



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ
& ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΙΑΤΣΙΔΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

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

ΑΘΗΝΑ 2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΜΕΤΑΛΛΑ & ΚΡΑΜΑΤΑ

1.1 ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ.	2
1.1.1 Μορφολογία στερεοποιημένης ζώνης.	3
1.1.2 Ελαττώματα χυτών.	5
1.1.3 Τεχνικές χύτευσης.	6
1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΚΤΩΜΕΝΕΣ ΔΟΜΕΣ. 7	
1.2.1 Ανάπτυξη κρυστάλλων.	7
1.2.2 Κριτήρια τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων.	9
1.2.3 Διαφορισμός.	9
1.3 ΑΡΧΑΙΑ ΚΡΑΜΑΤΑ	11
1.3.1 Η μικροδομή των αρχαίων κραμάτων	13

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΔΙΑΒΡΩΣΗ & ΠΑΤΙΝΑ ΧΑΛΚΟΥ

2.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ.	22
2.1.1 Κατηγοριοποίηση διάβρωσης.	22
2.1.2 Ηλεκτροχημική σειρά.	24
2.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.	26
2.2.1 Συνθήκες ενταφιασμού.	26
2.2.2 Κατηγορίες εδαφών.	28
2.3 ΠΑΤΙΝΑ.	30
2.3.1 Μορφολογία φυσικής πατίνας στο μπρούτζο.	30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ & «ΑΣΘΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ»

3.1 ΟΞΕΙΔΙΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ.	35
------------------------------------	-----------

3.1.1 Κυπρίτης	35
3.1.2 Τενορίτης	36
3.1.3 Σπερτινίτης	37

3.2 ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ & ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΧΛΩΡΙΟΥΧΑ.	37
--	-----------

3.2.1 Ναντοκίτης	38
3.2.2 Ατακαμίτης.	38
3.2.3 Παρατακαμίτης και κλινοατακαμίτης.	39
3.2.4 Βοταλλακίτης.	39

3.3 « Η ΑΣΘΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ».	40
--------------------------------------	-----------

3.3.1 Σχηματισμός πατίνας	40
3.3.2 Επίδραση των ιόντων χλωρίου.	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

4.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.	48
-----------------------------	-----------

4.1.1 Εμβάπτιση σε διαλύματα.	48
-------------------------------	----

4.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.	48
--	-----------

4.2.1 Πλάσμα H ₂ εκκένωση αίγλης ραδιοσυχνότητας.	49
--	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 ΜΕΣΑ & ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΓΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	53
--	-----------

5.1.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ.	53
5.1.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, SEM-EDS.	54

5.2 ΚΡΑΜΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ.	55
----------------------------	-----------

5.2.1 Προετοιμασία δείγματος.	56
5.2.2 Φάσμα XRD του κράματος	56

5.3 ΣΕΙΡΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ – ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.	56
---	-----------

5.3.1 «Συνταγή» διάβρωσης Νο1. (δημιουργία τεχνητής πατίνας)	57
--	----

5.3.2 «Συνταγή» διάβρωσης Νο2.	57
5.3.3 «Συνταγή» διάβρωσης Νο3.	58

5.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ.	58
--------------------------------	-----------

5.4.1 Καθαρισμός με Plasma.	59
5.4.2 Alkaline dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).	61
5.4.3 Διάλυμα καυστικού νατρίου, NaOH .	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΤΙΝΑΣ

6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΤΙΝΑΣ	63
---------------------------	-----------

Εισαγωγή

6.1 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ. (ΣΥΝΤΑΓΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΝΟ1)	63
---	-----------

6.2 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΑΣΘΕΝΕΙΑΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ.	68
--	-----------

6.2.1 Συνταγή διάβρωσης Νο2.	68
6.2.2 Συνταγή διάβρωσης Νο3.	73

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

7. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.	77
--------------------------------	-----------

Εισαγωγή

7.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ.	77
--	-----------

7.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.80	
---	--

7.2.1 Καθαρισμός με διάλυμα Alkaline Dithionite 1% ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).	80
7.2.2 Καθαρισμός με διάλυμα NaOH 1%.	82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	86
------------------------	-----------

8.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΝΤΑΦΙΑΣΜΟΥ (ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ).	86
8.2 ΤΕΧΝΗΤΗ «ΑΣΘΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ».	87
8.3 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ.	89

8.4 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

89

A. Alkaline dithionite 1%.	89
B. Διάλυμα καυστικού νατρίου 1%.	90

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ & ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά τη διάβρωση κραμάτων χαλκού και τον καθαρισμό τους. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν κράματα σαν υπόστρωμα για τα πειράματα επιταχυνόμενης διάβρωσης και καθαρισμού τα οποία ανήκουν σε μια ευρύτερη κατηγορία κραμάτων χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζοι), τα οποία αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική πρώτη ύλη της πλειονότητας των μεταλλικών αρχαιολογικών αντικειμένων που έχουν βρεθεί στον ελλαδικό χώρο. Στη συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά προδιαβρωμένων κραμάτων χαλκού σε διάφορες

περιβαλλοντικές συνθήκες (ενταφιασμός, έκθεση σε ατμόσφαιρα δωματίου, παραμονή σε συνθήκες με 100% υγρασία). Στην τελευταία περίπτωση, επιδιώχθηκε η εξομοίωση του φαινομένου της «ασθένειας του χαλκού» και ο χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με αυτήν. Σκοπός είναι η καλύτερη κατανόηση της δημιουργίας των φυσικών πατινών, οι οποίες καλύπτουν αντικείμενα αρχαιολογικής αξίας. Τέλος εξετάζεται η χρήση της τεχνολογίας πλάσματος εκκένωσης αίγλης H₂ και η χημική μέθοδος εμβάπτισης σε διαλύματα Alkaline dithionite και καυστικού νατρίου για τον καθαρισμό και την αντιμετώπιση της «ασθένειας του χαλκού».

STUDY OF ARTIFICIAL PATINA ON COPPER ALLOYS & CLEANING METHODS

Abstract

This thesis studies the corrosion of copper alloys and cleaning methods of the corroded samples. Specifically alloys used as a substrate for accelerated corrosion testing and cleaning, which belong to a broader class of copper-tin alloys (bronzes), which are the most representative of the majority of raw material of metal archaeological artifacts that have been found in Greece. Then we studied the behavior pre-corroded copper alloys in various environmental conditions (burial, exposure to room atmosphere, and stay in conditions with 100% humidity). In the latter case, the aim was to simulate the effect of "bronze disease" and the characterization of the corrosion products associated with it. The aim is to better understand the creation of natural patina covering antiques. Also examined the use of plasma technology H₂ glow discharge method and the chemical immersion solutions alkaline dithionite and sodium hydroxide for the cleaning and treatment of "bronze disease."

Key words: bronze disease, artificial patinas, copper alloys, copper corrosion.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A. G. Nord, E. Mattsson, and K. Tronner,(2005), Factors Influencing the Long-term Corrosion of Bronze Artifacts in Soil, *Protection of Metals*, Vol. 41, No. 4, 2005, pp. 309–316.

Georgia L. Fox, A Note on the use of Alkaline Dithionite for Treating Ancient Bronze Artifacts, (1995), *Studies in Conservation*, Vol. 40, No. 2, pp. 139-142.

J. Novakovic, O. Papadopoulou , P. Vassiliou, E. Filippaki, Y. Bassiakos, (2009), Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial ageing, *Anal Bioanal Chem*.

I. D. MacLeod, (1987), *Studies in conservation*, Vol. 32, pp. 25-40

I.D. MacLeod, 'Conservation of corroded copper alloys: a comparison of new and traditional methods for removing chloride ions', *Studies in Conservation* 32 (1987) 25-20.

M.P. Casaletto, G.M. Ingo, M. Albini, A. Lapenna, I. Pierigè, C. Riccucci, F. Faraldi, (2010), An integrated analytical characterization of corrosion products on ornamental objects from the necropolis of ColleBadetta-Tortoreto (Teramo, Italy), *Appl Phys A*.

O.Papadopoulou, J.Novakovic, M.Delagrammatikas, P.Vassiliou, E.Filippaki, C.Xaplanteris, Y. Bassiakos, Hydrogen Glow Discharge Plasma Treatment of Artificial "Bronze Disease" on Copper Alloys.

Robbiola L., Blengino J. M. and C. Fiaud, (1998), "Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn alloys", *Corrosion Science*, vol. 40, No12, p.2083-2011.

S. Vepřek, J. Patscheider, and J. Elmer, (1985), Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A New Area of Application of Plasma Chemistry, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 5, No. 2.

Vepřek S., Eckmann Ch., Elmer J. (1988), *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 8, No 4, pp. 445-466.

Βασιλείου Π., Αργυρόπουλος Θ και Σαμαρά Κ., 2003, «Διάβρωση και προστασία υλικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Κ. Σαμαρά, «Μελέτη της Πατίνας Αρχαίων Κραμάτων Χαλκού Καθαρισμός & Συντήρηση», (2008), Αθήνα, Διδακτορική διατριβή.

Όξενκιου-Πετροπούλου Μ., 2006, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης- Φασματομετρικές μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.

Χρυσουλάκης Γ., και Παντελής Δ., (1996), *Επιστήμη και Τεχνολογία Μεταλλικών Υλικών*, Εκδ.Παπασωτηρίου, Αθήνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΜΕΤΑΛΛΑ & ΚΡΑΜΑΤΑ

1.1 Χύτευση μετάλλων και κραμάτων.

Η χύτευση είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους μορφοποίησης μεταλλικών αντικειμένων. Οι Αιγύπτιοι από το 4.000 π.χ. περίπου, έχουν γνώση της τεχνικής χύτευσης μετάλλων. Τα πρώτα χυτά αντικείμενα ήταν χάλκινα και, εν συνεχεία, μπρούτζινα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο ναός του Σολομώντα στο Ισραήλ, με κολώνες από χυτό μπρούντζο ύψους 27' και διαμέτρου 5'9''. Η χύτευση, αρχικά, γινόταν σε τρύπες στο έδαφος και με την ανάπτυξη της τεχνικής, σε μόνιμα καλούπια.

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

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

Η χύτευση επιτρέπει την κατασκευή αντικειμένων διάφορων γεωμετριών, διαστάσεων και βάρους. Με την ορθή επιλογή τύπου είναι δυνατή η κατασκευή τεμαχίων μερικών χιλιοστών, ή μερικών γραμμαρίων, π.χ. φερμουάρ, ως και ελίκων πλοίων, πολλών τόνων, με κοιλότητες ή καμπυλότητες, οι οποίες με άλλο τρόπο θα ήταν δύσκολο να δημιουργηθούν. Ως τεχνική μορφοποίησης, η χύτευση δε

χρησιμοποιείται μόνο για μεταλλικές κατασκευές –π.χ. από χυτοσίδηρο, αλουμίνιο, χαλκό ψευδάργυρο, μόλυβδο, κλπ, αλλά και για μη μεταλλικά χυτά αντικείμενα, -π.χ. πολυμερικά, γυάλινα, κεραμικά.

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

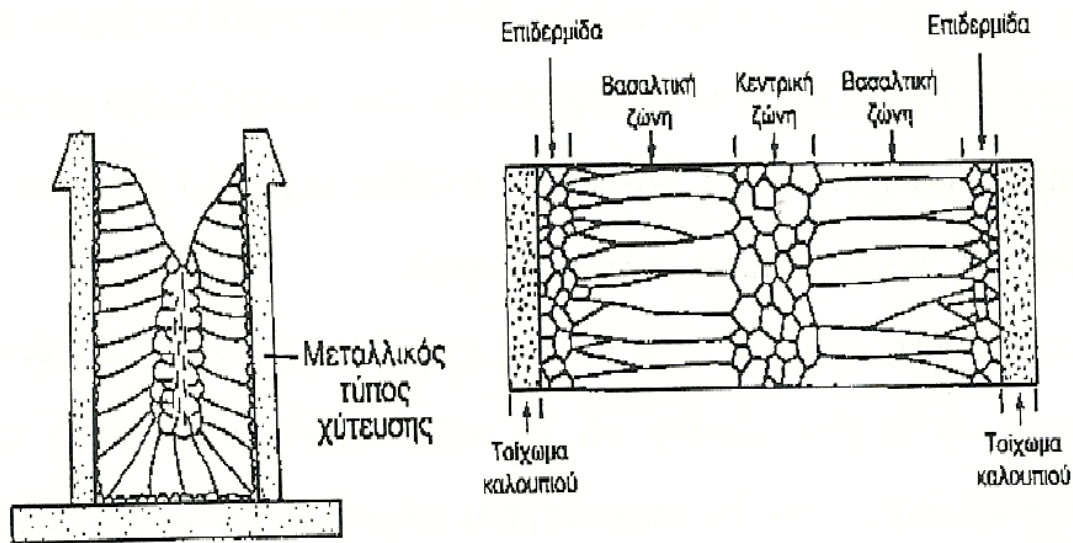
Η ποιότητα ενός χυτού, κύρια η μηχανική του αντοχή, εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του τήγματος, όσο και από τις συνθήκες χύτευσης. Η ικανότητα του τήγματος να πληροί με ακρίβεια τον τύπο της χύτευσης, καλείται *ευροία ή ευχυτότητα*. Οι ιδιότητες του τήγματος που επηρεάζουν την ευροία του, επομένως,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

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

1.1.1 Μορφολογία στερεοποιημένης ζώνης

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

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



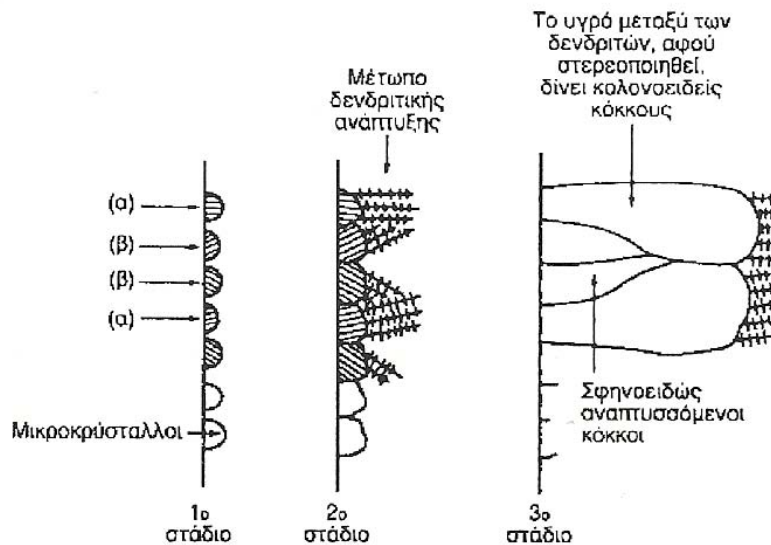
Σχήμα 1.1 Τομή του τύπου χύτευσης (α) Τυπική μορφή μεταλλικού τύπου, (β) Μορφολογία της στερεοποιημένης ζώνης (πηγή: Χρυσουλάκης 1996)

Τυπικής Μικροκρυσταλλική ζώνη

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

ι. Βασαλτική ζώνη

Η υπόψυξη στη βασαλτική ζώνη είναι μικρότερη από εκείνη της μικροκρυσταλλικής, λόγω του ότι στο κέντρο του τύπου παραμένει ακόμη θερμό μέταλλο σε υγρή φάση. Στη ζώνη αυτή ευμεγέθεις κολονοειδούς μορφής, δενδριτικοί κρύσταλλοι, με επιμήκη ανάπτυξη, κατά τη διεύθυνση της θερμοκρασιακής βάρθμωσης, και κάθετα στα τοιχώματα στα τοιχώματα του τύπου. Οφείλονται στην επιλεκτική ανάπτυξη ορισμένων κρυστάλλων της μικροκρυσταλλικής ζώνης.



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

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

ii. Ισοαξονική ή κεντρική ζώνη

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

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

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

Στην περιοχή αυτή, η στερεοποίηση γίνεται με πολύ αργούς ρυθμούς, που οφείλονται σε δύο κύριους λόγους: α) τη μεγάλη απόσταση από τα τοιχώματα του τύπου και β) τη συστολή του ήδη στερεοποιημένου τήγματος που μπορεί να

δημιουργήσει διάκενο μεταξύ του στερεοποιημένου τμήματος του χυτού και των τοιχωμάτων του τύπου, και το οποίο αποτελεί κακό αγωγό θερμότητας.

1.1.2 Ελαττώματα χυτών

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

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

1.1.3 Τεχνικές χύτευσης

Λαμβάνοντας υπόψη τον τρόπο τροφοδοσία του τήγματος στον τύπο, διακρίνονται η *εκ των άνω ή κατευθείαν χύτευση*, όταν η απόχυση πραγματοποιείται από πάνω κι η στερεοποίηση αρχίζει από το κατώτερο τμήμα του τύπου, και η *εν αναρροή ή πηγαία χύτευση*, κατά την οποία η ελεύθερη επιφάνεια του τήγματος πραγματοποιεί ανοδική πορεία μέσα στον τύπο καθώς τηγμένο μέταλλο διοχετεύεται από τη βάση του. Οι

τεχνικές χύτευσης ανάλογα με τον ρυθμό απόχυσης του τήγματος διακρίνονται σε τεχνικές *συνεχούς χύτευσης* και σε *ασυνεχείς τεχνικές*. Οι δεύτερες ανάλογα με το υλικό του τύπου διακρίνονται σε χυτεύσεις σε μόνιμο (μεταλλικό) τύπο και σε μη μόνιμο (τύπο άμμο ή κερί). Οι χυτεύσεις σε μόνιμο τύπο μπορεί να υποβοηθηθούν με χρήση πίεσης ή εφαρμογή φυγόκεντρης δύναμης (Χρυσουλάκης 1996).

1.2 Μηχανισμοί στερεοποίησης και αποκτώμενες δομές.

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

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

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

1.2.1 Ανάπτυξη κρυστάλλων

i. Επίπεδη ανάπτυξη.

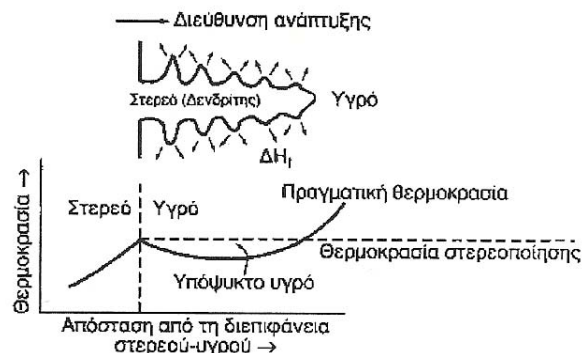
Το είδος αυτό της ανάπτυξης εμφανίζεται κατά τη στερεοποίηση καθαρών μετάλλων, όταν το μέταλλο ψύχεται αργά (συνθήκες ισορροπίας).

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

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

ii. Δενδριτική ανάπτυξη.

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



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

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

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

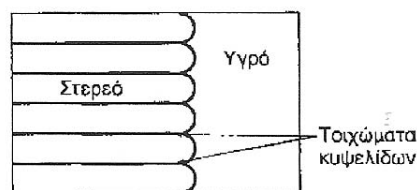
Στην περίπτωση καθαρών μετάλλων, η ύπαρξη περιοχών υπέρτηξης οφείλεται σε θερμικούς παράγοντες, ενώ στην περίπτωση των κραμάτων οφείλεται και σε συστασιακές διαφοροποιήσεις στη μάζα του τήγματος (υγρού μετάλλου).

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

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

iii. Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη

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



Σχήμα 1.4 Κυψελοειδής ανάπτυξη.

1.2.2 Κριτήρια τρόπου ανάπτυξης κρυστάλλων

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

1.2.3 Διαφορισμός

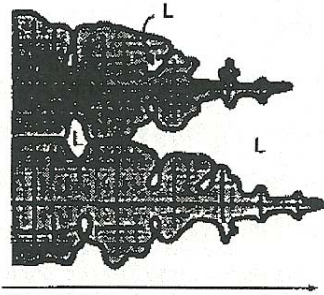
Όπως προαναφέρθηκε, η ανακατανομή του διαλυόμενου στοιχείου κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης ενός κράματος, η ανομοιογενής, δηλαδή, κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου από το κέντρο προς την περιφέρεια του σχηματιζόμενου στερεού κόκκου οδηγεί στο φαινόμενο του *διαφορισμού*, ο οποίος ανάλογα με την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

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

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

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

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



Γενική διεύθυνση στερεοποίησης

Σχήμα 1.5 Σχηματική αναπαράσταση της δενδριτικής στερεοποίησης. Μεταξύ των κλάδων των δενδριτών, οι παγιδευόμενες, υπολειπόμενες ποσότητες υγρού είναι πλουσιότερες σε διαλυόμενο στοιχείο και οδηγούν σε μικροδιαφορισμό.

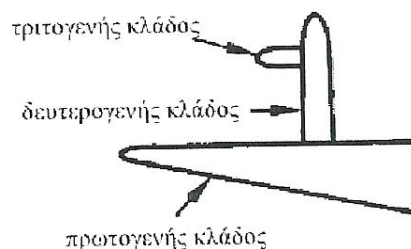
Οι μικρές ποσότητες υγρού που παγιδεύονται μεταξύ των δενδριτικών κλάδων και οι οποίες δεν έχουν, πλέον, επαφή με τον κύριο όγκο του υπόλοιπου υγρού, οδηγούν σε ενδοδενδριτικό διαφορισμό. Εντός του παγιδευμένου αυτού υγρού, η συγκέντρωση σε διαλυόμενο στοιχείο είναι μεγαλύτερη εκείνης του υπόλοιπου συνόλου.

1.3 Αρχαία κράματα.

Στον κόσμο των αρχαίων χυτών κυριαρχούν:

- *Δενδριτική ανάπτυξη.* Η δενδριτική ανάπτυξη με υποκατηγορίες των κανονικό και τον ανάστροφο διαφορισμό εμφανίζεται κατά τη χύτευση και τη

στερεοποίηση του τήγματος μέσα σε ένα τύπο, ανεξαρτήτως του είδους της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Τα περισσότερα αρχαία μέταλλα έχουν εγκλείσματα, προσμίξεις, ακαθαρσίες ή αποτελούν κράματα δύο ή περισσότερων μετάλλων, όπως στην περίπτωση του χαλκού με τον κασσίτερο (μπρούτζος) και του χαλκού με τον ψευδάργυρο (ορείχαλκος). Το γεγονός αυτό έχει πρωτεύουσα σημασία για το είδος της κρυσταλλικής ανάπτυξης και αποτελεί ένα λόγο για τη δενδριτική ανάπτυξη των περισσότερων αρχαίων χυτών. Οι δενδρίτες, όπως μαρτυρά και το όνομα τους μοιάζουν με κλαδιά δένδρων. Ο σχηματισμός των δενδριτών ξεκινά από ένα πυρήνα κρυστάλλωσης και συνεχίζεται διακλαδούμενος σε όλη την έκταση του μετάλλου, προς τυχαίες κατευθύνσεις μέχρι να συναντήσει ο ένας τον άλλο. Μερικές φορές το περίγραμμα των κόκκων σχηματίζεται γύρω τους και ο ρυθμός απόψυξης επηρεάζει το μέγεθός τους. Συνήθως, οι δενδρίτες είναι ορατοί κάτω από μικροσκόπιο και όταν το αντικείμενο έχει κρυώσει με αργό ρυθμό τότε είναι ορατοί και με γυμνό μάτι ή κάτω από πολύ μικρή μεγένθυση ($\times 10 \times 20$). Όσο πιο αργά γίνεται η στερεοποίηση, τόσο πιο μεγάλο είναι το μέγεθος των δενδριτών. Είναι δυνατόν να μετρηθεί η απόσταση μεταξύ των κλάδων ενός καλοσχηματισμένου δενδρίτη και να συγκριθεί με εκείνη γνωστών κραμάτων που έχουν χυτευθεί κάτω από διαφορετικές συνθήκες και σε διάφορα καλούπια-τύπους. Οι κλάδοι ενός δενδρίτη χωρίζονται σε πρωτογενή, δευτερογενή και τριτογενή.



