

Τμήμα Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών

Προστασία της Γεωλογικής, Γεωγραφικής και Ανθρώπινης
Κληρονομιάς


**«Μελέτη αρχαιομεταλλουργικών καταλοίπων
και μετάλλινων ευρημάτων από σίδηρο –χάλυβα
και κράματα χαλκού»**

Ειρήνη Κοτζαμανίδα, ΕΔΙΠ
Πάτρα, 2023

Μελέτη αρχαιομεταλλουργικών καταλοίπων και μετάλλινων ευρημάτων

→ **Αρχαιομεταλλουργία:** Τομέας ειδίκευσης όπου εξετάζονται θέματα προέλευσης- παραγωγής- τεχνολογίας και διακίνησης **των μετάλλων** με τον τρόπο προσέγγισης των θετικών επιστημών, παράλληλα με την αρχαιολογική μελέτη τους.

ΕΠΟΧΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

- Αρχίζει όταν ο άνθρωπος κατορθώνει να ελευθερώσει τα μέταλλα από τα μεταλλεύματά τους  εξαγωγική μεταλλουργία
- Τυχαίο γεγονός ;
- Ακολούθησε την ωριμότητα και τον ανώτερο βαθμό εξέλιξης στον τομέα της κεραμικής του πρωτόγονου ανθρώπου της λίθινης εποχής.
- Πλεονέκτημα η πρότερη εμπειρία του καμινευτή κεραμικών στα κλειστά κεραμικά καμίνια

Ιστορική αναδρομή και εξέλιξη

Παλαιολιθική	30.000
	7.000 π.Χ
Νεολιθική	3.000 π. Χ.
Εποχή του Χαλκού	3000- 1000 π.Χ
Εποχή του Σιδήρου	1600 π.Χ Ελλάδα 11 ^{ος} -9 ^{ος} αι π.Χ.

- Όταν ο λίθος αποτελούσε τη βασική πρώτη ύλη για την κατασκευή των εργαλείων και όπλων ο ρυθμός της εξέλιξης ήταν απελπιστικά αργός.
- Αντίθετα, από την εποχή του χαλκού, η εξέλιξη είναι ταχύτερη και οι αλλαγές μεγάλες και εντυπωσιακές.
- Οι χρονολογικές περίοδοι είναι κατά πολύ μικρότερες από ό,τι η εποχή του λίθου (χιλιετίες στην εποχή του χαλκού έως αιώνες στην εποχή του σιδήρου).
- Οι εξαιρετικές ιδιότητες **των μετάλλων** (μηχανική αντοχή, σκληρότητα, αγωγιμότητα, ευκολία στην κατεργασία και αισθητική εμφάνιση) είχαν ως αποτέλεσμα την ευρεία χρησιμοποίησή τους για την κατασκευή ποικίλων αντικειμένων, όπως όπλα, εργαλεία, οικιακά σκεύη, καλλιτεχνικά έργα και μεγάλες κατασκευές.

ΕΠΟΧΗ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

- Τον 12^ο αι. π.Χ χρησιμοποιείται στην κατασκευή εργαλείων και όπλων, στον Μυκηναϊκό πολιτισμό. Υλικό που πιθανά εισαγόταν από την Ανατολή.
- Στην Ελλάδα, η εποχή του σιδήρου αρχίζει μεταξύ του 11ου και 10ου π.Χ. αι.. Σημαντική ανάπτυξη **τον 9ο και 8ο αι.**
(Γεωμετρική περίοδος)
- Εντυπωσιακή εξέλιξη στα χρόνια της κλασσικής και ελληνιστικής εποχής.
- πολυπληθέστερα τα ευρήματα της κλασσικής εποχής. Ιδιαίτερης μελέτης έχουν τύχει οι σιδερένιοι σύνδεσμοι και γόμφοι των κιόνων του Παρθενώνα και του Ερεχθείου.

Σιδερένια αρχαιολογικά ευρήματα

- Αρχικά ο σίδηρος γίνεται γνωστός ως μετεωρίτης.
- *Sidus* \implies αστέρι
- Αρχαιολογικά ευρήματα: αιχμές δοράτων, ξίφη, εξαρτήματα ασπίδων, πόδια τριπόδων, δαχτυλίδια, σφραγιδόλιθοι και εργαλεία.
- Σφραγιδόλιθος του 17ου π.Χ. αι. (ανασκαφές στις Αρχάνες, καθ. Γ. Σακελλαράκης, 1979).
- μετεωρίτης στο μινωικό παλάτι, 1600 - 1400 π.Χ. με ίχνος κοπής, πιθανά για κατασκευή δακτυλιδιών ή άλλων κοσμημάτων. Χρησιμοποιούνταν ελάχιστα, κυρίως στην κοσμηματοποιία είτε γιατί ήταν σπάνιος και ακριβός, είτε γιατί υπήρχε προκατάληψη απέναντι στην αστρική καταγωγή του.
- Μυκηναϊκά σιδερένια δαχτυλίδια του 15ου αι. π.Χ.
(από μετεωρίτες ή από εκκαμίνευση μεταλλευμάτων;)



Δαχτυλίδι από Δενδρά Μηδέας στις Μυκήνες (14^{ος} αι. π.Χ). Αποτελείται από σιδερένιο κρίκο, ενώ η σφενδόνη από τρεις στρώσεις. Ξεκινώντας από τη βάση: άργυρος, μόλυβδος, σίδηρος. Βρίσκονται στο Εθνικό Μουσείο (Βαρουφάκης 1996)

Σιδερένια αρχαιολογικά ευρήματα



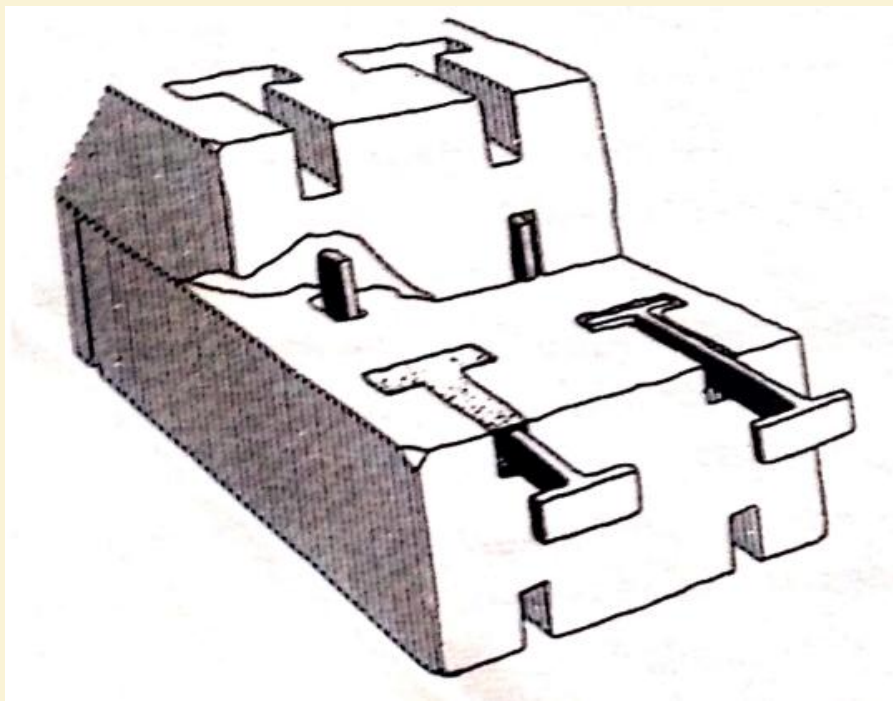
Σιδερένια μαχαίριδια από την Περατή Αττικής ,
10ος αι. π.Χ

Σιδερένιο μυκηναϊκό δακτυλίδι με κάλυψη φύλλου χρυσού που διατηρεί την όψη ελαφιού. Η κατά το ήμισυ κάλυψη από το φύλλο χρυσού αποκάλυψε ότι πρόκειται για σιδερένιο δακτυλίδι (Βαρουφάκης 2010)



Σιδερένιο μυκηναϊκό δακτυλίδι, χωρίς σφενδόνη από τον Κακάβατο Πύλου, Εθνικό Μουσείο

Χαλύβδινοι σύνδεσμοι στον Παρθενώνα



Στο μεγάλο μεταλλουργικό κέντρο του **Λαυρίου** παρήγαγαν τον χάλυβα στην κλασική εποχή, από τον οποίο κατασκεύασαν τους συνδέσμους σε σχήμα διπλού T, για τη σύνδεση των μεγάλων ογκόλιθων της βάσης του επιστηλίου, του γείσου και της μετόπης του **Παρθενώνα**, του **Ερεχθείου** και άλλων ναών ολόκληρης της Αττικής .

Χρησιμοποιήθηκαν πιθανά και εισαγόμενα μεταλλεύματα από τον Ελλαδικό χώρο και από την **Λακωνία** που διέθετε καθαρά και πλούσια μεταλλεύματα σιδήρου, ενώ το μέταλλο του Λαυρίου περιείχε θείο.

(Βαρουφάκης 2005)



Οι σύνδεσμοι καλύφθηκαν με **μόλυβδο**, καθότι οι αρχαίοι Έλληνες (όπως και οι Βαβυλώνιοι) γνώριζαν την καταστροφική διάβρωση του σιδήρου και χρησιμοποιούσαν τον μόλυβδο για την προστασία του σε όλες τις οικοδομικές κατασκευές.

Φιλολογικές πηγές

- **ΗΣΙΟΔΟΣ**, Έργα και Ημέραι, 8^{ος} αι. π.Χ . Αποδίδει την κακοδαιμονία της εποχής του στον σίδηρο και εκφράζει την ανησυχία του.

«...μακάρι να μην ζούσα ανάμεσα στους ανθρώπους της πέμπτης γενιάς, αλλά να είχα πεθάνει πιο μπροστά ή να είχα γεννηθεί αργότερα, γιατί αυτή τώρα είναι μια γενιά του σιδήρου και οι άνθρωποι ποτέ δεν σταματούν από τον κάματο και τη στενοχώρια...»

Φιλολογικές πηγές

- **Όμηρος** στην Οδύσσεια, παραλληλισμός της τύφλωσης του Πολύφημου από τον Οδυσσέα με τη βαφή του χάλυβα:
*« .. Πώς όταν το σκεπάρνι για το τρανό πελέκι
χώνει στο κρύο το νερό χαλκιάς, χοχλοβουίζει εκείνο,
σκληραίνοντας και δύναμη στο σίδηρο γεννώντας
Έτσι τσίριζε το μάτι στο λιόξυλο τριγύρω»*
- **Θουκυδίδης** (460-399π.Χ) *«..πάσα γαρ η Ελλάς εσιδηροφόρει»*
- **Ηρόδοτος** (484-425 π.Χ), VII 141 μια φράση του χρησμού της Πυθίας προς τους Αθηναίους για την εισβολή του Ξέρξη.
*«για σένα ιδού μια άμεση συμβουλή, ανθεκτική σαν
το βαμμένο χάλυβα»*

Μελέτη αρχαιομεταλλουργικών καταλοίπων και μετάλλινων ευρημάτων

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

- Ο αρχαιολόγος διατυπώνει σαφώς ερωτήματα για τα ευρήματα και τα θέσει στον ειδικό επιστήμονα με τον οποίο θα συνεργασθεί.
- Ο αναλυτής μετά την πρώτη επαφή με το υλικό θέτει ειδικότερα ερωτήματα τα οποία επεξεργάζεται σε συνεργασία με τον αρχαιολόγο.
- Επιλέγονται οι κατάλληλες **αναλυτικές μέθοδοι**, λαμβάνοντας υπόψη, ειδικούς παράγοντες, όπως η αισθητική αξία του υλικού και η κατάσταση διατήρησής του.
- Αναζητούνται πληροφορίες για την φύση της πρώτης ύλης και για την τεχνολογία κατασκευής
- Πραγματοποιούνται αναλύσεις και συγκεντρώνεται τεχνολογική πληροφορία , ώστε να διαμορφωθούν τα αρχαιολογικά συμπεράσματα
- Απαραίτητη η διαρκής συνεργασία του αναλυτή και αρχαιολόγου.

- **Μεταλλευτική:** Η διαδικασία εξεύρεσης και εκμετάλλευσης της πρώτης ύλης (επιφανειακή απόληψη, εξορυκτική διαδικασία)
Κατάλοιπα: χώροι απόληψης, στοές, μεταλλευτικά εργαλεία, εκβολάδες

↓
ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ

- **Μεταλλουργία:** Η διαδικασία εξαγωγής του μετάλλου από το μέταλλευμα (καθαρισμός, εκκαμίνευση)
Κατάλοιπα: κάμινοι τήξης, σκωρίες, εργαστήρια εμπλουτισμού.

↓
ΜΕΤΑΛΛΟ

- **Μεταλλοτεχνία:** Η μορφοποίηση του μετάλλου από άμορφη μάζα σε χρηστικά αντικείμενα και έργα τέχνης (τεχνικές μορφοποίησης, σφυρηλάτηση κ.α.)
Κατάλοιπα: εργαστήρια χύτευσης και επεξεργασίας, αντικείμενα.

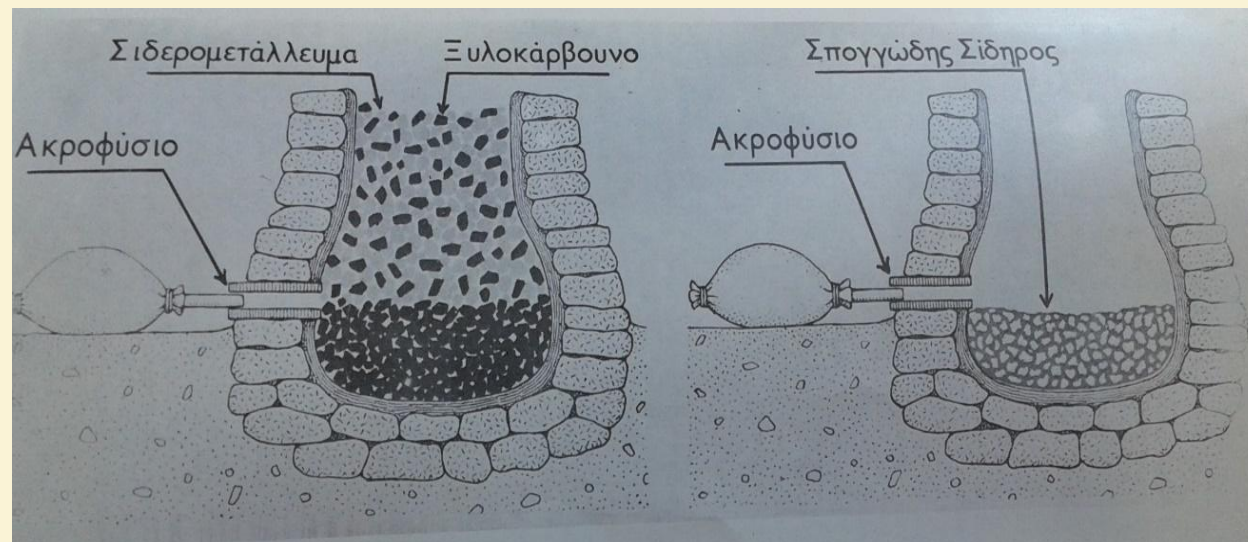
↓
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

- **Διάβρωση του αντικειμένου:** Η αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και κραμάτων τους μετά από ηλεκτροχημική, κατ' επέκταση χημική, κατ' επέκταση μηχανική και κατ' επέκταση βιολογική δράση
- **Καθαρισμός και Συντήρηση του αντικειμένου:** Ο εντοπισμός και η αποκάλυψη της αρχικής επιφάνειας και τελικά η απομάκρυνση των επικίνδυνων χλωριόντων ώστε η αρχική επιφάνεια να καταστεί παθητική ως προς τη διάβρωση στο περιβάλλον έκθεσής του

Μεταλλουργία του σιδήρου

λεπτή και δύσκολη διαδικασία

- Η **αναγωγή των σιδηρομεταλλευμάτων** (οξειδία του σιδήρου, **αιματίτης και λειμωνίτης**) για την ελευθέρωση του σιδήρου γίνεται μέσα σε έναν **διάπυρο κεραμικό κλίβανο**: (φόρτωση με ξυλάνθρακα και θρυμματισμένο μέταλλευμα, εμφύσηση αέρα με φυσερά για την άνοδο της θερμοκρασίας)
- Το υψηλό σημείο **τήξης του Fe (1537°C)** δεν επέτρεπε στους μεταλλουργούς να λιώσουν τον σίδηρο στους αρχαίους **κλιβάνους (1200°C)** και να τον χύσουν σε μήτρες.
- Ο παραγόμενος σίδηρος κατέληγε στον πυθμένα του κλιβάνου, ύστερα από ώρες (πιθανά 6-10) με τη μορφή ημισφαιρικού **μαύρου σπόγγου** (μορφή σκωρίας).



Το **μετάλλευμα**, που είναι στην απλούστερη περίπτωση ένα οξείδιο μετάλλου, μαζί με την καύσιμη υλη, τα υπόλοιπα συστατικά του μητρικού πετρώματος, τα κεραμικά τοιχώματα της καμίνου και το συλλίπασμα δίνουν τελικά το **μέταλλο** και τις **σκωρίες**.

