού ή μηχανικές κακώσεις), μπορεί να οδηγήσει σε ψαθυρή θραύση ολόκληρου του τμήματος (ακόμα και στην περίπτωση όπου οι εφελκυστικές τάσεις είναι μικρότερες του 10% του φορτίου θραύσης του τμήματος αυτού).^[1]

δ) Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση : Το συγκεκριμένο είδος διάβρωσης χαρακτηρίζεται ως καθαρά μηχανικό και κατά τη διάρκειά του δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια και κρατήρες λόγω της τοπικής εξάχνωσης υλικού (εξαιτίας της εμφάνισης υποπίεσης). Οι συνθήκες για την ανάπτυξη σπηλαιώδους μηχανική διάβρωσης, εμφανίζονται σε περιπτώσεις περιστρεφόμενων πτερυγίων αντλιών, ελίκων πλοίων και αεροπλάνων, ενώ το συγκεκριμένο είδος διάβρωσης εμφανίζεται και κατά τη ροή των ρευστών σε σωλήνες.^[1]

ii. Είδη διάβρωσης με κριτήριο το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης, ενώ η διάκριση των ειδών διάβρωσης με κριτήριο το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος στο οποίο αναπτύσσονται, δεν οδηγεί σε κάποια ουσιαστική διαφοροποίηση στο επίπεδο του ορισμού της διάβρωσης, εντούτοις, υπάρχουν οι σχετικές διαφοροποιήσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το εκάστοτε διαβρωτικό περιβάλλον επηρεάζει τη μορφή και τα αποτελέσματα της διάβρωσης και επιφέρει μια ποσοτική διαφορά (από την άποψη της ταχύτητας της διάβρωσης. Τα είδη της διάβρωσης είναι :

- α) Διάβρωση στον αέρα (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο)
- β) Διάβρωση πάνω ή μέσα στο έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο)
- γ) Διάβρωση σε γλυκό νερό (μέσα, πάνω ή στο κοντινό χώρο, καθαρό ή ρυπασμένο)
- δ) Διάβρωση σε θαλασσινό νερό (μέσα, πάνω ή στο κοντινό χώρο, καθαρό ή ρυπασμένο)
- ε) Διάβρωση με καυσαέρια ή θερμά αέρια (ξηρά ή με υγρασία)
- στ) Χημική διάβρωση, με χημικά μέσα (Χαρακτηριστικό αποτέλεσμα της οποίας είναι συνήθως η ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου)
- ζ) Πυρηνική διάβρωση (σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον)^[1]

Καταρχάς, όπως προαναφέρθηκε, ο διαχωρισμός με βάση το περιβάλλον διάβρωσης δεν είναι απόλυτος. Φυσικό επόμενο είναι ο σχηματισμός του ίδιου προϊόντος κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Όμως, ο παράγοντας που επιφέρει μεγάλες διαφορές, όσων αφορά την ταχύτητα της διάβρωσης, είναι η ύπαρξη ή μη υγρασίας ή νερού. Συγκεκριμένα, η παρουσία υγρασίας φανερώνει προδιάθεση για ανάπτυξη διάβρωσης με βελονισμούς (ταχύτερη μορφή διάβρωσης), ενώ η απουσία της υγρασίας συνήθως συνοδεύεται από ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση.^[1]

Επιπλέον, ένας πρόσθετος τύπος διάβρωσης, η βιολογική διάβρωση συνοδεύει και εντείνει τους τύπους διάβρωσης β, γ και δ (συγκεκριμένα, η διάβρωση εντείνεται από τις όξινες εκκρίσεις των ρυπαινόντων οργανισμών. Τέλος, η διάβρωση εντείνεται στους τύπους γ και δ , εξαιτίας της προσκόλλησης και ανάπτυξης μικροοργανισμών (φυτικής και ζωικής προέλευσης) και ζώων.^[1]

iii. Είδη διάβρωσης με κριτήριο τη μετανάστευση ιόντων

Αυτή η κατηγοριοποίηση προτάθηκε από τον L. Robbiola ως βασική αρχή για την ανάλυση της διάβρωσης των μπρούτζινων αντικειμένων. Τα είδη διάβρωσης είναι :

- α) Διάβρωση ελεγχόμενη από κατιόντα
- β) Διάβρωση ελεγχόμενη από ανιόντα

Στην πρώτη κατηγορία, τα κατιόντα (όπως τα ιόντα του χαλκού ή του κασσιτέρου) διαχέονται στην επιφάνεια του μετάλλου, ελέγχοντας έτσι τον ρυθμό των αντιδράσεων διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα. Συνήθως, πρόκειται για μια αργή διεργασία διάχυσης που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πάτινας, ιδιαίτερα από στρώματα κυπρίτη τα οποία διατηρούν το σχήμα και τις λεπτομέρειες^[2]

Στη δεύτερη κατηγορία, η διάβρωση συνοδεύεται από έντονη αλλαγή του όγκου της διεπιφάνειας της διάβρωσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία παχύτερων και λιγότερο συναφή (ως προς την επιφάνεια), προϊόντων διάβρωσης. Επιπλέον, ευκίνητα ιόντα, όπως τα χλωρίδια, εντείνουν το συγκεκριμένο είδος διάβρωσης. Η μετανάστευση, ως ανιόντα, από το περιβάλλον στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, επιταχύνει το ρυθμό της διάβρωσης και παράγει στρώματα διάβρωσης. Είναι φανερή η σημασία της συγκεκριμένης κατηγοριοποίησης, αφού μπορεί γίνει δυνατή η πρόβλεψη των προϊόντων διάβρωσης και έτσι το διαβρωτικό περιβάλλον έρχεται σε δεύτερη μοίρα. ^[2]

Σε αυτό το σημείο, έχει μια ειδική σημασία, να αναφερθούν συνοπτικά κάποια στοιχεία όσων φορά τον ίδιο το μετασχηματισμό του αρχικό μέταλλο ή κράματος στα προϊόντα διάβρωσης. Η ειδική σημασία αυτού του στοιχείου βρίσκεται στην πιθανή διατήρηση του αρχικού σχήματος του αντικειμένου. ^[2] Ο μετασχηματισμός, καθώς και η περαιτέρω ανάπτυξη των στρωμάτων διάβρωσης, κατηγοριοποιούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- α) Επιταξία
- β) Τοποταξία
- γ) Ανάπλαση - Αναδόμηση

Η πρώτη κατηγορία, η επιταξία είναι το φαινόμενο κατά το οποίο τα προϊόντα διάβρωσης διατηρούν την ίδια δομή με το μέταλλο που αντικαθιστούν, δηλαδή διατηρούν τον ίδιο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό με τους κρυστάλλους του αρχικού μετάλλου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διατήρηση της ψευδόμορφης δένδριτικής δομής του κράματος του χαλκού από τον κυπρίτη, καθώς η διάβρωση διεισδύει στο κράμα.

Η δεύτερη κατηγορία, η τοποταξία αφορά την πιθανή αλλαγή του κρυσταλλικού πλέγματος του αρχικού μετάλλου εξαιτίας του μετασχηματισμού ενός προϊόντος διάβρωσης προς ένα άλλο, στη στερεή φάση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η δομή του νέου προϊόντος διάβρωσης να μην διατηρεί καμία ομοιότητα σε σχέση με το αρχικό κράμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μετασχηματισμός του κυπρίτη σε τενορίτη, καθώς και ο μετασχηματισμός του θειούχου χαλκού σε θειικό χαλκό.

Τέλος, η τρίτη κατηγορία, η ανάπλαση – αναδόμηση, αφορά τη διάλυση ή τη χημική μετατροπή των αρχικών προϊόντων διάβρωσης σε νέα εντελώς διαφορετικά προϊόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάλυση του κυπρίτη που επιφέρει την εναπόθεση του μεταλλικού χαλκού στη θέση του κυπρίτη. Αυτή η διεργασία γίνεται σε χημικό διάλυμα που χαρακτηρίζεται από χαμηλή τιμή pH και χαμηλή σχετική πίεση οξυγόνου. ^[2]

3.3 Πάτινα

Σύμφωνα με έναν από τους επικρατέστερους ορισμούς, η πάτινα αποτελεί ένα λείο και συνεχές στρώμα, το οποίο διατηρεί το σχήμα και τις λεπτομέρειες τις αρχικής επιφάνειας (βλ. 3.1 εισαγωγή). Μέσα από αυτό τον σύντομο ορισμό, γίνεται εύκολα αντιληπτός ο σημαντικός ρόλος που κατέχει η πάτινα. Συγκεκριμένα, ως προς την ανάλυση των διαβρωμένων μπρούτζινων αντικειμένων, η ανάλυση της πάτινας είναι αρκετά σημαντική και μπορεί να δώσει απαντήσεις όσων αφορά τη φύση των αλλαγών που γίνονται στην επιφάνεια του αντικειμένου με το πέρασμα του χρόνου καθώς και τη σύνδεση της εκάστοτε αλλαγής με μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Επίσης, η ανάλυση της πάτινας δίνει πολλές φορές πληροφορίες για την αρχική εμφάνιση του μετάλλου ή του κράματος.^[2]

Η πιο συνηθισμένη κατηγοριοποίηση της πάτινας δημιουργείται με κριτήριο τον τρόπο δημιουργίας της και οδηγεί στο διαχωρισμό της πάτινας σε φυσική και τεχνητή. Η φυσική πάτινα δημιουργείται από τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου και περιγράφει το λείο και ελκυστικό στρώμα που καλύπτει την επιφάνεια με το πέρασμα του χρόνου. Η τεχνητή πάτινα αφορά την επεξεργασία της επιφάνειας του αντικειμένου ώστε να δημιουργηθεί ένα χρωματιστό στρώμα, μια ένωση χαλκού ή ένα επιθυμητό προϊόν διάβρωσης. Μάλιστα, η τεχνητή πάτινα χρησιμοποιείται συχνά από καλλιτέχνες ώστε να προσδώσουν έναν ιδιαίτερο τύπο διακόσμησης.^{[2],[14]} Ένας ακόμη τρόπος διαχωρισμού της πάτινας οδηγεί στην κατηγοριοποίηση σε ευγενή πάτινα (λείο και ενιαίο επιφανειακό στρώμα) και τεχνητή (ουσιαστικά χαρακτηρίζεται από ένα γυαλιστερό και λείο φινίρισμα).^[11]

Όσων αφορά την πάτινα στους μπρούτζους, η χημική φύση και η δομή της πάτινας επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η σύσταση και η μικροδομής του κράματος και το διαβρωτικό περιβάλλον. Φυσικό επακόλουθο αυτού είναι η ενδεχόμενη δημιουργία σύνθετων και ετερογενών στρωμάτων διάβρωσης στους μπρούτζους. Όμως, ανεξάρτητα από την σύσταση του εκάστοτε κράματος, οι διάφορες μορφές πάτινας στους μπρούτζους παρουσιάζουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά ως προς τη μορφολογία, όπως είναι τα στρώματα διάβρωσης με έντονη παρουσία του κασσιτέρου. Πάντως, έχει επιβεβαιωθεί, ότι η δημιουργία της πάτινας στους μπρούτζους σε φυσικό περιβάλλον σχετίζεται κυρίως με το φαινόμενο της αποχαλκοποίησης (decuprification), δηλαδή της επιλεκτικής διάλυσης του χαλκού που συνδέεται με την εσωτερική οξείδωση του κράματος.^[14]

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διατήρηση της πάτινας δεν είναι πάντα θεμιτή. Σίγουρα η πάτινα είναι χρήσιμη από την πλευρά της αισθητικής και κυρίως από την πλευρά της προστασίας του αντικειμένου (συχνά οι επιστήμονες οδηγούνται στη διαδικασία του εκ νέου πατιναρίσματος για την προστασία ενός κραμάτων χαλκού στο εξωτερικό περιβάλλον). Όμως, πολλές φορές οδηγεί σε καταστροφικά φαινόμενα για το μπρούτζο, για την επιφάνεια του ή το εσωτερικό τμήμα του (χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η λεγόμενη ασθένεια του χαλκού, η οποία θα αναλυθεί σε επόμενα κεφάλαια).^{[15],[2]}

Μορφολογία της φυσικής πάτινας στο μπρούτζο

Η μελέτη της μορφολογίας της φυσικής πάτινας στο μπρούτζο είναι πολύ σημαντική, αφού δίνει πληροφορίες όχι μόνο για τα προϊόντα διάβρωσης, αλλά και για τον έλεγχο και τον περιορισμό αυτού του ίδιου του φαινομένου. Για αυτό, η μελέτη και η ανάλυση μετάλλων ή κραμάτων που έχουν εκτεθεί για ένα μεγάλο

χρονικό διάστημα σε φυσικά περιβάλλοντα διάβρωσης είναι απαραίτητη. Στα πλαίσια, λοιπόν, της μελέτης της πάτινας που δημιουργείται στους μπρούτζους ο L.Robbiola και η ομάδα του, ομαδοποίησαν τα διάφορα φαινόμενα διάβρωσης που απαντώνται στους μπρούτζους με βάση το φαινόμενο της αποχαλκοποίησης (decurfification), και με κύριες παραμέτρους τις ιδιότητες και τη σύσταση του κράματος, καθώς και τις επιπτώσεις του περιβάλλοντος διάβρωσης. Μέσα, λοιπόν, από την ανάλυση της διατομής διαφόρων κραμάτων, δημιουργήθηκαν οι δύο κατηγορίες επιφάνειας. Μάλιστα το λεξιλόγιο που χρησιμοποιεί ο L. Robbiola είναι το αποτέλεσμα της κατάταξης των επιμέρους επιφανειών στις δύο κατηγορίες με κριτήριο τη διατήρηση ή μη του ορίου της αρχικής επιφάνειας, και παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί.^{[11],[17]}

Είδος επιφάνειας	Ομαλές Επιφάνειες	Βελονισμοί (pits), ρωγματώσεις (crevices)	Τραχιές επιφάνειες			
			Πλακοειδής (lamellar plates)	ρωγμές	Πεταλίδες (limpets), εξογκώματα (buboes)	Κρούστες (παχιές ή λεπτές)
Χρώμα	Μπλε, Πράσινο, Γκρι ανοιχτό έως σκούρο	Πράσινο	Πράσινο	-	Πράσινο και Κόκκινο	Κόκκινο, Πράσινο ή Καφέ
Εμφάνιση	Λεία και Γυαλιστερή	Ανώμαλη, τραχιά	Ανώμαλη, τραχιά	-	Ανώμαλη, τραχιά	Ανώμαλη, τραχιά
Σκληρότητα και πόσο συμπαγές είναι	Πολύ σκληρή, πυκνή-συμπαγής	Από εύθραυστη έως και σκληρή, με υφή πούδρας	Από σχεδόν σκληρή έως σκληρή	-	Από σχεδόν σκληρή έως σκληρή	Από εύθραυστη έως και σκληρή, με υφή πούδρας
Όριο αρχικής επιφάνειας	Ανέπαφη σε μικροσκοπική κλίμακα	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο ή παραμορφωμένο	Παραμορφωμένο (ανέπαφο έως και κατεστραμμένο)
Είδος διάβρωσης	Ομοιόμορφη (γενική)	Ελάχιστη έως έντονη, τοπική	Ελάχιστα τοπική	Τοπική	Έντονη, Τοπική	Από γενική ανομοιόμορφη έως τοπική

Πίνακας 3-1 Κατηγοριοποίηση επιφανειών- Σχετικό Λεξιλόγιο ^[17]

Η ορθότητα των συμπερασμάτων βασίστηκε στην ακρίβεια της μεθόδου που ακολουθήθηκε. Τα αντικείμενα που αναλύθηκαν προήλθαν από την ίδια ανασκαφή, που έγινε σε μία περιοχή χωρίς ανθρώπινες επεμβάσεις. Στη συνέχεια, αφού τα κράματα χαρακτηρίστηκαν από πλευράς δομής και σύστασης, και με δεδομένη την επιρροή του διαβρωτικού περιβάλλοντος, έγινε η μελέτη της φυσικής πάτινας των

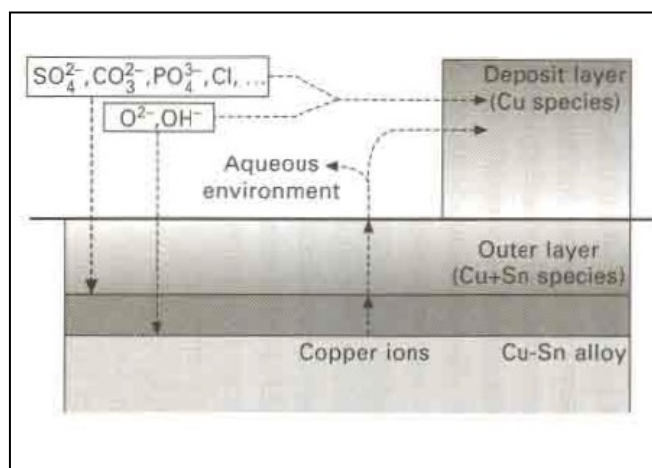
αντικειμένων. Με αυτό τον τρόπο κατηγοριοποιήθηκαν οι σχηματισμοί προϊόντων διάβρωσης και ερευνήθηκαν οι μηχανισμοί σχηματισμού του. ^{[11],[17]} Ακολουθεί η συνοπτική παρουσίαση των δύο ευρύτερων τύπων επιφανειών.

Τύπος I – Ομαλές επιφάνειες

Ο πρώτος τύπος (Τύπος I, ομαλή επιφάνεια) ορίζεται ως ένα διπλό στρώμα παθητικής εναπόθεσης λόγω των ταυτόχρονων διεργασιών, της οξείδωσης του κασσιτέρου με την επιλεκτική διάλυση του χαλκού, στο εσωτερικό στρώμα. ^[18] Αποτελεί τον τύπο τη ευγενούς πάτινας και χαρακτηρίζεται από προστατευτικά επιφανειακά στρώματα διαφόρων χρωματισμών (μπλε, πράσινο έως και σκούρο πράσινο, σκούρο ή μεταλλικό γκρι), λεία και γυαλιστερά. ^{[17],[18]}

Ο Τύπος I καθορίζεται από τα φαινόμενα εσωτερικής οξείδωσης και χαρακτηρίζεται από μια διπλοστοιβάδα, από τη μη αλλαγή του όγκου του μετάλλου και από αξιόλογη αντίσταση στη διάβρωση. Η διπλοστοιβάδα αποτελείται από :

- Ένα εξωτερικό στρώμα με διάφορους χρωματισμούς και πάχος από 5 έως 50 μm , που χαρακτηρίζεται από χαμηλό ποσοστό χαλκού, υψηλό ποσοστό κασσιτέρου και από την παρουσία συστατικών του περιβάλλοντος.
- Ένα εσωτερικό στρώμα, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κράμα, δεν έχει ομοιόμορφο σχήμα και χαρακτηρίζεται από την παρουσία χαμηλού ποσοστού του χαλκού, καθώς και από την παρουσία του οξυγόνου, ως το μόνο στοιχείο που έχει καταφέρει να διεισδύσει από το εξωτερικό περιβάλλον



Εικόνα 3-2 Επιφάνεια Τύπος I ^[18]

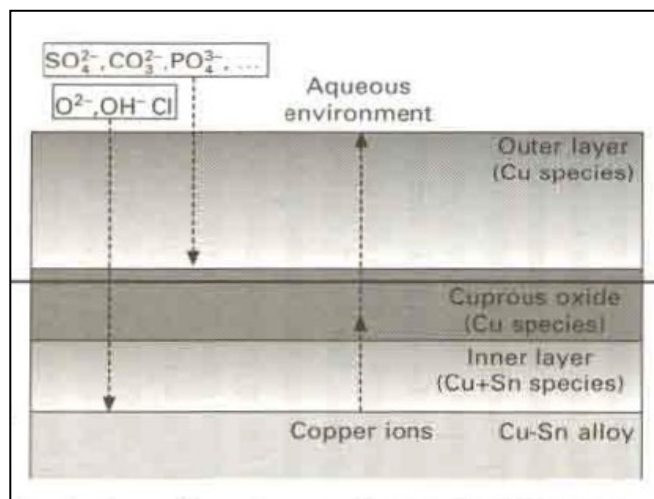
Τύπος II – Τραχιές επιφάνειες

Ο δεύτερος τύπος (Τύπος II, τραχιά επιφάνεια) χαρακτηρίζεται από μεγάλο ρυθμό διάβρωσης και χαρακτηρίζεται από την έντονη παρουσία των χλωριόντων και την επιλεκτική διάλυση του χαλκού στη διεπιφάνεια στρώματος-κράματος . Μάλιστα θεωρείται ως ο χαρακτηριστικός τύπος των επιφανειών των αρχαίων μπρούτζινων αντικειμένων. ^{[18],[19]} Σε αντίθεση με τον τύπο I, στον τύπο II, τα όρια της αρχικής

επιφάνειας δε διατηρούνται, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται είτε περιοχές στις οποίες τα όρια καλύπτονται από διάφορου είδους εξογκώματα ή κρούστες, είτε ζώνες στις οποίες τα όρια της αρχικής επιφάνειας είναι κατεστραμμένα και συνοδεύεται από απώλεια υλικού (π.χ. βελονισμοί, ρωγματώσεις, πλακοειδής σχηματισμοί).^{[17],[18]}

Ο δεύτερος τύπος (Τύπος II, τραχεία επιφάνεια) αφορά επιφάνειες ανομοιογενείς που παρουσιάζουν κρούστες (crusts), βελονισμούς(pitting), “πεταλίδες”(limpets) και γενικά εξογκώματα. Χαρακτηρίζεται από μια δομή τριών στρωμάτων:

- το εξωτερικό στρώμα με σύνθετες ενώσεις χαλκού (II), με χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα,
- το μεσαίο ως στρώμα του Cu_2O , με χαρακτηριστικά στοιχείο το κόκκινο χρώμα και την ασυνεγή και κατακερματισμένη δομή του.
- Το εσωτερικό στρώμα, που χαρακτηρίζεται μεγαλύτερο ποσοστό κασσιτέρου και μικρότερο ποσοστό χαλκού σε σχέση με τη σύσταση του κράματος. Η σύσταση του εσωτερικού στρώματος οφείλεται στη δράση στοιχείων του χώματος (κυρίως του O και των χλωριόντων Cl). Οι χρωματισμοί του εσωτερικού στρώματος είναι συνήθως το κίτρινο, το καφέ και το πορτοκαλί.^[17]



Εικόνα 3-3 Επιφάνεια Τύπος II^[18]

Κεφάλαιο 4

Διάβρωση και Περιβάλλον



Εικόνα 4 Ο ηγίοχος των Δελφών

4.1 Εισαγωγή

Η επίδραση του περιβάλλοντος έχει καθοριστικό ρόλο στη διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του. Όπως προαναφέρθηκε, είναι αρκετό σημαντικό για την ανάλυση του φαινομένου της διάβρωσης, ο ερευνητής να θεωρεί ως ενιαίο στο σύστημα κράματος-πάτινας-περιβάλλοντος. Μάλιστα, συχνά η πάτινα θεωρείται ως το αποτέλεσμα των φυσικών και χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του κράματος και του περιβάλλοντος. Αυτό οφείλεται στο ότι το περιβάλλον επηρεάζει τον σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης, τη μορφολογία της πάτινας του κράματος και την περαιτέρω διάβρωση του κράματος.^{[11],[15]}

Καταρχάς, σημαντικό στοιχείο αποτελεί το γεγονός ότι συχνά τα διαβρωμένα κράματα αποκτούν μια σταθερή κατάσταση στο περιβάλλον στο οποίο διαβρώνονται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα είτε την επιβράδυνση, είτε το σταμάτημα του φαινομένου της διάβρωσης και συγκεκριμένα : της διάλυσης των ιόντων του χαλκού από το κράμα προς τα στρώματα διάβρωσης, ή της μετανάστευσης των ενώσεων του χρώματος στα στρώματα διάβρωσης και της κατακρήμνισης του διαλυμένου χαλκού, σχηματίζοντας άλατα που περιέχουν χαλκό.^[15]

Συνεπώς, μελετώντας της σχέση διάβρωσης και περιβάλλοντος, είναι καλό να ληφθούν υπόψη :

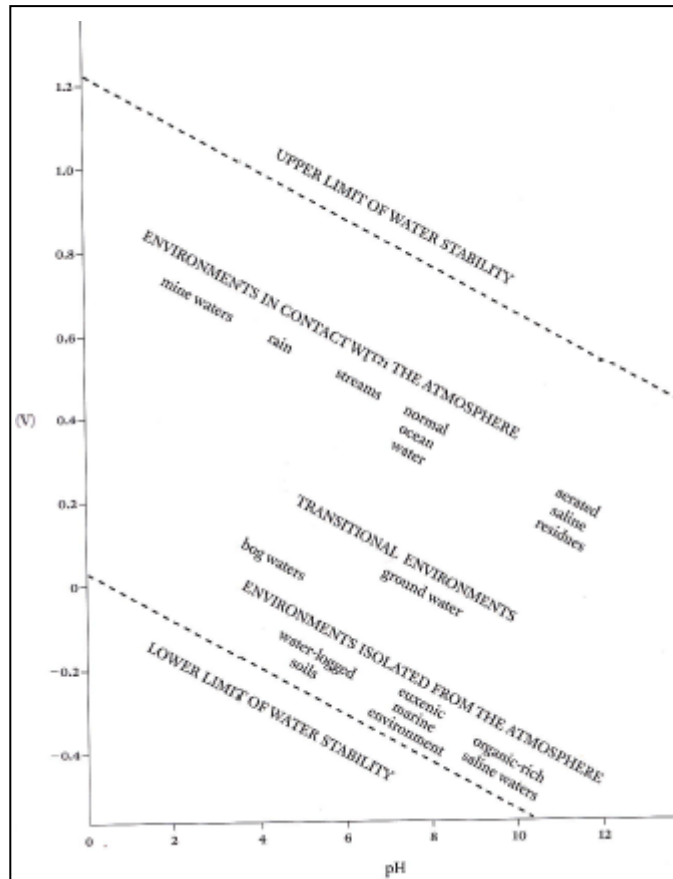
- α) Ο χρόνος διάβρωσης και το πάχος της πάτινας
- β) Η σύσταση και το χρώμα της πάτινας:
- γ) Ο σχηματισμός των αλάτων εξαιτίας της διάβρωσης

Για την ευκολότερη κατανόηση της σχέσης διάβρωσης – περιβάλλοντος, χρησιμοποιείται η προσέγγιση από κινητικής και θερμοδυναμικής πλευράς.

Κινητική: Η διάβρωση, ως ηλεκτροχημικό φαινόμενο, πραγματοποιείται με τη δημιουργία ενός κελιού διάβρωσης. Το κελί διάβρωσης απαρτίζεται από την άνοδο (στην οποία το μέταλλο οξειδώνεται), και την κάθοδο (στην οποία ανάγεται οξειδωτικός παράγοντας). Τέλος, το ρεύμα διάβρωσης είναι το ρεύμα που άγεται στο κελί μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Για να ενεργοποιηθεί ένα κελί διάβρωσης απαιτείται:

- Η παρουσία ενός οξειδωτικού παράγοντα (συνήθως οξυγόνο)
- Η παρουσία νερού ως ηλεκτρολύτη που άγει το ρεύμα διάβρωσης μέσω των διαλυμένων ιόντων όπως τα Cl^- .^[11]

Θερμοδυναμική : Παράγοντες όπως η τιμή του pH ή η οξειδωτική δύναμη (το δυναμικό οξειδοαναγωγής) καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το αν θα διεξαχθεί το φαινόμενο της διάβρωσης. Σε αυτό το ερώτημα, δίνουν απάντηση τα διαγράμματα Pourbaix, τα οποία αποτελούν στην ουσία ένα χάρτη του ηλεκτροδιακού δυναμικού του υπό εξέταση συστήματος ως προς την οξύτητα-αλκαλικότητά του. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα Pourbaix.^{[2],[11]}



Διάγραμμα 4-1 διάγραμμα Pourbaix [2]

Στην παρούσα εργασία θα αναλυθούν δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα το χώμα (soil environment) και η διάβρωση παρουσία χλωριόντων (marine environment).

4.2 Διάβρωση στο χώμα (soil environment)

Το χώμα αποτελεί ένα από τα πλέον κοινά περιβάλλοντα διάβρωσης, παρόλη την καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά που παρουσιάζει ο χαλκός σε σχέση με άλλα μέταλλα. Οι κύριες συνθήκες που οδηγούν στη διάβρωση των μπρούτζων κατά την ταφή τους είναι :

- Έντονα «επιθετικά» χώματα
- Τοπικά κελιά διάβρωσης που δημιουργούνται λόγω διαφορών στη σύσταση του εδάφους
- Δράση υπόγειων ρευμάτων
- Επιδράσεις της βιομηχανίας και ανθρώπινες επεμβάσεις
- Θερμογαλβανικά φαινόμενα
- Γαλβανική δράση ανάμεσα σε ανόμοια υλικά [20]

Είναι προφανές λοιπόν, πως υπάρχουν πολυάριθμοι παράγοντες που παίζουν ρόλο διάβρωση σε περιβάλλον χώματος. Στην παρούσα εργασία θα ερευνηθεί η επιρροή διαφόρων συνθηκών ενταφιασμού, καθώς και η κατηγοριοποίηση των διάφορων τύπων εδαφών.

4.2.1 Συνθήκες ενταφιασμού

Στην πράξη, όλα τα μπρούτζινα αντικείμενα διαμορφώνουν μια κρούστα από κυπρίτη, αφού ενταφιαστούν. Όμως, οι ιδιότητες του εδάφους οδηγούν σε σχηματισμό πολλών και πιο σύνθετων προϊόντων διάβρωσης και για αυτό ο άμεσος συσχετισμός μεταξύ παράγοντα διάβρωσης και προϊόντος διάβρωσης είναι αδύνατος.

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση των χάλκινων κραμάτων είναι:

- *Η παρουσία ιόντων χλωρίου*
- *Η υγρασία του εδάφους*
- *Τα φωσφορικά άλατα*
- *Η ύπαρξη καμένων υλών (στάχτη) στο περιβάλλον διάβρωσης* ^{[2],[11],[20]}

Πέρα όμως από τους κύριους παράγοντες, οι παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται κατά την εκταφή ενός αντικειμένου είναι :

✓ *Επίδραση από επαφή με άλλα υλικά* : Η άμεση επαφή του θαμμένου μετάλλου με άλλο υλικό επιφέρει αλλαγή του ρυθμού διάβρωσης, και συγκεκριμένα η επαφή με ένα πιο ευγενές μέταλλο επιφέρει αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. ^[11]

✓ *Επίδραση χλωριόντων*: Τα χλωριόντα είναι υπεύθυνα για την καταστροφή των προστατευτικών στρωμάτων της επιφάνειας των κραμάτων, όπως και για την αύξηση της αγωγιμότητας του εδάφους. Δρουν έντονα σε εδάφη με pH γύρω στο 8. Επιπλέον, το ποσοστό των χλωριόντων εξαρτάται από την απόσταση του εδάφους από τη θάλασσα, από την βροχόπτωση, από την εξάτμιση του νερού, από την περιεκτικότητα των λιπασμάτων και από την ρήξη άλατος (σε περιπτώσεις χιονόπτωσης). ^{[2],[11],[20]} Ενδεικτικό στοιχείο αποτελεί η δημιουργία παρατακαμίτη σε εδάφη με χαρακτηριστικά την παρουσία χλωριόντων και μεγάλου ποσοστού αερισμού. ^[21]

✓ *Επίδραση της τιμής του pH του χώματος*: Το εύρος των τιμών του pH, μέσα στο οποίο το έδαφος δεν θεωρείται δραστικό είναι 4.0-8.5. Επιπροσθέτως, διάφοροι ρυθμιστικοί παράγοντες συντελούν στο να μην ενταθεί η οξύτητα του εδάφους. Από την άλλη μεριά, παράγοντες όπως η απόθεση ανθρωπογενών αέριων ρύπων, η όξινη βροχή, η ανάπτυξη των φυτών καθώς και η εμφάνιση οργανικών οξέων (από την αποσάθρωση των φυτικών υπολειμμάτων) οδηγούν στην αύξηση της οξύτητας του εδάφους. Εδώ πρέπει να σημειωθεί, ότι η επιρροή της τιμής του pH δεν είναι σταθερή, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4-1 που ακολουθεί. Παρατηρείται έντονη διάβρωση σε τιμή ελαφρώς διαφορετική από την ουδέτερη περιοχή. ^{[2],[11],[21]}

Parameter	Well-preserved metal	Badly corroded metal
pH	7-7.9 (Average 7.4)	6.2-7.8 (average 6.8)
Cl ppm	3.3-7.4 (average 4.9)	3.6-7.3 (average 5.2)
CO ₂ Conductivity (μmhos)	positive 26-75 (average 55.2)	positive 16-67 (average 36.4)

Πίνακας 4-1 Επίδραση pH στη διάβρωση ^[21]

✓ *Επίδραση της υγρασίας:* Αποτελεί έναν από τους κύριους παράγοντες διάβρωσης των χάλκινων και των μπρούτζινων αντικειμένων. Εντείνει το φαινόμενο της διάβρωσης σε περιπτώσεις βαθιάς ταφής, σε περιπτώσεις ταφής για μικρή απόσταση κάτω από το επίπεδο της θάλασσας, σε περιπτώσεις ταφής σε χώμα με μικρό πορώδες, καθώς και περιπτώσεις ταφής σε μορφές τύμβου. ^[2]

✓ *Επίδραση οργανικών χωμάτων ή χωμάτων με υψηλή συγκέντρωση ασβεστούχων ενώσεων:* Τα εδάφη αυτού του τύπου θεωρούνται ως ιδιαίτερα “επιθετικά”, αφού χαρακτηρίζονται από την έντονη παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, ο οποίος αντιδρά με το νερό και δημιουργεί ανθρακικό οξύ, μια ένωση που προσβάλλει άμεσα το μέταλλο ή το κράμα. ^[2]

✓ *Επίδραση των φωσφορικών αλάτων:* Αποτελούν ενδογενή συστατικά του εδάφους και ευθύνονται σε ένα μεγάλο μέρος για τη διάβρωση των κραμάτων χαλκού, παρόλο που συχνά η επίδρασή τους ελέγχεται από ποσοστό του αλουμίνιου στο έδαφος. ^{[2],[11]}

✓ *Επίδραση των υπογείων νερών (groundwater) :* Η διάβρωση επηρεάζεται έντονα από την κυκλοφορία του νερού, γιατί όπως αναφέρθηκε το νερό λειτουργεί σαν ηλεκτρολύτης στη διαμόρφωση του κελιού διάβρωσης. Επιπροσθέτως, το τρεχούμενο νερό αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης, αφού μεταφέρει οξυγόνο, χλωριόντα, φωσφορικά άλατα και γενικότερα ενώσεις του εδάφους, ενώ παράλληλα απομακρύνει προϊόντα διάβρωσης που λειτουργούν ως προστατευτικό στρώμα. ^{[2],[11]}

✓ *Επίδραση της αγωγιμότητας του εδάφους:* η αγωγιμότητα του εδάφους κατέχει σημαντικό ρόλο αφού επηρεάζει το ρεύμα που διέρχεται μέσα από το κελί της διάβρωσης (στην αντίστοιχη θεώρηση). Μάλιστα, πιο καθοριστικό ρόλο έχει σε περιπτώσεις μεγάλων αντικειμένων, δηλαδή σε περιπτώσεις όπου η απόσταση ανάμεσα στην άνοδο και στην κάθοδο είναι μεγάλη. ^[11]

✓ *Επίδραση του αερισμού του εδάφους:* Η παρουσία οξυγόνου είναι απαραίτητη για τη διεξαγωγή του φαινομένου της διάβρωσης. Συγκεκριμένα, το οξυγόνο είναι απαραίτητο ώστε να διεξαχθεί η καθοδική αντίδραση στο κελί διάβρωσης. ^{[2],[11]} Επιπλέον, οι διαφοροποιήσεις στην ποσότητα του οξυγόνου εντείνουν αρκετά το φαινόμενο της διάβρωσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η καταστροφή του προστατευτικού καλύμματος μπρούτζινων αντικειμένων (μετά από χρόνια έκθεση σε σταθερές συνθήκες διάβρωσης), ως άμεση συνέπεια της εκταφής του αντικειμένου από συνθήκες με μειωμένη ποσότητα οξυγόνου και της άμεσης έκθεσής του σε συνθήκες με αυξημένη ποσότητα οξυγόνου. ^[20] Τέλος, οι διαφορετική κοκκομετρία που μπορεί να παρουσιάσει ένας τύπος χώματος ευνοεί την πρόσβαση οξυγόνου σε διάφορα τμήματα του μετάλλου.