Σχήμα 1.6 Σχηματική αναπαράσταση των κλάδων ενός δενδρίτη.

Οι δενδρίτες μπορεί να έχουν μπερδεμένο ή αμβλυμένο περίγραμμα ή να είναι αρκετά ευθυτενή και με καλά ορισμένο περίγραμμα, ανάλογα με το είδος του κράματος και τις συνθήκες στερεοποίησης του τήγματος. Η ανάπτυξη των δενδριτών αποτελεί στην ουσία ένα τύπο διαφορισμού που λαμβάνει χώρα κατά τη χύτευση. Αποτελεί ένα φαινόμενο διαφορισμού που παρατηρείται σε μέταλλα με προσμίξεις ή κράματα γιατί το ένα από τα συστατικά έχει χαμηλότερο σημείο τήξης από το άλλο. Για παράδειγμα στο μπρούτζο, που αποτελείται από χαλκό και κασσίτερο, ο χαλκός έχει σημείο τήξης 1083 κελσίου και ο κασσίτερος 232 κελσίου. Όταν το κράμα κρυσώνει 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. Επομένως, το εξωτερικό μέρος των κλάδων του δενδρίτη θα είναι εμπλουτισμένο σε κασίτερο. Το αποτέλεσμα είναι ένας διαφορισμός 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.

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

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

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

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

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

- Κρύσταλλοι κολονοειδούς μορφής. Στην περίπτωση αυτή που το τήγμα ψύχεται γρήγορα μέσα σε ένα τύπο κατά τη χύτευσή του, αναπτύσσονται 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. Αυτή η δομή δεν απαντάται συχνά σε αρχαία κράματα παρά μόνο σε ορισμένα πλινθώματα.

1.3.1 Η μικροδομή των αρχαίων κραμάτων

Η μικροδομή των μετάλλων εξαρτάται, εκτός από τις διαφοροποιήσεις στη σύσταση που προέρχονται από το διαφορισμό ή την ύπαρξη προσμίξεων και ακαθαρσιών, και από την παρουσία δύο ή 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 υπαρχουσών φάσεων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες κάτω από συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής ταχύτητας απόψυξης,
- τη διαλυτότητα, σε συνθήκες ισορροπίας, σε στερεά κατάσταση ενός στοιχείου ή ένωσης στο άλλο,
- τη θερμοκρασία στην οποία οι διαφορετικές φάσεις αρχίζουν να τήκονται και τη θερμοκρασία στην οποία ένα ψυχόμενο κράμα σε συνθήκες ισορροπίας, αρχίζει να στερεοποιείται, καθώς και τη θερμοκρασιακή περιοχή εντός της οποίας πραγματοποιείται η στερεοποίηση.

Το σύνολο των φάσεων σχηματίζεται από ένα ορισμένο αριθμό καθαρών ουσιών, όπως στοιχείων ή καθαρών ενώσεων σε σταθερή αναλογία, που ονομάζονται συστατικά. Όταν δύο ή περισσότερα μέταλλα συνδυάζονται προς το σχηματισμό κράματος υπάρχουν διάφορες πιθανότητες ανάλογα με την αμοιβαία αναμιξιμότητα τους. Στην περίπτωση αυτή και για το τι θα προκύψει χρησιμοποιείται το διάγραμμα των φάσεων ή πιο σωστά το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων. Στην πραγματικότητα, οι φάσεις του μελετούμενου κράματος πιθανόν να βρίσκονται σε κάποια εξελισσόμενη κατάσταση, ωστόσο τα διατιθέμενα διαγράμματα ισορροπίας

φάσεων (ισχύουν μόνο κάτω από συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής ταχύτητας απόψυξης) δίνουν την αφετηρία βάσης από την οποία είναι δυνατόν να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για περιεκτικότητες κραμάτων εκτός ισορροπίας.

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

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

Υπάρχουν όμως και δομές που προκύπτουν από μετασταθείς καταστάσεις όπως:

- Widmanstätten μετασχηματισμός
- Ασυνεχής κατακρήμνιση (διαχωρισμός)

Κράματα χαλκού

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

1) Διαγράμματα με ευτηκτοειδές σημείο

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

Τα κυριότερα αρχαιολογικά κράματα που περιλαμβάνουν ευτηκτοειδή μετασχηματισμό είναι το σύστημα χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζος) και το σύστημα σιδήρου άνθρακα (χάλυβας). Η μορφή του ευτηκτοειδούς δεν είναι η ίδια για τον μπρούντζο και το χάλυβα. Στον μπρούντζο, το ευτηκτοειδές μίγμα αποτελείται από δύο φάσεις, την α φάση, η οποία είναι στερεό διάλυμα χαλκού κασσιτέρου εμπλουτισμένο σε χαλκό και την δ φάση, η οποία αποτελείται από μια μεσομεταλλική ένωση χαλκού-κασσιτέρου συγκεκριμένης σύστασης, $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$. Ο ευτηκτοειδής σχηματισμός αρχίζει να εμφανίζεται στη μικροδομή για κράματα με περιεκτικότητες από 5-15% και πάνω σε

κασσίτερο, ανάλογα με τις συνθήκες απόψυξης του κράματος. Πρόκειται για ένα υλικό ανοιχτού μπλέ (γαλάζιου) χρωματισμού που είναι αρκετά σκληρό και εύθρυπτο.



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

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

2) Διαγράμματα με περιτηκτικό σημείο.

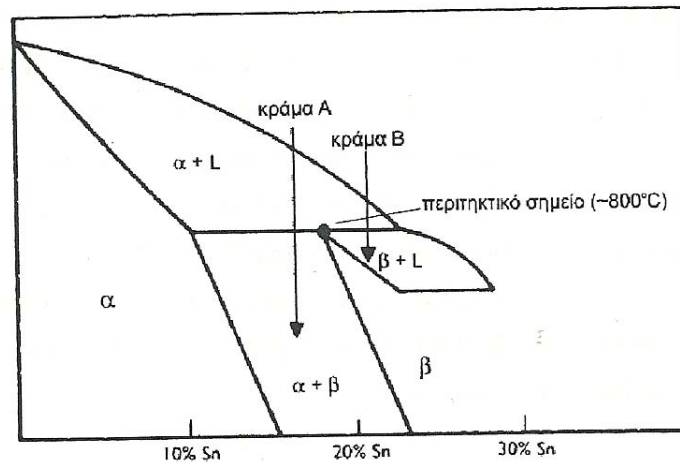
Ο περιτηκτικός σχηματισμός προκύπτει από την αντίδραση του υγρού με μία ήδη υπάρχουσα στερεά φάση προς σχηματισμό μιας νέας στερεάς φάσης.

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

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

Στο σχήμα απεικονίζεται η περιοχή του περιτηκτικού σημείου στο διάγραμμα φάσης Cu-

Sn.



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

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

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

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

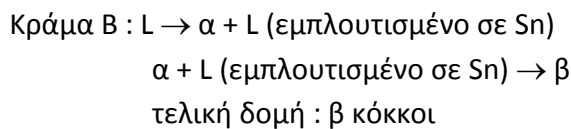
Τελική δομή : $\alpha + \beta$ κόκκοι

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

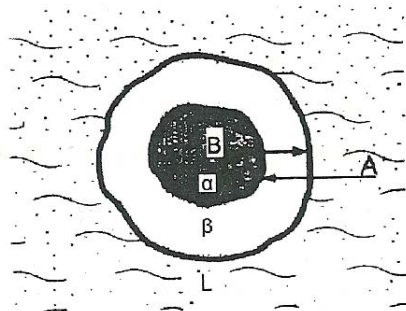


Σχήμα 1.9 Μικροδομή υποπεριτηκτικού κράματος που εμφανίζει υπολείμματα α φάσης μετά τον περιτηκτικό μετασχηματισμό.

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

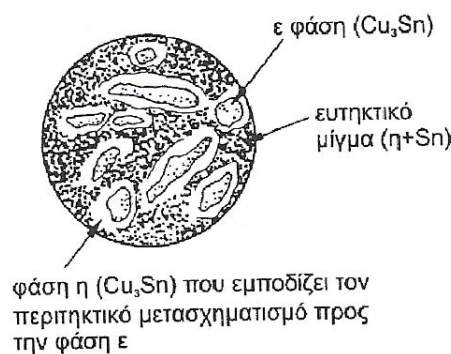


Στα κράματα με περιτηκτικό σημείο παρατηρείται ένα φαινόμενο ανομοιογένειας που ονομάζεται φαινόμενο περιτυλίξης. Αναφέρθηκε παραπάνω ότι κατά το ισόθερμο περιτηκτικό μετασχηματισμό, βάρος της στερεάς φάσης α εξαφανίζεται υπέρ της νέας στερεάς φάσης β. Ο κρυσταλλίτης β σχηματίζεται όμως επάνω στον κρυσταλλίτη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



Σχήμα 1.10 Φαινόμενο περιτύλιξης κατά τον περιτηκτικό μετασχηματισμό.

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



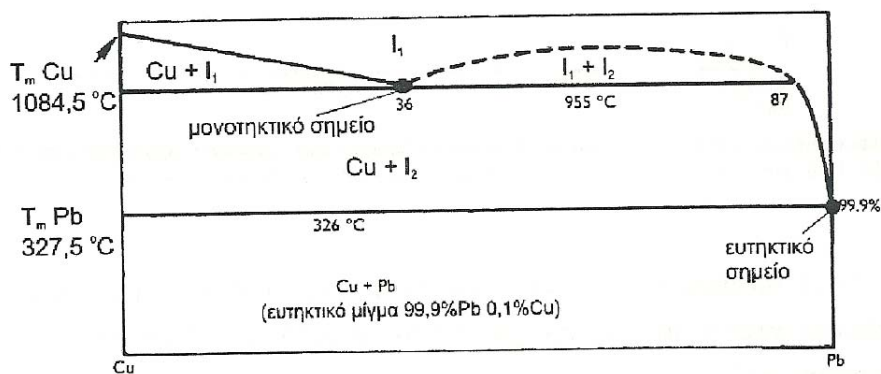
Σχήμα 1.11 Σχηματική αναπαράσταση της δομής που εμφανίζεται σε κράματα χαλκού με ~40% Sn.

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

3) Καμία αναμιξιμότητα στη στερεά φάση.

Σ'αυτήν την περίπτωση δεν υπάρχει αναμιξιμότητα του ενός μετάλλου μέσα στο άλλο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα συστήματα χαλκού-μόλυβδου, ψευδαργύρου-μόλυβδου και σιδήρου-χαλκού. Κατά την απόψυξη ενός τέτοιου κράματος, το μέταλλο το μέταλλο με το μικρότερο σημείο τήξης στερεοποιείται με τη μορφή σφαιρικών σωματιδίων (globules) μέσα στους κόκκους του μετάλλου με το υψηλότερο σημείο τήξης. Για παράδειγμα, το σύστημα χαλκού-μόλυβδου, σφαιρίδια μόλυβδου περικλείονται στους κόκκους του χαλκού και θα περίμενε κανείς να συμβεί το φαινόμενο του διαφορισμού λόγω βαρύτητας (ο μόλυβδος είναι αρκετά πιο βαρύτερος από το χαλκό). Στους 955 Κελσίου, πραγματοποιείται ο μανοθηκτικός μετασχηματισμός του υγρού τήγματος με 36% περιεκτικότητα σε μόλυβδο προς τη στερεά φάση του χαλκού, ενώ σχηματίζεται μια νέα υγρή φάση με 87% περιεχόμενο μόλυβδο.

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



Σχήμα 1.12 Διάγραμμα φάσεων του συστήματος Cu-Pb.

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

4) Μετασχηματισμοί Widmanstätten

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΔΙΑΒΡΩΣΗ & ΠΑΤΙΝΑ ΧΑΛΚΟΥ

2.1 Διάβρωση.

Εισαγωγή

Σύμφωνα με τον D. A. Scott (Scott 2002), η πατίνα και η διάβρωση είναι στην ουσία δύο διαφορετικές εκφάνσεις του ίδιου φαινομένου, δηλαδή της αλλοίωσης της επιφάνειας ενός υλικού με την πάροδο του χρόνου. Ο όρος *πατίνα* σύμφωνα με τον ίδιο χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα λείο συνεχές επιφανειακό στρώμα, που αναπτύσσεται στα μεταλλικά αντικείμενα (χάλκινα), και διατηρεί τις λεπτομέρειες και το αρχικό σχήμα του αντικειμένου, ενώ, ο όρος *διάβρωση*, χρησιμοποιείται για να περιγράψει ορυκτές αποθέσεις που δεν σχηματίζουν ένα συνεχές λείο στρώμα. Ένα

τρίτο είδος επιφανειακού στρώματος αποτελεί η συσσώρευση στην επιφάνεια χερσογενών υλικών, κάρβουνου, ξύλου, υφάσματος και άλλων συστατικών, τα οποία προσαρτώνται στα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού ή σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να αντικαθίστανται από αυτά. Η διάβρωση ορίζεται ως η διεργασία χημικής προσβολής ενός υλικού εξαιτίας της έκθεσης του στο περιβάλλον, ενώ η πατίνα ορίζεται ως η συσσώρευση προϊόντων διάβρωσης και διαφόρων συστατικών από το περιβάλλον. Παρόλα αυτά υπάρχει αμφισημία στους όρους αυτούς και μπορούμε να τους δούμε να χρησιμοποιούνται διαφορετικά. Πολλά αρχαιολογικά αντικείμενα είναι καλυμμένα με προϊόντα διάβρωσης, τα οποία προέρχονται είτε από την κατασκευή τους (για παράδειγμα, το αντικείμενο μπορεί να είχε πατιναριστεί για αισθητικούς ή άλλους λόγους κατά την κατασκευή του), είτε από τη διάβρωση του αντικειμένου με την πάροδο του χρόνου και ανάλογα με τις συνθήκες που μεσολάβησαν πριν την ανάκτηση του από το έδαφος, τη θάλασσα ή την ατμόσφαιρα (Scott 1991).

2.1.1 Κατηγοριοποίηση διάβρωσης.

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

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

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

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

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

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

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

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

1. Επιταξία
2. Τοποταξία
3. Ανάπλαση, αναδόμηση

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

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

Κατά την ανάπλαση-αναδόμηση, τα αρχικά προϊόντα διάβρωσης διαλύονται ή μετατρέπονται χημικά σε ένα τελείως διαφορετικό προϊόν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάλυση του κυπρίτη υπό συνθήκες χαμηλού PH και χαμηλής μερικής πίεσης O₂ με αποτέλεσμα την εναπόθεση μεταλλικού χαλκού στη θέση του κυπρίτη.

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

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

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

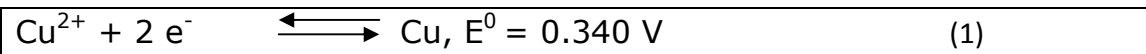
Πιο χρήσιμες είναι οι παρακάτω προσεγγίσεις των αντιδράσεων διάβρωσης:

1. Κινητική προσέγγιση
2. Θερμοδυναμική προσέγγιση

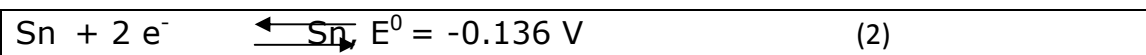
Κατά τη θερμοδυναμική προσέγγιση, για να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα μια αντίδραση πρέπει η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού κατά Gibbs να είναι αρνητική. Από την άλλη η κινητική μελετά το ρυθμό μιας αντίδρασης. Αν μια συγκεκριμένη αντίδραση ή στάδιο της είναι πού αργό, τότε η θερμοδυναμική ισορροπία δεν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

2.1.2 Ηλεκτροχημική σειρά

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



Από τη άλλη, ο κασσίτερος έχει πιο μικρό αρνητικό δυναμικό -0.136 V:



Οπότε στην περίπτωση του μπρούτζου, ο κασσίτερος θα αποτελεί την άνοδο.

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

Ο μόλυβδος είναι αδιάλυτος στο χαλκό και εμφανίζεται στη δομή του κράματος με τη μορφή διακριτών σφαιριδίων. Ο διαφορισμός που προκύπτει από αυτό το γεγονός μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή διάβρωση της φάσης του μόλυβδου, η οποία βρίσκεται περικυκλωμένη από μεγάλες καθοδικές περιοχές χαλκού. Τα προϊόντα διάβρωσης του μόλυβδου είναι συνήθως ανθρακικά ή οξείδια του μόλυβδου. Η επιλεκτική διάβρωση της φάσης του μόλυβδου ενισχύεται στην περίπτωση των οργανικών οξέων τα οποία μπορεί να βρεθούν σε ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης ενός αντικειμένου (ξύλινα ερμάρια, τοποθέτηση καντά σε κόλες ή λάστιχο) και αντιδρούν επιλεκτικά με το μόλυβδο δίνοντας μια υπόλευκη απόχρωση ή ακόμα και πιο σοβαρά παραμορφωτικά εξογκώματα στην επιφάνεια του αντικειμένου. Η διάβρωση του μόλυβδου μπορεί να οδηγήσει σε αντικατάστασή του από τα προϊόντα διάβρωσής του, ή σε απομάκρυνσή του από το κράμα και την κάλυψη των περιοχών που υπήρχε από κυπρίτη. Τα άλατα του μόλυβδου είναι σχετικά αδιάλυτα με αποτέλεσμα να παραμένουν στην επιφάνεια και να αποτελούν συστατικό πατίνας του αντικειμένου. Ενίοτε, ο συνδυασμός διάβρωσης χαλκού και μόλυβδου μπορεί να οδηγήσει σε μικτή ορυκτοποίηση χαλκού-μόλυβδου στην επιφάνεια.

2.2 Διάβρωση και περιβάλλον.

Σημαντικό ρόλο στη διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του διαδραματίζει εκτός από τη σύσταση και τα ιδιαίτερα μεταλλογραφικά χαρακτηριστικά του μετάλλου και το περιβάλλον στο οποίο έχει εκτεθεί. Αντικείμενα από χαλκό και κράματά του που ενδέχεται να έχουν ανακτηθεί από το έδαφος ή τη θάλασσα, εκτίθενται συνέχεια σε ατμοσφαιρικούς παράγοντες ως εκθέματα σε κάποιο μουσείο (αρχαιολογικά αντικείμενα), είτε μπορεί να έχουν τοποθετηθεί εξ αρχής σε κάποιο εξωτερικό χώρο (αγάλματα, έργα τέχνης). Το περιβάλλον στο οποίο έχει εκτεθεί ένα αντικείμενο παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης, τη μορφολογία της πατίνας του και τη περαιτέρω διάβρωσή του.

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

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

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

2.2.1 Συνθήκες ενταφιασμού.

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

- Επίδραση από επαφή με άλλα υλικά. Αν ένα θαμμένο μεταλλικό αντικείμενο βρίσκεται σε απευθείας επαφή με κάποιο άλλο μέταλλο, τότε ο ρυθμός διάβρωσής του θα επηρεαστεί. Η επαφή με ένα πιο ευγενές μέταλλο θα αυξήσει το ρυθμό διάβρωσης ενώ η επαφή με ένα λιγότερο ευγενές θα μειώσει το ρυθμό διάβρωσης.
- Επίδραση του νερού στο έδαφος. Το νερό λειτουργεί σαν ηλεκτρολύτης για τη διαμόρφωση του κελιού διάβρωσης. Η διάβρωση επηρεάζεται από την κυκλοφορία νερού στο έδαφος. Το τρεχούμενο νερό μπορεί να μεταφέρει οξυγόνο προς τα αντικείμενα που βρίσκονται θαμμένα και να απομακρύνει προϊόντα διάβρωσης από την επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης.
- Επίδραση του αερισμού του εδάφους. Η παροχή οξυγόνου, είναι απαραίτητη προκειμένου να λάβει χώρα η καθοδική αντίδραση στο κελί διάβρωσης και επομένως επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης.

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

- Επίδραση της οξύτητας του χώματος. Η διάβρωση των περισσότερων κοινών μετάλλων εξαρτάται από το PH του χώματος. Το έδαφος γενικά θεωρείται ότι δεν είναι διαβρωτικό μέσα στο εύρος των τιμών PH 4.0-8.5. Η αύξηση της οξύτητας του εδάφους προκαλείται από την απόθεση ανθρωπογενών αέριων ρυπάντων, κυρίως θειικού ή νιτρικού οξέος, καθώς και από την ανάπτυξη των φυτών. Επίσης κατά την αποσάθρωση των φυτικών υπολειμμάτων απελευθερώνονται οργανικά οξέα. Παρ'όλα αυτά οι παραπάνω διεργασίες δεν προκαλούν πτώση του PH κάτω από 5. Στο έδαφος όμως υπάρχουν ρυθμιστικοί παράγοντες που καταναλώνουν τα υδρογονοκατιόντα και ανεβάζουν το PH προς την ουδέτερη περιοχή. Όταν αυτοί οι ρυθμιστικοί παράγοντες εξαντληθούν τότε θα έχουμε μείωση του PH. Παρ'όλα αυτά το κάθε ρυθμιστικό σύστημα είναι αποτελεσματικό σε κάποιο συγκεκριμένο εύρος PH.
- Επίδραση αγωγιμότητας του εδάφους. Η αγωγιμότητα του εδάφους επηρεάζει το ρεύμα που διέρχεται μέσα από το κελί διάβρωσης και παίζει σημαντικό ρόλο για τη διάβρωση όταν η απόσταση ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο είναι αρκετά μεγάλη, όπως στην περίπτωση μεγάλων αντικειμένων.
- Επίδραση των χλωριόντων. Τα χλωριόντα προκαλούν τη διάτρηση των προστατευτικών παθητικών στρωμάτων που έχουν αναπτυχθεί πάνω στο μέταλλο με αποτέλεσμα την τοπική διάβρωση. Επίσης το χλωριόντα αυξάνουν την αγωγιμότητα

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

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

2.2.2 Κατηγορίες εδαφών.

Η διάβρωση κατά τον ενταφιασμό σε ένα συγκεκριμένο τύπο εδάφους συνδέεται με τις ιδιότητες του, οι οποίες καθιστούν στο σύνολο το έδαφος-χώμα περισσότερο ή λιγότερο διαβρωτικό. Οι περισσότερες από τις ιδιότητες που προαναφέρθηκαν χρησιμοποιούνται και για την κατάταξη του εδάφους σε διάφορες ομάδες, όπως αμμώδες (sandy loam), πυκνό αργιλώδες (dense clay), αργιλικό (silt), φυτικά εμπλουτισμένο πετρώδες έδαφος (humus-rich stony soil) κ.τ.λ. Διάφοροι οργανισμοί όπως το National Bureau of Standards των ΗΠΑ, NBS και ο British non-Ferrous Metals Research Association, BNFMR (δεν υπάρχει σήμερα) έχουν δημοσιοποιήσει έρευνες σχετικά με τη συμπεριφορά στη διάβρωση του καθαρού (μη κραματοποιημένου) χαλκού σε όρους ρυθμού διάβρωσης για τους διάφορους τύπους εδαφών και για διαφορετικά χρονικά διαστήματα παραμονής δοκιμίων στο έδαφος.

Πίνακας Ρυθμοί Διάβρωσης στο έδαφος

ΠΗΓΗ	ΤΥΠΟΣ ΧΩΜΑΤΟΣ	ΕΤΗ	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ($\mu\text{m}/\text{year}$)	MAX ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΙ ($\text{mm}/\text{year} \times 10^4$)
------	---------------	-----	---	---

BNFMRA	5 λιγότερο διαβρωτικό	10	0.5-2.5	Ομοιόμορφη διάβρωση, όχι βελονισμοί
BNFMRA	4 λιγότερο διαβρωτικό	5	5.0-25	0.040
NBS	9 λιγότερο διαβρωτικό	14	4.0-25	0.043
NBS	2 επόμενο πιο διαβρωτικό	14	25-130	0.033
BNFMRA	Οξιτισμένα αργιλώδη/ οξιτισμένα βαλτόνερα	10	53-66	0.046
BNFMRA	*στάχτες (cinders)	5	66	0.32
NBS	3 περισσότερο διαβρωτικό : ύφαλος (rifle peat)/ παλίρροια (tidal marsh)	14	160-355	0.115

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

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

2.3 Πατίνα.