Σχηματική αναπαράσταση αναγωγής σιδηρομεταλλευμάτων σε πρωτόγονο καμίνι. Τα τοιχώματα ήταν κυρίως κεραμικά. (Βαρουφάκης 1979)

Κατεργασία του σιδήρου

Πυράκτωση του σπογγώδους σιδήρου σε υψηλή θερμοκρασία $>1150^{\circ}\text{C}$ και σφυρηλασία

Σφυρηλασία της ράβδου και διαμόρφωση σε όπλα ή εργαλεία (fer forgée)

Απομάκρυνση ακαθαρσιών και σκουριάς

Επιφανειακή ενανθράκωση των αντικειμένων με θέρμανση μέσα σε πυρακτωμένο ξυλοκάρβουνο

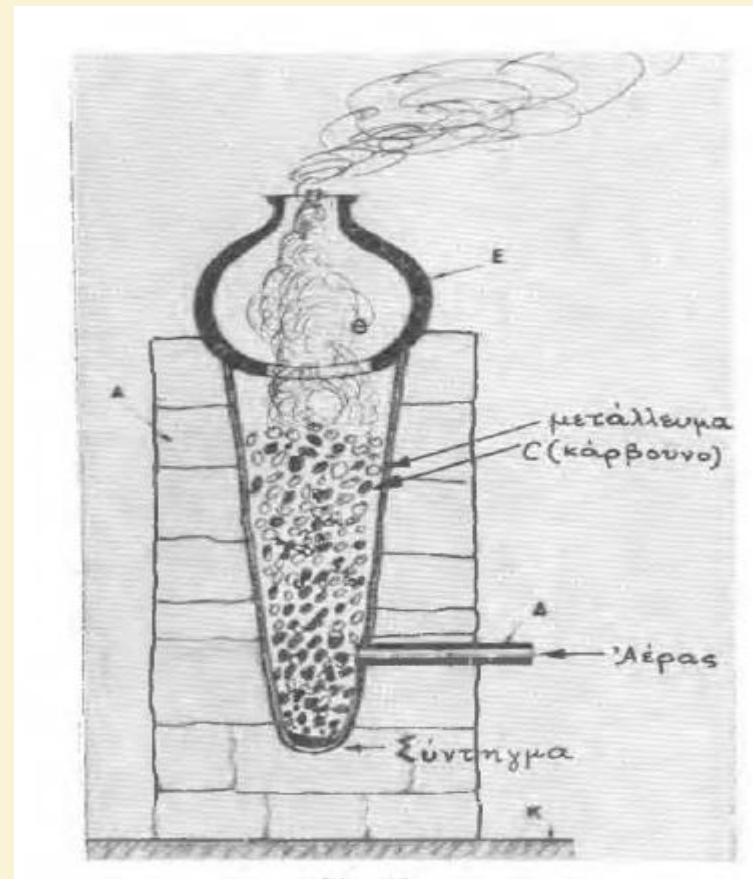
Κράμα σιδήρου και άνθρακα: **ΧΑΛΥΒΑΣ**

Βαφή: πυράκτωση του χάλυβα στους $750-900^{\circ}\text{C}$ και απότομη βύθιση σε νερό ή λάδι, ώστε να αποκτήσει σκληρότητα

Επαναφορά: Θέρμανση σε μία χαμηλή θερμοκρασία $250-450^{\circ}\text{C}$ (ή ανόπτηση) ώστε το αντικείμενο να γίνει μαλακό, ομοιογενές και ελατό)



Σφυρηλάτηση σιδήρου σε μελανόμορφο αττικό αμφορέα (510-500π.Χ.) που βρέθηκε στο Orvieto . Οι Κονοφάγος και Παπαδημητρίου (1981) συμπλήρωσαν την υποθετική κάμινο αριστερά



Αναπαράσταση αρχαίας καμίνου κατά τη φόρτωση σιδηρομεταλλεύματος και ξυλοκάρβουνου, όπως πιστεύεται ότι χρησιμοποιούνταν στο Λαύριο τον 5^ο αι. π.Χ. Διάμετρος στο κάτω μέρος 15cm, ύψος 80-120cm. Μετάλλευμα: αιματίτης ή λειμωνίτης



Παράσταση μεταλλουργικής καμίνου, μελανόμορφο αγγείο του 500π.Χ. που βρέθηκε στο Vulci, Μουσείο Λονδίνου (Κονοφάγος 1981)

Φρεατώδης κλίβανος κλασικών χρόνων σε κύλικα, Μουσείο Βερολίνου (Βαρουφάκης 1996)



Γιατί «άργησε» η
εποχή του σιδήρου



Ήταν **κοπιαστική** η διαδρομή του μεταλλουργού για να καταφέρει να ελευθερώσει τον σίδηρο και να τον σκληρύνει. Επίσης, τα αρχαία καμίνια δεν μπορούσαν να λιώσουν τον σίδηρο (μέγιστη θερμοκρασία κλιβάνων 1200-1250°C).

Η απόδοση σε καθαρό μέταλλο ήταν μικρή και οι απώλειες μεγάλες. Οι σκωρίες μπορεί να περιείχαν 50% Fe και πολλές φορές επαναχρησιμοποιήθηκαν σε σύγχρονες μεταλλουργικές εγκαταστάσεις

Πού οφείλεται ο μικρός
αριθμός αρχαίων σιδερένιων
ευρημάτων



- στην καταστροφική **διάβρωση του σιδήρου** που σχηματίζει ανομοιόμορφη, ασυνεχή, γεμάτη πόρους διαστρωμάτωση οξειδίων. Αρχαία σιδερένια ευρήματα σε μεγάλο βαθμό οξειδωμένα ως **πλήρως ορυκτοποιημένα**
- στην **επαναχρησιμοποίηση** των άχρηστων, φθαρμένων αντικειμένων ή των κατεστραμμένων όπλων μετά από κάθε μάχη, σαν πρώτη ύλη για νέες κατασκευές.

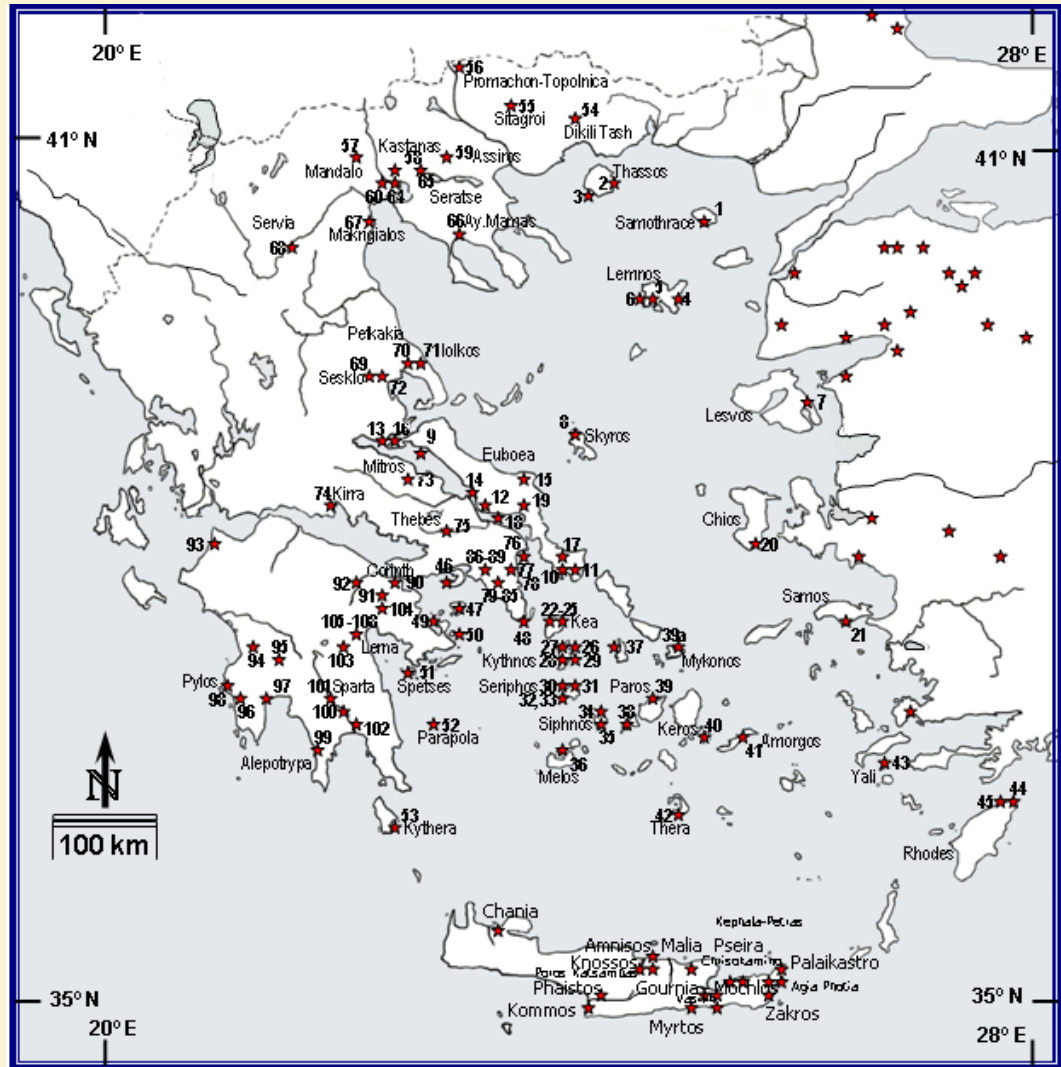


Σιδερένια πόδια από τρίποδες του αρχαιολογικού
Μουσείου της Ολυμπίας (Βαρουφάκης 1979)

Περιοχές με μεταλλουργικά κατάλοιπα κατά τη διάρκεια της προϊστορικής εποχής

Στο Αιγαίο, **Κυκλάδες, Κρήτη, Κύπρος**, σημαντικά μεταλλουργικά κέντρα

Το **Λαύριο** ήταν το πιο σημαντικό μεταλλουργικό κέντρο της κλασικής εποχής και παρήγαγε ασήμι και μόλυβδο, αλλά σίδηρο και χάλυβα → η πηγή της οικονομικής δύναμης της Αθήνας του Περικλή



Έρευνα σε αρχαιομεταλλουργικά κατάλοιπα

- **Αρχαίες στοές** για εξόρυξη μεταλλεύματος (εργαλεία μεταλλικά ή λίθινα, υπολείμματα μεταλλεύματος)
- **Μεταλλουργικά κεραμικά** από την εκκαμίνευση (θραύσματα από καμίνους, ακροφύσια)
- **Κατάλοιπα κατεργασίας** (σκωρίες , μήτρες)

Σκωρίες



Αποτελούν το **υποπροϊόν της εκκαμίνευσης** όπου συγκεντρώνονται όλα τα συστατικά που περιέχονται στην κάμινο εκτός του μετάλλου. Ο διαχωρισμός της σκωρίας - μετάλλου εξαρτάται από τη ρευστότητα της σκωρίας η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη χημική σύσταση του μείγματος που εισερχόταν στη μεταλλουργική κάμινο. Εξωτερικά μπορεί να φέρουν στίγματα ή φλέβες πορτοκαλο-καφέ χρώματος.



Μεταλλουργικές σκωρίες από την περιοχή Λακωνίας, (επάνω, σταλαγμιτοειδής, κωνικής μορφής, με υφή ροής), Τμήμα Γεωλογίας Παν/μίου Πατρών



Προϊόν τήξης σιδηρομεταλλεύματος (σπογγώδης σίδηρος και σκωρία). Το σχήμα αποτυπώνει τη μορφή του πυθμένα του λακκοειδούς κλιβάνου), (Βαρουφάκης 2005)

Πέρασαν πολλά χρόνια πριν αντιληφθεί ο αρχαίος μεταλλουργός ότι ο σπόγγος στον πυθμένα του κλιβάνου δεν ήταν όλος σκωρία , αλλά περιείχε το σίδηρο που έπρεπε να μάθει να κατεργάζεται.

Όταν το ανακάλυψε και έτριβε τη σκωρία με μια λίμα, διαπίστωσε ότι ο σίδηρος ήταν τόσο μαλακός που ήταν ακατάλληλος για να κατασκευάσει όπλα και εργαλεία.

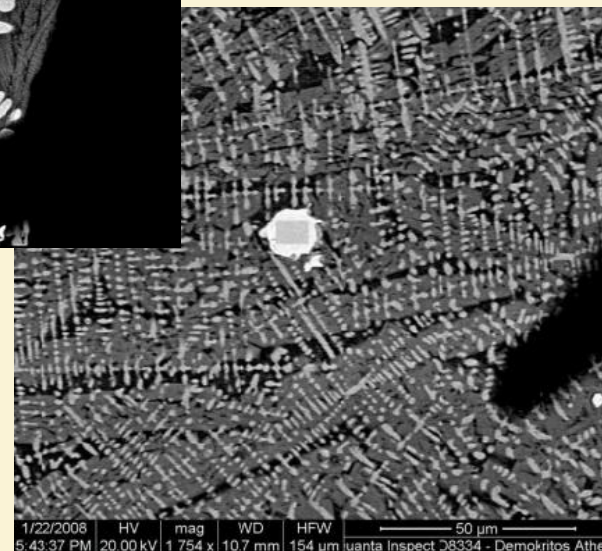
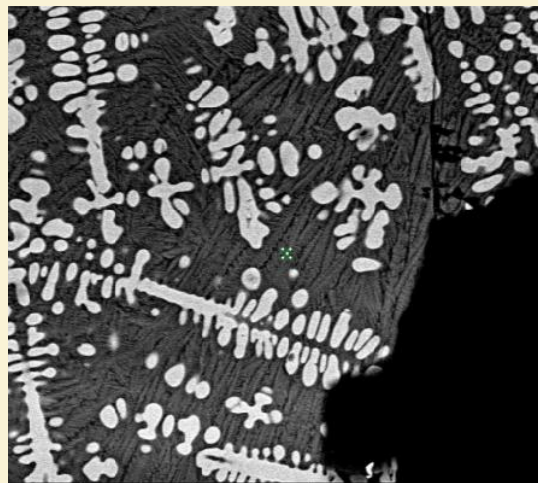
Στην περιοχή της Νεαπόλεως Λακωνίας, «Ψαφάκι», έχουν εντοπισθεί ευρήματα που θα χαρακτήριζαν τη θέση ως **μεγάλο αρχαίο μεταλλουργικό κέντρο παραγωγής σιδήρου**, πιθανώς των κλασικών χρόνων (Ζιάννη 2012).



Σωροί μεταλλουργικών
κατάλοιπων και κεραμεικής



Μεταλλουργικά κατάλοιπα στη
διαστρωμάτωση της περιοχής



Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM, x2000, από δείγματα σκωρίας πυθμένος. Δενδριτική δομή, αποτελείται από αιματίτη, βουσίτιη ,λειμωνίτη. Στη δεξιά λήψη διακρίνεται μεταλλικό σφαιρίδιο σιδήρου.

Διάβρωση σιδήρου

Η ιδιότητα των μετάλλων να **διαβρώνονται**, δηλαδή να μετασχηματίζονται στα οξειδία τους με την πάροδο του χρόνου και την επαφή με το περιβάλλον, χάνοντας τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Η διάβρωση έγινε αντιληπτή από την αρχαιότητα.

Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, κατ' επέκταση εκβιασμένη, αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και κραμάτων τους μετά από ηλεκτροχημική, κατ' επέκταση χημική, κατ' επέκταση μηχανική και κατ' επέκταση βιολογική δράση (Σκουλικίδης και Βασιλείου 1994)

Για τα μέταλλα η διάβρωση είναι φαινόμενο κυρίως **ηλεκτροχημικό**: Διάβρωση είναι η αλλοίωση λόγω ηλεκτροχημικής και χημικής δράσης (Evans 1960)

Πάτινα: η διάβρωση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου (οξειδωμένη επιδερμίδα)

Διάβρωση σιδήρου

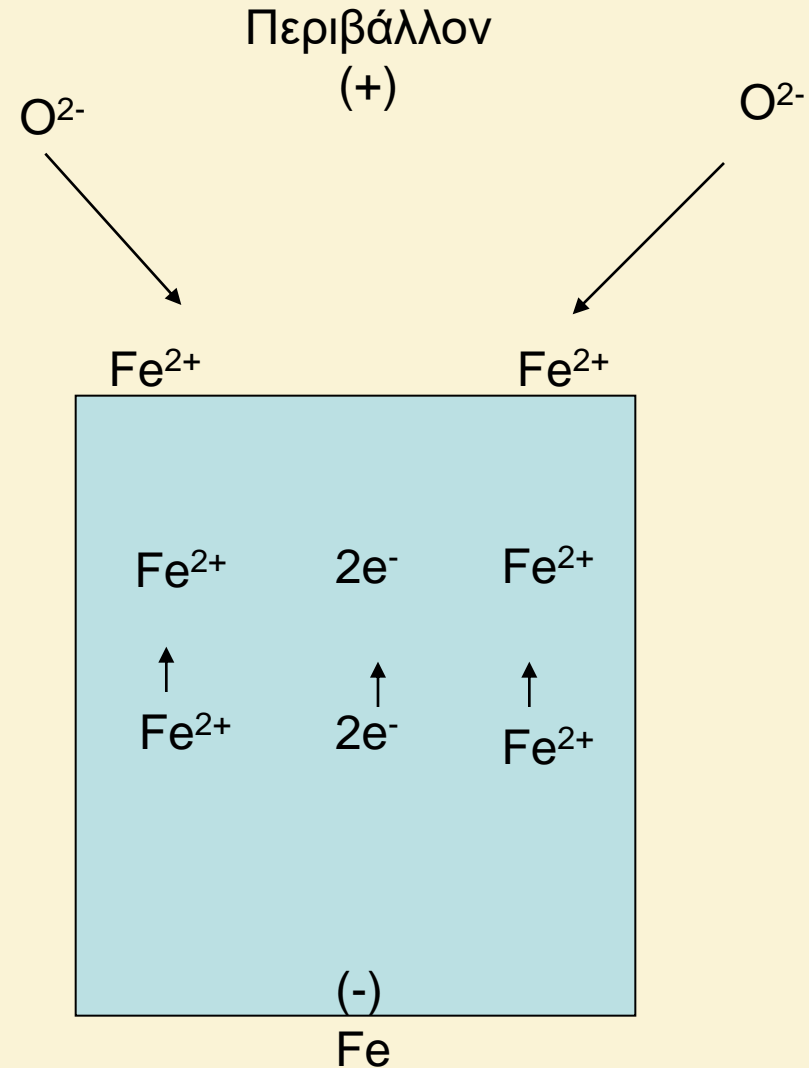
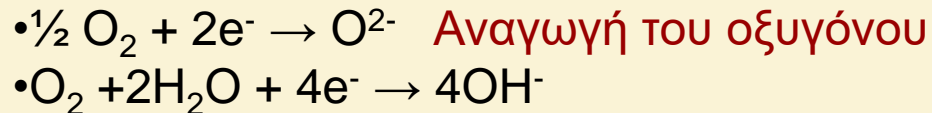
Αυθόρμητη δράση οξείδωσης σε συνήθη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία:
Γαλβανικό στοιχείο κατά Wagner

Η διάβρωση ενός σιδερένιου αντικειμένου (οξείδωση Fe με αποβολή ηλεκτρονίων) αρχικά στη διεπιφάνεια μετάλλου-περιβάλλοντος, κατόπιν στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου
Ταυτόχρονα, αναγωγή του O₂ του περιβάλλοντος στη διεπιφάνεια οξειδίου-περιβάλλοντος.

Άνοδος (-) (μέταλλο)

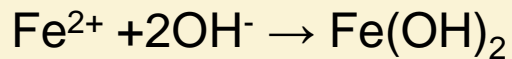


Κάθοδος (+) (διαβρωτικό περιβάλλον-ηλεκτρολύτης)

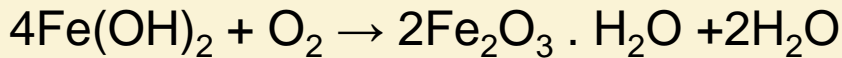
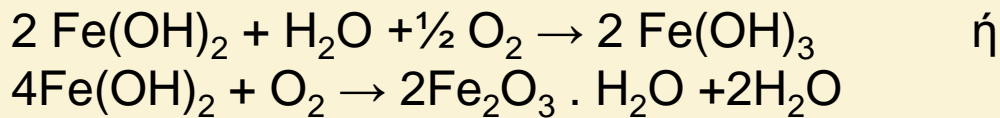


Διάβρωση σιδήρου

Κατόπιν τα ιόντα του σιδήρου αντιδρούν με τα υδροξύλια σχηματίζοντας *υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου*



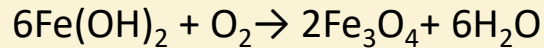
Το σχηματιζόμενο υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου **οξειδώνεται** σε *τρισθενές υδροξείδιο του σιδήρου* ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) με τους εξής τρόπους:



που είναι το *καστανέρυθρο άμορφο οξείδιο* που παρουσιάζουν σχεδόν όλα τα ανασκαφικά αντικείμενα και είναι η κοινά ονομαζόμενη “σκουριά” ή ως ορυκτό *ο λειμωνίτης*.