✓ *Επίδραση των αμμωνιακών συστατικών:* Οι ενώσεις της αμμωνίας είναι συχνά υπεύθυνες για τη διάβρωση των χάλκινων αντικειμένων, εξαιτίας του

σχηματισμού σύμπλοκων ενώσεων με το χαλκό σε μέσες ή υψηλές τιμές του pH. Οι ενώσεις της αμμωνίας υπεισέρχονται στο χώμα είτε λόγω των λιπασμάτων είτε λόγω της αποσύνθεσης των πρωτεϊνών (φαινόμενο που παρατηρείται σε οικιστικές περιοχές και σε τάφους).^{[11],[20]}

✓ *Επίδραση της μικροβιακής δραστηριότητας:* Η δράση των μικροοργανισμών εντείνει σε μεγάλο βαθμό την αποσάθρωση των μεταλλικών αντικειμένων. Τα βακτήρια αποικούν την επιφάνεια, σχηματίζοντας ένα βιοφιλμ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται τοπικά εντονότερες διαβρωτικές συνθήκες, σε σχέση με το εξωτερικό περιβάλλον.^[11] Επιπλέον, συχνά τα λεγόμενα οργανικά χώματα συντηρούν αναερόβια βακτήρια, τα οποία ευθύνονται για την προσβολή των χάλκινων αντικειμένων.^[20]

4.2.2 Κατηγοριοποίηση εδαφών

Οι ιδιότητες του διαβρωτικού περιβάλλοντος του χώματος είναι πολλές και δε χαρακτηρίζονται πάντα από την ίδια δράση. Είναι προφανές, λοιπόν, ότι είναι δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν με απόλυτο οι διάφοροι τύποι χώματος και να συσχετισθούν άμεσα με τους διάφορους τύπους διάβρωσης. Όμως, λόγω του πρωταγωνιστικού ρόλου που κατέχει το χώμα ως διαβρωτικού περιβάλλον, είναι απαραίτητη η κατηγοριοποίησή του. Σε μεγάλο βαθμό, οι ιδιότητες που προαναφέρθηκαν χρησιμοποιήθηκαν στην κατηγοριοποίηση των εδαφών.^[2]

Καταρχάς ένας ερευνητής, μπορεί να ξεχωρίσει ένα έντονα «επιθετικό» τύπο χώματος από τις παρακάτω ενδείξεις:

- Εδάφη με μεγάλα ποσοστά παρουσίας χλωριόντων ή θειικών αλάτων
- Εδάφη με χαρακτηριστική ποσότητα υγρασίας
- Εδάφη σε περιοχές με έντονη ετήσια βροχόπτωση και με ικανότητα κατακράτησης της υγρασίας.
- Εδάφη με μεγάλα ποσοστά οργανικών αλάτων και ανόργανων οξέων
- Εδάφη με χαλίκια, με πηλό, με άμμο, με κιμωλία και παρουσία στάχτης
- Εδάφη με μεγάλα ποσοστά ενώσεων της αμμωνίας
- Εδάφη στα οποία υπάρχει έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα (οδηγεί σε αλλοιώσεις).
- Οργανικά εδάφη, τα οποία μπορούν και συντηρούν αναερόβια βακτήρια^[20]

Πέρα από αυτή την εμπειρική κατανόηση, έχει γίνει μία προσπάθεια κατηγοριοποίησης των διάφορων τύπων εδαφών με βάση την αυξομείωση του ρυθμού διάβρωσης σε αντικείμενα καθαρού χαλκού λόγω της έκθεσης τους σε διάφορους τύπους εδαφών για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Οι πιο συνήθεις κατηγορίες εδαφών είναι αμμώδες (sandy loam), πυκνό αργυλώδες (dense clay), αργιλικό (slit), φυτικά εμπλουτισμένο πετρώδες (humus-rich stony soil) κ.τ.λ. Τέλος παρουσιάζεται ο πίνακας με τα αποτελέσματα των ερευνών των οργανισμών NBS (National Bureau of Standards, USA) και του BNFMR (British non-Ferrous Metals Research Association), οποίος δεν υπάρχει πια. Είναι φανερό πως ο μέσος ρυθμός για τους περισσότερους τύπους εδαφών ήταν 0.05-3.9 $\mu\text{m}/\text{year}$, ενώ τα πιο διαβρωτικά εδάφη κατέγραψαν ρυθμό διάβρωσης μέχρι και 35 $\mu\text{m}/\text{year}$

Πηγή	Τύπος χόματος	Έτη	Διάβρωση (μm/year)	Max Βελονισμοί (mm/year x10 ⁴)
BNFMRA	5 λιγότερο διαβρωτικό	10	0,5-2,5	Ομοιόμορφη διάβρωση, χωρίς βελονισμούς
BNFMRA	4 λιγότερο διαβρωτικό	5	5,0-25	0,04
NBS	9 λιγότερο διαβρωτικά	14	4,0-25	0,043
NBS	2 πιο διαβρωτικό	14	25-130	0,033
BNFMRA	όξινα αργιλώδη/όξινα τυρφώδη	10	53-66	0,046
BNFMRA	στάχτες (cinders)	5	66	0,032
NBS	3 περισσότερο διαβρωτικά: τυρφώδες, βαλτώδες	14	160-355	0,155

Πίνακας 4-2 Είδη χωμάτων^[2]

4.3 Διάβρωση παρουσία γλωριόντων (marine environment)

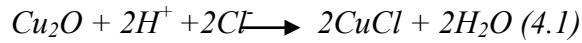
Με τον όρο marine environment, περιγράφονται ένα σύνολο από διαφορετικά περιβάλλοντα διάβρωσης, κοινό στοιχείο των οποίων είναι ο καθοριστικός ρόλος των γλωριόντων στο φαινόμενο της διάβρωσης. Έτσι, αυτό το περιβάλλον διάβρωσης μπορεί να αναφέρεται στο θαλασσίνο νερό, στις ακτές, σε ατμόσφαιρες με αυξημένα επίπεδα υγρασίας, σε σωλήνες νερού, σε εναλλάκτες θερμότητας κτλ, με κύριο αντιπρόσωπο αυτού του διαβρωτικού περιβάλλοντος το θαλασσίνο νερό.^[30]

Οι κύριοι παράγοντες που παίζουν ρόλο στη δράση αυτού του περιβάλλοντος είναι :

✓ *Επίδραση των βιολογικών παραγόντων:* Ειδικά σε περιπτώσεις βυθισμένων μπρούτζινων αντικειμένων, οι μικροοργανισμοί όπως η άλγη και τα κοράλλια αποκτούν μεγάλη επιρροή στο φαινόμενο της διάβρωσης. Μάλιστα, η διάβρωση που οφείλεται στους μικροοργανισμούς (MIC), κατέχει μια ξεχωριστή θέση στον κατάλογο των αιτιών του φαινομένου, με επίδραση τόσο σε θαλάσσιο όσο και σε χωμάτινο περιβάλλον διάβρωσης.^[2]

✓ *Επίδραση της παρουσίας οξυγόνου:* Το ποσοστό του οξυγόνου παραμένει ένας από τους κύριους παράγοντες αφού καθορίζει την εκπόλωση της καθόδου (στην ανάλυση του ηλεκτροχημικού κελιού διάβρωσης), την οξειδωση του μονοσθενή χαλκού σε δισθενή χαλκό, καθώς και την ικανότητα του χαλκού να δημιουργεί φιλμ. Ενδεικτική είναι η έντονη δράση των βακτηρίων σε συνθήκες ανεπάρκειας οξυγόνου. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι οι μεγαλύτεροι ρυθμοί διάβρωσης συνδέονται με μεγάλες ποσότητες διαλυμένου οξυγόνου.^[30]

✓ *Επίδραση της τιμής του pH:* Η τιμή του pH παίζει καθοριστικό ρόλο στη διάβρωση και συγκεκριμένα στη διαμόρφωση το γλωριούχου χαλκού, κύριο υπεύθυνο γιατί λεγόμενη ασθένεια των χαλκών. Μελετώντας την αντίδραση του σχηματισμού του γλωριούχου χαλκού είναι εμφανές ότι δεν ευνοείται σε τιμές pH γύρω στο 8 (θαλάσσιο νερό), μια αντίδραση που ευνοείται σε τιμή pH γύρω στο 5.3.^[2]



✓ *Επίδραση των στοιχείων του περιβάλλοντος* : Πολλές φορές ο έντονος αέρας, τα κύματα και τα ρεύματα του νερού «διώχνουν» το λεγόμενο προστατευτικό στρώμα πάτινας των μπρούτζων, αφήνοντας την επιφάνεια του κράματος χωρίς προστατευτικό στρώμα, κάτω από ένα έντονα διαβρωτικό περιβάλλον. ^[31]

✓ *Επίδραση των συστατικών των διάφορων τύπων θαλασσινών νερών*: Πέρα από την ποσότητα των χλωριόντων, σημαντικό ρόλο παίζει και η ποσότητα των υπόλοιπων συστατικών όπως είναι οι ενώσεις του νατρίου, του θείου, του μαγνησίου, του ασβεστίου, του σιδήρου, του πυριτίου και του καλίου. ^[2] Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει το επίπεδο μόλυνσης τόσο του νερού, όσο και του αέρα και των αντίστοιχων αερολυμάτων (σε SO₂ και CO₂) των ακτών. ^[30]

✓ *Επίδραση της υγρασίας και της θερμοκρασίας*: Η υγρασία και η θερμοκρασία αποτελούν σημαντικούς παράγοντες, καθώς εντείνουν σε μεγάλο βαθμό το φαινόμενο της διάβρωσης. ^[30]

4.3.1 Κατηγοριοποίηση θαλάσσιου περιβάλλοντος

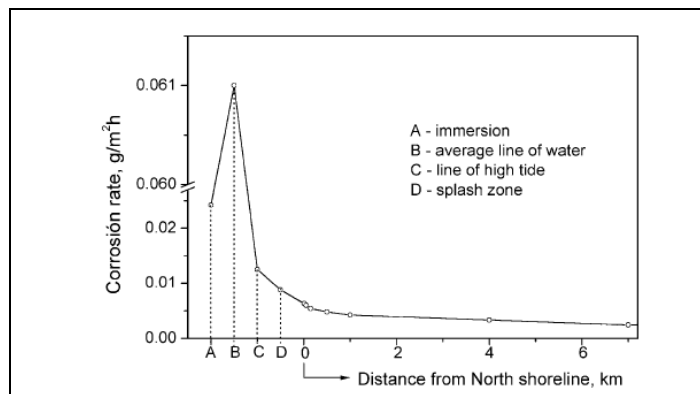
Στη μελέτη του συγκεκριμένου τύπου περιβάλλοντος, έχει μια ιδιαίτερη σημασία η συσχέτιση των χαρακτηριστικών των διάφορων τύπου θαλάσσιου περιβάλλοντος με τους ρυθμούς διάβρωσης των μπρούτζων. Ακολουθεί ο Πίνακας 4-3, στον οποίο παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Θαλάσσια ζώνη	Περιβάλλον	Χαρακτηριστικές συμπεριφορές χαλκού
Ατμοσφαιρική	Μικρά κομμάτια αλατιού μεταφέρονται με τον άνεμο. Η διάβρωση εξαρτάται από το ύψος, τον κύκλο του νερού, τα απορρίμματα από τα πουλιά, τον άνεμο.	Η σχετικά καλυμμένες επιφάνειες ενδεχομένως διαβρώνονται πιο γρήγορα. Επίσης το αλάτι φεύγει από την βροχή στην επιφάνεια.
Παφλασμού (splash)	Επιφάνειες βρεγμένες με καλή αερίωση.	Έντονα διαβρωτική ζώνη για τα περισσότερα μέταλλα και προστατευτικά καλύμματα.
παλίρροιας (tidal)	Επίδραση του ύψους των νερών.	Ενδεχόμενη καθοδική δράση του χαλκού.
Υφαλοκρηπίδας (continental shelf)	Μείωση ποσοστού οξυγόνου.	Τα κράματα του χαλκού μπορούν να διατηρηθούν.
Ρηχού νερού	Επίδραση ποσοστού οξυγόνου στο νερό, της μόλυνσης και των ενδεχόμενων ιζημάτων	Ενδεχόμενη ένταση της διάβρωσης. Όμως ένα στρώμα σκληρού καλύμματος μπορεί να περιορίσει τη διάβρωση
Ωκεανού (σε μεγάλο βάθος)	Μειωμένη ποσότητα οξυγόνου, θερμοκρασίας, τιμής pH και ταχύτητας διάβρωσης σε σχέση με την επιφάνεια	Έλλειψη στοιχείων, όμως αποδεδειγμένα ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται
Λάσπη	Έντονη δράση βακτηρίων καθώς και	Τα κράματα του χαλκού που

	επίδραση των διαφόρων ιζημάτων	είναι μισο-θαμμένη διαβρώνονται περισσότερο
--	--------------------------------	--

Πίνακας 4-3 Κατηγορίες θαλάσσιων ζωνών ^[2]

Η κατηγοριοποίηση έγινε με βάση την απώλεια βάρους των διαβρωμένων μπρούτζινων αντικειμένων, στα πλαίσια ενός μακροχρόνιου πειράματος. Ως γενικό συμπέρασμα, μπορεί να ειπωθεί ότι οι ρυθμοί διάβρωσης μεταλλικών αντικειμένων τα οποία είναι ολικώς ή μερικώς εμβαπτισμένα, είναι μεγαλύτεροι. Επιπλέον, άλλο ένα σημαντικό στοιχείο είναι ότι η ύπαρξη ενός προστατευτικού στρώματος κυπρίτη, μειώνει σχετικά το φαινόμενο της διάβρωσης. ^[2] Ακολουθεί η Εικόνα 4-1 με το σχετικό διάγραμμα, που αποδεικνύει ακριβώς την συσχέτιση των ρυθμών διάβρωσης με τις ζώνες του θαλάσσιου περιβάλλοντος. ^[30]



Εικόνα 4-1 Διάγραμμα συσχέτισης ρυθμού διάβρωσης και θαλάσσιων ζωνών ^[30]

Κεφάλαιο 5

Προϊόντα διάβρωσης



Εικόνα 5 Μπρούτζινο άγαλμα από την αρχαία Αίγυπτο

5.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζονται οι δύο κυριότερες (με βάση τα διαβρωτικά περιβάλλοντα που εξετάστηκαν) κατηγορίες (οξειδία/υδροξείδια του χαλκού και χλωριούχες και αλκαλικές χλωριούχες ενώσεις του χαλκού) προϊόντων διάβρωσης του μπρούτζου, καθώς και η περιγραφή της λεγόμενης «ασθένειας του χαλκού» (bronze disease). Πέρα από τα ασυνήθιστα προϊόντα διάβρωσης που μπορούν να παρουσιαστούν ανά περίπτωση, υπάρχουν συγκεκριμένα προϊόντα διάβρωσης που δημιουργούνται κάθε φορά στην επιφάνεια του διαβρωμένου κράματος, ως συνέπεια του φαινομένου της διάβρωσης και των δράσεων που αυτό προκαλεί.

5.2 Οξειδία και Υδροξείδια

Με βάση τις αναλύσεις που έχουν γίνει σε πολλά διαβρωμένα αντικείμενα (με διαφορετική σύσταση και με έκθεση σε διαφορετικά περιβάλλοντα διάβρωσης), το κυριότερο οξείδιο του χαλκού, είναι ο κυπρίτης (Cu_2O) το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού. Ακολουθεί ο τενορίτης (CuO), το οξείδιο του δισθενούς χαλκού, ενώ πιο σπάνιο είναι ο σπερτινίτης ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), το υδροξείδιο του χαλκού, το οποίο είναι ενδιάμεσο προϊόν και σπάνια εντοπίζεται απομονωμένο.^[2] Ακολουθεί ο Πίνακας 5.1, στον οποίο παρουσιάζονται επιγραμματικά οι προαναφερθείσες ενώσεις.

Όνομα	Χημικός Τύπος	Κρυσταλλικό Σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα Mohs
Κυπρίτης	Cu_2O	Κυβικό	Υπομεταλλικό κόκκινο	3.5-4
Τενορίτης	CuO	Μονοκλινές	Μεταλλικό γκρι-μαύρο	3.5
Σπερτινίτης	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Άμορφο	Μπλε πράσινο	1.0-2.0

Πίνακας 5.1 Χαρακτηριστικά Οξειδία και Υδροξείδια του Χαλκού^[2]

5.2.1 Κυπρίτης (cuprite)

Ο κυπρίτης (Cu_2O) είναι μια ένωση αδιάλυτη στο νερό και μπορεί να εμφανίσει διαφορετικά χρώματα (από κόκκινο, πορτοκαλί ως κίτρινο), με το μεταλλικό κόκκινο να παραμένει η κύρια απόχρωσή του.^[17] Επίσης, κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και παρουσιάζει σκληρότητα στην κλίμακα Mohs γύρω στο 3.5 με 4. Ακόμη, συχνά στην πάτινα του κυπρίτη σε ένα διαβρωμένο μπρούτζο, παρατηρείται μεταλλικό χαλκός.

Ο κυπρίτης είναι ίσως το πιο χαρακτηριστικό προϊόν διάβρωσης των κραμάτων του χαλκού. Με την αντίδραση ενός μετάλλου με τον αέρα, τα οξειδία του μετάλλου είναι οι πρώτες ενώσεις που σχηματίζονται, δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ ή ένα παχύ στρώμα πάνω στην επιφάνεια. Το στρώμα που δημιουργείται μειώνει το ρυθμό της περαιτέρω οξείδωσης.^[2]

Στη διάρκεια της ανάπτυξης του στρώματος των οξειδίων του χαλκού, άτομα του οξυγόνου μεταναστεύουν στο εσωτερικό και άτομα του μετάλλου μεταναστεύουν στο εξωτερικό. Τη διαδικασία αυτή της μετανάστευσης διευκολύνουν οι ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν στο πλέγμα των οξειδίων. Στο πλέγμα, τα άτομα του οξυγόνου

βρίσκονται σε στοιχειομετρία, ενώ τα άτομα του χαλκού (όντας αριθμητικά λιγότερα) παρουσιάζουν κενές θέσεις χαλκού στο πλέγμα. Η ύπαρξη των κενών θέσεων και η ανάγκη για ηλεκτρική ουδετερότητα του οξειδίου, έχουν σαν αποτέλεσμα την προσθήκη ιόντων του δισθενή χαλκού στο πλέγμα, γεγονός που καθιστά τον κυπρίτη οξείδιο με ελαττωματική δομή, αλλά και ταυτόχρονα αγωγό ηλεκτρονίων. Επιπλέον, παρ' όλες τις ατέλειες τις δομής του, το στρώμα του κυπρίτη που διαμορφώνεται οριοθετεί την αρχική επιφάνεια και διατηρεί πολλές σημαντικές λεπτομέρειες από αυτή. Αυτό οφείλεται στην δομή επιταξίας που διατηρεί ο κυπρίτης ως προς τον προσανατολισμού του μεταλλικού υποστρώματος (ψευδόμορφη ανάπτυξη ως προς την αρχική δομή της επιφάνειας). Για όλους αυτούς τους λόγους ο κυπρίτης κατέχει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη διάβρωση των κραμάτων του χαλκού.^[2]

Ο κυπρίτης εμφανίζεται στην επιφάνεια του χαλκού και των κραμάτων του, εξαιτίας της έκθεσης τους σε διάφορα περιβάλλοντα διάβρωσης (αέρα, υγρασία, ενταφιασμός στο χώμα). Το πιο επικίνδυνο διαβρωτικό περιβάλλον για τον κυπρίτη αποτελεί το περιβάλλον δίπλα στις ακτές, που χαρακτηρίζεται από μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων. Για την πλειοψηφία των κραμάτων του χαλκού, ο κυπρίτης είναι το πιο σύνηθες προϊόν με το που ξεκινά το φαινόμενο της διάβρωσης, καθώς και το προϊόν διάβρωσης που βρίσκεται σε άμεση επαφή με την μεταλλική επιφάνεια. Συχνά μάλιστα, αποτελεί επιθυμητό προϊόν τεχνητής διάβρωσης.^[2]

Τέλος, εξαιτίας των ιδιοτήτων που παρουσιάζει ο κυπρίτης, η απομάκρυνσή του από την επιφάνεια του μετάλλου είναι αρκετά δύσκολη (είτε με μηχανικό είτε με χημικό τρόπο).^[2]

5.2.2 Τενορίτης (tenorite)

Ο τενορίτης (CuO) σχηματίζεται όταν ο χαλκός θερμαίνεται αργά στον ατμοσφαιρικό αέρα. Αρχικά, στην επιφάνεια του κράματος σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα κυπρίτη, το οποίο καθώς αναπτύσσεται εμφανίζει μικρά μαύρα στίγματα (τενορίτης), ο οποίος καταλήγει να καλύπτει την επιφάνεια. Εδώ πρέπει να σημειωθεί, ότι ακόμη και σε αυτή την περίπτωση, το αρχικό στρώμα του κυπρίτη διατηρείται.^{[2],[17]}

Παρουσιάζει μεταλλικό μαύρο ή γκρι χρώμα και σκληρότητα στην κλίμακα Mohs γύρω στο 3.5. Είναι αδιάλυτη ένωση στο νερό. Η κύρια διαφορά του με τον κυπρίτη έγκειται στο ότι ο τενορίτης κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (κάτι που καθορίζει το κρυσταλλικό πλέγμα του τενορίτη), και έτσι δεν παρουσιάζει τη ψευδόμορφη ανάπτυξη ως προς τη δομή της αρχικής επιφάνειας, την οποία παρουσιάζει ο κυπρίτης.^[2]

5.2.3 Σπερτινίτης (spertinite)

Ο σπερτινίτης (Cu(OH)₂) σπάνια εμφανίζεται ως σταθερή ορυκτή φάση. Εμφανίζει μπλε χρώμα και χαρακτηρίζεται ως άμορφο, ως μικροκρυσταλλικό στερεό, ή ως γέλη. Στην πραγματικότητα είναι ένα μεταβατικό ενδιάμεσο προϊόν διάβρωσης. Ενδεικτικό αποτελεί το γεγονός, ότι ακόμη και όταν απαντάται σε διαβρωμένα αντικείμενα από ναυάγια, με το στέγνωμα του ιζήματος (που είχε μορφή γέλης), μετατρέπεται σε ατακαμίτη.

5.3 Χλωριούχες και αλκαλικές χλωριούχες ενώσεις

Οι πιο σημαντικές χλωριούχες ενώσεις στη διάβρωση του χαλκού είναι ο ναντοκίτης CuCl και τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του δισθενούς χαλκού (οι ισομερείς ενώσεις ατακαμίτης, παρατακαμίτης, κλινοατακαμίτης και βοταλλακίτης) με τύπο $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Ακολουθεί ο Πίνακας 5.2, στον οποίο παρουσιάζονται επιγραμματικά οι προαναφερθείσες ενώσεις.

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	3.0-3.5
Παρατακαμίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Ρομβοεδρικό	Αχνό πράσινο	3.0
Κλινοατακαμίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο	3.0
Βοταλλακίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο-μπλε	3.0

Πίνακας 5-2 Χαρακτηριστικές χλωριούχες ενώσεις του χαλκού^[2]

Επίσης, θα γίνει αναφορά σε μία πρόσφατη ένωση που λέγεται Herbertsmithite.^[25] Τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του δισθενούς χαλκού, μπορεί να αποτελούν είτε πρωτογενή προϊόντα διάβρωσης, είτε μετασχηματισμό άλλων προϊόντων διάβρωσης.

Σημαντικό στοιχείο αποτελεί το γεγονός ότι η παρουσία του χλωριούχου χαλκού, ως προϊόν διάβρωσης πάνω την μεταλλική επιφάνεια αποτελούν τον κυριότερο κίνδυνο για την σταθερότητα των χάλκινων και μπρούτζινων αντικειμένων. Επιπροσθέτως η αργή αλλά προοδευτική διάβρωση του χαλκού και των κράματων του, η λεγόμενη «ασθένεια του χαλκού» οφείλεται στην ύπαρξη χλωριούχου χαλκού μέσα στην πάτινα.

5.3.1 Ναντοκίτης (Nantokite)

Ο ναντοκίτης (CuCl) εντοπίζεται στη φύση με τη μορφή μεγάλων συσσωμάτων ή με τη μορφή τετραεδρικών κρυστάλλων (σε εργαστηριακά παρασκευάσματα δείγματα). Εμφανίζει σκληρότητα στην κλίμακα Mohs γύρω στο 2.5 (με αποτέλεσμα να αφαιρείται σχετικά εύκολα με μηχανικό τρόπο), στα κράματα του χαλκού παρουσιάζει γκρι ή πράσινο-γκρι χρωματισμό και ως στερεό χαρακτηρίζεται διαφανές με υφή κεριού. Εξαιτίας της κυβικής κρυσταλλικής του μορφής, είναι ισοτροπικό, και παρουσιάζει ανώμαλη διαθλαστικότητα, κυρίως στις άκρες (ως αποτέλεσμα της μεταλλογραφικής εξέτασης με τη μικροσκοπία πολωμένου φωτός).^[2]

Τέλος, ο ναντοκίτης εντοπίζεται συνήθως κάτω από ανθρακικές ή χερσογενείς κρούστες τις εξωτερικής ζώνης της πάτινας, συχνά καλυμμένος με ένα στρώμα κυπρίτη ή στη βάση των φλύκταινων (μετά την αφαίρεσή τους).^[11]

5.3.2 Ατακαμίτης (Atacamite)

Ο ατακαμίτης είναι το πιο κοινό ισομερές των τριϋδροξυ-χλωριδίων του δισθενούς χαλκού ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Οι κρύσταλλοί του παρουσιάζουν ορθορομβικό

σχήμα και το μπορεί να παρουσιάσει μία γκάμα χρωματισμών του πράσινου. Χαρακτηριστικό στοιχείο μιας αυθεντικής πάτινας είναι το ότι ο ατακαμίτης, σε αυτή την περίπτωση, δεν αποτελεί ένα ενιαίο στρώμα ούτε και έρχεται σε επαφή με το κυρίως μέταλλο. ^[15]Μόνο σε περιπτώσεις που εφαρμόζονται συνταγές για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας με βάση το χλωριούχο νάτριο NaCl ή το αραιωμένο υδρολωρικό οξύ HCl, μπορεί να προκύψει ενιαίο στρώμα ατακαμίτη. ^[11]

Τέλος, με βάση τα διάγραμματα Roubaix, μπορεί να βγει το συμπέρασμα του ότι για να σχηματιστεί ο ατακαμίτης, είναι αναγκαία μεγαλύτερη συγκέντρωση στην επιφάνεια χαλκού και χλωριόντων, από την αντίστοιχη απαραίτητη ποσότητα που απαιτεί ο σχηματισμός των ισομερών του. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί είτε σε σχετικά όξινα περιβάλλοντα, είτε σε έντονα αλατούχο περιβάλλον, είτε, τέλος σε περιπτώσεις που οι ίδιες αυτές συνθήκες ευνοήσουν τον σχηματισμό ατακαμίτη, στην περίπτωση που απελευθερωθεί το διάλυμα (με υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού και χλωριόντων) που υπάρχει στους βελονισμούς (ανοδικός χαρακτήρας). ^[2]

5.3.3 Παρατακαμίτης (Paratacamite), Κλινοατακαμίτης (Clinoatacamite)

Ο παρατακαμίτης, ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), εμφανίζεται συνήθως ως δευτερογενές στρώμα διάβρωσης στην πάτινα των χάλκινων αντικειμένων, έχει πράσινο χρώμα και μπορεί να βρεθεί με μορφή πούδρας ή φλύκταινων (όταν προκύπτει ως μετασχηματισμός του ναντοκίτη). Παρουσιάζει τον δυνατότερο δεσμό υδρογόνου σε σχέση με τα υπόλοιπα ισομερή. Επιπλέον, σπάνια μπορούν να βρεθούν πλήρως ανεπτυγμένοι κρύσταλλοι παρατακαμίτη. ^[2]

Ο κλινοατακαμίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), ουσιαστικά καθιερώθηκε ως ονομασία του παρατακαμίτη που κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα. Η διάκριση των δύο ενώσεων καθίσταται ως εξαιρετικά δύσκολη εξαιτίας της ομοιότητας των φασμάτων τους που λαμβάνονται με τη μέθοδο ανάλυσης XRD, ανεξάρτητα από αυτή τη διαφορά που παρουσιάζουν. ^[2]

5.3.4 Βοταλλακίτης (Botallackite)

Ο βοταλλακίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), είναι η λιγότερη σταθερή ένωση από τα τέσσερα ισομερή, για αυτό και εντοπίζεται σπάνια ως προϊόν διάβρωσης. Είναι η πρώτη φάση που σχηματίζεται, όμως ανακρυσταλλώνεται γρήγορα σε ατακαμίτη ή παρατακαμίτη, κάτω από τις περισσότερες συνθήκες διάβρωσης. Άρα, μπορεί να εμφανιστεί μόνο όταν το διάλυμα (το οποίο είναι υπεύθυνο για τον σχηματισμό του) είτε απομακρύνεται είτε ξηραίνεται. Άρα η εμφάνιση του βοταλλακίτη συνεπάγεται ένα ορυκτό το οποίο σχηματίστηκε πρόσφατα και δεν πρόλαβε να ανακρυσταλλωθεί ή ότι το διαβρωτικό περιβάλλον ξηράνθηκε, εμποδίζοντας έτσι την ανακρυστάλλωση της ένωσης. ^[2]

5.3.5 Herbertsmithite

Η ένωση που ονομάζεται Herbertsmithite, ($\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$), πιστοποιήθηκε πρόσφατα σαν ένωση. Αποτελεί ένωση πολύ κοντινή σε έναν παρατακαμίτη με σταθεροποιητικό στοιχείο το ψευδάργυρο Zn (με αυξημένο το μέγεθος του δείκτη Cu/Zn. Η δημιουργία της συγκεκριμένης ένωσης οφείλεται στον εμπλουτισμό σε Zn από την πάστα διάβρωσης. ^[23]

5.4. Ασθένεια του χαλκού, «bronze disease»

Με τον όρο ασθένεια του χαλκού, περιγράφεται ουσιαστικά, η προοδευτική αποσάθρωση των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού και είναι το αποτέλεσμα της παρουσίας του ναντοκίτη στην οποιαδήποτε εναπομείνασα μεταλλική επιφάνεια. Ουσιαστικά χαρακτηρίζεται από την συσσώρευση ναντοκίτη είτε μέσα στο ίδιο το μέταλλο, είτε κάτω από το στρώμα της πάτινας. Αυτό ακριβώς είναι που θέτει σε σοβαρό κίνδυνο την σταθερότητα του αντικειμένου, αν λάβει κανείς υπόψη ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συχνά οδηγούν τα χλωριούχα ιόντα αρκετά βαθιά, μέσα στα επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης. Σημαντικό στοιχείο αποτελεί το γεγονός της καταστροφής της αρχικής μορφής της επιφάνειας του αντικειμένου.^[11]

Εικόνα 5-1 Νόμισμα διαβρωμένο από την «ασθένεια του χαλκού»



Το φαινόμενο αυτό καταδεικνύεται από την εμφάνιση πράσινων (ανοιχτής αποχρώσεως) εξανθημάτων, με υφή πούδρας ή ασυνεχειών στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα μέρος του υλικού να αποκολλάται από το αντικείμενο. Σε ακραίες περιπτώσεις, παρατηρείται η ροή πράσινου, όξινου υγρού από το αντικείμενο. Μάλιστα, σε βάθος χρόνου, ένα αντικείμενο μπορεί να μετατραπεί σε μια μάζα ανοιχτοπράσινης σκόνης.^[11]

Η εμφάνιση μέσα στην πάτινα του αντικειμένου, προϊόντων διάβρωσης που περιέχουν χλωριόντα, δεν αποδεικνύει την ύπαρξη και τη δράση της ασθένειας του χαλκού (αφού πολύ απλά μπορεί να είναι προϊόντα μιας τοπικής ή επιφανειακής διάβρωσης). Μπορεί, μόνο, να αποτελέσει μια ένδειξη της πιθανής εμφάνισης του φαινομένου.^[2]

Τέλος, η ασθένεια του χαλκού ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία διάβρωσης με βελονισμό (pitting). Περιγράφει τη διαδικασία κατά την οποία μία εσωτερική περιοχή κάτω από το στρώμα του κυπρίτη διαλύεται ενεργά (ανοδική περιοχή), και τα προϊόντα διάβρωσης εναποτίθενται σε ένα εξάνθημα (κύρια καθοδική περιοχή) πάνω στο στρώμα του κυπρίτη. Μάλιστα, σε εκείνη τη συγκεκριμένη περιοχή που εμφανίζονται οι βελονισμοί, δε μπορεί να ξανασηματιστεί το στρώμα κυπρίτη εξαιτίας της περιορισμένης πρόσβασης σε οξυγόνο.^[11]

Επίδραση των χλωριόντων

Τα χλωριόντα επηρεάζουν τη σχετική σταθερότητα του μονοσθενή και του δισθενή χαλκού και αλλάζουν την ταχύτητα πολλών ηλεκτροδιακών δράσεων (οι οποίες έχουν άμεση σχέση με το φαινόμενο της διάβρωσης και του σχηματισμού στρώματος πάτινας). Συνεπώς, παρουσία χλωριόντων, το προστατευτικό στρώμα του κυπρίτη συχνά δε λειτουργεί επαρκώς. Έτσι, κάτω από την συνδυασμένη δράση της ιοντικής διάχυσης και της μεταφοράς των ηλεκτρονίων, τα χλωριόντα διαπερνούν το προστατευτικό στρώμα του κυπρίτη και αντιδρούν με το μέταλλο με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένα στρώμα χλωριούχου χαλκού.^[2]

Ενδεικτικό στοιχείο της επίδρασης των χλωριόντων αποτελεί το ότι συχνά μόνο με την προσθήκη χλωριόντων εμφανίζεται ένα ομοιόμορφο στρώμα πάτινας με χρώμα μπλε και πράσινο. Όμως, η εμφάνιση της ασθένειας του χαλκού, θα πρέπει να συσχετίζεται μόνο με την εμφάνιση τοπικών εξανθημάτων και ξεσπασμάτων των

τριϋδροξυ-γλωριδίων του δισθενή χαλκού, δηλαδή του ατακαμίτη, του παρατακαμίτη και του κλινοατακαμίτη.^[11]

Κεφάλαιο 6

Καθαρισμός



Εικόνα 6 Άγαλμα Απόλλωνα, 525π.Χ.

6.1 Εισαγωγή

Η κατάσταση ενός αντικειμένου αποτελεί μια πολύπλοκη συνάρτηση. Οι παράγοντες που την καθορίζουν βρίσκονται στην αρχή της κατασκευής του και καθορίζουν τη φύση του μετάλλου (χημική σύσταση, μικροδομή), κατά τη περίοδο χρήσης του, κατά τη περίοδο έκθεσής του κατά σε περιβάλλον διάβρωσης και στην περίοδο καθαρισμού, συντήρησης και αποθήκευσής του.^[8] Αναλύοντας συνοπτικά τις έννοιες που περιλαμβάνει η συντήρηση και αποκατάσταση των μεταλλικών αντικειμένων κατηγοριοποιούνται ως εξής :

➤ **Συντήρηση** (Conservation): Πρακτικές που παρατείνουν τη ζωή ενός αντικειμένου σταματώντας ή επιβραδύνοντας οποιαδήποτε διεργασία φθοράς του.

➤ **Αποκατάσταση** (Restoration): Πρακτικές που ενισχύουν την αντίληψη του αντικειμένου, δηλαδή βοηθούν στην κατανόηση της ιστορικής του αξίας. Σχετίζονται με αισθητικές επεμβάσεις με σκοπό την αποκατάστασή του αρχικού σχήματος και των επιφανειακών ιδιοτήτων (π.χ. χρώμα). Με την αποκατάσταση προστίθενται διαφορετικά υλικά στο αντικείμενο (π.χ. πρόσθετα, πιγμέντα).

➤ **Διαδικασίες Συντήρησης** (Conservation treatments) : Ακολουθούν τη διάγνωση της κατάστασης του αντικειμένου και εμποδίζουν ή σταματούν επικίνδυνες διεργασίες ως προς την ακεραιότητα του αντικειμένου. Διακρίνονται σε

I. *Παρεμποδιστικές επεμβάσεις* (Preventing treatments) : Πρόκειται για επεμβάσεις στο περιβάλλον του αντικειμένου (αποθηκευτικοί χώροι ή εκθέσεις) και αφορούν στον έλεγχο των περιβαλλοντικών παραμέτρων προκειμένου να διατηρηθεί η σταθερότητα του αντικειμένου (π.χ. αιωρούμενα σωματίδια, σχετική υγρασία %RH, μηχανικές τάσεις).

II. *Σωστικές επεμβάσεις* (Curative treatments) : Πρόκειται για επεμβάσεις που προκαλούν φυσικές ή χημικές μετατροπές, οι οποίες οδηγούν το αντικείμενο σε πιο σταθερή φυσικοχημική κατάσταση. Περιλαμβάνουν :

i. **Καθαρισμό** (Cleaning): Είναι η απομάκρυνση των ασταθών συστατικών που θέτουν σε κίνδυνο τη ζωή ή την αισθητική του αντικειμένου. Ο καθαρισμός διακρίνεται σε

- Μηχανικός: Εφαρμόζεται μηχανικό έργο για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών.
- Ηλεκτροχημικός: Αφορά τις ηλεκτροχημικές δράσεις.
- Ηλεκτρολυτικός: Περιλαμβάνει τη χρήση εξωτερικής πηγής ηλεκτρικής ενέργειας.

ii. **Σταθεροποίηση** (Stabilization): Είναι η αποκατάσταση μέσω αντίδρασης της φυσικοχημικής σταθερότητας του αντικειμένου σε δεδομένο περιβάλλον. Διεργασία σταθεροποίησης αποτελεί η αναστολή της διάβρωσης.

iii. **Στερέωση** (Consolidation) : Είναι η αποκατάσταση της συνέχειας του αρχικού υλικού η οποία οφείλεται στην αποφλοιώση, στην αποκόλληση, στην θραύση ή στην απώλεια του υλικού.

iv. **Προστασία** (Protection): Αφορά την εφαρμογή επικαλυπτικού που λειτουργεί ως φυσικό φράγμα ανάμεσα στην επιφάνεια του αντικειμένου και το περιβάλλον.^[8]

Στη συνέχεια παρατίθενται κάποιοι χρήσιμοι κανόνες για τις διαδικασίες

συντήρησης και αποκατάστασης.

Υλικά και μέθοδοι συντήρησης	Υλικά και μέθοδοι αποκατάστασης
<ul style="list-style-type: none">• Να διακρίνονται από σεβασμό στην ακεραιότητα του αντικειμένου.• Να μην οδηγούν σε γήρανση ή δραματικές μετατροπές του αρχικού υλικού.• Να είναι αναστρέψιμα.• Να είναι φιλικά και ασφαλή ως προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον.	<ul style="list-style-type: none">• Να είναι πλήρως συμβατά με το αρχικό υλικό.• Να είναι αναστρέψιμα, να μπορούν να αφαιρεθούν και χωρίς εξεζητημένο εξοπλισμό.• Να είναι φιλικά και ασφαλή ως προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Πίνακας 6-1 Κανόνες για τα υλικά και τις μεθόδους συντήρησης και αποκατάστασης^[8]

Είναι φανερό πως η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει πιο χρονοβόρα και πιο δαπανηρή σε σχέση με τη διαδικασία της εύρεσης και πιθανής εκταφής των διάφορων αντικειμένων. Όμως είναι απαραίτητη τόσο για τη διατήρηση του ίδιου του αντικειμένου, όσο και για τη διατήρηση των ιστορικών πληροφοριών που αυτά φέρουν.^{[2][5]}

6.2 Ιστορική αναδρομή

Οι μέθοδοι για τον καθαρισμό αντικειμένων από κράματα χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν (1980 με 1970) δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματικές, δεν ήταν αρχειοθετημένες ή κομμάτια μια συνεχούς συνταγής καθαρισμού και σε αρκετές περιπτώσεις οδήγησαν σε μερική καταστροφή του αντικειμένου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν πολλά μπρούτζινα μνημεία εξωτερικού χώρου. Η συχνότερη μέθοδος καθαρισμού ήταν η χημική ή ηλεκτρολυτική απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης με στόχο την πλήρη απογύμνωση του αντικειμένου από την πάτινά του. Τα αποτελέσματα του καθαρισμού δεν ήταν εν τέλει θεμιτά αφού πολλές φορές η πράσινη πάτινα εξαφανιζόταν πλήρως, η εξωτερική εμφάνιση του αντικειμένου αλλοιωνόταν, ενώ συχνά υπό το φόβο της εμφάνισης της ασθένειας του χαλκού, χρησιμοποιούνταν θεραπείες καθαρισμού που δεν ήταν απαραίτητες.^[2]

Πιο συγκεκριμένα, οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνταν μέχρι και τα μισά του αιώνα ήταν:

- Η μέθοδος εμβάπτισης του αντικειμένου σε 10%(w/v) ζεστό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) με προσθήκη με κόκκων ψευδαργύρου

- Η μέθοδος μακράς εμβάπτισης του αντικειμένου σε 10%(w/v) διάλυμα $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ (sodium sesquicarbonate) σε αποσταγμένο νερό με συνεχή μέτρηση των χλωριώντων (Cl) που απελευθερώνονται από την επιφάνεια του αντικειμένου

- Η μέθοδος συνεχόμενης εμβάπτισης σε διάλυμα Calgon (sodium polyphosphate), σε ζεστό αλκαλικό άλας Rochelle (sodium potassium tartrate and sodium hydroxide), σε αραιό θειικό οξύ και τελικά ξανά σε διάλυμα Calgon.^[2]

Αυτές οι μέθοδοι οδήγησαν σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα λόγω της έντονης δραστηριότητας τους αλλά και της άμετρης χρήσης τους, με κοινό χαρακτηριστικό τους ήταν η αλλαγή χρώματος στην επιφάνεια του μπρούτζου. Σίγουρα έχοντας ως αρχή ολική αφαίρεση της πάτινας, οι επιστήμονες οδηγούνταν σε λανθασμένα αποτελέσματα. Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ξήρανση και η αποθήκευση των αντικειμένων σε κουτιά με ξηραντικό μέσο την ένυδρη potassia ή σε κουτιά σφραγισμένα με πίσσα, την αντιμετώπιση της διάβρωσης με ουσίες από την καθημερινή ζωή όπως τα καθαριστικά φούρνου και ο χυμός λεμόνι ή ακόμη μέθοδοι που πρέσβευαν στην μη επέμβαση πάνω στο αντικείμενο. [2]

6.3 Χημικές Μέθοδοι Καθαρισμού

Οι χημικές μέθοδοι καθαρισμού αποτελούν ένα από τα κύρια κεφάλαια όσων αφορά τον καθαρισμό των αντικειμένων και εκτείνονται σε ένα αρκετά ευρύ φάσμα εφαρμογών, από απλές ουσίες καθημερινής χρήσης ως και την εμφάνιση σε σύνθετα διαλύματα. Το πλεονέκτημα των χημικών μεθόδων καθαρισμού, σε σχέση με άλλες κατηγορίες μεθόδων όπως είναι οι μηχανικές μέθοδοι καθαρισμού, είναι ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί επιλεκτικός καθαρισμός. Αυτό είναι πολύ σημαντικό στοιχείο στην πλειοψηφία των περιπτώσεων συντήρησης μπρούτζινων αντικειμένων, αφού είναι συχνά απαραίτητη η διατήρηση του στρώματος του κυπρίτη (ως προστατευτικό στρώμα της επιφάνειας του κράματος). [2],[27]

Στον τομέα των χημικών μεθόδων καθαρισμού υπάρχουν πάρα πολλές «συνταγές» που διαφέρουν προς τα αντιδραστήρια, προς τις μεθόδους εφαρμογής (π.χ. εμφάνιση, τοπικός καθαρισμός), προς τις διάφορες παραμέτρους, προς τον τελικό σκοπό/στόχο (ολική ή μερική αφαίρεση πάτινας). Επιπλέον, το τελικό αποτέλεσμα κρίνεται στη βάση της **σταθεροποίησης** των προϊόντων της σύστασης πάτινας του αντικειμένου μέσα από την **απομάκρυνση των χλωριόντων**, καθώς και στη βάση της **αισθητικής παρουσίας**. [2],[27]

Υπάρχουν πάρα πολλά χημικά αντιδραστήρια τα οποία είναι ικανά να αντιδράσουν με την επιφάνεια ενός τυπικού μπρούτζινου αντικειμένου. Τα πιο γνωστά, λοιπόν, χημικά αντιδραστήρια, που χρησιμοποιούνται εδώ και 50 χρόνια από τους επιστήμονες, είναι : κιτρικό οξύ, αλκαλικό άλας Rochelle, αλκαλικό διάλυμα γλυκερίνης (alkaline glycerol), Calgon, πολυφωσφορικό νάτριο, ρυθμιστικό κιτρικό οξύ, φορμικό οξύ, EDTA, αμμωνία, δι- νάτριο άλας (ή τετρα – νάτριο), αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου, αραιό διάλυμα θειϊκού οξέος, υδροξείδιο του αμμωνίου. [2]

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η δράση των διάφορων μεθόδων καθαρισμού έχει διαφορετικά αποτελέσματα στην πάτινα κάθε διαβρωμένου μπρούτζινου αντικειμένου (αφού και η ίδια η πάτινα εξαρτάται από τη δομή και τη σύσταση του κράματος καθώς και από το περιβάλλον διάβρωσης). [11]

• Χημικές μέθοδοι καθαρισμού που επιλέχθηκαν στην παρούσα εργασία

Στην παρούσα εργασία, θα αναλυθεί η δράση τριών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται ως μέθοδοι χημικού καθαρισμού. Τα διαλύματα είναι :

1. *Διάλυμα Καυστικού Νατρίου*
2. *Διάλυμα Ανθρακικού Νατρίου*
3. *Διάλυμα Alkaline Dithionite*

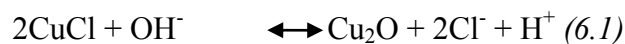
Θεωρία για την ανάγκη απομάκρυνσης των χλωριόντων

Η δράση των δύο πρώτων διαλυμάτων βασίζεται στην αφαίρεση των χλωριόντων και στη διάχυσή τους προς το διάλυμα, με την ταυτόχρονη σταθεροποίηση των προϊόντων διάβρωσης που αποτελούν το στρώμα της πάτινας. Συγκεκριμένα, συχνά τα κράματα χαλκού είναι καλυμμένα από το προστατευτικό στρώμα του κυπρίτη (οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού). Η παρουσία χλωριόντων εντείνει το φαινόμενο της διάβρωσης είτε δημιουργώντας διαβρωτικές ενώσεις πάνω σε αυτό το στρώμα, είτε εντείνοντας το φαινόμενο της διάβρωσης από βελονισμούς στα σημεία που υπάρχουν ρωγματώσεις του προστατευτικού στρώματος του κυπρίτη. Μάλιστα από θερμοδυναμικής και κινητικής προσέγγισης, η σταθερότητα του χαλκού και των αλάτων αλλάζει με την αυξανόμενη συγκέντρωση χλωριόντων. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξείδωσης του μετάλλου, τα προϊόντα διάβρωσης και άλλα τυχαία υλικά, είναι δυνατόν να διαμορφώσουν ένα εμπόδιο στην ελεύθερη ανταλλαγή των ιόντων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αυξημένη συγκέντρωση χλωριόντων στην επιφάνεια του μετάλλου, κάτι που επιταχύνει το φαινόμενο της διάβρωσης (στοιχείο που παρουσιάζεται σε περιπτώσεις μπρούτζινων αντικειμένων που παρουσιάζουν την λεγόμενη ασθένεια του μπρούτζου (bronze disease)).^[28]

Ακολουθεί η παρουσίαση των μεθόδων καθαρισμού.

6.3.1 Διάλυμα Καυστικού Νατρίου (NaOH)

Η χρήση του διαλύματος βασίζεται στην ανάγκη απελευθέρωσης των χλωριόντων και διάχυσής τους στο διάλυμα. (Θεωρία για την ανάγκη απομάκρυνσης των χλωριόντων). Η συγκέντρωση των OH⁻ στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη από όταν το διάλυμα περιέχει μόνο νερό και έτσι λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση :



Το αποτέλεσμα είναι ότι απελευθερώνονται τα χλωριόντα, ενώ παράλληλα είναι δυνατόν να συμβεί η διάλυση του χλωριούχου χαλκού, καθώς η δημιουργία κυπρίτη.^[2]

Το διάλυμα αυτό είναι σχετικά καυστικό.^[27] Το αποτέλεσμα της μεθόδου είναι η δημιουργία νέων, πιο σταθερών προϊόντων διάβρωσης, λόγω της διάχυσης των χλωριόντων στο διάλυμα. Μάλιστα το μπλε χρώμα που συχνά παρατηρείται μετά τον καθαρισμό οφείλεται στη δημιουργία υδροξειδίου του χαλκού. Τέλος, η τιμή του pH του διαλύματος μετά το πέρας της εφαρμογής, είναι μειωμένη εξαιτίας της μείωσης της συγκέντρωσης των υδροξυλίων .

