

ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ.

Δρ Σβετλάνα Βιβντένκο

Ο τρόπος συντήρησης μετάλλινου αντικειμένου επιλέγεται σύμφωνα με τη φύση του αντικειμένου, την ορυκτολογική και χημική του σύσταση (μαζί με τα προϊόντα διάβρωσης), την κατάσταση της διατήρησής του και με τις αισθητικές απαιτήσεις προς τη τελική του μορφή.

Της συντήρησης των μετάλλινων αντικειμένων προηγείται η έρευνά τους με τη βοήθεια των φυσικοχημικών, οπτικών κ.α. τεχνικών.

Η ακτινογραφική μέθοδος βοηθά να εντοπισθεί η παράσταση η οποία μπορεί να υπάρχει στη μεταλλική επιφάνεια, η οποία είναι συνήθως είναι καλυμμένη με τα προϊόντα διάβρωσης. Εντοπίζονται και οι επικαλύψεις της επιφάνειας του αντικειμένου με άλλο μέταλλο (επιμεταλώσεις). Επίσης με τη μέθοδο της ακτινογραφίας προσδιορίζουν το βαθμό της διάβρωσης του αντικειμένου και εντοπίζουν τα σημεία της απώλειας στον πυρήνα ή τα σημεία των ρωγμών.

Η φασματοσκοπία και άλλες τεχνικές θα συμβάλλουν στον προσδιορισμό της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης του αντικειμένου και των προϊόντων διάβρωσής του. Οι παρατηρήσεις στο στέρεο και μεταλλογραφικό μικροσκόπιο θα δώσουν τις πληροφορίες για τη στρωματογραφία, δομή και σύσταση του κράματος του μετάλλινου αντικειμένου.

Άργυρος. Χρυσός. Χαλκός.

Απαντώνται στη φύση ως αυτοφυή μέταλλα. Γνωστά ως μέταλλα νομισμάτων (coinage metal). Τα αυτοφυή μέταλλα ήταν τα πρώτα μέταλλα της αρχαιότητας (μαζί με αυτοφυή χαλκό) που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή κοσμημάτων ήδη στη Νεολιθική περίοδο (6800-3300 π.Χ.). Σε αυτήν την περίοδο ανήκουν τα 53 χρυσά αντικείμενα (ο Νεολιθικός Θησαυρός) που χρονολογούνται προς το τέλος της Νεολιθικής περιόδου και βρίσκονται στο Αρχαιολογικό μουσείο Αθηνών. Τα αντικείμενα αυτής της περιόδου κατασκευάζονταν εύκολα με τη χρήση εργαλείων και όχι με τη χρήση της υψηλής θερμοκρασίας.

Η έναρξη της μεταλλουργίας σχετίζεται με την διάδοση των κεραμικών κλιβάνων (οι οποίοι δεν υπήρχαν κατά τη Νεολιθική περίοδο). Η θερμότητα για παραγωγή μετάλλου αρχικά χρησιμοποιείται στις διαδικασίες της αναγωγής των μεταλλικών οξειδίων σε μέταλλο με τη χρήση ενός χωνευτηρίου. Η διαδικασία αυτή καλείται τήξη και διαχωρισμός μετάλλου. Περίπου το 3500 π.Χ. απομονώθηκε ο χαλκός με αναγωγή των ορυκτών του με άνθρακα. Κείμενα αναφέρουν ότι στην Καπαδοκία της Μ. Ασίας η παραγωγή του αργύρου με τη μέθοδο της κυπέλλωσης (αποχωρισμός του αργύρου από τα κράματά του με την τήξη) γινόταν από την 4^η χιλιετία π.Χ. Ο Όμηρος αναφέρει ότι ο κρατήρ που δώρισε ο Μενέλαος στον Τηλέμαχο ήταν από άργυρο. Στην περίοδο από τον 20^ο μέχρι το 2^ο αιώνα π.Χ. ο άργυρος χρησιμοποιήθηκε ως μέσο συναλλαγής

από τους Ασσύριους. Γύρω στο 500 π.Χ. άρχισε η παραγωγή του στα ορυχεία του Λαυρίου.

Σαν σταθερά μέταλλα (ευγενικά) ο άργυρος και ο χρυσός, που δεν οξειδώνονται εύκολα, επιλέχτηκαν σαν πρώτες ύλες για κατασκευή νομισμάτων. Θεωρείται ότι τα πρώτα νομίσματα κόπηκαν προς τα τέλη του 7^{ου} αι. π.Χ. στη Λυδία ή στην Ιωνία. Ήταν κατασκευασμένα από ήλεκτρο, ένα φυσικό κράμα χρυσού και αργύρου. Γενικά χρυσός που περιέχει πάνω από 25 % αργύρου ονομάζεται **ήλεκτρον**. Τα νομίσματα από το χρυσό χρησιμοποιούνται από τους Αιγύπτιους γύρω στο 3400 π.Χ. Χρυσά νομίσματα, που χρονολογούνται γύρω στο 550 π.Χ. έχουν βρεθεί στη Λυδία.

Μία νέα περίοδος στη νομισματοκοπία άρχισε με τη χρήση του αργύρου. Ασημένια νομίσματα από το 580 π.Χ. περίπου βρίσκουμε στην Κόρινθο και στην Αίγινα. Αργυρά νομίσματα από την Αθήνα αυτής της περιόδου ήταν κατασκευασμένα από μέταλλο που πιθανότατα προερχόταν από τα μεταλλεία του Λαυρίου. Στην ίδια εποχή για πρώτη φορά έκοψαν νομίσματα και στην Ιταλία (Σύβαρις, Μεταπόντιο). Αρχικά το κράμα είχε μεγάλη ποσότητα αργύρου 98-99%. Αργότερα, στα χρόνια της ρωμαϊοκρατίας, στα νομίσματα από ευγενικά μέταλλα άρχιζαν να προσθέτουν χαλκό. Η προσθήκη του χαλκού ελαττώνει το κόστος νομίσματος, αυξάνοντας συγχρόνως τη μηχανική του αντοχή, επειδή ο χαλκός έχει μεγαλύτερη σκληρότητα.