Εισαγωγή

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

2.3.1 Μορφολογία φυσικής πατίνας στο μπρούτζο.

Η μελέτη των φυσικά διαβρωμένων μεταλλικών αντικειμένων παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις μακροχρόνιες διεργασίες διάβρωσης που πραγματοποιήθηκαν κατά την παραμονή τους στο φυσικό περιβάλλον (έδαφος, θάλασσα κ.τ.λ.). η ομάδα του Robbiola προσπάθησε να ομαδοποιήσει τα διάφορα φαινόμενα που απαντώνται σε διαβρωμένους μπρούτζους συσχετίζοντας παραμέτρους που αφορούν στο ίδιο το μέταλλο όσο και στο περιβάλλον που βρέθηκε (Robbiola 1998). Η εργασία αυτή αποτελεί κατά κάποιο τρόπο επέκταση της προγενέστερης δουλειάς της Mattsson

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

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

Πίνακας -Ορολογία Περιγραφής Διαβρωμένων Σχηματισμών

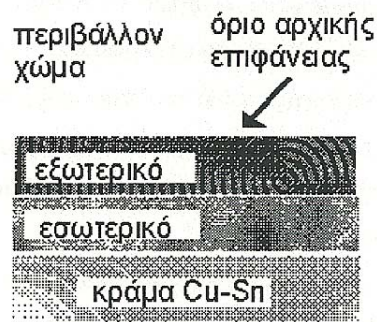
Είδος επιφάνειας	Ομαλές επιφάνειες	Βελονισμοί, ρωγματώσεις Pits, crevices	Τραχιές επιφάνειες			
			Πλακοειδής Lamellar plates	ρωγμές	Εξογκώματα α-Limpets, buboes	Κρούστες (παχιές ή λεπτές)
Χρώμα	Μπλέ, Πράσινο, Γκρί ανοιχτό έως και σκούρο	πράσινο	πράσινο	-	Πράσινο και κόκκινο	Κόκκινο, πράσινο ή καφέ
Εμφάνιση	Λεία και γυαλιστερή Smooth and shiny	Ανώμαλη, τραχιά rough	Ανώμαλη τραχιά	-	Ανώμαλη τραχιά	Ανώμαλη τραχιά
Σκληρότητα και πόσο συμπαγές είναι	Πολύ σκληρή, πυκνή - συμπαγής	Σκληρή έως και εύθραυστη ή με υφή πούδρας	Σκληρή έως σχεδόν σκληρή Hard to nearly hard		Σκληρή έως σχεδόν σκληρή	Σκληρή έως και εύθραυστη ή 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 και έντονη τοπική	Ελάχιστη τοπική	Τοπική	Έντονη τοπική	Τοπική έως ανομοιόμορφη γενική

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

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

Τύπος Ι – Ομαλές επιφάνειες.

Πρόκειται για προστατευτικά επιφανειακά στρώματα διαφόρων χρωματισμών (μπλέ, πράσινο έως και σκούρο πράσινο, σκούρο γκρί ή και μεταλλικό γκρί) που εμφανίζονται λεία και γυαλιστερά. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, τα στρώματα αυτά αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως «ευγενής πατίνα». Στην περίπτωση αυτή, η διάβρωση ήταν αποτέλεσμα φαινομένων εσωτερικής οξειδωσης. Η δομή του στρώματος διάβρωσης χαρακτηρίζεται από δύο επίπεδα: το εξωτερικό επίπεδο με διάφορους χρωματισμούς και πάχος από 5-50 μm που χαρακτηρίζεται από μικρό ποσοστό χαλκού (σε σχέση με το ποσοστό στην κυρίως μάζα του κράματος), υψηλό ποσοστό κασσιτέρου (παρόμοιο με αυτό της κυρίως μάζας του κράματος) και την παρουσία χερσογενών συστατικών (O, Si, P, Al, Fe, Ca και Cl). Και το εσωτερικό επίπεδο που βρίσκεται σε επαφή με το κράμα είναι ανώμαλο τόσο σε σχήμα όσο και σε πάχος και χαρακτηρίζεται από ποσοστό χαλκού μικρότερο από αυτό στην κυρίως μάζα του κράματος και οξυγόνο ως το μόνο συστατικό που έχει διεισδύσει από το διαβρωτικό περιβάλλον.



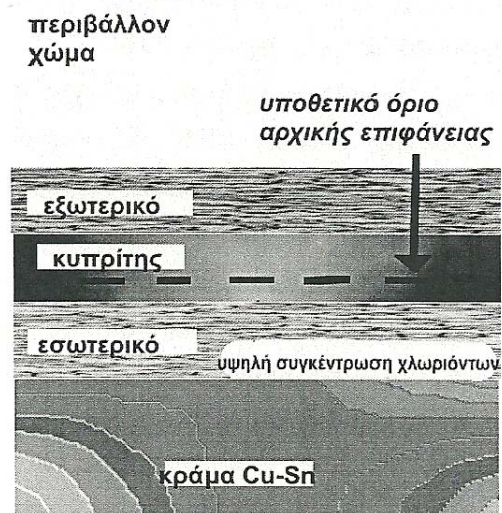
Σχήμα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση διαβρωμένου σχηματισμού του ΤΥΠΟΥ Ι-ΟΜΑΛΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Τύπος ΙΙ – Τραχιές επιφάνειες.

Οι επιφάνειες αυτού του τύπου είναι αποτέλεσμα τοπικής διάβρωσης καθώς και γενικής διάβρωσης όταν ο ρυθμός διάλυσης είναι αρκετά μεγάλος. Το κύριο

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

Τα αποθέματα ανεξάρτητα από το σχήμα τους χωρίζονται σε τρία επίπεδα: μια εξωτερική ζώνη πρασίνων Cu (II) ενώσεων, ένα κόκκινο στρώμα κυπρίτη, το οποίο συχνά είναι ασυνεχές και κατακερματισμένο και ένα εσωτερικό στρώμα διαφόρων δυνατών χρωματισμών (κίτρινο, πορτοκαλί, καφέ) που χαρακτηρίζεται από μικρό ποσοστό χαλκού ποσοστό κασσιτέρου μεγαλύτερο από ότι στο κράμα και συσχετίζεται με χερσογενή συστατικά.



Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση διαβρωμένου σχηματισμού ΤΥΠΟΥ II-ΤΡΑΧΙΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ &
«ΑΣΘΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ»**

3.1 Οξειδία και Υδροξείδια.

Εισαγωγή.

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

Πίνακας 3-1 Χαρακτηριστικά Οξειδίων και Υδροξειδίων του Χαλκού.

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
σπερνιτίτης	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	άμορφο	Μπλέ πράσινο	1-2

3.1.1 Κυπρίτης

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

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

Κατά την ανάπτυξη του στρώματος των οξειδίων του χαλκού, άτομα οξυγόνου μεταναστεύουν προς το εσωτερικό και άτομα μετάλλου προς το εξωτερικό. Η ύπαρξη ατελειών στο πλέγμα του οξειδίου διευκολύνει αυτή την μετανάστευση. Ένα φιλμ κυπρίτη περιέχει ελάχιστα λιγότερο χαλκό από ότι περιγράφει ο χημικός του τύπος. Τα άτομα οξυγόνου βρίσκονται σε στοιχειομετρία στο πλέγμα αλλά τα άτομα χαλκού είναι λιγότερα, όποτε παρουσιάζονται κενές θέσεις χαλκού στο πλέγμα. Εξαιτίας των κενών θέσεων του χαλκού στο πλέγμα και προκειμένου να διατηρηθεί η

ηλεκτρική ουδετερότητα του οξειδίου, ορισμένα Cu(II) ιόντα μπορεί να υπεισέρχονται στο πλέγμα του οξειδίου. Ο κυπρίτης είναι γι' αυτό το λόγο ένα οξείδιο με ελλατωματική δομή και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση του κράματος, εφόσον καθίσταται αγωγός ηλεκτρονίων. Παρά τα ελλατώματα της δομής του, στο στρώμα κυπρίτη διατηρούνται σημαντικές λεπτομέρειες της αρχικής επιφάνειας του αντικειμένου, την οποία και οριοθετεί.

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

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

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

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

3.1.2 Τενορίτης

Ο τενορίτης έχει χρώμα μεταλλικό μαύρο-γκρί και γκριζόασπρο σε ανακλώμενο φως. Το ορυκτό έχει σκληρότητα 3.5 στην κλίμακα Mohs. Ο τενορίτης είναι αδιάλυτος στο

νερό. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινικό σύστημα και η διαφορά αυτή ανάμεσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του κυπρίτη και του τενορίτη καθιστά πιο δύσκολη τη ψευδόμορφη ανάπτυξη του τενορίτη ως προς τη δομή του αυθεντικού αντικειμένου.

3.1.3 Σπερτινίτης

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

3.2 Χλωριούχα & Αλκαλικά Χλωριούχα.

Εισαγωγή.

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

Τα πιο σημαντικά χλωριούχα στη διάβρωση του χαλκού είναι ο ναντοκίτης (υποχλωριούχος χαλκός), $CuCl$, και οι τρι-υδροξυ-χλωριούχες ενώσεις του χαλκού: ατακαμίτης, παρατακαμίτης, κλινσοατακαμίτης και βοταλλακίτης. Τα τελευταία αποτελούν ισομερή με γενικό χημικό τύπο $Cu_2(OH)_3Cl$.

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

Πίνακας 3-2 Χαρακτηριστικά των κυριότερων χλωριδίων χαλκού.

Όνομα	Χημικός τύπος	Κρυσταλλικό σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα Mohs
-------	---------------	---------------------	-------	-----------------

Ναντοκίτης	CuCl	Κυβικό	Αχνό πράσινο	2.5
Ατακαμίτης	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Ορθορομβικό	Υαλώδες πράσινο	3-3.5
Παρατακαμίτης	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Ρομβοεδρικό	Αχνό πράσινο	3
κλινοατακαμίτης	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο	3
βοταλλακίτης	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο μπλέ	3

3.2.1 Ναντοκίτης

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

3.2.2 Ατακαμίτης.

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

3.2.3 Παρατακαμίτης και κλινοατακαμίτης.

Ο παρατακαμίτης πήρε επίσης το όνομά του από την έρημο Atacama στη βόρειο Χιλή. Εμφανίζεται συνήθως, ως δευτερογενές στρώμα διάβρωσης στην πατίνα του

αντικειμένου, έχει πράσινο χρώμα και μπορεί να βρεθεί με τη μορφή πούδρας ή φλύκταινων όταν προκύπτει από τον μετασχηματισμό του ναντοκίτη. Σπάνια μπορούν να βρεθούν πλήρως ανεπτυγμένοι κρύσταλλοι παρατακαμίτη.

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

3.2.4 Βοταλλακίτης.

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

3.3 « Η Ασθένεια του χαλκού».

Εισαγωγή.

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

3.3.1 Σχηματισμός πατίνας

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

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



Το οποίο μας δίνει τελικά:



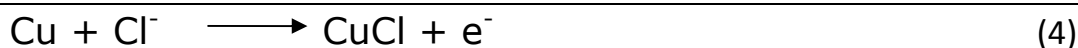
Το στρώμα του οξειδίου του χαλκού είναι συνεκτικό και ακολουθεί την αρχική επιφάνεια και περιγράμματα του αντικειμένου. Ο ρυθμός της οξειδωτικής αντίδρασης ελέγχεται από τη διάχυση του χαλκού στο στρώμα του Cu_2O . Το οξείδιο του χαλκού είναι ένας ημιαγωγός μέτριας ηλεκτρικής αντίστασης και αυτό παίζει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

3.3.2 Επίδραση των ιόντων χλωρίου.

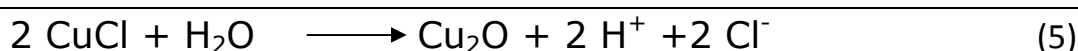
Το συνήθως προστατευτικό στρώμα του οξειδίου του χαλκού μπορεί να μην λειτουργήσει παρουσία ιόντων χλωρίου. Τα ιόντα του χλωρίου όχι μόνο επιρρεάζουν τη σχετική σταθερότητα και των δύο οξειδωτικών σταδίων του μετάλλου (Cu^+ και Cu^{2+}), αλλά αλλάζουν επίσης την ταχύτητα πολλών από τις ηλεκτροδιακές δράσεις οι οποίες σχετίζονται στενά με τον κύκλο της διάβρωσης/σχηματισμός πατίνας. Η πηγή των ιόντων χλωρίου μπορεί να είναι το νερό από το έδαφος, περιβαλλοντικές πηγές όπως τα αεροζόλ και βιολογικές πηγές όπως ο ανθρώπινος ιδρώτας. Σε πολλές περιπτώσεις, η προσθήκη ιόντων χλωρίου και μόνο μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας ομοιόμορφης μπλέ-πράσινης πατίνας στο αντικείμενο, η οποία είναι συνήθως κάποιο υδροξυχλωρίδιο δισθενούς χαλκού, αλλά υποψεία για ασθένεια του χαλκού υπάρχει όταν εμφανίζονται τοπικά ξεσπάσματα, εξανθήματα, των βασικών χλωριδίων του χαλκού, δηλαδή του ατακαμίτη και του παρατακαμίτη. Κάτω από τη συνδιασμένη δράση της ιοντικής διάχυσης και της μεταφοράς των ηλεκτρονίων, τα ιόντα χλωρίου μπορούν να περάσουν το συνήθως προστατευτικό στρώμα του Cu_2O και να αντιδράσουν με το υποκείμενο μέταλλο για να σχηματίσουν ένα στρώμα χλωριούχου χαλκού.

Η ασθένεια του χαλκού είναι ένα είδος διάβρωσης με βελονισμό (pitting) όπου μια εσωτερική περιοχή κάτω από το φιλμ του κυπρίτη διαλύεται ενεργά (ανοδική περιοχή) και τα προϊόντα διάβρωσης εναποθέτονται σε μία εξάνθηση (mound) (κύρια καθοδική περιοχή) πάνω από το φιλμ του κυπρίτη. Το προστατευτικό φιλμ του Cu_2O δεν μπορεί να ξανασηματιστεί στο μέταλλο, στο σημείο του βελονισμού (pit), λόγω

περιορισμένης πρόσβασης σε οξυγόνο. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην εξάνθηση που σχηματίζεται από τη διάβρωση ή απλά στη παρουσία ενός στρώματος χλωριούχου χαλκού κατώ από οξείδιο του χαλκού. Το Cu_2O στρώμα λειτουργεί ως ένα διπολικό ηλεκτρόδιο δηλαδή, αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής λαμβάνουν χώρα εκατέρωθεν του. Ο σχηματισμός του στρώματος του χλωριούχου χαλκού (CuCl) θα εξαρτηθεί από τους σχετικούς ρυθμούς διάβρωσης του χαλκού:



Και την υδρόλυση του χλωριούχου χαλκού:



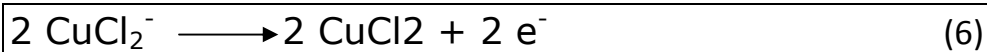
Ο σχηματισμός του Cu_2O σύμφωνα με την εξίσωση (5) ελέγχεται από το pH και τη δραστηριότητα των ιόντων χλωρίου. Εάν το pH του σημείου του βελονισμού πέσει κάτω από την τιμή ισορροπίας $\text{-pH } 5.3$ σε θαλασσινό νερό- ο χλωρούχος χαλκός θα είναι η πιο σταθερή φάση.

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

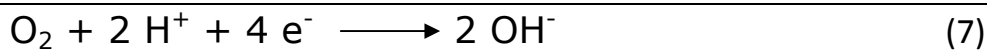
Η αυξανόμενη συγκέντρωση στο σημείο του βελονισμού οφείλεται κυρίως στη μετανάστευση ανιόντων από τις καθοδικές στις ανοδικές περιοχές για να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Σαν αποτέλεσμα της υψηλότερης τους συγκέντρωσης, τα

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

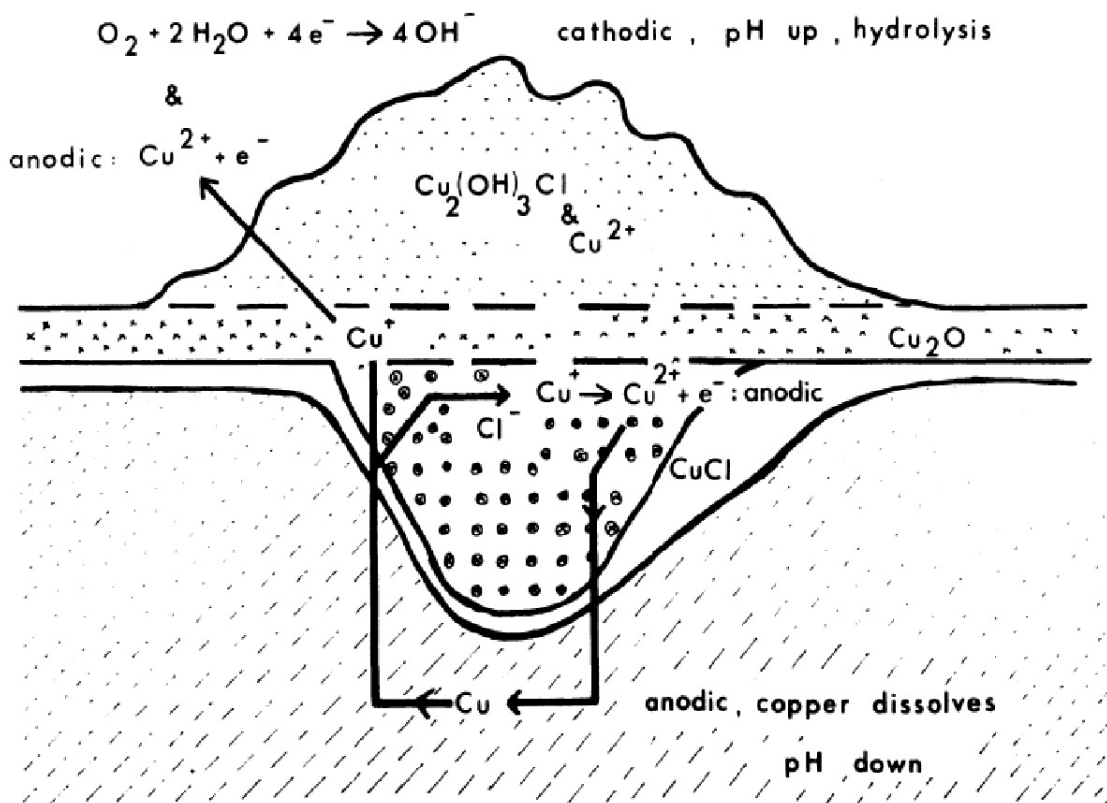
Οι διαλυτές μορφές (ενώσεις, ιόντα, σύμπλοκα κλπ) του μονοσθενούς χαλκού μπορούν μέσα στην περιοχή του βελονισμού, κάτω από το φιλμ του Cu_2O , να μεταφερθούν διαμέσου των ρωγμών στη Cu_2O μεμβράνη με διάχυση και αυτές στη συνέχεια να οξειδωθούν απόμοριακό οξυγόνο σε ιόντα κυπρίτη.



Ενώ το οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα υδροξέως:



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



Σχήμα: σχηματική αναπαράσταση των κύριων αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα στην ασθένεια του χαλκού.

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

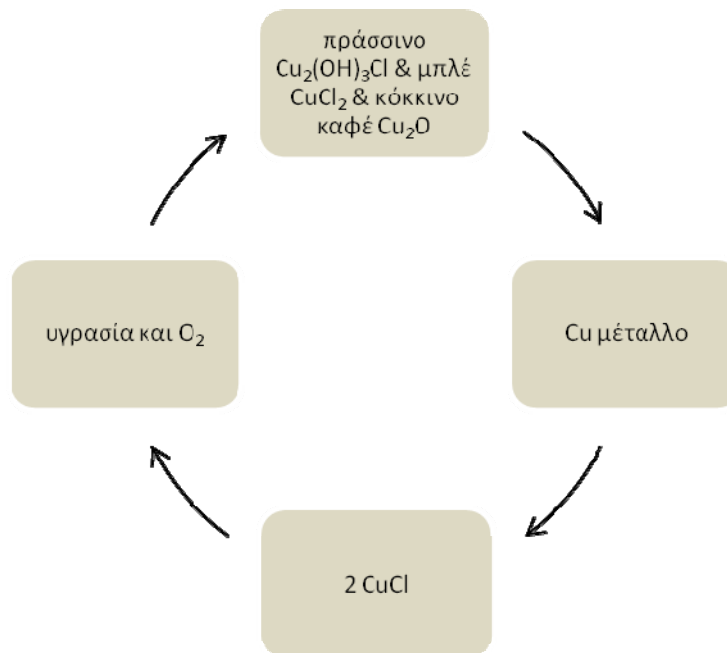


που με τη σειρά τους «επιτίθενται» στο μεταλλικό χαλκό για να σχηματίσουν κι άλλα ιόντα χαλκού



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

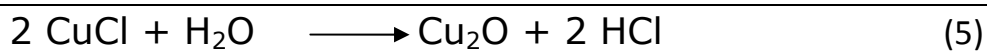
.....



Ο κύκλος της «ασθένειας» του χαλκού.

Αφού η οξείδωση των ιόντων του μονοσθενούς χαλκού, τα οποία έχουν διαχυθεί διαμέσου του Cu_2O στρώματος, συμβαίνει πάνω από την εξάνθηση της διάβρωσης, το κελί διάβρωσης δε θα αδρανοποιηθεί από το σχηματισμό των ενώσεων του χαλκού με χλώριο.

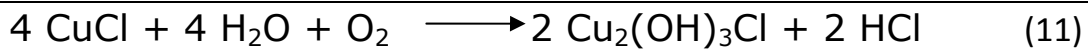
Οι περισσότεροι συντηρητές δηλώνουν ότι το πρόβλημα της ασθένειας του χαλκού βρίσκεται στην υδρόλυση CuCl η οποία παράγει HCl το οποίο με τη σειρά του, διαλύει και βαθαίνει την περιοχή του βελονισμού, δηλαδή:



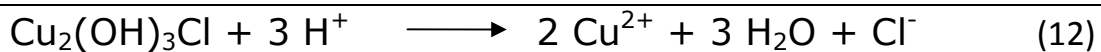
Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας στην εξίσωση (5) υπό κανονικές συνθήκες είναι $+64,48 \text{ kJ/mole}$ και η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία σε $\text{PH } 5.65$. κάτω από αυτό το PH η υδρόλυση του χλωριούχου χαλκού προς το σχηματισμό οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί στους 25 βαθμούς Κελσίου. Σε αυτό το PH η αντίδραση διάλυσης του χαλκού, εξίσωση (10), θα παρήγαγε μια πίεση περίπου 10^{-27} atm από το σχηματισμό του υδρογόνου, οπότε αυτή η αντίδραση δεν είναι σημαντική. Τα ιόντα χλωρίου είναι γνωστό ότι κινούνται προς την περιοχή του βελονισμού, μέσω

απλής διάχυσης και ηλεκτρικής μετανάστευσης για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Η υψηλή κινητικότητα των ιόντων χλωρίου ενεργοποιεί τα αδιάλυτα χλωρίδια του μονοσθενούς χαλκού και έτσι παρέχει ένα μηχανισμό για την αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης, χωρίς τον οποίο το κελί διάβρωσης θα αδρανοποιούνταν. Το πρόβλημα με την υψηλή υγρασία είναι ότι εκτός από την αντίδραση υδρόλυσης, εξίσωση (5), που απελευθερώνει ιόντα χλωρίου και βοηθάει στη διάβρωση του μετάλλου, εξίσωση (4), οι ατμοί του νερού είναι ικανοί να επιτρέψουν στα CuCl^{2-} ιόντα να κινηθούν πάνω από τη Cu_2O μεμβράνη.