6.3.2 Διάλυμα Ανθρακικού Νατρίου (Na₂CO₃)

Στην ίδια ακριβώς θεωρία βασίζεται και η δράση του διαλύματος του ανθρακικού νατρίου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι :



Ο ρυθμός απομάκρυνσης των χλωριόντων ελέγχεται από τη διάχυση διαμέσου των στρωμάτων διάβρωσης και εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ίδιου του διαλύματος. Αυτό οφείλεται στη αυξημένη συμπλοκοποιητική δύναμη του πιο συμπυκνωμένου διαλύματος και όχι στην υψηλή τιμή του pH (γύρω στο 10).

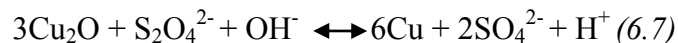
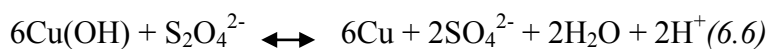
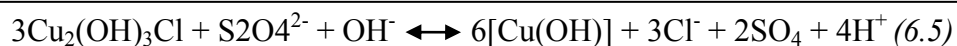
Η μέθοδος αυτή προτιμάται σε σχέση με τη χρήση του απιονισμένου νερού, για την απομάκρυνση των χλωριόντων και την σταθεροποίηση των προϊόντων διάβρωσης, παρότι θεωρείται επικίνδυνη για τη διατήρηση της λεγόμενης πράσινης πάτινας (η οποία είναι συχνά επιθυμητή τόσο εξαιτίας της σταθερότητας των συστατικών της, όσο και για τον χρωματισμό της).^[2] Η διατήρηση της πράσινης πάτινας είναι εφικτή λόγω της μπλε απόχρωσης που παίρνει το διάλυμα όταν λαμβάνει χώρα η τρίτη αντίδραση. Έτσι με την έγκαιρη απομάκρυνση του δοκιμίου από το διάλυμα η συμπλοκοποιητική δύναμη του ανθρακικού νατρίου δεν γίνεται τόσο μεγάλη ώστε να διασπάσει τα σταθερά Cu (II) τριυδροξυ-χλωρίδια.^{[11], [28]}

Τέλος, η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη καυστικότητα από ότι η προηγούμενη μέθοδος^[27], χρησιμοποιείται σε συγκεντρώσεις από 1% έως 5% w/v , ενώ χαρακτηριστικό γνώρισμα αποτελεί η δράση του διαλύματος ως ρυθμιστικό διάλυμα. Με βάση την τρίτη αντίδραση, η μείωση της συγκέντρωσης των υδροξυλίων, επιφέρει μετατόπιση του σημείου ισορροπίας στα αριστερά. Έτσι η τιμή του pH του διαλύματος παραμένει σταθερή. Τέλος, μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το μεγάλο χρονικό διάστημα που χρειάζεται για να αποδώσει τα αναμενόμενα αποτελέσματα.^[11]

6.3.3 Διάλυμα Alkaline Dithionite

Η συγκεκριμένη χημική μέθοδος διαφέρει από τις άλλες δύο, γιατί σε αυτή την περίπτωση το διάλυμα λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο. Χαρακτηρίζεται μάλιστα ως πολύ ισχυρό αναγωγικό μέσο, τα αισθητικά αποτελέσματα του οποίου συχνά αμφισβητούνται.^[2] Επίσης, χρησιμοποιείται συχνά ως μέθοδος καθαρισμού σε βαριές περιπτώσεις διάβρωσης, και θεωρείται από τις πλέον επιτυχημένες μεθόδους στον καθαρισμό αντικειμένων από χαλκό ή από κράματα χαλκού.^[26]

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι : ^{[26],[27]}



Με την εφαρμογή τη μεθόδου παρατηρείται η άμεση αλλαγή του χρώματος της πάτινας, συγκεκριμένα από μπλε-πράσινο των Cu (II) τριϋδροξυ -χλωριδίων, μέσα από μια κίτρινη- πορτοκαλί απόχρωση του ενδιάμεσου υδροξειδίου του μονοσθενούς χαλκού, στην τελική απόχρωση σκούρο καφέ του μεταλλικού χαλκού.

Παρότι δεν είναι γνωστά τα μακροχρόνια αποτελέσματα της μεθόδου, η μέθοδος αυτή θεωρείται ως η πιο αποτελεσματική και ενδείκνυται σε περιπτώσεις διαβρωμένων χάλκινων και μπρούτζινων αντικειμένων από την επιρροή του θαλασσινού νερού (ως διαβρωτικό περιβάλλον).^{[26],[27]} Όμως, συχνά συνοδεύεται από τοπική διάλυση του ίδιους του αρχικού κράματος, με την απομάκρυνση χαλκού, κάτι που φαίνεται από τη μεγάλη απώλεια βάρους.^[26] Τέλος, εμφανίζει υψηλές τιμές του pH (γύρω στο 13), ενώ χρησιμοποιείται σε συγκεντρώσεις από 1% έως 5% w/v.^[2]

Κεφάλαιο 7

Πειραματικό μέρος



Εικόνα 7 Μπρούτζινο αντικείμενο ναυαγίου

7.1 Εισαγωγή

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας χωρίζεται σε δύο διακριτά μέρη. Το πρώτο μέρος αφορά τη μελέτη της διάβρωσης των δοκιμίων κραμάτων χαλκού και τη συλλογή των δύο διαβρωμένων νομισμάτων. Το δεύτερο μέρος αφορά το καθαρισμό όλων των δειγμάτων. Τα δύο αυτά μέρη συνοδεύτηκαν από αναλύσεις και χαρακτηρισμό των προϊόντων διάβρωσης που παρέμεναν στο δείγμα κάθε φορά. Στη συνέχεια παρατίθενται στοιχεία που αφορούν το χαρακτηρισμό και τα μεταλλογραφικά στοιχεία των δοκιμίων, τις μεθόδους καθαρισμού, καθώς και στοιχεία που αφορούν τις μεθόδους ανάλυσης που ακολουθήθηκαν.

7.2 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων και Μεταλλογραφικά Χαρακτηριστικά

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο νομίσματα αγνώστου προελεύσεως (**Coin 1** και **Coin 2**) που διαβρώθηκαν σε φυσικές συνθήκες. Εκτός από τα δύο νομίσματα, στην εργασία μελετήθηκαν και 6 δοκίμια κραμάτων χαλκού. Τα δοκίμια κραμάτων χαλκού (τα δοκίμια **3,6,7,9,10,11**) κατηγοριοποιούνται σε δύο ομάδες με κριτήριο το κράμα που χρησιμοποιήθηκε για την σύστασή τους. Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία μελετήθηκαν δοκίμια από **Κράμα Α (Alloy A)** ή **Κράμα Β (Alloy B)**. Για όλα τα δοκίμια χρησιμοποιήθηκε η ίδια διαδικασία για τη διαμόρφωση πάτινας και εξετάστηκαν δύο συνθήκες διάβρωσης, η *διάβρωση στο χώμα (soil corrosion)* και η *διάβρωση σε περιβάλλον παρουσίας χλωριόντων, συγκεκριμένα σε περιβάλλον υγρασίας (marine corrosion)*.

Οι συστάσεις των δύο κραμάτων είναι οι εξής :

Alloy A		
Στοιχεία	Σύσταση κατά βάρος (%)	Ατομική σύσταση (%)
Cu	92,3	95,81
Sn	7,5	4,12
Pb	0,2	0,06

Πίνακας 7-1 Σύσταση Κράματος Α

Alloy B		
Στοιχεία	Σύσταση κατά βάρος (%)	Ατομική σύσταση (%)
Cu	82,3	84,19
Zn	14,2	13,9
Sn	3,0	1,75
Pb	0,5	0,16

Πίνακας 7-2 Σύσταση Κράματος Β

Περαιτέρω πληροφορίες όσων αφορά την παραγωγή των συγκεκριμένων κραμάτων αναφοράς βρίσκονται ανατρέχοντας στο άρθρο των M. Casaletto, T. De Caro, G. Ingo και C. Ruccucci, με τίτλο “Production of reference “ancient” Cu-based

alloys and their accelerated degradation methods'' Appl. Phys. A 83, 617–622 (2006).
[22]

➤ **Πρωτόκολλα διάβρωσης για τη διαμόρφωση πάτινας**

1. Επικάλυψη με πάστα Cu(NO₃)₂/ ZnCl₂

Στα πρώτα τέσσερα δοκίμια (δοκίμια **3,6,7,9**) ακολουθήθηκε η συνταγή για τη διαμόρφωση πάτινας σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ^[5]. Για τη δημιουργία της πάστας χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά :

Συστατικά πάστας Cu(NO ₃) ₂ / ZnCl ₂	
Cu(NO ₃) ₂	3 gr.
ZnCl ₂	3 gr.
Μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού	

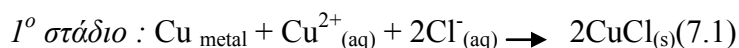
Πίνακας 7-3 Συστατικά πάστας Cu(NO₃)₂/ ZnCl₂

Τα 3 υλικά προστέθηκαν σε ίγδιο, όπου και αναμίχθηκαν. Επίσης, προστέθηκε μια σταγόνα αιθανόλης για γίνει καλύτερη διασπορά (λόγω της μεταβολής της επιφανειακής τάσης). Έτσι δημιουργήθηκε η επιθυμητή παχύρευστη πάστα. Στη συνέχεια, με τη χρήση μπατονέτας, η πάστα προστέθηκε ανά σημεία στα έξι δοκίμια και για δύο ώρες έμειναν σε περιβάλλον ατμόσφαιρας, όπου και άρχισαν να εμφανίζονται τα πρώτα αποτελέσματα στα δοκίμια. Η περισσευούμενη πάστα ξεπλύθηκε με νερό. Μετά, η διαδικασία προσθήκης της πάστας στα δοκίμια επαναλήφθηκε, όμως η περαιτέρω επανάληψη της διαδικασίας δεν επιφέρει καλύτερευση του αποτελέσματος. ^[5]

2. Εμβάπτιση σε διάλυμα CuCl₂

Τα δοκίμια **10** και **11** εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα CuCl₂ συγκέντρωσης 1M, για 24 ώρες. Στη συνέχεια παραμένουν σε συνθήκες 100% RH (σχετική υγρασία) για 72h ώστε να σχηματιστεί από το CuCl το βασικό τριυδροξυλοχλωρίδιο του χαλκού Cu₂(OH)₃Cl. Μεταξύ των σταδίων και στο τέλος της αντίδρασης τα δοκίμια ξηραίνονται σε φούρνο στους 80°C για 24 ώρες. ^[5] Η διαδικασία αυτή έγινε στα πλαίσια της προσπάθειας για τη τεχνητή δημιουργία του φαινομένου της ασθένειας του χαλκού.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι :



Τέλος, παρατίθενται τα συστατικά του διαλύματος CuCl₂.

Συστατικά διαλύματος CuCl ₂	
CuCl ₂	13,45 gr.
Απιονισμένο Νερό	100 ml

Πίνακας 7-4 Συστατικά διαλύματος CuCl₂

3. Περιβάλλον διάβρωσης

Στην εργασία μελετήθηκαν δύο διαφορετικά περιβάλλοντα διάβρωσης. Το πρώτο είναι το περιβάλλον διάβρωσης παρουσία χλωριόντων και συγκεκριμένα, στον αέρα και σε συνθήκες 100% RH (σχετική υγρασία) για διάφορα χρονικά διαστήματα ανά δοκίμιο, και πιο συγκεκριμένα από 72 ώρες έως μερικούς μήνες. Σε αυτό το περιβάλλον εκτέθηκαν στο εργαστήριο τα δοκίμια 3,6,10,11, καθώς και το νόμισμα Coin2 σε φυσικές αντίστοιχες συνθήκες υγρασίας.

Το δεύτερο περιβάλλον διάβρωσης είναι το *χώμα*. Τα δοκίμια 7 και 9 ενταφιάστηκαν για διάστημα αρκετών μηνών. Τα δοκίμια υπέστησαν μια διαδικασία τριβής και η πάστα προστέθηκε ανά σημείο. Σημαντικό στοιχείο για τη διεργασία της διάβρωσης είναι ο κάθετος ενταφιασμός των δοκιμίων. Επίσης το νόμισμα Coin1 διαβρώθηκε σε συνθήκες χώματος. Η σύσταση και η κοκκομετρία του χώματος που θάφτηκαν τα δοκίμια είναι :

Στοιχεία	Σύσταση (mg/g)	pH	Conductivity (μs/cm)
Ca	80	8,7	275
Mg	28		
Fe	14		
SO ₄ ²⁻	5		
HCO ₃ ²⁻	0,5		
TOC	0,30		
Cl ⁻	0,2		

Πίνακας 7-5 Σύσταση χώματος

Κοκκομετρία	
Μικροί κόκκοι (κάτω από 0,2 mm)	35%
Μεσαίοι κόκκοι (με μέση τιμή 1 mm)	45%
Μεγάλοι κόκκοι (πάνω από 2 mm)	20%

Πίνακας 7-5 Κοκκομετρία χώματος

4. Συνοπτική παρουσίαση των πρωτόκολλων διάβρωσης ανά δοκίμιο.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο πίνακας με την παρουσίαση του πρωτοκόλλου διάβρωσης ανά δοκίμιο.

Όνομα δοκιμίου	Κράμα (alloy)	Μέθοδος διαμόρφωσης πάτινας	Περιβάλλον Διάβρωσης
3	Alloy B	Επικάλυψη με πάστα Cu(NO ₃) ₂ / ZnCl ₂	Αέρα (για 17 μήνες) και σε συνθήκες 100% RH (για 1,5 μήνα)
6	Alloy A	Επικάλυψη με πάστα Cu(NO ₃) ₂ / ZnCl ₂	Αέρα (για 15 μήνες) και σε συνθήκες 100% RH (για 1,5 μήνα)
7	Alloy A	Επικάλυψη με πάστα Cu(NO ₃) ₂ / ZnCl ₂	Ενταφιασμός στο χώμα (για 28 μήνες)
9	Alloy B	Επικάλυψη με πάστα Cu(NO ₃) ₂ / ZnCl ₂	Ενταφιασμός στο χώμα (για 28 μήνες)
10	Alloy A	Εμβάπτιση σε διάλυμα CuCl ₂	Εμβάπτιση σε διάλυμα 24 και 100% RH για 48 ώρες
11	Alloy B	Εμβάπτιση σε διάλυμα CuCl ₂	Εμβάπτιση σε διάλυμα 24 και 100% RH για 48 ώρες

Πίνακας 7-6 Πρωτόκολλα διάβρωσης ανά δοκίμιο

7.3 Μέθοδοι Καθαρισμού

Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκαν και μελετήθηκαν τρεις χημικές μέθοδοι καθαρισμού. Τα τρία διαλύματα που παρασκευάστηκαν ήταν το υδατικό διάλυμα **καυστικού νατρίου** (NaOH), το **διάλυμα ανθρακικού νατρίου** (sodium carbonate solution Na₂CO₃) και το διάλυμα **alkaline dithionite**. Οι χημικές μέθοδοι εφαρμόστηκαν είτε με εμβάπτιση των αντικειμένων είτε με τοπικό καθαρισμό με τη χρήση μπατονέτας. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε διάλυμα **νιτρικού αργύρου** (AgNO₃), για να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της εκάστοτε μεθόδου ως προς το ποσοστό των Cl⁻ που απομακρύνθηκαν από την επιφάνεια των δοκιμίων προς το διάλυμα καθαρισμού. Στη συνέχεια παρουσιάζονται όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό των δοκιμίων και των αντικειμένων, καθώς και οι συστάσεις τους.

Διαλύματα Καθαρισμού				
Διαλύματα	Όνομα	Συγκέντρωση (%w/w)	Σύσταση	Μέτρηση pH
Δ1	Διάλυμα Καυστικού Νατρίου	1%	Σε 100 ml Απιονισμένο νερού προστέθηκε: 1 gr. NaOH.	pH=13,1 στους 20,4°C
Δ2	Διάλυμα Καυστικού Νατρίου	0,001%	Σε 100 ml Απιονισμένο νερού προστέθηκε:	pH=11,2 στους 20,6°C

			0,001 gr. NaOH.	
Δ3	Διάλυμα Ανθρακικού Νατρίου	1%	Σε 500 ml Απιονισμένο νερού προστέθηκαν : 5 gr. Na ₂ CO ₃ .	pH=11,18 στους 28,4°C
Δ4	Διάλυμα Νιτρικού Αργύρου	1,67%	Σε 15 ml Απιονισμένο νερού προστέθηκαν : 5 gr. Na ₂ CO ₃ .	-
Δ5	Διάλυμα Alkaline Dithionite	1%	Σε 100 ml Απιονισμένο νερού προστέθηκαν: 1 gr. NaOH 1,5gr. Na ₂ S ₂ O ₄	pH=13,17 στους 22,3°C
Δ6	Διάλυμα Alkaline Dithionite	4%	Σε 50 ml Απιονισμένο νερού προστέθηκαν: 2 gr. NaOH 3 gr. Na ₂ S ₂ O ₄	pH=13 στους 29,1°C

Πίνακας 7-7 Πίνακας Διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν

Οι τρεις χημικές μέθοδοι καθαρισμού χρησιμοποιήθηκαν όχι μόνο με δύο διαφορετικούς τρόπους (εμβάπτιση και τοπικός καθαρισμός με μπατονέτα), αλλά και με διαφορετικές συγκεντρώσεις και για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Επίσης, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, η μέθοδος διακοπτόταν και τα δοκίμια εμβαπτιζόνταν σε απιονισμένο νερό. Με αυτό τον τρόπο επιταχυνόταν ο καθαρισμός των δοκιμίων και γινόταν έλεγχος της αποτελεσματικότητας της μεθόδου (με παρατήρηση των επιπτώσεων που επέφερε στο απιονισμένο νερό η διαδικασία της εμβάπτισης). Επιπροσθέτως, για να υπάρξει μια ολοκληρωμένη καταγραφή της πειραματικής διαδικασίας του καθαρισμού, πέρα από το πείραμα με τη προσθήκη σταγόνας από το διάλυμα νιτρικού αργύρου (Δ4), γινόταν έλεγχος της τιμής του pH των διαλυμάτων καθαρισμού και των διαλυμάτων που είχαν χρησιμοποιηθεί για την εμβάπτιση των δοκιμίων, ζύγισμα των αντικειμένων και μέτρηση του πάχους της άτινας. Τέλος για τη αποτελεσματικότερη σύγκριση των διάφορων μεθόδων καθαρισμού, τα 6 δοκίμια κόπηκαν σε δύο κομμάτια στο μηχανουργείο και τα δύο νομίσματα πέρασαν δύο ενδιάμεσα στάδια (πειραματικά μέρη) καθαρισμού.

Στη συνέχεια παρατίθεται ο Πίνακας 7-8, όπου παρατίθενται τα στοιχεία της διαδικασίας καθαρισμού ανά δοκίμιο και νόμισμα (ακολουθώντας την ακριβή χρονική σειρά).

Πρωτόκολλα καθαρισμού		
Δοκίμιο	A Στάδιο	B Στάδιο
3	<ol style="list-style-type: none"> 1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Na₂CO₃ (Δ3) για 24 ώρες. 2. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Na₂CO₃ (Δ3) για 48 ώρες. 3. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Na₂CO₃ (Δ3) για 48 ώρες. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 0,001% NaOH (Δ2) για 24 ώρες.
6	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σημειακή τοποθέτηση (με βαμβάκι) διαλύματος 1% Alk. Dithionite (Δ5) . 2. Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 72ώρες. 3. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 5 λεπτά. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σημειακή τοποθέτηση (με βαμβάκι) διαλύματος 0,001% NaOH (Δ2) . 2. Σημειακή τοποθέτηση (με βαμβάκι) διαλύματος 1% NaOH (Δ1) . 3. Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 18ώρες. 4. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 5 λεπτά.
7	<ol style="list-style-type: none"> 1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Na₂CO₃ (Δ3) για 28 ώρες. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 0,001% NaOH (Δ2) για 24 ώρες.
9	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σημειακή τοποθέτηση (με βαμβάκι) διαλύματος 1% Alk. Dithionite (Δ5). 2. Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 72ώρες. 3. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 5 λεπτά. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σημειακή τοποθέτηση (με βαμβάκι) διαλύματος 0,001% NaOH (Δ2) . 2. Σημειακή τοποθέτηση (με βαμβάκι) διαλύματος 1% NaOH (Δ1) . 3. Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 18ώρες. 4. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 20 λεπτά.
10	<ol style="list-style-type: none"> 1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 1 ώρα. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 1 ώρα.

11	<p>1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 1 ώρα .</p> <p>2. Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 11 ώρες.</p>	<p>1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 1 ώρα.</p> <p>2. Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 72 ώρες.</p> <p>3. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 2 ώρες.</p> <p>4. Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 48 ώρες.</p>
Coin1	Ενδιάμεσο στάδιο	<p>1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 1 ώρα.</p> <p>2. Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 23 ώρες.</p> <p>3. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 4 ώρες.</p>
	Τελικό στάδιο	<p>1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 4% Alk. Dithionite (Δ6) για 2,15 ώρες.</p> <p>2. Σημειακή τοποθέτηση (με βαμβάκι) διαλύματος 4% Alk. Dithionite (Δ6) .</p>
Coin2	Ενδιάμεσο στάδιο	<p>1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 1 ώρα.</p> <p>2. Εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για 18 ώρες.</p> <p>3. Εμβάπτιση σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 6 ώρες.</p>
	Τελικό στάδιο	<p>1. Εμβάπτιση σε διάλυμα 4% Alk. Dithionite (Δ6) για 2,15 ώρες.</p> <p>2. Σημειακή τοποθέτηση (με βαμβάκι) διαλύματος 4% Alk. Dithionite (Δ6).</p>

Πίνακας 7-8 Πρωτόκολλο καθαρισμού ανά δοκίμιο/νόμισμα

7.4 Μέθοδοι ανάλυσης

Στα πλαίσια του πειραματικού μέρους της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι έξι μέθοδοι ανάλυσης που παρουσιάζονται παρακάτω. Μέσα από τη χρήση των ίδιων μεθόδων ανάλυσης ήταν δυνατή η σύγκριση και η εξαγωγή αποτελεσμάτων, τόσο για τις δύο διαφορετικές μεθόδους διάβρωσης (διάβρωση σε χρώμα και διάβρωση σε υγρασία), όσο και για τις δύο διαφορετικές μεθόδους καθαρισμού. Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν :

1. Περίθλαση ακτίνων -X, X- Ray Atomic Spectrometry Diffraction XRD , (Siemens D5000)
2. Φθορισμός ακτίνων- X, X- Ray Atomic Spectrometry Fluorescence XRF
3. Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, Scanning electron microscope SEM-EDS (FEI, QUANTA 2000)
4. Στερεομικροσκόπιο
5. Μέθοδος Δινορρευμάτων (Eddy Current Principle)

Στη συνέχεια γίνεται συνοπτική παρουσίαση των αρχών στις οποίες στηρίζεται η λειτουργία των μεθόδων αυτών.

1. Περίθλαση ακτίνων -X, X- Ray Atomic Spectrometry Diffraction XRD

Αρχή της μεθόδου : Η μέθοδος ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων – X, χρησιμοποιείται για τη διαλεύκανση της δομής των κρυσταλλικών ενώσεων. Με αυτό τον τρόπο συμπληρώνει την στοιχειακή ανάλυση για την ταυτοποίηση μιας ουσίας. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη που παρατηρείται ως φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού, περίθλασης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.^[4]

Βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το γνωστό νόμο του Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (7.3)$$

Όπου : λ =μήκος κύματος της ακτινοβολίας X
 $n=1,2,3...$ τάξη περίθλασης

Η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης και πλεγματού επιπέδου είναι ίση με τη γωνία μεταξύ περιθλώμενης δέσμης και πλεγματού επιπέδου. Όταν οι περιθλώμενες ακτίνες από τα διαδοχικά επίπεδα του πλέγματος είναι σε φάση και συμβάλλουν θετικά, για μια συγκεκριμένη γωνία πρόπτωσης, τότε η ένταση των περιθλώμενων ακτίνων X παίρνει μέγιστη τιμή. Αυτό συμβαίνει όταν η διαφορά πορείας των περιθλώμενων ακτίνων X από δύο γειτονικά επίπεδα είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους της ακτίνας (συνθήκη Bragg). Άρα για να είναι σε πλήρη φάση οι περιθλώμενες ακτίνες από δύο γειτονικά επίπεδα πρέπει να πληρείται η συνθήκη Bragg.

Η καταγραφή των εντάσεων των περιθλώμενων ακτίνων X από το δείγμα, ως

προς τις γωνίες περίθλασης, δίνει το φάσμα περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας X. Άρα η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας γίνεται μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d (χαρακτηριστικά για κάθε ένωση), και η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης γίνεται από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας υπό γωνία θ . Τέλος, η συγκεκριμένη μέθοδος, παρέχει πληροφορίες και για την επιφάνεια των ενώσεων.^{[4],[11]}

2. Φθορισμός ακτίνων- X, X- Ray Atomic Spectrometry Fluorescence XRF

Αρχή της μεθόδου: Η μέθοδος ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X έχει ευρεία εφαρμογή ως προς την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση. Αποτελεί μια μορφή φασματομετρίας εκπομπής ακτίνων X και βασίζεται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στιβάδων των στοιχείων, από την ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (ακτίνες X) καταλλήλου φάσματος. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια, επανέρχόμενα στη θεμελιώδη ενεργειακή τους κατάσταση, εκπέμπουν ακτινοβολία (ακτίνες X) που είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο του φάσματος.

Το φάσμα εκπομπής ενός καθαρού στοιχείου, που παράγεται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας X, αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα και από ένα υπερτιθέμενο, χαρακτηριστικό για το στοιχείο, γραμμικό φάσμα με σχετικά λίγες φασματικές γραμμές. Συγκεκριμένα, το συνεχές φάσμα ακτίνων X, σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της απότομης επιβράδυνσης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων από τα άτομα του μετάλλου της πηγής, συνεπώς, ένα μέρος της κινητικής ενέργειας αυτών των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε ακτινοβολία X. Με την αύξηση της τιμής του δυναμικού επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων (που βομβαρδίζουν το μέταλλο), πάνω από μια τιμή (χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο), εμφανίζονται στο φάσμα εκπομπής υπερτιθέμενες έντονες φασματικές γραμμές, οι οποίες οφείλονται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων (K, L, M) των ατόμων του μετάλλου στόχου της πηγής.^[4]

3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, Scanning electron microscope SEM-EDS

Αρχή της μεθόδου: Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση του δείγματος με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, που χαρακτηρίζεται από πολύ μικρό μήκος κύματος (της τάξεως του 0.1nm). Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται μέσω θερμικής εκπομπής από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου και στη συνέχεια επιταχύνεται από σταθερή τάση τιμής 1- 50 kV, αποκτώντας έτσι συγκεκριμένο μήκος κύματος. Μαγνητικοί φακοί εστιάζουν τη δέσμη σε άλλη δέσμη μικρής διαμέτρου, η οποία σαρώνεται με τη βοήθεια επιπλέον πηνίων εκτροπής στην επιφάνεια του δείγματος. Ακόμη, ολόκληρη η διάταξη βρίσκεται υπό κενό.^[11]

Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγονται :

α) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered) : Προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος (σε βάθος έως και 100 nm) και έχουν υψηλές ενέργειες (έως και 50 keV). Επιπλέον, η ένταση του παραγόμενου δείγματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων της επιφάνειας, καθώς, και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Ακόμη, η αντίθεση που προκαλείται είναι πολύ μεγαλύτερη σε

σχέση από αυτήν που προκαλείται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (κατηγορία β), και έτσι συλλέγονται πληροφορίες για τη μικροδομή και την τοπογραφία της επιφάνειας.

β) Δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary) : Χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας (με τιμή έως και 50 eV) και προέρχονται από τις ανελαστικές κρούσεις (ιονισμό) των ατόμων του δείγματος από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια. Σημαντικό στοιχείο αποτελεί το ότι η μικροτοπογραφία του δείγματος αναπαρίσταται στην οθόνη σαν φωτεινές ή σκούρες περιοχές, εξαιτίας του ότι ο αριθμός των εκπεμπόμενων (από το δείγμα) δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι ανάλογος της γωνίας πρόσπτωσης της δέσμης.

γ) Ακτίνες X : Παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου (σε βάθος 1 μm). Το χαρακτηριστικό φάσμα του δείγματος καταγράφεται με τη χρήση φασματογράφου ακτίνων X. Μάλιστα, οι ακτίνες X από ένα συγκεκριμένο στοιχείο του δείγματος, μπορούν να απεικονιστούν στην οθόνη ως φωτεινά σημεία στην εξεταζόμενη περιοχή, δίνοντας την τοπική συγκέντρωση του στοιχείου αυτού (element mapping). Γενικά, το φάσμα ακτίνων X δίνει την ένταση των γραμμών συναρτήσει της ενέργειας και η ανάλυσή του οδηγεί στη χημική ανάλυση της επιφάνειας (μικροανάλυση ακτίνων X με τη μέθοδο διασποράς ενέργειας, energy dispersive analysis EDS). Τέλος, το περιοριστικό στοιχείο των συνήθων φασματογράφων ακτίνων X, είναι ότι μπορούν να ανιχνεύσουν στοιχεία με ατομικό αριθμό $Z > 11$.^[11]

4. Στερεομικροσκόπιο

Αρχή της μεθόδου : Η λειτουργία των διαφόρων συστημάτων των στερεομικροσκοπίων μπορεί να διαφέρει αρκετά. Σε μερικά στερεομικροσκόπια, τα δείγματα εικονίζονται με τη «σύνθεση» δύο διαφορετικών οπτικών «διαδρομών». Η κάθε διαδρομή απαρτίζεται από έναν προσοφθάλμιο φακό, έναν αντικειμενικό φακό και διάφορα άλλα στοιχεία φακών. Αλλά στερεομικροσκόπια, βασίζονται στη λειτουργία ενός αντικειμενικού φακού, κοινού για τις δύο ξεχωριστές οπτικές «διαδρομές». Όμως ανεξάρτητα από τις όποιες διαφοροποιήσεις, η γενική λειτουργία βασίζεται στη συνδιασμένη προβολή στον φακό, δύο ξεχωριστών εικόνων, που προέρχονται από ελαφρώς διαφορετικές οπτικές γωνίες. Συνεπώς, το αποτέλεσμα είναι μία εικόνα τριών διαστάσεων του αντικειμένου, η ανάλυση του οποίου περιορίζεται από τις παραμέτρους του οπτικού συστήματος του μικροσκοπίου.

Επιπλέον, τα στερεομικροσκόπια μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα παλαιότερα μικροσκόπια κατηγορίας Greenough και τα νεότερα κοινά στερεομικροσκόπια αντικειμενικών φακών. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί, ότι σε κάθε τύπος στερεομικροσκοπίου μπορεί να προστεθούν ξεχωριστοί φακοί για να αυξηθεί η μεγέθυνση, ή ένα σύστημα συνεχόμενων αλλαγών της δυνατότητας μεγέθυνσης.^[32]

5. Μέθοδος Δινορρευμάτων (Eddy Current Principle)

Αρχή της μεθόδου: 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 αγώγιμου υποστρώματος, είναι ανάλογο προς το πάχος του επιστρώματος του υποστρώματος. Μετά από την επεξεργασία, το αποτέλεσμα απεικονίζεται κατευθείαν στην οθόνη του οργάνου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του πάχους της πάτινας.

Κεφάλαιο 8

Αποτελέσματα



Εικόνα 8 Λύκαινα του Καπιτωλίου

8.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των μεθόδων ανάλυσης, οι μετρήσεις και οι φωτογραφίες των δοκιμίων και των νομισμάτων ως προς τη μελέτη των προϊόντων της διάβρωσης και ως προς τη μελέτη και τη σύγκριση των μεθόδων καθαρισμού. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων γίνεται ανά δοκίμιο ή νόμισμα.

Η παρουσίαση των δοκιμίων γίνεται στη βάση της διαδικασίας που ακολουθεί: Αρχικά παρουσιάζονται τα δοκίμια **3,6,7,9, 10** και **11** τα οποία διαβρώθηκαν σε συνθήκες εργαστηρίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αναλύσεις των αγνώστων νομισμάτων **Coin 1** και **Coin 2**, τα οποία έχουν διαβρωθεί σε περιβάλλον χρώματος και υγρασίας αντίστοιχα, σε φυσικές συνθήκες. Η παρουσίαση περιέχει τις αναλύσεις των αποτελεσμάτων των μεθόδων καθαρισμού για κάθε στάδιο του δοκιμίου (στάδια α και β), όπως και για τα δύο νομίσματα. Επιπλέον η παρουσίαση συνοδεύεται από φωτογραφίες και από μετρήσεις του βάρους και του πάχους της πάτινας σε κάθε στάδιο της πειραματικής διαδικασίας. Τα αντικείμενα που αναλύθηκαν είναι τα δοκίμια :

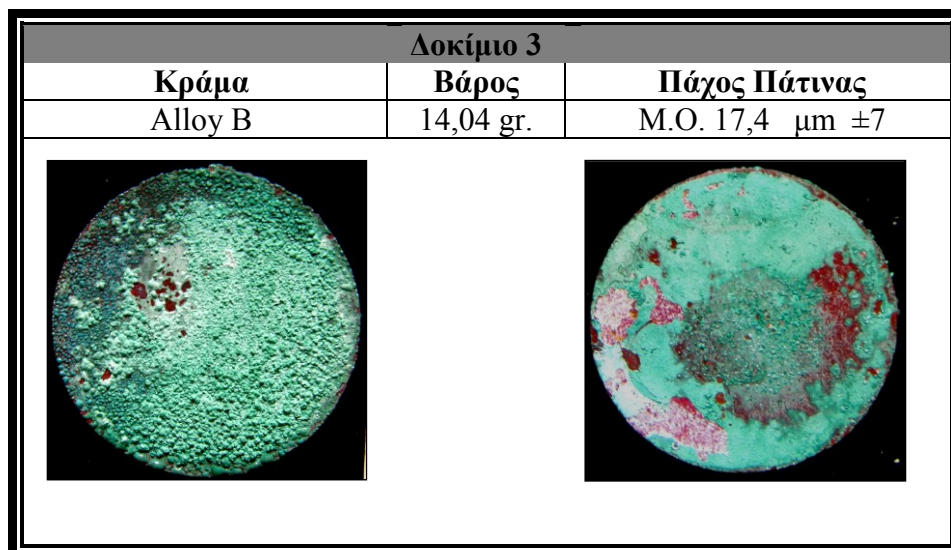
- 3 (3α και 3β)
 - 6 (6α και 6β)
 - 7 (7α και 7β)
 - 9 (9α και 9β)
 - 10 (10α και 10β)
 - 11 (11α και 11β)
- καθώς και τα άγνωστα νομίσματα
- Coin 1 (side a και side b)
 - Coin 2

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων βασίστηκε σε τρεις παράγοντες. Πρώτον, την ανάλυση του σχηματισμού των προϊόντων στην πάτινα των μπρούτζων στη βάση της επιλεκτικής διάλυσης του χαλκού (τόσο στο στάδιο της διάβρωσης όσο και στο στάδιο του καθαρισμού). Δεύτερος παράγοντας είναι η κατηγοριοποίηση των επιφανειών των αντικειμένων με κριτήρια το χρώμα, την όψη και το βαθμό διατήρησης της αρχικής επιφάνειας. Έτσι δημιουργούνται δύο τύποι επιφάνειας. Τρίτον, η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού κρίνεται από το ποσοστό σταθεροποίησης της πάτινας και διατήρησης της μορφής της αρχικής επιφάνειας. Με μια χημική ανάλυση, τα κριτήρια του καθαρισμού είναι η απομάκρυνση των Cl^- , ο μετασχηματισμός των τριϋδροξυ-γλωφιδίων χαλκού (II) σε κυπρίτη και τέλος η σταθεροποίηση της πάτινας. ^{[2][27][28]}

8.2. Δοκίμιο 3

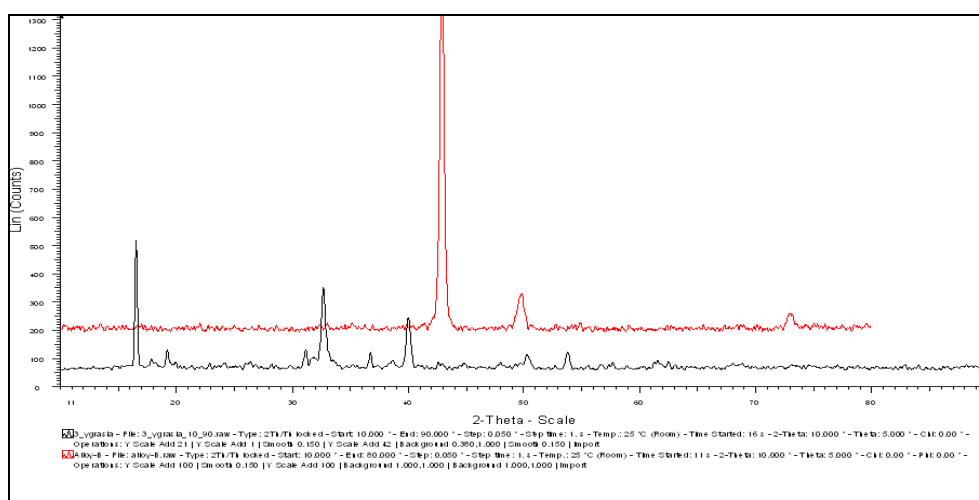
I Προϊόντα διάβρωσης

Το δοκίμιο 3, αφού επικαλύφθηκε με πάστα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnCl}_2$, έμεινε σε επαφή με τον αέρα για 17 μήνες και σε συνθήκες υγρασίας 100% RH για 1,5 μήνα. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τη μέθοδο XRD.

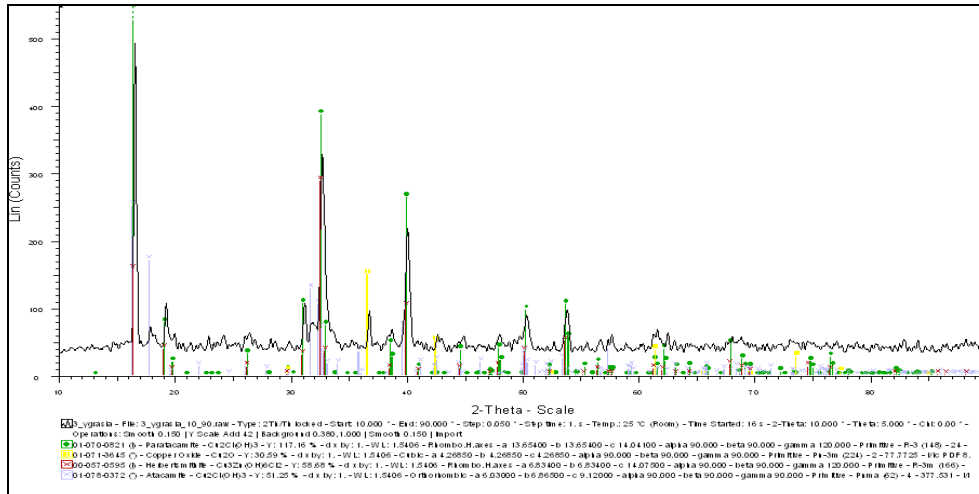


Πίνακας 8-2-1 Δοκίμιο 3

Τα φάσματα για το δοκίμιο 3 που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-2-1 Σύγκριση φασμάτων κράματος B και Δοκίμιου 3



Διάγραμμα 8-2-2 Φάσμα XRD Δοκιμίου 3

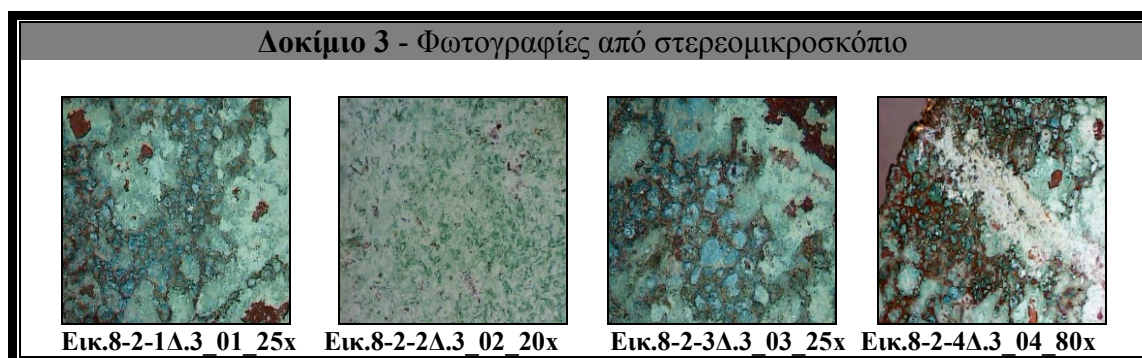
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 3 Ανάλυση XRD	
Paracatamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Herbertsmithite	$\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$
Atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Copper Oxide	Cu_2O

Πίνακας 8-2-2 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκιμίου 3

Σχολιασμός : Η ανάλυση του φάσματος επέφερε τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Η επικάλυψη με τη πάστα και η έκθεση σε περιβάλλον υγρασίας (marine corrosion) δημιούργησε ένα παχύ στρώμα πάτινας με αρκετά προϊόντα διάβρωσης. Στο περιβάλλον υγρασίας, ο χλωριούχος χαλκός (II) υδροξειλιώνεται σε ένα από τα ισομερή σύνθετα $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Όταν η συγκέντρωση του Cu είναι μειωμένη σε σχέση με τη συγκέντρωση των Cl^- , συνήθως ευνοείται η δημιουργία του παρατακαμίτη (Paracatamite) έναντι του ατακαμίτη (Atacamite) χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν είναι δυνατή η συνύπαρξή τους.^{[2],[25]} Επιπλέον σε μεγάλη συγκέντρωση συναντάται η ένωση Herbertsmithite, που αποτελεί ένωση πολύ κοντινή σε έναν παρατακαμίτη με σταθεροποιητικό στοιχείο το ψευδάργυρο Zn (με αυξημένο το μέγεθος του δείκτη Cu/Zn. Η δημιουργία της συγκεκριμένης ένωσης οφείλεται στον εμπλουτισμό σε Zn από την πάστα διάβρωσης.^[23] Τέλος, η αναγωγή του Cu(II) επέφερε τη δημιουργία του μεγάλου ποσοστού κυπρίτη (Cu_2O).