Ένα είδος **υποβάθμισης** αργυρών νομισμάτων ήταν η κοπή **υπόχαλκων (επάργυρων)** νομισμάτων με χάλκινο πυρήνα και αργυρή επίστρωση στην επιφάνεια. Άλλο είδος υποβάθμισης έγκειται στη χρήση των κραμάτων με **επιφάνεια εμπλουτισμένη σε άργυρο**¹. Γενικά στις τεχνικές επαργύρωσης συμπεριλαμβάνονται:

1. *Επικάλυψη με φύλλο αργύρου.*

Γινόταν με συγκόλληση του φύλλου αργύρου στο χαλκό είτε με απλή θέρμανση είτε με θέρμανση και χρήση συγκολλητικού κράματος (72% άργυρος, 28 % χαλκός, σ. τήξης 780 °C).

2. *Εμπλουτισμός επιφάνειας σε άργυρο.*

Για τα κράματα χαλκού με περιεκτικότητα σε άργυρο έως 12- 18%. Κατά τη θέρμανση ο χαλκός που βρίσκεται στα επιφανειακά στρώματα οξειδώνεται εύκολα. Τα προϊόντα οξείδωσης του χαλκού αργότερα απομακρύνονται με την επίδραση ηπίων φυσικών οξέων όπως είναι το ξίδι ή ο χυμός λεμονιού.

3. *Επεξεργασία της επιφάνειας με ενόσεις αργύρου.*

α) με αμάλαμα που είναι το μίγμα μετάλλου (αργύρου) με υδράργυρο. Το αμάλαμα απλωνόταν στην επιφάνεια χάλκινου αντικειμένου το οποίο ύστερα

¹ Β. Αργυροπούλου

θερμαινόταν για να εξατμιστεί ο υδράργυρος. Η μέθοδος ήταν πολύ επικίνδυνη επειδή ο υδράργυρος και οι ατμοί του είναι πάρα πολύ δηλητηριώδεις ουσίες. β) με τηγμένο άργυρο, στο οποίο εμβαπτίζονταν τα υπερθερμασμένα χάλκινα αντικείμενα.

Ο χαλκός σχηματίζει **κράματα** με άλλα μέταλλα. Μερικά γνωστά κράματα του χαλκού είναι τα εξής :

1. **Αρσενικούχος χαλκός.** Ήταν το πρώτο κράμα χαλκού που χρησιμοποιήθηκε στην Ελλάδα γύρω στη 3^η χιλιετία π.Χ. Μεταλλικά αντικείμενα από την Κρήτη της Πρώιμης Μινωικής περιόδου είναι κατασκευασμένα από αρσενικούχο χαλκό. Στη Μεσοποταμία στα πρώτα κράματα του χαλκού μαζί με το αρσενικό As χρησιμοποιήθηκε και το αντιμόνιο Sb. Η χρήση του κασσιτέρου στα κράματα παρατηρείται αργότερα, κατά τη διάρκεια της Μέσης Εποχής του Χαλκού.
2. **Ορείχαλκος.** Αποτελείται από χαλκό Cu και ψευδάργυρο Zn. Είναι πολύ σκληρός.
3. **Μπρούντζοι.** Αποτελούνται από χαλκό Cu και κασσίτερο Sn. Με χαμηλή περιεκτικότητα σε κασσίτερο (3%) εμφανίζονται μόλις τη Μέση Μινωική περίοδο I (2000 π.Χ.). Κατά τη Μέση Μινωική περίοδο III (1700 π.Χ.) η προσθήκη κασσιτέρου γίνεται σκόπιμα και η περιεκτικότητά του φτάνει στα 9%. Οι μπρούντζοι είναι γνωστοί επίσης ως **κρατερώματα**. Οι φωσφορούχοι μπρούντζοι περιέχουν επιπλέον 0,35-0,8% φώσφορο P.
4. **Νεάργυροι.** Είναι κράματα χαλκού Cu και νικελίου Ni. Το Alpakka περιέχει 65,5% Cu, 13% Ni και 19,5% Zn.

Κράμα ονομάζεται κάθε μεταλλικό σώμα που προέρχεται από τη σύντηξη δύο ή περισσότερων στοιχείων από τα οποία τουλάχιστον το ένα είναι μέταλλο.

Συνήθως τα κράματα αποτελούνται από δύο ή περισσότερα μέταλλα, ενώ σε πολλές περιπτώσεις στην κατασκευή του κράματος συμμετέχουν και αμέταλλα στοιχεία όπως π.χ. ο άνθρακας, το πυρίτιο, το αρσενικό, το άζωτο κ.α. Οι ιδιότητες των κραμάτων διαφέρουν από τις ιδιότητες των μετάλλων που τα αποτελούν.

Παρασκευάζονται τα κράματα συνήθως με σύντηξη των συστατικών τους και ακόλουθη κατάλληλη θερμική κατεργασία μετά τη στερεοποίησή τους.

Σε θερμοκρασία δωματίου τα κράματα αποτελούνται από μία ή περισσότερες **στερεές φάσεις** ανάλογα με τη σύστασή τους. Η φύση και η κρυσταλλική δομή των στερεών αυτών φάσεων μελετούνται με ιδιαίτερες μεθόδους, από τις οποίες σπουδαιότερες είναι η θερμική ανάλυση, η μικροσκοπική εξέταση και η έρευνα με ακτίνες X.