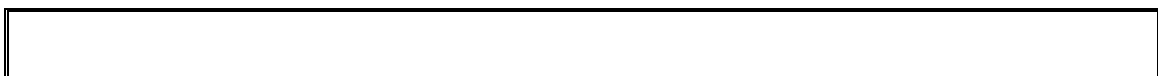
Εάν η υδρόλυση του CuCl συνδυαστεί με οξείδωση για να σχηματίσει το βασικό χλωρίδιο του χαλκού $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ έχουμε την εξίσωση (11):



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



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



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

4.1 Χημικές Μέθοδοι.

Εμβάπτιση σε διαλύματα.

Πληθώρα χημικών αντιδραστηρίων έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία 50 χρόνια, σε ΗΠΑ και Μεγάλη Βρετανία, για τον καθαρισμό των αρχαιολογικών αντικειμένων από κράματα χαλκού. Τα πιο συνηθισμένα είναι: αλκαλικό διάλυμα γλυκερίνης (alkaline glycerol), Rochelle άλας, πολυφωσφορικό νάτριο, κιτρικό οξύ, κιτρικό οξύ με ρυθμιστικό παράγοντα, φορμικό οξύ, αμμωνία, τρι-κιτρικό αμμώνιο, δι-νατριο άλας (ή τετρα-νατριο) αιθυλενο-διαμινο-τετρα-οξικού οξέος (EDTA), αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου και αραιό διάλυμα θειικού οξέος. Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα είναι: το αλκαλικό διάλυμα γλυκερίνης, το Rochelle άλας, το κιτρικό οξύ με ρυθμιστικό παράγοντα αμμωνία. Οι διάφορες μέθοδοι καθαρισμού έχουν διαφορετικές επιπτώσεις στην πατίνα κάθε αντικειμένου, η οποία με τη σειρά της

εξαρτάται μεταξύ άλλων (διαβρωτικό περιβάλλον) από της σύσταση και τη δομή του κράματος.

4.2 Καθαρισμός με χρήση αναγωγικού πλάσματος.

Εισαγωγή.

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

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

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

4.2.1 Πλάσμα H₂ εκκένωση αίγλης ραδιοσυχνότητας.

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

- Ανελαστικές συγκρούσεις e^- με τα μόρια H_2

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- Παράμετροι της εκκένωσης

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

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

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

Η αύξηση ισχύος στην εκκένωση οδηγεί σε αυξημένες εντάσεις εκπομπής των χαρακτηριστικών γραμμών της εκκένωσης (πιο αναγωγικές συνθήκες), ενώ από την άλλη μεριά η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μείωση των εντάσεων εκπομπής λόγω

μεγαλύτερης κατανάλωσης ισχύος στην γεννήτρια. Έτσι η όσο μεγαλύτερη ισχύς στην μικρότερη δυνατή πίεση είναι οι συνθήκες που εξασφαλίζουν μεγάλο βαθμό διέγερσης άρα και διάσπασης άρα αναγωγικής ικανότητας.

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

α) κατά μήκος, l , της εκκένωσης και σε σταθερή απόσταση, r (ακτίνα της εκκένωσης), από τον άξονα της εκκένωσης

β) σε διαφορετικές αποστάσεις, r από τον άξονα της εκκένωσης σε συγκεκριμένο μήκος της εκκένωσης

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Μέσα και διατάξεις για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας των κραμάτων.

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

- a) Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, Scanning Electron Microscopy, SEM-EDS (FEI, QUANTA 2000).
- b) Περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, X-ray Diffraction analysis, XRD, (Siemens D5000)

5.1.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ.

Αρχή της μεθόδου. Η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, είναι διαγνωστική μέθοδος ανάλυσης κρυσταλλικών φάσεων σε ένα δείγμα. Όταν σε ένα δείγμα προσπίπτει μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ αυτή περιθλάται από τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος που είναι περιοδικά διατεταγμένα σε κρυσταλλικά επίπεδα. Η περίθλαση ακολουθεί του νόμους της κανονικής ανάκλασης και έτσι η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας δέσμης και πλεγματικού επιπέδου είναι ίση με τη γωνία μεταξύ περιθλώμενης δέσμης και πλεγματικού επιπέδου. Το μέγιστο της έντασης των περιθλώμενων ακτίνων Χ συμβαίνει για μια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης όταν οι περιθλώμενες ακτίνες από τα διαδοχικά επίπεδα του πλέγματος είναι σε φάση και συμβάλλουν θετικά. Αυτό συμβαίνει όταν η διαφορά πορείας των περιθλώμενων ακτίνων Χ από δύο γειτονικά επίπεδα είναι ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτίνας (συνθήκη του Bragg). Έτσι αν θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της μονοχρωματικής ακτινοβολίας Χ σε μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων $[h\ k\ l]$ που ισαπέχουν κατά d_{hkl} , οι περιθλώμενες ακτίνες από δύο γειτονικά επίπεδα θα είναι σε φάση αν πληρείται η συνθήκη του Bragg:

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

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

Έτσι η μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει σε υλικό αποτελούμενο από διάφορες κρυσταλλικές φάσεις, περιθλώμενες δέσμες επιτυγχάνονται για συγκεκριμένες γωνίες θ που καθορίζονται από την απόσταση d_{hkl} των πλεγματικών επιπέδων της κάθε φάσης, η οποία καθορίζεται με τη σειρά της από τις σταθερές της κυψελίδας και του κρυσταλλικού συστήματός της. Η καταγραφή των εντάσεων των περιθλώμενων ακτίνων Χ από δείγμα, ως προς τις γωνίες περίθλασης, δίνει το φάσμα περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας Χ. Η γωνία Bragg για την οποία σημειώνεται κορυφή στο φάσμα αντιστοιχίζεται σε απόσταση του κρυσταλλικού επιπέδου που είναι συγκεκριμένη για κάθε κρυσταλλική φάση, και οδηγεί στην ταυτοποίηση της.

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

Διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων Χ. Χρησιμοποιήθηκε αυτοματοποιημένο περιθλασίμετρο ακτίνων Χ, SIEMENS D 5000, συνδεδεμένο με υπολογιστή ο οποίος διαθέτει εμπορικό λογισμικό για την επεξεργασία των φασμάτων και βάση δεδομένων (EVA) που περιέχει τα κρυσταλλογραφικά στοιχεία κάθε φάσης, όπως έχουν καταγραφεί από διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα. Με αυτόν τον τρόπο η ταυτοποίηση των κορυφών του καταγραφέντος φάσματος γίνεται με τη βοήθεια του λογισμικού που ανακαλώντας τη βάση δεδομένων και τα στοιχεία που δίνει ο χρήστης (πιθανά χημικά στοιχεία που περιλαμβάνει το δείγμα), δίνει τις πιθανότερες ενώσεις που υπάρχουν στο δείγμα.

5.1.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, SEM-EDS.

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

Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγονται:

A) οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered), που προέρχονται από ελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος (βάθους έως 100 nm), έχουν υψηλές ενέργειες ≈ 50 keV και η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων της επιφάνειας και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Η αντίθεση που προκαλείται είναι πολύ μεγαλύτερη απ'αυτήν των δευτερογενών και επομένως συλλέγονται πληροφορίες για τη μικροδομή και την τοπογραφία της επιφάνειας.

B) δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary), χαμηλής ενέργειας ≈ 50 eV που προέρχονται από τις ανελαστικές κρούσεις (ιονισμό) των ατόμων του δείγματος από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια. Ο αριθμός των εκπεμπόμενων δευτερογενών από το δείγμα είναι ανάλογος της γωνίας πρόσπτωσης της δέσμης και έτσι η μικροτοπογραφία του δείγματος αναπαριστάται στην οθόνη σαν φωτεινότερες-σκοτεινότερες περιοχές.

Γ) ακτίνες Χ, που παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου μέχρι βάθους 1 μ m. Με φασματογράφο ακτίνων Χ καταγράφεται το χαρακτηριστικό φάσμα του δείγματος, ενώ μπορούν να απεικονιστούν στην οθόνη οι ακτίνες Χ από συγκεκριμένο

στοιχείο του δείγματος ως φωτεινά σημεία στην εξεταζόμενη περιοχή δίνοντας τοπική συγκέντρωση του στοιχείου αυτού (element mapping). Το φάσμα ακτίνων Χ δίνει την ένταση των γραμμών συναρτήσει της ενέργειας και η ανάλυση του οδηγεί σε χημική ανάλυση στην επιφάνεια (μικροανάλυση ακτίνων Χ με τη μέθοδο διασποράς ενέργειας, energy dispersive analysis EDS). Ο περιορισμός των συνηθών φασματογράφων ακτίνων Χ είναι ότι μπορούν να ανιχνεύσουν στοιχεία με $Z > 11$.

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

5.2 Κράμα αναφοράς.

Πίνακας 5-1 Φωτογραφίες του κράματος (πριν τη διαβρωσή του) από camera και μικροσκόπιο.

Φωτογραφία 5.1 κράματος (camera)	Φωτογραφία 5.2 από μικροσκόπιο.
	

Το κράμα που χρησιμοποιήθηκε σαν υπόστρωμα για τα πειράματα επιταχυνόμενης διάβρωσης και καθαρισμού ανήκει σε μια ευρύτερη κατηγορία κραμάτων χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζοι), τα οποία αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική πρώτη ύλη της πλειονότητας των μεταλλικών αρχαιολογικών αντικειμένων που έχουν βρεθεί στον ελλαδικό χώρο. Σε πολλές περιπτώσεις συναντώνται μπρούντζοι με μικρή ή αρκετά σημαντική πρόσμιξη μόλυβδου, η προσθήκη του οποίου διευκόλυνε την

κατεργασιμότητα του μετάλλου. Το συγκεκριμένο κράμα αναφοράς είναι ένα τριμερές κράμα αυτού του είδους και η κατά βάρος σύστασή του φαίνεται στον Πίνακα 5-2. Η παραγωγή του έγινε με μέθοδο χύτευσης που προσομοιάζει σε μεγάλο βαθμό τις αρχαίες μεταλλουργικές τεχνικές, με σκοπό να προκύψουν δοκίμια με χημική σύσταση αλλά και μεταλλουργικά χαρακτηριστικά(μικροδομή) παρόμοια με αυτή γνήσιων αρχαιολογικών αντικειμένων. Τα δοκίμια κόπηκαν από τις ράβδους που παράχθηκαν και έχουν το σχήμα νομίσματος. Τα κράματα έχουν το σχήμα ενός νομίσματος και οι διαστάσεις τους είναι, διάμετρος 26 mm και πάχος 3 mm.

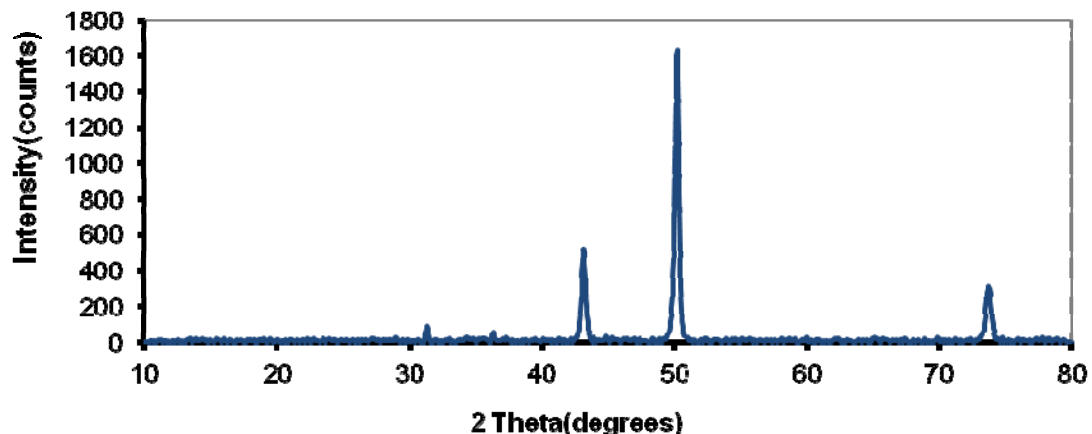
Πίνακας 5-2 Σύσταση κράματος.

% wt	Cu	Sn	Pb
Κράμα C	88	4	8

5.2.1 Προετοιμασία δείγματος.

Οι επιφάνειες των δοκιμών λειάνθηκαν διαδοχικά με γυαλόχαρτα SiC μειούμενης τραχύτητας (No 500 έως No 1500) μέχρι να αποκαλυφθεί «καθαρό» μέταλλο και να δημιουργηθεί όσο το δυνατόν πιο λεία επιφάνεια χωρίς πολύ έντονες γραμμές λείανσης. Ακολούθησε αλκαλικός καθαρισμός(πλύσιμο επιφάνειας με ειδικό σαπούνι),έκπλυση με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια με ακετόνη και στέγνωμα.

5.2.2 Φάσμα XRD του κράματος



Σχήμα 5-1 φάσμα περίθλασης ακτίνων X από την επιφάνεια του κράματος.

5.3 Σειρές πειραμάτων – Μέθοδοι διάβρωσης.

Ο αριθμός των δειγμάτων μας είναι συνολικά έξι, της ίδιας σύστασης κράματος τύπου C. Χρησιμοποιούμε τρεις «συνταγές» διάβρωσης (δύο δείγματα στην κάθε μια) για να δημιουργήσουμε σε κάποια δείγματα τεχνητή πατίνα την οποία έπειτα θα μελετήσουμε και σε κάποια για να εξομοιώσουμε το φαινόμενο της «ασθένειας του χαλκού». Οι διαδικασίες διάβρωσης είναι οι εξής παρακάτω:

5.3.1 «Συνταγή» διάβρωσης No1. (δημιουργία τεχνητής πατίνας)

Συστατικά: Χλωριούχος χαλκός CuCl₂ : 50g

Νερό : 1 liter

Εν θερμό : 20 min

Το αντικείμενο καταβυθίζεται στο θερμό διάλυμα (80°C) το οποίο προκαλεί προσβολή της επιφάνειας και χλωμό γκρι χρωματισμό. Με συνεχή ανάδευση παράγεται ένα πιο πυκνό χρώμα. Μετά από 20 λεπτά το αντικείμενο αφαιρείται από το διάλυμα και ξεπλένεται με νερό, το οποίο έχει την τάση να αφαιρεί ένα επιφανειακό γκρι στρώμα και κάποιους κιτρινωπούς και πράσινους χρωματισμούς από την επιφάνεια. Τέλος το αφήνουμε να στεγνώσει στην αέρα για 1-2 24ωρα.

Με την πρώτη συνταγή διαβρώνονται δύο δείγματα : Το 1^ο δείγμα : C_air (CuCl₂_80_air), το οποίο παραμένει σε ατμοσφαιρικό αέρα για περίπου ένα χρόνο και διαβρώνεται περαιτέρω με την επίδραση αυτού (ατμοσφαιρικού αέρα) , το 2^ο δείγμα C_soil (CuCl₂_80_soil), το οποίο ενταφιάζεται στις 23/3/2009 και διαβρώνεται περαιτέρω με την επίδραση του χώματος (σύσταση και ιδιότητες χώματος πίνακας 5-3) και εκταφιάζεται στις 3/5/2010.

Κατανομή διαμέτρου κόκκων χώματος

Το 35% περίπου είναι μικρής διαμέτρου(0,2mm), το 45% μέσης διαμέτρου κόκκων(1mm) και μόνο το 20% είναι χονδρόκοκκα σωματίδια(2mm).

Πίνακας 5-3 Attica Soil analysis according to reference method ISO 11464

Cl ⁻ (mg/g)	SO ₄ ²⁻ (mg/g)	HCO ₃ ⁻ (mg/g)	TOC (mg/g)	Mg (mg/g)	Fe (mg/g)	Ca (mg/g)	pH	Conductivit (μS/cm)
0.2	5	0.5	0.3	28	14	80	8.7	275

5.3.2 «Συνταγή» διάβρωσης Νο2.

Με τη δεύτερη συνταγή διάβρωσης προσπαθούμε να δημιουργήσουμε τεχνητά το φαινόμενο της ασθένειας του χαλκού. Σε πρώτο στάδιο καταβυθίζουμε τα δείγματά μας σε διάλυμα χλωριούχου χαλκού συγκέντρωσης 1M (pH≈3-4) για 72 h με σκοπό τη δημιουργία CuCl στην επιφάνεια του δοκιμίου ενώ σε δεύτερο στάδιο αφήνουμε τα δοκίμια 72 ώρες στον αέρα και την υγρασία ώστε να σχηματιστεί από το CuCl το βασικό τριυδροξυχλωρίδιο του χαλκού Cu₂(OH)₃Cl. Δύο δοκίμια χρησιμοποιούμε σε αυτήν τη συνταγή C1 (CuCl₂_72h_air) και C2 (CuCl₂_72h_hum). Μεταξύ των σταδίων και στο τέλος του δεύτερου τα δοκίμια ξηραίνονται σε φούρνο στους 80 βαθμούς κελσίου για 24 ώρες.

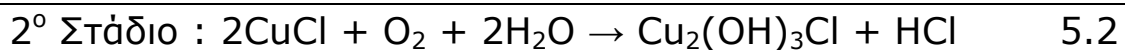
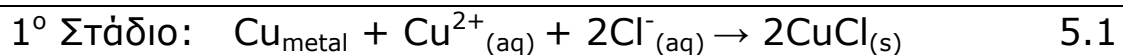
Σύσταση διαλύματος:

Χλωριούχος χαλκός CuCl₂ : 13.45g

Νερό : 100 ml

Θερμοκρασία δωματίου: 3 days

Οι αντιδράσεις που περιμένουμε να λάβουν χώρα είναι:



5.3.3 «Συνταγή» διάβρωσης Νο3.

Στην 3^η συνταγή διάβρωσης ακολουθούμε την ίδια πειραματική διαδικασία με τη 2^η και το ίδιο σύστασης διάλυμα, CuCl₂ συγκέντρωσης 1M, μόνο που τα δοκίμια καταβυθίζονται για 24 ώρες (αντί 72) και παραμένουν στον αέρα και την υγρασία επίσης για 24 ώρες (αντί 72). Δύο δοκίμια διαβρώνονται με αυτήν την διαδικασία, C3 (CuCl₂_24h_air) και C4 (CuCl₂_24h_hum). Οι αντιδράσεις που περιμένουμε να λάβουν χώρα είναι οι ίδιες, αντιδράσεις 5.1, 5.2 .

Σύσταση διαλύματος:

Χλωριούχος χαλκός CuCl₂ : 13.45 g

Νερό : 100 ml

Θερμοκρασία δωματίου: 1 day

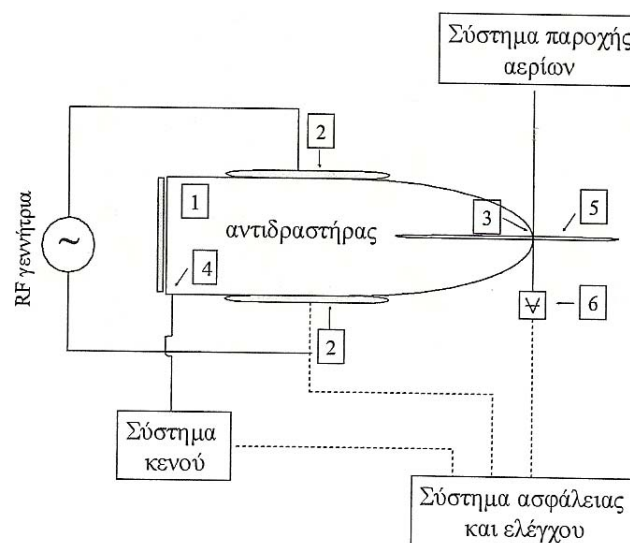
5.4 Μέθοδοι καθαρισμού.

Δύο μεθόδους χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διπλωματική. Χρησιμοποιήσαμε αρχικά για τη μέθοδο καθαρισμού με χρήση αναγωγικού πλάσματος για το δοκίμιο που διαβρώθηκε με τη «συνταγή» Νο 2 και παρέμεινε στην υγρασία (C2). Και στη συνέχεια τη χημική μέθοδο καθαρισμού με εμβάπτιση σε διαλύματα. Το πρώτο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε, είναι διάλυμα alkaline dithionite 1% και εφαρμόστηκε σε δοκίμιο που παρέμεινε μία μέρα σε διάλυμα CuCl_2 και μια μέρα στην υγρασία (συνταγή Νο3) και το δεύτερο διάλυμα, είναι διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 1% το οποίο επίσης εφαρμόστηκε σε δοκίμιο που παρέμεινε μία μέρα σε διάλυμα CuCl_2 και μια μέρα στην υγρασία.

5.4.1 Καθαρισμός με Plasma.

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

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



Σχήμα 7-1 Διάταξη συστήματος εκκένωσης αίγλης.

1. Θάλαμος κενού
2. Ψυχόμενα ηλεκτρόδια
3. Είσοδος αερίων
4. Έξοδος αερίων
5. Θερμόμετρο Hg
6. Μανόμετρο χωρητικότητας

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

Ο θάλαμος κενού έχει σχήμα κώδωνα, είναι κατασκευασμένος από Pyrex πάχους 1.5 cm, με εσωτερική διάμετρο 40 cm και μήκος 46 cm και έχει πόρτα με ανοξείδωτη φλάντζα που εφαρμόζει στον Pyrex θάλαμο με O-ring. Η άντληση για τη δημιουργία κενού και για την απαγωγή των αερίων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων γίνεται από μία έξοδο-οπή στο κάτω μέρος του θαλάμου κοντά στη πόρτα που οδηγεί στο σύστημα κενού. Στην κορυφή του κώδωνα υπάρχουν κατάλληλες έξοδοι μία για την είσοδο των αερίων στον αντιδραστήρα από το σύστημα παροχής αερίων και μία για τη μέτρηση της πίεσης στον αντιδραστήρα με το μανόμετρο χωρητικότητας. Το υδραργυρικό θερμόμετρο είναι τοποθετημένο μέσα σε ειδικά διαμορφωμένη θήκη από Pyrex, η οποία εισέρχεται στον αντιδραστήρα κατά μήκος του άξονά του και σε απόσταση 20 cm από το ένα όριο του. Τα προς επεξεργασία δοκίμια τοποθετούνται σε σχάρες από Pyrex που εφαρμόζονται στην παράπλευρη επιφάνεια του αντιδραστήρα στο ύψος του άξονά του και καταλαμβάνουν όλο το μήκος της εκκένωσης.

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

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

Τα δοκίμια, που προερχόταν από τη χημική διάβρωση με τη No_2 συνταγή διάβρωσης εκτέθηκαν σε πλάσμα υδρογόνου για 3 ώρες με τις παρακάτω συνθήκες.

Πίνακας 5-4 Πειραματικές συνθήκες επεξεργασίας με πλάσμα.