Διάβρωση σιδήρου

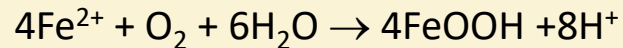
- Επίσης το σχηματιζόμενο υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου μπορεί να οξειδωθεί σε **μαγνητίτη (Fe_3O_4)** με την εξής δράση:



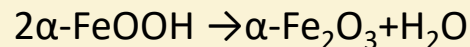
- Στα προϊόντα οξείδωσης που καλύπτουν τα σιδερένια αντικείμενα ανασκαφής ανιχνεύονται κυρίως ο **μαγνητίτης** και κάποιες **κρυσταλλικές μορφές του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου** (οξυ-υδροξείδια του σιδήρου):

γκαιίτης α -FeOOH **λεπιδοκροκίτης** γ -FeOOH **ακαγκανίτης** β -FeOOH.

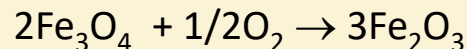
Προκύπτουν από την οξείδωση των ιόντων του δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} :



- Ο **γκαιίτης** μπορεί να μετασχηματιστεί στο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου **αιματίτης** μετά από αποβολή νερού



Τέλος, η οξείδωση του μαγνητίτη μπορεί να δημιουργήσει τον **μαγκεμίτη** γ - Fe_2O_3 ή σπανιότερα τον **αιματίτη** α - Fe_2O_3 :



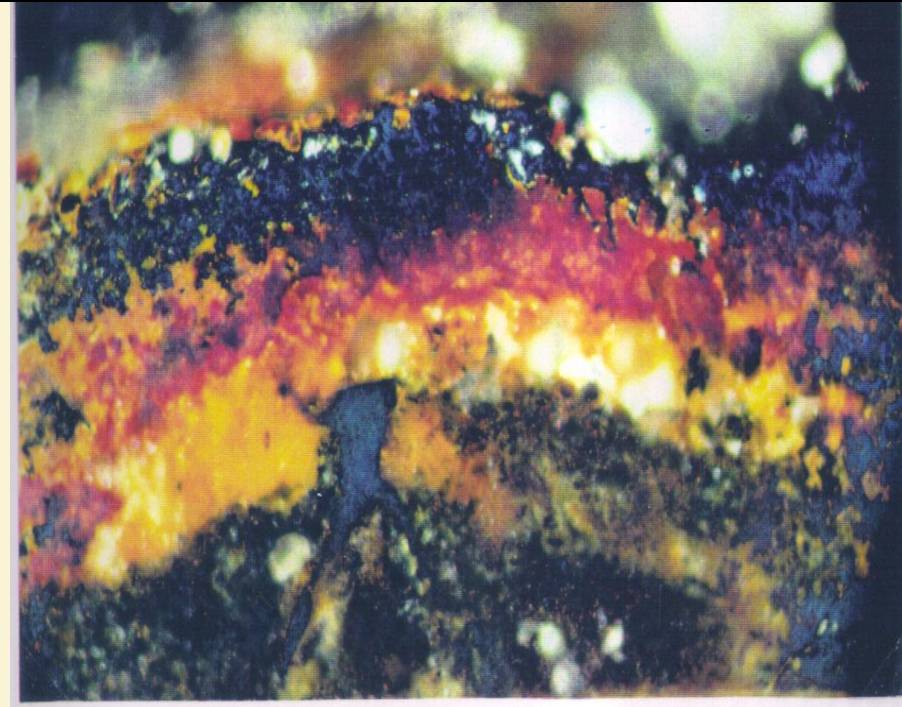
Διάβρωση σιδήρου

Κύρια προϊόντα διάβρωσης ανασκαφικών σιδερένιων αντικειμένων: ο μαγνητίτης και οι κρυσταλλικές μορφές του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου (οξυ-υδροξείδια του σιδήρου): *ο γκαιτίτης $\alpha\text{-FeOOH}$, ακαγκανίτης $\beta\text{-FeOOH}$, λεπιδοκροκίτης $\gamma\text{-FeOOH}$.*

Ανάλογα με τη γρήγορη ή αργή οξείδωσή τους και την παρουσία ή όχι άλλων ιόντων στο έδαφος, επικρατεί μία από τις παραπάνω κρυσταλλικές φάσεις.

Τα πιο σταθερά θερμοδυναμικά προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου είναι ο **γκαιτίτης** και ο **μαγνητίτης**.

Ο λεπιδοκροκίτης και ο ακαγκανίτης είναι ασταθή οξυυδροξείδια και μετασχηματίζονται αργά σε γκαιτίτη.



Αποκολλημένος φλοιός διάβρωσης από δοκίμιο σιδήρου, διαβρωμένο στην αλατονέφωση.

Στο επάνω στρώμα, στρώμα επαφής με τον πυρήνα, κυριαρχεί ο μαγνητίτης (σκούρο τεφροπράσινο) ενώ ακολουθούν τα στρώματα λεπιδοκροκίτη-γκαιτίτη με πορτοκαλέρυθρες ανακλάσεις και του άμορφου λειμωνίτη. (Κοτζαμανίδη 2000)

Διάβρωση σιδήρου

Κυριότερα οξείδια του σιδήρου που δημιουργούνται κατά την ταφή σιδερένιου αντικειμένου στο έδαφος

Οξείδιο	Κρυσταλλικό σύστημα	Χρώμα	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Αιματίτης	ρομβοεδρικό	ερυθρό σκουριάς
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Μαγκεμίτης	κυβικό	καστανό
Fe_3O_4	Μαγνητίτης	κυβικό	μαύρο
$\alpha\text{-FeOOH}$	Γκαιτίτης	ορθορομβικό	καστανοκίτρινο
$\beta\text{-FeOOH}$	Ακαγκανίτης	μονοκλινές	καστανοπορτοκαλόχρουν
$\gamma\text{-FeOOH}$	Λεπιδοκροκίτης	ορθορομβικό	καστανέρυθρο
$\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$,	Λειμωνίτης ή	άμορφο	καστανό
$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$	σκουριά		

Ανασκαφικά αντικείμενα – κατάσταση διάβρωσης

Καρφί μετά την ανασκαφή, το οποίο διατηρεί μεταλλικό πυρήνα



Διακρίνεται η εξωτερική κρούστα οξειδίων διάβρωσης-χερσογενών ορυκτών.



Συσσωμάτωμα οξειδίων-χερσογενών ορυκτών

Διάβρωση αντικειμένων μετά την ανασκαφή

Όταν τα αντικείμενα έχουν σε επαφή με την **ατμόσφαιρα** η διάβρωση επιταχύνεται αφενός:

- λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε **οξυγόνο** σε σχέση με το έδαφος, αφετέρου
- λόγω της καταλυτικής δράσης των **χλωριόντων**. Τα τελευταία βρίσκονται παγιδευμένα στα προϊόντα διάβρωσης, έχοντας μεταναστεύει από το περιβάλλον έδαφος.

Η πιο πιθανή προέλευσή τους είναι είτε ως υδατικό διάλυμα μέσα στους πόρους των προϊόντων διάβρωσης, είτε παγιδευμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα του **ακαγκανίτη** ($\beta\text{-FeOOH}$) για το σίδηρο.

Ο ακαγκανίτης εκτός του ότι δρα καταλυτικά στη διάβρωση, θεωρείται υπεύθυνος σε μερικές περιπτώσεις για τον κατακερματισμό των αντικειμένων.

Η κύρια πηγή πληροφοριών για ένα αντικείμενο είναι **η αρχική του επιφάνεια** (original surface), η οποία αντιπροσωπεύει το αρχικό του σχήμα καθώς και όλες τις διακοσμητικές του λεπτομέρειες, στοιχεία που μπορούν να οδηγήσουν στη χρονολόγησή του και στον τρόπο χρήσης του.

Καθαρισμός- Restoration: απομάκρυνση του εξωτερικού συσσωματώματος χρώματος-οξειδίων μέχρι να αποκαλυφθεί η αρχική επιφάνειά του.

Συντήρηση- Conservation: απομάκρυνση των επικίνδυνων χλωριόντων, αρχική επιφάνεια παθητική ως προς τη διάβρωση στο περιβάλλον έκθεσής του.

Συμβατικές Μέθοδοι Καθαρισμού Αρχαιολογικών Αντικειμένων:
Απόξεση, Αμμοβολή, Πλύσιμο σε Διαλύματα

Χαρακτηρισμός υλικών

Χημική ανάλυση

φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων -X (XRF)

νετρονική ενεργοποίηση (NAA)

φασματοσκοπία εκπομπής συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES)

Ορυκτολογική ανάλυση-εξέταση μικροδομής

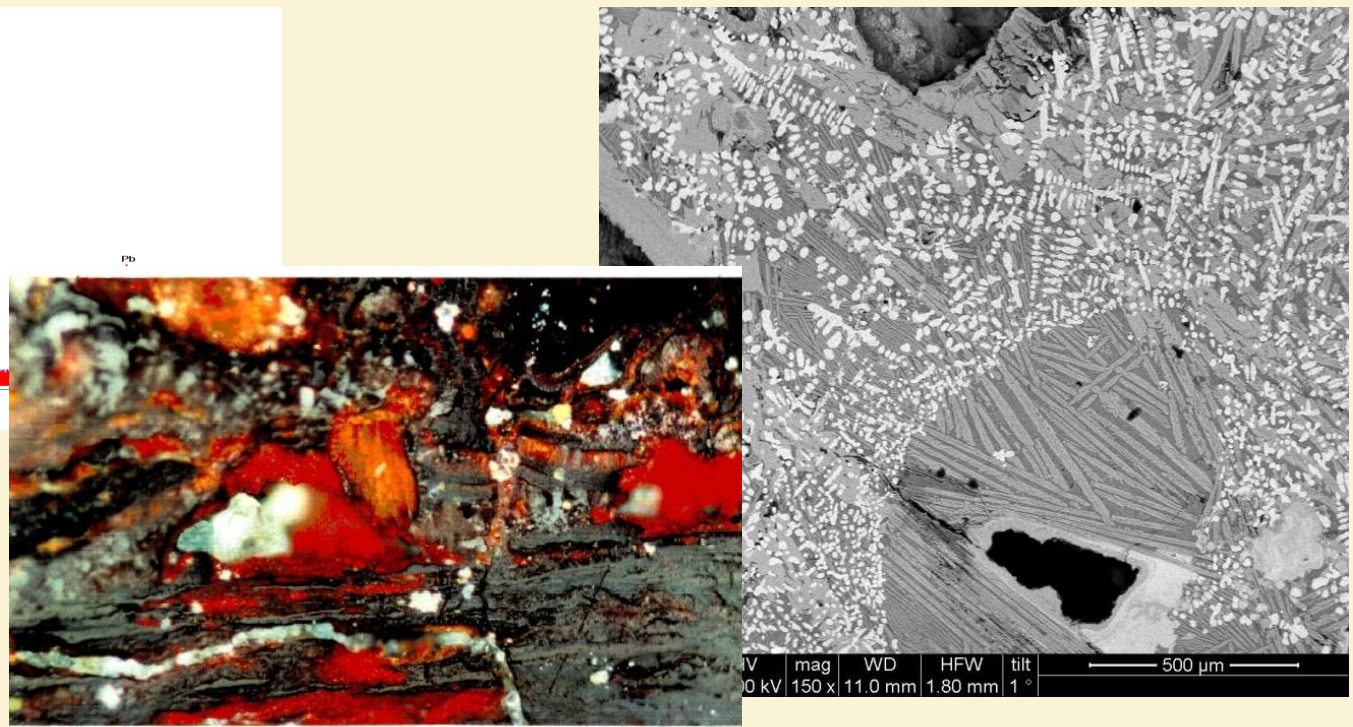
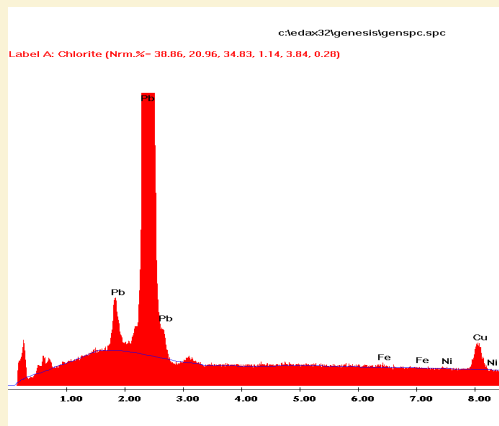
περιθλασιμετρία ακτίνων -X (XRD)

παρατήρηση λεπτών ή στιλπνών τομών υπό το οπτικό μικροσκόπιο

παρατήρηση στιλπνών τομών υπό το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Αναλύσεις ισotόπων

κυρίως μολύβδου αλλά τελευταία και άλλων στοιχείων



Επεξεργασία σε αναγωγικό περιβάλλον πλάσματος υδρογόνου

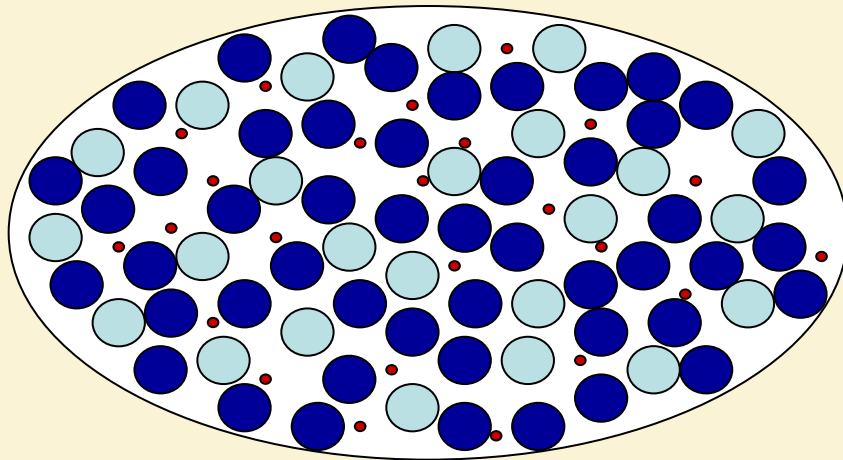
- Έρευνα και Ανάπτυξη σε Διαβρωμένα Αντικείμενα από Fe και Cu
- ανασκαφικά αντικείμενα
- διαβρωμένα δοκίμια σιδήρου (χάλυβα) και χαλκού
- αποτελεσματικότητα μεθόδου - πρότυπα συνταγών πλάσματος (αέρια, θερμοκρασία, διάρκεια)
- Συσκευή Πλάσματος Ραδιοσυχνότητας (RF) Χαμηλής Πίεσης (Εργαστήριο Φυσικής Πλάσματος ΕΚΕΦΕ “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ”)

Πλάσμα

Ιονισμένο αέριο 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 από τον Langmuir το 1929 για την ηλεκτρική εκκένωση αερίων όπως He, Ne, και Ar, η οποία όπως παρατήρησε έπαιρνε το σχήμα του δοχείου στο οποίο δημιουργείτο.

Πλάσμα H₂



- Μόριο H₂, άτομο H
- Κατιόν H₂⁺, κατιόν H⁺
- Ηλεκτρόνιο e

Η **εκκένωση αίγλης** είναι η πιο ήπια από ενεργητική άποψη κατηγορία πλάσματος και αφορά την εκκένωση σε αέριο χαμηλής πίεσης ($P < 10 \text{ Torr}$) που χαρακτηρίζεται από **μικρό βαθμό ιονισμού** ($10^{-6} - 10^{-4}$).

Έτσι, αποτελείται **κυρίως από ουδέτερα σωματίδια** και δευτερευόντως από ίσους πληθυσμούς θετικά και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων.

Κύριο χαρακτηριστικό

$$T_e \gg T_i \quad T_e = 11\,600\text{K} - 116\,000\text{K}$$

$$T_i \approx T_n \quad T_n = 300\text{K} - 500\text{K}$$

Χαρακτηριστική είναι η εικόνα που δίνει ο Charman (1980), «ζεστών» ηλεκτρονίων σε μία ψυχρή θάλασσα θετικών ιόντων και ουδέτερων σωματιδίων.

Πλάσμα εκκένωσης αίγλης H_2

Στην εφαρμογή εκκένωσης H_2 για την αναγωγή οξειδίων επιφανείας ενός αντικειμένου

τον κυριότερο ρόλο διαδραματίζουν τα **άτομα H** που παράγονται στην εκκένωση, τα οποία είναι **δραστικότερα** από τα μόρια H_2 και διαχεόμενα από την αέρια φάση της εκκένωσης στην επιφάνεια αντιδρούν με τα οξείδια αυτής.