Η συστηματική μελέτη των κραμάτων με τις παραπάνω μεθόδους απέδειξε ότι οι στερεές φάσεις τους μπορεί να έχουν την ακόλουθη σύσταση :

1. Μίγμα στερεών φάσεων.
2. Στερεό διάλυμα.

3. Χημική ένωση.

Μίγμα στερεών φάσεων

Τα κράματα αυτού του τύπου είναι **μηχανικά μίγματα** των στερεών φάσεων.

Οι φάσεις αυτές μπορούν να είναι : α) καθαρό μέταλλο, β) στερεό διάλυμα ή γ) διαμεταλλική ένωση.

Στην περίπτωση π.χ. του κράματος *χαλκού – μολύβδου*, καθαρός μολύβδος είναι διασκορπισμένος σε μορφή μικρών σφαιριδίων μέσα σε χαλκό.

Τα κράματα αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι υπάρχει σε αυτά μία αναλογία αναμίξεως των συστατικών του κράματος στην οποία το κράμα παρουσιάζει το ταπεινότερο σημείο τήξης το οποίο ονομάζεται **ευτηκτικό σημείο**. Το κράμα που αντιστοιχεί στην αναλογία αυτή ονομάζεται **ευτηκτική**.

Στερεό διάλυμα

Το στερεό διάλυμα είναι **ομογενής κρυσταλλική φάση** δυο ή περισσότερων στοιχείων.

Όπως στα υγρά διαλύματα η σύσταση του στερεού διαλύματος είναι μεταβλητή : υπάρχουν διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος και επίσης ο βαθμός κορεσμού, ο οποίος όπως και στα υγρά διαλύματα βρίσκεται σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία.

Για παράδειγμα αναφέρουμε δυο περιπτώσεις :

- 1) η ικανότητα του χαλκού να διαλύει τον άργυρο είναι περιορισμένη, έτσι ο χαλκός διαλύει μόνο 0-5% άργυρο,
- 2) αντίθετα ο χαλκός και το νικέλιο διαλύονται μεταξύ τους σε οποιαδήποτε αναλογία.

Στα κράματα της κατηγορίας αυτής το μέταλλο που βρίσκεται στη μεγαλύτερη αναλογία θεωρείται ως το διαλυτικό μέσο και το άλλο μέταλλο ως το διαλυμένο σώμα. Κατά τη δημιουργία του στερεού διαλύματος τα άτομα του διαλυμένου σώματος αντικαθιστούν τυχαία άτομα του διαλυτικού μέσου. Δηλαδή στην κρυσταλλική δομή του στερεού διαλύματος έχουμε την αντικατάσταση των ατόμων της μίας κρυσταλλικής δομής από άτομα της άλλης.

Οι ιδιότητες των στερεών διαλυμάτων είναι όμοιες με τις ιδιότητες του διαλυτικού μετάλλου με τη διαφορά ότι τα στερεά διαλύματα συνήθως έχουν μικρότερη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, είναι σκληρότερα και λιγότερα ελατά από το καθαρό μέταλλο.

Ένας άλλος τύπος στερεών διαλυμάτων είναι διαλύματα μετάλλου και αμέταλλου στοιχείου. Πρόκειται για καρβίδια, υδρίδια, βορίδια και νιτρίδια των μετάλλων. Στα στερεά αυτά διαλύματα τα άτομα του διαλυμένου του αμέταλλου στοιχείου

βρίσκονται στα διάκενα του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου. Επειδή τα διαστήματα μεταξύ των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου είναι μικρά, ο τύπος αυτών των στερεών διαλυμάτων περιορίζεται στη διάλυση στα μέταλλα αμετάλλων στοιχείων, των οποίων τα άτομα έχουν παρά πολύ μικρό όγκο όπως το υδρογόνο (σχηματισμός υδριδίων), ο άνθρακας (σχηματισμός καρβιδίων), το άζωτο (σχηματισμός νιτριδίων) και το βόριο (σχηματισμός βοριδίων).

Χημική ένωση. Διαμεταλλική ένωση

Στην περίπτωση αυτή μεταξύ των μετάλλων που αποτελούν το κράμα σχηματίζεται καθορισμένης αναλογίας χημική ένωση η οποία ονομάζεται **διαμεταλλική ένωση**. Η πρώτη ανάλυση της σύντηξης διαμεταλλικής ένωσης έγινε από τον Pauling το 1923. Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων στις διαμεταλλικές ενώσεις είναι μεταλλικοί και επομένως στις ενώσεις αυτές η αναλογία ατόμων δεν ανταποκρίνεται αναγκαστικά στο σθένος τους. Έτσι ενώ ορισμένες έχουν τύπους που ανταποκρίνονται στο σθένος των ατόμων τους όπως π.χ. Mg_2Sn , $CuBe$, Mg_2Pb , οι περισσότερες από τις διαμεταλλικές ενώσεις έχουν τύπους που δεν ανταποκρίνονται στο σθένος των ατόμων τους όπως π.χ. Cu_5Sn , $CoZn_3$, Cu_9Al_4 κ.ά. Πολλές διαμεταλλικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διαλύουν σε περίσσια ένα από τα συστατικά τους.

Στα κράματα παρατηρείται ειδικός μηχανισμός διάβρωσης, λεγόμενος **αποκραμάτωση**. Από το κράμα επιλεκτικά αφαιρείται το πιο ενεργό χημικό στοιχείο. Στα κράματα χαλκού με κασσίτερο (μπρούντζοι) παρατηρείται αποχάλκωση ή αποκασιτέρωση.

Στα κράματα χαλκού με ψευδάργυρο (ορείχαλκοι) παρατηρείται αποψευδαργύρωση.

Αφθονία των στοιχείων.