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

5.4.2 Alkaline dithionite (Na₂S₂O₄).

Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήσαμε δυο περιεκτικότητες διαλύματα alkaline dithionite. Το πρώτο διάλυμα που δημιουργήθηκε ήταν 4% περιεκτικότητας. Για την παρασκευή του χρησιμοποιήσαμε 4 g NaOH και 6 g NaHSO₃ (sodium hydrosulfite) σε 100 ml νερό και εμβαπτίσαμε το δοκίμιο μας σε αυτό για μία ημέρα σε αεροστεγώς κλεισμένο δοχείο. Το αποτέλεσμα, από αισθητικής άποψης, δεν ήταν αποδεκτό σε καμία περίπτωση. Η επιφάνεια του δοκιμίου ήταν καλυμμένη από μαύρα προϊόντα, ως αποτέλεσμα των εξαιρετικά έντονων αναγωγικών συνθηκών που τελικά ήταν ακατάλληλες για τον καθαρισμό του συγκεκριμένου αντικειμένου). Γι' αυτό το λόγο, η δοκιμή καθαρισμού επαναλήφθηκε με άλλες συνθήκες. Παρασκευάστηκε δεύτερο διάλυμα alkaline dithionite με περιεκτικότητα 1%. Χρησιμοποιήθηκαν 1 g NaOH και 1.5 g NaHSO₃ (sodium hydrosulfite) σε 100 ml νερό. Το δοκίμιο εμβαπτίστηκε στο διάλυμα για μία ώρα σε αεροστεγώς κλεισμένο δοχείο με συνεχή παρακολούθηση του χρώματός του ώστε να απομακρυνθεί έγκαιρα πριν καταστραφεί η αρχική επιφάνεια.

5.4.3 Διάλυμα καυστικού νατρίου, NaOH.

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων που διεξάχθηκαν, όσον αφορά τον καθαρισμό των δοκιμίων, τα διαβρωμένα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν προερχόταν από τη συνταγή διάβρωσης No3. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό τους, είναι υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 1%. Το δείγμα μας παρέμεινε σε αυτό για 1 ώρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΤΙΝΑΣ

6. Ανάλυση Πατίνας

Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφαλαίο παρατίθενται τα φάσματα που λήφθηκαν από το XRD, οι φωτογραφίες και οι στοιχειακές αναλύσεις που λήφθηκαν από το SEM, των διαβρωμένων δοκιμίων. Η διάβρωση των δοκιμίων έγινε με τις διαδικασίες που περιγράφονται στο προηγούμενο κεφάλαιο. Επίσης γίνεται μια προσπάθεια για κατηγοριοποίηση του τύπου της διάβρωσης των επιφανειών των δοκιμίων σύμφωνα με το λεξιλόγιο που πρότεινε ο Robbiola (Κεφ. 2 παρ. 2.3).

Σειρές δοκιμίων:



- Δείγμα C_{air} : CuCl₂_80_{air}
- Δείγμα C_{soil} : CuCl₂_80_{soil}
- Δείγμα C1 : CuCl₂_72h_{air}
- Δείγμα C2 : CuCl₂_72h_{hum}
- Δείγμα C3: CuCl₂_24h_{air}
- Δείγμα C4: CuCl₂_24h_{hum}

6.1 Δημιουργία τεχνητής πατίνας. (Συνταγή διάβρωσης Νο1)

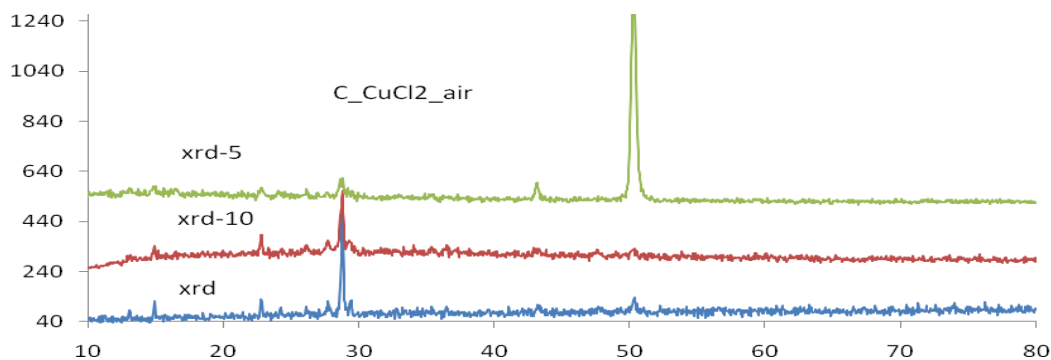
Δείγμα C_{air} και C_{soil}.

6-1 Πίνακας κατάταξης των διαβρωμένων επιφανειών C_{air} & C_{soil}.

Κράμα C	Φωτογραφία	Χρώμα /Ώψη επιφάνειας	Άλλα χαρακτηριστικά (κρούστες,εξογκώματα)	Τύπος I ή II	Προϊόντα Διάβρωσης (XRD,SEM)
------------	------------	-----------------------------	--	-----------------	------------------------------------

C_air		Γκρίζο /Λεία Ομοιόμορφη	Δεν παρατηρήθηκαν	I	Nantokite CuCl Cotunnite PbCl ₂
C_soil		Χάλκινο /Λεία Ομοιόμορφη	Δεν παρατηρήθηκαν	I	Cotunnite Cerussite PbCO ₃

Σύμφωνα με το Robbiola υπάρχουν δύο κατηγορίες (Τύπος I- ομαλές επιφάνειες και Τύπος II- τραχιές επιφάνειες), με κριτήριο τη διατήρηση ή μη του ορίου της αρχικής επιφάνειας όπως αναλύεται εκτενέστερα στο κεφάλαιο 2. Θεωρούμε ότι οι επιφάνειες των δοκιμίων μετά την διάβρωση τους ανήκουν στις επιφάνειες Τύπου I, σύμφωνα με τα εξωτερικά τους χαρακτηριστικά. Στις επιφάνειες Τύπου I υπάρχει και διαστρωμάτωση, στην προκειμένη περίπτωση όμως δεν μπορούμε να έχουμε σαφή εικόνα για τα δείγματά μας αφού δεν έχουμε μελετήσει την τομή τους, καθώς επίσης και λόγω το μικρού σχετικά χρόνου παραμονής σε διαβρωτικές συνθήκες.



6-1 Φάσμα XRD του δοκιμίου C_air.

	Nantokite CuCl	Copper oxide Cu ₂ O	Cottunite PbCl ₂	Cerussite PbCO ₃	Copper Cu
xrd	++++	+	+++	+	++
10°	++++	+	++	+	++
5°	+	+	+	+	+++++

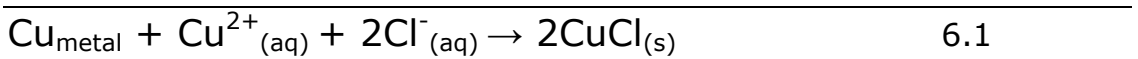
--	--	--	--	--	--

6-2 Πίνακας αξιολόγησης φάσματος XRD του δείγματος C_air. Σημειώνονται τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν και η σχετική ένταση των κορυφών (+).

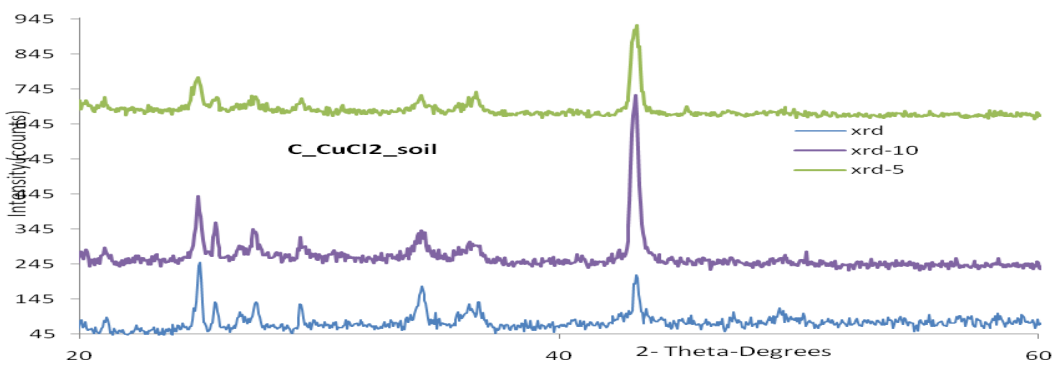
Σχολιασμός: Από το φάσμα που λαμβάνουμε από το XRD για το δοκίμιο αυτό βλέπουμε ότι στο φάσμα των 5° έχουμε μια πολύ έντονη κορυφή του χαλκού (πιθανώς το κράμα) ενώ στα άλλα δυο φάσματα την εντονότερη κορυφή μας τη δίνει ο Ναντοκίτης.

Τα κύρια προϊόντα διάβρωσης του κράματος που ανιχνεύθηκαν στην επιφάνεια του δοκιμίου ήταν ο ναντοκίτης και ο χλωριούχος μόλυβδος.

Το φιλμ της πατίνας που έχει σχηματιστεί από το διαβρωτικό διάλυμα (συνταγή διάβρωσης No1) που χρησιμοποιήσαμε και την παραμονή του δοκιμίου στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι πολύ λεπτό, όποτε είναι λογικό να υποθέσουμε ότι στο φάσμα που λαμβάνουμε μπορούμε να «δούμε» και το κράμα μας. Τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν στη επιφάνεια του δοκιμίου είναι αναμενόμενα αφού το διάλυμα CuCl₂ που χρησιμοποιήθηκε για τη διάβρωση της επιφάνειας είχε ως σκοπό το σχηματισμό ναντοκίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



Περαιτέρω πιθανολογείται η αντίδραση του Pb με το διάλυμα προς σχηματισμό PbCl₂ καθώς και η αντίδραση του Cu και του Pb με το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα προς σχηματισμό Cu₂O και PbCO₃ αντίστοιχα.



6-2 Φάσμα XRD του δοκιμίου C_soil.

	Nantokite CuCl	Copper oxide Cu ₂ O	Cottunite PbCl ₂	Quartz SiO ₂	Calcite CaCO ₃	Cerussite PbCO ₃	Pb ₃ (CO ₃) ₂ - (OH) ₂
xrd	+	++	+++	+	++	+++	+++
	+	++	+++++	+	++	+++	+++

10°							
5°	+	++	++++	+	++	+++	+++

6-3 Πίνακας αξιολόγησης φάσματος XRD του δείγματος C_soil. . Σημειώνονται το προϊόντα που ανιχνεύθηκαν και η σχετική ένταση των κορυφών (+).

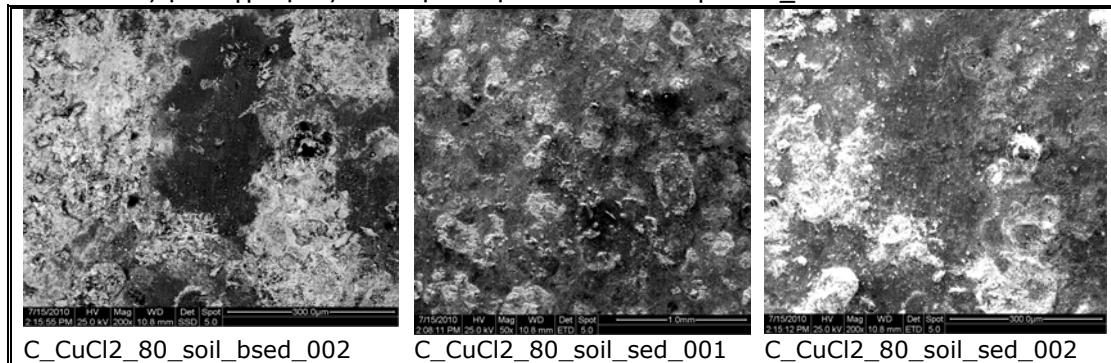
Σχολιασμός: Από το φάσμα που λαμβάνουμε από το XRD η πιο έντονη κορυφή που παρατηρούμε είναι η κορυφή του PbCl₂ (η οποία συμπέφτει και με τη δευτερεύουσα κορυφή του κράματος), και η ένταση της είναι διαφορετική σε κάθε φάσμα.

Όσον αφορά τον ναντοκίτη και χλωριούχο μόλυβδο η ανίχνευσή τους στην επιφάνεια των δοκιμίων είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης των στοιχείων του κράματος με το διάλυμα διάβρωσης CuCl₂ (συνταγή διάβρωσης No1) και ίσως και με τα χλωροανιόντα που ανιχνεύονται στο χώμα (πίνακας 5-3).

Ενώσεις, που ανιχνεύονται στην επιφάνεια, όπως είναι SiO₂ και CaCO₃, είναι ενώσεις που πιθανόν να υπήρχαν στο χώμα και να έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια του δοκιμίου.

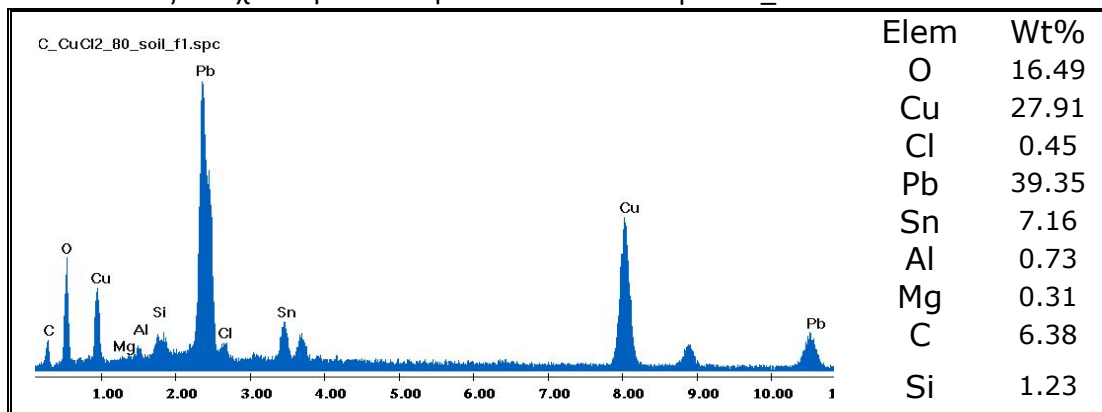
Τέλος, οι ανθρακικές ενώσεις του μόλυβδου και του οξειδίου του χαλκού είναι αποτέλεσμα των αντιδράσεων των ανθρακικών ιόντων (πίνακας 5-3) και του οξυγόνου του χώματος αντίστοιχα.

6-4 Πίνακας φωτογραφίες από την επιφάνεια του δοκιμίου C_soil από SEM.

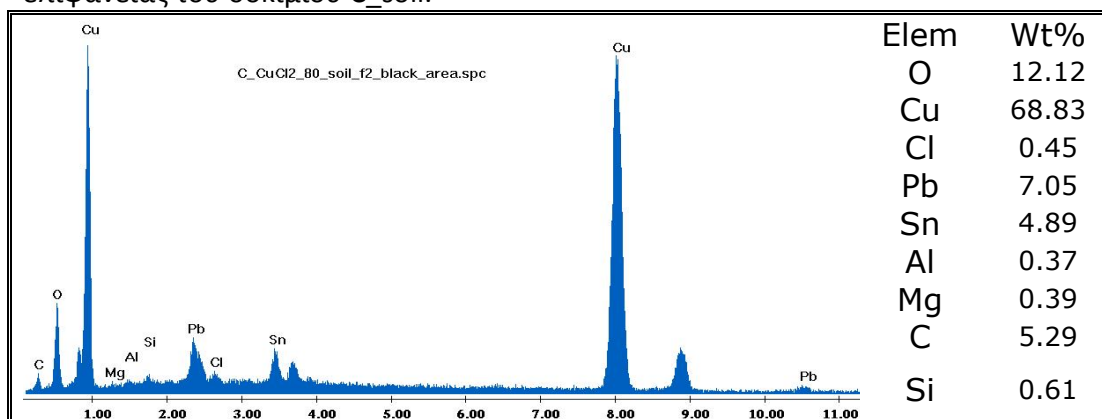


Με την πρώτη φωτογραφία (bsed) βλέπουμε περισσότερο τη μικροδομή και τη τοπογραφία της επιφάνειας ενώ με τις δυο επόμενες λαμβάνουμε πληροφορίες για την μικροτοπογραφία του δείγματος η οποία αναπαρίσταται σαν φωτεινότερες (στοιχεία με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό) και σκοτεινότερες περιοχές (στοιχεία με μικρότερο ατομικό αριθμό).

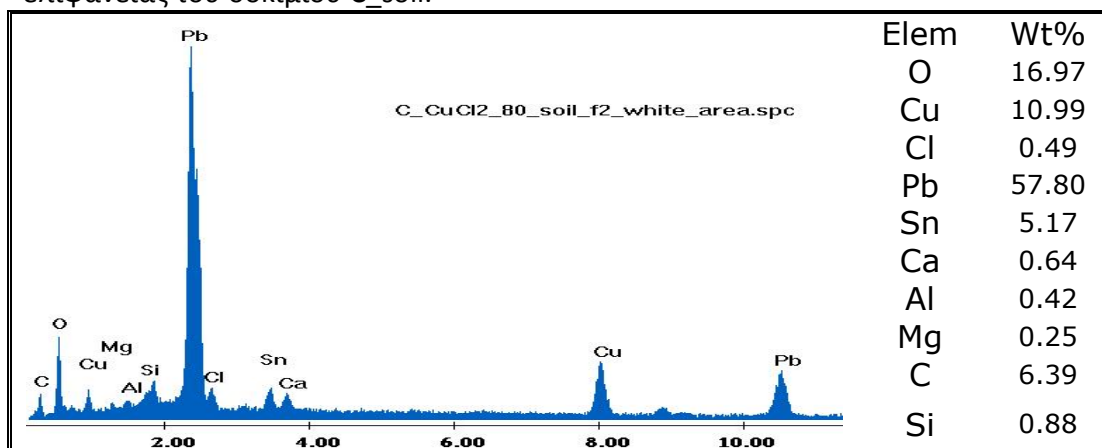
6-5 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του δοκιμίου C_soil.



6-6 Πίνακας στοιχειακής ανάλυσης από SEM σε περιοχή «μαύρου» χρώματος της επιφάνειας του δοκιμίου C_soil.



6-7 Πίνακας στοιχειακής ανάλυσης από SEM σε «λευκού» χρώματος περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου C_soil.



Σχολιασμός: Σύμφωνα με τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης στο στρώμα διάβρωσης ανιχνεύονται κυρίως χαλκός, μόλυβδος, οξυγόνο και σε μικρότερο ποσοστό κασσίτερος. Σε διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας του δοκιμίου εντοπίζεται μεγαλύτερο ποσοστό διαφορετικών στοιχείων. Στις φωτεινότερες περιοχές, «λευκές» έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό μολύβδου και στις σκοτεινότερες περιοχές, «μαύρες» έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό χαλκού. Σε πολύ μικρότερα ποσοστά έχουμε στοιχεία στην επιφάνεια του δοκιμίου τα οποία οφείλονται στον ενταφιασμό του δοκιμίου στο χώμα.



Γενικά τα δεδομένα που συλλέγουμε και από τις δύο μεθόδους συμβαδίζουν. Δηλαδή σύμφωνα με τις ενώσεις που έχουμε εντοπίσει στα φάσματα που λαμβάνουμε από το XRD και τη σύσταση του κράματος, είναι αναμενόμενη η μικροανάλυση που μας δίνει το SEM.

6.2 Δημιουργία τεχνητής ασθένειας του χαλκού.

6.2.1 Συνταγή διάβρωσης No2.

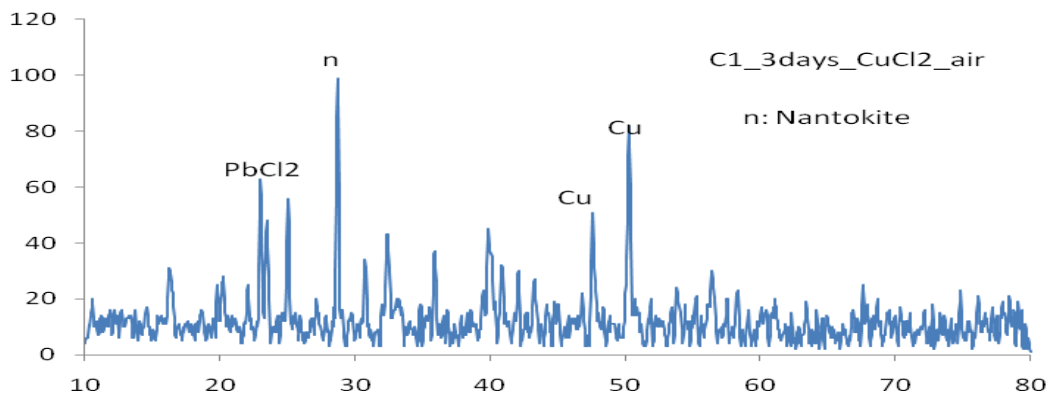
Δείγμα C1 & C2.

6- 8 Πίνακας κατάταξης των διαβρωμένων επιφανειών C1 & C2.

Κράμα C	Φωτογραφία	Χρώμα /Ώψη επιφάνειας	Άλλα χαρακτηριστικά (κρούστες,εξογκώματα)	Τύπος I ή II	Προϊόντα Διάβρωσης (XRD,SEM)
C1		Γρίζο-Κίτρινο /Λεία Ομοιόμορφη	Δεν παρατηρήθηκαν	I	Nantokite Copper
C2		Πράσινο-Μπλέ/ Ανομοιόμορφη	Κρούστες	II	Parakatamite $\text{CuCl}_2(\text{OH})_3$ Atakamite

Η κατάταξη των διαβρωμένων επιφανειών γίνεται όπως και παραπάνω, δηλαδή σύμφωνα με το λεξιλόγιο που έχει προτείνει ο Robbiola. Σύμφωνα με τα εξωτερικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων και όχι σύμφωνα με τη διαστρωμάτωση της διάβρωσης αφού για αυτήν δεν έχουμε σαφή εικόνα. Εξάλλου τα δείγματά μας παρέμειναν σε διαβρωτικές συνθήκες για μικρό χρονικό διάστημα οπότε είναι λογικό να μην έχει

προχωρήσει προς το εσωτερικό του κράματος η διάβρωση. Θεωρούμε ότι το δείγμα C1 ανήκει στον Τύπο I ενώ το δείγμα C2 ανήκει στον Τύπο II κυρίως λόγω των εξωτερικών χαρακτηριστικών του (κρούστες, δεν είναι εμφανή τα όρια της αρχικής επιφάνειας) και λόγω των προϊόντων που διαπιστώνουμε ότι έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του μέσω των φασμάτων του XRD και των στοιχειακών αναλύσεων του SEM.

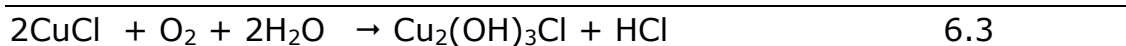
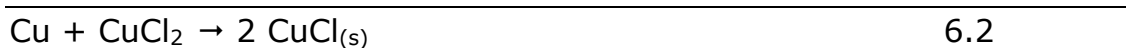


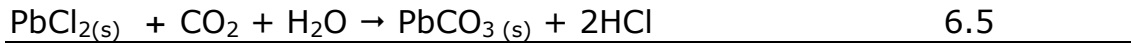
6-3 Φάσμα XRD του δοκιμίου C1.