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



Πίνακας 8-2-3 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 3

Σχολιασμός : Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, η σκόνη με το πράσινο ανοιχτό χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του παρατακαμίτη και του ατακαμίτη (υαλώδες πράσινο), ενώ τα πιο σκούρα πράσινα σημεία και μπλε στην ένωση Herbertsmithite^[29]. Επιπλέον, τα κόκκινα σημεία είναι ο κυπρίτης. Τέλος, η επιφάνεια της πάτινας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως επιφάνεια τύπου I, παρ' όλες τις ανομοιομορφίες.^{[2],[17],[25]}

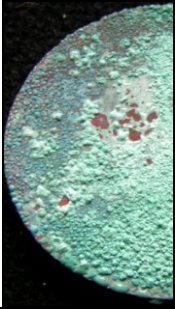
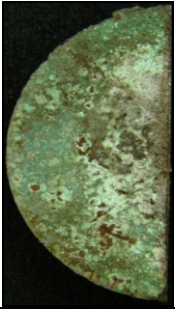
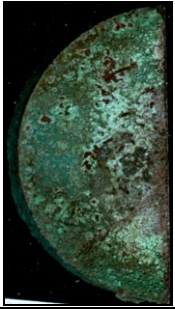
II Καθαρισμός Δοκιμίου 3

1. Δοκίμιο 3α

Το δοκίμιο 3α εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% Na₂CO₃ (Δ3) και στη συνέχεια εμβαπτίστηκε εκ νέου σε διάλυμα 1% Na₂CO₃ (Δ3) για 48 ώρες. Το pH του διαλύματος υπέστη ελάχιστη πτώση [από 11,18 (28,4°C) σε 11,01 (21,2 °C)], στη συνέχεια υπέστη μικρή αύξηση [11,18 (28,4°C) σε 11,24 (21,5 °C)], ενώ το με τη ρήψη σταγόνας του διαλύματος (Δ4) υπήρξε δημιουργία ιζήματος.

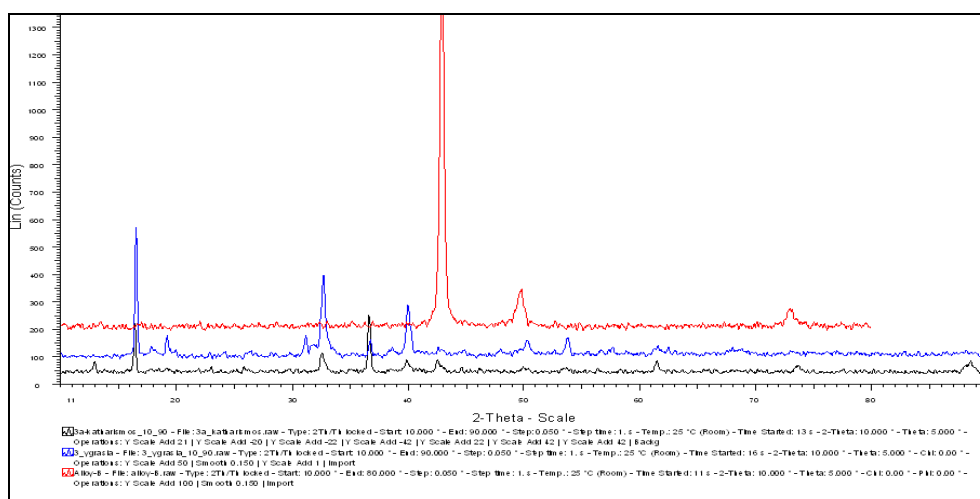
Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η δημιουργία ιζήματος, συγκεκριμένα η δημιουργία ιζήματος χλωριούχου αργύρου και δείχνει ότι υπάρχουν ακόμα χλωριόντα για να διαχυθούν από την επιφάνεια διάβρωσης στο διάλυμα.

Το αποτέλεσμα του καθαρισμού δεν ήταν το επιθυμητό, γι' αυτό και στη συνέχεια έγινε εμβάπτιση του δοκιμίου σε διάλυμα 1% Na₂CO₃ (Δ3) για 48 ώρες. Το pH του διαλύματος υπέστη μικρή αύξηση [11,18 (28,4°C) σε 11,31 (22,4 °C)], ενώ με το δεν υπήρξε εμφανές ίζημα με τη ρήψη διαλύματος (Δ4).

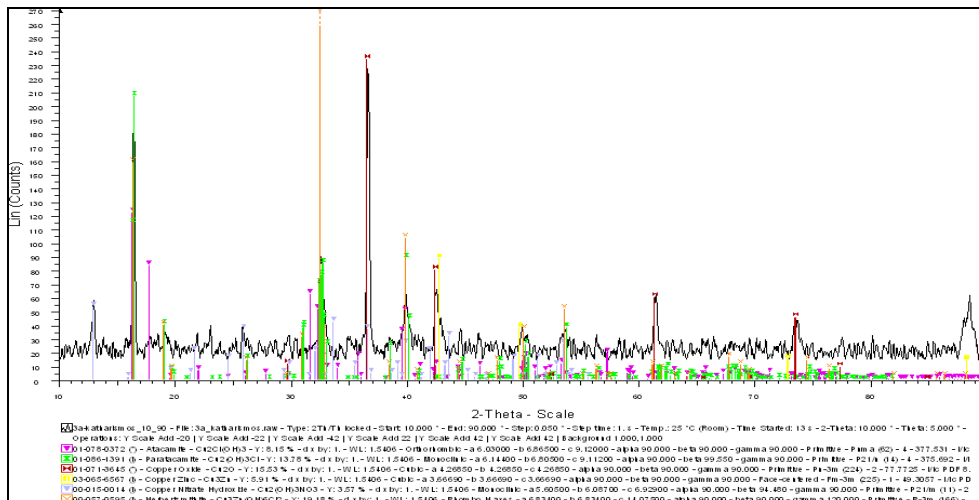
Δοκίμιο 3α		
Αρχικό Στάδιο	Μεσαίο Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 6,81gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. Μ.Ο. 17,4 μm ±7	Μη επιθυμητό αποτέλεσμα.	Βάρος: 6,81gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 34,4 μm ±9
		

Πίνακας 8-2-4 Δοκίμιου 3α

Τα φάσματα για το δοκίμιο 3α που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-2-3 Σύγκριση φασμάτων κράματος Β, Δοκίμιου 3. Δοκίμιο 3α



Διάγραμμα 8-2-4 Φάσμα XRD Δοκίμιο 3α

Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

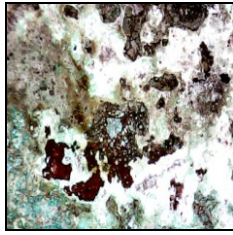
Δοκίμιο 3α		Ανάλυση XRD
Herbertsmithite		$\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$
Copper Oxide		Cu_2O
Paracatamite		$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Atacamite		$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Copper Zinc		Cu_3Zn
Copper Nitrate		$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$
Copper Hydroxide		

Πίνακας 8-2-5 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 3α

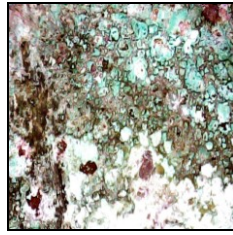
Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν την μη αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης έχουν μειωθεί. Όμως, δεν έχει γίνει η διάχυση όλων των χλωριόντων στο διάλυμα ώστε τα τριϋδροξυ-χλωρίδια χαλκού (II) να μετατραπούν σε πιο σταθερές ενώσεις, ανεξάρτητα από την παρουσία κυπρίτη.^{[2],[27]} Τέλος έκπληξη αποτελεί η παρουσία του υδροξειδίου νιτρικού χαλκού, που κατά πάσα πιθανότητα ήταν προϊόν διάβρωσης από την επικάλυψη με την πάστα, το οποίο ήρθε στην επιφάνεια.

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.

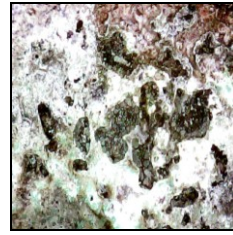
Δοκίμιο 3α - Φωτογραφίες από στερεομικροσκόπιο



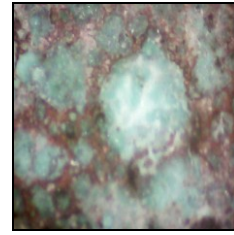
Εικ.8-2-5Δ.3α 01 20x



Εικ.8-2-6Δ.3α 02 20x



Εικ.8-2-7Δ.3α 03 20x



Εικ.8-2-8Δ.3α 04 80x

Πίνακας 8-2-6 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 3α

Σχολιασμός : Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, η σκόνη με το πράσινο ανοιχτό χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του παρατακαμίτη και του ατακαμίτη (υαλώδες πράσινο), ενώ τα πιο σκούρα πράσινα σημεία και μπλε στην ένωση Herbertsmithite^[27] Επιπλέον, τα κόκκινα σημεία είναι ο κυπρίτης.

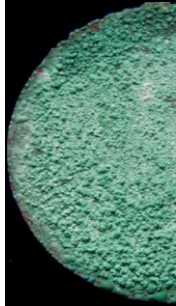
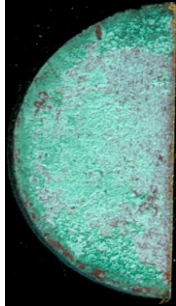
Εδώ, πρέπει να σημειωθούν δύο σημαντικά στοιχεία. Πρώτον, η αύξηση του πάχους της πάτινας δείχνει είτε πως αυξήθηκαν τα προϊόντα διάβρωσης, είτε πως δημιουργήθηκαν ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Επιπροσθέτως τιμή του pH παραμένει σταθερή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός της λειτουργίας του συγκεκριμένου διαλύματος ως ρυθμιστικό διάλυμα. Συγκεκριμένα η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Όταν λοιπόν η συγκέντρωση των ιόντων OH^- πέφτει τότε το σημείο ισορροπίας της αντίδρασης μετατοπίζεται προς τα δεξιά και έτσι το pH παραμένει και μετά τον καθαρισμό σχεδόν σταθερό.^{[2],[27]}

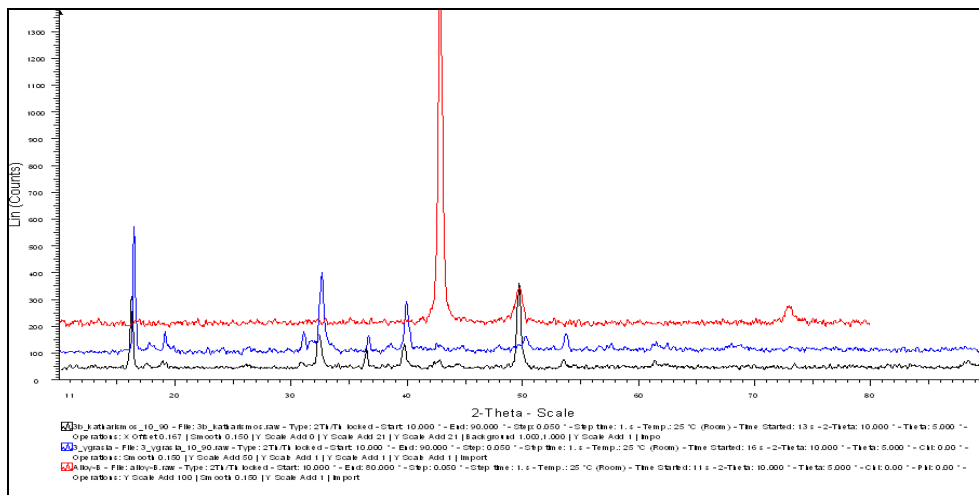
2. Δοκίμιο 3β

Το δοκίμιο 3β εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 0,001% NaOH (Δ2) για 24 ώρες. Το pH του διαλύματος μειώθηκε αρκετά [11,2 (20,6 °C) σε 8,32 (21 °C)]. Δεν υπήρξε παρά μικρή αλλαγή, οπότε το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 5 λεπτά.

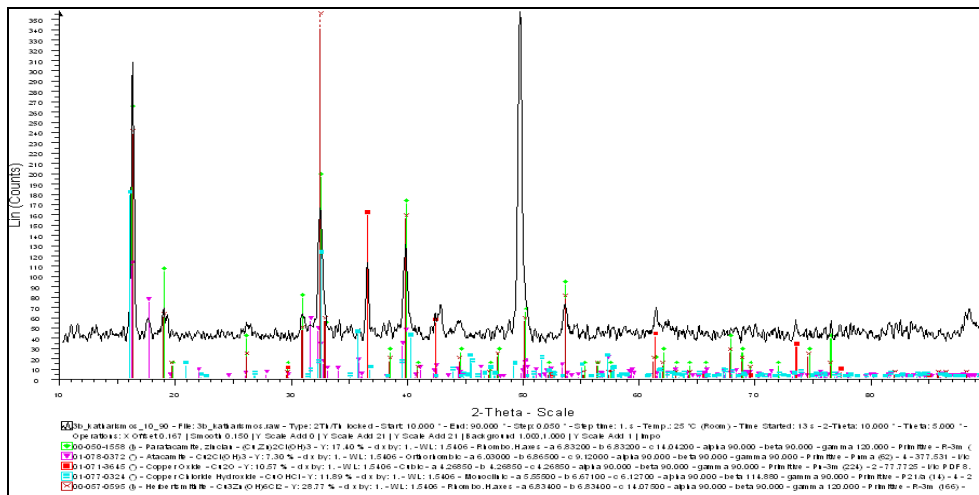
Δοκίμιο 3β	
Αρχικό Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 7,23gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 17,4 $\mu\text{m} \pm 7$	Βάρος: 7,23gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 35,4 ± 21
	

Πίνακας 8-2-7 Δοκίμιο 3β

Τα φάσματα για το δοκίμιο 3β που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-2-5 Σύγκριση φασμάτων κράματος Β, Δοκμίου 3. Δοκίμιο 3β



Διάγραμμα 8-2-6 Φάσμα XRD Δοκίμιο 3β

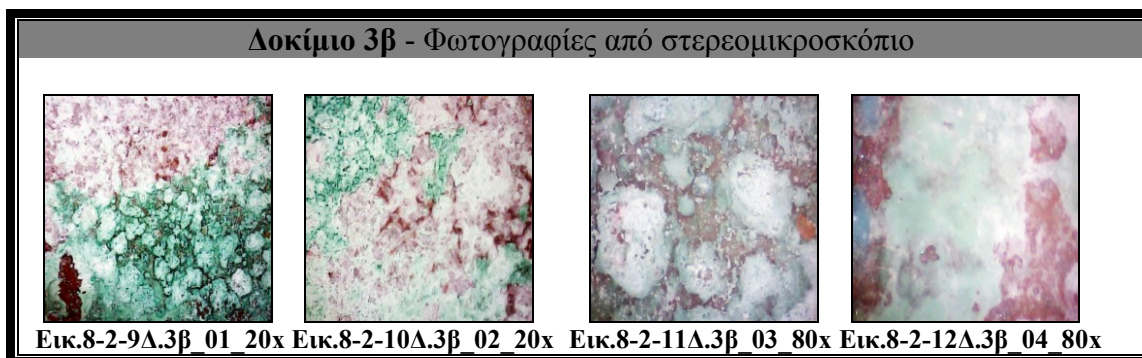
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 3β		Ανάλυση XRD
Herbertsmithite		$\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$
Paracatamite		$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Copper Chloride		CuOHCl
Copper Oxide		Cu_2O
Atacamite		$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$

Πίνακας 8-2-8 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 3β

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν την μη αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης έχουν απλά μειωθεί και αυτό φαίνεται και από τις μεγάλες συγκεντρώσεις. Δεν έχει γίνει η διάχυση όλων των χλωριόντων στο διάλυμα ώστε τα τριϋδροξυ-χλωρίδια χαλκού (II) να μετατραπούν σε πιο σταθερές ενώσεις, ανεξάρτητα από την παρουσία κυπρίτη.^{[2], [27]} Τέλος, η εμφάνιση της μη σταθερής ενδιάμεσης ένωσης υδροξειδίου του χλωριούχου χαλκού δείχνει πως το αποτέλεσμα παραμένει μακριά από το στάδιο της σταθεροποιημένης πάτινας.

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



Πίνακας 8-2-9 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 3β

Σχολιασμός: Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, η σκόνη με το πράσινο ανοιχτό χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του παρατακαμίτη και του ατακαμίτη (υαλώδες πράσινο), ενώ τα πιο σκούρα πράσινα σημεία στην ένωση Herbertsmithite.^[27] Τα κόκκινα σημεία είναι ο κυπρίτης. Επιπλέον, το πάχος της πάτινας αυξήθηκε και τιμή του pH μειώθηκε. Τέλος, το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό.

Όσον αφορά την πτώση της τιμής του pH, αυτό οφείλεται στο ότι, ως συνέπεια της δράσης του διαλύματος, η συγκέντρωση των υδροξυλίων πέφτει και έτσι σημειώνεται και πτώση της τιμής του pH.^{[2],[27]}

8.3 Δοκίμιο 6

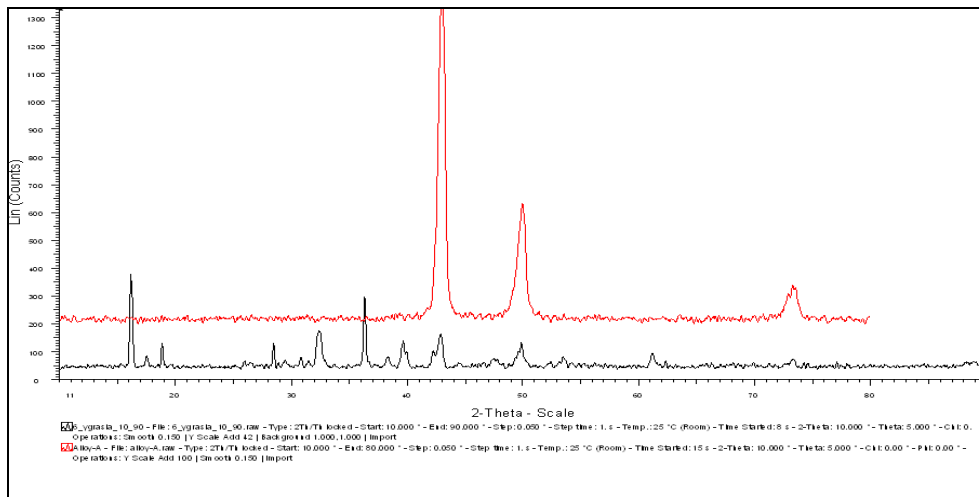
I Προϊόντα διάβρωσης

Το δοκίμιο 6, αφού επικαλύφθηκε με πάστα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{ZnCl}_2$, έμεινε σε επαφή με τον αέρα για 15 μήνες και σε συνθήκες υγρασίας 100% RH για 1,5 μήνα. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τις μεθόδους XRD και XRF.

Δοκίμιο 6		
Χρώμα	Βάρος	Πάχος Πάτινας
Alloy A	12,02 gr.	Μ.Ο. 10,4 μm ±5

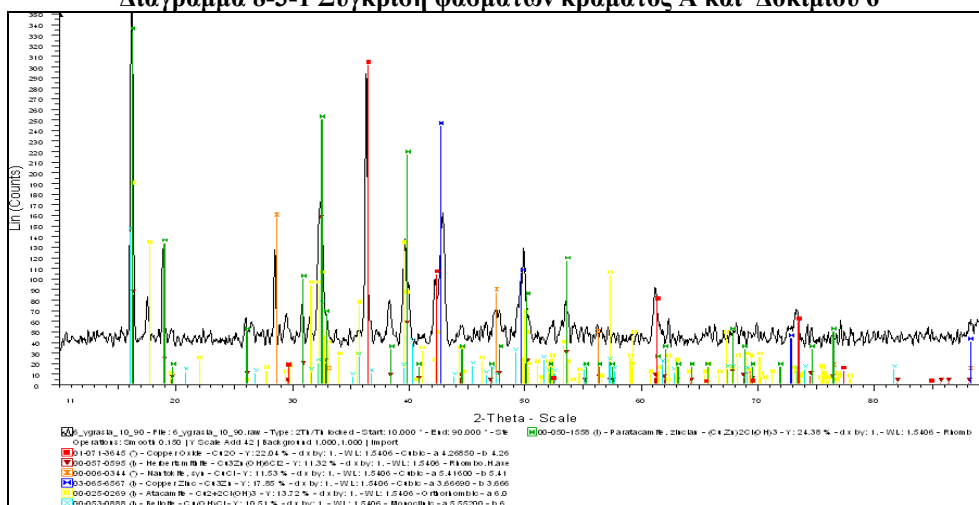
Πίνακας 8-3-1 Δοκίμιο 6

Τα φάσματα για το δοκίμιο 6 που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



- Κράμα Α
- Δοκίμιο 6

Διάγραμμα 8-3-1 Σύγκριση φασμάτων κράματος Α και Δοκίμιου 6



Διάγραμμα 8-3-2 Φάσμα XRD Δοκίμιο 6

Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 6 Ανάλυση XRD	
Paratacamite	$(\text{CuZn})_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Copper Oxide	Cu_2O
Copper Zinc	Cu_3Zn
Atacamite	$\text{Cu}_2+2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Nantokite	CuCl
Herbertsmithite	$\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$
Belloite	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$

Πίνακας 8-3-2 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 6

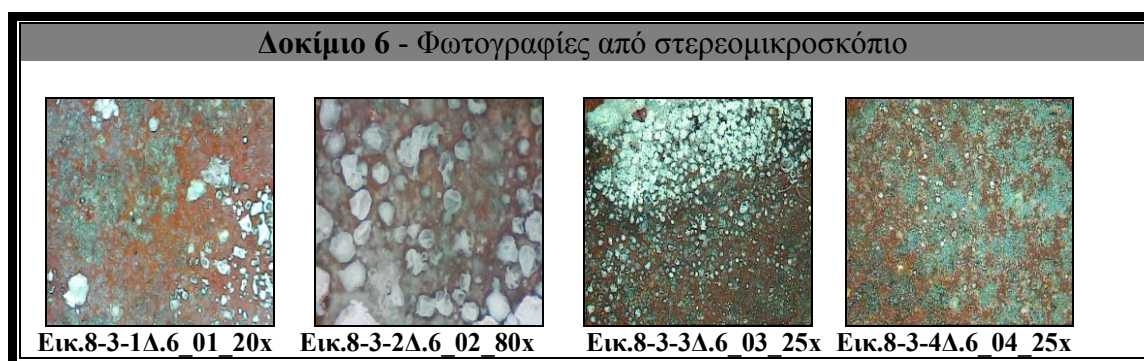
Στο δοκίμιο 6 έγινε ανάλυση και με τη μέθοδο ανάλυσης XRF. Τα αποτελέσματα είναι:

Δοκίμιο 6 Ανάλυση XRF	
Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)
Cu	71,1
Cl	22,7
Sn	5,28
Zn	0,0370
Pb	0,0359

Πίνακας 8-3-3 Ανάλυση φάσματος XRF Δοκιμίου 6

Σχολιασμός: Η στοιχειακή ανάλυση με τη μέθοδο του XRF, όπως και η ανάλυση του φάσματος XRD, έδειξαν τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Τα στοιχεία του κράματος, η επικάλυψη με τη πάστα και η έκθεση σε περιβάλλον υγρασίας (marine corrosion) δημιούργησαν ένα στρώμα διάβρωσης με αρκετά προϊόντα διάβρωσης, αλλά με πολύ μικρό πάχος και χωρίς να καλύπτει όλη την επιφάνεια. Στο περιβάλλον υγρασίας, ο χλωριούχος χαλκός (II) υδροξειλιώνεται σε ένα από τα ισομερή άλατα $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Όταν η συγκέντρωση του Cu είναι μειωμένη σε σχέση με τη συγκέντρωση των Cl, συνήθως ευνοείται η δημιουργία του ψευδαργυρικού (λόγω της πάστας) παρατακαμίτη (Paracatamite) έναντι του ατακαμίτη (atacamite) χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν είναι δυνατή η συνύπαρξη τους.^{[2],[25]} Επιπλέον, η αναγωγή του Cu(II) επέφερε τη δημιουργία του μεγάλου ποσοστού κυπρίτη (Cu_2O). Η ύπαρξη με ένα αξιόλογο ποσοστό συγκέντρωσης των ενώσεων του ναντοκίτη και Belloite (πρόδρομη ένωση των ισομερών $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) καταδεικνύει ότι οι συνθήκες διάβρωσης δεν ήταν αρκετά δραστικές.^[2] Η εμφάνιση της ένωσης του Herbertsmithite, παραπλήσια του παρατακαμίτη οφείλεται στην παρουσία του Zn.^[23] Τέλος η μόνη μη αναμενόμενη ένωση ήταν η ένωση Cu_3Zn .

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



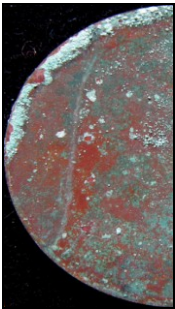
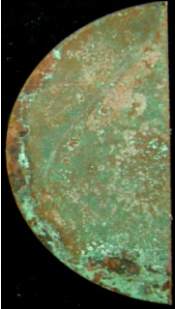
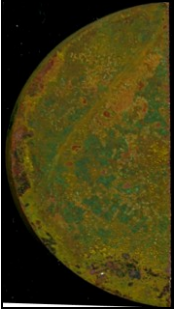
Πίνακας 8-3-4 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 6

Σχολιασμός: Το στρώμα της τεχνητής πάτινας είναι αρκετά λεπτό. Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, η σκόνη με το πράσινο ανοιχτό χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του παρατακαμίτη. Επιπλέον, τα κόκκινα σημεία αντιπροσωπεύουν το στρώμα του κυπρίτη. Τέλος, η επιφάνεια της πάτινας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως επιφάνεια τύπου I, κυρίως λόγω της ομοιομορφίας, του πάχους και του χρώματος.^{[2],[17],[25]}

II Καθαρισμός Δοκιμίου 6

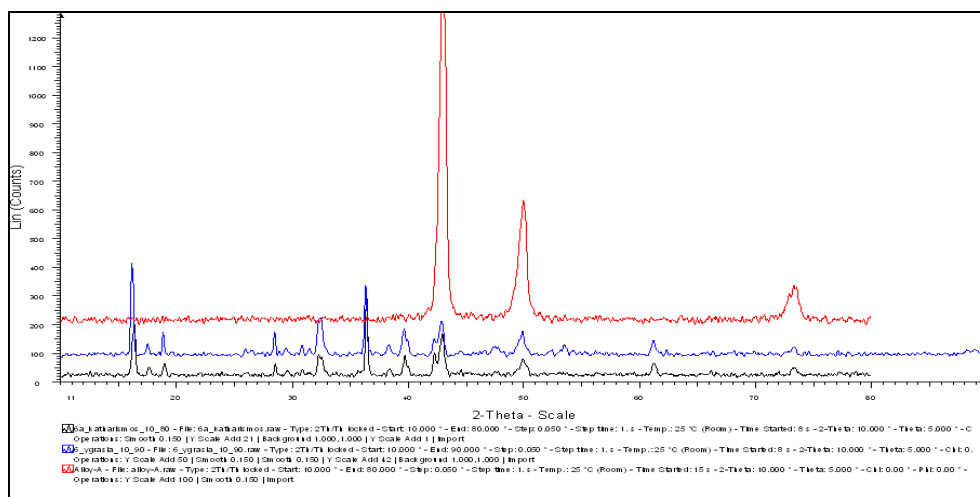
1. Δοκίμιο 6α

Το δοκίμιο 6α υπέστη τοπικό καθαρισμό με μπατονέτα με το διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) και στη συνέχεια παρέμεινε σε απιονισμένο νερό για 72 ώρες. Το pH του νερού υπέστη ελάχιστη μείωση [7,7 (21 °C) σε 6,40 (20,9 °C)], ενώ το με τη ρήξη σταγόνας του διαλύματος (Δ4) υπήρξε δημιουργία ιζήματος. Το αποτέλεσμα του καθαρισμού δεν ήταν το επιθυμητό, γι' αυτό και στη συνέχεια έγινε εμβάπτιση του δοκιμίου σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 5 λεπτά.

Δοκίμιο 6α		
Αρχικό Στάδιο	Μεσαίο Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 5,65gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 10,4 μm ±5	Μη επιθυμητό αποτέλεσμα.	Βάρος: 5,64gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 21,6 μm ±11
		

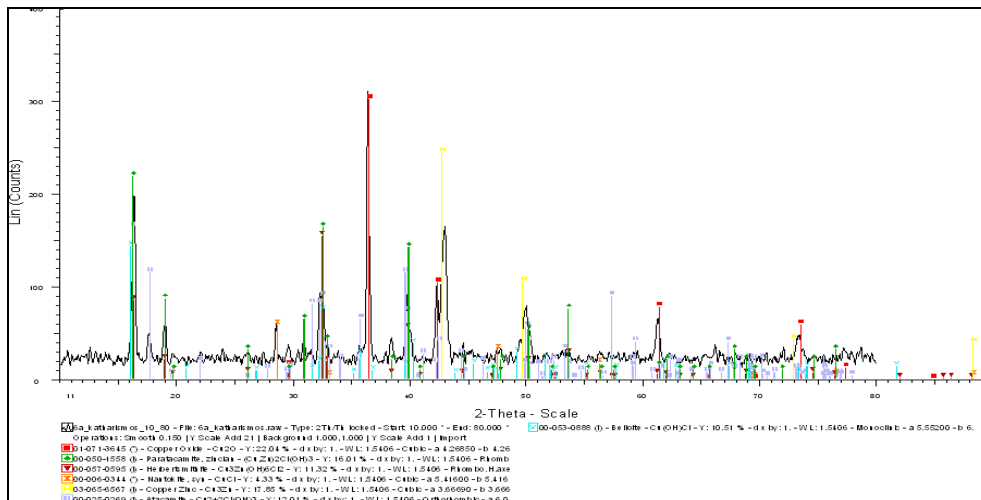
Πίνακας 8-3-5 Δοκίμιο 6α

Τα φάσματα για το δοκίμιο 6α που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



- Κράμα Α
- Δοκίμιο 6
- Δοκίμιο 6α

Διάγραμμα 8-3-3 Σύγκριση φασμάτων κράματος Α, Δοκιμίου 6 και Δοκίμιο 6α



Διάγραμμα 8-3-4 Φάσμα XRD Δοκίμιο 6α

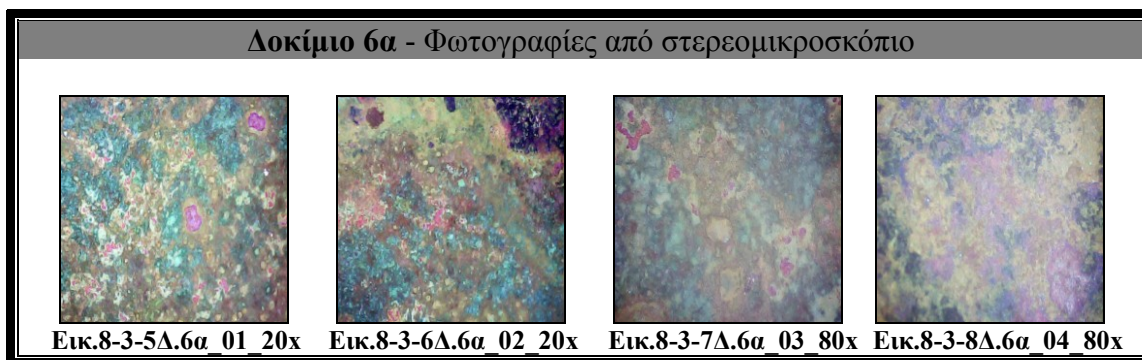
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 6α Ανάλυση XRD	
Copper Oxide	Cu_2O
Copper Zinc	Cu_3Zn
Paratacamite	$(\text{CuZn})_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Atacamite	$\text{Cu}_2+2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Herbertsmithite	$\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$
Belloite	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$
Nantokite	CuCl

Πίνακας 8-3-6 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 6α

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν ότι οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης μειωθεί. Η έντονη παρουσία κυπρίτη δείχνει ότι το alkaline dithionite έδρασε αποτελεσματικά ως αναγωγικό μέσο, δηλαδή υπήρξε αναγωγή του χαλκού, των ενώσεων τριϋδροξυ-χλωριόντων χαλκού (II) [παρατακαμίτη και ατακαμίτη] σε κυπρίτη (οξείδιο $\text{Cu}(\text{I})$), αν και η παρουσία των τριϋδροξυ-χλωριδίων του χαλκού (II) και του ναντοκίτη δείχνουν ότι το τελικό προϊόν δεν είναι στο επίπεδο της σταθεροποίησης, παρόλη τη μείωση της συγκέντρωσης αυτών των προϊόντων.^{[2], [28]} Τέλος, είναι εμφανές ότι ο τοπικός καθαρισμός δεν είναι αποτελεσματική μέθοδος.

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.

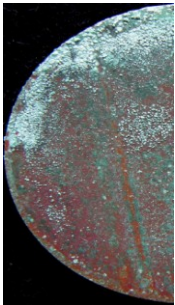

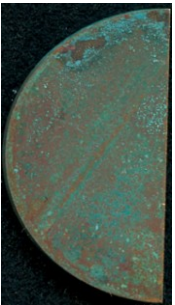


Πίνακας 8-3-7 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίο Δοκμίου 6α

Σχολιασμός: Η εμφάνιση στο διάλυμα του alkaline dithionite είχε την αναμενόμενη αλλαγή χρώματος από μπλε –πράσινο (σύνθετα υδροξειδία χλωριούχου χαλκού) σε πορτοκαλί – κίτρινο και δείχνουν την αναγωγή σε ενώσεις του μονοσθενούς χαλκού, Cu (I).^{[21],[28]} Οι αποχρώσεις του μπλε και του πράσινου οφείλονται στην ύπαρξη των συνθέτων υδροξειδίων χλωριούχου χαλκού και οι κόκκινες αποχρώσεις στην ύπαρξη του κυπρίτη. Περαιτέρω τα χρώματα ταιριάζουν στα χρώματα που προκαλεί το πρώτο στάδιο της δράσης του Alk. Dithionite.^[28] Τέλος, η τιμή του pH παρέμεινε σταθερή, η αύξηση του πάχους της πάτινας είναι αισθητή, ενώ είναι φανερό πως η εφαρμογή της μεθόδου του τοπικού καθαρισμού δεν επαρκεί.

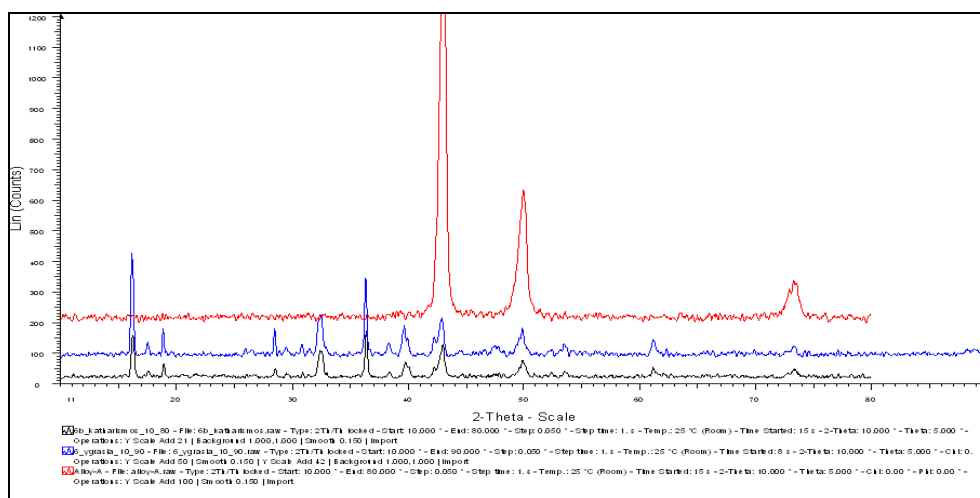
2. Δοκίμιο 6β

Το δοκίμιο 6β υπέστη τοπικό καθαρισμό με μπατονέτα με το διάλυμα 0,001% NaOH (Δ2) και με το διάλυμα 1% NaOH (Δ1). Στη συνέχεια το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε απιονισμένο νερό για 18ώρες. Το pH του διαλύματος δεν άλλαξε, ενώ το με τη ρήξη σταγόνας του διαλύματος (Δ4) υπήρξε δημιουργία ιζήματος. Το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό οπότε το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 5 λεπτά.

Δοκίμιο 6β		
Αρχικό Στάδιο	Μεσαίο Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 6,37gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 10,4 μm ±5	Μη επιθυμητό αποτέλεσμα.	Βάρος: 6,37gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 22,4 μm ±11
		

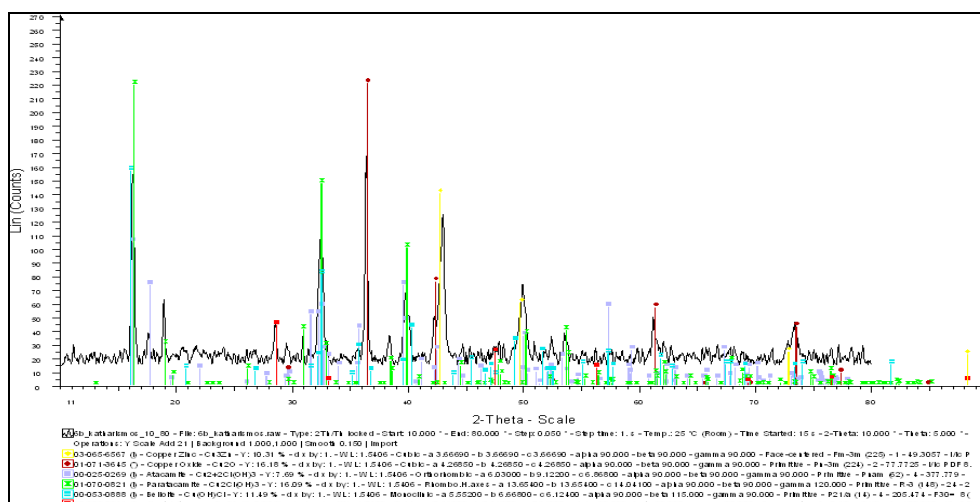
Πίνακας 8-3-6 Δοκίμιο 6β

Τα φάσματα για το δοκίμιο 6β που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



- Κράμα Α
- Δοκίμιο 6
- Δοκίμιο 6β

Διάγραμμα 8-3-5 Σύγκριση φασμάτων κράματος Α, Δοκίμιου 6 και Δοκίμιο 6β



Διάγραμμα 8-3-6 Φάσμα XRD Δοκίμιο 6β

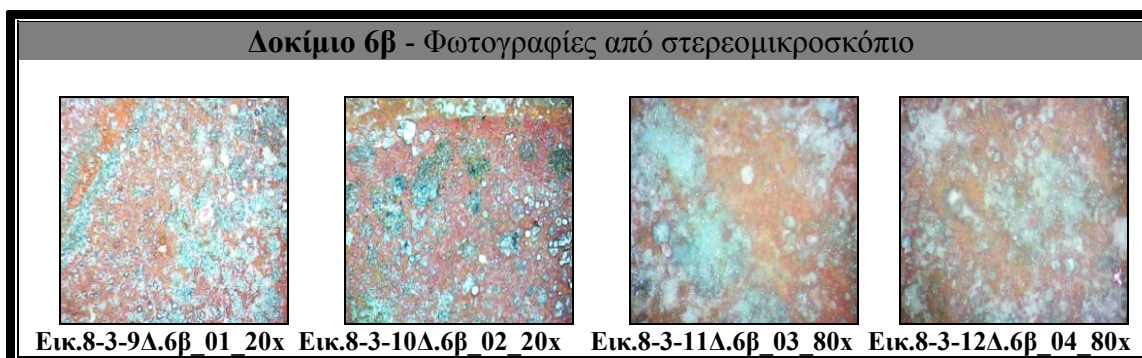
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 6β	Ανάλυση XRD
Copper Oxide	Cu ₂ O
Paratacamite	(CuZn) ₂ Cl(OH) ₃
Belloite	Cu(OH)Cl
Copper Zinc	Cu ₃ Zn
Atacamite	Cu ₂ +2Cl(OH) ₃
Nantokite	Cu ₂ Cl

Πίνακας 8-3-9 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 6β

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD δείχνουν μια καλή απόδοση της μεθόδου. Οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης έχουν μειωθεί και η κύρια ένωση είναι ο κυπρίτης. Δεν έχει γίνει η διάχυση όλων των χλωριόντων στο διάλυμα ώστε τα τριϋδροξυ-χλωρίδια χαλκού (II) να μετατραπούν σε πιο σταθερές ενώσεις, ανεξάρτητα από την παρουσία κυπρίτη.^{[2],[27]} Επιπλέον, η εμφάνιση του ναντοκίτη αποτελεί μια από τις συνηθέστερες συνέπειες της μεθόδου^[2] και δείχνει πως το αποτέλεσμα παραμένει μακριά από το στάδιο της σταθεροποιημένης πάτινας.

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



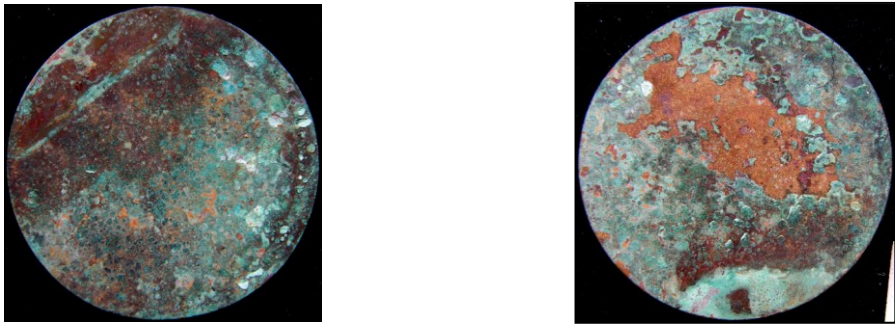
Πίνακας 8-3-10 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 6β

Σχολιασμός : Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, το έντονο κόκκινο χρώμα οφείλεται στην ύπαρξη του κυπρίτη αλλά και στην αποκάλυψη του κράματος. η σκόνη με το πράσινο ανοιχτό χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του παρατακαμίτη και του ατακαμίτη (υαλώδες πράσινο).^[2] Τέλος, η τιμή του pH μειώθηκε, η αύξηση του πάχους της πάτινας είναι αισθητή, ενώ είναι φανερό πως η εφαρμογή της μεθόδου του τοπικού καθαρισμού και μάλιστα με πιο αραιό διάλυμα, δεν επαρκεί.