Άργυρος στη φύση βρίσκεται τόσο ως ελεύθερος **Ag** όσο και σε διάφορα ορυκτά, όπως είναι :

αργυρίτης (argentite, silver glance) Ag_2S , μαύρου χρώματος

κεραργυρίτης (chlorargyrite, horn silver) $AgCl$, λευκού χρώματος

Τα προαναφερόμενα ορυκτά αποτελούν τα βασικά προϊόντα διάβρωσης του αργύρου.

προυστίτης (prustite) Ag_3AsS_3

πυραργυρίτης (pyrargyrite) Ag_3SbS_3

Τα τελευταία δυο ορυκτά αποτελούν τα κόκκινα αργυρά μεταλλεύματα.

Χρυσός απαντά ως ελεύθερος **Au**, αλλά και σε ορυκτά όπως είναι :

καλαβερίτης $AuTe_2$

συλβανίτης $AuAgTe_2$

Χαλκός απαντά ως ελεύθερος **Cu** και σε διάφορα ορυκτά, όπως είναι τα ακόλουθα που αποτελούν τα βασικά προϊόντα της διάβρωσής του :

Γενικά χαρακτηριστικά.

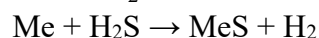
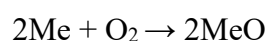
Τα σύμβολα Ag και Au προέρχονται από τη λατινική ονομασία των στοιχείων Argentum και Aurum αντίστοιχα. Ο χαλκός Cu από λατινικό aes Cuprium που σημαίνει από την Κύπρο επειδή οι ρωμαίοι έλαβαν για πρώτη φορά χαλκό από την Κύπρο.

Πυκνότητα : αργύρου 10,5, χρυσού 19,3, χαλκού 8,9. Το σημείο τήξης : αργύρου 961, χρυσού 1063, χαλκού 1083 ° C. Το σημείο βρασμού (σ. ζέσης) : αργύρου 2212, χρυσού 2960, χαλκού 2595 ° C.

Μηχανισμός διάβρωσης

1. Διάβρωση σε ξηρό περιβάλλον

Πραγματοποιούνται απλές χημικές δράσεις:



2. Διάβρωση σε υγρό περιβάλλον

Για πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής δράσης είναι απαραίτητες η άνοδος, η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης.

Στην θέση της **ανόδου** βρίσκεται το μέταλλο, το οποίο εκπέμπει τα ηλεκτρόνια και ο βαθμός οξειδωσης του μετάλλου ανεβαίνει:



Τον ρόλο της **καθόδου** παίζει κάποιο μέσο στο περιβάλλον (O_2 , H^+ , H_2O):

- 1) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ($\text{pH} > 7$) *αναγωγή οξυγόνου*
- 2) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ($\text{pH} < 7$) *αναγωγή υδρογόνου*
- 3) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ *αναγωγή υδρογόνου*

Τα βασικά στάδια συντήρησης μετάλλινων αντικειμένων :

1. Αρχική παρατήρηση και φωτογράφιση αντικειμένου
2. Εξέταση και φωτογράφιση αντικειμένου με βοήθεια στερεομικροσκοπίου
3. Καθαρισμός. Μηχανικός και/ή χημικός.
4. Σταθεροποίηση.
5. Συγκόλληση και συμπλήρωση.
6. Αισθητική αποκατάσταση.
7. Στερέωση.

ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΧΑΛΚΟΥ

1. Οξείδια του χαλκού

κυπρίτης (cuprite) - οξείδιο του χαλκού (I) καφέ-κόκκινου χρώματος. Cu_2O . Κυβικό σύστημα.

τενορίτης (tenorite) - οξείδιο του χαλκού (II) μαύρου χρώματος. CuO . Μονοκλινές σύστημα.

2. Χλωριούχα και βασικά χλωριούχα άλατα του χαλκού

ναντοκίτης (nantokite) - χλωριούχος χαλκός (I) λευκού ή λευκού-γκρίζου χρώματος. CuCl . Κυβικό σύστημα. Οξειδώνεται εύκολα.

ατακαμίτης (atacamite) - βασικός χλωριούχος χαλκός (II). $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ και τα ισομερή του: **παρατακαμίτης** (paratacamite), **κλινοατακαμίτης** (clinoatacamite) και **μποταλλασκίτης** (botallackite) που έχουν την ίδια χημική σύσταση με τον ατακαμίτη και διαφέρουν μόνο στα συστήματα κρυστάλλωσης. Ο ατακαμίτης και ο παρατακαμίτης κρυσταλλώνονται στο ρομβικό, ενώ τα δυο τελευταία - στο μονοκλινές. Όλα τα ισομερή έχουν έντονα πράσινα χρώματα.

3. Βασικά ανθρακικά άλατα του χαλκού

αζουρίτης (azurite) - βασικός ανθρακικός χαλκός (II) μπλε χρώματος. $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Μονοκλινές σύστημα.

μαλαχίτης (malachite) - βασικός ανθρακικός χαλκός (II) πράσινου χρώματος. $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Μονοκλινές σύστημα.

4. Βασικά θειικά άλατα του χαλκού

αντλερίτης (antlerite) - βασικός θειικός χαλκός ανοιχτού πράσινου χρώματος. $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Συντήρηση χάλκινων αντικειμένων:

1. Απομάκρυνση οργανικών επικαθίσεων

Για απομάκρυνση επικαθίσεων από γερασμένα λάδια, κεριά και άλλες οργανικές ουσίες χρησιμοποιούνται:

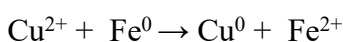
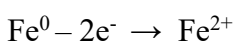
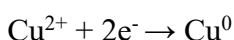
- **οργανικοί διαλύτες:** τριχλωραιθάνιο, ξυλόλιο, τετραχλωραιθυλένιο, βενζίνη, White Spirit.
- **αλκαλικά διαλύματα:** ανθρακικό νάτριο ή υδροξείδιο νατρίου (θερμοκρασία 50-60 °C).