	CuCl	Cu ₂ O	Atacamite Cu ₂ Cl(OH) ₃	PbCl ₂	PbCO ₃	Cu	Paratacamite Cu ₂ Cl(OH) ₃	PbCl(OH) ₃
XRD	++++	+	++	+++	++	+++	++	+
10°	+++	+	+	+++	+	+++	+	+
5°	+		+	++		+		

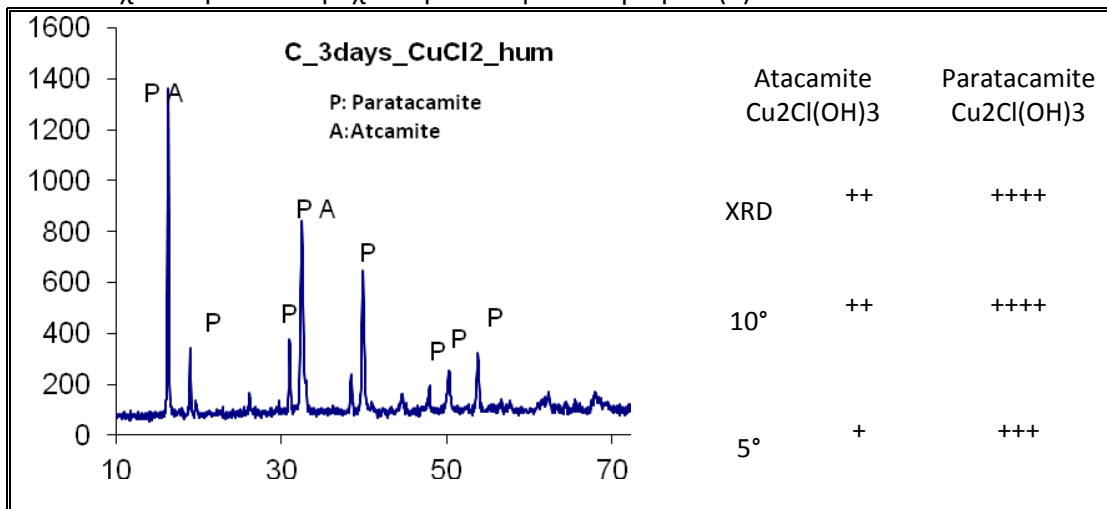
6-9 Πίνακας αξιολόγησης φάσματος XRD του δείγματος C1. Σημειώνονται το προϊόντα που ανιχνεύθηκαν και η σχετική ένταση των κορυφών (+).

Σχολιασμός: Μετά τη καταβύθιση του δοκιμίου στο διαβρωτικό διάλυμα σχηματίστηκε μια λεπτή χρώματος λευκού πατίνα στην επιφάνεια του. Τα προϊόντα που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του δοκιμίου λόγω της επίδρασης του διαλύματος CuCl₂ (Συνταγή διάβρωσης No2) είναι κυρίως PbCl₂ και CuCl. Καθώς και σε μικρότερα ποσοστά Cu₂Cl(OH)₃, PbCl(OH)₃ και PbCO₃. Οι αντιδράσεις που πιστεύουμε ότι έλαβαν χώρα είναι:



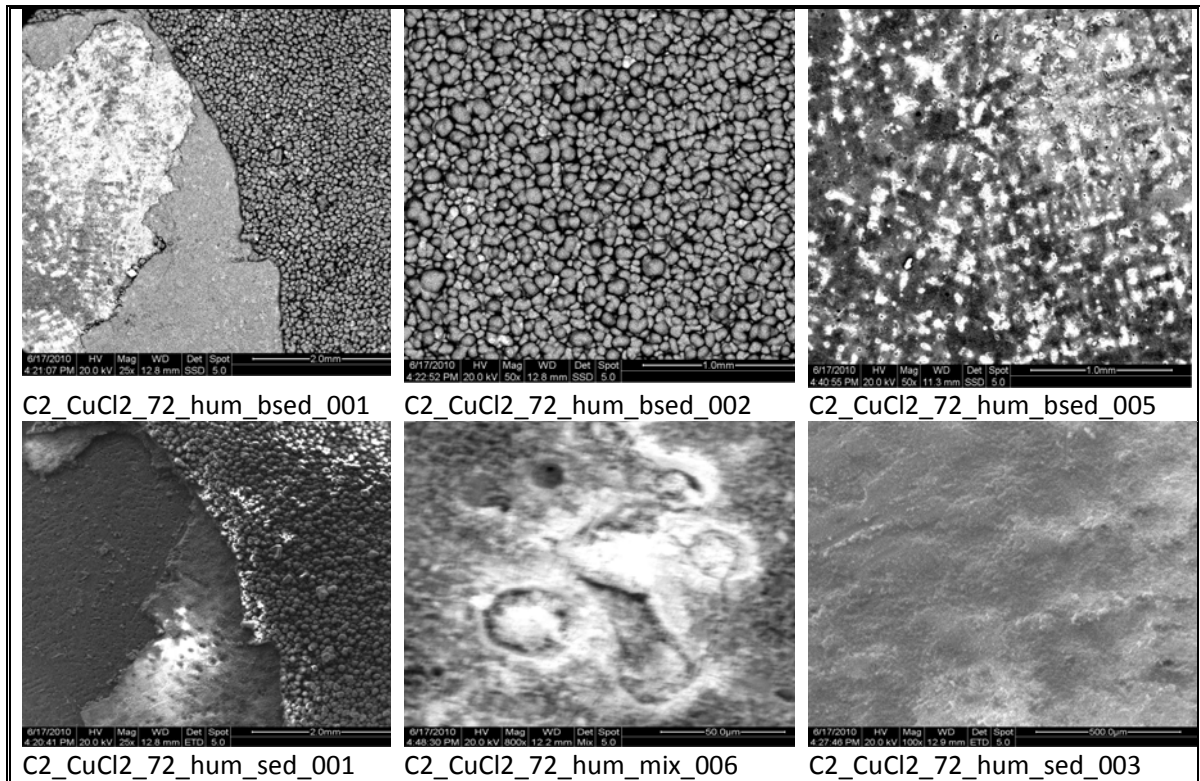


6-10 Πίνακας αξιολόγησης και φάσμα XRD του δείγματος C2. Σημειώνονται τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν και η σχετική ένταση των κορυφών (+).



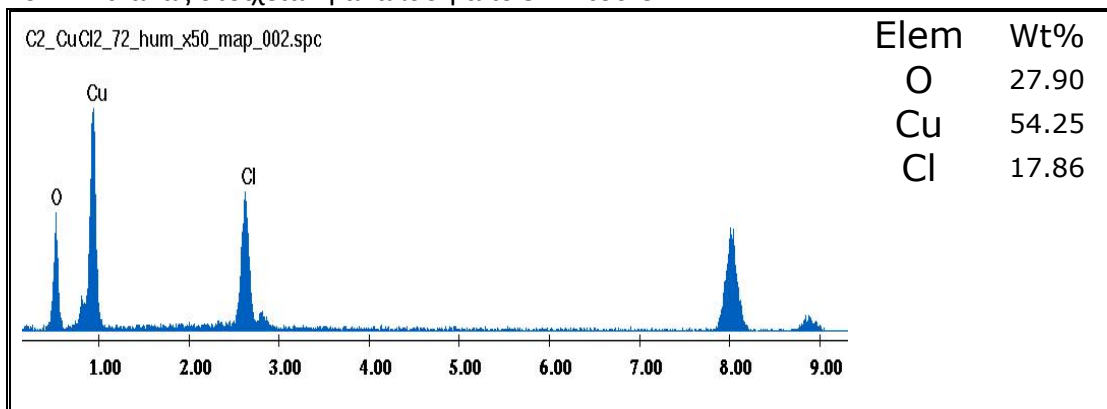
Σχολιασμός: Μετά την καταβύθιση του στο διαβρωτικό διάλυμα (συνταγή No2) το δοκίμιο σε δεύτερο στάδιο παρέμεινε τρεις μέρες στην υγρασία. Τα κύρια προϊόντα που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του μετά τη διαβρωτική διαδικασία σύμφωνα με το φάσμα που λαμβάνουμε από το XRD είναι ο ατακαμίτης και ο παρατακαμίτης (ισομερή). Η αντίδραση σχηματισμού του περιγράφεται από την εξίσωση 6.3.

6-11 Πίνακας φωτογραφίες από την επιφάνεια του C2 από SEM.



Σχολιασμός: Σε αυτό το δεύτερο στάδιο στην επιφάνεια του δοκιμίου σχηματίζονται κρούστες οι οποίες εύκολα αποσπώνται απ'αυτήν και αποκαλύπτουν λεπτά στρώματα πατίνας διαφορετικού χρώματος και υφής. Από τις εικόνες που λαμβάνουμε από το SEM βλέπουμε και τη μικροδομή της επιφάνειας.

6-12 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C2

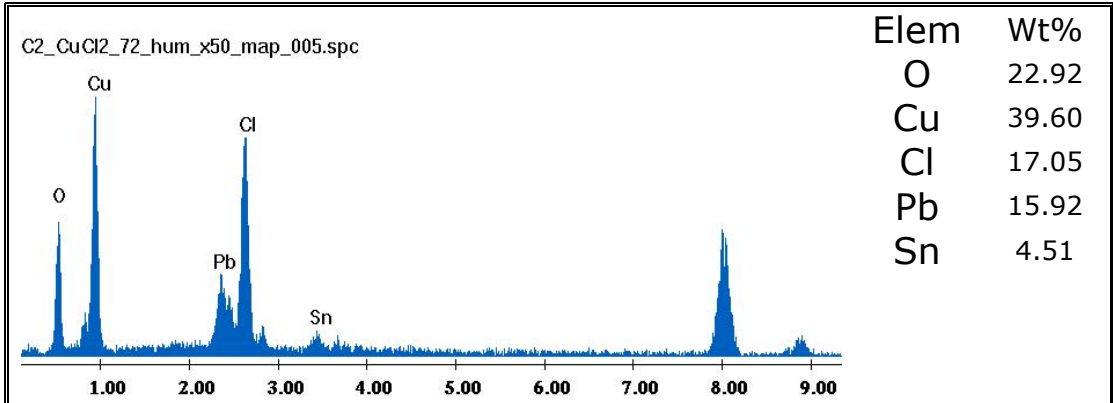


6-13 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C2

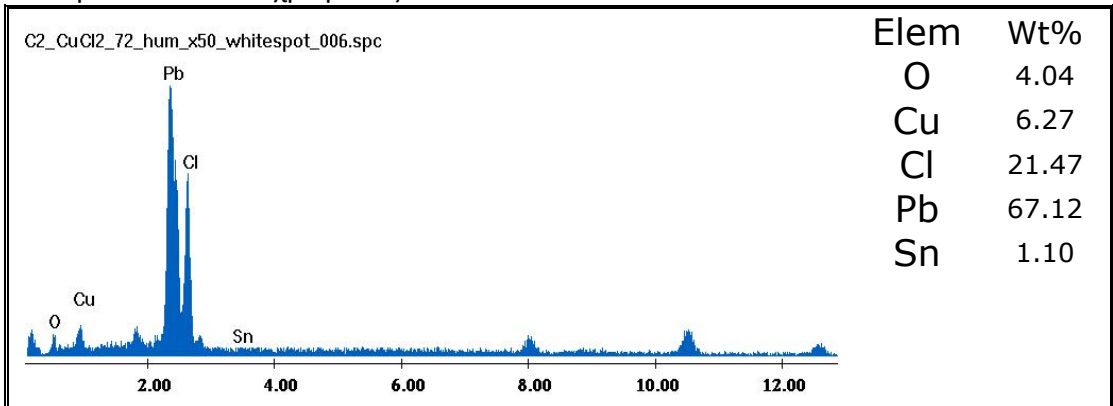


Cl	20.72
Pb	3.97

6-14 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C2.



6-15 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C2 σε σημείο της επιφάνειας του δοκιμίου «λευκού» χρώματος.



5-16 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C2 σε σημείο της επιφάνειας του δοκιμίου «λευκού» χρώματος.

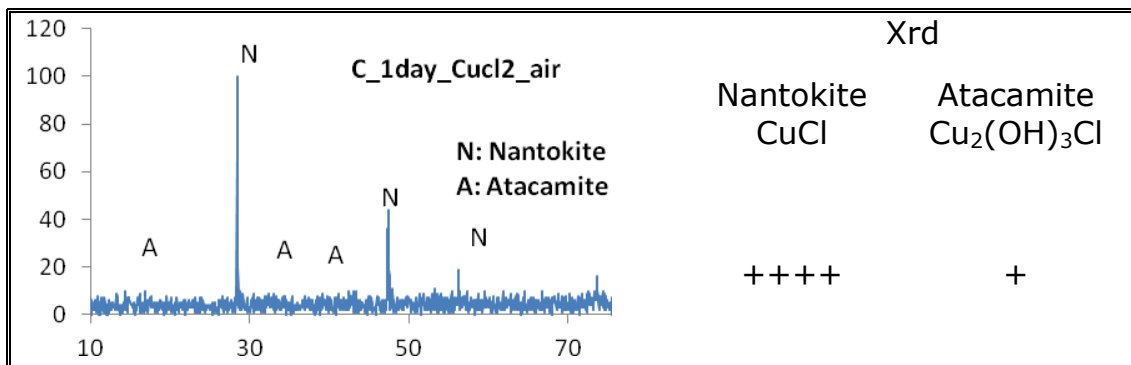


Σχολιασμός: Από τη μικροανάλυση βλέπουμε ότι τα κύρια στοιχεία της επιφάνειας του δοκιμίου είναι το οξυγόνο, ο χαλκός το χλώριο και ο μόλυβδος. Από το SEM διαπιστώνουμε ότι υπάρχει και μόλυβδος (ενώσεις) στην επιφάνεια του του δοκιμίου μετά την διαβρωτική διαδικασία, πράγμα που δεν ήταν αντιληπτό με το φάσμα του XRD (πίνακας 6-10).

6.2.2 Συνταγή διάβρωσης Νο3.

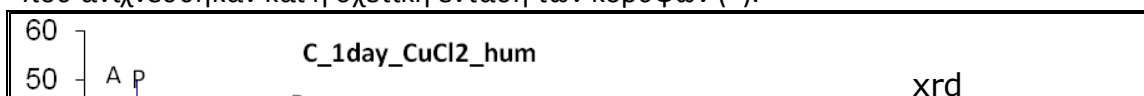
Δείγμα C3 & C4.

6-17 Πίνακας αξιολόγησης και φάσμα XRD του δείγματος C3. Σημειώνονται τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν και η σχετική ένταση των κορυφών (+).



Σχολιασμός: Το δοκίμιο αυτό διαβρώθηκε με την τρίτη «συνταγή», παρέμεινε δηλαδή στο διάλυμα CuCl_2 μία ημέρα. Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του είναι ο ναντοκίτης και ο ατακαμίτης, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 6.2 και 6.3 αντίστοιχα. Από την αξιολόγηση του φάσματος όσον αφορά τη σχετική ένταση των κορυφών θεωρούμε ότι λόγω της μικρής παραμονής του δοκιμίου στο διάλυμα τα μόνα προϊόντα που είναι ανιχνεύσιμα στο XRD είναι τα δύο παραπάνω.

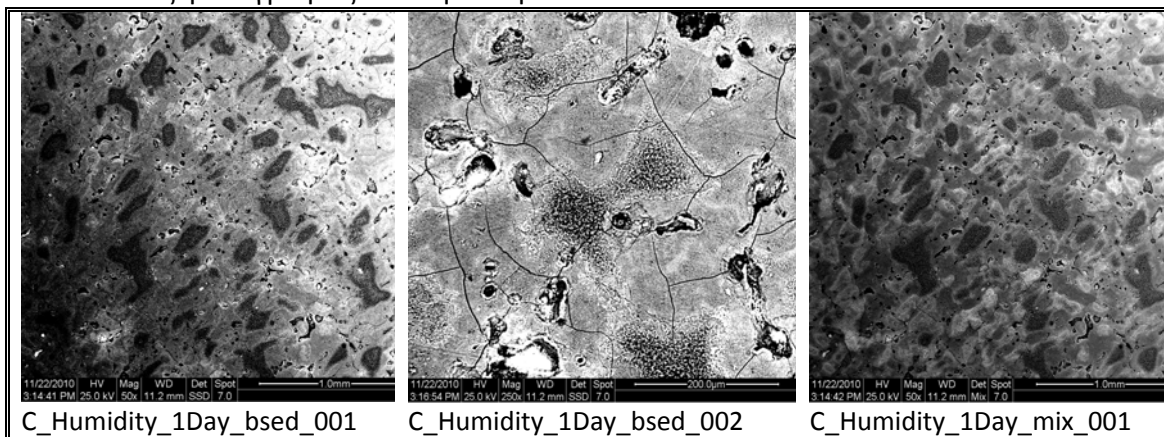
6-18 Πίνακας αξιολόγησης και φάσμα XRD του δείγματος C4. Σημειώνονται τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν και η σχετική ένταση των κορυφών (+).

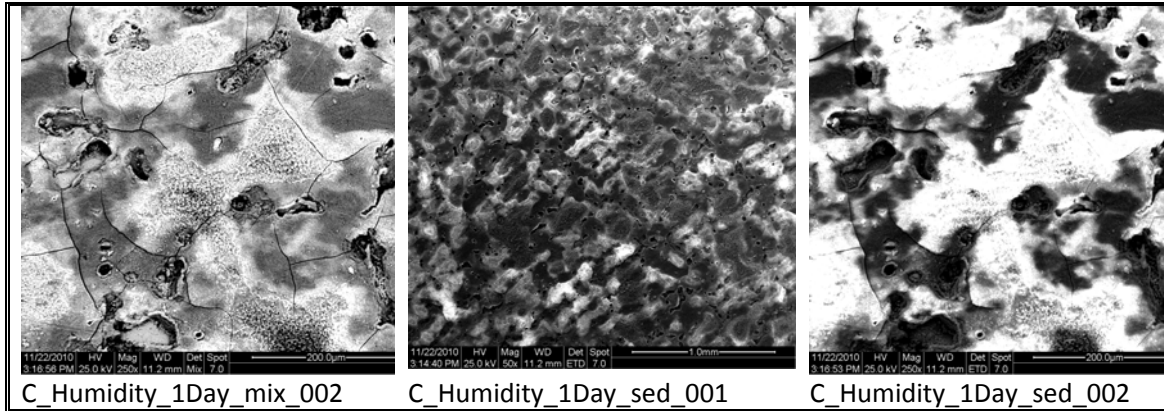


	A	P	T	Pb
	++	++++	+	+

Σχολιασμός: Το δοκίμιο αυτό διαβρώθηκε με την τρίτη «συνταγή», παρέμεινε δηλαδή στο διάλυμα CuCl_2 μία ημέρα και μία ημέρα στην υγρασία. Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του είναι ο ατακαμίτης, ο παρατακαμίτης, οξειδίο του κασσιτέρου και υδροξυχλωρίδιο του μολύβδου. Ο ατακαμίτης και ο παρατακαμίτης σχηματίστηκαν σύμφωνα με την αντίδραση 6.3. Λόγω του μικρού χρόνου παραμονής του δοκιμίου στο διαβρωτικό διάλυμα και στη υγρασία δεν έχει σχηματιστεί μεγάλου πάχους κρούστα στην επιφάνεια (σε σύγκριση με το δοκίμιο C2) και βλέπουμε και άλλα προϊόντα διάβρωσης που πιθανόν να μην ήταν «ορατά» αν το δοκίμιο παρέμενε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε διαβρωτικές συνθήκες. (προϊόντα διάβρωσης και από τα στοιχεία του κράματος που βρίσκονται σε μικρότερο ποσοστό από το χαλκό, του μολύβδου και του κασσιτέρου).

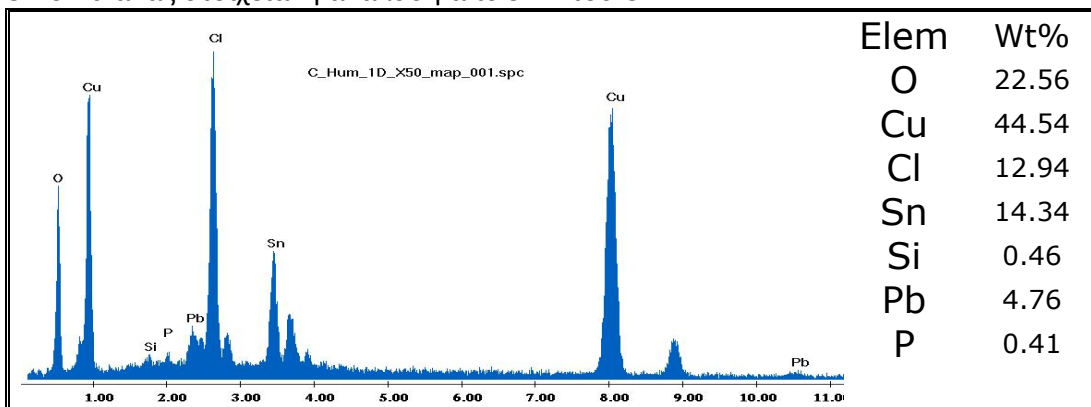
6-19 Πίνακας φωτογραφίες από την επιφάνεια του C4 από SEM.



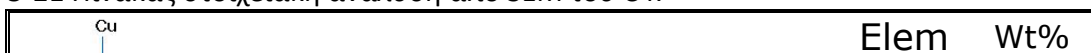


Σχολιασμός: Λόγω της μικρής παραμονής του δοκιμίου σε διαβρωτικές συνθήκες σχηματίστηκε ένα λεπτό στρώμα από προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνεια του και για αυτό όπως βλέπουμε και στις φωτογραφίες είναι ορατά τα ελλειψώματα τις επιφάνειας, τα χαρακτηριστικά της και η μικροδομή της. Υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της κρυσταλλογραφικής δομής του αντικείμενου και τη δομή του στρώματος που έχει αναπτυχθεί, δηλαδή διατηρούν τα προϊόντα διάβρωσης την ίδια δομή με το μέταλλο που αντικαθιστούν, επιταξία.

5-20 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C4

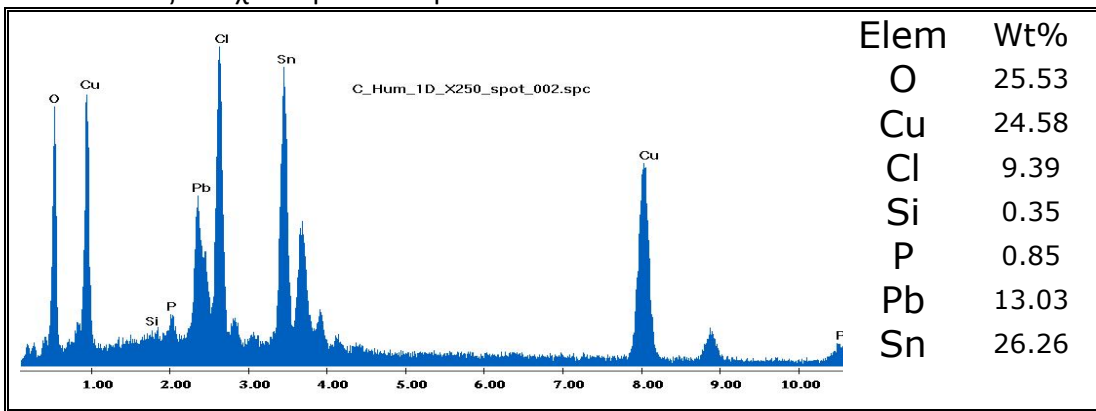


5-21 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C4.

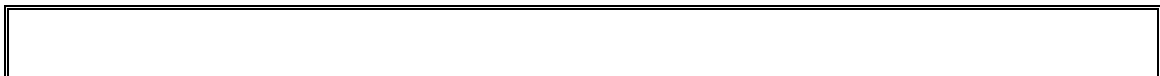


O	25.77
Cu	53.27
Cl	17.75
Si	0.09
P	0.00
Pb	2.05
Sn	1.07

5-22 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C4.



Σχολιασμός: Από τη μικροανάλυση βλέπουμε ότι τα κύρια στοιχεία της επιφάνειας του δοκιμίου είναι το οξυγόνο, ο χαλκός το χλώριο, ο μόλυβδος και ο κασσίτερος (άμορφο οξείδιο). Αποτελέσματα που συμβαδίζουν και με τις χημικές ενώσεις που ανιχνεύουμε στο XRD.