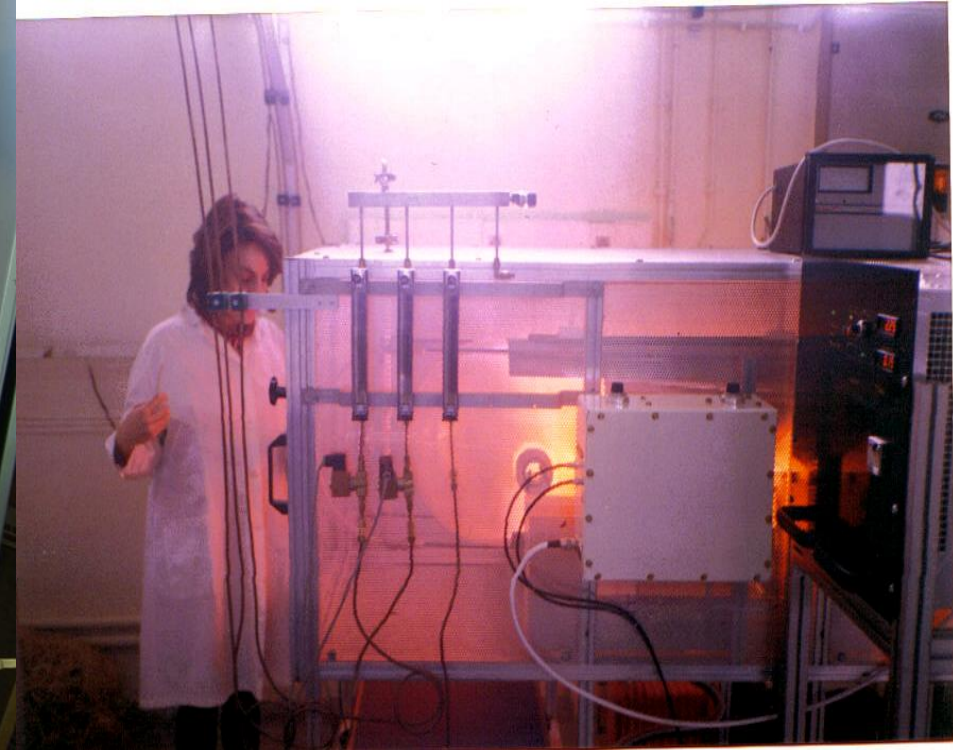
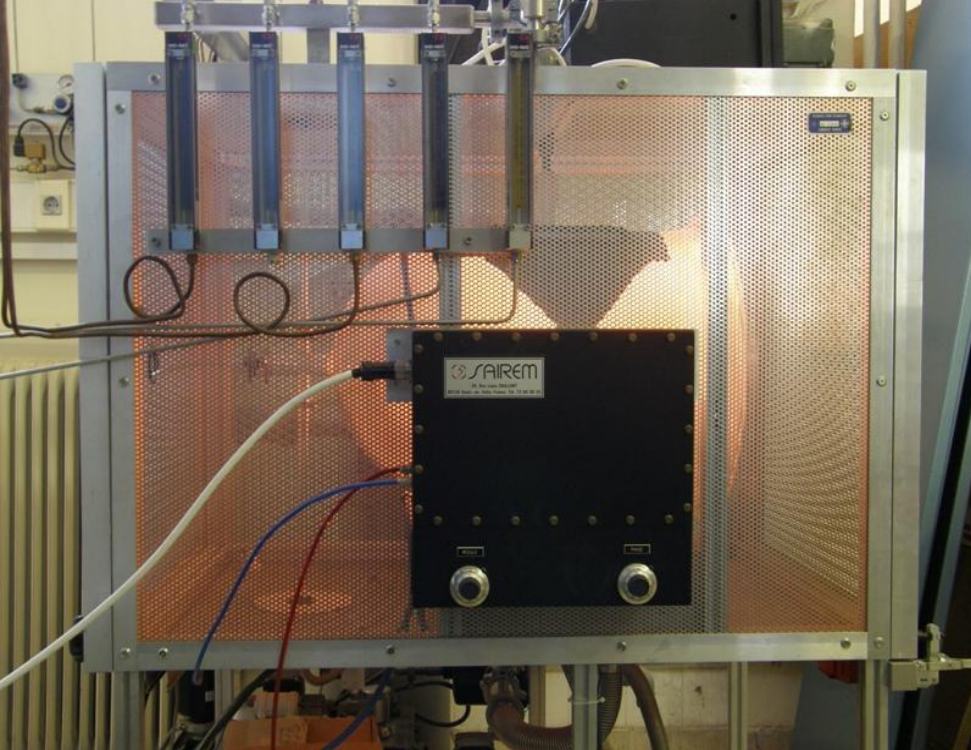
Οι παράμετροι της εκκένωσης (πίεση, ισχύς, ροή αερίου, θερμοκρασία)

καθορίζουν

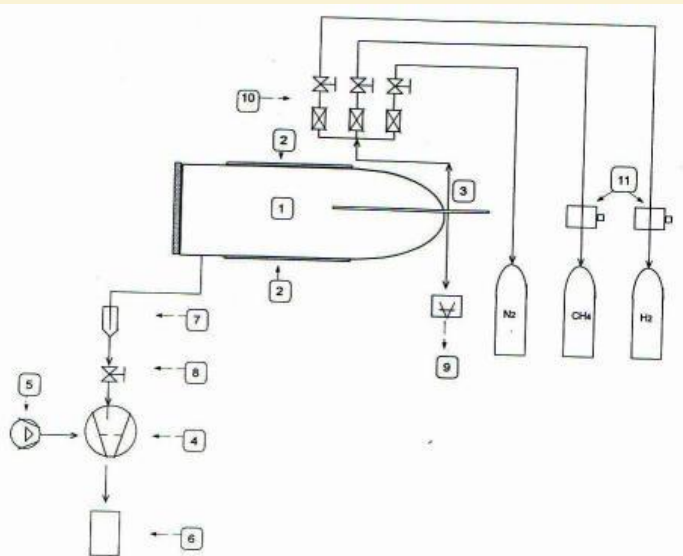
τις μικροσκοπικές παραμέτρους της εκκένωσης, (n_e , T_e , ταχύτητες αντιδράσεων)

καθορίζουν

ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας που έχει τύχει επεξεργασίας

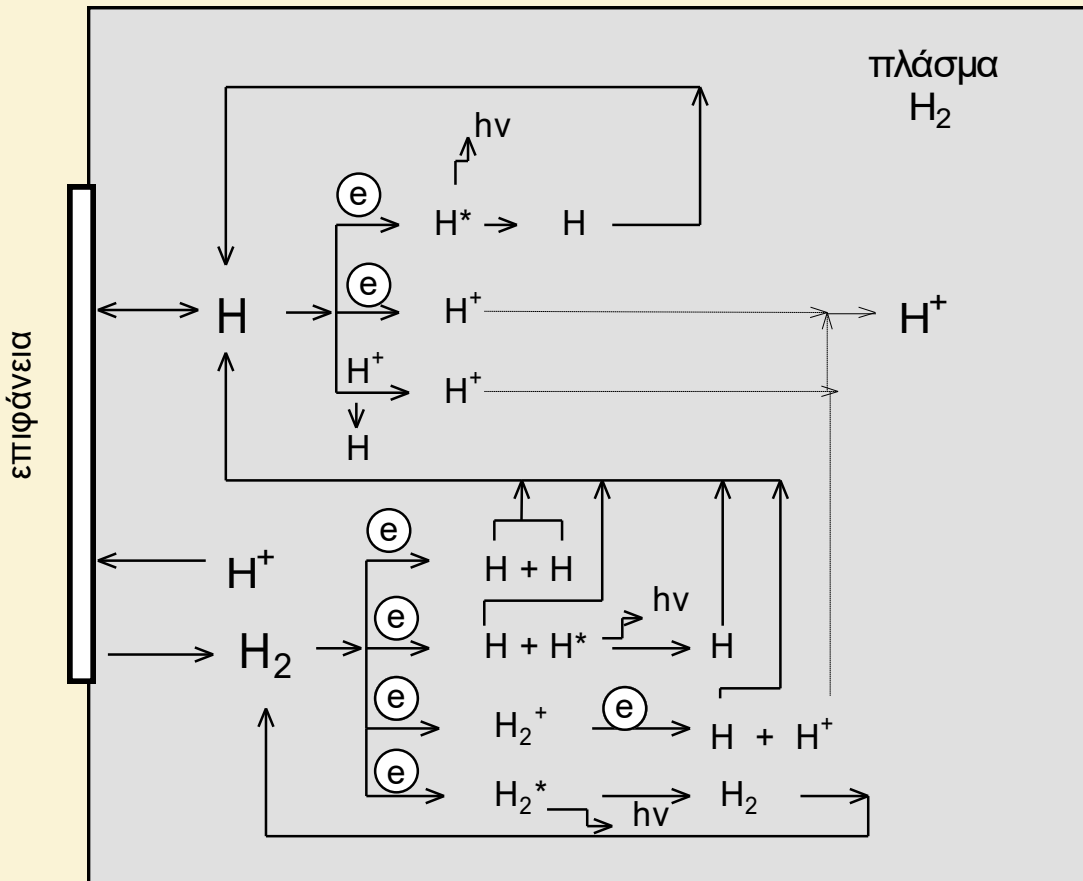


Διατάξεις εκκένωσης αίγλης ραδιοσυχνότητας σε λειτουργία



- Αντιδραστήρας πλάσματος
- Σύστημα κενού και ρύθμισης πίεσης
- Σύστημα παροχής αερίων
- Ηλεκτρική τροφοδοσία (27.12MHz, 3.5kWatt)
- Σύστημα ασφάλειας και ελέγχου

Πλάσμα εκκένωσης αίγλης H_2



Κυριότερες ατομικές και μοριακές συγκρούσεις στην εκκένωση αίγλης του H_2 :

διέγερση, διάσπαση, διασπαστική διέγερση και ιονισμός των μορίων H_2 ,

διέγερση και ιονισμός των ατόμων H ,

διάσπαση των ιόντων H_2^+
(Harrison 1986)

- $H_2 + e^- \rightarrow H + H + e^-$ διάσπαση
- $H_2 + e^- \rightarrow H_2^* + e^-$ διέγερση

- $H + e^- \rightarrow H^* + e^-$ διέγερση
- $H + e^- \rightarrow H^+ + e^-$ ιονισμός

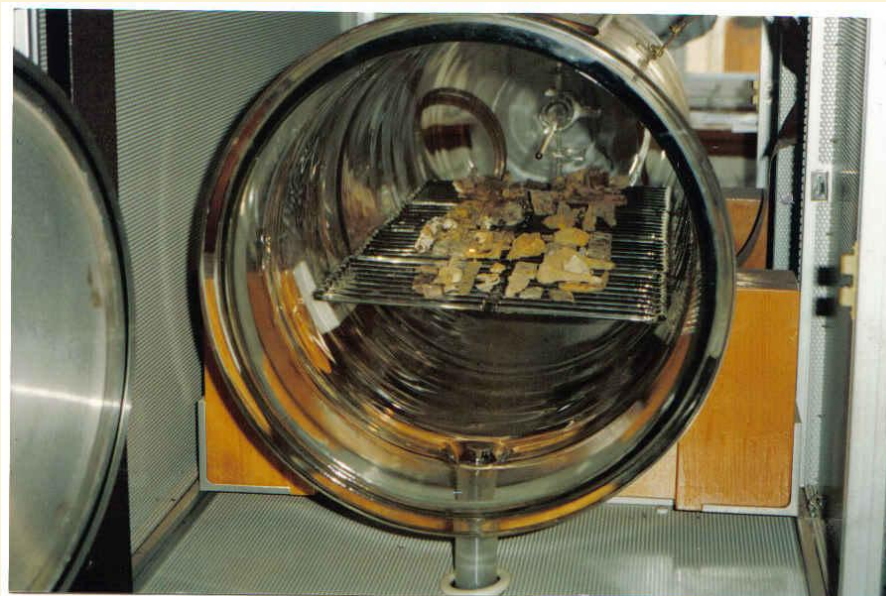
Προετοιμασία δειγμάτων – ανασκαφικά αντικείμενα

- **Τεχνητή Διάβρωση δοκιμίων** μαλακού χάλυβα, σχεδόν καθαρού Fe (99.6%) σε **θάλαμο αλατονέφωσης** (5% NaCl, 30°C) για 25 ημέρες ή **στο χώμα** (15% υγρασία, οξινισμένο διάλυμα NaCl) για 7 μήνες περίπου
- **Ανασκαφικά Αντικείμενα** (Ιερά Μονή Σιμωνόπετρας Αγίου Όρους, (19ος αι), λαογραφικά αντικείμενα και καρφιά με μερική ως πλήρη ορυκτοποίηση.

Στάδια επεξεργασίας

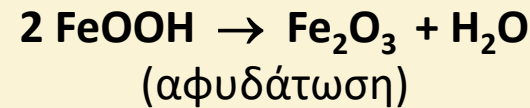
- **Pretreatment:** αρχική επεξεργασία, πιθανόν επαναλαμβανόμενη θερμοκρασίας 100-300°C και διάρκειας 1-10 ωρών
- **Passivation:** παθητικοποίηση, επεξεργασία 10-20 ωρών θερμοκρασίας 100-300°C ή και 400°C.

Gas	Power (kWatt)	Pressure (Torr)	Temperature (°C)
100% H ₂	0,65 - 2	0,8 - 1,6	100 - 400



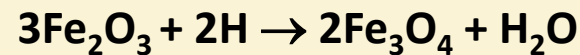
Αναγωγικές διεργασίες κατά την επεξεργασία με πλάσμα

Στο αναγωγικό πλάσμα H_2 πραγματοποιείται • αρχικά λόγω **θέρμανσης** η αφυδάτωση των οξυδροξειδίων \rightarrow αιματίτης - μαγκεμίτης

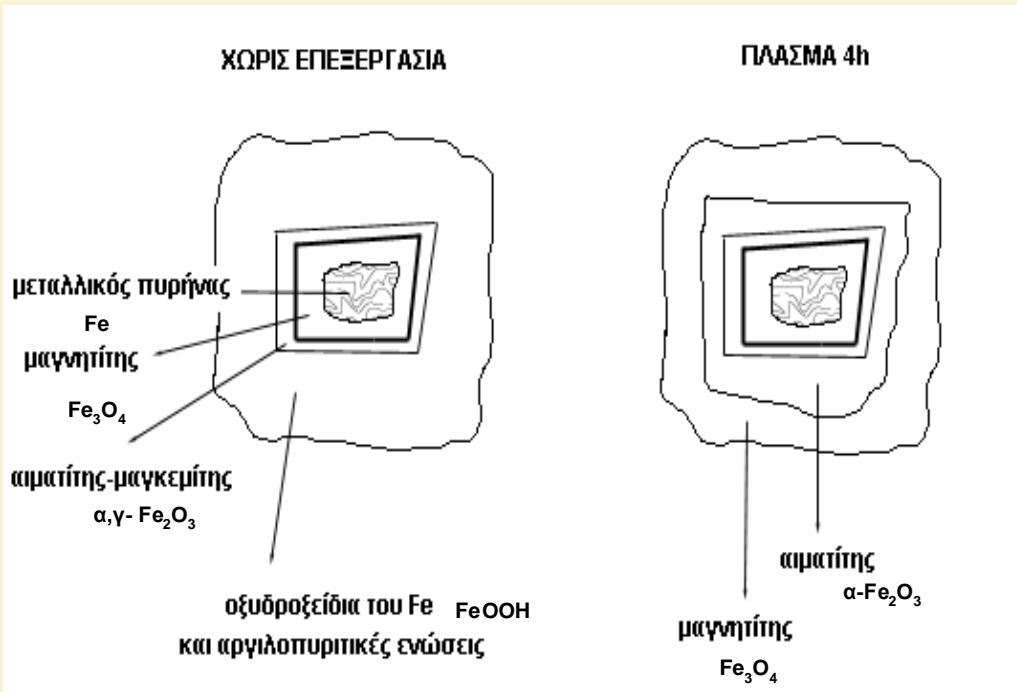
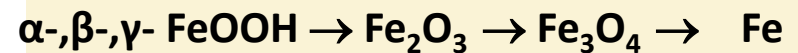


• στη συνέχεια λόγω **αναγωγικής δράσης του πλάσματος**:

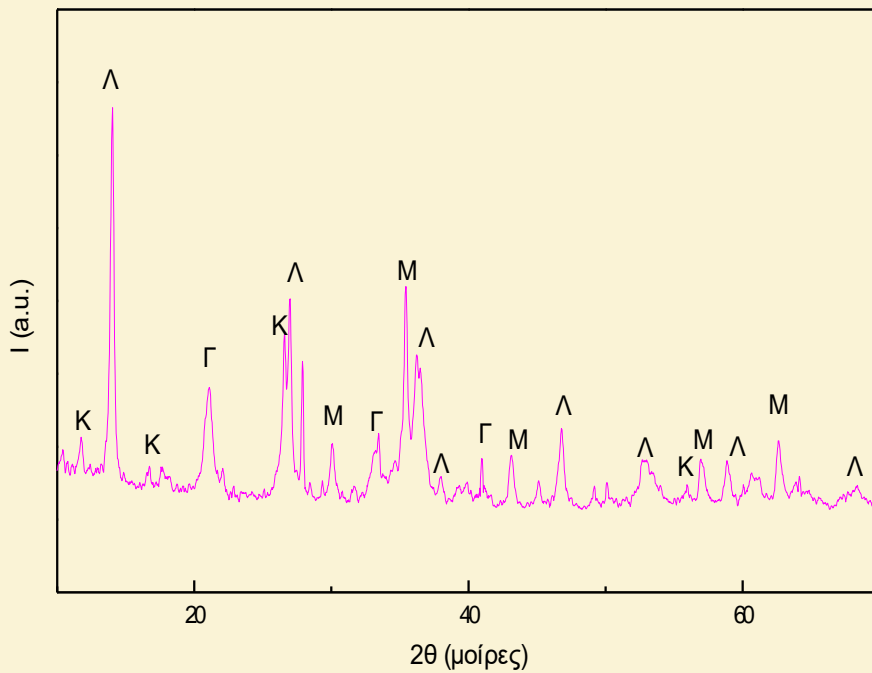
ο αιματίτης - μαγκεμίτης \rightarrow μαγνητίτης (αναγωγή)



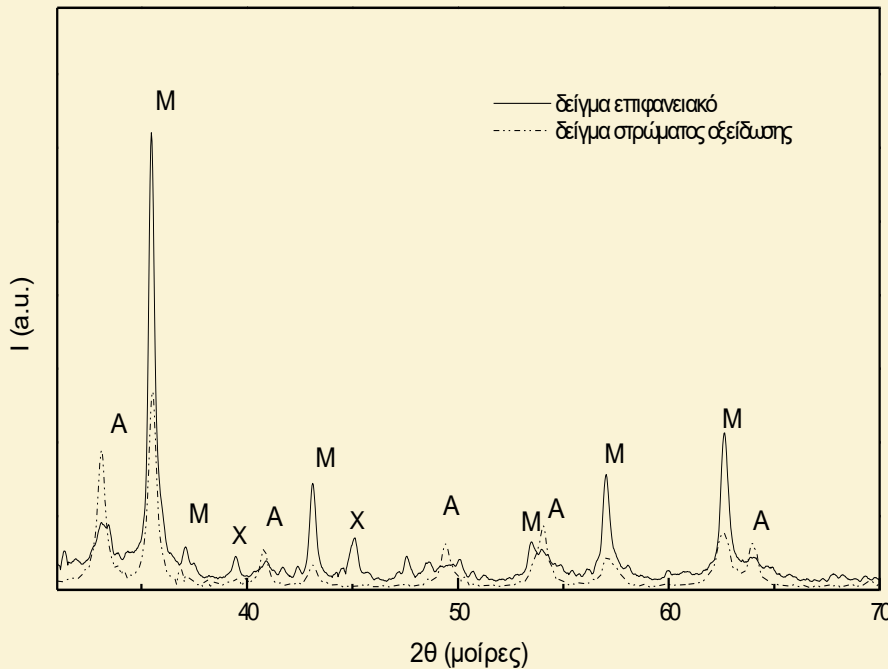
Διαδοχικά :



Αναπαράσταση διατομής ανασκαφικού αντικειμένου με μεταλλικό πυρήνα, **πριν και μετά** την αρχική επεξεργασία του σε πλάσμα H_2 , 240-280°C



Σχήμα 1: Φάσμα ακτίνων Χ (XRD) από σκόνη επιφανειακού στρώματος οξείδωσης από καρφί, πριν την επεξεργασία. Ακαγκανίτης (Κ), Γκαϊτίτης (Γ), Λεπιδ/της (Λ), Μαγνητίτης (Μ)