2. Μηχανικός καθαρισμός

Ο μηχανικός καθαρισμός πραγματοποιείται με διάφορα εργαλεία και μηχανήματα. **ΠΡΟΣΟΧΗ!** Ο μηχανικός καθαρισμός πάντοτε πραγματοποιείται με τη βοήθεια μικροσκοπίου ή μεγεθυντικού φακού.

3. Ηλεκτρόλυση

Η μέθοδος είναι κατάλληλη για καθαρισμό αντικειμένων με σωζόμενο μεταλλικό πυρήνα, εφόσον κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης τα προϊόντα διάβρωσης απομακρύνονται από την επιφάνεια του πυρήνα. Το ρόλο της καθόδου παίζει το ίδιο το μεταλλικό αντικείμενο, ενώ της ανόδου, δηλ. του ηλεκτροδίου, το οποίο συνδέεται με την πηγή συνεχούς ρεύματος, παίζει το σιδερένιο πλακίδιο. Ο ηλεκτρολύτης είναι το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου 5-10% σε νερό. **ΠΡΟΣΟΧΗ.ΔΥΝΑΤΟ ΚΑΥΣΤΙΚΟ!** Όταν έρχεται ηλεκτρικό ρεύμα απ' έξω, στο σύστημα ελευθερώνεται το υδρογόνο στην κάθοδο και γίνεται η αναγωγή. Κατά την αναγωγική αντίδραση οι ενώσεις του χαλκού (II) μετατρέπονται σε ενώσεις του χαλκού (I), οι οποίες διαλύονται πιο εύκολα σε νερό και απομακρύνονται από την επιφάνεια του αντικειμένου. Στην απομάκρυνση συντελεί και η μηχανική δράση του υδρογόνου, το οποίο μαλακώνει τη στρώση της διάβρωσης. Η πυκνότητα του ρεύματος δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10 A/dm² της επιφάνειας της καθόδου. Ως θάλαμος μπορεί να χρησιμοποιηθεί δοχείο από γυαλί ή οργανικό συνθετικό υλικό. Η μέθοδος δε χρησιμοποιείται για κράματα χαλκού τα οποία περιέχουν αυξημένη ποσότητα μολύβδου. Ο μολύβδος βρίσκεται στα κράματα σε μορφή μικροσφαιρών. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης ο μολύβδος αντιδρά με το υδροξείδιο του νατρίου. Ως αποτέλεσμα της αντιδράσεως αυτής στην επιφάνεια του αντικειμένου παρατηρούνται οι μικροκοιλότητες. Η συνολική αντίδραση εκφράζεται ως:

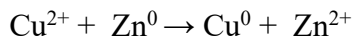
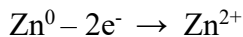
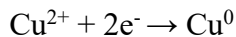


ΠΡΟΣΟΧΗ! Μετά από κάθε χρήση χημικού αντιδραστηρίου απαιτείται καλό πλύσιμο του αντικειμένου σε άφθονο απιονισμένο νερό.

4. Μέθοδος της αναγωγής (ηλεκτροχημική μέθοδος)

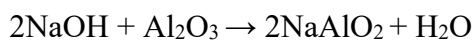
Ως άνοδος χρησιμοποιείται το πιο ηλεκτροθετικό (από το αντικείμενο) μέταλλο, δηλαδή ο ψευδάργυρος, το αργίλιο. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιούνται τα υδατικά διαλύματα του θειικού οξέος (10%) **ΠΡΟΣΟΧΗ.ΔΥΝΑΤΟ ΟΞΥ!** ή του υδροξειδίου του νατρίου (10%). **ΠΡΟΣΟΧΗ.ΔΥΝΑΤΟ ΚΑΥΣΤΙΚΟ!** Η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε γυάλινο δοχείο. Τα προϊόντα διάβρωσης γίνονται

πιο ευδιάλυτα και απομακρύνονται από την επιφάνεια. Το αργίλιο καλύπτεται από λεπτό στρώμα του οξειδίου του. **Δε χρησιμοποιείται η πηγή του ρεύματος.**



Τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τον ψευδάργυρο (ο οποίος οξειδώνεται) και αμέσως απορροφώνται από το χαλκό (ο οποίος ανάγεται).

Η μέθοδος είναι ασφαλής, επειδή ο πυρήνας κατά την αντίδραση δεν προσβάλλεται. Τα αραιά διαλύματα του θεικού οξέως δεν αντιδρούν με μόλυβδο, χαλκό (απουσία αέρα) και τα ευγενή μέταλλα. Ο χαλκός δεν προσβάλλεται από το υδροξείδιο του νατρίου το οποίο βρίσκεται σε μορφή διαλύματος. Το υδροξείδιο του νατρίου προσβάλλει τα μέταλλα μόνο σε τηγμένη μορφή:



5. Επεξεργασία με χημικά αντιδραστήρια.

Για χημικό καθαρισμό των χάλκινων αντικειμένων χρησιμοποιούνται διάφορα χημικά αντιδραστήρια:

A. Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA, Titriplex, Versen).

Χρησιμοποιούνται τα άλατα του αμμωνίου και του νατρίου. Απομακρύνουν όλες τις ενώσεις του χαλκού (I) και (II) εκτός από τον θειούχο χαλκό, σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα κατιόντα χαλκού. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι αποκαλύπτεται ο πυρήνας και ότι ο δευτερογενής χαλκός που παράγεται κατά την αντίδραση καλύπτει την επιφάνεια του αντικειμένου και αφαιρείται με δυσκολία.