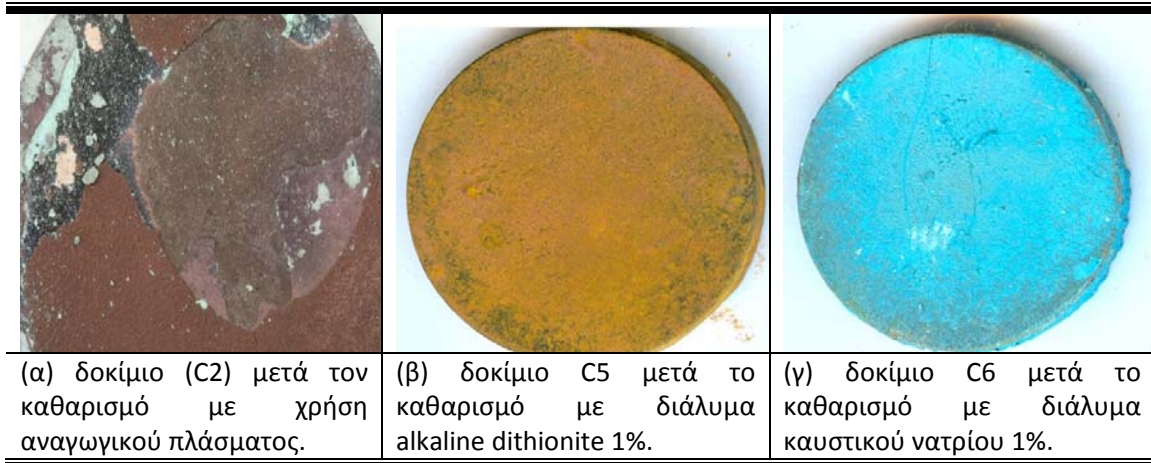
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

7. Καθαρισμός δοκιμίων.

Εισαγωγή

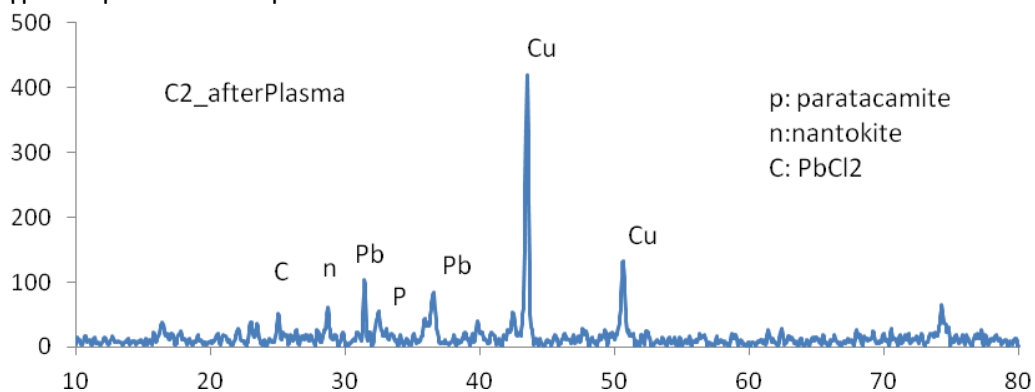
Σε αυτό το κεφαλαίο παρατίθενται τα φάσματα που λήφθηκαν από το XRD, οι φωτογραφίες και οι στοιχειακές αναλύσεις που λήφθηκαν από το SEM, των δοκιμίων μετά την προσπάθεια καθαρισμού τους με τρεις διαδικασίες που περιγράφονται στο κεφ. 5. Καθαρισμός με χρήση αναγωγικού πλάσματος εφαρμόστηκε σε δοκίμιο που είχε διαβρωθεί με τη «συνταγή» διάβρωσης No2 (C2) και παρέμεινε στην υγρασία για 3 ημέρες ενώ καθαρισμός με τη χημική μέθοδο εμβάπτισης σε διαλύματα (alkaline dithionite & NaOH) εφαρμόστηκε σε δοκίμια που κατασκευάστηκαν με την «συνταγή» διάβρωσης No3 και παρέμειναν στην υγρασία 1 ημέρα, τα δοκίμια αυτά αντίστοιχα ονομάστηκαν C5 και C6.

7-1 Πίνακας: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τις διαδικασίες καθαρισμού.



7.1 Καθαρισμός με χρήση αναγωγικού πλάσματος.

Δείγμα C2 μετά το πλάσμα.



7-1 Φάσμα XRD του δοκιμίου C2 μετά τον καθαρισμό του με χρήση αναγωγικού πλάσματος.

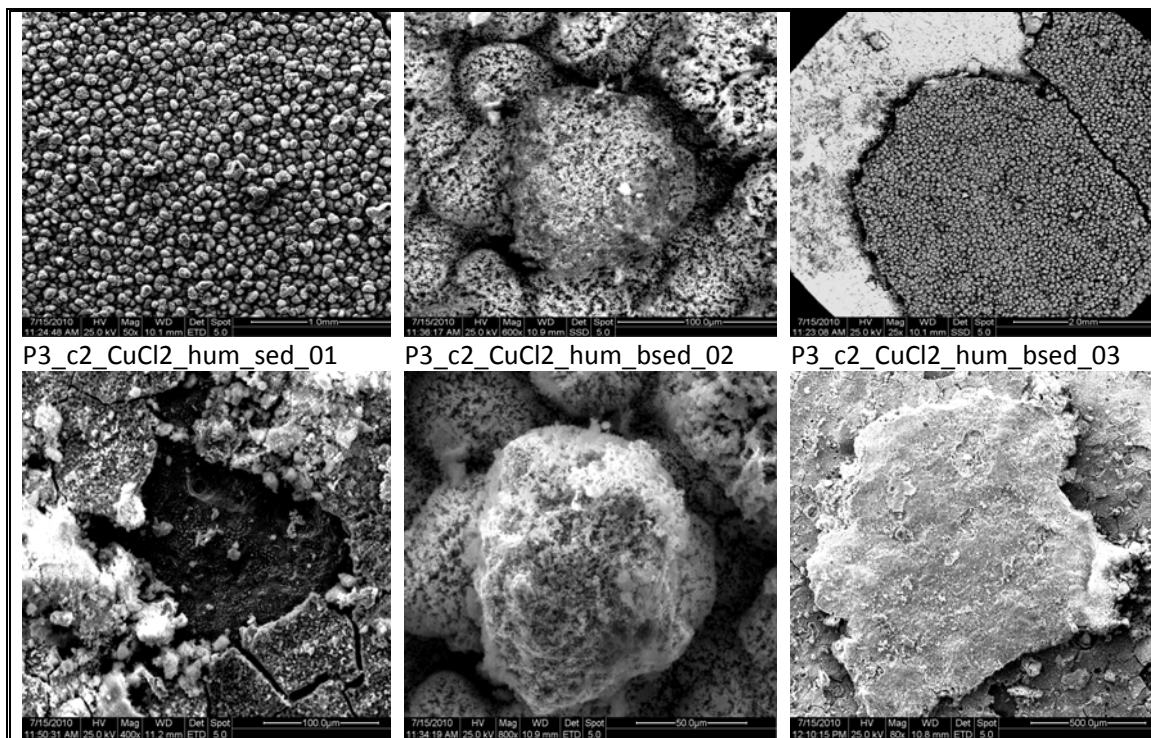
7-2 Πίνακας αξιολόγησης φάσματος XRD του δείγματος C2 μετά το πλάσμα. Σημειώνονται τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν και η σχετική ένταση των κορυφών (+).

Nantokite	Copper	Cottunite	Lead	Copper	Tin	Paratacamite
-----------	--------	-----------	------	--------	-----	--------------

	CuCl	oxide Cu ₂ O	PbCl ₂	Pb	Cu	Sn	Cu ₂ (OH) ₃ Cl
XRD	+	++	+	++	++++	+	+

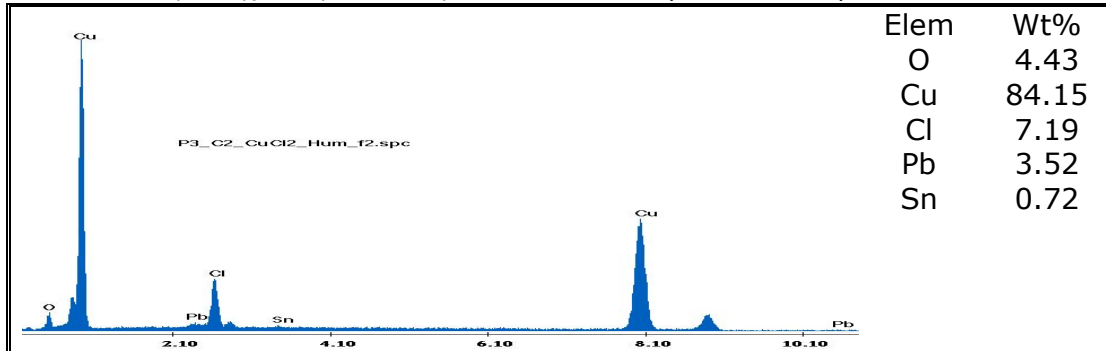
Σχολιασμός: Τα κύρια προϊόντα της αναγωγής με πλάσμα είναι μεταλλικός χαλκός, ο μόλυβδος και σε μικρότερα ποσοστά ο χλωριούχος μόλυβδος, ο ναντοκίτης και ο παραταμίτης. Τα τρία τελευταία προϊόντα είναι ένδειξη του ότι έχουμε τον επανασχηματισμό των αρχικών προϊόντων διάβρωσης που προκλήθηκαν από το διαβρωτικό διάλυμα CuCl₂.

7-3 Πίνακας: φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C2 μετά τη χρήση αναγωγικού πλάσματος για 3 ώρες.

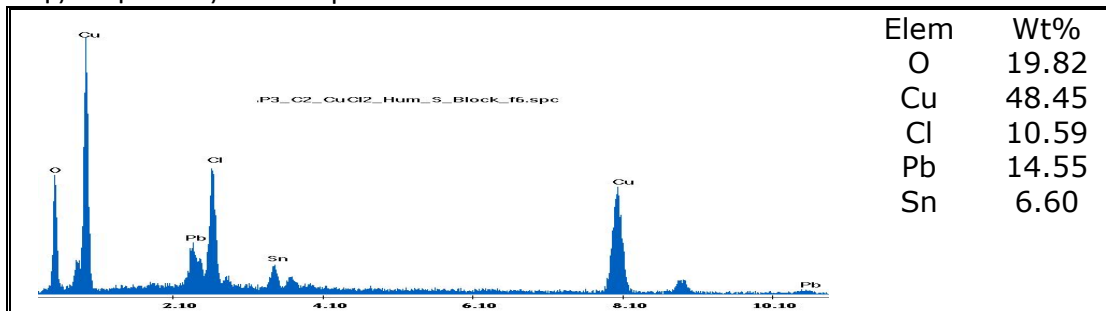


Σχολιασμός: Από τις φωτογραφίες των διαφορετικών περιοχών της επιφάνειας του δοκιμίου, που παίρνουμε από το SEM, δεν παρατηρείται καμία σημαντική δομική αλλαγή.

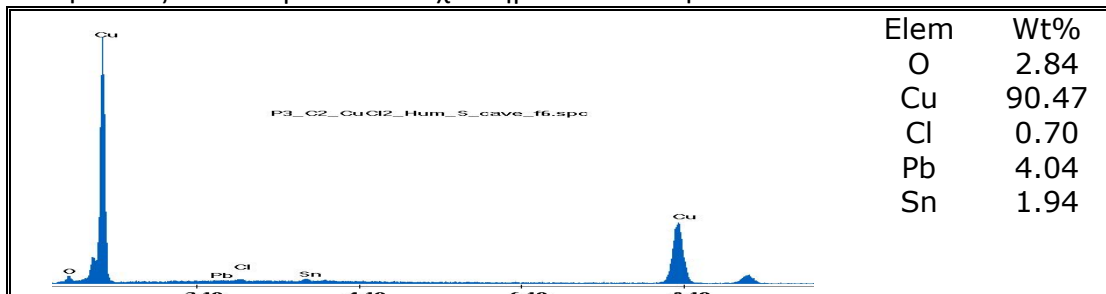
7-4 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C2 μετά το πλάσμα.



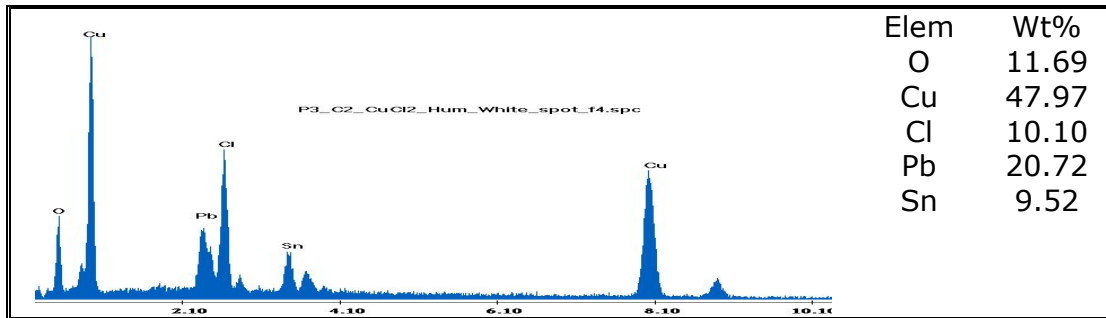
7-5 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C2 μετά το πλάσμα σε «μαύρη περιοχή» της επιφάνειας του δοκιμίου.



7-6 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C2 μετά το πλάσμα σε σημείο της επιφάνειας του δοκιμίου όπου έχει σηματοστεί «σηλιά».



7-6 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C2 μετά το πλάσμα σε «λευκή περιοχή» της επιφάνειας του δοκιμίου.



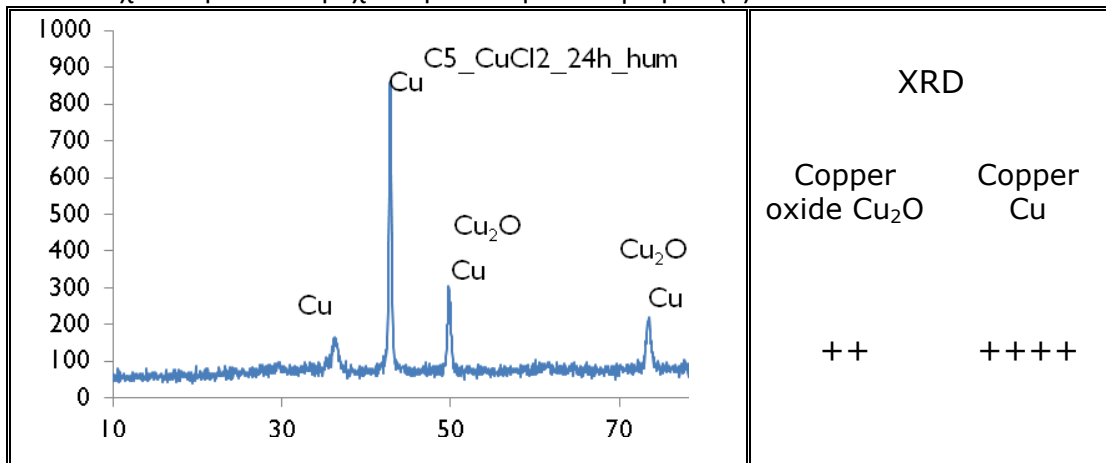
Σχολιασμός: Τα κύρια στοιχεία που ανιχνεύονται με τη μικροανάλυση στις διάφορες περιοχές της επιφάνειας του δοκιμίου είναι ο χαλκός, το οξυγόνο, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος και το χλώριο.

7.2 Καθαρισμός με χημική μέθοδο εμβάπτισης σε διαλύματα.

7.2.1 Καθαρισμός με διάλυμα Alkaline Dithionite 1% ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

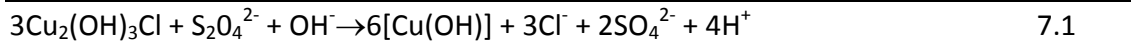
Δείγμα C5

7-7 Πίνακας αξιολόγησης και φάσμα XRD του δείγματος C5. Σημειώνονται τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν και η σχετική ένταση των κορυφών (+).

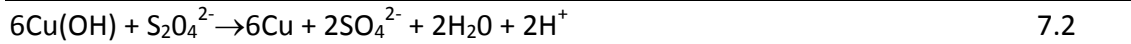


Σχολιασμός: Με τη χημική μέθοδο εμβάπτισης σε διάλυμα Alkaline dithionite 1% (αναγωγικό διάλυμα) για μία ώρα, σε δοκίμιο που έχει διαβρωθεί με τη «συνταγή» No_3 , τα κύρια προϊόντα που παράγονται στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά την αντίδραση του διαλύματος αυτού με τα προϊόντα διάβρωσης που δημιουργήθηκαν σ'αυτήν με τη διαβρωτική διαδικασία είναι το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού και μεταλλικός χαλκός.

Πιθανός μηχανισμός αντίδρασης του δ/ματος με τον ατακαμίτη και παρατακαμίτη:



7.1



7.2



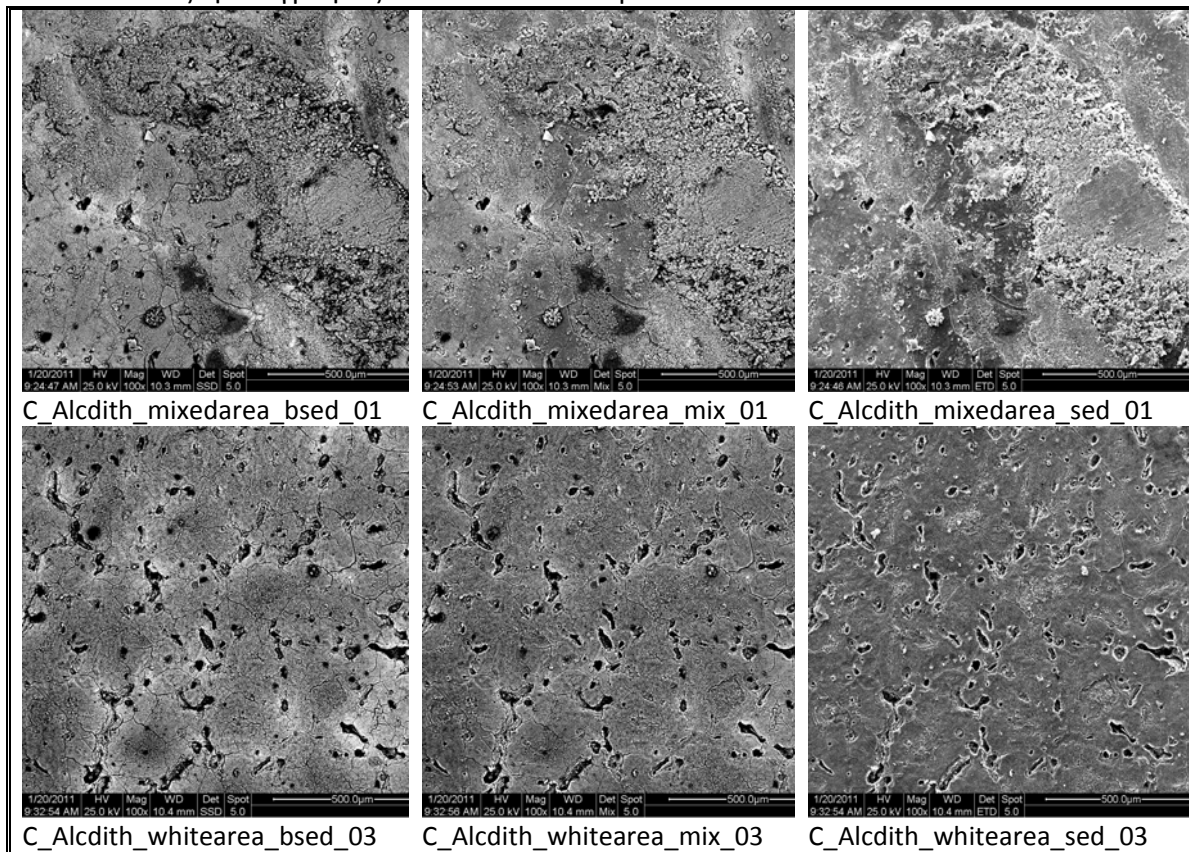
7.3

Οπότε η συνολική αντίδραση θα είναι:



7.4

7-8 Πίνακας: φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C5.



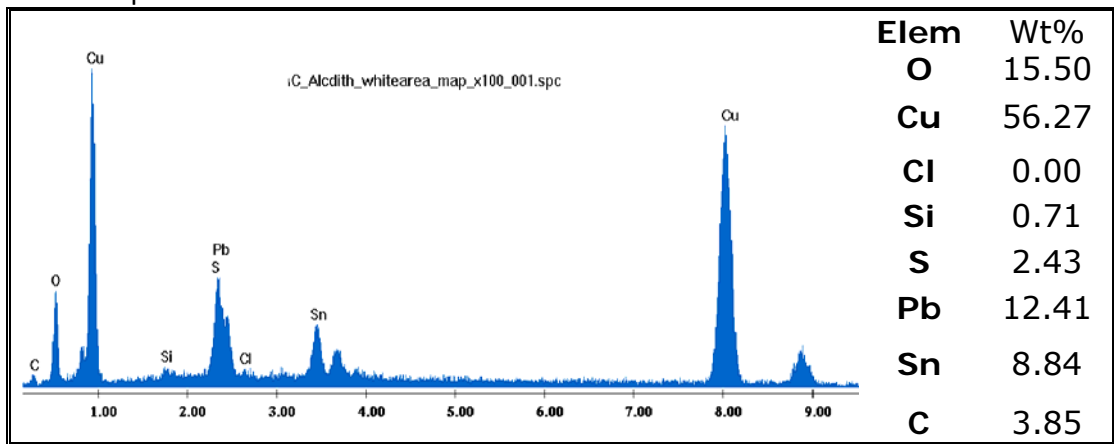
Σχολιασμός: Δεν παρατηρείται καμία δομική αλλαγή. Λόγω της μικρής διάβρωσης που είχε υποστεί το δοκίμιο και της επίδρασης του καθαριστικού διαλύματος, είναι ακόμη εμφανή τα ελλωτάματα το ανάγλυφο της επιφάνειας.

7-9 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C5.

Elem	Wt%
Cu	
O	13.91

	Cu	67.94
	Cl	0.38
	Si	0.46
	S	2.07
	Pb	10.00
	Sn	3.09
	C	2.16

7-10 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C5 σε «λευκή περιοχή» της επιφάνειας του δοκιμίου.

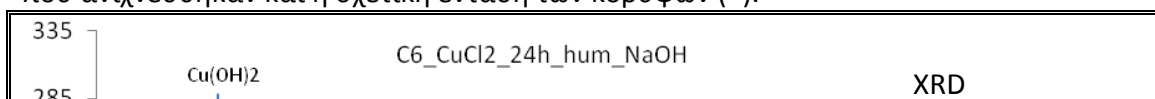


Σχολιασμός: Από τη μικροανάλυση της επιφάνειας του δοκιμίου σε διάφορες περιοχές, που παίρνουμε από το SEM βλέπουμε ότι κύρια προϊόντα που ανιχνεύθηκαν είναι ο χαλκός, το οξυγόνο, ο μόλυβδος, το θείο και ο άνθρακας. Παρατηρούμε ότι η μικροανάλυση μας δίνει περισσότερα στοιχεία όσον αφορά τη χημική δομή της επιφάνειας. Και με τις δύο μεθόδους παρατηρούμε ότι το χλώριο είναι σε ποσότητα μη ανιχνεύσιμη ή ελάχιστη.

7.2.2 Καθαρισμός με διάλυμα NaOH 1%.

Δείγμα C6.

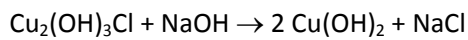
7-11 Πίνακας αξιολόγησης και φάσμα XRD του δείγματος C6. Σημειώνονται τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν και η σχετική ένταση των κορυφών (+).