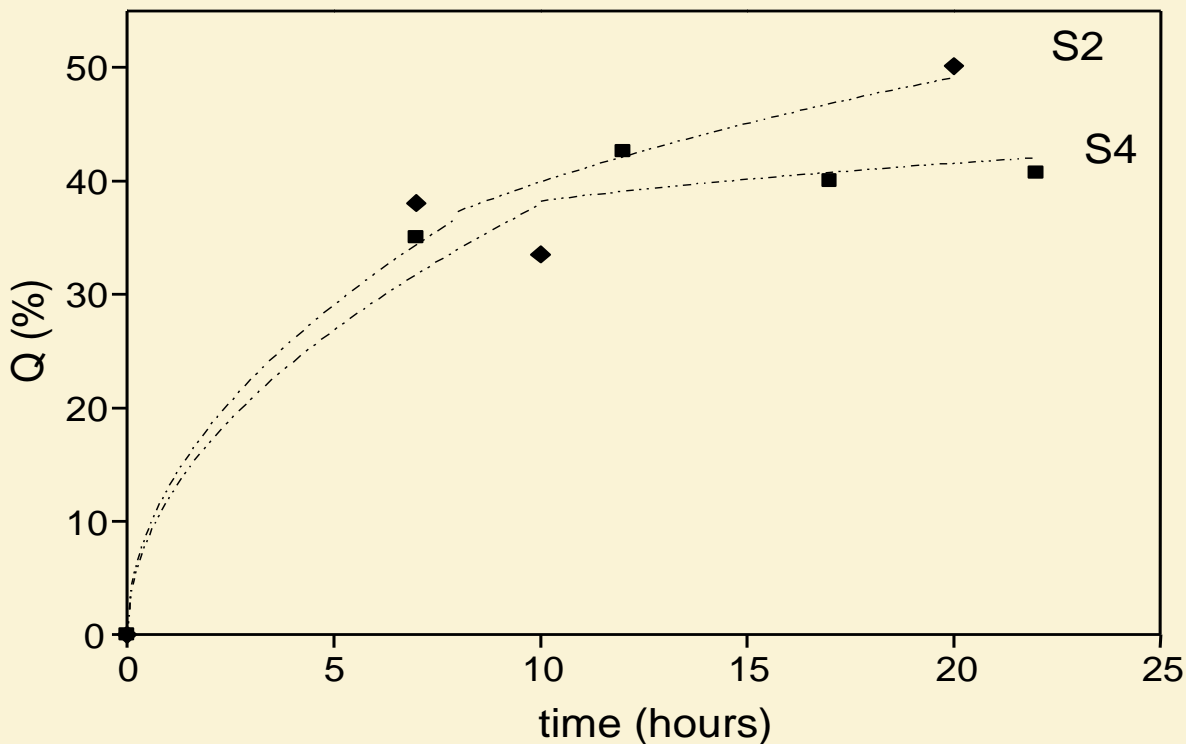
Σχήμα 2: Φάσμα ακτίνων Χ από δύο δείγματα του καρφιού: 1)σκόνη από **επιφανειακό στρώμα οξείδωσης μετά από τρίωρη αρχική επεξεργασία σε πλάσμα H_2** και 2)σκόνη από **όλο το στρώμα οξείδωσης μετά από 9ωρη αρχική επεξεργασία.**

Επιφανειακά υπερσχύει ο μαγνητίτης ενώ στο υποκείμενο στρώμα οξείδωσης υπερσχύει ο αιματίτης ο οποίος δεν έχει αναχθεί σε μαγνητίτη και μετά τις 9 ώρες επεξεργασίας. Μαγνητίτης (Μ), Αιματίτης (Α), SiO_2 (Χ). (Κοτζαμανίδη 2000)

Απομάκρυνση χλωριόντων

- **Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (NAA)**

ποσοστό απομάκρυνσης του χλωρίου με το χρόνο επεξεργασίας του σε πλάσμα H_2 $T= 240-260^\circ C$



S2: επεξεργασία εξωτερικού συσσωματώματος οξειδίων.

S4: επεξεργασία με αποκεκαλυμμένο το έσω στρώμα οξείδωσης

Μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης στα μεγάλα πορώδους και μειωμένης συνοχής διαβρωμένα αντικείμενα.
(Kotzamanidi, Sarris et al. 1999)

Απομάκρυνση χλωριόντων

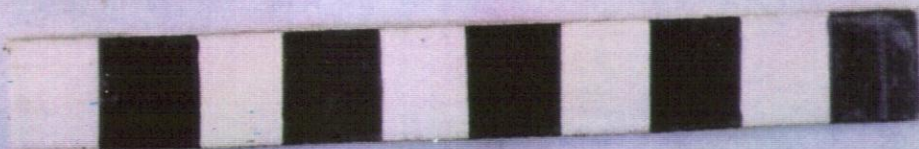
- απελευθέρωση χλωρίου λόγω **θέρμανσης στο πλάσμα** →
αφυδάτωση του ακαγκανίτη
$$2 \beta\text{-FeOOH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$$
- απομάκρυνση με **διάχυση** → εξάρτηση από το πορώδες
- μεγαλύτερη απομάκρυνση στα ανασκαφικά αντικείμενα από διαβρωμένα δοκίμια (≈50% στις πρώτες 6 ώρες)

Άρα

- η επεξεργασία στο πλάσμα H_2 προσφέρει τη συνδυαστική δράση της **αναγωγής του επιφανειακού στρώματος οξείδωσης σε μαγνητίτη** αφενός και αφετέρου της **συνεχούς απομάκρυνσης των Cl^-** από το πορώδες ανηγμένο στρώμα, στην ήπια θερμοκρασία των 250-380°C, η οποία δεν επιφέρει αλλαγές στη μικροδομή του αντικειμένου



Καρφί μετά την ανασκαφή,
χωρίς επεξεργασία. Διακρίνεται η
εξωτερική κρούστα οξειδίων διάβρωσης-
χερσογενών ορυκτών.



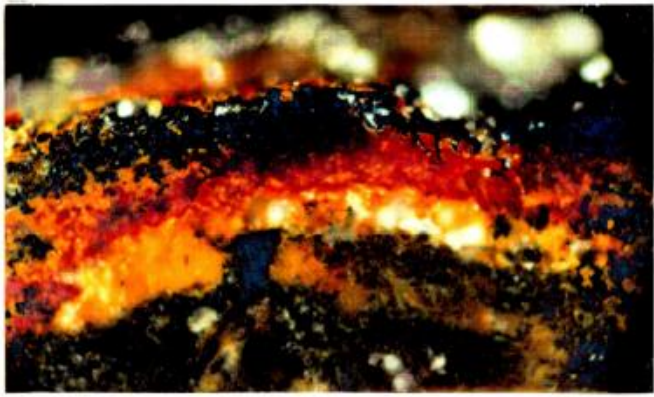
Τελική κατάσταση μετά από επεξεργασία
στο αναγωγικό περιβάλλον του
πλάσματος:

Αρχική επεξεργασία 4 ωρών σε πλάσμα H_2
στους $250^\circ C$ → απομάκρυνση της
εξωτερικής κρούστας οξειδίων-
χερσογενών ορυκτών με νυστέρι →
επεξεργασία 3 ωρών σε πλάσμα H_2 στους
 $250^\circ C$, απομάκρυνση των υπολοίπων της
εξωτερικής κρούστας οξειδίων-
χερσογενών ορυκτών με νυστέρι και
υαλόβουρτσα
→ τελική επεξεργασία σε πλάσμα H_2
στους $280^\circ C$

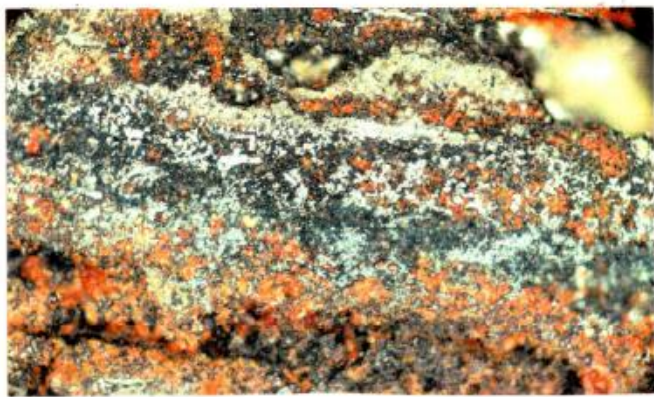


Αριστερά: Δοκίμιο χάλυβα τεχνητά διαβρωμένο στην αλατονέφωση, Διακρίνονται τα οξυδροξείδια του σιδήρου (**λεπιδοκροκίτης, γκαιτίτης**) σε όλη την επιφάνεια με ενδιάμεσες ζώνες του μαύρου μαγνητίτη.

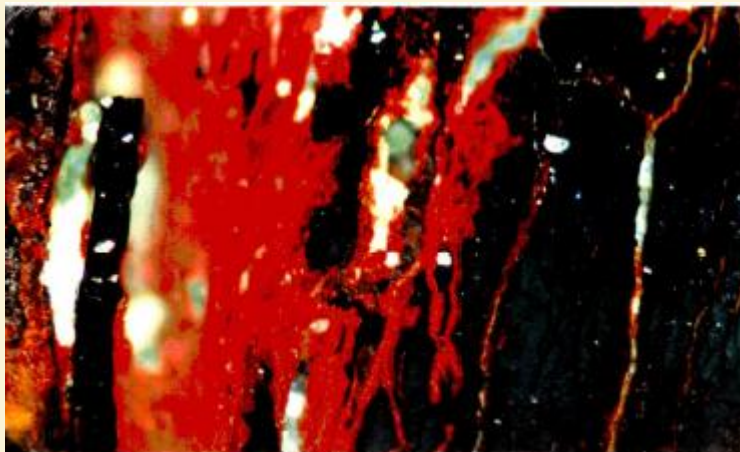
Δεξιά: μετά από επεξεργασία 4 ωρών σε πλάσμα H_2 240-260°C. Κύριο προϊόν ο μαγνητίτης επιφανειακά, με προϊόντα αιματίτη - μαγνητίτη στις κοιλότητες. Διακρίνονται τοπικά μικρές περιοχές με τη μεταλλική λάμψη του σιδήρου Fe



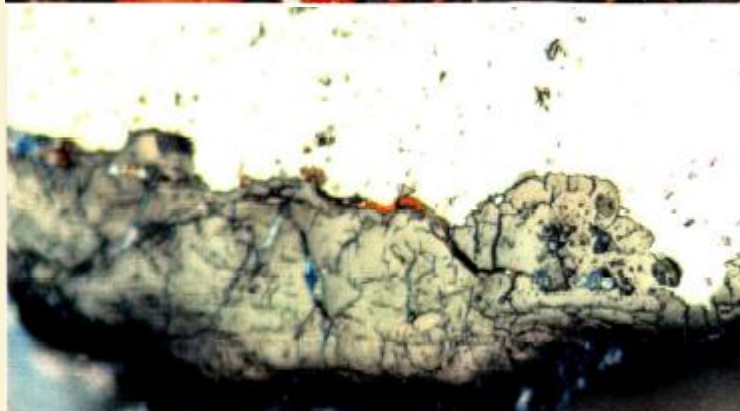
Επάνω: Αποκολλημένος φλοιός διάβρωσης από το διαβρωμένο δοκίμιο χάλυβα, στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Διακρίνεται η διαστρωμάτωση των οξειδίων που έχουν σπογγώδη υφή. Στο επάνω στρώμα, στρώμα επαφής με το μεταλλικό πυρήνα, κυριαρχεί ο μαγνητίτης (σκούρο τεφροπράσινο) ενώ ακολουθούν τα στρώματα λεπιδοκροκίτη-γκαιτίτη με πορτοκαλέρυθρες ανακλάσεις και του άμορφου οξυδροξειδίου λειμωνίτη.



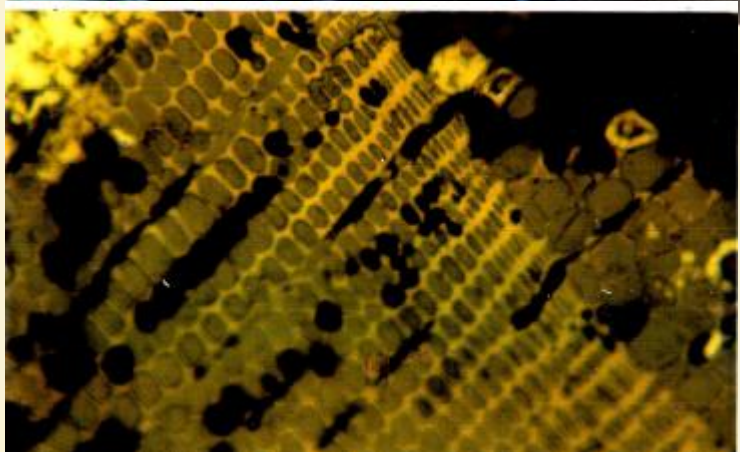
Κάτω: μετά από επεξεργασία 4 ωρών σε πλάσμα H_2 στους 280°C. Εμφανής η επικράτηση του μαγνητίτη (ανοιχτό τεφροπράσινο), έναντι του αιματίτη στα εσωτέρα στρώματα (ερυθρό).



Καρφί, μετά από πλάσμα 3ωρών σε 300° C, περιφέρεια διάβρωσης. Στο στρώμα διάβρωσης, πάχους 700μm, επικρατεί ο **αιματίτης** και η αναγωγή μικρότερου μέρους σε μαγνητίτη. Προς την κεντρική περιοχή της τομής ομογενές στρώμα μαγνητίτη, που προέρχεται από τη φυσική του διάβρωση στο χώμα.



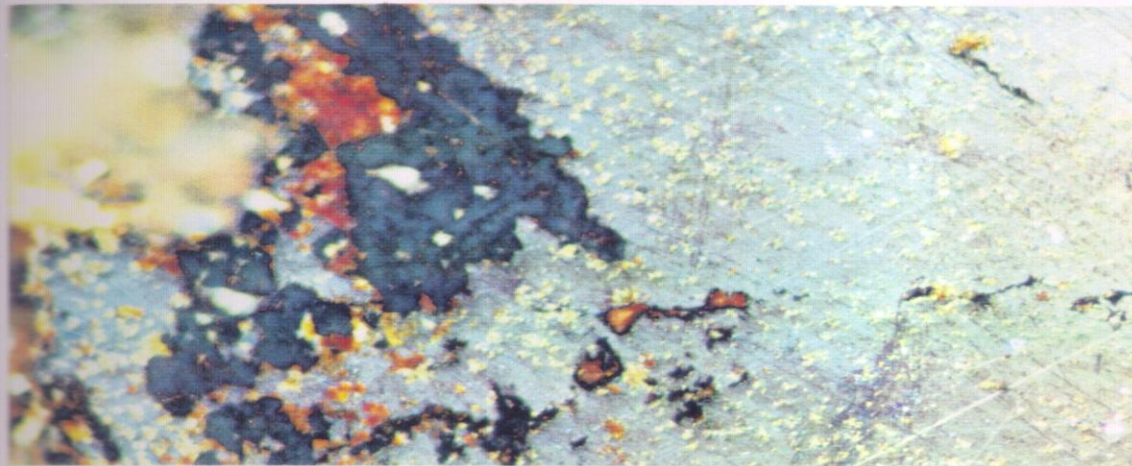
Αλυσίδα 3, μετά από τελική επεξεργασία 10 ωρών σε πλάσμα σε 380°C. Διακρίνεται ο μεταλλικός πυρήνας (επάνω μέρος, λαμπερό λευκό) και το εξωτερικό στρώμα διάβρωσης πάχους 300-350μm που έχει αναχθεί σχεδόν εξ' ολοκλήρου σε **μαγνητίτη** (σκούρο τεφρό). Διακρίνεται μικρή φλέβα από αιματίτη (ερυθρό) πάχους μόλις 15μm .



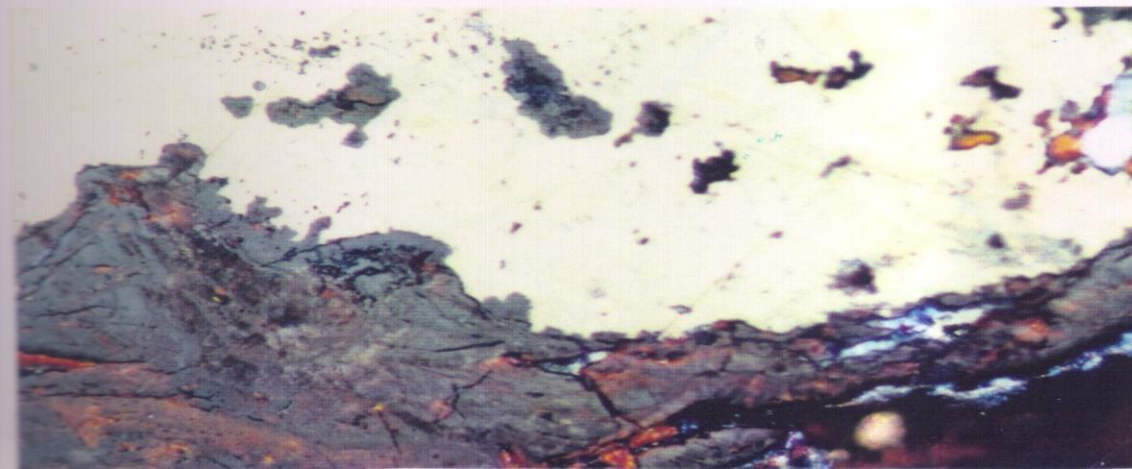
Καρφί, λεπτομέρεια από περιφέρεια. Εναπόθεση οξειδίων σιδήρου σε προσκολλημένο ξύλο, που πιθανόν να υπήρχε στο περιβάλλον ταφής του καρφιού. Τα προϊόντα διάβρωσης προσαρμόστηκαν στο σχήμα των τοιχωμάτων των κυττάρων.



Καρφί **χωρίς επεξεργασία**. Διακρίνεται το εξωτερικό στρώμα διάβρωσης του καρφίου. Εξωτερική επιφάνεια άμορφου **λειμωνίτη** (πορτοκαλόχρους) που ακολουθείται από στρώμα αιματίτη



Καρφί ίδια τομή. Εσώτερο στρώμα διάβρωσης που παρέμεινε μετά τη λείανση. Κρύσταλλοι τεφροκύανου **μαγνητίτη** που συμφύονται με κρυστάλλους ερυθρού **αιματίτη** και ρουβινομαρμαρυγία



Καρφί, **μετά από επεξεργασία 4 ωρών σε πλάσμα H₂**. Είναι εμφανής η μετατροπή και αναγωγή του μεγαλύτερου στρώματος διάβρωσης σε **μαγνητίτη** (τεφρό πράσινο). Διακρίνονται λεπτές στρώσεις αιματίτη.



Σπαθί το οποίο αποτελείται από δύο είδη μετάλλου, σίδηρο και κράμα χαλκού στη λαβή. Πριν την εφαρμογή της πλασματικής επεξεργασίας η λαβή καλύφθηκε με σιλικόνη



Η συντήρηση έγινε σε δύο στάδια, ένα που αφορούσε την λεπίδα του σπαθιού από σίδηρο και ένα δεύτερο που αφορούσε τη λαβή του από κράμα Cu, λόγω της διαφορετικής θερμοκρασίας που απαιτείται για καθένα από τα παραπάνω μέταλλα.



Καρφί, μετά την ανασκαφή. Είναι πλήρως ορυκτοποιημένο και δεν διατηρεί μεταλλικό πυρήνα. Δεν καλύπτεται από συσσωματώματα, εμφανίζει μόνο απλά προϊόντα οξείδωσης με έντονη την παρουσία γκαιίτη.