B. Οργανικά οξέα (μυρμηκικό οξύ, κιτρικό οξύ, σαλικυλικό οξύ, οξαλικό οξύ κα.). ΠΡΟΣΟΧΗ!

Διαλύουν τις ενώσεις του χαλκού (I) και (II). Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η αποκάλυψη του πυρήνα. Παρακάτω αναφέρεται μηχανισμός αντίδρασης για κιτρικό οξύ.



Γ. Αλκαλική γλυκερόλη

Το αλκαλικό προϊόν της γλυκερόλης, δηλαδή μίγμα 40 ml/lit γλυκερόλης και 20 g/lit υδροξειδίου του νατρίου. ΠΡΟΣΟΧΗ. ΔΥΝΑΤΟ ΚΑΥΣΤΙΚΟ! Διαλύει

γρήγορα τα άλατα του δισθενούς χαλκού και πολύ αργά τα άλατα του μονοσθενούς χαλκού με δημιουργία των συμπλόκων ενώσεων του χαλκού.

Δ. Αλκαλικό άλας του Rochelle

Παρασκευάζεται με τη χρήση 150 gr/ltr τρυγικού καλιονατρίου και 50gr/ltr υδροξειδίου του νατρίου. **ΠΡΟΣΟΧΗ. ΔΥΝΑΤΟ ΚΑΥΣΤΙΚΟ!**

Τρυγικό καλιονάτριο: $\text{KOOCCH(OH)CH(OH)COONa}$ ή $(\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$

Συμβάλλει στο σχηματισμό ευδιάλυτων συμπλόκων του χαλκού.

Για την επιτάχυνση της αντιδράσεως χρησιμοποιείται οξειδωτικό διάλυμα που αποτελείται από 100 ml νερού και 10 mgr υπεροξειδίου του υδρογόνου.

ΠΡΟΣΟΧΗ! ΔΥΝΑΤΟ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ!

Ε. Μεταφωσφορικό νάτριο (Calgon, NaPO_3)

Διαλύει εύκολα τις ενώσεις ασβεστίου και νατρίου. Ο κυπρίτης δε μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια 1-2 μηνών. Αντιδρά πολύ αργά. Είναι όμως πιο ασφαλής μέθοδος και δεν επηρεάζει τον πυρήνα.

Η απομάκρυνση ανθρακικού και χλωριούχου χαλκού γίνεται αργά, με χρήση διαλύματος 15%.

6. Σταθεροποίηση αντικειμένων κράματος χαλκού

Για την αποτροπή περαιτέρω φθοράς των συντηρημένων χάλκινων αντικειμένων είναι απαραίτητη η σταθεροποίησή τους.

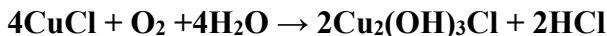
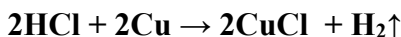
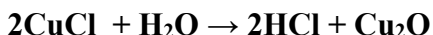
Αρχικά κατά την μικροσκοπική παρατήρηση γίνεται προσπάθεια του εντοπισμού των ενεργών κέντρων διάβρωσης.

Όταν έχουμε μία υποψία ότι στο αντικείμενο υπάρχουν ενεργά κέντρα διάβρωσης χρειάζεται πιστοποίηση των κέντρων σε θάλαμο με δοχείο που περιέχει νερό. Το αντικείμενο τοποθετείται επάνω σε πλέγμα που καλύπτει το δοχείο με το νερό για 24 ώρες. Στο θάλαμο δημιουργείται ατμόσφαιρα υδρατμών. Στο σημείο που βρίσκεται το ενεργό κέντρο διάβρωσης εμφανίζονται σταγόνες οι οποίες μετά το στέγνωμα σχηματίζουν πηγές από σκόνη ανοικτού πράσινου χρώματος. Η σκόνη αυτή αποτελείται από διάφορα **χλωριούχα άλατα χαλκού**.

Πιο λεπτομερώς, στο βυθό της πηγής, δηλαδή του ενεργού κέντρου, βρίσκεται ο **υποχλωριούχος χαλκός** υπόλευκου χρώματος (χημικός τύπος CuCl , ορυκτό **ναντοκίτης**).

Στην επιφάνεια του ενεργού κέντρου υπερτερούν τα **βασικά χλωριούχα άλατα χαλκού** ανοικτού πράσινου χρώματος [με γενικό χημικό τύπο $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ορυκτό **ατακαμίτης** ή **παρατακαμίτης** κ.ά.] Ο τύπος διάβρωσης με δημιουργία των ενεργών κέντρων ονομάζεται **«ασθένεια του χαλκού»** (Bronze disease). Ο μηχανισμός της διάβρωσης στην ουσία είναι **η υδρόλυση που πραγματοποιείται παρουσία υδρατμών και οξυγόνου της ατμόσφαιρας. Δηλαδή με την επίδραση του νερού στο ναντοκίτη παράγεται υδροχλωρικό οξύ, το οποίο, αντιδρώντας με το χάλκινο πυρήνα, σχηματίζει καινούρια μόρια υποχλωριούχου χαλκού**

(ναντοκίτη), ο οποίος με την επόμενη υδρόλυση μπορεί να προχωρήσει μέχρι την ολική καταστροφή του αντικειμένου.



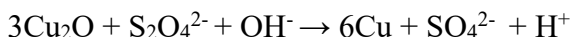
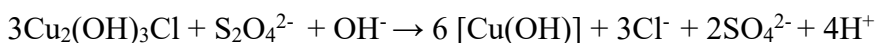
Για την αποτροπή της περαιτέρω φθοράς πραγματοποιείται:

1. απομάκρυνση των χλωριόντων από το αντικείμενο
2. αδρανοποίηση των χλωριόντων με σχηματισμό ενώσεων σταθερών και αδιάλυτων στο νερό.