8.4. Δοκίμιο 7

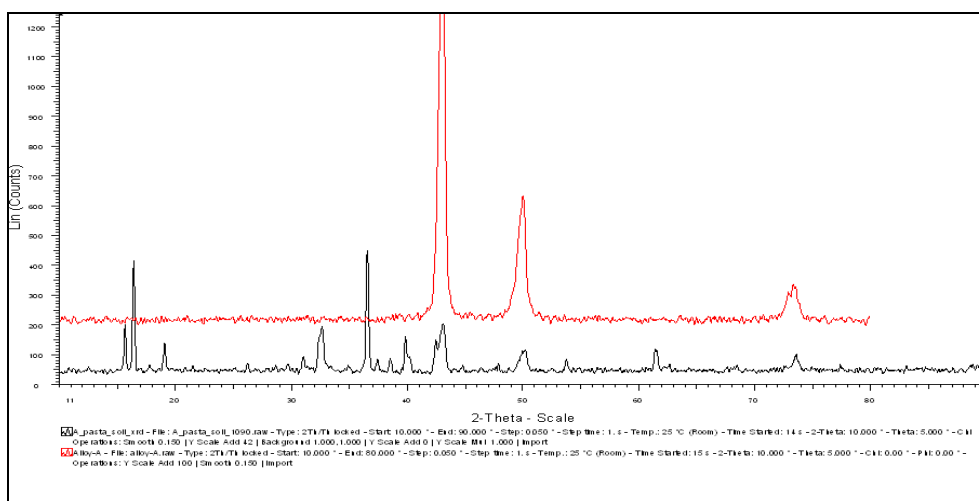
I Προϊόντα διάβρωσης

Το δοκίμιο 7, αφού επικαλύφθηκε με πάστα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{ZnCl}_2$, ενταφιάστηκε στο χώμα για 28 μήνες. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τη μέθοδο XRD.

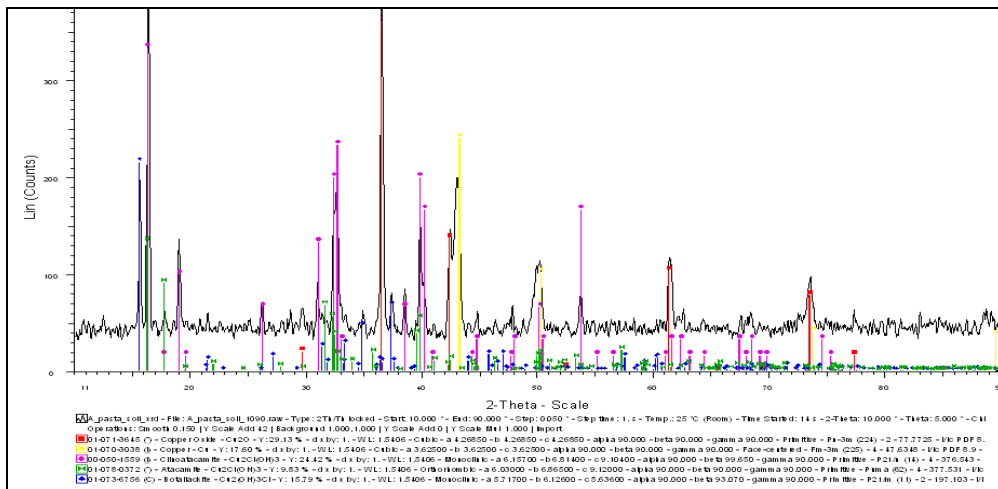
Δοκίμιο 7		
Κράμα	Βάρος	Πάχος Πάτινας
Alloy A	12,29 gr.	M.O. 22,4 μm ±8
		

Πίνακας 8-4-1 Δοκίμιο 7

Τα φάσματα για το δοκίμιο 7 που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-4-1 Σύγκριση φασμάτων κράματος Α και Δοκίμιου 7



Διάγραμμα 8-4-2 Φάσμα XRD Δοκίμιο 7

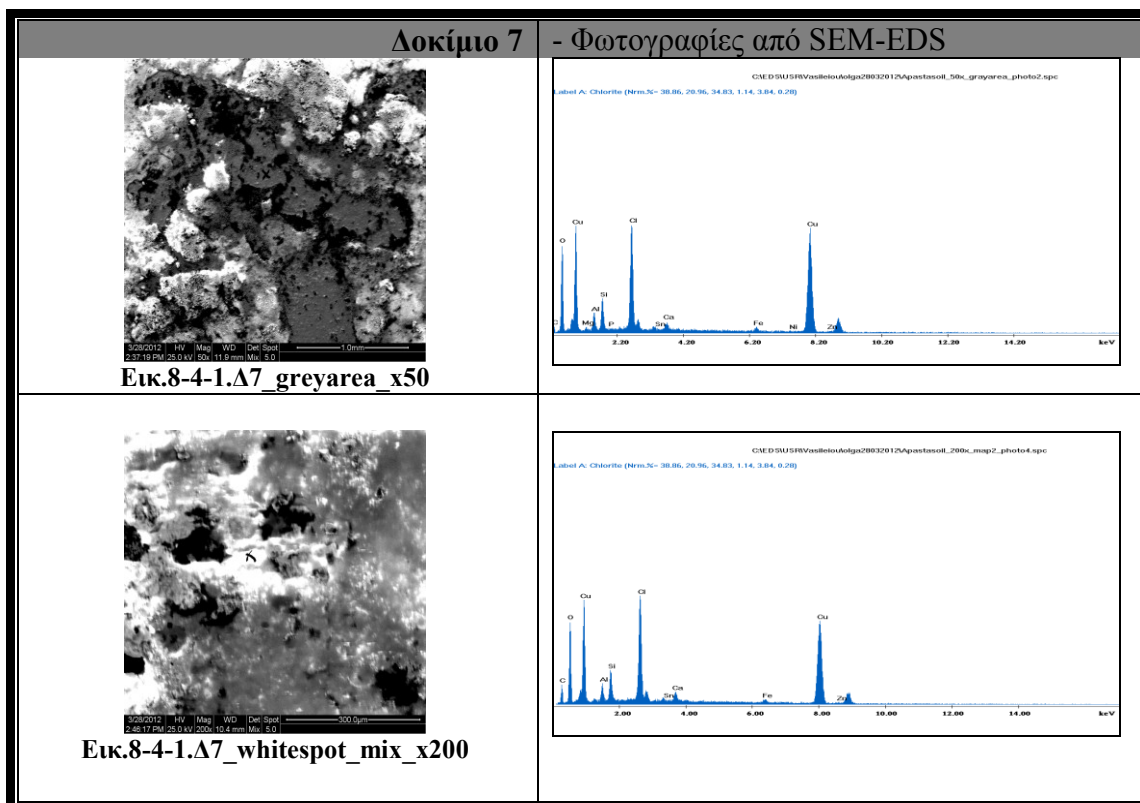
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 7 Ανάλυση XRD	
Copper Oxide	Cu ₂ O
Clinoatacamite	Cu ₂ (OH) ₃ Cl
Copper	Cu
Atacamite	Cu ₂ (OH) ₃ Cl
Botallachite	Cu ₂ (OH) ₃ Cl

Πίνακας 8-4-2 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 7

Σχολιασμός: Η ανάλυση του φάσματος XRD επέφερε τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Τα στοιχεία του κράματος, η επικάλυψη με τη πάστα και η έκθεση σε περιβάλλον χώματος (soil corrosion) δημιούργησαν ένα στρώμα διάβρωσης με αρκετά προϊόντα διάβρωσης, αλλά με πολύ μικρό πάχος και χωρίς να καλύπτει όλη την επιφάνεια. Στο περιβάλλον χώματος, η αναγωγή του Cu(II) επιφέρει τη δημιουργία του μεγάλου ποσοστού κυπρίτη (Cu₂O).^[21] Ο χλωριούχος χαλκός (II) υδροξειλιώνεται σε ένα από τα ισομερή σύνθετα Cu₂(OH)₃Cl. Όταν η συγκέντρωση του Cu είναι μειωμένη σε σχέση με τη συγκέντρωση των Cl⁻, συνήθως ευνοείται η δημιουργία του κλινοατακαμίτη (Clinoatamite) έναντι του ατακαμίτη (Atacamite) χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν είναι δυνατή η συνύπαρξή τους. Ένα χαρακτηριστικό στοιχείο του διαβρωτικού περιβάλλοντος του χώματος είναι η εναπόθεση Cu, είτε από το κράμα, είτε λόγω της αναγωγής του χλωριούχου χαλκού.^[24] Τέλος, η παρουσία της μη σταθερής ένωσης του βοταλλακίτη (Botallachite) οφείλεται στη μειωμένη υγρασία του εδάφους. Έτσι το φαινόμενο διεξήχθη με πιο αργούς ρυθμούς, δεν ήταν δυνατή η ανακρυστάλλωση της ένωσης και έτσι διατηρήθηκε η πρόδρομη αυτή ένωση.^{[21],[25]}

Για την ανάλυση της επιφάνειας και των προϊόντων διάβρωσης του δοκίμιου 7 χρησιμοποιήθηκε και οι μέθοδος ανάλυσης του SEM-EDS.



Πίνακας 8-4-3 Ανάλυση φάσματος SEM-EDS Δοκίμιου 7

Η στοιχειακή ανάλυση των δύο σημείων ακολουθεί :

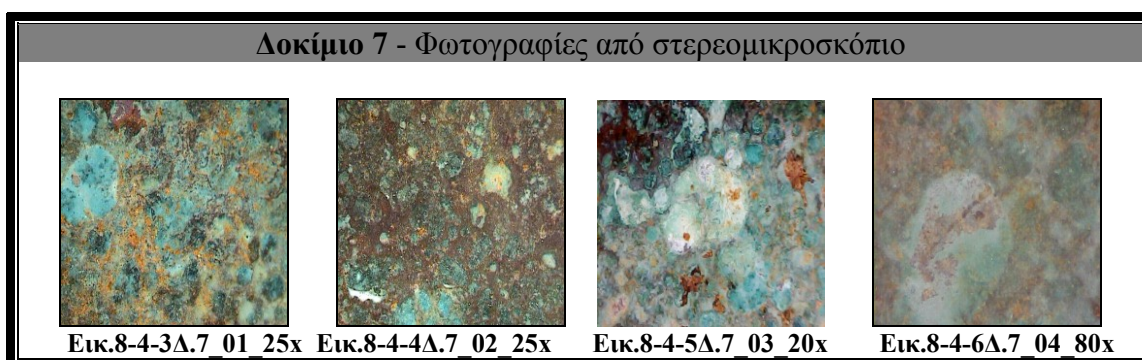
Στοιχειακή Ανάλυση Δοκίμιο 7					
Grey	Area	x50	White	Spot	x200
Στοιχείο	Wt%	At%	Στοιχείο	Wt%	At%
Cu K	45.64	20.86	CuK	36.61	13.66
O K	26.04	47.28	O K	27.63	40.94
Cl K	11.98	9.82	C K	16.13	31.85
C K	4.90	11.85	Cl K	10.76	7.19
Si K	4.55	4.71	SiK	3.77	3.18
Al K	2.68	2.88	Al K	2.17	1.91
Ca K	0.94	0.90	Ca K	1.05	0.62
Fe K	0.92	0.48	Fe K	0.76	0.32
Zn K	0.86	0.38	Zn K	0.61	0.22
Mg K	0.59	0.70	Sn L	0.50	0.10
Sn L	0.44	0.11			
Ni K	0.40	0.20			
P K	0.05	0.05			

Πίνακας 8-4-4 Στοιχειακή ανάλυση SEM-EDS Δοκίμιου 7

Σχολιασμός : Από τις εικόνες του SEM, μπορούμε να εκτιμήσουμε τη μορφολογία της επιφάνειας και από τα διαγράμματα του EDS, έχουμε την στοιχειακή

ανάλυση σημείων της επιφάνειας. Στις φωτογραφίες, η κλίμακα των χρωμάτων αντιστοιχεί σε μία φθίνουσα κατάταξη των στοιχείων από το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ατομική πυκνότητα (άσπρο σημείο) στο στοιχείο με τη μικρότερη ατομική πυκνότητα (μαύρο σημείο). Τα αποτελέσματα είναι τα αναμενόμενα, αφού η επιφάνεια δεν έχει έντονες παραλλαγές, ενώ η στοιχειακή ανάλυση ταιριάζει με τα αποτελέσματα από το φάσμα του XRD. Μάλιστα, η στοιχειομετρική ανάλυση κατά At%, επιβεβαιώνει τις δύο κύριες ενώσεις από των ανάλυση του XRD (ίδια αναλογία στοιχείων). Τέλος, παρατηρώντας την στοιχειακή ανάλυση διαπιστώνεται η ύπαρξη ενώσεων κασσιτέρου, οι οποίες δεν εμφανίζονται στην ανάλυση του XRD

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



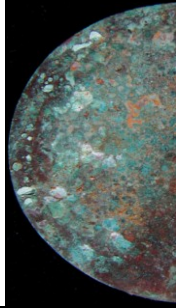
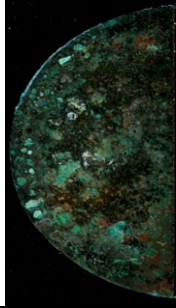
Πίνακας 8-4-5 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 7

Σχολιασμός : Το στρώμα της τεχνητής πάτινας είναι αρκετά λεπτό. Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, το μπλε χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του κλινοατακαμίτη. Επιπλέον, τα κόκκινα σημεία είναι ο κυπρίτης και τα καφέ σημεία είναι εναποθέσεις του μεταλλικού χαλκού. Τέλος, η επιφάνεια της πάτινας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως επιφάνεια τύπου I, κυρίως λόγω της ομοιομορφίας, του πάχους και του χρώματος. ^{[2],[17],[25]}

II Καθαρισμός Δοκιμίου 7

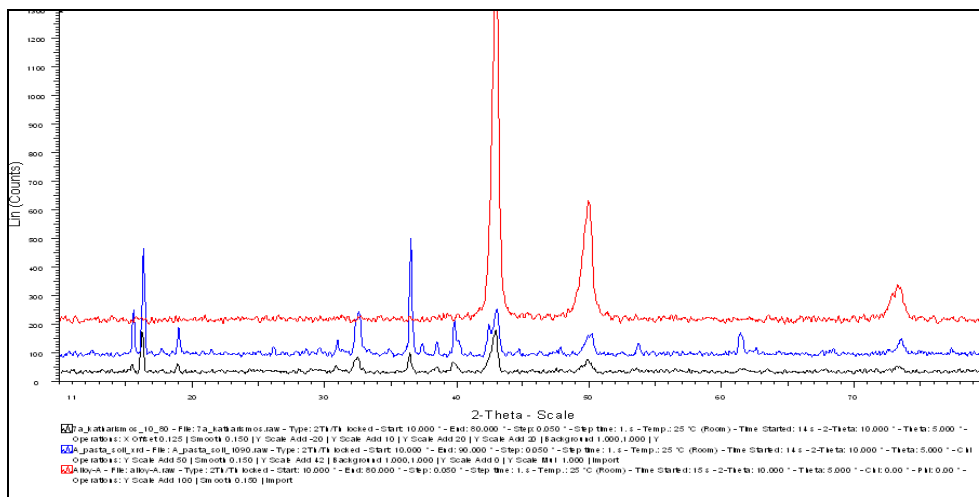
1. Δοκίμιο 7α

Το δοκίμιο 7α εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% Na₂CO₃ (Δ3) για 28 ώρες. Το pH του διαλύματος δεν υπέστη καμία αλλαγή, ενώ το με τη ρήψη σταγόνας του διαλύματος (Δ4) υπήρξε δημιουργία ιζήματος.

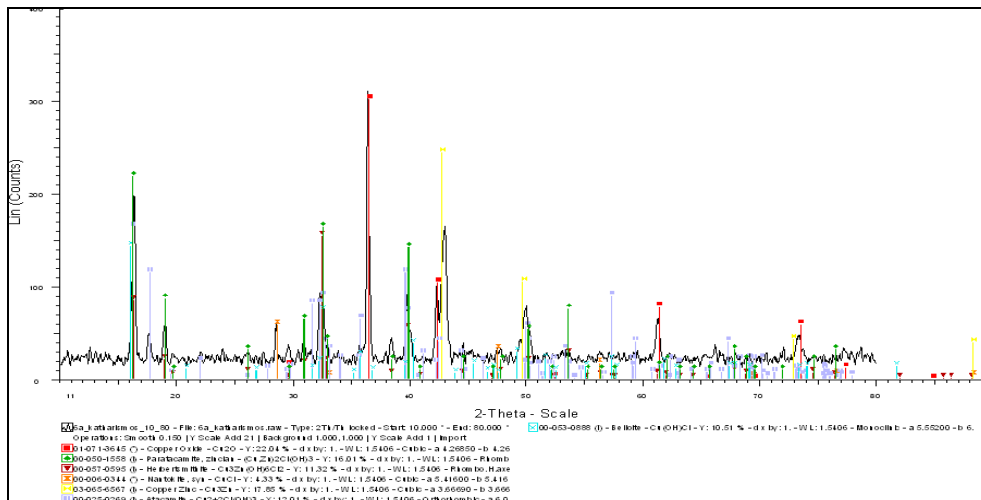
Δοκίμιο 7a	
Αρχικό Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 5,92gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 22,4 μm ±8	Βάρος: 5,92gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 21,4 μm ±7
	

Πίνακας 8-4-6 Δοκίμιο 7a

Τα φάσματα για το δοκίμιο 7a που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-4-3 Σύγκριση φασμάτων κράματος Α, Δοκίμιου 7 και Δοκίμιο 7a



Διάγραμμα 8-4-4 Φάσμα XRD Δοκίμιο 7^α

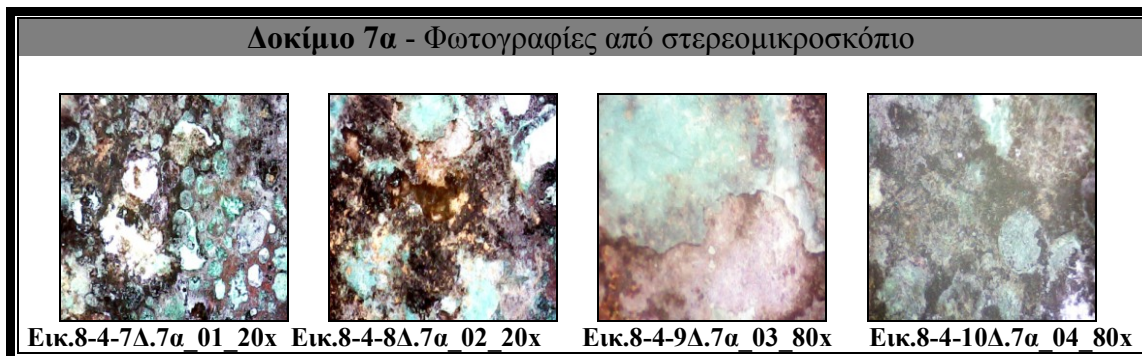
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 7 ^α Ανάλυση XRD	
Clinoatacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Belloite	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$
Copper Oxide	CuO
Botallachite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Copper Oxide	Cu_2O
Atacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Πίνακας 8-4-7 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 7^α

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν το μη επιθυμητό αποτέλεσμα της μεθόδου. Οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης έχουν απλά μειωθεί και αυτό φαίνεται και από τις μεγάλες συγκεντρώσεις. Δεν έχει γίνει η διάχυση όλων των χλωριόντων στο διάλυμα ώστε τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του χαλκού (II) να μετατραπούν σε πιο σταθερές ενώσεις, ανεξάρτητα από την παρουσία των ενδιάμεσων ενώσεων του βοταλλακίτη και του belloite, καθώς και του ίδιου του κυπρίτη.^{[21],[27]} Τέλος, η μεγάλη συγκέντρωση του τενορίτη, του οξειδίου του Cu(II) μειώνει το βαθμό της αποτελεσματικότητας της μεθόδου.

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.

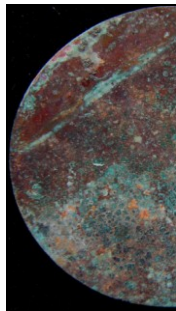
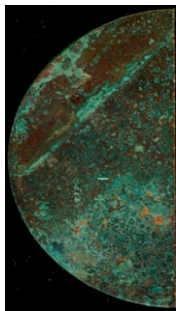


Πίνακας 8-4-8 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 7α

Σχολιασμός : Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, η σκόνη με το πράσινο ανοιχτό χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του κλινοατακαμίτη και του ατακαμίτη (υαλώδες πράσινο). Επιπλέον, τα κόκκινα σημεία είναι ο κυπρίτης. Τέλος, τα αυξημένα μαύρα σημεία αποδεικνύουν την ύπαρξη του CuO , πράγμα μη επιθυμητό ως προς το αποτέλεσμα της μεθόδου. Το βάρος και το πάχος της πάτινας δεν παρουσιάζουν κάποια αξιολογή αλλαγή. ^{[2],[27]}

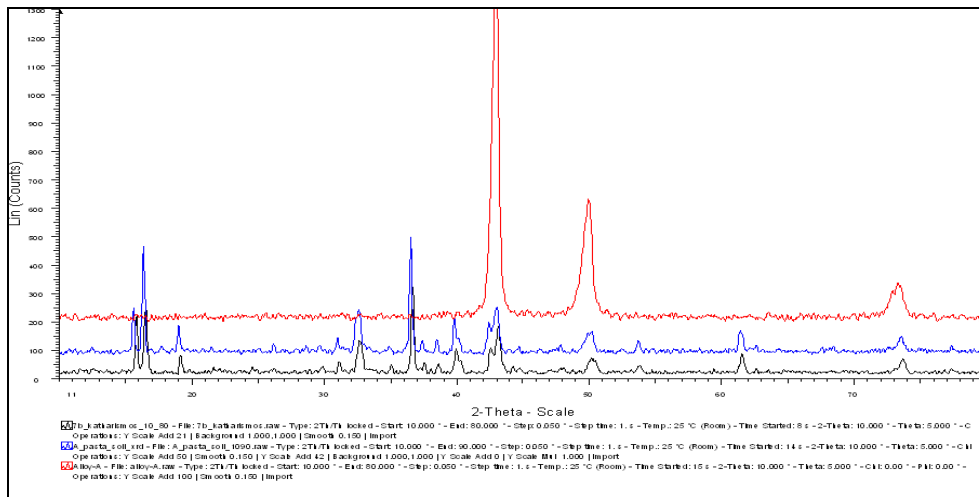
2. Δοκίμιο 7β

Το δοκίμιο 7β εμβάπτιση σε διάλυμα 0,001% NaOH ($\Delta 2$) για 24 ώρες. Το pH του διαλύματος μειώθηκε αρκετά [11,2 (20,6 °C) σε 8,46 (21 °C)].

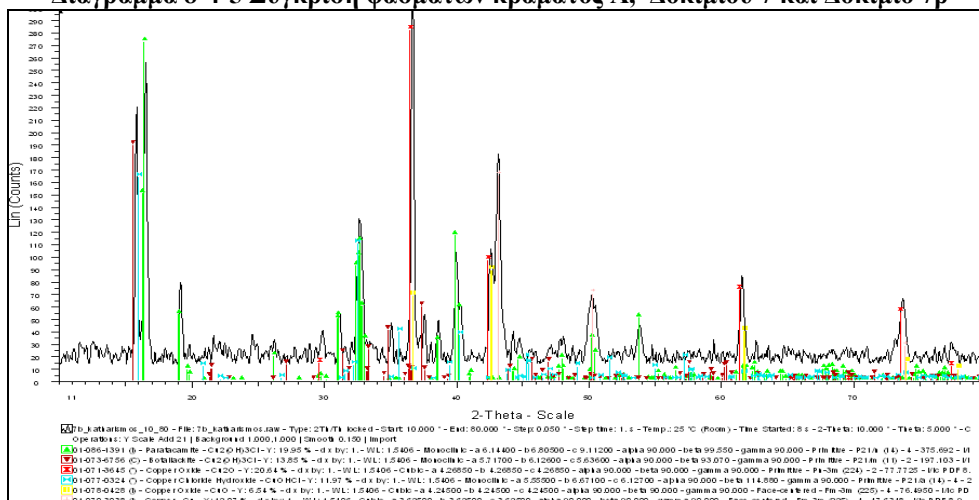
Δοκίμιο 7β	
Αρχικό Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 6,37gr. Πάχος Πάτινας: M.O. 22,4 $\mu\text{m} \pm 8$	Βάρος: 6,37gr. Πάχος Πάτινας: M.O. 20,4 $\mu\text{m} \pm 5$
	

Πίνακας 8-4-9 Δοκίμιο 7β

Τα φάσματα για το δοκίμιο 7β που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-4-5 Σύγκριση φασμάτων κράματος Α, Δοκίμιου 7 και Δοκίμιο 7β



Διάγραμμα 8-4-6 Φάσμα XRD Δοκίμιο 7β

Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 7β Ανάλυση XRD	
Copper Oxide	Cu ₂ O
Paratacamite	(CuZn) ₂ Cl(OH) ₃
Botallachite	Cu ₂ (OH) ₃ Cl
Copper	Cu
Copper Chloride Hydroxide	CuOHCl
Copper Oxide	CuO

Πίνακας 8-4-10 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 7β

Σχολιασμός : Η όψη του δοκίμιου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν ότι οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης έχουν σχετικά μειωθεί, όμως παραμένουν σε ένα αξιόλογο ποσοστό συγκεντρώσεων. Η έντονη παρουσία του κυπρίτη είναι επιθυμητή. Δεν έχει γίνει η διάχυση όλων των χλωριόντων στο διάλυμα

ώστε τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του χαλκού (II) να μετατραπούν σε πιο σταθερές ενώσεις, κυπρίτη κάτι που αποδεικνύεται από την εμφάνιση του βοταλλακίτη, ενδιάμεσης μη σταθερής ένωσης.^{[2],[27]} Η εμφάνιση του μεταλλικού Cu αποτελεί αποτέλεσμα της εναπόθεσης του. Τέλος, η εμφάνιση της μη σταθερής ενδιάμεσης ένωσης υδροξειδίου του χλωριούχου χαλκού δείχνει πως το αποτέλεσμα παραμένει μακριά από το στάδιο της σταθεροποιημένης πάτινας.

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



Πίνακας 8-4-11 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 7β

Σχολιασμός : Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, το έντονο κόκκινο χρώμα οφείλεται στην παρουσία του κυπρίτη και σκούρα καφέ σημεία είναι ο μεταλλικός χαλκός. Το πράσινο στον παρατακαμίτη και το μπλε - πράσινο στον βοταλλακίτη.^{[2],[27]} Τα μαύρα σημεία αποδεικνύουν την ύπαρξη του CuO. Τέλος τιμή του pH υπέστη μια μικρή μείωση, όπως και το πάχος της πάτινας και το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε σταθερό.^{[2],[27]}

8.5 Δοκίμιο 9

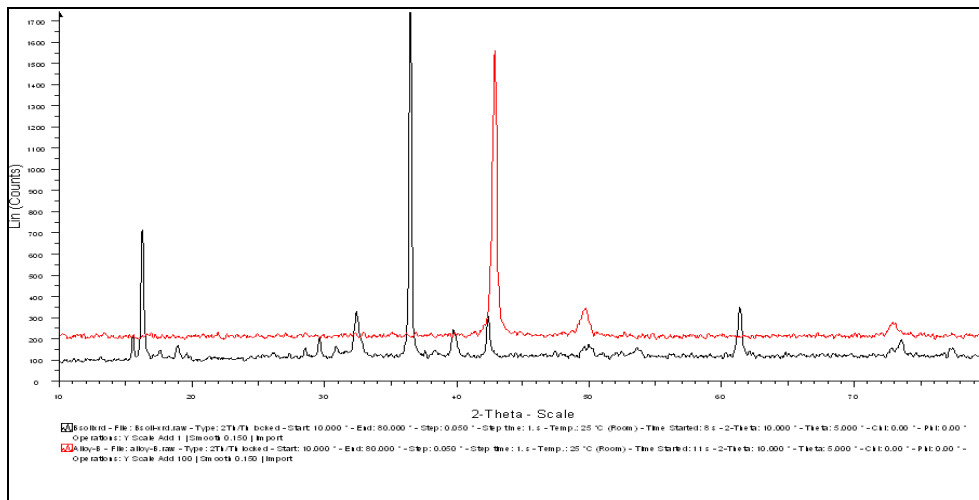
I Προϊόντα διάβρωσης

Το δοκίμιο 9 , αφού επικαλύφθηκε με πάστα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{ZnCl}_2$, ενταφιάστηκε στο χώμα για 28 μήνες. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τη μέθοδο XRD.

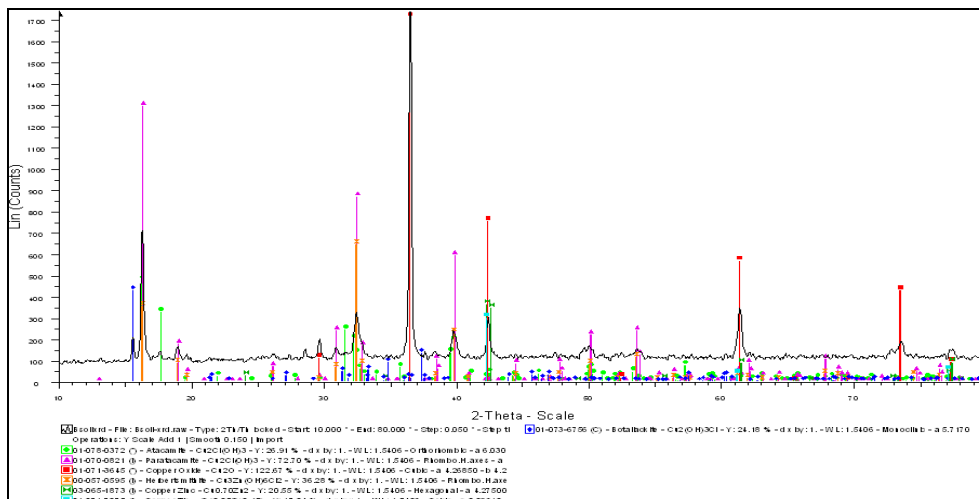
Δοκίμιο 9		
Κράμα	Βάρος	Πάχος Πάτινας
Alloy B	13,36 gr.	M.O. 24,4 $\mu\text{m} \pm 11$

Πίνακας 8-5-1 Δοκίμιο 9

Τα φάσματα για το δοκίμιο 9 που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-5-1 Σύγκριση φασμάτων κράματος Β και δοκιμίου 9



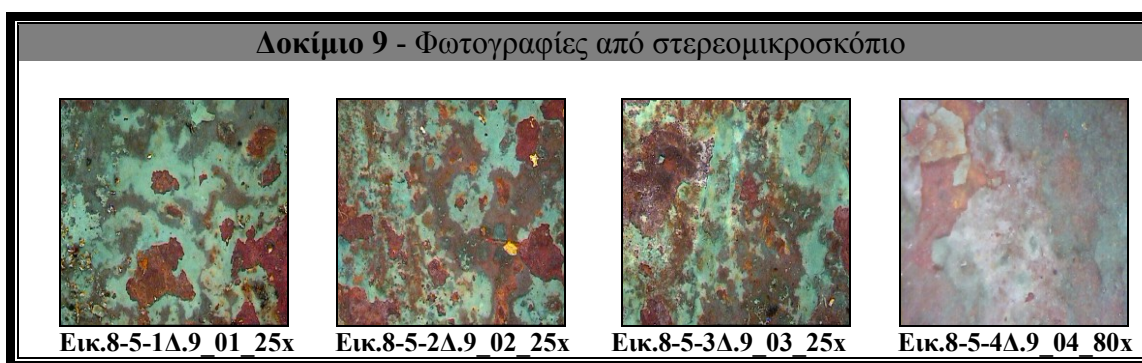
Διάγραμμα 8-5-2 Φάσμα XRD Δοκίμιο 9

Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 9 Ανάλυση XRD	
Copper Oxide	Cu_2O
Paratacamite	$Cu_2(OH)_3Cl$
Herbertsmithite	$Cu_3Zn(OH)_6Cl_2$
Atacamite	$Cu_2(OH)_3Cl$
Botallachite	$Cu_2(OH)_3Cl$
Copper Zinc	$Cu_{0,70}Zn$
Copper Tin	$Cu_{0,85}SnO$

Πίνακας 8-5-2 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκιμίου 9

Σχολιασμός: Η ανάλυση του φάσματος XRD επέφερε τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Τα στοιχεία του κράματος, η επικάλυψη με τη πάστα και η έκθεση σε περιβάλλον χώματος (soil corrosion) δημιούργησαν ένα στρώμα διάβρωσης με αρκετά προϊόντα διάβρωσης, αλλά με πολύ μικρό πάχος και χωρίς να καλύπτει όλη την επιφάνεια. Στο περιβάλλον χώματος, η αναγωγή του Cu(II) επιφέρει τη δημιουργία του μεγάλου ποσοστού κυπρίτη (Cu₂O).^[2] Ο χλωριούχος χαλκός (II) υδροξειλιώνεται σε ένα από τα ισομερή σύνθετα Cu₂(OH)₃Cl. Η παρουσία των ισομερών παρατακαμίτη, ατακαμίτη και βοταλλακίτη, δείχνει τους αργούς ρυθμούς της διάβρωσης (λόγω της μειωμένης υγρασίας), παρόλη την έντονη παρουσία του παρατακαμίτη.^{[2],[25]} Η εμφάνιση της ένωσης του Herbertsmithite, παραπλήσια του παρατακαμίτη οφείλεται στην παρουσία του Zn.^[23] Τέλος οι ενώσεις Cu_{0,85}SnO και Cu_{0,70}Zn αφορούν το κράμα (συμπίπτουν άλλωστε με τις κορυφές του κράματος). Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



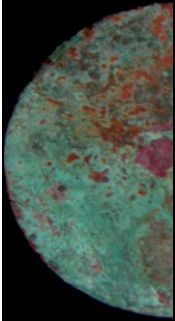
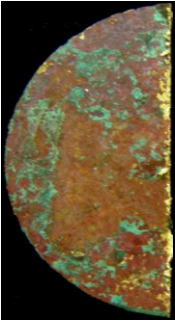
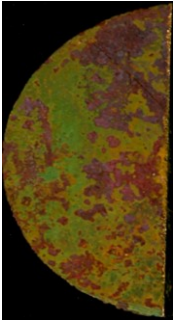
Πίνακας 8-5-3 Φωτογραφίες Στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 9

Σχολιασμός : Το στρώμα της τεχνητής πάτινας είναι αρκετά λεπτό. Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, το πράσινο χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του παρατακαμίτη, και οι διάφορες αποχρώσεις στην συνύπαρξη όλων των ισομερών. Επιπλέον, τα κόκκινα, μαύρα και πορτοκαλί σημεία αντιπροσωπεύουν το στρώμα του κυπρίτη και μέρη του κράματος. Τέλος, η επιφάνεια της πάτινας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως επιφάνεια τύπου I, κυρίως λόγω της ομοιομορφίας, του μικρού πάχους και του χρώματος.^{[2],[17],[25]}

II Καθαρισμός Δοκιμίου 9

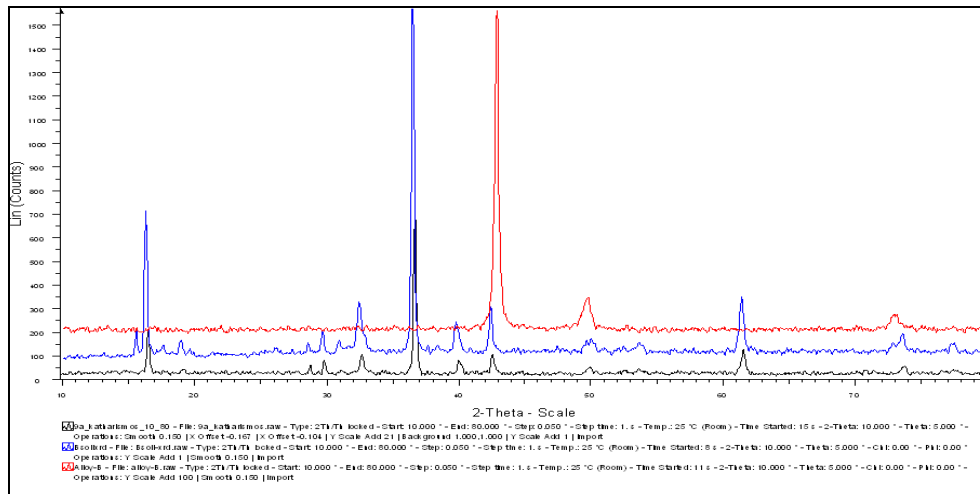
1. Δοκίμιο 9α

Το δοκίμιο 9α υπέστη τοπικό καθαρισμό με μπατονέτα με διαλύμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) και στη συνέχεια παρέμεινε σε απιονισμένο νερό για 72ώρες. Το pH του νερού υπέστη ελάχιστη πτώση [7,7 (21 °C) σε 6,75 (20,7 °C)], ενώ το με τη ρήψη σταγόνας του διαλύματος (Δ4) υπήρξε δημιουργία ιζήματος. Το αποτέλεσμα του καθαρισμού δεν ήταν το επιθυμητό, γι' αυτό και στη συνέχεια έγινε εμβάπτιση του δοκιμίου σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 5 λεπτά.

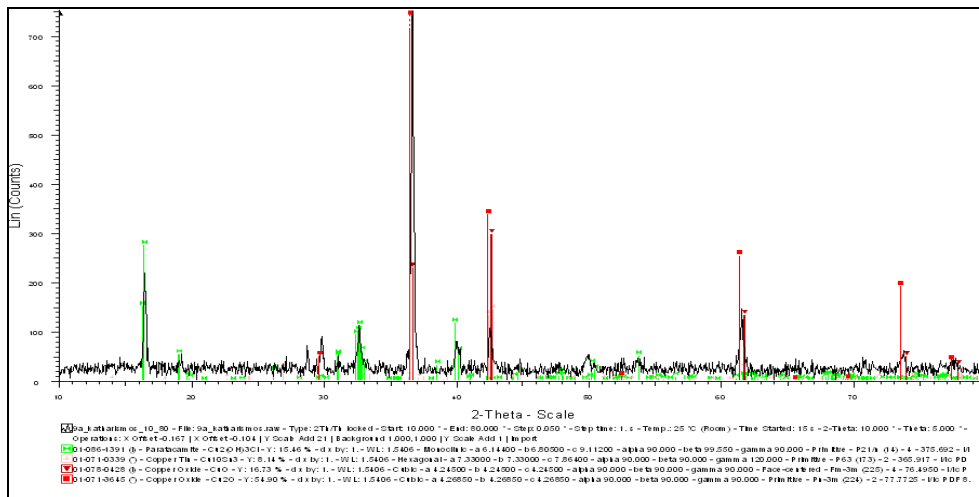
Δοκίμιο 9α		
Αρχικό Στάδιο	Μεσαίο Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 6,46gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 24,4 μm ±11	Μη επιθυμητό αποτέλεσμα.	Βάρος: 6,44gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 25,4 μm ±11
		

Πίνακας 8-5-4 Δοκίμιο 9α

Τα φάσματα για το δοκίμιο 9α που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-5-3 Σύγκριση φασμάτων κράματος Β, Δοκίμιου 9 και Δοκίμιο 9α



Διάγραμμα 8-5-4 Φάσμα XRD Δοκίμιο 9α

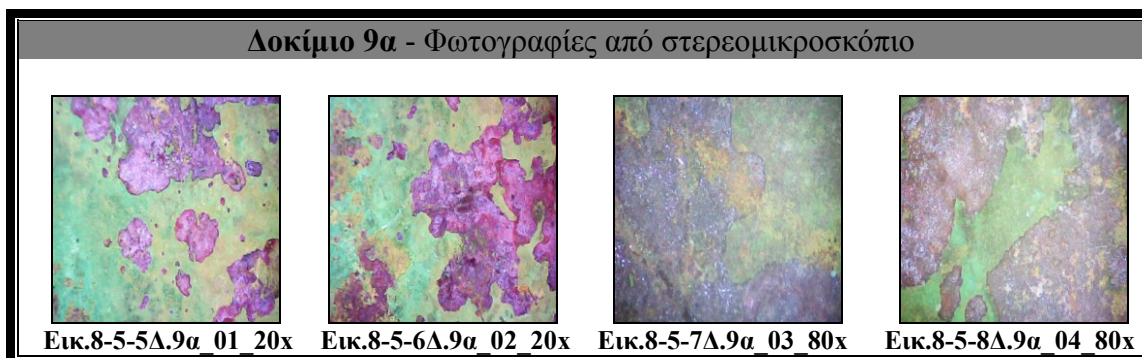
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 9α Ανάλυση XRD	
Copper Oxide	Cu ₂ O
Copper Oxide	CuO
Paratacamite	(CuZn) ₂ Cl(OH) ₃
Copper Tin	Cu ₁₀ Sn ₃

Πίνακας 8-5-5 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 9α

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν ότι οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης μειωθεί. Η έντονη παρουσία κυπρίτη δείχνει ότι το alkaline dithionite έδρασε αποτελεσματικά ως αναγωγικό μέσο, δηλαδή υπήρξε αναγωγή του χαλκού των τριϋδροξυ-χλωριδίων του χαλκού (II) [παρατακαμίτη και ατακαμίτη] σε κυπρίτη (οξειδίο Cu(I)), αν και ακόμη εμφανίζεται ο παρακαταμίτης.^{[21],[28]} Τέλος, η ένωση του χαλκού- κασσιτέρου επαληθεύει τη θεωρία της δράσης του Alk.Dithionite, το οποίο διαλύει τις σύνθετες ενώσεις του κασσιτέρου από το κράμα, απελευθερώνοντας έτσι ιόντα κασσιτέρου που σχηματίζουν εκ νέου ενώσεις.^[26]

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.

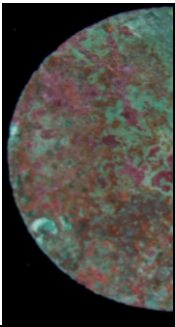
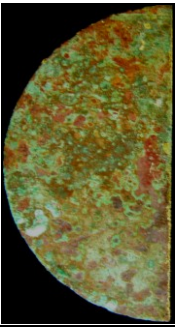
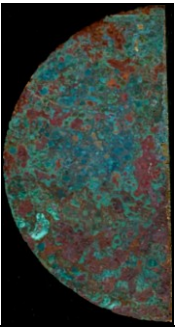


Πίνακας 8-5-6 Φωτογραφίες Στερεομικροσκοπίου δοκιμίου 9α

Σχολιασμός: Η εμβάπτιση στο διάλυμα του alkaline dithionite είχε την αναμενόμενη αλλαγή χρώματος από μπλε –πράσινο (σύνθετα υδροξείδια χλωριούχου χαλκού) σε πορτοκαλί – κίτρινο και δείχνουν την αναγωγή σε ενώσεις του μονοθενή χαλκού, Cu (I).^{[2],[28]} Οι αποχρώσεις του κόκκινου οφείλονται στην παρουσία του κυπρίτη, οι αποχρώσεις του πράσινου στην παρουσία του παρατακαμίτη και τα μαύρα σημάδια στο μονοξείδιο του χαλκού. Επιπλέον η τιμή του pH μειώθηκε, και το πλάτος της πάτινας καθώς και το βάρος του δοκιμίου παραμένουν σχετικώς σταθερά. Τέλος, έγινε εμφανές ότι ο τοπικός καθαρισμός δεν ήταν επαρκής μέθοδος.