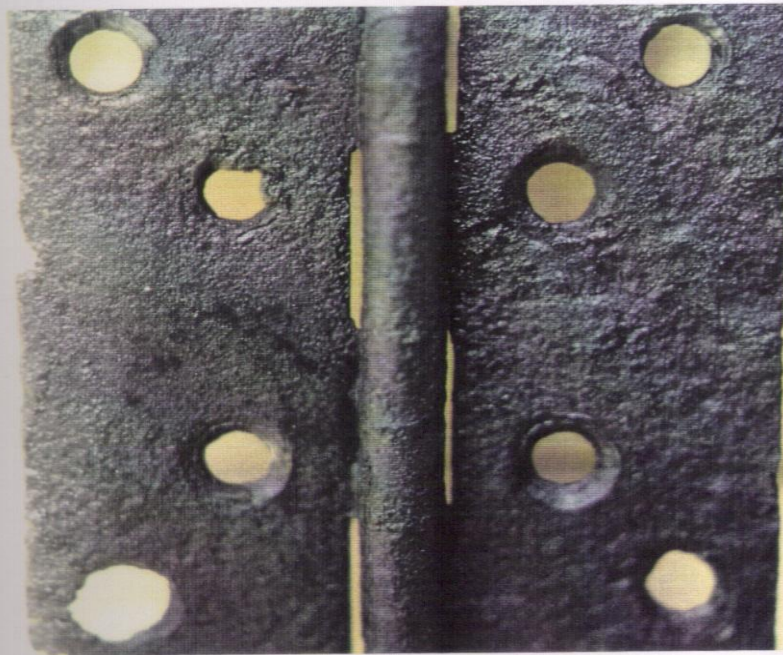
Μετά από 10 ωρών επεξεργασία σε πλάσμα H_2 στους $380-400^{\circ}C$. Σχεδόν σε ολόκληρη στην επιφάνεια μαγνητίτης (μαύρο χρώμα). Τοπικά διακρίνεται ελάχιστο ποσοστό σιδήρου (μεταλλική λάμψη), ενώ σε μικρές ποσότητες υπάρχει αιματίτης (καστανέρυθρες ανακλάσεις).



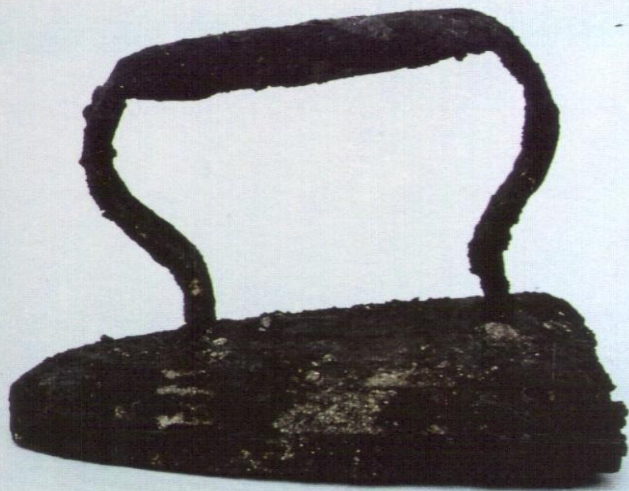
Καρφί, εγκάρσια τομή. Πλήρως ορυκτοποιημένος πυρήνας με μικρή αξονική τρύπα.



Μεντεσές πόρτας, μετά την ανασκαφή χωρίς επεξεργασία. Παρουσίασε ιδιαίτερη δυσκολία στον καθαρισμό του διότι τα εξωτερικά συσσωματώματα ήταν κατά τόπους πολύ σκληρά.



Τελική κατάσταση μετά από επεξεργασία σε πλάσμα H_2 . Υποβλήθηκε επαναληπτικά σε αναγωγική επεξεργασία προκειμένου όλα τα εξωτερικά συσσωματώματα να γίνουν εύθρυπτα και να μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν από όλη την επιφάνεια του αντικειμένου. Επίσης, κατάφεραν να αποκολληθούν 5 βίδες που ήταν αρχικά σφηνωμένες μέσα στις οπές τους.



Σίδερο ρούχων, μετά την ανασκαφή χωρίς επεξεργασία. Το αντικείμενο διατηρεί μεταλλικό πυρήνα και καλύπτεται από εξωτερικά συσσωματώματα οξειδίων διάβρωσης και χερσογενών ορυκτών.



Τελική κατάσταση μετά από επεξεργασία στο αναγωγικό περιβάλλον του πλάσματος.

→ 6 ώρες επεξεργασία σε πλάσμα H_2 στους $300^\circ C$ → απομάκρυνση των εξωτερικών συσσωματωμάτων με νυστέρι και υαλόβουρτσα μέχρι να αποκαλυφθεί η αρχική επιφάνεια του αντικειμένου → Τελική επεξεργασία 8 ωρών στους $300^\circ C$. Μετά την όλη επεξεργασία αποκαλύφθηκαν οι λεπτομέρειες της αρχικής επιφάνειας καθώς και τα γράμματα "GM" και "LONDON".

ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ

- Ο χαλκός και τα κράματά του είναι γνωστά και παράγονται/χρησιμοποιούνται από την **3^η χιλιετία π.Χ.** στα νησιά του Αιγαίου, ιδιαίτερα στην Κρήτη και την Κύπρο.
- Μόλις άρχισε να παράγεται, στα προϊστορικά χρόνια, ο Cu από τα μεταλλεύματά του, σχεδόν ταυτόχρονα ανακαλύφθηκαν τα κράματά του, **οι μπρούντζοι (bronze)**.
- Οι μπρούντζοι αντικατέστησαν τον χαλκό λόγω ενισχυμένων ιδιοτήτων

ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ

- Αρχικά παράγεται/ χρησιμοποιείται η πρώτη μορφή του μπρούντζου, ο **αρσενικούχος μπρούντζος** : το κράμα χαλκού με αρσενικό (Cu –As) → *πρώιμη εποχή χαλκού*
- Αργότερα και ιδιαίτερα στην 2^η χιλιετία π.Χ , στον Μινωικό και Μυκηναϊκό πολιτισμό (ύστερη εποχή του χαλκού) παράγεται/χρησιμοποιείται ο **μπρούντζος**, το κράμα χαλκού με κασσίτερο (Cu –Sn) – αλλιώς **κρατέρωμα**- για την κατασκευή όπλων, εργαλείων και οικιακών αντικειμένων. → *ύστερη εποχή χαλκού*



Νόμισμα Φιλίππου Β' μέσα 4^{ου} αι.π.Χ.
Κράμα Cu-Sn.

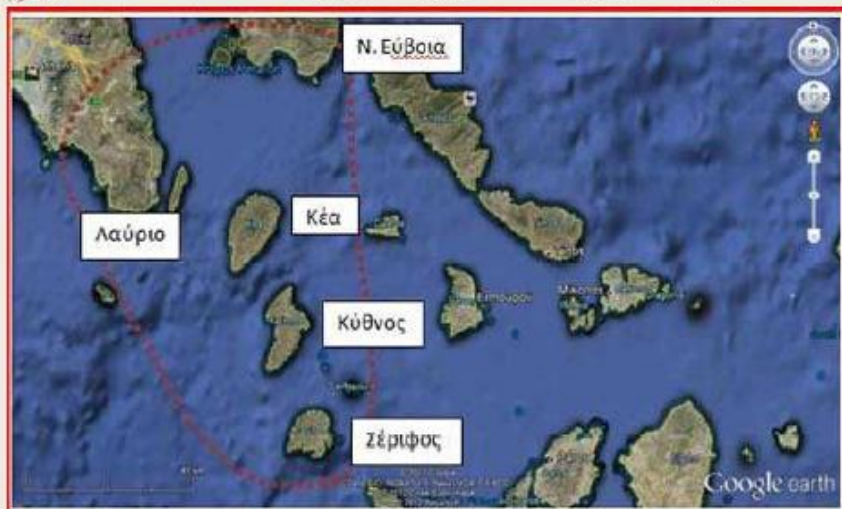
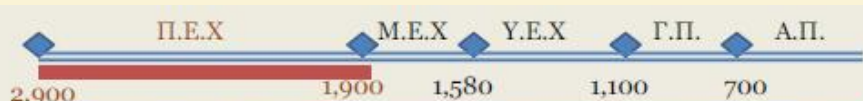
ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ

- Ο **ορείχαλκος (brass)**, το κράμα χαλκού με ψευδάργυρο (Cu –Zn) - αλλιώς τσίγκος- είναι άγνωστος στους προϊστορικούς και κλασσικούς χρόνους και παράγεται ελληνιστική εποχή, από τους Ρωμαίους και αργότερα από τους Βυζαντινούς.



Νόμισμα Νέρωνα 1^{ος} αι. μ.Χ.
Κράμα Cu-Zn.

ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ



«θησαυρός της Κύθνου» (3000πΧ) αποτελείται από εργαλεία (πελέκες, σμίλες) και σωρούς σκωριών / καταλοίπων

Η τέχνη της μεταλλουργίας των μετάλλων είχε αναπτυχθεί στην Ελλάδα από την εποχή του χαλκού.

Στην πρώιμη εποχή του χαλκού (2500π.Χ.) ο Cu παραγόταν στα μεταλλευτικά κέντρα της περιοχής (**Κύθνος, Σέριφος, Λαύριο**) από τοπικούς χαλκείς με εξαιρετική καθαρότητα.

Στην Χρυσοκάμινο της **Κρήτης** στην πρωτομινωϊκή περίοδο.

Στη **Σίφνο** από τα αρχαιότερα μεταλλεία στον κόσμο για την παραγωγή αργύρου και μολύβδου (Αγ. Σώστης και 4 ακόμη τοποθεσίες)

Κρισιμότερες περίοδοι στην εξέλιξη της μεταλλουργίας του χαλκού

➔ Η Ύστερη εποχή του χαλκού (1580-1150π.Χ. Μυκηναϊκή εποχή)

Στα Μυκηναϊκά βασίλεια δραστηριοποιούνταν 400 χαλκείς, μία τάξη με ιδιαίτερα προνόμια.

Η παραγωγή από τοπικά μεταλλεύματα μειώνεται και ο χαλκός εισάγεται, ιδιαίτερα από την Κύπρο, σε **χελώνες** (πλινθώματα) που το σχήμα τους μοιάζει με τομάρι βοδιού και ζυγίζουν 1 τάλαντο (25kg)



αριστερά: **Χελώνα** χαλκού

δεξιά: τρόπος μεταφοράς της

(αγαλματίδιο από τρίποδα, Κύπρος) Παπαδημητρίου 2012

Κρισιμότερες περιόδους στην εξέλιξη της μεταλλουργίας του χαλκού

Από τον 11^ο αι σταματά η παραγωγή του μπρούντζου, με την κάθοδο των Δωριέων και ξεκινά πάλι το 950π.Χ.

➔ Γεωμετρική εποχή

Ο Fe αντικαθιστά τον Cu. Έλλειψη πρώτων υλών.

Η **ανακύκλωση και ανάττηξη** αναπληρώνουν το κενό. Η ανάπτυξη της **σφυρηλασίας** ανεξάρτητα από τη χύτευση, συνεισφέρει στην εξοικονόμηση υλικού.

Έναρξη παραγωγής χαλκού από ελληνικά μεταλλεύματα στην Ηπειρωτική Ελλάδα, όπως στη Φθιώτιδα από την κλασσική έως την ρωμαϊκή εποχή.

Ένα **χυτό** δακτυλίδι Μυκηναϊκής εποχής (12αι. π.Χ) και δύο **σφυρήλατα** δακτυλίδια Γεωμετρικής εποχής (10αι. π.Χ) 7 φορές ελαφρύτερα.

Τα σφυρήλατα αντικείμενα είναι πολύ πιο σκληρά και ανθεκτικά από τα χυτά, άρα το πάχος τους μπορεί να περιορισθεί! (Παπαδημητρίου 2012)



Στάδια παραγωγής χαλκού

- ➔ **Εξόρυξη μεταλλεύματος:** Μαρτυρία εξόρυξης οι αρχαίες μεταλλευτικές στοές, πολυάριθμα πράσινα ορυκτά του χαλκού (μαλαχίτης-αζουρίτης). Ερευνητικά προγράμματα μελέτης αρχαίων μεταλλείων



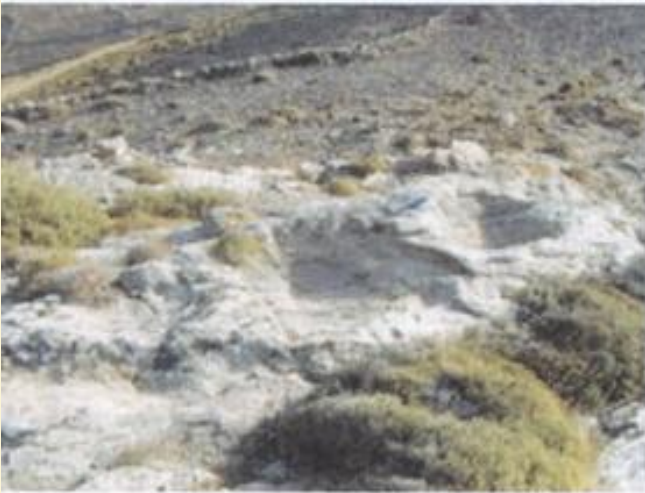
Απολεπίσματα πράσινων χαλκούχων ορυκτών σε χαλαζία στην ΒΔ Κύθνο (Μπασιάκος 2010)



Είσοδος σε αρχαία μεταλλεία (Φιλιππάκη 2019)

Στάδια παραγωγής χαλκού

➔ **Εμπλουτισμός μεταλλεύματος:** Βέλτιστη απομάκρυνση των στείρων υλικών, όπως περιβάλλοντα πετρώματα που συνοδεύουν το μεταλλοφόρο υλικό (π.χ. σχιστόλιθος, χαλαζίτης). Με θρυμματισμό και χειροδιαλογή, με βάση το βάρος ή το χρώμα.



Τρεις κοιλάτρες λαξευμένες στο σχιστολιθικό υπόβαθρο, πιθανά για τον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος στη θέση Αβεσσαλός Σερίφου. Θέσεις εμπλουτισμού κοντά στην εξόρυξη. Κοιλάτρες διαμέτρου 10-40cm
(Μπασιάκος 2010)

Εκκαμίνευση του χαλκού

Ερυθροπύρωση κλιβάνου με
ξυλοκάρβουνο

Φόρτωση λεπτόκκοκου μεταλλεύματος και
ξυλοκάρβουνο σε στρώσεις και διοχέτευση αέρα
από φουσερά τοποθετημένα στον πυθμένα

Στη θερμοκρασία περίπου $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, **αναγωγή
των οξειδίων του χαλκού**, και τήξη του χαλκού
(σημείο τήξης $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$) με απελευθέρωση CO_2

Τελικό προϊόν σκωρία και χαλκός. Ο χαλκός
στον πυθμένα σε μορφή «χελώνας»

Κάμινοι για την παραγωγή του χαλκού

➔ **Μεταλλουργικές εστίες:** Μικρής διαμέτρου (30cm) κοιλότητες στο έδαφος, επενδυμένες με χώμα ή πέτρες. Θέσεις εκκαμίνευσης της 3^{ης} χιλ.π.Χ στο Νότιο Αιγαίο σε περιοχές εκτεθειμένες σε έντονους ανέμους (φυσική παροχή αέρα). Η επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών γινόταν κυρίως με φυσικό ελκυσμό (δηλ. με τον άνεμο) και δευτερευόντως υποβοηθούνταν με φυσερά.



Πυθμένας καμίνου σκαλισμένος στο βράχο στα Αεράτα Σερίφου και θραυσμένες σκουριές για την ανάκτηση των ψηγμάτων χαλκού (Παπαδημητρίου 2012)

Σκουριές και θραύσματα κεραμικής επένδυσης εστίας στην Πρωτοκυκλαδική θέση παραγωγής χαλκού, στις Σκουριές Κύθνου (Μπασιάκος 2010)



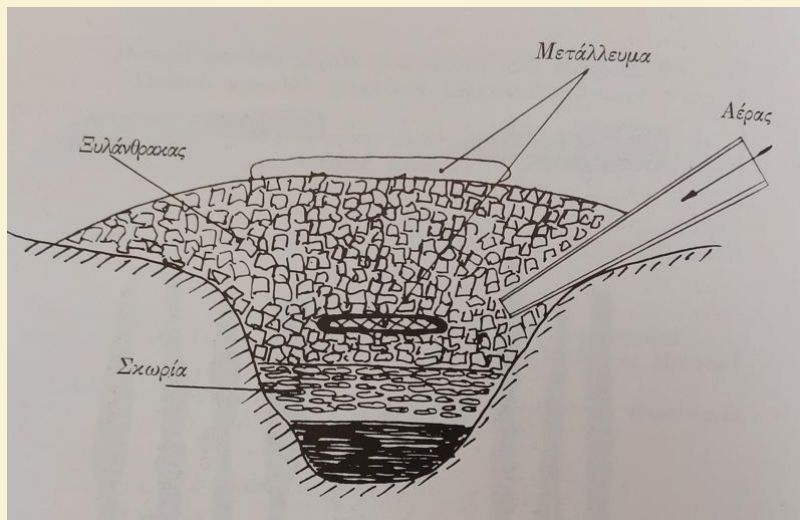
Κάμινοι για την παραγωγή του χαλκού

Καμίνια: Διαφοροποιούνται ανάλογα με την περιοχή και την χρονική περίοδο.

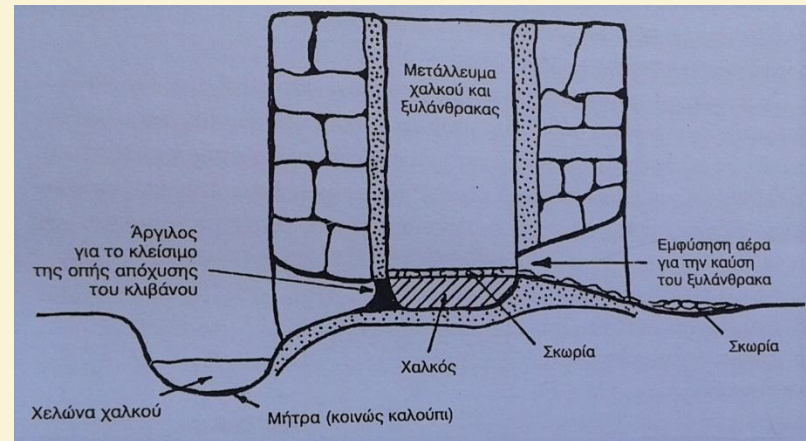
➔ Διάτρητα καμίνια, 3^η χιλ. π.Χ στο Νότιο Αιγαίο

Αρχαϊκή μέχρι ελληνιστική εποχή, μικρές κάμινοι με ανεπτυγμένη τεχνική παραγωγής καθαρού χαλκού.

Ρωμαϊκή εποχή, μεγάλες κάμινοι, χαλκός με μεγάλο ποσοστό περιεχόμενου σιδήρου.