Απομάκρυνση των χλωριόντων από το αντικείμενο :

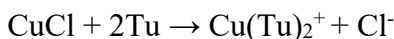
A. Όταν υπάρχουν ενεργά κέντρα διάβρωσης για την αφαίρεση των χλωριόντων χρησιμοποιείται διάλυμα αμμωνίας. **ΠΡΟΣΟΧΗ!** Το αντικείμενο αναρτάται σε γυάλινο δοχείο στο οποίο φέρεται το διάλυμα της **αμμωνίας**, η οποία είναι πολύ δυνατό μέσο **συμπλοκοποίησης**. Η διαδικασία απαιτεί την άμεση παρακολούθηση. Μετά από τον καθαρισμό και τελικό πλύσιμο το αντικείμενο εμβαπτίζεται διαδοχικά σε αιθανόλη και σε ακετόνη για 15' για γρήγορη αφαίρεση νερού. Το στεγνώμα γίνεται σε θερμοκρασία 100 °C.

B. Για γρήγορη απομάκρυνση χλωριόντων χρησιμοποιείται το αλκαλικό διάλυμα **διθειονικού νατρίου**, το οποίο είναι πολύ δυνατό **αναγωγικό** μέσο.



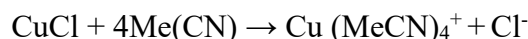
Γ. **Θειουρία**, Thiourea $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$, thiocarbamide.

Λειτουργεί ως σταθεροποιητής (παρουσία οξέων) σχηματίζοντας **σύμπλοκα** με κατιόντα του χαλκού (I):



Δ. **Ακετονιτρίλιο**, Acetonitrile

Χρησιμοποιείται σε συμπυκνωμένο διάλυμα 50% για απομάκρυνση των χλωριόντων σχηματίζοντας **σύμπλοκα** με κατιόντα του χαλκού (I):



Ε. Άλλη μέθοδος επεξεργασίας του ενεργού κέντρου είναι η **τοπική αναγωγή** (μέθοδος του Έβανς). Ο ηλεκτρολύτης φέρεται στην πηγή διάβρωσης με τη βοήθεια της ανόδου η οποία έχει τη μορφή του στυλό. Το στυλό αποτελείται από ψευδάργυρο. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται το φωσφορικό οξύ **ΠΡΟΣΟΧΗ!** και στο τελευταίο στάδιο το ανθρακικό νάτριο. Βλ. στα προαναφερόμενα Μέθοδος της αναγωγής (ηλεκτροχημική μέθοδος).

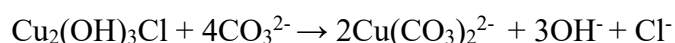
Αδρανοποίηση των χλωριόντων με το σχηματισμό ενώσεων σταθερών και αδιάλυτων στο νερό («σφράγιση»):

ΣΤ. Μία από τις παλαιότερες μεθόδους (του Schott 1935) με Sodium sesquicarbonate, **σεσκβιανθρακικό νάτριο** $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{NaHCO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

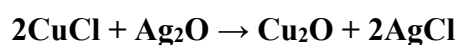
Χρησιμοποιείται σε διάλυμα 5% σε νερό για να σφραγιστούν τα ενεργά κέντρα.

Στην επιφάνεια του αντικειμένου δημιουργούνται τα βασικά ανθρακικά άλατα του χαλκού, τα οποία σφραγίζουν το χλωριούχο χαλκό και εμποδίζουν την εισχώρηση του νερού (της υγρασίας-υδρατμών) στην πηγή διάβρωσης. Η διάρκεια της διαδικασίας πάνω από τρεις μήνες. Η παρουσία του ιόντος χλωρίου προσδιορίζεται με το νιτρικό άργυρο. Η πατίνα του αντικειμένου μετά από την επεξεργασία οπτικά δεν αλλάζει χρώμα και μορφή.

Μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντικατάσταση του αντιδραστηρίου με πιο απλό μίγμα αλάτων, όξινου ανθρακικού νατρίου NaHCO_3 και ανθρακικού νατρίου, σόδας, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10 \text{H}_2\text{O}$, συγκέντρωσης 5% .



Ζ. Για τη **σφράγιση** των χλωριόντων μετά από την αφαίρεση των ενώσεων χαλκού από το κέντρο διάβρωσης με μηχανικό τρόπο (βελόνα), χρησιμοποιείται **οξείδιο του αργύρου** (μέθοδος Όργκαν), οι κόκκοι του οποίου φέρονται στο βυθό του ενεργού κέντρου σε ξηρή μορφή ή εμποτισμένοι με μεθανόλη. **Ο χλωριούχος χαλκός αντικαθίσταται με οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (κυπρίτη) και χλωριούχο άργυρο (σταθερή ένωση):**



Η. Σταθεροποίηση με διάλυμα **βενζοτριάζόλης** 3% σε αιθανόλη. **ΠΡΟΣΟΧΗ!** Κατά την αντίδραση στην επιφάνεια σχηματίζονται **σύμπλοκες ενώσεις ινώδους μορφής**, αδιάλυτες σε νερό και σταθερές στη θέρμανση έως 200 °C.



7. Συγκόλληση και συμπλήρωση των χάλκινων αντικειμένων

Για συγκόλληση των τμημάτων των χάλκινων αντικειμένων χρησιμοποιούνται κόλλες:

- ακρυλικές (Paraloid B72),
- κυανοακρυλικές (Logo),
- νιτροκυτταρίνης (UHU Hart).

Η συμπλήρωση γίνεται με πολυεποξειδικές ρητίνες (Araldite Rapid, Bison metal κα.).