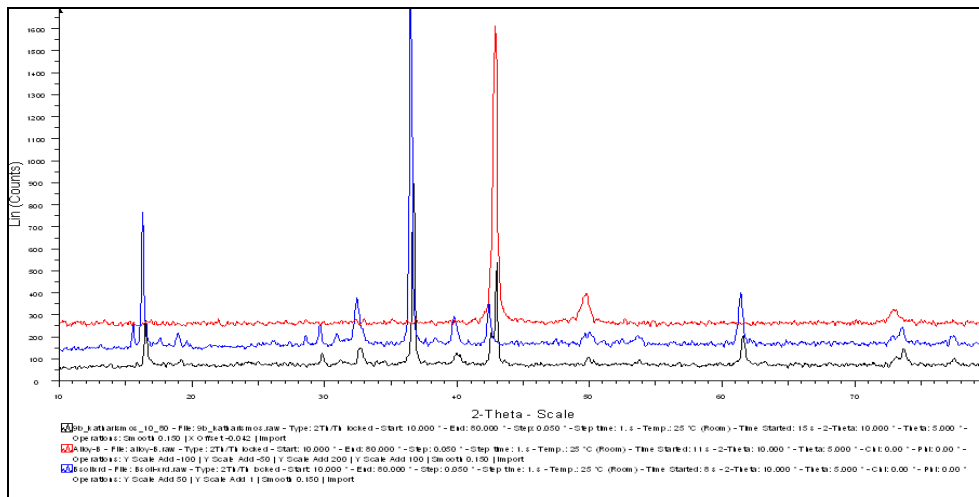
2. Δοκίμιο 9β

Το δοκίμιο 9β υπέστη τοπικό καθαρισμό με μπατονέτα με διάλυμα 0,001% NaOH (Δ2) και διαλύματος 1% NaOH (Δ1). Στη συνέχεια το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε απιονισμένο νερό για 18ώρες. Το pH του διαλύματος δεν άλλαξε, ενώ το με τη ρήξη σταγόνας του διαλύματος (Δ4) υπήρξε δημιουργία ιζήματος. Το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό οπότε το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 5 λεπτά.

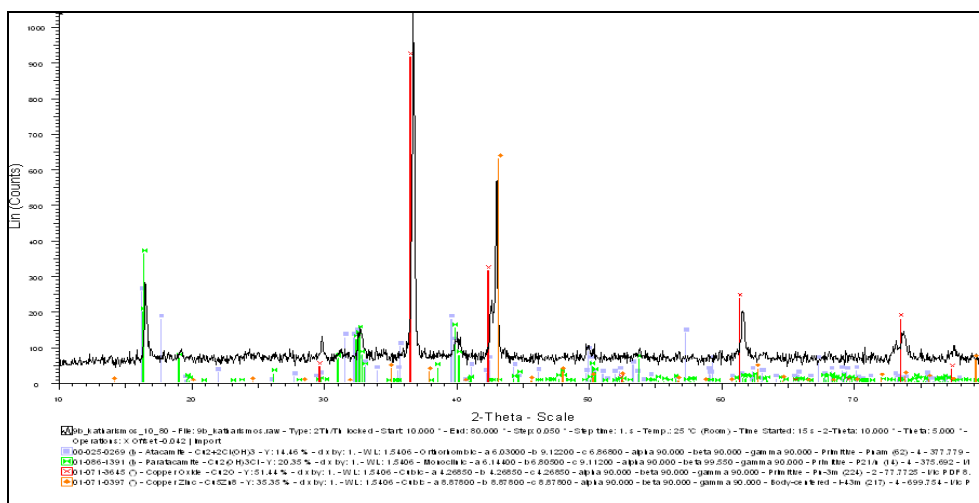
Δοκίμιο 9β		
Αρχικό Στάδιο	Μεσαίο Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 6,90 gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 24,4 μm ±11	Μη επιθυμητό αποτέλεσμα.	Βάρος: 6,87gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 24,4 μm ±11
		

Πίνακας 8-5-7 Δοκίμιο 9β

Τα φάσματα για το δοκίμιο 9β που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-5-5 Σύγκριση φασμάτων κράματος Β, Δοκίμιου 9 και Δοκίμιο 9β



Διάγραμμα 8-5-6 Φάσμα XRD Δοκίμιο 9β

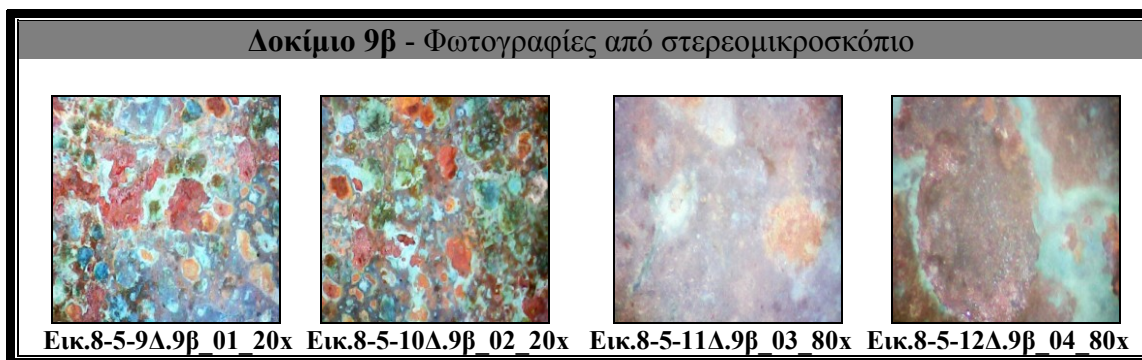
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 9β Ανάλυση XRD	
Copper Oxide	Cu_2O
Copper Zinc	Cu_5Zn_8
Paratacamite	$(\text{CuZn})_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Atacamite	$\text{Cu}_2+2\text{Cl}(\text{OH})_3$

Πίνακας 8-5-8 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 9β

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν την καλή απόδοση της μεθόδου καθαρισμού. Οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης έχουν μειωθεί, ενώ κύριο προϊόν είναι ο κυπρίτης (πράγμα επιθυμητό). Δεν έχει γίνει η διάχυση όλων των χλωριόντων στο διάλυμα ώστε τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του χαλκού (II) (παρατακαμίτη και ατακαμίτη) να μετατραπούν σε πιο σταθερές ενώσεις, ανεξάρτητα από την έντονη παρουσία κυπρίτη.^{[21],[27]}

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.




Πίνακας 8-5-9 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 9β

Σχολιασμός : Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, το έντονο κόκκινο χρώμα οφείλεται στην ύπαρξη του κυπρίτη αλλά και στην αποκάλυψη του κράματος και η σκόνη με το πράσινο ανοιχτό χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του παρατακαμίτη και του ατακαμίτη (υαλώδες πράσινο).^[2] Το βάρος του δοκιμίου και το πάχος της πάτινας δεν υπέστησαν κάποια αξιόλογη μεταβολή . Τέλος, είναι εμφανές ότι ο τοπικός καθαρισμός με ενός πιο αραιό διάλυμα δεν είχε αποτέλεσμα δεν είναι αποτελεσματική μέθοδος.

8.6. Δοκίμιο 10

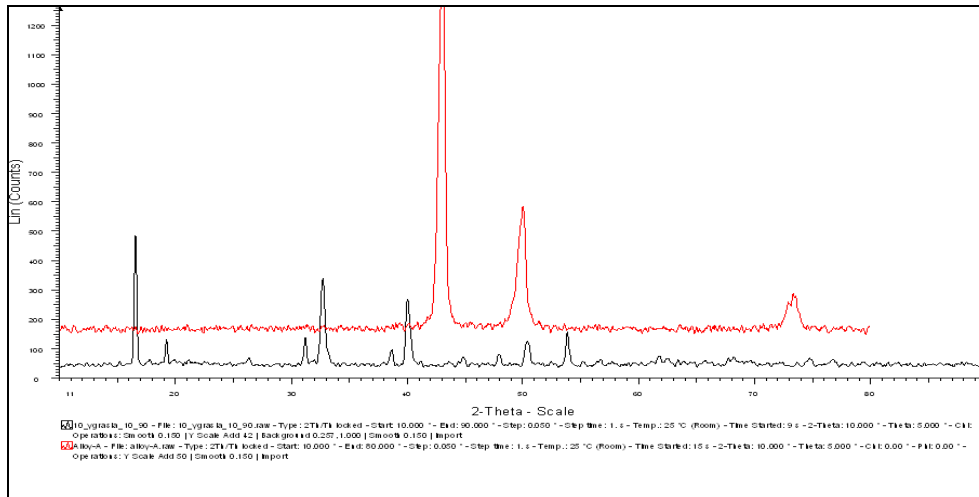
I Προϊόντα διάβρωσης

Το δοκίμιο 10 , αφού εμβαπτίστηκε για 24 ώρες σε διάλυμα CuCl_2 και έμεινε σε συνθήκες υγρασίας 100% RH για 48 ώρες. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τη μέθοδο XRD.

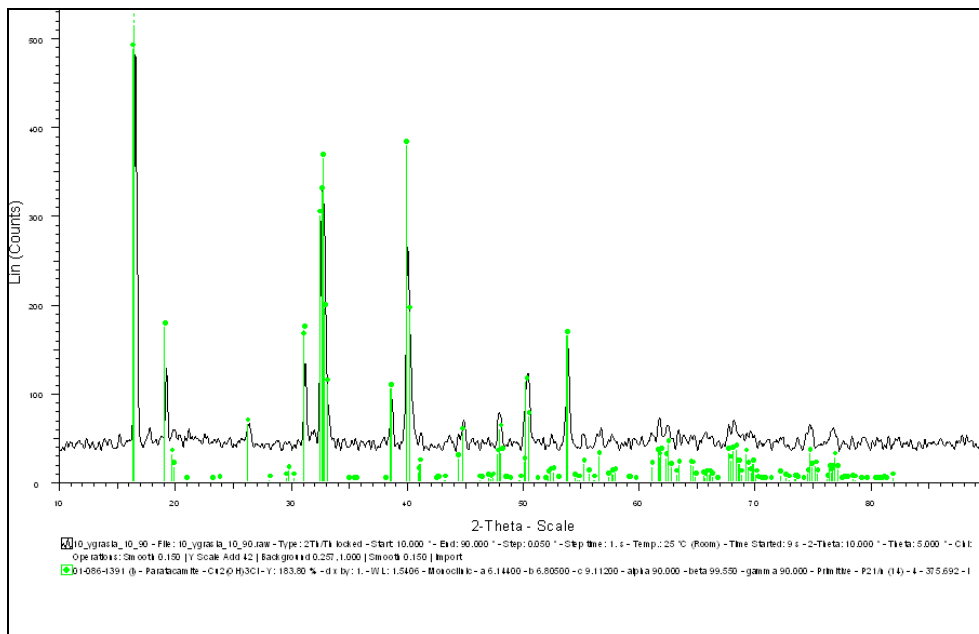
Δοκίμιο 10		
Κράμα	Βάρος	Πάχος Πάτινας
Alloy A	11,53 gr.	M.O. 113,4 $\mu\text{m} \pm 50$
		

Πίνακας 8-6-1 Δοκίμιο 10

Τα φάσματα για το δοκίμιο 10 που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-6-1 Σύγκριση φασμάτων κράματος Α και Δοκίμιου 10



Διάγραμμα 8-6-2 Φάσμα XRD Δοκίμιο 10

Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

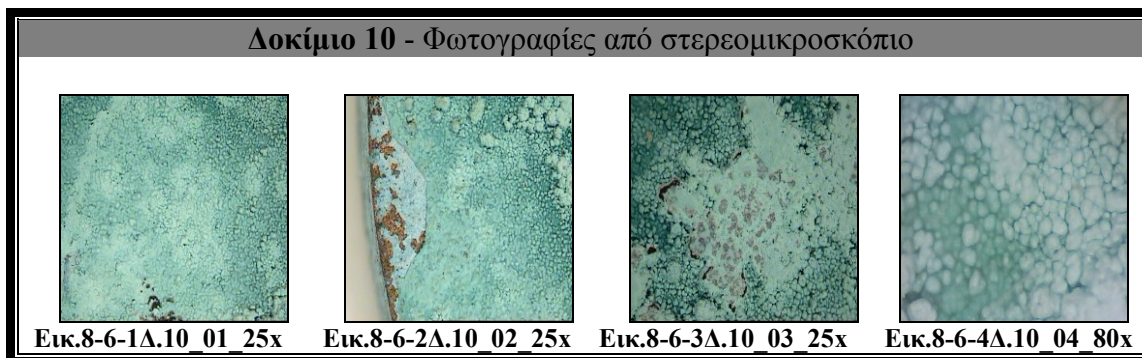
Δοκίμιο 10 Ανάλυση XRD	
Paratacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Πίνακας 8-6-2 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 10

Σχολιασμός: Η ανάλυση του φάσματος επέφερε τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Η επικάλυψη με τη πάστα και η έκθεση σε περιβάλλον υγρασίας (marine corrosion) δημιούργησε ένα παχύ στρώμα πάτινας με αρκετά προϊόντα διάβρωσης. Στο περιβάλλον υγρασίας, ο χλωριούχος χαλκός (II) υδροξειλιώνεται σε ένα από τα

ισομερή σύνθετα $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Όταν η συγκέντρωση του Cu είναι μειωμένη σε σχέση με τη συγκέντρωση των Cl, συνήθως ευνοείται η δημιουργία του παρατακαμίτη (Paracatamite). Οι συνθήκες καθώς και το προϊόν της διάβρωσης μπορεί να αντιστοιχούν στην «ασθένεια του χαλκού», όμως δεν σημαίνει ότι υφίσταται στο δοκίμιο μας. ^{[2],[25]}

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.





Πίνακας 8-6-3 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 10

Σχολιασμός : Το ενιαίο στρώμα πάτινας από σκόνη και μικρά εξογκώματα (“φλύκταινες”) χρώματος ανοιχτού πράσινου οφείλεται στον παρατακαμίτη. Η επιφάνεια της πάτινας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως επιφάνεια τύπου I, παρ’ όλες τις ανομοιομορφίες. ^[2]

II Καθαρισμός Δοκιμίου 10

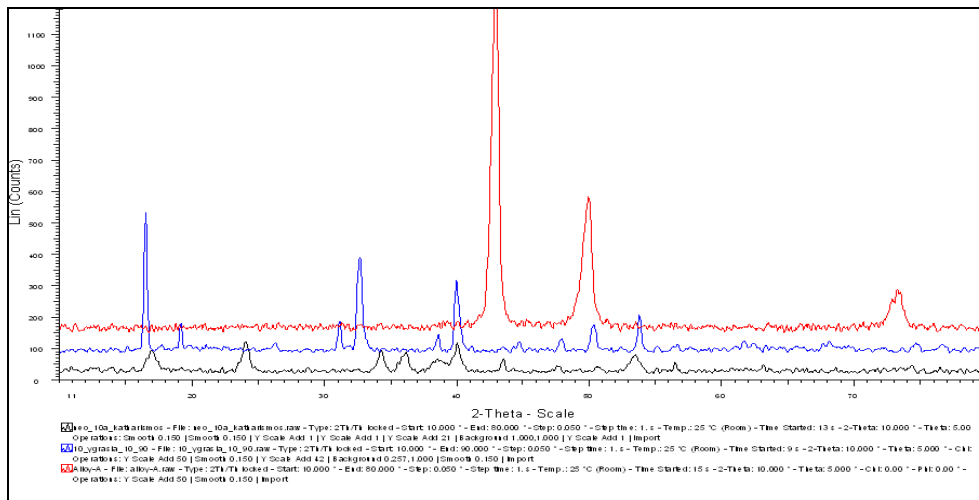
1. Δοκίμιο 10α

Το δοκίμιο 10α εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 1 ώρα. Το pH του διαλύματος υπέστη μικρή πτώση [από 13,1 (20,4°C) σε 12,74 (21,6°C)]

Δοκίμιο 10α	
Αρχικό Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 5,62 gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 113,4 μm ±50	Βάρος: 5,61 gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 143,4 μm ±92
	

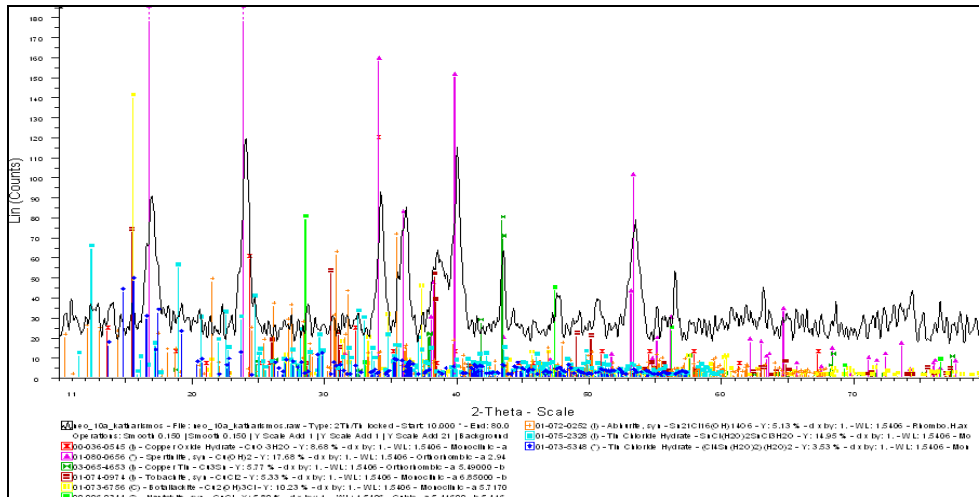
Πίνακας 8-6-4 Δοκίμιο 10α

Τα φάσματα για το δοκίμιο 10α που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



- Κράμα Α
- Δοκίμιο 10
- Δοκίμιο 10α

Διάγραμμα 8-6-3 Σύγκριση φασμάτων κράματος Α, Δοκίμιου 10 και Δοκίμιο 10α



Διάγραμμα 8-6-4 Φάσμα XRD Δοκίμιο 10α

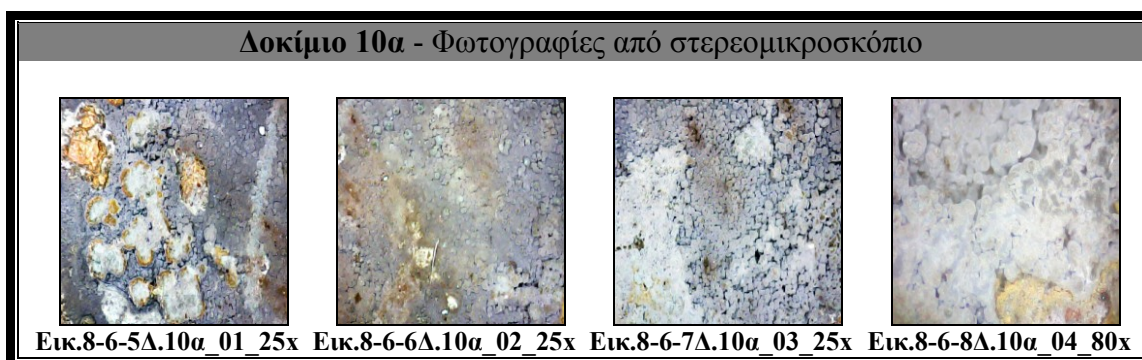
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 10α	Ανάλυση XRD
Sperntinite	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Tin Chloride Hydrate	$\text{Sn}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O}/2\text{SnCl}_3\text{H}_2\text{O})$
Botallachite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Copper Oxide Hydrate	$\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O}$
Nantokite	CuCl
Copper Tin	Cu_3Sn
Tobachite	CuCl_2
Abhurite	$\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$
Tin Chloride Hydrate	$[\text{Cl}_4\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$

Πίνακας 8-6-5 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 10α

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD δείχνουν ότι τα προϊόντα ήταν αναμενόμενα. Τα μεγάλα ποσοστά σπερτινίτη εξηγούνται αφού είναι μια ενδιάμεση και μη σταθερή ένωση. Δεν έχει γίνει η διάχυση όλων των χλωριόντων στο διάλυμα ώστε τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του χαλκού (II) να μετατραπούν σε πιο σταθερές ενώσεις, όπως ο κυπρίτης (οξειδίο Cu(I)).^{[2],[27]} Επιπλέον, η εμφάνιση του ναντοκίτη αποτελεί μια από τις συνηθέστερες συνέπειες της μεθόδου^[2] και δείχνει πως το αποτέλεσμα παραμένει μακριά από το στάδιο της σταθεροποιημένης πάτινας. Τέλος, εντοπίστηκαν αρκετές ενώσεις του κασσιτέρου πράγμα αρκετά σπάνιο σε μια ανάλυση με τη μέθοδο XRD.

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.


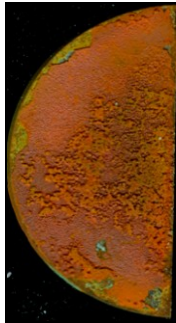


Πίνακας 8-6-6 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 10α

Σχολιασμός : Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, το γκρι –μπλε χρώμα οφείλεται στην έντονη παρουσία του σπερτινίτη. Τα γκρι σημεία στην παρουσία του ναντοκίτη.^[2] Το δοκίμιο παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα γκάμα χρωματισμών. Η τιμή του pH μειώθηκε, το βάρος του δοκιμίου μειώθηκε ελάχιστα, ενώ το πάχος της πάτινας αυξήθηκε. Τέλος, είναι προφανές πως η εφαρμογή της μεθόδου δεν επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα.

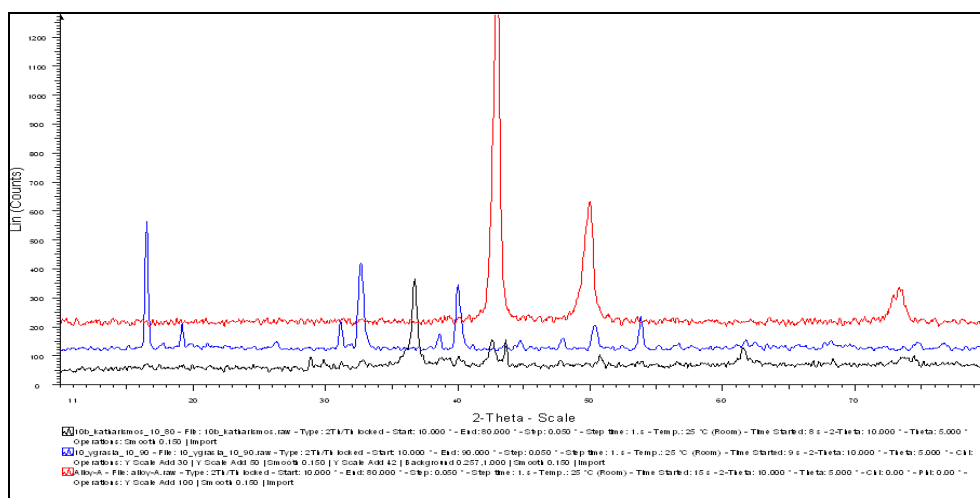
2. Δοκίμιο 10β

Το δοκίμιο 10β εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 1 ώρα.. Το pH του διαλύματος υπέστη μικρή πτώση [από 13,17 (22,3°C) σε 12,77 (22,9°C)].

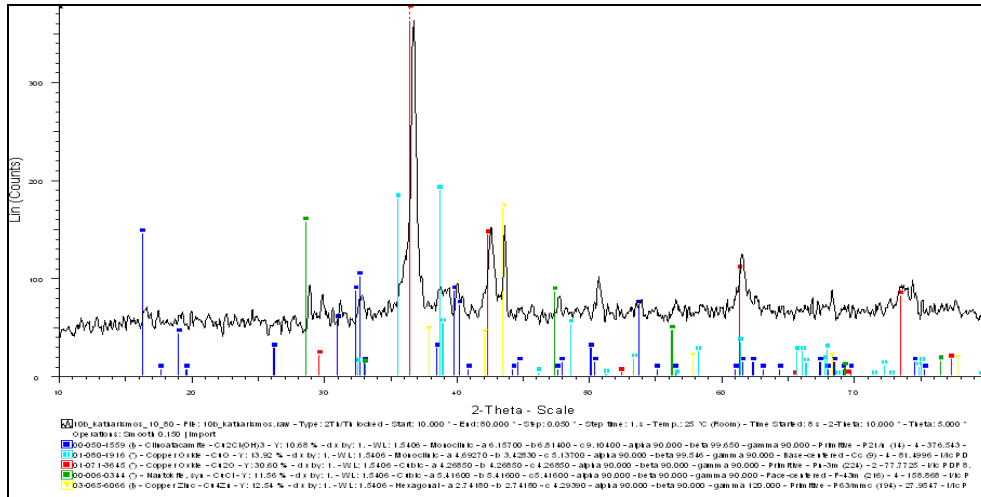
Δοκίμιο 10β	
Αρχικό Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 5,91 gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 113,4 μm ±50	Βάρος: 5,88 gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 128,4 μm ±105
	

Πίνακας 8-6-7 Δοκίμιο 10β

Τα φάσματα για το δοκίμιο 10β που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-6-5 Σύγκριση φασμάτων κράματος Α, Δοκιμίου 10 και Δοκίμιο 10β



Διάγραμμα 8-6-6 Φάσμα XRD Δοκίμιο 10β

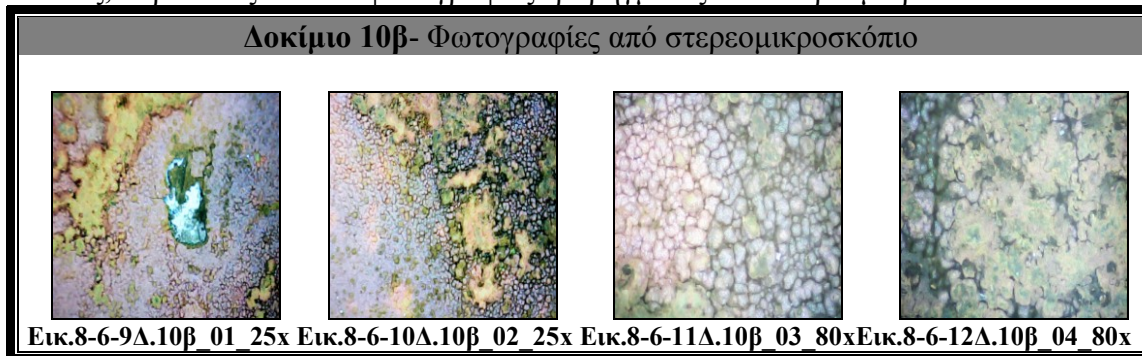
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 10β Ανάλυση XRD	
Copper Oxide	Cu ₂ O
Copper Oxide	CuO
Copper Zinc	Cu ₄ Zn
Nantokite	CuCl
Clinoatacamite	Cu ₂ (OH) ₃ Cl

Πίνακας 8-6-8 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 10β

Σχολιασμός: Η όψη του δοκίμιου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν ότι οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης μειωθεί. Η έντονη παρουσία κυπρίτη δείχνει ότι το alkaline dithionite έδρασε αποτελεσματικά ως αναγωγικό μέσο, δηλαδή υπήρξε αναγωγή του χαλκού των τριϋδροξυ-χλωριδίων του χαλκού (II) [παρατακαμίτη και ατακαμίτη] σε κυπρίτη (οξειδίο Cu(I)), αν και ακόμη εμφανίζεται ο κλινοατακαμίτης.^{[2],[28]} Η ύπαρξη του τενορίτη αποδεικνύει ότι η μετατροπή του Cu(I) σε Cu(II) δεν μπόρεσε να αποφευχθεί. Επιπλέον, η ύπαρξη του ναντοκίτη δείχνει ότι δεν έχει προλάβει να δράσει τελειώς το διάλυμα.^[2]

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.




Πίνακας 8-6-9 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκίμιου 10β

Σχολιασμός: Η εμφάνιση στο διάλυμα του alkaline dithionite είχε την αναμενόμενη αλλαγή χρώματος από μπλε –πράσινο (σύνθετα υδροξειδία χλωριούχου χαλκού) σε πορτοκαλί – κίτρινο και δείχνουν την αναγωγή σε ενώσεις του μονοθενή χαλκού, Cu (I).^{[21],[28]} Οι αποχρώσεις του μπλε και του πράσινου οφείλονται στην ύπαρξη των συνθέτων υδροξειδίων χλωριούχου χαλκού και οι κόκκινες αποχρώσεις στην ύπαρξη του κυπρίτη. Περαιτέρω τα χρώματα ταιριάζουν στα χρώματα που προκαλεί το πρώτο στάδιο της δράσης του Alk. Dithionite.^[28] Τέλος, η τιμή του pH μειώθηκε, η αύξηση του πάχους της πάτινας είναι αισθητή, ενώ η μικρή μείωση του βάρους του δοκιμίου δείχνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

8.7 Δοκίμιο 11

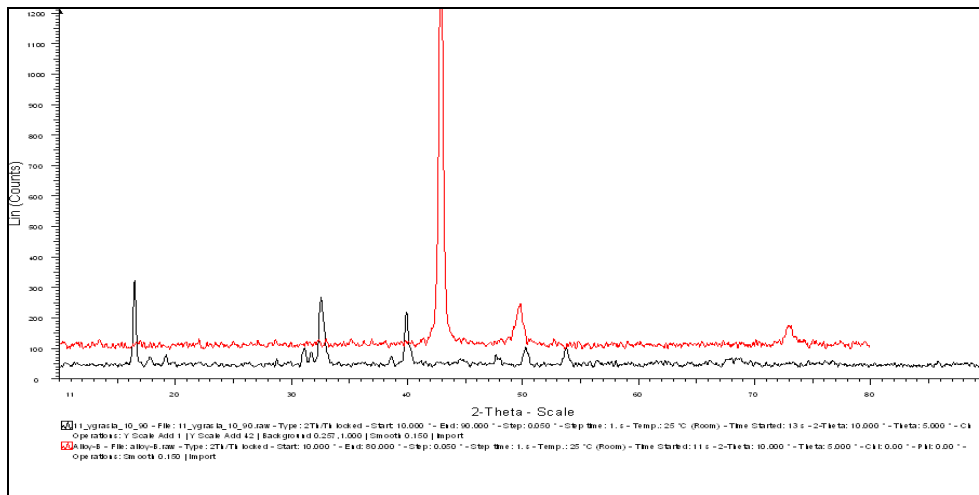
I Προϊόντα διάβρωσης

Το δοκίμιο 10 , αφού εμφαπτίστηκε για 24 ώρες σε διάλυμα CuCl₂ και έμεινε σε συνθήκες υγρασίας 100% RH για 48 ώρες. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τη μέθοδο XRD.

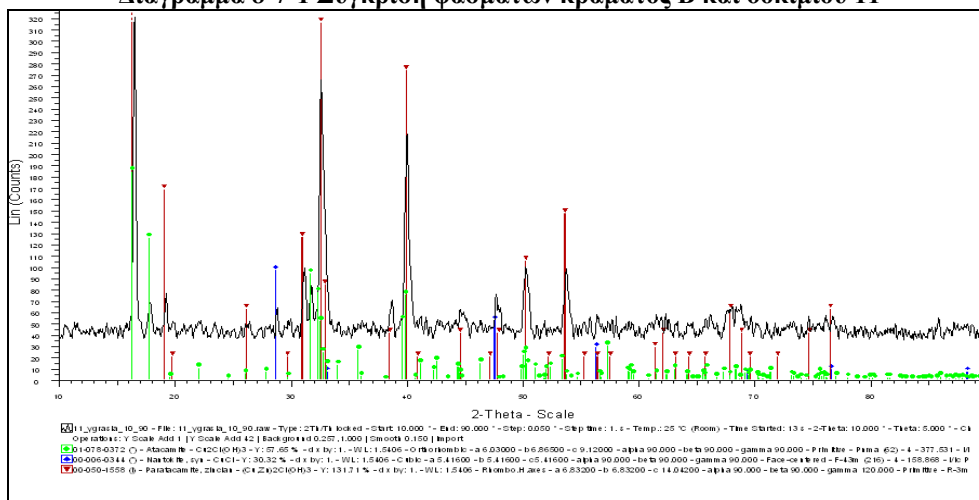
Δοκίμιο 11		
Χρώμα	Βάρος	Πάχος Πάτινας
Alloy B	12,72 gr.	M.O. 123,4 μm ±50
		

Πίνακας 8-7-1 Δοκίμιο 11

Τα φάσματα για το δοκίμιο 11 που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-7-1 Σύγκριση φασμάτων κράματος Β και δοκιμίου 11



Διάγραμμα 8-7-2 Φάσμα XRD Δοκίμιο 11

Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 11 Ανάλυση XRD	
Paratacamite	$(\text{CuZn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Atacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Nantokite	CuCl

Πίνακας 8-7-2 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκιμίου 11

Σχολιασμός : Η ανάλυση του φάσματος επέφερε τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Τα στοιχεία του κράματος, η επικάλυψη με τη πάστα και η έκθεση σε περιβάλλον υγρασίας (marine corrosion) δημιούργησαν ένα στρώμα διάβρωσης με αρκετά προϊόντα διάβρωσης, αλλά με πολύ μικρό πάχος και χωρίς να καλύπτει όλη την επιφάνεια. Στο περιβάλλον υγρασίας, ο χλωριούχος χαλκός (II) υδροξειλιώνεται σε ένα από τα ισομερή σύνθετα $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Όταν η συγκέντρωση του Cu είναι μειωμένη σε σχέση με τη συγκέντρωση των Cl, συνήθως ενοείται η δημιουργία του ψευδαργυρικού (λόγω της πάστας) παρατακαμίτη (Paratacamite) έναντι του

ατακαμίτη (Atacamite) χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν είναι δυνατή η συνύπαρξη τους. ^{[2],[25]}. Τέλος, ύπαρξη με ένα αξιόλογο ποσοστό συγκέντρωσης ναντοκίτη, καταδεικνύει ότι η πάστα είχε μικρό χρόνο δράσης. ^[25].

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



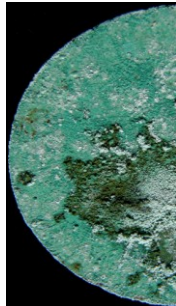
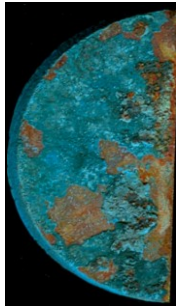
Πίνακας 8-7-3 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 11

Σχολιασμός : Το ενιαίο στρώμα πάτινας από σκόνη και μικρά εξογκώματα (“φλύκταινες”) χρώματος ανοιχτού πράσινου οφείλεται στον παρατακαμίτη, ενώ οι σκούρες αποχρώσεις στον ατακαμίτη και στο ναντοκίτη. Επιπλέον, η επιφάνεια της πάτινας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως επιφάνεια τύπου I, παρ’ όλες τις ανομοιομορφίες. ^[2].

II Καθαρισμός Δοκιμίου 11

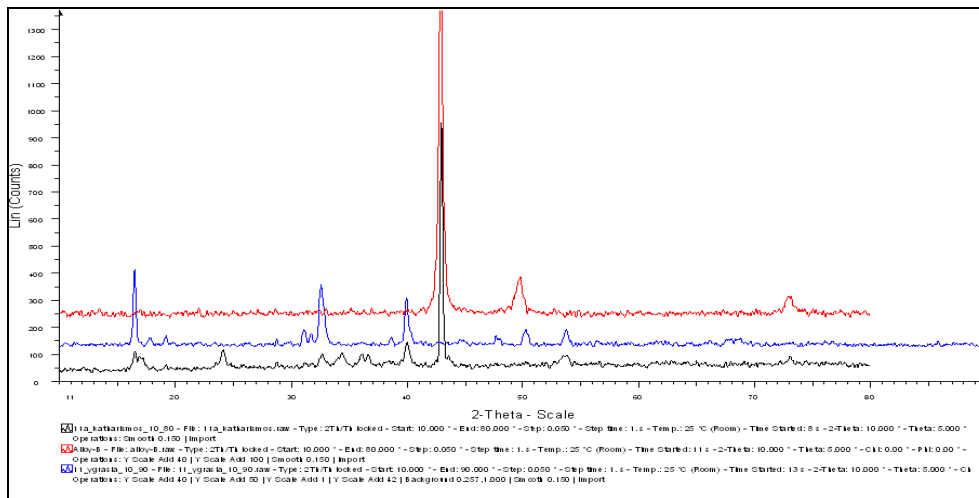
1. Δοκίμιο 11α

Το δοκίμιο 11α εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% NaOH (Δ1) για 1 ώρα Το pH του διαλύματος υπέστη μικρή πτώση [από 13,1 (20,4°C) σε 12,75 (21,7 °C)]. Στη συνέχεια εμβαπτίστηκε σε απιονισμένο νερό για 11 ώρες.

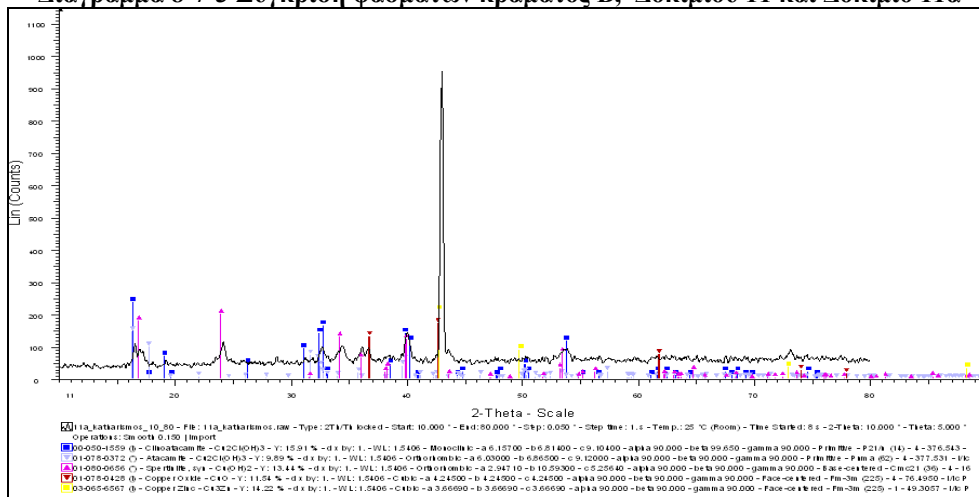
Δοκίμιο 11α	
Αρχικό Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 6,57 gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 123,4 μm ±50	Βάρος: 6,55 gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 110,4 μm ±75
	

Πίνακας 8-7-4 Δοκίμιο 11α

Τα φάσματα για το δοκίμιο 11α που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-7-3 Σύγκριση φασμάτων κράματος Β, Δοκίμιου 11 και Δοκίμιο 11α



Διάγραμμα 8-7-4 Φάσμα XRD Δοκίμιο 11α

Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 11α	Ανάλυση XRD
Clinoatacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Copper Zinc	Cu_3Zn
Spertinite	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Copper Oxide	CuO
Atacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Πίνακας 8-7-5 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 11α

Σχολιασμός: Η όψη του δοκίμιου και η ανάλυση των φασμάτων XRD δείχνουν ότι τα προϊόντα ήταν αναμενόμενα. Τα προϊόντα διάβρωσης μειώθηκαν αισθητά, ενώ τα μεγάλα ποσοστά σπερτινίτη εξηγούνται αφού είναι μια ενδιάμεση και μη σταθερή ένωση. Δεν έχει γίνει η διάχυση όλων των χλωριόντων στο διάλυμα ώστε τα τριυδροξυ-χλωρίδια του χαλκού (II) να μετατραπούν σε πιο σταθερές ενώσεις, όπως ο

κυπρίτης (οξειδίο Cu(I)).^{[2],[27]} Τέλος, η μη εμφάνιση κυπρίτη και η παρουσία τενορίτη είναι δύο παράγοντες που μειώνουν τα ποσοστά αποτελεσματικότητας.

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.

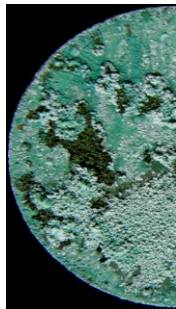



Πίνακας 8-7-6 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 11α

Σχολιασμός : Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, μπλε χρώμα οφείλεται στον σπερτινίτη (υδροξείδιο του χαλκού), και το μπλε - πράσινο τον κλινοατακαμίτη. Επιπλέον, οι μαύρες περιοχές αντιπροσωπεύουν τον μονοξείδιο του χαλκού. Τέλος, τιμή του pH μειώθηκε, το βάρος του δοκιμίου μειώθηκε, όπως και το πάχος της πάτινας.^[2]

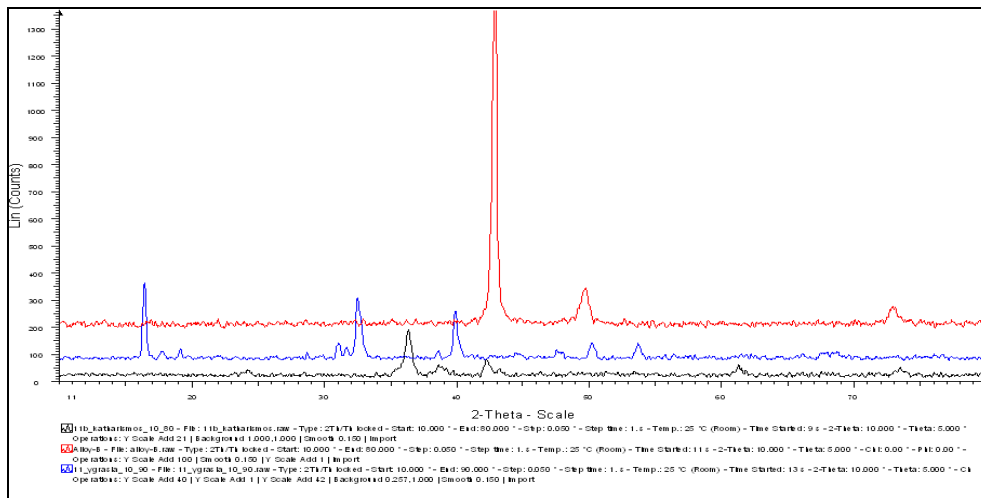
2. Δοκίμιο 11β

Το δοκίμιο 11β εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 1 ώρα και στη συνέχεια σε απιονισμένο νερό για 72 ώρες. Το pH του διαλύματος υπέστη μικρή πτώση [από 13,17 (22,3°C) σε 12,86 (22,6 °C)]. Εμβαπτίστηκε εκ νέου σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 2 ώρες. Το pH του διαλύματος υπέστη μικρή πτώση [από 13,17 (22,3°C) σε 12,66 (22,0 °C)]. Τέλος το δοκίμιο 11β εμβαπτίστηκε σε απιονισμένο νερό για 48 ώρες.