$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Copper Cu	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
++++	++	+

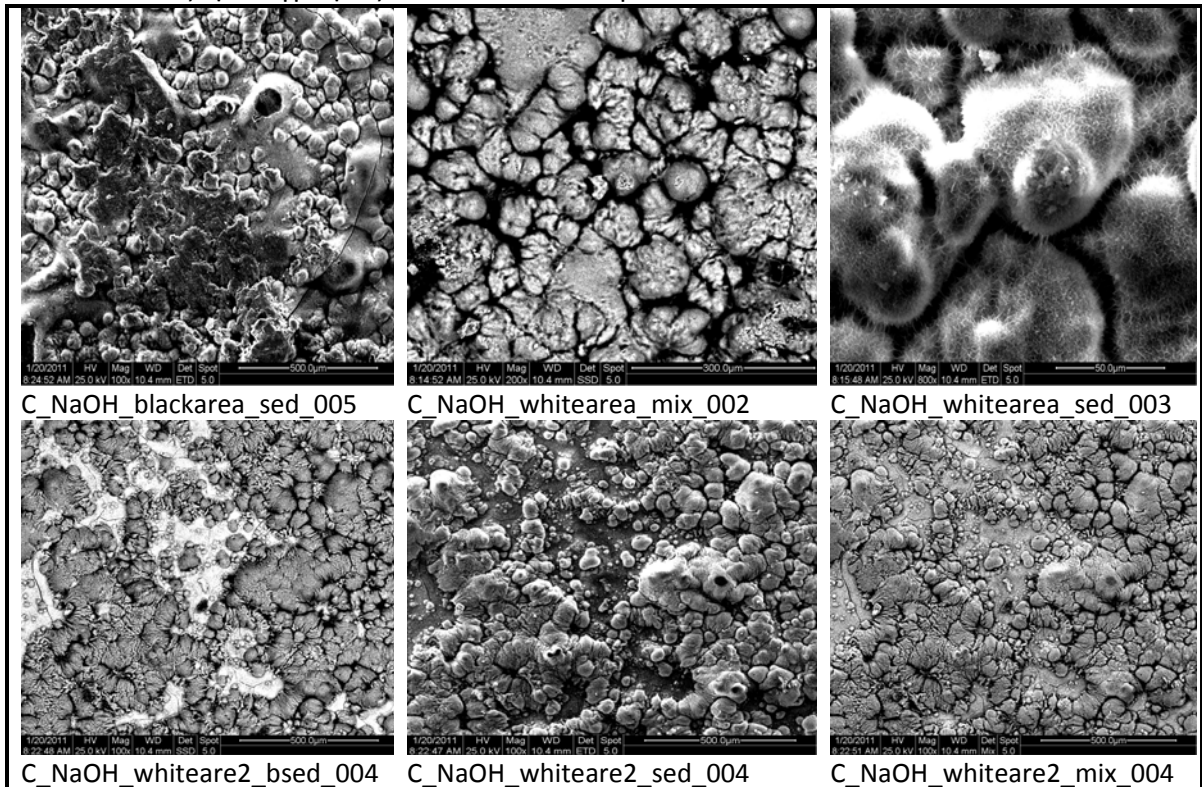
Σχολιασμός: Με τη χημική μέθοδο εμβάπτισης σε διάλυμα NaOH 1% (αντίδραση μετασηματισμού), στο οποίο το δοκίμιο που είχα διαβρωθεί με τη «συνταγή No3», παρέμεινε 1 ώρα, τα κυριότερα προϊόντα που σχηματίστηκαν στην επιφάνειά του από την αντίδραση αυτού του διαλύματος με αυτήν, είναι το υδροξείδιο του δισθενούς χαλκού, ο μεταλλικός χαλκός και παρατακαμίτης (προϊόν διάβρωσης από διάλυμα CuCl_2). Για την παρουσία του παρατακαμίτη μπορεί να ευθύνεται και ο μικρός χρόνος παραμονής στο καθαριστικό διάλυμα.

Η αντίδραση του διαλύματος με τον $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ είναι η εξής:

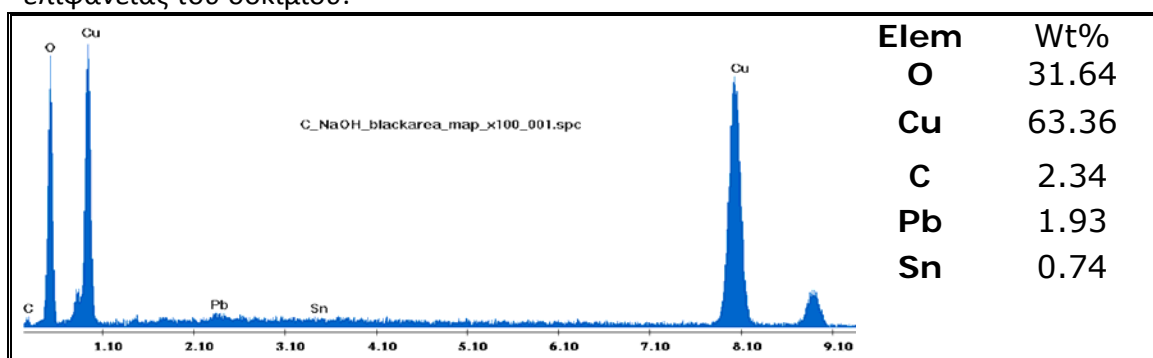


7.5

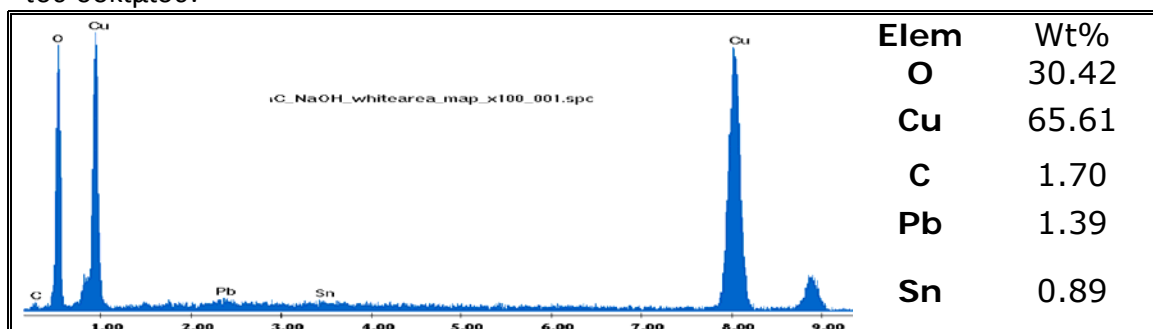
7-12 Πίνακας: φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C6.



7-13 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C6 σε «μαύρη περιοχή» της επιφάνειας του δοκιμίου.



7-14 Πίνακας στοιχειακή ανάλυση από SEM του C6 σε «λευκή περιοχή» της επιφάνειας του δοκιμίου.



Σχολιασμός: Παρόλο που στο XRD ανιχνεύουμε ενώσεις χλωρίου στο EDS δεν εντοπίζεται το χλώριο ως στοιχείο. Τα κύρια στοιχεία που εντοπίζονται είναι τα στοιχεία του κράματος, χαλκός, μόλυβδος και κασσίτερος, καθώς και οξυγόνο και άνθρακας σε πολύ μικρό ποσοστό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

8. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε:

- a. Η συμπεριφορά προδιαβρωμένων κραμάτων χαλκού σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες (ενταφιασμός, έκθεση σε ατμόσφαιρα δωματίου, παραμονή σε συνθήκες με 100% υγρασία). Στην τελευταία περίπτωση, επιδιώχθηκε η εξομίωση του φαινομένου της «ασθένειας του χαλκού» και ο χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης που σχετίζονται με αυτήν .
- b. Ο καθαρισμός των τεχνητά διαβρωμένων κραμάτων με τη χρήση του αναγωγικού πλάσματος εκκένωσης αίγλης υδρογόνου και με την μέθοδο εμβάπτισης σε χημικά διαλύματα (alkaline dithionite και NaOH).

Παρακάτω παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά περίπτωση σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας:

8.1 Διάβρωση σε συνθήκες ενταφιασμού και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες μετά από χημική προδιάβρωση.

ΣΤΑΔΙΟ 1

Επίδραση της χημικής προσβολής που προηγήθηκε: Η διαλυτότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η συνταγή διάβρωσης που ακολουθείται, για το δοκίμιο που ενταφιάζεται, είναι διάλυμα χλωριούχου χαλκού εν θερμώ (80°C), τα προϊόντα του χλωρίου που σχηματίστηκαν κατά την καταβύθιση του κράματος στο διάλυμα είναι πολύ πιθανόν να διαλυτοποιήθηκαν λόγω της επίδρασης της θερμοκρασίας. Αντίθετα με τις επόμενες διαδικασίες διάβρωσης που ακολουθήθηκαν και έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ανιχνεύονται περισσότερα προϊόντα χλωρίου στην επιφάνεια των διαβρωμένων δοκιμίων.

ΣΤΑΔΙΟ 2

1^η περίπτωση - Παραμονή στο έδαφος: Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διάβρωση των μετάλλων και ειδικότερα των κραμάτων χαλκού σε συνθήκες ενταφιασμού έχουν περιγραφεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2, §2.2.1. Η παρουσία διαφορετικού μεγέθους κόκκων, σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά του χώματος κεφάλαιο 5, επιτρέπει τη πρόσβαση οξυγόνου στα διάφορα τμήματα του υλικού με αποτέλεσμα να ευνοεί το διαφορισμό στην συγκέντρωση οξυγόνου (παροχή οξυγόνου για την πραγματοποίηση της καθοδικής δράσης στο κελί διάβρωσης, ο διαφορισμός στη συγκέντρωση του οξυγόνου οδηγεί στο σχηματισμό του κελιού διάβρωσης, όπου οι πλούσιες σε οξυγόνο

περιοχές αποτελούν την άνοδο και οι φτωχές την κάθοδο, ευνοώντας τη διάβρωση). Το μικρό βάθος που ήταν θαμμένο το δοκίμιο μας μέσα στο κουτί εξασφαλίζει τον αερισμό του και περιοδική διαβροχή του χώματος εξασφαλίζει την παρουσία ηλεκτρολύτη. Το χώμα που ήταν ενταφιασμένο το δοκίμιο είναι αλκαλικό (pH=8.7), δηλαδή, ευνοείται η δημιουργία παθητικού στρώματος οξειδίου πάνω στην επιφάνειά του. Το έδαφος γενικά θεωρείται ότι είναι διαβρωτικό μέσα στο εύρος τιμών pH 4.0-8.5 (Scott 2002). Όσον αφορά τα ιόντα χλωρίου, που προκαλούν τη διάτρηση των προστατευτικών παθητικών στρωμάτων που έχουν αναπτυχθεί πάνω στο μέταλλο με αποτέλεσμα την τοπική διάβρωση, από την ανάλυση του χώματος διαπιστώνεται μικρή περιεκτικότητα σε αυτά 0.2 mg/g, αν και για το κράμα μας πηγή ιόντων χλωρίου αποτελεί και το διάλυμα που εμβάπτιστηκε πριν τον ενταφιασμό του.

Ο χρόνος παραμονής του δοκιμίου στις συνθήκες ενταφιασμού είναι σχετικά μικρός για να εξαχθεί κάποιο απόλυτο αποτέλεσμα για τον τύπο διάβρωσης σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο για το μηχανισμό σχηματισμού φυσική πατίνας του Robbiola. Τα εξωτερικά χαρακτηριστικά του, ομοιόμορφη και ομοιογενής επιφάνεια, κεραμέρυθρο χρώμα (στρώμα κυπρίτη) μας παραπέμπουν στο διάβρωση Τύπου I.

Η συμπεριφορά του κράματος καθορίζεται και από την παρουσία μόλυβδου. Οι περιοχές που καταλαμβάνονται από σφαιρίδια μόλυβδου και έρχονται σε επαφή με διαβρωτικό περιβάλλον (διάλυμα και χώμα) αποτελούν εστίες διάβρωσης, ο μόλυβδος οξειδώνεται και σχηματίζει προϊόντα όπως $PbCl_2$, $PbCO_3$ και $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. Ενώ τα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού, που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του κράματος λόγω της επίδρασης των διαβρωτικών συνθηκών, είναι ο κυπρίτης Cu_2O και ο ναντοκίτης $CuCl$. Ο ναντοκίτης είναι κύριος υπεύθυνος για την πρόκληση της ασθένειας του χαλκού αν και στο συγκεκριμένο δοκίμιο δεν ανιχνεύθηκαν προϊόντα διάβρωσης όπως ο ατακαμίτης και παρατακαμίτης που σχηματίζονται σε αντικείμενα που «πάσχουν» από την ασθένεια του χαλκού.

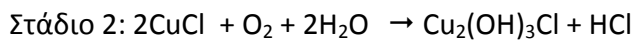
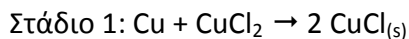
2^η περίπτωση - Έκθεση στην ατμόσφαιρα: Το φαινόμενο της διάβρωσης εξελίσσεται διαφορετικά σε συνθήκες ενταφιασμού από ότι σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αυτό αποδεικνύεται από το προϊόντα διάβρωσης που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των δοκιμίων στις δύο περιπτώσεις. Στην περίπτωση του κράματος που παρέμεινε για να διαβρωθεί περαιτέρω στην ατμόσφαιρα μετά την εμβάπτιση του στο διάλυμα χλωριούχου χαλκού, στην επιφάνεια του ανιχνεύεται μεγάλο ποσοστό ναντοκίτη, ενώ στην περίπτωση του κράματος που ενταφιάστηκε ο ναντοκίτης βρίσκεται σε πολύ μικρό ποσοστό. Τα προϊόντα που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια λόγω της παρουσίας μόλυβδου στο κράμα είναι και στις δύο περιπτώσεις πολύ έντονα. Αυτό γιατί ο μόλυβδος βρίσκεται σε σφαιρίδια μέσα στο κράμα και οξειδώνεται και στις δύο

περιπτώσεις ανεξάρτητα από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο υπόλοιπο κράμα.

8.2 Τεχνητή «ασθένεια του χαλκού».

Η ασθένεια του χαλκού αποτελεί το κυριότερο πρόβλημα για τη διατήρηση της ακεραιότητας των αρχαιολογικών αντικειμένων από κράματα χαλκού. Το φαινόμενο περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3. Η διαδικασία που ακολουθείται για την τεχνητή αναπαραγωγή του φαινόμενου, τόσο με την παραμονή του δοκιμίου στο διάλυμα CuCl_2 για 3 ημέρες και 3 ημέρες στην υγρασία όσο και με την παραμονή του δοκιμίου στο ίδιο διάλυμα για 1 ημέρα και 1 ημέρα στην υγρασία, επιτυγχάνει στο να εισάγει τον ασταθή ναντοκίτη (Στάδιο 1) στο στρώμα διάβρωσης των κραμάτων αναφοράς και ως εκ τούτου να προκαλέσει την ανάπτυξη στρωμάτων διάβρωσης με χημική σύσταση ανάλογη με αυτή που παρατηρείται σε αντικείμενα που «πάσχουν» από την ασθένεια του χαλκού, ατακαμίτης και παρατακαμίτης (Στάδιο 2).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, με κύριο αντιδρών το χαλκό, είναι οι εξής:



Ο παρατακαμίτης και ο κλινοατακαμίτης είναι το πιο θερμοδυναμικά σταθερό ισομερές, χωρίς όμως να αποκλείεται ότι κάτω από παρόμοιες συνθήκες μπορούν να σχηματισθούν και άλλα ισομερή. Στην προκειμένη περίπτωση, και στις δύο διαδικασίες που ακολουθήθηκαν, έχουμε ένα μίγμα ατακαμίτη-παρατακαμίτη, με περισσότερο παρατακαμίτη.

Η διεργασία διάβρωσης κατά την χημική προσβολή βρίσκεται υπό τον έλεγχο ανιόντων χλωρίου κατ'αντιστοιχία με τους διαβρωμένους σχηματισμούς Τύπου II σύμφωνα με την κατάταξη των διαβρωμένων σχηματισμών που απαντώνται σε αρχαιολογικά αντικείμενα από κράματα χαλκού.

Κατά το πρώτο στάδιο της χημικής διάβρωσης των κραμάτων, σκοπός μας είναι ο σχηματισμός ναντοκίτη στην επιφάνειά τους, όσο μεγαλύτερη είναι παραμονή του δοκιμίου στο διάλυμα χλωριούχου χαλκού, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα ναντοκίτη παράγεται (μείωση του pH). Το στρώμα διάβρωσης που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια του δοκιμίου που παρέμεινε μία ημέρα στο διάλυμα και μία ημέρα στην υγρασία (Στάδιο 2) είναι λεπτότερο σε πάχος σε σύγκριση με το δοκίμιο που παρέμεινε

τρεις μέρες, έτσι είναι «ορατά» στοιχεία μη αναμίξιμα του κράματος όπως ο μόλυβδος και προϊόντα διάβρωσης όπως το οξειδίο του κασσιτέρου.

Παρόλο που ο κασσίτερος είναι στοιχείο του κράματος μας, και ανιχνεύεται στις μικροαναλύσεις που παίρνουμε από EDS των διαβρωμένων επιφανειών, είναι σπάνιος ο εντοπισμός του με το XRD (ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων). Ο κασσίτερος έχει τη δυνατότητα σχηματισμού άμορφου ενυδατωμένου οξειδίου το οποίο δεν ανιχνεύεται με το XRD.

8.3 Καθαρισμός με πλάσμα.

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

Τα προϊόντα που προϋπαρχαν στην επιφάνεια του δοκιμίου πριν την επεξεργασία του με πλάσμα ήταν ο παρατακαμίτης και ο ναντοκίτης. Μετά την επεξεργασία με πλάσμα, του στρώματος διάβρωσης, στην επιφάνεια ανιχνεύονται χαλκός, μόλυβδος και κασσίτερος (στοιχεία του κράματος) καθώς και παρατακαμίτης και ναντοκίτης (σε μικρά ποσοστά). Σκοπός της επεξεργασίας αυτής ήταν η αναγωγή των προϊόντων διάβρωσης και η απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου από τη διαβρωμένη επιφάνεια. Ως ένα σημείο ο σκοπός μας επιτεύχθηκε και ο καθαρισμός με χρήση πλάσματος ήταν επιτυχής, αφού μέσω αυτού επανασχηματίστηκαν από τα προϊόντα διάβρωσης τα στοιχεία του κράματος. Επίσης μειώθηκε αρκετά το ποσοστό ενώσεων του χλωρίου στην επιφάνεια του δοκιμίου, σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι ότι η μικροδομή της επιφάνειας δεν αλλοιώθηκε. Παρόλα αυτά δεν είχαμε πλήρη απομάκρυνση των ενώσεων του χλωρίου, άρα και τη σταθεροποίηση του κράματος και την αποφυγή επανασχηματισμού προϊόντων διάβρωσης. Η αναγωγή του παρατακαμίτη σε ναντοκίτη υποδηλώνει ανεπιτυχή αντιμετώπιση της ασθένειας του χαλκού και τον κίνδυνο επανεμφάνισής της. Τέλος, από αισθητικής άποψης, πρέπει να τονίσουμε ότι το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό. Τόσο έντονη μεταβολή στο χρώμα της πάτινας μετά το τέλος της διαδικασίας δεν είναι αποδεκτός για αρχαιολογικής αξίας αντικείμενα.

8.4 Καθαρισμός με εμβάπτιση σε χημικά διαλύματα.

A. Alkaline dithionite 1%.

Τα προϊόντα που υπήρχαν στην επιφάνεια του δοκιμίου πριν τον καθαρισμό του με το διάλυμα, ήταν κυρίως ατακαμίτης και παρατακαμίτης. Μετά την εμβάπτιση του δοκιμίου στο διάλυμα τα προϊόντα που σχηματίστηκαν ήταν ο κυπρίτης και ο χαλκός (σύμφωνα με τις αντιδράσεις που περιγράφονται στο κεφάλαιο 7). Έχουμε δηλαδή την πλήρη απομάκρυνση των ενώσεων του χλωρίου από την επιφάνεια του κράματος. Ακόμα και από τη μικροανάλυση που παίρνουμε από το EDS η ποσότητα χλωρίου ανά περιοχή είναι ελάχιστη. Μπορούμε δηλαδή, να θεωρήσουμε ότι το δοκίμιο μας έχει σταθεροποιηθεί και ότι αν φυλαχθεί σε περιβάλλον με συνθήκες χαμηλής υγρασίας (μικρότερη του 30%) δεν θα έχουμε επανεμφάνιση του φαινομένου της ασθένειας του χαλκού. Όσον αφορά την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης και τον καθαρισμό του από ενώσεις χλωρίου η μέθοδος μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής. Παρόλα αυτά αισθητικά το αποτέλεσμα μας και πάλι δεν είναι ικανοποιητικό, για ένα αντικείμενο αρχαιολογική αξίας.

Τέλος, παρατηρήθηκε πειραματικά η ταχεία διαλυτοποίηση της πάτινας και κατά την εφαρμογή της μεθόδου, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με προγενέστερες μελέτες που περιγράφουν έντονη δραστηριότητα και απώλεια μετάλλου μεταξύ των επιπτώσεων. Κάτι τέτοιο θέτει περιορισμούς στην εφαρμογή της όταν πρόκειται για τον καθαρισμό αυθεντικών μπρούντζινων μουσειακών αντικειμένων. Στην παρούσα εργασία δεν παρατηρήθηκαν τόσο σοβαρές μεταβολές εξαιτίας της χρήσης αραιού διαλύματος και της σύντομης παραμονής σε αυτό, παρ' όλα αυτά διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία πρέπει να πραγματοποιείται υπό συνεχή παρακολούθηση.

B. Διάλυμα καυστικού νατρίου 1%.

Τα προϊόντα που υπήρχαν στην επιφάνεια του δοκιμίου πριν τον καθαρισμό του με το διάλυμα, ήταν κυρίως ατακαμίτης και παρατακαμίτης. Μετά την εμβάπτιση του δοκιμίου στο διάλυμα τα προϊόντα που σχηματίστηκαν ήταν το υδροξείδιο του δισθενούς χαλκού (σύμφωνα με την αντίδραση που περιγράφεται στο κεφάλαιο 7 εξ. 7.5), ο χαλκός και ανιχνεύονται και υπολείμματα παρατακαμίτη. Όσον αφορά την απομάκρυνση των ενώσεων του χλωρίου αυτή μέθοδος δεν μπορεί να θεωρηθεί επαρκής αφού και μετά την εφαρμογή της εντοπίζεται ακόμη παρατακαμίτης σε μικρό βάθος από την επιφάνεια του κράματος παρ' όλο που δεν είναι ορατός με γυμνό μάτι. Η παρουσία παρατακαμίτη μετά τον καθαρισμό του δοκιμίου, υποδηλώνει ότι η 1 ώρα που το δοκίμιο παρέμεινε στο διάλυμα δεν ήταν αρκετή για να αντιδράσει όλη η ποσότητα των χλωριούχων ενώσεων της κρούστας. Πιθανώς εάν το δοκίμιο παρέμενε στο διάλυμα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα να είχε καταναλωθεί όλος ο παρατακαμίτης προς το σχηματισμό υδροξειδίου του χαλκού (σταθερό προϊόν). Από χημικής πλευράς η διαδικασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί πιο ήπια. Τέλος, όσον αφορά

το αισθητικό της αποτέλεσμα, είναι αμφισβητήσιμο το κατά πόσο αυτό θα ήταν αποδεκτό από τα πρωτόκολλα συντήρησης καθώς τα δοκίμια στο πέρας της διαδικασίας είχαν μια έντονη μπλέ απόχρωση.

Σύγκριση μεθόδων καθαρισμού: Καμία από τις τρεις διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν δεν είναι ολοκληρωτικά αποδεκτή. Και οι τρεις μειονεκτούν στο αισθητικό τους αποτέλεσμα. Όσον αφορά την απομάκρυνση των ενώσεων του χλωρίου από τη διαβρωμένη επιφάνεια και τη παραγωγή σταθερότερων προϊόντων υπερτερεί η μέθοδος καθαρισμού με χρήση διαλύματος alkaline dithionite 1% για 1 ώρα.