Πρωτόγονος λακκοειδής κλιβάνος παραγωγής μετάλλου σύμφωνα με τον Βαρουφάκη (1996)



Σκαρίφημα αρχαίου κλιβάνου (Tylecote R.F., *A history of Metallurgy*)

Κάμινοι για την παραγωγή του χαλκού

→ Η διατήρηση της υψηλής θερμοκρασίας επιτυγχάνονταν αφενός με την επιλογή των κατάλληλων θέσεων εκκαμίνευσης, συνήθως σε περιοχές με φυσική παροχή έντονων ανέμων, αλλά και με τη βοήθεια των φυσερών τα οποία συνδέονταν με την κάμινο με πήλινους συνήθως σωλήνες, τα ακροφύσια.

→ Ο φυσικός ελκυσμός δεν επιτρέπει την ανάπτυξη τόσο υψηλών θερμοκρασιών στην κάμινο → ο διαχωρισμός του μετάλλου από την σκουριά ατελής → οι σκουριές αφού θραύονταν σε μικρά κομμάτια για να ανακτηθούν οι σταγόνες και τα ακανόνιστα τεμαχίδια χαλκού → εξασφάλιζε υψηλή καθαρότητα στον χαλκό και άριστες μεταλλοτεχνικές ιδιότητες.



Πειραματικά τεμαχίδια σκουρίας-χαλκού ως προϊόν από προσομοίωση εκκαμίνευσης χαλκού. (Φιλιππάκη 2019)

Επεξεργασία μετάλλου

1. Τήξη για καθαρισμό από προσμίξεις και για την κραμάτωση (ανάμειξη με Sn για τον μπρούντζο) **Χύτευση** του τήγματος σε μήτρες που έχουν το επιθυμητό σχήμα. Χρησιμοποιούνται τόσο ανοικτές όσο και κλειστές μήτρες κατασκευασμένες από μαλακούς λίθους ή πηλό.
2. Αφαίρεση του αντικειμένου από τη μήτρα και **σφυρηλάτηση**. Η διαδικασία περιλαμβάνει επαναλαμβανόμενες ανοπτήσεις και σφυρηλάτηση εν θερμώ ή και εν ψυχρώ.

Χύτευση



Σφυρηλασία

κύρια τεχνική μορφοποίησης

επικουρική τεχνική για το τελείωμα του αντικειμένου

Όλα τα παραπάνω στάδια αφήνουν το **αποτύπωμά τους** στην εξωτερική επιφάνεια και την εσωτερική δομή των αντικειμένων.

Έρευνα για την προέλευση μεταλλεύματος, για την μεταλλουργία και την παραγωγή χαλκού

Η έρευνα εστιάζει στα:

- **μεταλλεύματα** από μεταλλεία.
- **μεταλλουργικά παραπροϊόντα** των τότε μεταλλουργικών κέντρων

→ Οι **μεταλλουργικές σκωρίες** από την εκκαμίνευση του μετάλλου περιέχουν όλα τα υπόλοιπα συστατικά που περιέχονταν στην κάμινο, εκτός του μετάλλου, ενώ περιέχουν μικρές ποσότητες μετάλλου με τη μορφή σφαιριδίων. Συνήθως μαύρου χρώματος και μεγάλου βάρους. Στην εξωτερική επιφάνεια φέρουν στίγματα ή φλέβες οξειδίων /υδροξειδίων **πράσινου** χρώματος.

→ Τα **μεταλλουργικά κεραμικά** : θραύσματα της εστίας ή της καμίνου, των φυσερών και ακροφυσίων, μήτρες χύτευσης. Τα ακροφύσια ήταν οι πήλινοι σωλήνες που συνέδεαν τα φυσερά με την κάμινο.

- **Εργαλεία** από όλα τα στάδια παραγωγής (**λίθινα, οστέινα, μέταλλα**)
- **μεταλλικά αντικείμενα, τέχνηρα**, γνωστής προέλευσης και εποχής

Ενώ τα μεταλλεύματα χαλκού έχουν σήμερα εξαφανιστεί λόγω της εξαντλητικής τους εκμετάλλευσης από τους αρχαίους και τους νεώτερους, αδιάψευστος μάρτυρας για την εκμετάλλευσή τους είναι η ύπαρξη σκωριών μεταλλουργικής κατεργασίας (Παπαδημητρίου 2012)

Έρευνα για την προέλευση μεταλλεύματος, για την μεταλλουργία και την παραγωγή χαλκού

- **πειραματικά προϊόντα** που προκύπτουν από πειράματα προσομοίωσης
 - ➔ προσομοίωση μεταλλουργικής καμίνου και παραγωγής μετάλλου (*Catarotis M., Bassiakos Y., 2007*)
 - ➔ τεχνητή διάβρωση δοκιμίων χαλκού (*Σαμαρά Κ., 2008*)





Πειραματική προσομοίωση λειτουργίας φρεατώδους μεταλλουργικού φούρνου για την εκκαμίνευση (παραγωγή) χαλκού χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη, χαμηλής περιεκτικότητας, χαλκούχο μετάλλευμα (μαλαχίτης σε σχιστόλιθο) με την προσθήκη ξυλοκάρβουνου και συλλυπάσματος (σιδηρομετάλλευμα, ασβεσίτη). Η πειραματική διαδικασία απέδωσε «ράβδους»/ίνες χαλκού και σκωρίες, η χημική και μεταλλογραφική ανάλυση των οποίων έδειξε ότι είναι ταυτόσημη με αυτή των προϊστορικών ευρημάτων της ανασκαφής στο Χρυσοκάμινο/Α. Κρήτη (Prof. P.P. Betancourt)

Διάβρωση χάλκινων ανασκαφικών αντικειμένων

Τα μέταλλα είναι θερμοδυναμικά ασταθή και έχουν την προδιάθεση να μετατραπούν στις ίδιες χημικά και κρυσταλλογραφικά **αρχικές τους μορφές** (οξειδία) κατά τη διάβρωση **στην ατμόσφαιρα** (οξυγόνο, υγρασία) ή **στο νερό** (διαλυμένο οξυγόνο).

Η βασική δράση κατά τη διάβρωση είναι **οξειδωτική** με την έννοια της απομάκρυνσης ηλεκτρονίων από το μέταλλο ή τα κράματα.

- ο όρος **πάτινα**, περιγράφει ένα στρωτό (λείο) συνεχές επιφανειακό στρώμα που διατηρεί τις λεπτομέρειες και το σχήμα του αρχικού αντικειμένου.
- ο όρος **διάβρωση**, περιγράφει τα ορυκτοποιημένα στρώματα οξειδίων του μετάλλου, που δεν σχηματίζουν ένα συνεχές και λείο στρώμα. Επίσης επιφανειακά παρατηρείται η συσσώρευση χερσογενών υλικών.

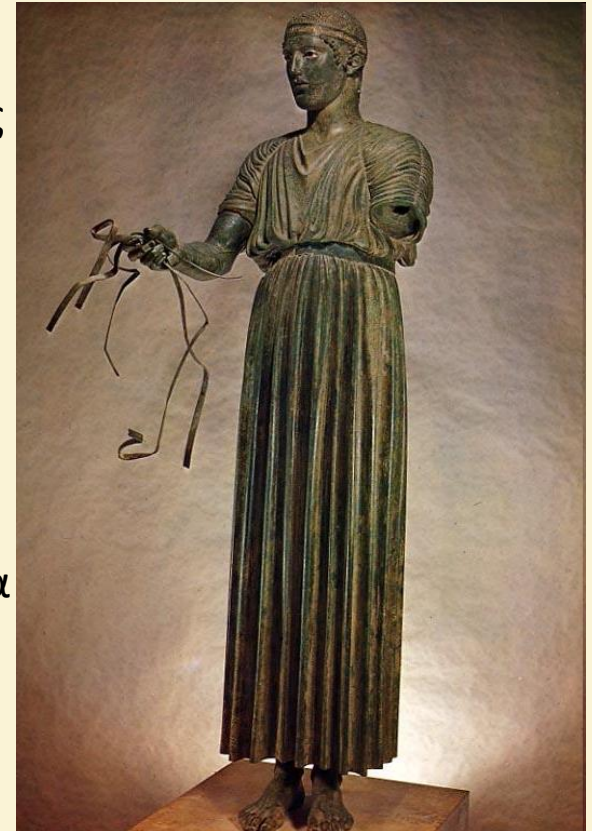
Διάβρωση χάλκινων ανασκαφικών αντικειμένων

Χαρακτηριστική είναι η αναφορά του Πλούταρχου στις επιφανειακές αλλοιώσεις στα ορειχάλκινα αγάλματα στους Δελφούς:

“Αυτός γαρ υφ’ εαυτού παλαιούμενος ο χαλκός αποπνέει και μεθήσιν τον ιόν, ον η πυκνότητα συνέχουσα και παχνούσα ποιεί εμφανή δειά το πλήθος” (περί του μη εμμέτρως χραν νυν την Πυθίαν 396b3)

Αποδίδει τις αλλοιώσεις αυτές στο ότι ο χαλκός *αποπνέει* (εξατμίζεται, εξαχνώνεται) και δημιουργεί το άνθος, δηλ. τα προϊόντα διάβρωσης.

Είναι θαυμαστή η ορθότητα του συλλογισμού του που περιέχει τη δυνατότητα αντίδρασης του χαλκού, αντίληψη που κυριάρχησε μετά από επιστημονική έρευνα μόλις την δεκαετία του 1960.



Ηνίοχος
ορειχάλκινο, 475 π.Χ.

Διάβρωση χάλκινων ανασκαφικών αντικειμένων

Τα κυριότερα οξείδια του χαλκού.

Ο **κυπρίτης** αποτελεί και το πιο σύνηθες προϊόν διάβρωσης σε απευθείας επαφή με την μεταλλική επιφάνεια ή και κάτω από τα όρια της αρχικής επιφάνειας



Οξείδιο		Κρυσταλλικό σύστημα	Χρώμα
Cu_2O	κυπρίτης	κυβικό	υπομεταλλικό κόκκινο
CuO	τενορίτης	μονοκλινές	μεταλλικό γκρι μαύρο
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2$	σπερτινίτης	άμορφο	μπλε πράσινο
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$,	μαλαχίτης	κυβικό	αχνό πράσινο
$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	αζουρίτης	μονοκλινές	υαλώδες μπλε

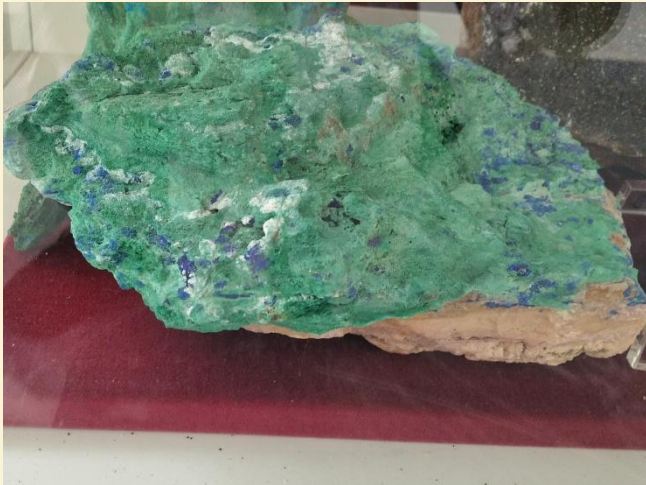
Σε συνθήκες ενταφιασμού

Πρώτο στρώμα
κυπρίτης



Δευτερογενές στρώμα
μαλαχίτης → ομοιόμορφη
και καλή αισθητικά πάτινα

- Ο **μαλαχίτης και αζουρίτης**, ανθρακούχες ενώσεις του **χαλκού**, αποτελούν κύρια προϊόντα διάβρωσης για ανασκαφικά αντικείμενα, γνωστά από την αρχαιότητα.
- Ο **μαλαχίτης** αποτελούσε από την αρχαιότητα σημαντικό μέταλλευμα για την παραγωγή χαλκού.

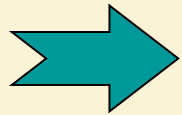


μαλαχίτης – αζουρίτης

Συλλογή Τμ. Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών, Νο 84,64

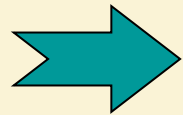
Ασθένεια του Χαλκού

Οι χλωριούχες ενώσεις του χαλκού, μέσα στην πάτινα του αντικειμένου, αποτελούν τον κυριότερο κίνδυνο για τη σταθερότητα των χάλκινων αντικειμένων.



Οδηγούν στην αργή αλλά προοδευτική διάβρωση του χαλκού, γνωστή ως **"η ασθένεια του χαλκού"** ή **«ο καρκίνος του χαλκού"**, η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη χλωριούχων ενώσεων.

Έχει ως αποτέλεσμα :

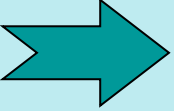


- τη συσσώρευση **ανοιχτοπράσινων εξανθημάτων** με υφή πούδρας ή ασυνέχειες στην επιφάνεια
- τη δημιουργία **ρωγμών** ή ακόμα και την πρόκληση **αποκόλλησης** υλικού από το αντικείμενο.

Ασθένεια του χαλκού

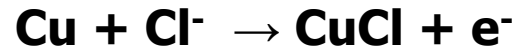
Συγκεκριμένα, η παρουσία του υποχλωριούχου χαλκού, **CuCl**, **ναντοκίτη** ως προϊόν διάβρωσης κοντά στην μεταλλική επιφάνεια ευθύνεται για την ασθένεια του χαλκού



- Πώς;  Με την επίδραση της **υγρασίας** και του **αέρα**
- Σχηματίζονται **υδροξυχλωριούχες ενώσεις του χαλκού** σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές (ατακαμίτης, παρατακαμίτης):



- Συνεχής κατανάλωση μεταλλικού χαλκού και το σχηματισμό υποχλωριούχου χαλκού (ναντοκίτη, CuCl) στην επιφάνεια του μετάλλου.



self-accelerated κυκλική διαδικασία



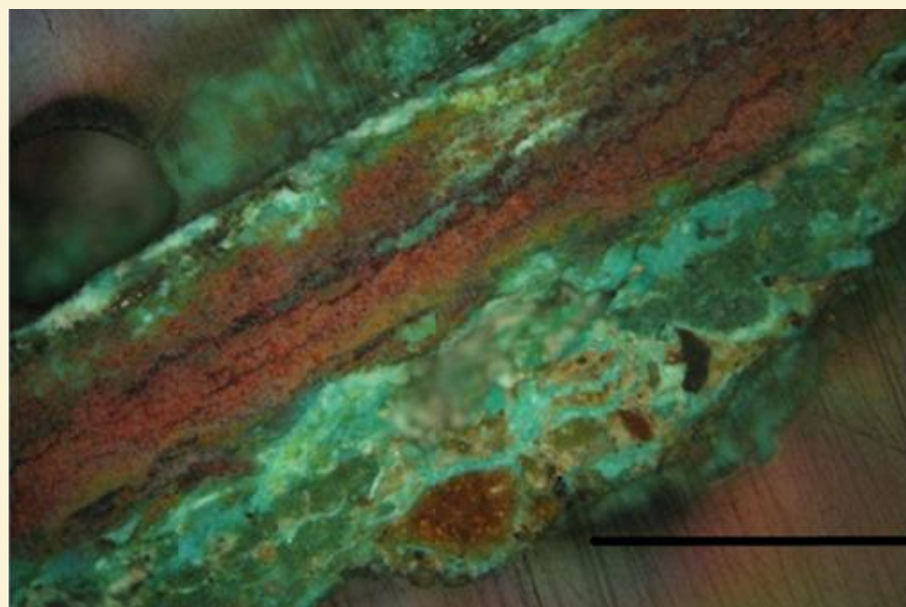
Ασθένεια του χαλκού

Τα κυριότερα
**χλωρίδια του
χαλκού.**

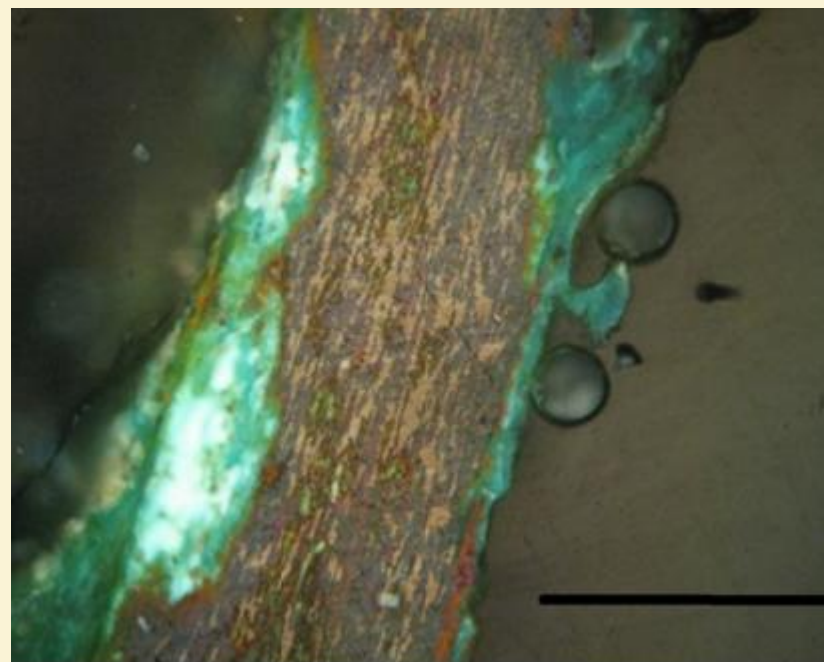
Από τα
οξυχλωρίδια,
κυρίως
εμφανιζόμενα ο
**ατακαμίτης και
παρατακαμίτης**



Οξείδιο		Κρυσταλλικό σύστημα	Χρώμα
CuCl	ναντοκίτης	κυβικό	αχνό πράσινο υαλώδες
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	ατακαμίτης	ορθορομβικό	πράσινο αχνό
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	παρατακαμίτης	ρομβοεδρικό	πράσινο αχνό
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	κλινοατακαμίτης	μονοκλινές	πράσινο αχνό
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	βοταλλακίτης	μονοκλινές	αχνό πράσινο μπλε
(Cu,Zn) ₂ (OH) ₃ Cl	αναρακίτης	ρομβοεδρικό	ανοιχτό πράσινο



Περιοχή πλήρως ορυκτοποιημένου **χάλκινου αντικειμένου** ασαφούς μορφής από την Αρχαία Μεσσήνη, πιθανότατα υστεροκλασικής εποχής (4ος-3ος αι. π.Χ). Στην περιφέρεια του δείγματος επικρατεί ο μαλαχίτης. (Ζιάννη 2012)



Περιοχή δείγματος από **χάλκινο έλασμα** από την ίδια περιοχή. Περιφερειακά πράσινη διάβρωση, μαλαχίτης, και παρουσία κυπρίτη. Στον πυρήνα επιμήκειες ζώνες απο διάβρωμένο και μεταλλικό υλικό (γκρι νησίδες μετάλλου). Ο προσανατολισμός των ζωνών σχετίζεται πιθανά με την σφυρηλασία

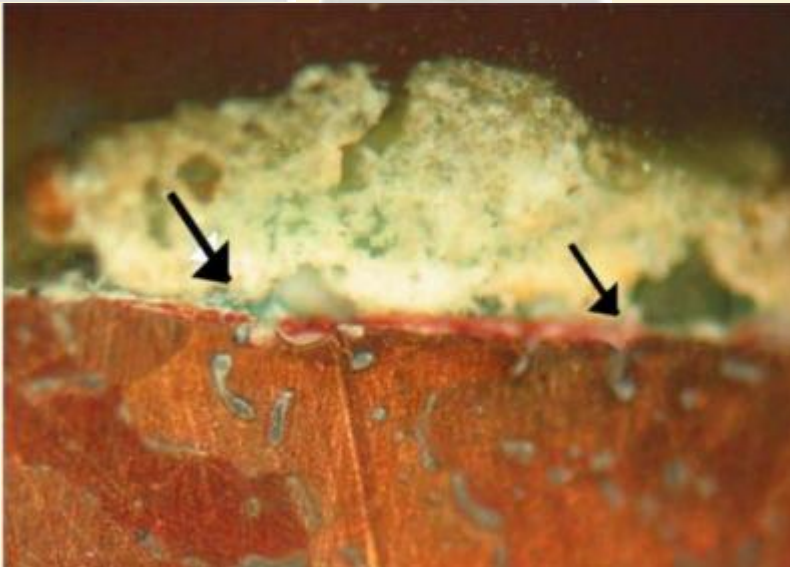
Τεχνητά διαβρωμένα πειραματικά δοκίμια



Επάνω: Πειραματικά δοκίμια κραμάτων Cu, μετά την **ανασκαφή τους από το χώμα**, αφού παρέμειναν ενταφιασμένα 6-17 μήνες, και πριν τον μηχανικό καθαρισμό για την απομάκρυνση των χαλαρών συσσωματωμάτων χερσογενών υλικών.