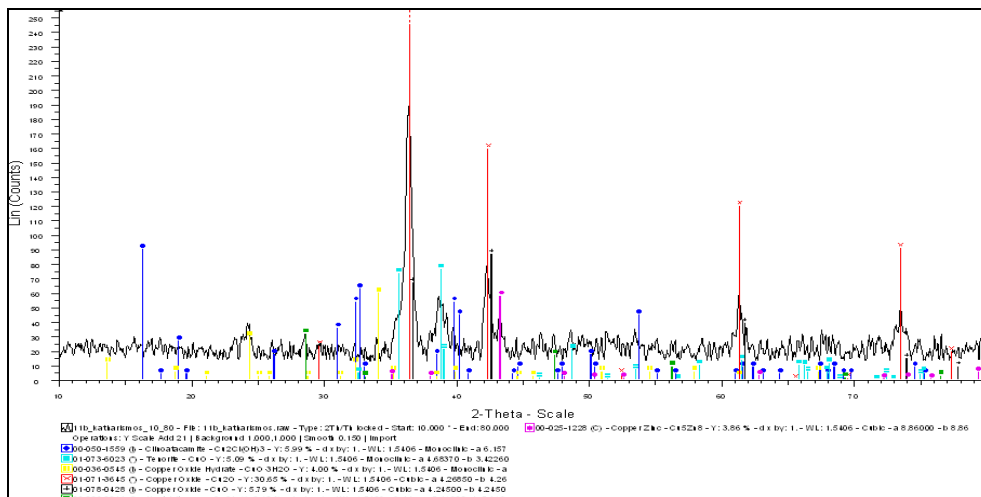
Δοκίμιο 11β	
Αρχικό Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 6,15 gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 123,4 μm ±50	Βάρος: 6,12 gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 70,4μm ±79
	

Πίνακας 8-7-7 Δοκίμιο 11β

Τα φάσματα για το δοκίμιο 11β που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-5-5 Σύγκριση φασμάτων κράματος Β, Δοκίμιου 11 και Δοκίμιο 11β



Διάγραμμα 8-7-6 Φάσμα XRD Δοκίμιο 11β

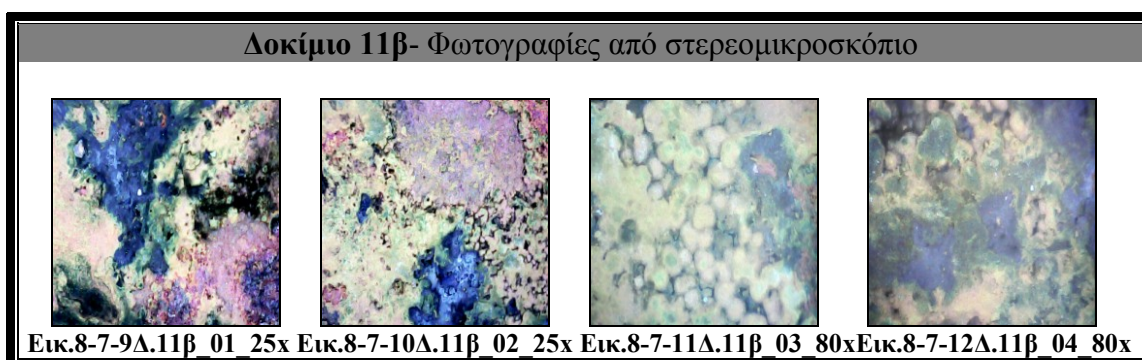
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο 11β Ανάλυση XRD	
Copper Oxide	Cu ₂ O
Clinoatacamite	Cu ₂ (OH) ₃ Cl
Copper Oxide	CuO
Tenorite	CuO
Copper Oxide Hydrate	Cu ₃ H ₂ O
Copper Zinc	Cu ₅ Zn ₈
Nantokite	CuCl

Πίνακας 8-7-8 Ανάλυση φάσματος XRD Δοκίμιου 11β

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν ότι οι κορυφές των προϊόντων διάβρωσης μειωθεί. Η έντονη παρουσία κυπρίτη δείχνει ότι το alkaline dithionite έδρασε αποτελεσματικά ως αναγωγικό μέσο, δηλαδή υπήρξε αναγωγή του χαλκού των τριϋδροξυ-χλωριδίων του χαλκού (II) [παρατακαμίτη και ατακαμίτη] σε κυπρίτη (οξειδίο Cu(I)), αν και ακόμη εμφανίζεται ο κλινοατακαμίτης.^{[2],[28]} Η ύπαρξη του τενορίτη, του μονοξειδίου του χαλκού και του ενυδατωμένου οξειδίου του χαλκού, αποδεικνύουν ότι η μετατροπή του Cu(I) σε Cu(II) δεν μπόρεσε να αποφευχθεί. Επιπλέον, η ύπαρξη του ναντοκίτη δείχνει ότι το τελικό αποτέλεσμα δεν είναι σταθερό.^[2]

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



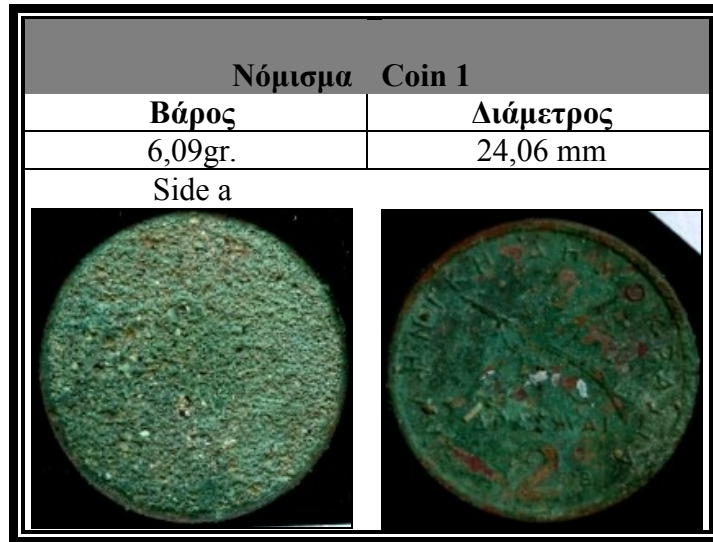
Πίνακας 8-7-9 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Δοκιμίου 11β

Σχολιασμός: Η εμφάνιση στο διάλυμα του alkaline dithionite είχε την αναμενόμενη αλλαγή χρώματος από μπλε –πράσινο (σύνθετα υδροξείδια χλωριούχου χαλκού) σε πορτοκαλί – κίτρινο και δείχνουν την αναγωγή σε ενώσεις του μονοσθενή χαλκού, Cu (I).^{[2],[28]} Οι αποχρώσεις του μπλε και του πράσινου οφείλονται στην ύπαρξη των συνθέτων υδροξειδίων χλωριούχου χαλκού και οι κόκκινες αποχρώσεις στην ύπαρξη του κυπρίτη. Περεταίρω τα χρώματα ταιριάζουν στα χρώματα που προκαλεί το πρώτο στάδιο της δράσης του Alk. Dithionite. Οι μαύρες περιοχές είναι ο τενορίτης.^[2] Τέλος, η τιμή του pH, όπως και το πάχος της πάτινας, μειώθηκε, ενώ η μικρή μείωση του βάρους του δοκιμίου δείχνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

8.8 Άγνωστο νόμισμα Coin 1

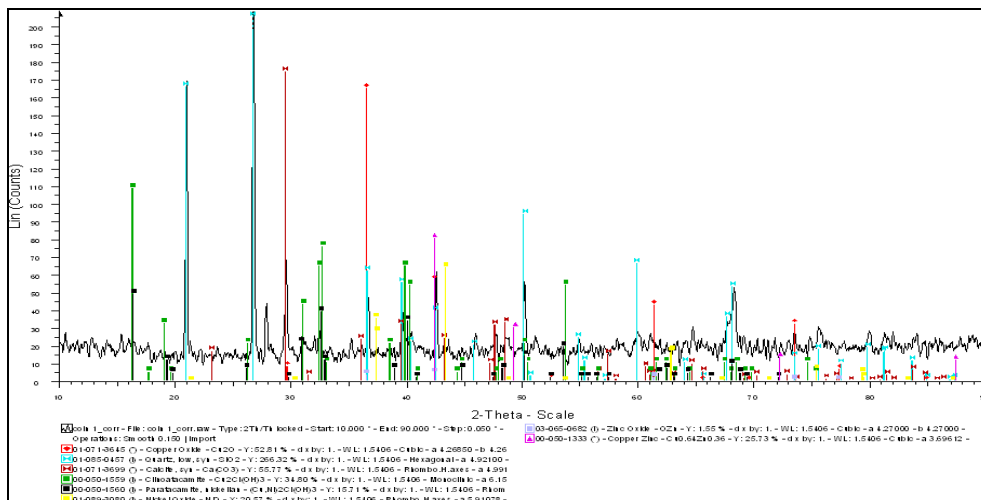
I Προϊόντα διάβρωσης

Το άγνωστο νόμισμα Coin1 ενταφιάστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τη μέθοδο XRD.

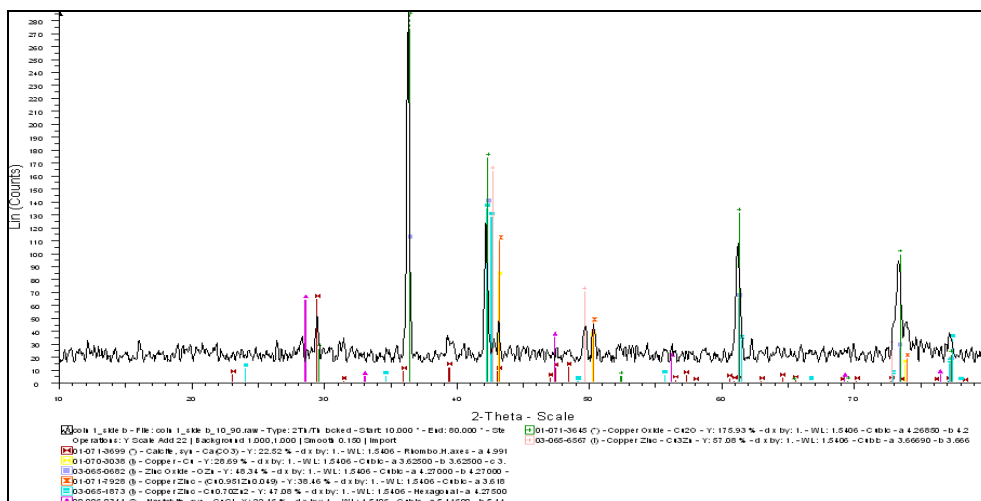


Πίνακας 8-8-1 Coin 1

Τα φάσματα για το Coin1 που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-8-1 Φάσμα XRD C.1.s.a αρχικό στάδιο



Διάγραμμα 8-8-2 Φάσμα XRD C.1.s.b αρχικό στάδιο

Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο Coin1 Ανάλυση XRD			
Side a		Side b	
Quartz	SiO ₂	Copper Oxide	Cu ₂ O
Calcite	CaCO ₃	Copper Zinc	Cu ₃ Zn
Copper Oxide	Cu ₂ O	Zinc Oxide	OZn
Clinoatacamite	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Copper Zinc	Cu _{0,70} Zn ₂
Copper Zinc	Cu _{0,64} Zn _{0,36}	Copper Zinc	Cu _{0,951} Zn _{0,049}
Nickel Oxide	NiO	Copper	Cu
Paratacamite	(CuNi) ₂ (OH) ₃ Cl	Calcite	CaCO ₃
Zinc Oxide	OZn	Nantokite	CuCl

Πίνακας 8-8-2 Ανάλυση φάσματος XRD Coin 1

Στο Coin 1 έγινε ανάλυση και με τη μέθοδο ανάλυσης XRF. Τα αποτελέσματα είναι:

Δοκίμιο Coin1 Ανάλυση XRF			
Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)	Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)
Cu	72,6	S	1,05
Zn	11	Al	0,829
Ca	4,10	P	0,619
Cl	3,56	Ni	0,539
Si	3,25	Fe	0,364
Mg	1,77	K	0,245

Πίνακας 8-8-3 Ανάλυση φάσματος XRF Coin1

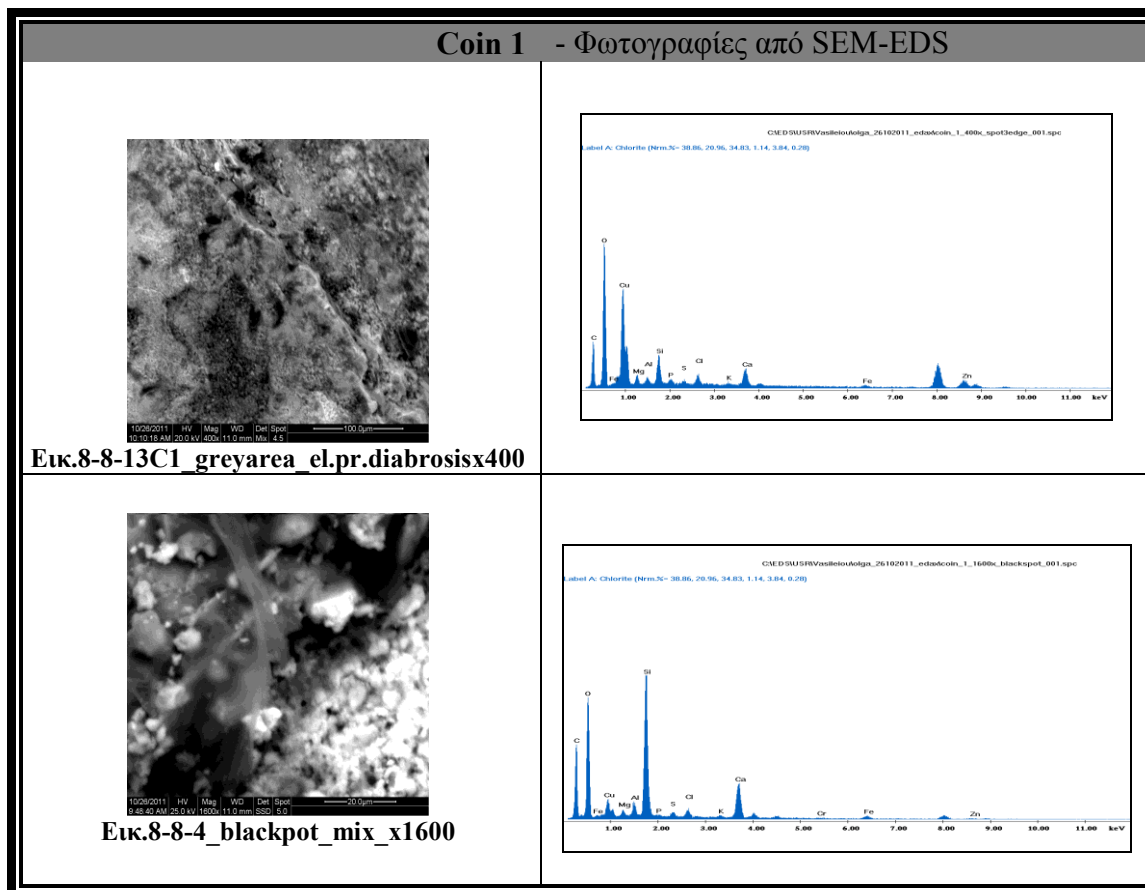
Σχολιασμός : Η στοιχειακή ανάλυση με τη μέθοδο του XRF ,όπως και η ανάλυση του φάσματος XRD, οδηγούν σε κοινά αποτελέσματα. Τα στοιχεία και οι ενώσεις που ανιχνεύτηκαν συνάδουν με το διαβρωτικό περιβάλλον του χώματος.

Για την πιο χαρακτηριστική επιφάνεια διάβρωσης από χώμα side a: Τα πυριτικά οξείδια (quartz) και ο καλσίτης (calcite) συχνά ανιχνεύονται στην πάτινα αντικειμένων που έχουν υποστεί ενταφιασμό και είναι απολύτως αναμενόμενα. Ο χλωριούχος χαλκός (II) υδροξειλιώνεται σε ένα από τα ισομερή σύνθετα Cu₂(OH)₃Cl. Όταν η συγκέντρωση του Cu είναι μειωμένη σε σχέση με τη συγκέντρωση των Cl, συνήθως ευνοείται η δημιουργία του κλινοατακαμίτη (clinoatacamite) (έναντι του ατακαμίτη), ο οποίος λόγω των έντονων συνθηκών διάβρωσης συνυπάρχει με έναν διαφοροποιημένο παρατακαμίτη (με διεϊσδυση του Ni). ^{[2],[23]}. Επιπλέον, η αναγωγή του Cu(II) επέφερε τη δημιουργία του μεγάλου ποσοστού κυπρίτη (Cu₂O), που αποτελεί χαρακτηριστική διεργασία του διαβρωτικού περιβάλλοντος του χώματος. ^[2]Τέλος, οι υπόλοιπες ενώσεις αφορούν ενώσεις του κράματος.

Για τη δεύτερη επιφάνεια διάβρωσης από χώμα side b: η ανάλυση του φάσματος συμπίπτει με την οπτική παρατήρηση του μικρού επιπέδου διάβρωσης (σε σύγκριση με την πρώτη πλευρά). Η αναγωγή του Cu(II) επέφερε τη δημιουργία του μεγάλου ποσοστού κυπρίτη (Cu₂O), ενώ η εναπόθεση Cu προέρχεται είτε από το

κράμα, είτε λόγω της αναγωγής του χλωριούχου χαλκού ^{[24],[2]} Επίσης η ύπαρξη ναντοκίτη (nantokite) υποδηλώνει τη μειωμένη δράση της υγρασίας και των Cl⁻ και του O που υπάρχουν στο χώμα. ^[23] Τέλος οι υπόλοιπες ενώσεις προέρχονται από στοιχεία του κράματος.

Για την ανάλυση της επιφάνειας και των προϊόντων διάβρωσης του Coin1 χρησιμοποιήθηκε και οι μέθοδος ανάλυσης του SEM-EDS.



Πίνακας 8-8-4 Ανάλυση φωτογραφίας SEM-EDS Coin 1

Η στοιχειακή ανάλυση των δύο σημείων ακολουθεί :

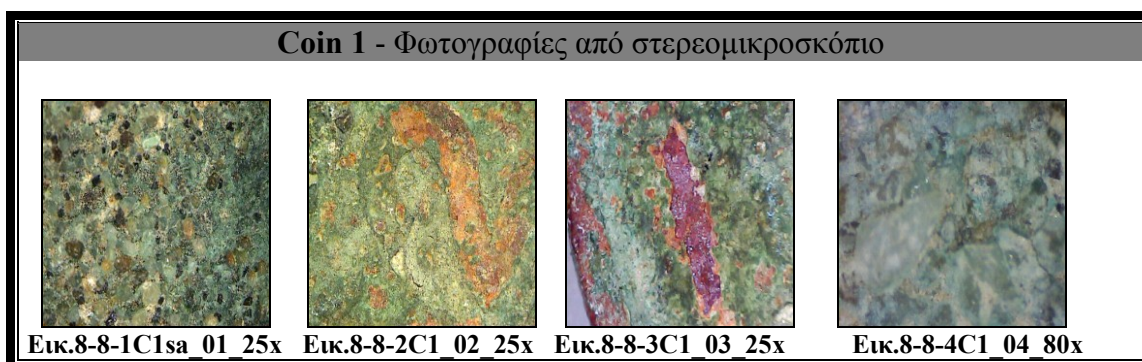
Στοιχειακή Ανάλυση Coin 1					
	Grey Area x400		Black Spot x1600		
Στοιχείο	Wt%	At%	Στοιχείο	Wt%	At%
Cu L	34.03	13.18	O K	38.72	41.07
O K	32.97	50.72	C K	31.42	44.39
Cl K	7.45	5.17	Si K	13.48	8.15
Ca K	4.38	2.96	Ca K	5.51	2.33
Zn K	4.36	1.64	Cu K	5.17	1.38
Si K	2.41	2.11	Al K	1.15	0.72
Mg K	1.54	1.56	Fe K	1.10	0.33
Al K	0.81	0.74	Cl K	0.86	0.41

P K	0.68	0.54	Zn K	0.76	0.20
Fe K	0.51	0.22	S K	0.48	0.25
S K	0.31	0.23	K K	0.34	0.15
K K	0.20	0.13	Cr K	0.19	0.06
Cr K	0.09	0.04	Zn K	0.76	0.20

Πίνακας 8-8-5 Στοιχειακή ανάλυση SEM-EDS Coin 1

Σχολιασμός : Από τις εικόνες του SEM, μπορούμε να εκτιμήσουμε τη μορφολογία της επιφάνειας και από τα διαγράμματα του EDS, έχουμε την στοιχειακή ανάλυση σημείων της επιφάνειας. Στις φωτογραφίες, η κλίμακα των χρωμάτων αντιστοιχεί σε μία φθίνουσα κατάταξη των στοιχείων από το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ατομική πυκνότητα (άσπρο σημείο) στο στοιχείο με τη μικρότερη ατομική πυκνότητα (μαύρο σημείο). Τα αποτελέσματα ταιριάζουν με την ανάλυση των φασμάτων και η εικόνα (SEM) της τραχείας επιφάνειας επιβεβαιώνεται. Συγκεκριμένα, η ανάλυση από το EDS δείχνει ότι η γκρι περιοχή αντιστοιχεί σε οξείδιο του χαλκού και το μαύρο στοιχείο σε οξείδια και ενώσεις από στοιχεία του χώματος (SiO_2 , CaCO_3).

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



Πίνακας 8-8-6 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Coin 1




Σχολιασμός : Το πράσινο χρώμα της πάτινας είναι συνηθισμένο δείγμα διάβρωσης στο χώμα. Βάση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, το πράσινο χρώμα του διαβρωμένου δοκιμίου οφείλεται στην παρουσία του κλινοτακαμίτη, και οι διάφορες αποχρώσεις στην συνύπαρξη όλων των ισομερών. Επίσης, στην side a τα διάφορα σκουρόχρωμα στοιχεία αφορούν τους ενώσεις από το χώμα. Επιπλέον, τα κόκκινα και πορτοκαλί σημεία αντιπροσωπεύουν το στρώμα του κυπρίτη και μέρη του κράματος (π.χ. ενώσεις χαλκού και ψευδαργύρου). Τέλος, η επιφάνεια της πάτινας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως επιφάνεια τύπου Π, κυρίως λόγω της έντονης τραχύτητας της (που συνοδεύεται από ρωγματώσεις), του μεγάλου πάχους (τα στρώματα του οποίου συμπίπτουν με την ανάλογη θεωρία) και του πράσινου χρώματος. ^{[2],[17],[25]}

Η Καθαρισμός Coin 1

Το άγνωστο νόμισμα Coin 1 εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% NaOH ($\Delta 1$) για 1 ώρα, σε απιονισμένο νερό για 23 ώρες και σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite ($\Delta 5$) για 4 ώρες. Το pH του διαλύματος υπέστη ελάχιστη πτώση [13,1 (22,3 °C) σε 12,90 (26,4 °C)] Το αποτέλεσμα δεν ήταν το αναμενόμενο, αφού δεν ήταν δυνατή η αναγνώριση

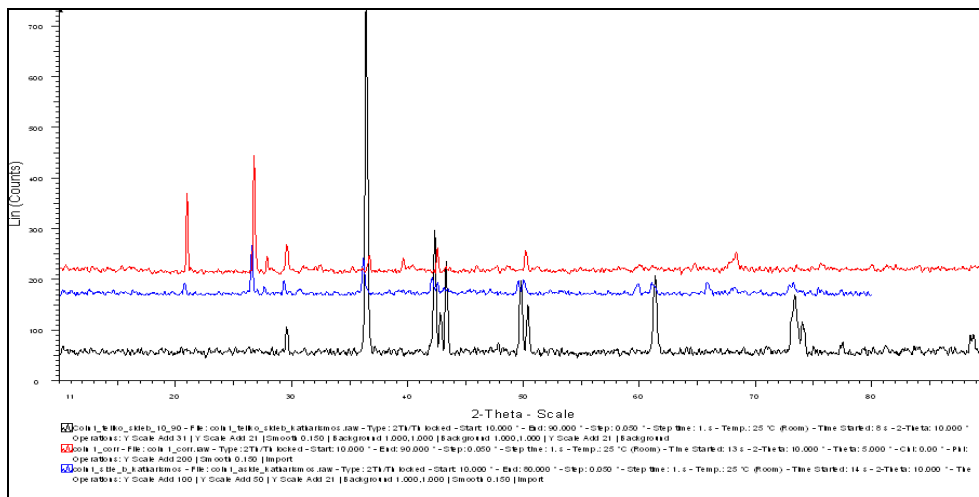
του νομίσματος. Στη συνέχεια, εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 4% Alk. Dithionite (Δ6) για 2,15 ώρες και έγινε τοπικός καθαρισμός με μπατονέτα με το ίδιο διάλυμα. Καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας η ρήξη σταγόνας του διαλύματος (Δ4) δημιουργούσε έντονο ίζημα.

1. Coin 1- side a

Coin 1- side a		
Αρχικό Στάδιο	Μεσαίο Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 6,09gr.	Μη επιθυμητό αποτέλεσμα.	Βάρος: 5,87gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 125,4 μm ±95
		

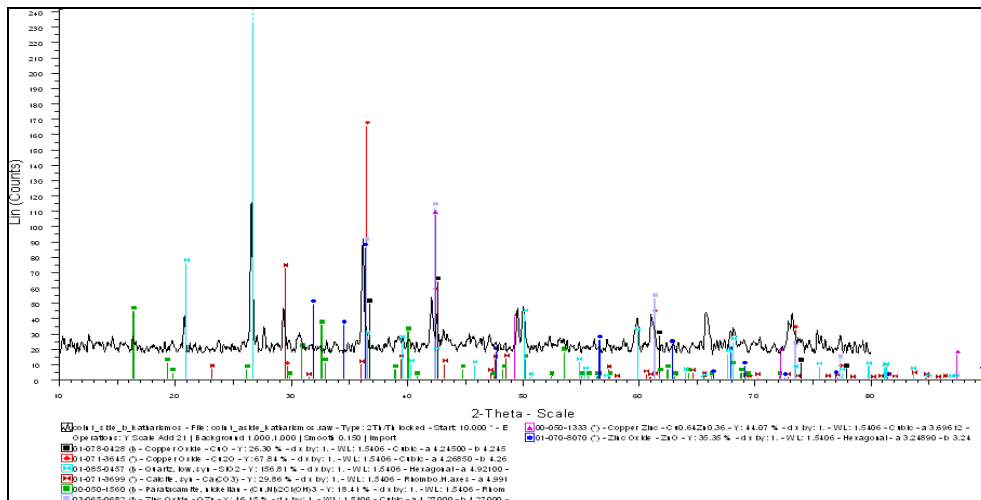
Πίνακας 8-8-7 Coin 1s.a

Τα φάσματα για Coin 1 – side a που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :

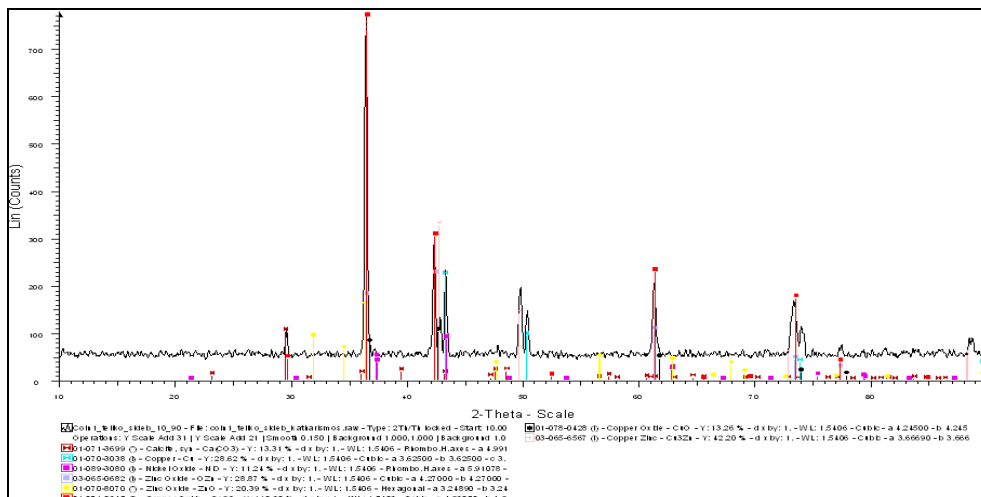


Coin 1 s.a.
 - Αρχικό
 - Μεσαίο
 - Τελικό

Διάγραμμα 8-8-3 Σύγκριση φασμάτων αρχικού, μεσαίου και τελικού σταδίου καθαρισμού C1.s.a



Διάγραμμα 8-8-4 Φάσμα XRD C.1.s.a μεσαίο στάδιο



Διάγραμμα 8-8-5 Φάσμα XRD C.1.s.a τελικό στάδιο

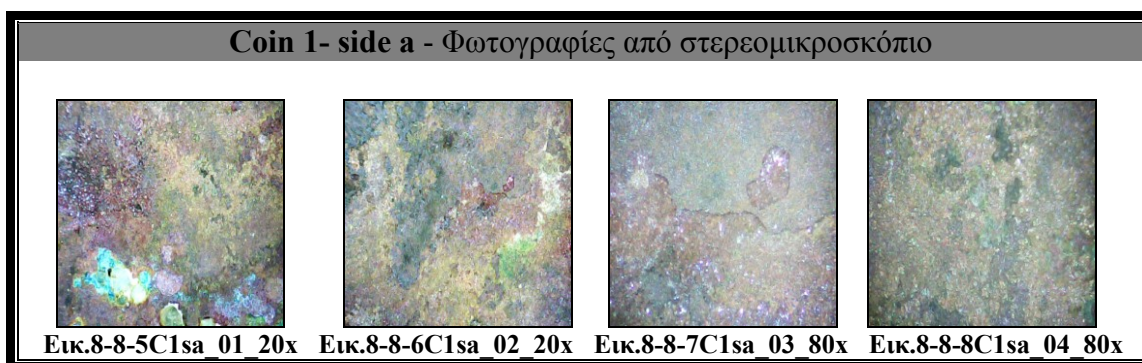
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο Coin1-s.a Ανάλυση XRD			
Μεσαίο στάδιο		Τελικό στάδιο	
Quartz	SiO ₂	Copper Oxide	Cu ₂ O
Copper Oxide	Cu ₂ O	Copper Zinc	Cu ₃ Zn
Zinc Oxide	OZn	Zinc Oxide	OZn
Copper Zinc	Cu _{0,64} Zn _{0,36}	Copper	Cu
Zinc Oxide	ZnO	Zinc Oxide	ZnO
Calcite	CaCO ₃	Copper Oxide	CuO
Copper Oxide	CuO	Calcite	CaCO ₃
Paratacamite	(CuNi) ₂ (OH) ₃ Cl	Nickel Oxide	NiO

Πίνακας 8-8-8 Ανάλυση φάσματος XRD Coin 1s.a.

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν ότι τα προϊόντα διάβρωσης σχεδόν εξαλείφονται στο τέλος της διαδικασίας. Η έντονη παρουσία κυπρίτη δείχνει ότι το alkaline dithionite ως αναγωγικό μέσο και το διάλυμα NaOH (για την απομάκρυνση των χλωριόντων) έδρασαν αποτελεσματικά ήδη από το μεσαίο στάδιο.^{[2],[28]} Επίσης τα διαλύματα NaOH και Alk.Dithionite, σε μικρές συγκεντρώσεις δεν είναι αποτελεσματικά ως προς την απομάκρυνση των ενώσεων από τα στοιχεία του χώματος. Τέλος, με βάση τα αποτελέσματα πρέπει να τονιστεί ότι τα Cl⁻ απελευθερώθηκαν στο διάλυμα σε πολύ μεγάλο βαθμό.




Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



Πίνακας 8-8-9 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Coin 1s.a.

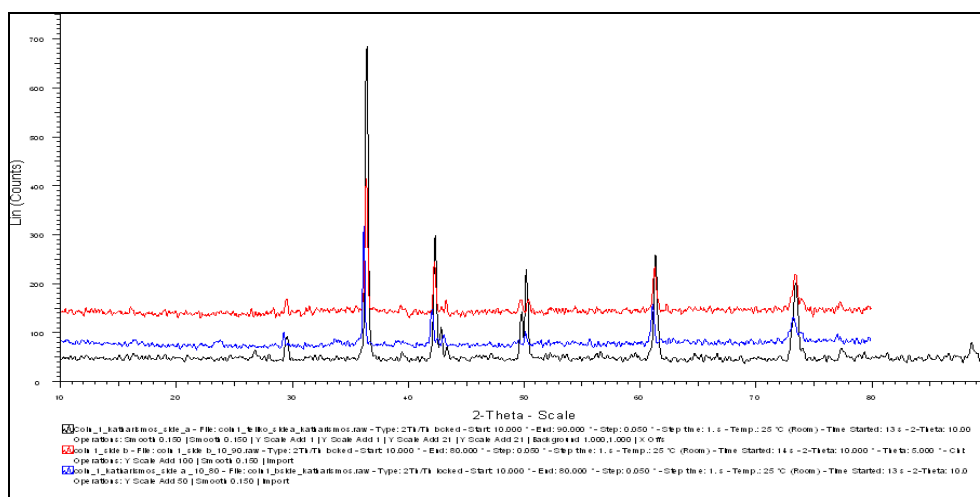
Σχολιασμός: Η εμβάπτιση στο διάλυμα του alkaline dithionite είχε την αναμενόμενη αλλαγή χρώματος από μπλε –πράσινο (σύνθετα υδροξείδια χλωριούχου χαλκού) σε πορτοκαλί – κίτρινο (ενώσεις χαλκού Cu (I)) και στο τελικό στάδιο με την απόχρωση του καφέ.^{[2],[28]} Περαιτέρω, τα χρώματα ταιριάζουν στα χρώματα που προκαλεί το πρώτο στάδιο της δράσης του Alk. Dithionite. Οι μαύρες περιοχές αντιπροσωπεύουν το μονοξείδιο του χαλκού.^{[2],[26]} Η τιμή του pH παρέμεινε σταθερή, ο τοπικός καθαρισμός αποδείχτηκε ανεπαρκής ενώ η δημιουργία ιζήματος δείχνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αφού αντιστοιχεί στα Cl⁻ που απελευθερώθηκαν. Επίσης, παρατηρείται μικρή απώλεια βάρους, πράγμα αναμενόμενο για τη δράση του Alk. Dithionite, αφού οδηγεί στην απομάκρυνση και ποσότητας του χαλκού από το κράμα.^[26] Τέλος, λόγω του μεγάλου πάχους της πλάτης, για να αναγνωρισθεί το νόμισμα, θυσιάστηκε ένα μέρος από την επιφάνεια της side a.

2. Coin 1- side b

Coin 1- side b		
Αρχικό Στάδιο	Μεσαίο Στάδιο	Τελικό στάδιο
Βάρος: 6,09gr.	Μη επιθυμητό αποτέλεσμα.	Βάρος: 5,87gr. Πάχος Πάτινας: Μ.Ο. 25,4 μm ±39
		

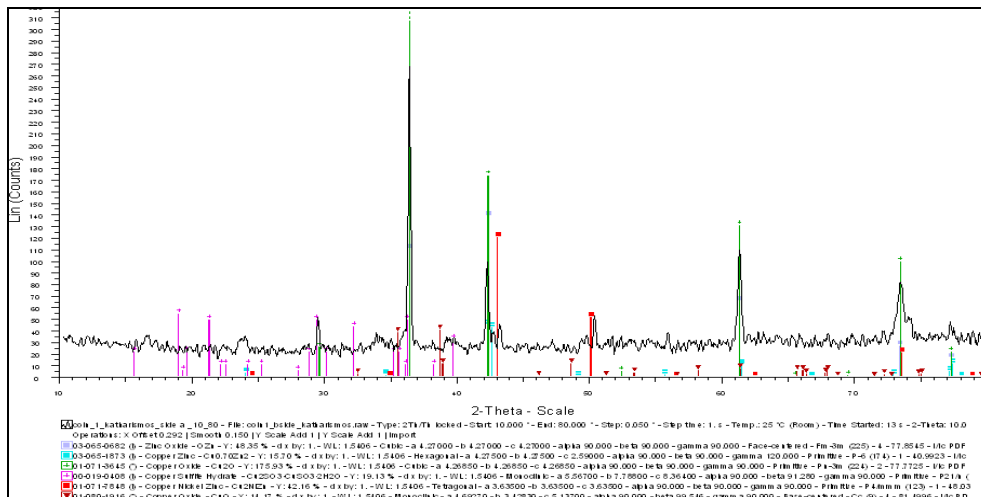
Πίνακας 8-8-10 Coin 1s.b.

Τα φάσματα για Coin 1 – side b που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :

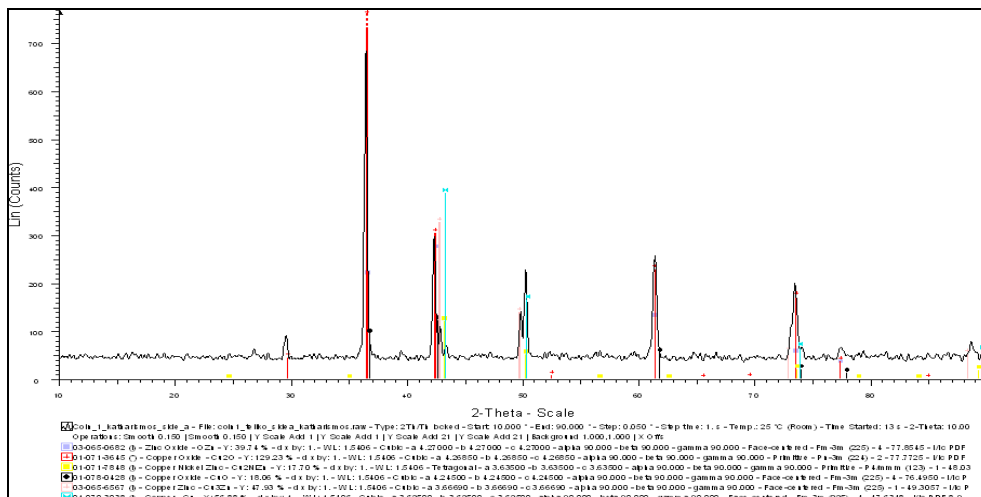


Coin 1 s.b.
 - Αρχικό
 - Μεσαίο
 - Τελικό

Διάγραμμα 8-8-6 Σύγκριση φασμάτων αρχικού, μεσαίου και τελικού σταδίου καθαρισμού C1.s.b



Διάγραμμα 8-8-7 Φάσμα XRD C.1.s.b μεσαίο στάδιο



Διάγραμμα 8-8-7 Φάσμα XRD C.1.s.b τελικό στάδιο

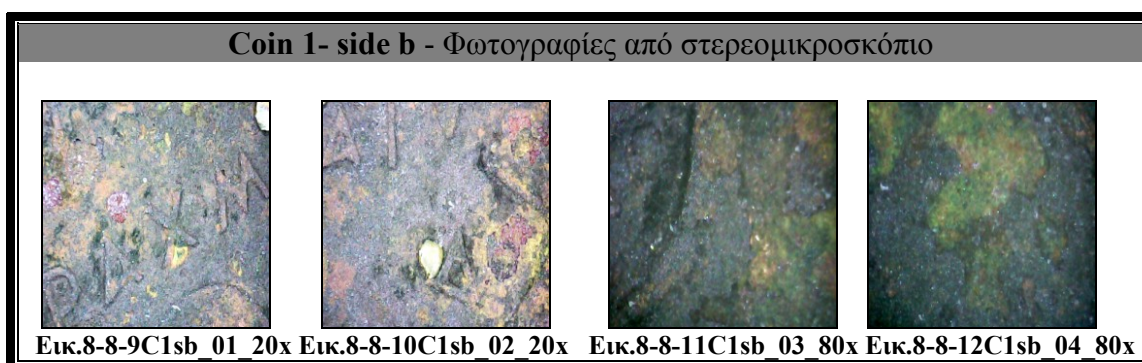
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Δοκίμιο Coin1-s.b Ανάλυση XRD			
Μεσαίο στάδιο		Τελικό στάδιο	
Copper Oxide	Cu ₂ O	Copper Oxide	Cu ₂ O
Zinc Oxide	OZn	Copper	Cu
Copper Nickel Zinc	Cu ₂ NiZn	Copper Zinc	Cu ₃ Zn
Copper Sulfite Hydrate	Cu ₂ SO ₃ . CuSO ₃ .2H ₂ O	Zinc Oxide	OZn
Copper Zinc	Cu _{0,70} Zn ₂	Copper Oxide	CuO
Copper Oxide	CuO	Copper Nickel Zinc	Cu ₂ NiZn

Πίνακας 8-8-11 Ανάλυση φάσματος XRD Coin 1s.b.

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν ότι τα προϊόντα διάβρωσης σχεδόν εξαλείφονται στο τέλος της διαδικασίας. Η έντονη παρουσία κυπρίτη δείχνει ότι το alkaline dithionite ως αναγωγικό μέσο και το διάλυμα NaOH (απομακρύνοντας τα χλωριόντα) έδρασαν αποτελεσματικά ήδη από το μεσαίο στάδιο.^{[2],[28]} Επίσης τα διαλύματα NaOH και Alk.Dithionite, σε μικρές συγκεντρώσεις ήταν αποτελεσματικά, λόγω του μικρού πάχους της πάτινας. Τέλος, με βάση τα αποτελέσματα πρέπει να τονιστεί ότι τα Cl⁻ απελευθερώθηκαν στο διάλυμα σε πολύ μεγάλο βαθμό.



Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



Πίνακας 8-8-12 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Coin 1s.b.

Σχολιασμός: Η εμβάπτιση στο διάλυμα του alkaline dithionite είχε την αναμενόμενη αλλαγή χρώματος από μπλε –πράσινο (σύνθετα υδροξείδια χλωριούχου χαλκού) σε πορτοκαλί – κίτρινο (ενώσεις χαλκού Cu (I)) και στο τελικό στάδιο με την απόχρωση του καφέ.^{[2],[28]} Περαιτέρω τα χρώματα ταιριάζουν στα χρώματα που προκαλεί το πρώτο στάδιο της δράσης του Alk. Dithionite. Οι μαύρες περιοχές αντιπροσωπεύουν το μονοξείδιο του χαλκού, οι κόκκινες αποχρώσεις τον κυπρίτη, και οι κίτρινες τις ενώσεις του ψευδαργύρου.^{[2],[26]} Η τιμή του pH παρέμεινε σχετικά σταθερή, ο τοπικός καθαρισμός δεν επαρκεί, ενώ η δημιουργία ιζήματος δείχνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αφού αντιστοιχεί στα Cl⁻ που απελευθερώθηκαν. Τέλος, παρατηρείται μικρή απώλεια βάρους, πράγμα αναμενόμενο για τη δράση του Alk. Dithionite, αφού οδηγεί στην απομάκρυνση και χαλκό από το κράμα.^[26]

Η εφαρμογή αποτελεσματικών μεθόδων καθαρισμού είχε ως συνέπεια την ταυτοποίηση του αγνώστου νομίσματος :



Ταυτοποίηση		Coin1	Ελληνικό Δίδραχμο ^{[6],[9]}
Χαρακτηριστικά		Σύσταση	Έτος κοπής
Βάρος: 6,01gr. Πάχος: 1,90 mm Διάμετρος: 24,6 mm		Ορείχαλκος (Brass) – Νικέλιο (Ni)	1976 23.950.000 κομμάτια
			

Πίνακας 8-8-13 Ταυτοποίηση Coin

8.9 Αγνώστο νόμισμα Coin 2

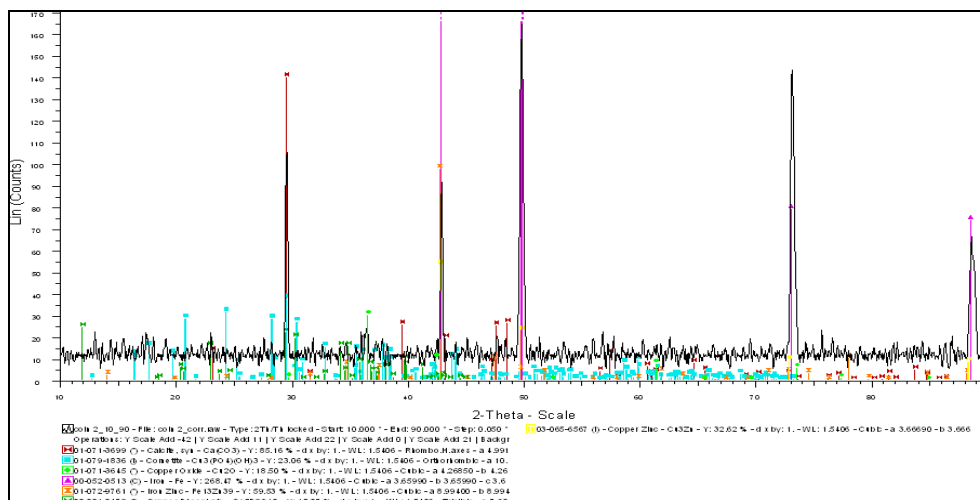
I Προϊόντα διάβρωσης

Το αγνώστο νόμισμα Coin 2 ενταφιάστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τη μέθοδο XRD.

Νόμισμα Coin 2	
Βάρος	Διάμετρος
2,44gr.	18,0 mm
Side a	
	

Πίνακας 8-9-1 Coin2

Το φάσμα για το Coin2 που λήφθηκε με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-9-1 Φάσμα XRD C.2

Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.

Coin 2 Ανάλυση XRD	
Iron	Fe
Calcite	CaCO ₃
Iron Zinc	Fe ₁₃ Zn ₃₉
Copper Zinc	Cu ₃ Zn
Cornetite	Cu ₃ (PO ₄)(OH) ₃
Copper Oxide	Cu ₂ O
Copper Phosphate	Cu ₅ P ₂ O ₁₀

Πίνακας 8-9-2 Ανάλυση φάσματος XRD Coin2

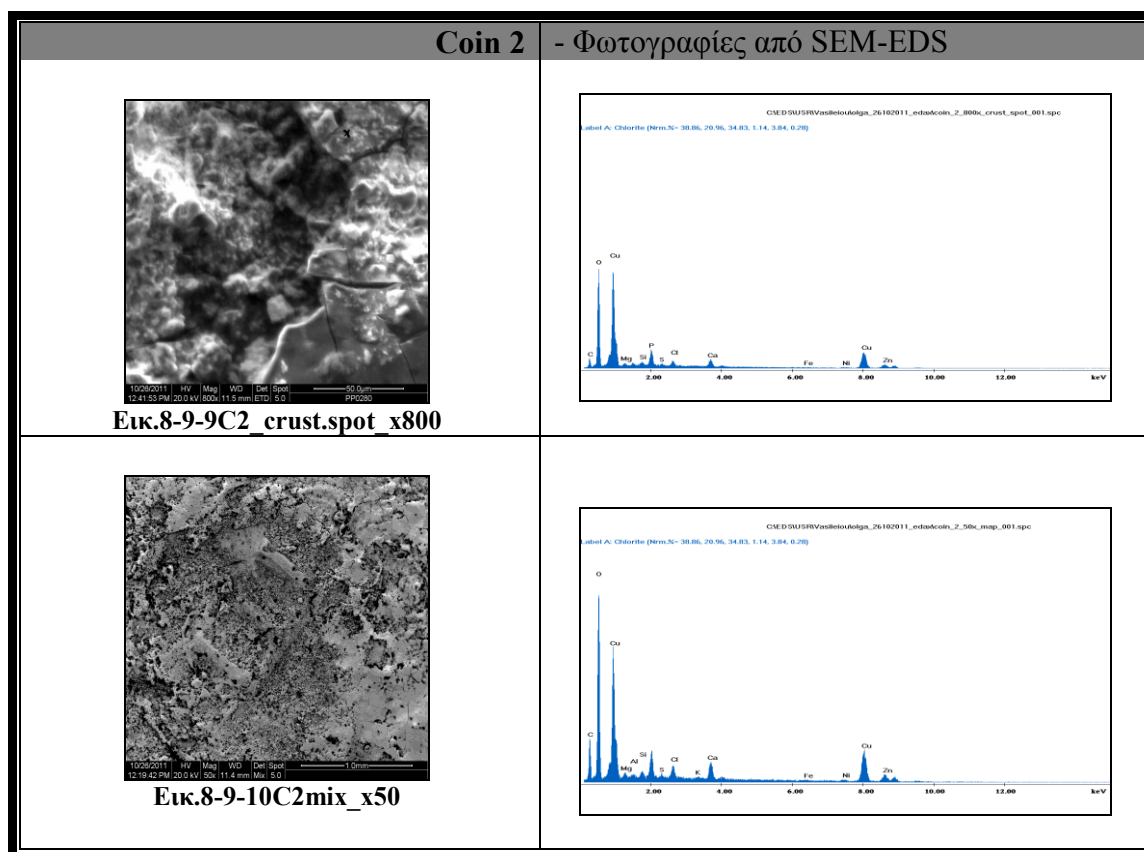
Στο Coin 2 έγινε ανάλυση και με τη μέθοδο ανάλυσης XRF. Τα αποτελέσματα είναι:

Δοκίμιο Coin2 Ανάλυση XRF			
Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)	Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)
Cu	54,2	Cl	0,965
Zn	28,6	Si	0,800
Fe	6,78	Mg	0,691
Ca	2,97	Al	0,469
P	2,18	K	0,437
Ni	1,55	S	0,205

Πίνακας 8-9-3 Ανάλυση φάσματος XRF Coin2

Σχολιασμός : Η στοιχειακή ανάλυση με τη μέθοδο του XRF ,όπως και η ανάλυση του φάσματος XRD, επέφεραν τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Τα στοιχεία του κράματος, η επικάλυψη με τη πάστα και η έκθεση σε περιβάλλον υγρασίας (marine corrosion) δημιούργησαν ένα στρώμα διάβρωσης με αρκετά προϊόντα διάβρωσης, αλλά με μικρό πάχος. Στο περιβάλλον υγρασίας, η αναγωγή του Cu(II) επέφερε τη δημιουργία του μεγάλου ποσοστού κυπρίτη (Cu₂O), ενώ σπάνια είναι η παρουσία του κορνετίτη (Cornetite), ως προϊόν διάβρωσης που εμφανίζεται σε υψηλές τιμές pH και έντονες δράσεις των κυπρικών ιόντων Cu(II) [2]. Η ένδειξη του σιδήρου (Fe) αναφέρεται σε κορυφή του κράματος, όπως και οι ενώσεις χαλκού και ψευδαργύρου. Τέλος οι ενώσεις που περιέχουν φώσφορο και ασβέστιο αφορούν τις προσμίξεις που υπάρχουν σε περιβάλλοντα υγρασίας.

Για την ανάλυση της επιφάνειας και των προϊόντων διάβρωσης του Coin 2 χρησιμοποιήθηκε και οι μέθοδος ανάλυσης του SEM-EDS.



Πίνακας 8-9-4 Ανάλυση φωτογραφίας SEM-EDS Coin 2

Η στοιχειακή ανάλυση των δύο σημείων ακολουθεί:

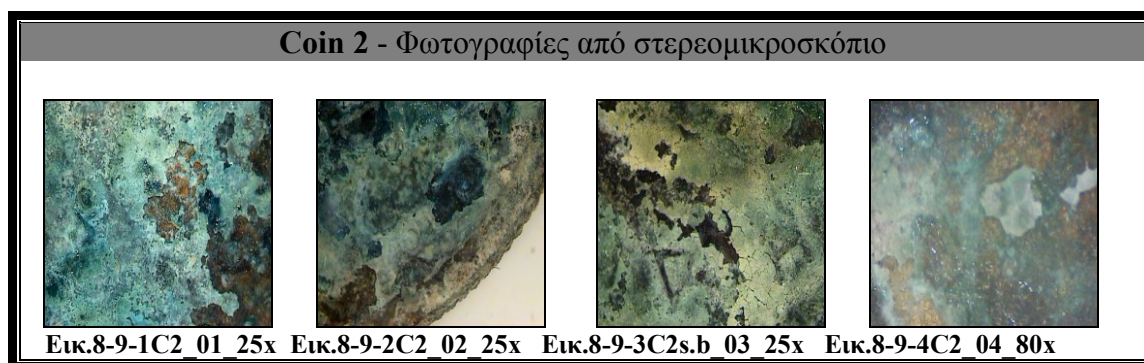
Στοιχειακή Ανάλυση Coin 2					
Mix	Area	x50	Crust	Spot	x800
Στοιχείο	Wt%	At%	Στοιχείο	Wt%	At%
O K	43.98	56.00	O K	184.62	4.47
Cu K	23.81	7.63	Cu K	70.80	2.44

C K	17.49	29.57	P K	42.28	11.51
Zn K	6.59	2.05	Ca K	25.07	8.01
Ca K	2.61	1.32	Zn K	15.81	2.05
Cl K	1.50	0.86	C K	15.56	3.22
Ni K	0.96	0.33	Cl K	15.10	9.69
Mg K	0.87	0.72	Si K	7.94	11.75
Si K	0.80	0.58	Mg K	7.07	7.43
Al K	0.46	0.35	S K	3.95	10.17
Fe K	0.38	0.14	Ni K	3.33	2.69
S K	0.30	0.19	Fe K	1.76	3.31
K K	0.26	0.14			

Πίνακας 8-9-5 Στοιχειακή ανάλυση SEM-EDS Coin 2

Σχολιάσιμος: Από τις εικόνες του SEM, μπορούμε να εκτιμήσουμε τη μορφολογία της επιφάνειας και από τα διαγράμματα του EDS, έχουμε την στοιχειακή ανάλυση σημείων της επιφάνειας. Στις φωτογραφίες, η κλίμακα των χρωμάτων αντιστοιχεί σε μία φθίνουσα κατάταξη των στοιχείων από το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ατομική πυκνότητα (άσπρο σημείο) στο στοιχείο με τη μικρότερη ατομική πυκνότητα (μαύρο σημείο). Τα αποτελέσματα ταιριάζουν με την ανάλυση των φασμάτων και η εικόνα (SEM) της τραχείας επιφάνειας επιβεβαιώνεται. Συγκεκριμένα, η ανάλυση από το EDS δείχνει ότι γενικά η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από τις συνθήκες οξείδωσης και τη κρούστα αποτελείται από οξείδιο του Cu.

Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.

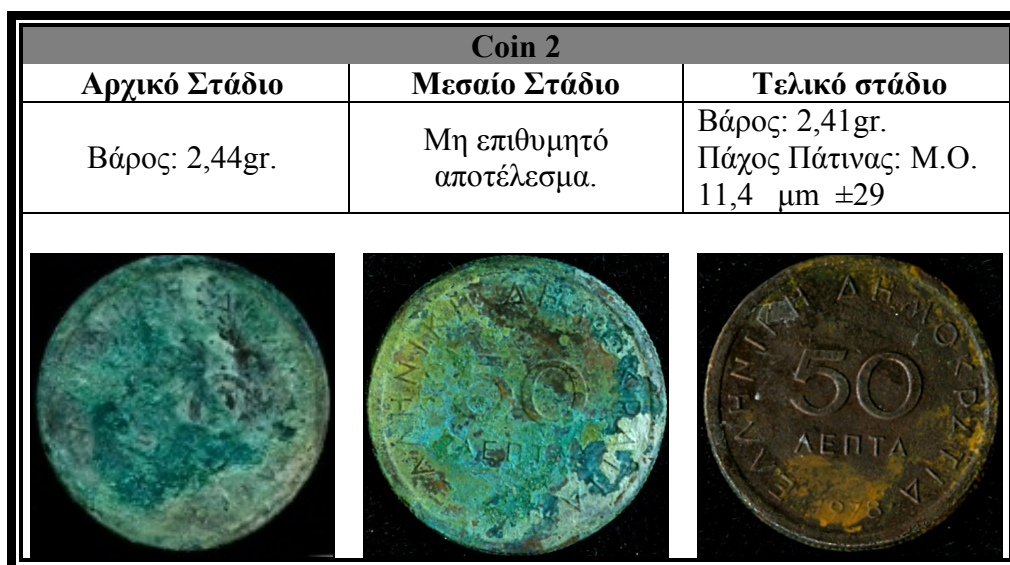


Πίνακας 8-9-6 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Coin2

Σχολιασμός: Το κυρίαρχο μπλε πράσινο χρώμα οφείλεται στην ύπαρξη του κορνετίτη. Το καφεκόκκινο στον κυπρίτη και τα πορτοκαλί στις ενώσεις που περιέχουν χαλκό και ψευδάργυρο. Επίσης το σκούρο χρώμα της επιφάνειας οφείλεται στις ενώσεις του σιδήρου από το κράμα και τα άσπρα σημεία στα άλατα του νερού. Τέλος, η επιφάνεια της πάτινας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως επιφάνεια τύπου I, κυρίως λόγω της μη έντονης ανομοιομορφίας, του μικρού πάχους και του μπλε χρώματος.^{[2],[17]}

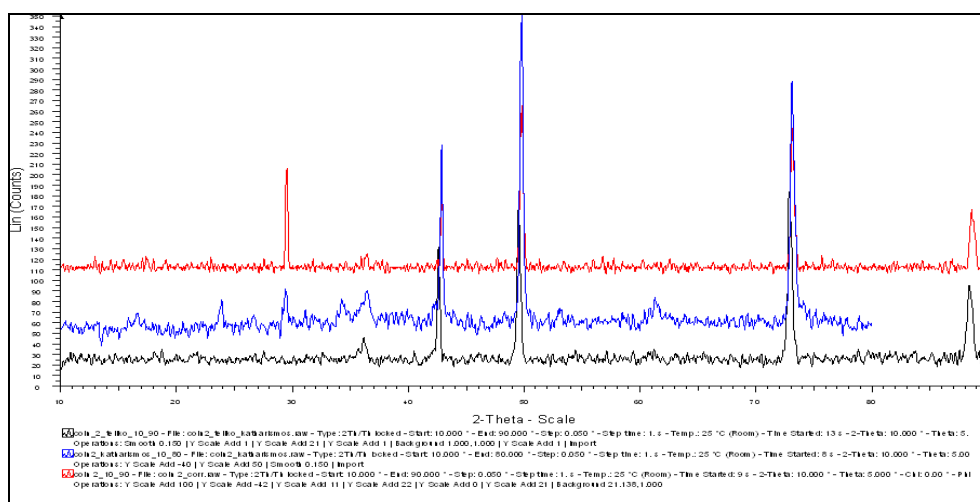
II Καθαρισμός Coin 2

Το άγνωστο νόμισμα Coin 2 εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 1 ώρα., σε απιονισμένο νερό για 18 ώρες και σε διάλυμα 1% Alk. Dithionite (Δ5) για 6 ώρες. Το pH του διαλύματος υπέστη ελάχιστη πτώση [13,1 (22,3 °C) σε 12,50 (26,5 °C)] Το αποτέλεσμα δεν ήταν το αναμενόμενο, αφού δεν ήταν δυνατή η αναγνώριση του νομίσματος. Στη συνέχεια, εμβαπτίστηκε σε διάλυμα 4% Alk. Dithionite (Δ6) για 2,15 ώρες και έγινε τοπικός καθαρισμός με μπατονέτα με το ίδιο διάλυμα.

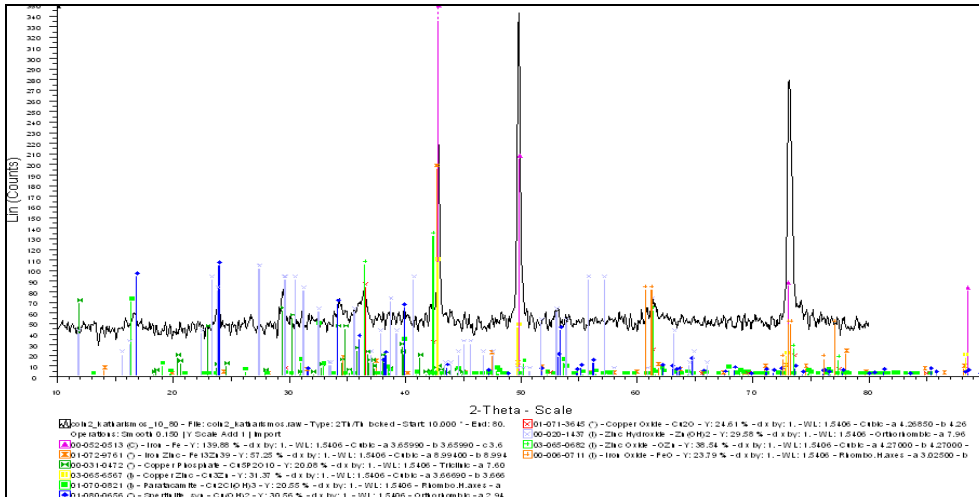


Πίνακας 8-9-7 Coin2 τελικό

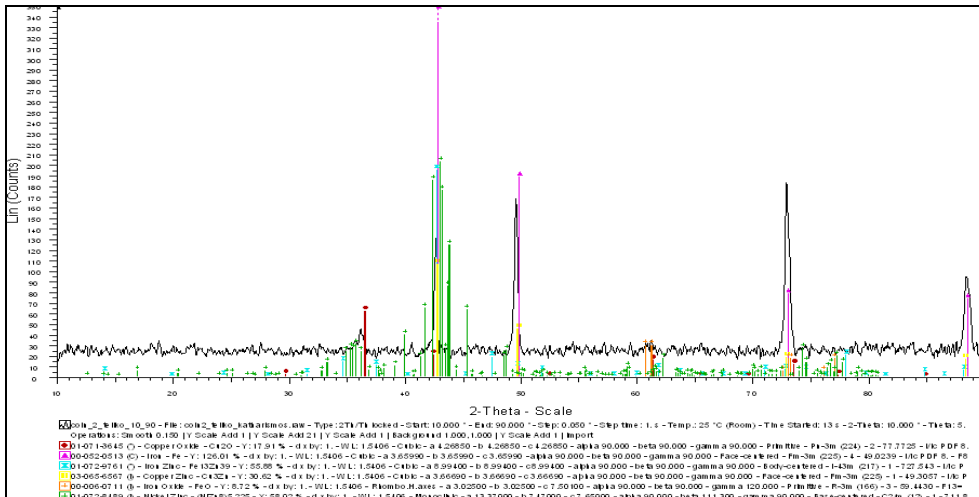
Τα φάσματα για το Coin 2 που λήφθηκαν με τη μέθοδο XRD είναι :



Διάγραμμα 8-9-2 Σύγκριση φασμάτων αρχικού, μεσαίου και τελικού σταδίου καθαρισμού C2



Διάγραμμα 8-9-3 Φάσμα XRD C.2 μεσαίο στάδιο



Διάγραμμα 8-9-4 Φάσμα XRD C.2 τελικό στάδιο

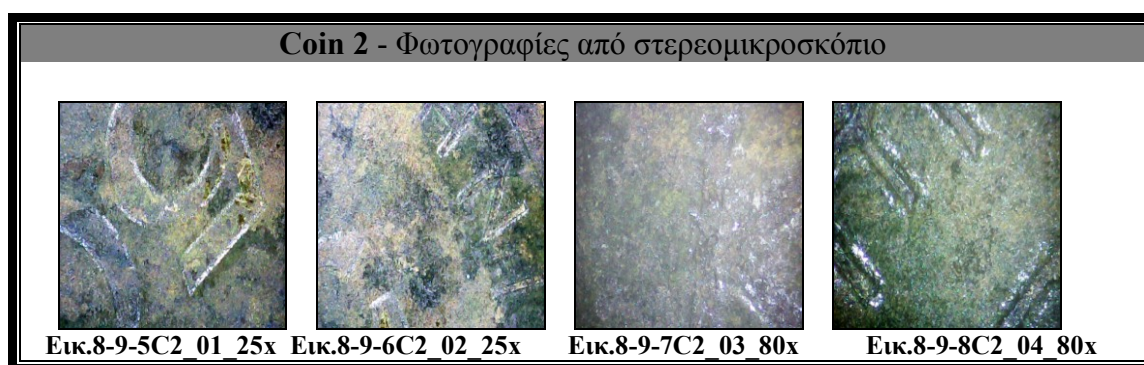
Τα στοιχεία που προκύπτουν από την ανάλυση του φάσματος παρουσιάζονται με φθίνουσα σειρά στο υπόμνημα που ακολουθεί.\

Δοκίμιο Coin 2 Ανάλυση XRD			
Μεσαίο στάδιο		Τελικό στάδιο	
Iron	Fe	Iron	Fe
Iron Zinc	Fe ₁₃ Zn ₃₉	Nickel Zinc	(NiZn ₈) _{5,225}
Zinc Oxide	OZn	Iron Zinc	Fe ₁₃ Zn ₃₉
Copper Zinc	Cu ₃ Zn	Copper Zinc	Cu ₃ Zn
Cornetite	Cu ₃ (PO ₄)(OH) ₃	Copper Oxide	Cu ₂ O
Zinc Hydroxide	Zn(OH) ₂	Iron Oxide	FeO
Iron Oxide	FeO		
Copper Oxide	Cu ₂ O		
Paratacamite	Cu ₂ (OH) ₃ Cl		
Copper Phosphate	Cu ₅ P ₂ O ₁₀		

Πίνακας 8-9-8 Ανάλυση φάσματος XRD Coin2 μεσαίο/τελικό στάδιο

Σχολιασμός: Η όψη του δοκιμίου και η ανάλυση των φασμάτων XRD αποδεικνύουν ότι τα προϊόντα διάβρωσης σχεδόν εξαλείφονται στο τέλος της διαδικασίας. Η έντονη παρουσία κυπρίτη δείχνει ότι το alkaline dithionite έδρασε αποτελεσματικά ως αναγωγικό μέσο, ήδη από το μεσαίο στάδιο.^{[2],[6]} Επίσης το διάλυμα Alk.Dithionite, σε μικρές συγκεντρώσεις έδρασε σχετικά αποτελεσματικά, λόγω του μικρού πάχους της πάτινας. Τα κύρια προϊόντα αναφέρονται σε ενώσεις του κράματος, ενώ το μοναδικό προϊόν διάβρωσης, ο κορνετίτης έχει μειωθεί. Τέλος, με βάση τα αποτελέσματα πρέπει να τονιστεί ότι τα Cl⁻ απελευθερώθηκαν στο διάλυμα σε πολύ μεγάλο βαθμό.



Τέλος, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες τραβηγμένες από στερεομικροσκόπιο.



Πίνακας 8-9-9 Φωτογραφίες στερεομικροσκοπίου Coin2 τελικό στάδιο

Σχολιασμός: Η εμφάνιση στο διάλυμα του alkaline dithionite είχε την αναμενόμενη αλλαγή χρώματος από μπλε –πράσινο (σύνθετα υδροξείδια χλωριούχου χαλκού) σε πορτοκαλί – κίτρινο (ενώσεις χαλκού Cu (I)) και στο τελικό στάδιο με την απόχρωση του καφέ.^{[2],[28]} Περαιτέρω τα χρώματα ταιριάζουν στα χρώματα που προκαλεί το πρώτο στάδιο της δράσης του Alk. Dithionite. Οι αποχρώσεις οφείλονται στην επίδραση των ενώσεων από τα στοιχεία του κράματος. Η τιμή του pH παρέμεινε σταθερή, ο τοπικός καθαρισμός δεν επαρκεί σα μέθοδος, ενώ η δημιουργία ιζήματος δείχνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αφού αντιστοιχεί στα Cl⁻ που απελευθερώθηκαν. Τέλος, παρατηρείται μικρή απώλεια βάρους, που δείχνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

Η εφαρμογή αποτελεσματικών μεθόδων καθαρισμού είχε ως συνέπεια την ταυτοποίηση του αγνώστου νομίσματος :

Ταυτοποίηση		Ελληνικό 50 λεπτό ^{[6], [9]}
Χαρακτηριστικά	Coin2 Σύσταση	Έτος κοπής
<p>Βάρος: 2,50gr. Πάχος: 1,39 mm Διάμετρος: 18,0 mm</p>	<p>Ορείχαλκος (Brass) – Νικέλιο (Ni): Copper 79% Zinc 20% Nickel 1%</p>	<p>1976 15.400.000 κομμάτια</p>
		

Πίνακας 8-9-10 Ταυτοποίηση Coin2

Κεφάλαιο 9

Συμπεράσματα



Εικόνα 9 Νομίσματα Αξού με το Διόνυσο, 300-67 π.Χ.

9.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα εξής θέματα:

✓ Η χημική προσβολή κραμάτων αναφοράς και η έκθεσή τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα του χώματος και της υγρασίας 100% RH (περιβάλλον παρουσίας χλωριόντων), ως μια προσπάθεια προσομοίωσης των περιβαλλόντων διάβρωσης σε συνθήκες εργαστηρίου.

✓ Ο καθαρισμός των προαναφερθέντων διαβρωμένων κραμάτων με τρεις χημικές μεθόδους (με διαλύματα NaOH, Na₂CO₃ και Alkaline Dithionite).

✓ Η απόπειρα καθαρισμού και ταυτοποίησης δύο νομισμάτων άγνωστης σύστασης που διαβρώθηκαν κάτω από άγνωστες συνθήκες επιλέγοντας τις πιο κατάλληλες για την περίπτωση χημικές μεθόδους .

Με βάση την ανάλυση των αποτελεσμάτων, στη συνέχεια συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν ανά περίπτωση.

9.2 Διάβρωση σε συνθήκες ενταφιασμού και σε συνθήκες υγρασίας, μετά από χημική προσβολή

❖ Διαβρωτικό περιβάλλον χώματος : Οι επιπτώσεις του ενταφιασμού των δοκιμιών στο χώμα (soil environment) είναι εμφανείς και ως ένα σημείο κοινές και στα τρία αντικείμενα (δοκίμια 7,9 και νόμισμα Coin 1). Κυρίαρχο ρόλο έχει η δημιουργία του στρώματος του κυπρίτη (Cu₂O), ως αποτέλεσμα της αναγωγής του δισθενούς χαλκού. Στη συνέχεια, ο χρόνος έκθεσης και η χημική προσβολή πριν τον ενταφιασμό καθορίζουν τα υπόλοιπα προϊόντα διάβρωσης. Στην περίπτωση του μακροχρόνιου ενταφιασμού, στην πάτινα προστίθενται πολλές ενώσεις στοιχείων του χώματος όπως CaCO₃ και SiO₂. Στην περίπτωση του βραχύχρονου ενταφιασμού, δεν προκύπτει τέτοιο συμπέρασμα . Επιπλέον, σημαντική παρουσία κατέχουν τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του χαλκού (II) (Cu₂(OH)₃Cl), ο ατακαμίτης, ο παρατακαμίτης και ο κλινοατακαμίτης. Η μειωμένη συγκέντρωση ιόντων χαλκού σε σχέση με τη συγκέντρωση των χλωριόντων ευνοεί την ανάπτυξη κλινοατακαμίτη και παρατακαμίτη σε σχέση με τον ατακαμίτη. Επιπλέον, παρατηρείται η εμφάνιση ενδιάμεσων ενώσεων όπως είναι ο βοταλλακίτης (Cu₂(OH)₃Cl). Η παρουσία του οφείλεται στο γεγονός ότι δεν επήλθε ανακρυστάλλωση της ένωσης εξαιτίας της μειωμένης υγρασίας του εδάφους, δηλαδή το φαινόμενο διακρινόταν από αργό ρυθμό ανάπτυξης). Περαιτέρω, παρατηρούνται διάφορες ενώσεις (κυρίως στην περίπτωση του μακροχρόνιου ενταφιασμού) που εξαρτώνται από τη σύσταση του εκάστοτε κράματος. Τέλος, τα στοιχεία των ενώσεων που συμμετέχουν την πάστα που χρησιμοποιήθηκε για τα χημική προσβολή, συχνά επηρεάζουν τα προϊόντα διάβρωσης. Σε αυτό άλλωστε οφείλεται και η εμφάνιση της ένωσης Herbertsmithite (Cu₃Zn(OH)₆Cl₂), παραπλήσια ένωση του παρατακαμίτη, με το πρόσθετο σταθεροποιητικό στοιχείο του Zn.

Η μορφολογία της πάτινας επίσης διαφέρει ως προς το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον χώματος. Για μικρό χρονικό διάστημα (συνθήκες προσομοίωσης του εργαστηρίου), διαμορφώθηκε επιφάνεια τύπου I (σχετικά

ομοιόμορφο). Για μεγάλο χρονικό διάστημα, διαμορφώνεται επιφάνεια τύπου II (ανομοιογενείς και μεγάλου πάχους). Τέλος οι κύριες αποχρώσεις ήταν το πράσινο, που οφείλεται στον παρατακαμίτη, το μπλε / πράσινο στον κλινοατακαμίτη και το κόκκινο, που οφείλεται στον κυπρίτη.

❖ Διαβρωτικό περιβάλλον υγρασίας : Οι επιπτώσεις της έκθεσης σε περιβάλλον υγρασίας (marine environment) έχουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά (δοκίμια 3,6, 10,11 και νόμισμα Coin 2). Κύρια είναι η παρουσία των τριϋδροξυ-χλωριδίων του Cu (II), παρατακαμίτη, κλινοατακαμίτη και ατακαμίτη εξαιτίας της δράση των χλωριόντων. Πρωταγωνιστικό ρόλο κατέχει ο παρατακαμίτης (ευνοείται θερμοδυναμικά) και μάλιστα η παρουσία του ίδιου αλλά και του κλινοατακαμίτη είναι ευνοημένες σε σχέση με τον ατακαμίτη λόγω της μειωμένης συγκέντρωσης ιόντων του χαλκού έναντι των χλωριόντων. Έντονη είναι επίσης και η παρουσία του κυπρίτη. Ένα ακόμη στοιχείο είναι η εμφάνιση του ναντοκίτη (CuCl). Τέλος, αποτέλεσμα της μακροχρόνιας έκθεσης σε περιβάλλον υγρασίας καθώς και των υψηλών τιμών του pH, είναι η εμφάνιση του κορνετίτη (Cu₃(PO₄)(OH)₃).

Η μορφολογία της πάτινας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως κοινή, στα δοκίμια που διαβρώθηκαν σε συνθήκες εργαστηρίου. Έχει πράσινο χρώμα και υφή πούδρας, στοιχεία που χαρακτηρίζουν την έντονη παρουσία του παρατακαμίτη. Επίσης σαν επιφάνεια εμπίπτει στην κατηγορία τύπου I. Στην περίπτωση της μακροχρόνιας έκθεσης σε περιβάλλον υγρασίας, η επιφάνεια παραμένει στην κατηγορία τύπου I, όμως χαρακτηρίζεται από αυξημένη σκληρότητα, καθώς και από το μπλε χρώμα (λόγω του κορνετίτη).

Σύγκριση των δύο διαβρωτικών περιβαλλόντων : Τα δύο περιβάλλοντα χαρακτηρίζονται από τη δημιουργία κυπρίτη και των ενώσεων του των τριϋδροξυ-χλωριδίων του Cu (II) (κυρίως του παρατακαμίτη). Διαφέρουν ως προς το ποσοστό που υπάρχουν αυτές οι δύο ενώσεις. Το περιβάλλον υγρασίας, δηλαδή η έκθεση του αντικειμένου σε αυξημένες ποσότητες οξυγόνου και χλωριόντων, επιταχύνει τους ρυθμού διάβρωσης (άρα και τον σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης), και οδηγεί ,με γρήγορους ρυθμούς, στην εμφάνιση της «ασθένειας του χαλκού». Τέλος, και στα δύο περιβάλλοντα σημαντικός παράγοντας είναι ο χρόνος έκθεσης του αντικειμένου.

9.3 Χημικός καθαρισμός με εφαρμογή των NaOH, Na₂CO₃ και Alkaline Dithionite.

❖ Διάλυμα NaOH : Το συγκεκριμένο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε σε δύο συγκεντρώσεις (0,001 M και 1M) και εφαρμόστηκε με εμβάπτιση και με τοπικό καθαρισμό με τη χρήση μπατονέτας. Το πρώτο συμπέρασμα είναι ότι σε αραιή συγκέντρωση δεν έχει αποτελεσματική δράση. Το ίδιο συμβαίνει και με τη μέθοδο του τοπικού καθαρισμού. Σημαντικό στοιχείο, που καθορίζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, είναι επίσης και το περιβάλλον διάβρωσης. Παρατηρήθηκε το γεγονός της αύξησης της αποτελεσματικότητας της μεθόδου (δηλαδή της διάχυσης στο διάλυμα μεγαλύτερου ποσοστού χλωριόντων από το στρώμα της πάτινας), σε δοκίμια τα οποία είχαν διαβρωθεί σε περιβάλλον χρώματος. Η έντονη παρουσία των τριϋδροξυ-χλωριδίων του Cu (II) μετά το πέρας του καθαρισμού στα δοκίμια που είχαν διαβρωθεί σε περιβάλλον υγρασία αποτελούν απόδειξη αυτού.

❖ Διάλυμα Na_2CO_3 : Το συγκεκριμένο διάλυμα εφαρμόστηκε με εμβάπτιση και με τοπικό καθαρισμό με τη χρήση μπατονέτας. Το πρώτο συμπέρασμα είναι ο τοπικός καθαρισμός δεν επιφέρει τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Σημαντικό στοιχείο, που καθορίζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, είναι επίσης και το περιβάλλον διάβρωσης. Αποτελεί άλλη μία περίπτωση όπου υπάρχει αύξηση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου (δηλαδή της διάχυσης στο διάλυμα μεγαλύτερου ποσοστού χλωριόντων από το στρώμα της πάτινας), σε δοκίμια τα οποία είχαν διαβρωθεί σε περιβάλλον χρώματος. Ένα αρνητικό στοιχείο είναι παρουσία του τενορίτη μετά τον καθαρισμό του δοκιμίου που είχε διαβρωθεί στο χρώμα. Τέλος, χαρακτηριστικό στοιχείο αποτελεί η διατήρηση της τιμής του pH, λόγω της δράσης του διαλύματος ως ρυθμιστικού διαλύματος.

❖ Διάλυμα Alkaline Dithionite : Το συγκεκριμένο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε σε δύο συγκεντρώσεις (1 M και 4M) και εφαρμόστηκε με εμβάπτιση και με τοπικό καθαρισμό με τη χρήση μπατονέτας. Το πρώτο συμπέρασμα είναι ότι έντονη αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Σε διάστημα 5 λεπτών έλαβε χώρα η αλλαγή του χρώματος των δοκιμίων και των νομισμάτων από μπλε –πράσινο (σύνθετα υδροξείδια χλωριούχου χαλκού) σε πορτοκαλί – κίτρινο και δείχνουν την αναγωγή σε ενώσεις του μονοσθενή χαλκού, Cu (I) και τέλος καφέ που αντιπροσωπεύει το μεταλλικό χαλκό (η αντίδραση της αναγωγής δεν έφτασε ως την παραγωγή του μεταλλικού χαλκού). Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει αύξηση δραστηριότητας και της αποτελεσματικότητας της μεθόδου, ενώ η χρήση του διαλύματος για τοπικό καθαρισμό διακρίνεται από χαμηλότερη απόδοση. Επιπροσθέτως η καλή απόδοση της μεθόδου έγκειται στην καλή λειτουργία του διαλύματος ως αναγωγικό μέσο και αποδεικνύεται από την αναγωγή των τριϋδροξυ-χλωριδίων του Cu (II) προς το οξείδιο του Cu(I), τον κυπρίτη, μια σταθερή ένωση που λειτουργεί προστατευτικά για το κράμα.

❖ Σύγκριση των μεθόδων καθαρισμού : Η πιο αποτελεσματική μέθοδος αποδείχθηκε η μέθοδος εμβάπτισης σε διάλυμα Alkaline Dithionite. Χαρακτηριστική απόδειξη είναι η **δυνατότητα αναγνώρισης των δύο άγνωστων νομισμάτων** μετά τον καθαρισμό με την συγκεκριμένη μέθοδο, αλλά και γενικά τα προϊόντα μετά το πέρας του καθαρισμού που εγγυώνται της **σταθεροποίηση της πάτινας** των δοκιμίων ακόμα και σε περιβάλλον υψηλού ποσοστού υγρασίας.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, η αύξηση της απόδοσης των διαλυμάτων λόγω της αύξησης της συγκέντρωσής τους, δεν αποτελεί κανόνα ούτε συνίσταται, αφού μπορεί κάλλιστα να οδηγήσει σε καταστροφή της επιφάνειας του αντικειμένου. Τέλος, η μέθοδος του τοπικού καθαρισμού με μπατονέτα χαρακτηρίστηκε ανεπαρκής σε όποια περίπτωση και αν εφαρμόστηκε, και συνεπώς δεν προτείνεται.

Κεφάλαιο 10

Βιβλιογραφία



**Εικόνα 10 Χάλκινη Κανάτα, Μουσείο
Ιωαννίνων**

10. Βιβλιογραφία

1. Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, «*Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Β έκδοση, Εκδόσεις Συμεών*», Αθήνα (2007)
2. D. A. Scott, «*Copper and Bronze in Art- Corrosion, Colorants, Conservation*», Getty Publications, California (2002)
3. W.D.Callister, «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*», Έκδοση 5^η, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2008)
4. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «*Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Φασματομετρικές Μέθοδοι*», Β' έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (2008)
5. R. Hughes, M. Rows, «*The Colouring, Bronzing and Patination of Metals*», Ed. Thames and Hudson (1991)
6. Ιστ. : <http://www.bankofgreece.gr/BoGDocuments/ΚέρματαΔραχμών.pdf>
7. M.Radetzki, «*Seven Thousand Years in the Service of Humanity- The History of Copper, The Red Metal*», Lulea University of Technology, Lulea, Sweden (2009)
8. Ν. Θ. Σκουληκίδης, «*Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων*», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (2000)
9. P.G.Pylarinos, «*Modern Greek Coins*», Ed. Pylarinos, (1981)
10. Γ.Χρυσουλάκης, Δ. Παντελής, «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*», Εκδ. Παπασωτηρίου (2008)
11. Κ.Σαμαρά, «*Μελέτη της Πάτινας Αρχαίων Κραμάτων Χαλκού, Καθαρισμός και Συντήρηση*», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2008)
12. G.M.Ingo, T.DeCaro, C.Ricucci, S. Khosroff , «*Uncommon Corrosion Phenomena of Archaeological Bronze Alloys*», Appl. Phys. A 83, 581–588, (2006)
13. D.A.Scott, «*Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*», Marina del Ray and S.Monica, California: Getty Conservation Institute and the J.Paul Getty Museum in association with the Archetype Books, (1991)
14. K. Marusic, H. Otmacic, -Curkovic, S. Horvat-Kurbegovic, , H. Takenouti , E. Stupnisek-Lisac, «*Comparative Studies of Chemical and Electrochemical*

- Preparation of Artificial Bronze Patinas and Their Protection by Corrosion Inhibitor* », *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7106-7113
15. L.Robbiola, R.Portier, «*A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system*», *Journal of Cultural Heritage* 7 (2006) 1-12
 16. Δ.Υφαντής, «*Διάβρωση και Προστασία των Υλικών*», Εκδ. Ε.Μ.Π., Αθήνα, (2000)
 17. L.Robbiola, J.M.Blengino, C.Fiaud, «*Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archeological Cu_Sn Alloys* », *Corrosion Science*\ Vol 39\ No 01\ pp 1972_1000\ 0887 (1998)
 18. P.Piccardo,L.Robbiola «*Tin and Copper Oxides in Corroded Archeological Bronzes*», *Corrosion of metallic heritage artifacts*, Bibliotheque, C2RMF Carrousel
 19. A.Constantenidis, A.Adriaens, F.Adams, «*Surface Characterization of Artificial Corrosion Layers, on Copper Alloy Reference Material*», *Applied Surface Science*, 189, (2002), p. 90-101
 20. J.R.Myers, A.Cohen, «*Conditions Contributing to Underground Copper Corrosion*», *AWWA Journal*, (August 1984)
 21. R.F.Tylecote, «*The Effect of Soil Conditions on the Long-term Corrosion of Buried Tin Bronzes and Copper*», *Journal of Archeological Science*, (1979)
 22. G.M.Ingo, T.DeCaro, C.Ricucci, S. Khosroff , «*Production of Reference “ancient” Cu-based Alloys and Their Accelerated Degradation Methods*», *Appl. Phys. A* 83, 617-622 (2006)
 23. R.S.W.Braithwaite, K.Mereiter, W.H.Paar, A.M.Clark, «*Herbertsmithite, Cu₃Zn(OH)₆Cl₂, A New Species, and the Definition of Paratacamite*», *Mineralogical Magazine* , Vol. 68(3), pp. 527-539 (June 2004)
 24. L. Campanella , O. Colacicchi Alessandri, M. Ferretti , S.H. Plattner , «*The Effect of Tin on Dezincification of Archaeological Copper Alloys*», *Corrosion Science* 51 (2009) 2183-2191
 25. P.Eriksson, L.G.Johansson,J.Gullman, «*A Laboratory Study of Corrosion Reactions on Statue Bronze*», *Corrosion Science*, Vol. 34, No.7, pp 1083-1097 (1993)

26. G. L. Fox, «*A Note on the Use of Alkaline Dithionite for Treating Ancient Bronze*», *Studies in Conservation*, Vol. 40, No. 2 (May, 1995), pp. 139-142
27. D.L.Hamilton, «*Methods for Conserving Archaeological Material from Underwater Sites* », Revision Number 1, Conservation of Archaeological Resources I, Nautical Archaeology Program, Department of Anthropology, Texas A&M University, January 1, (1999)
28. I.D.MacLeod« *Conservation of Corroded Copper Alloys: A Comparison of New and Traditional Methods for Removing Chloride Ions* », *Studies in Conservation*, Vol. 32, No. 1 (Feb., 1987), pp. 25-40
29. W.Oddy, «*Chemistry in the Conservation of Archaeological Materials*», Dep. Of Conservation, British Museum, England (1994)
30. L. Nunez, E. Reguera, F. Corvo, E. Gonzalez, C. Vazquez, «*Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island*», *Corrosion Science* 47 (2005) 461–484
31. A.R. Mendoza, F. Corvo, A. Gómez, J. Gómez, «*Influence of the corrosion products of copper on its atmospheric corrosion kinetics in tropical climate*», Volume 46, Issue 5, (May 2004), Pages 1189–1200
32. Ιστ.: <http://www.microscopyu.com/articles/stereomicroscopy/stereointro.html>