Κάτω: Τα κύρια προϊόντα διάβρωσης του χαλκού που ανιχνεύτηκαν στην επιφάνεια των δοκιμίων είναι ο **κυπρίτης** Cu_2O (αριστερά) και ο **παρατακαμίτης** (δεξιά)



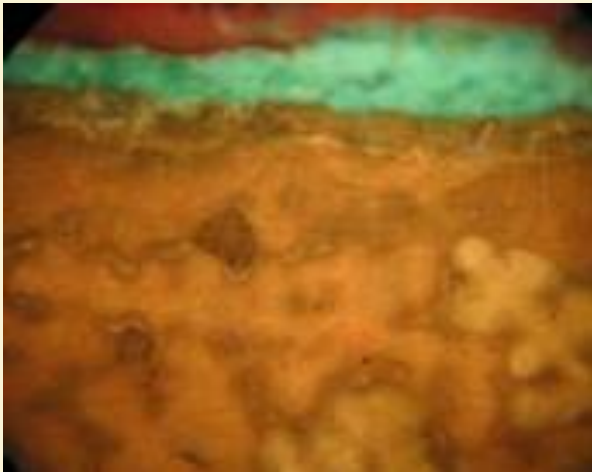
Μικροφωτογραφία διατομής δοκιμίου μετά από 7 μήνες παραμονής στο χώμα. Με βέλος σημειώνεται το μέτωπο της διάβρωσης. Το στρώμα **κυπρίτη** καλύπτεται από άλλα προϊόντα διάβρωσης και χερσογενή υλικά.

Τεχνητά διαβρωμένα πειραματικά δοκίμια

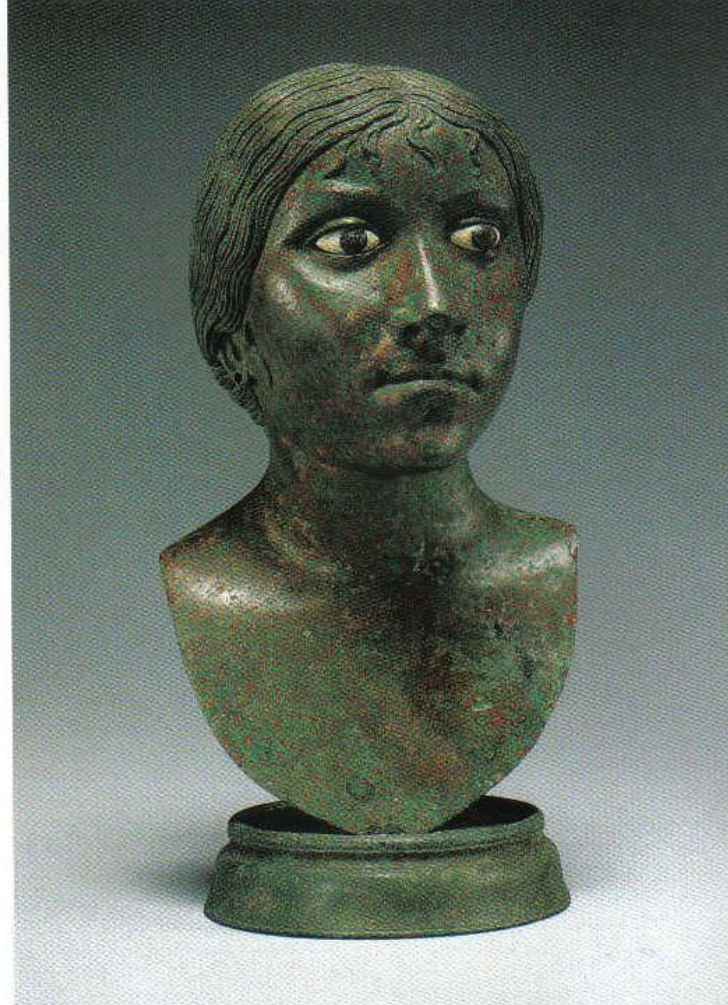
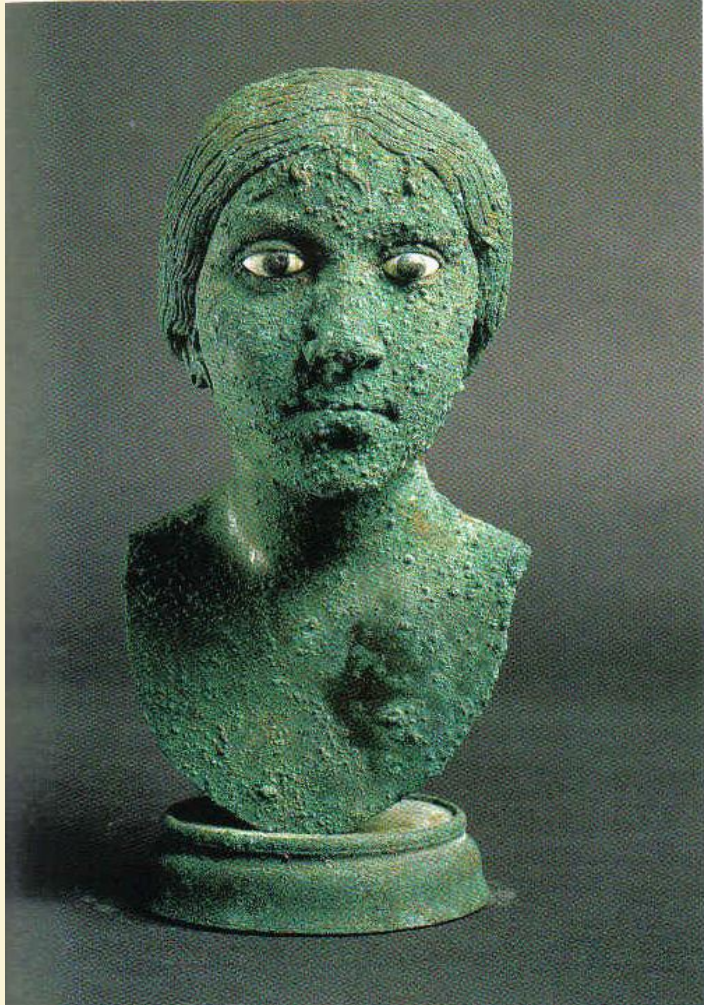


Δοκίμια που υπεβλήθησαν σε **χημική διάβρωση** (εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου χαλκού CuCl_2 , με σκοπό την πρόκληση της ασθένειας του χαλκού). ΣΤΑΔΙΟ 1 πραγματοποιείται προσβολή του κράματος και σχηματισμός **ναντοκίτη**, CuCl στην επιφάνεια, (αριστερά) .

ΣΤΑΔΙΟ 2, η έκθεση του ναντοκίτη, CuCl , σε υψηλή υγρασία και οξυγόνο, οδηγεί στον σχηματισμό του **παρατακαμίτη** σε γειτνίαση με το μέταλλο (δεξιά). (Σαμαρά 2008)



Μικροφωτογραφία μεταλλογραφικού μικροσκοπίου από διατομή δοκιμίου ΣΤΑΔΙΟ 1 της χημικής διάβρωσης. Διακρίνονται το αρκετά ανεπτυγμένο στρώμα του ναντοκίτη, CuCl και το μέτωπο της διάβρωσης. (x100)



Μπρούτζινη προτομή γυναίκας. Μουσείο J. Paul Getty. (D. Scott "Copper and Bronze in Art", 2002.)

Πριν από τη συντήρηση με εμφανή τα σημάδια της ασθένειας του χαλκού.

Μετά από μηχανική συντήρηση χωρίς να επιτευχθεί επαρκής σταθεροποίηση των οξειδίων του χαλκού.

Επεξεργασία σε αναγωγικό περιβάλλον πλάσματος υδρογόνου

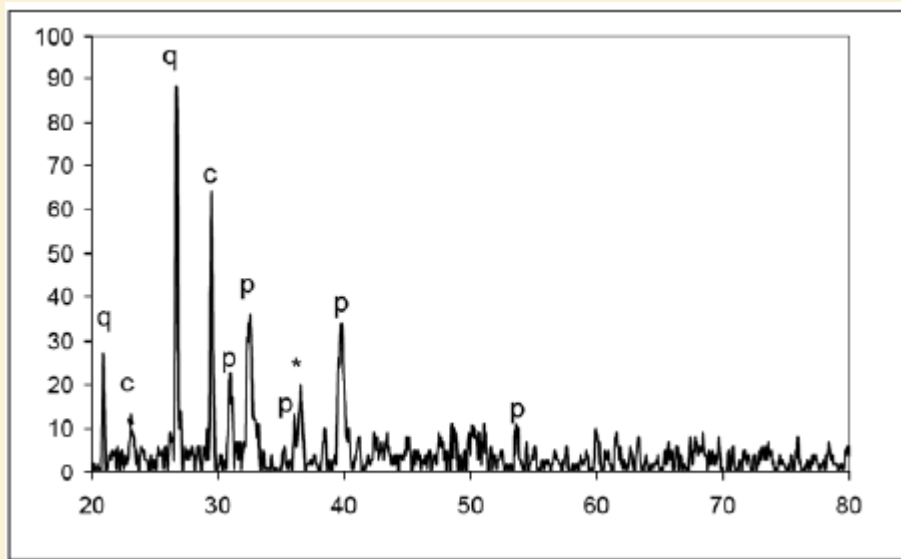


πειραματικό δοκίμιο κράματος Cu διαβρωμένο στο χρώμα, **πριν** (επάνω) και **μετά την επεξεργασία με πλάσμα** H_2 $240^\circ C$, διάρκειας 1,5h (αριστερά) και 6,5h (δεξιά)

Η παρατεταμένη παραμονή στην ατμόσφαιρα του πλάσματος οδηγεί στην **αναγωγή** των προϊόντων του στρώματος διάβρωσης .
Ανιχνεύονται **κυπρίτης**, ενώ αξιοσημείωτη είναι η αύξηση της ποσότητας του **μεταλλικού Cu** στην επιφάνεια.

Επίσης μετά την επεξεργασία με πλάσμα τα χερσογενή υλικά ψαθυροποιούνται με αποτέλεσμα να απομακρύνονται εύκολα από την επιφάνεια των δοκιμίων.

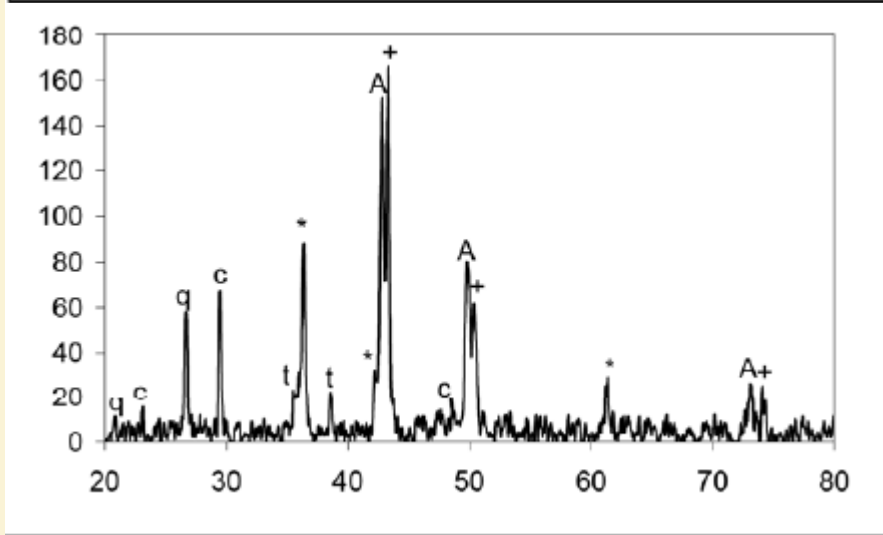
Η επεξεργασία με πλάσμα προκαλεί ιδιαίτερα εμφανείς **αλλαγές στο χρώμα της πάτινας** των δοκιμίων, το οποίο σκουραίνει αισθητά και είναι το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου .



Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

Επάνω: πριν την επεξεργασία .

Ανιχνεύονται κυπρίτης και παρατακαμίτης καθώς και χερσογενή υλικά.

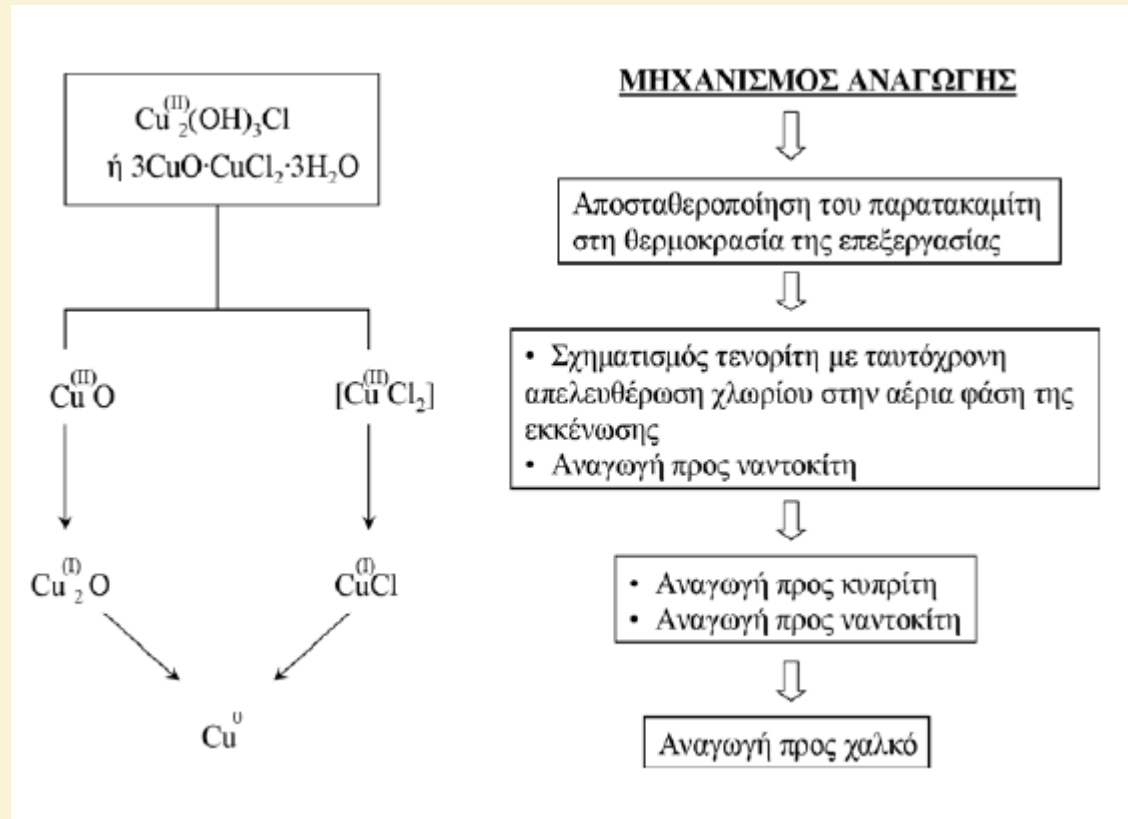


Κάτω: μετά από 6,5h επεξεργασία σε

αναγωγικό πλάσμα H_2 , 240°C

Στην επιφάνεια του δοκιμίου ανιχνεύονται χαλκός, Cu, κυπρίτης, και καθόλου παρατακαμίτης,.

Μετασχηματισμοί φάσεων κατά την επεξεργασία με πλάσμα και απομάκρυνση χλωριόντων



Προτεινόμενος μηχανισμός αναγωγής των χλωριδίων του χαλκού κατά την επεξεργασία με πλάσμα. (Σαμαρά 2008)

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΣΕ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ

Η εφαρμογή πλάσματος σε διαβρωμένα δείγματα από **κράματα χαλκού**

- Δημιουργεί μετασχηματισμούς και **αναγωγές** στο στρώμα οξείδωσης υπό την επίδραση των δραστικών ατόμων υδρογόνου με τελικό προϊόν τον κυπρίτη ή ακόμα και το χαλκό.
- Προκαλεί την απομάκρυνση των χλωριόντων.
- Η διαχρονικότητα της μεθόδου την καθιστά περισσότερη εύχρηστη και προσφέρει νέα πεδία έρευνας και εφαρμογής. Συγκεκριμένα είναι σε εξέλιξη η μελέτη της αποτελεσματικότητας της μεθόδου σε συνδυασμό με άλλες συμβατικές μεθόδους, με σκοπό την πληρέστερη συντήρηση και αποχλωρίωση μεταλλικών αρχαιολογικών ευρημάτων διαφόρων εποχών, προερχόμενων είτε από χερσαίες είτε από ενάλιες ανασκαφές.

Ευχαριστώ για την
προσοχή σας!

Βιβλιογραφία

- Γεωργακοπούλου Μ & Μπασιάκος Ι. , 2010, «Η παραγωγή των αρχαίων μετάλλων και η μελέτη των αντίστοιχων κατάλοιπων», στο Λυριτζής Ι. & Ν. Ζαχαρίας (Επ. Επιμέλεια), Αρχαιοϋλικά: αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις»: 419-442, Εκδ. Παπαζήση
- Βαρουφάκης Γ, 2005, «Η Ιστορία του σιδήρου από τον Όμηρο στον Ξενοφώντα», 60-68, Εκδ. Ελληνικά Γράμματα.
- Βαρουφάκης Γ, 1996 «Αρχαία Ελλάδα και ποιότητα»,33-40, Εκδ. Αίολος.