8. Στερέωση

Για στερέωση και αύξηση της αντοχής των υπό συντήρηση αντικειμένων χρησιμοποιούνται στερεωτικά που παρασκευάζονται με βάση **ακρυλικές ρητίνες (Paraloid B72, Paraloid B48)**. Με τα ίδια υλικά επικαλύπτονται τα μεταλλικά αντικείμενα (βερνίκωμα) ώστε να στερεωθούν ευαίσθητες περιοχές και να απομονωθεί το αντικείμενο από τη σκόνη, την υγρασία κλπ.

Με βάση την ακρυλική ρητίνη Paraloid B72 παρασκευάζεται το βερνίκι **Incralac** ειδικά για τα αντικείμενα από χαλκό και κράματα του χαλκού. Εκτός από την προστασία ενός κοινού βερνικιού, παρέχει και προστασία από την **ασθένεια του χαλκού**, καθώς περιέχει και **βενζοτρίαζόλη** στη σύστασή του.

Ως επικαλυπτικό υλικό χρησιμοποιείται και το **μικροκρυσταλλικό κερί** είτε σε μορφή πάστας είτε σε μορφή βερνικιού διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη (White Spirit, Toluene).

Τα **κεριά** προστίθενται σε μικρές ποσότητες (έως 3%) στα διάφορα βερνίκια για να αποφευχθεί το έντονο γυάλισμα της επιφάνειας. Παράλληλα λειτουργούν και ως στερεωτικά. Για να μειωθεί το γυάλισμα της επιφάνειας, στο βερνίκι μπορεί να προστεθεί **μικρονισμένο πυρίτιο (Aerosil)**.

ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΑΡΓΥΡΟ.

1. Απομάκρυνση οργανικών εναποθέσεων.

Για απομάκρυνση οργανικών εναποθέσεων χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες : αιθανόλη, White Spirit, ακετόνη, τολουόλιο, τετραχλωρομεθάνιο κα.

2. Μηχανικός καθαρισμός.

Μηχανικός καθαρισμός που εφαρμόζεται στα χάλκινα αντικείμενα (νυστέρι, βελόνα, μικρός τροχός, κρουστικό, μικροβολή των μικροκόκκων οξειδίου αργιλίου σε πολύ χαμηλή ροή) **δεν επιτρέπεται στα αργυρά και χρυσά αντικείμενα**, γιατί θα χάραζε το μέταλλο. **Μαλακά τρίχινα πινέλα, πανιά, φελλός και πάστες που περιέχουν τον τάλκη είναι τα επιτρεπόμενα μέσα για μηχανικό καθαρισμό των αργυρών αντικειμένων.**

3. Ηλεκτρόλυση.

Στην περίπτωση όταν για ηλεκτρολυτικό καθαρισμό των αργυρών αντικειμένων ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποιείται το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου NaOH σε νερό, ΠΡΟΣΟΧΗ! συγκέντρωσης 5% , το ρόλο της ανόδου παίζει μία σιδερένια πλάκα.

Όταν ο ηλεκτρολύτης είναι το διάλυμα του μυρμηκικού οξέος HCOOH σε νερό ΠΡΟΣΟΧΗ! συγκέντρωσης 15%, στην άνοδο χρησιμοποιείται ο γραφίτης. Το ρεύμα είναι συνεχές με πυκνότητα ρεύματος έως 1 αμπέρ ανά τετραγωνικό δεκατόμετρο επιφάνειας και τάση 12 βολτ.

4. Μέθοδος της αναγωγής με μέταλλα (ηλεκτροχημική μέθοδος).

-Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιείται καθαρό αργίλιο Al σε διάλυμα ανθρακικού νατρίου Na₂CO₃ σε νερό συγκέντρωσης 10%.

-Για αναγωγή επίσης μπορούν να εφαρμοστούν τα εξής σύνολα αντιδραστηρίων : ως μέταλλα, ο ψευδάργυρος Zn ή το αργίλιο Al, και ως ηλεκτρολύτες, τα υδατικά διαλύματα του υδροξειδίου νατρίου NaOH, συγκέντρωσης 10%, ΠΡΟΣΟΧΗ! ή του μυρμηκικού οξέος HCOOH, ΠΡΟΣΟΧΗ! συγκέντρωσης 10%.

-Σε περιπτώσεις κράματος αργύρου με σημαντικό ποσοστό χαλκού κατά την αναγωγή στην επιφάνεια του αντικειμένου παρατηρείται **η εναπόθεση του δευτερογενούς χαλκού. Οι λεπτές αυτές στρώσεις μεταλλικού χαλκού έχουν πολύ δυνατή πρόσφυση στην αργυρή επιφάνεια και δεν αφαιρούνται μηχανικά.** Για

απομάκρυνση εναποθέσεις χαλκού από αργυρά αντικείμενα χρησιμοποιείται το διάλυμα του νιτρικού αργύρου AgNO_3 σε νερό, συγκέντρωσης 20%.

5. Εφαρμογή χημικών αντιδραστηρίων για απομάκρυνση χλωριούχων και θειούχων ανιόντων.

-Για απομάκρυνση χλωριούχου αργύρου χρησιμοποιούνται τα υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 20% του χλωριούχου νατρίου NaCl , καλίου KCl και αμμωνίου NH_4Cl και επίσης τα διαλύματα του νιτρικού καλίου KNO_3 συγκέντρωσης 20%.

-Για απομάκρυνση θειούχου αργύρου χρησιμοποιούνται τα υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 10-30% του μυρμηκικού οξέος **ΠΡΟΣΟΧΗ!** ή του υδροξειδίου του καλίου KOH . **ΠΡΟΣΟΧΗ!**

-Θειοθειικά άλατα λειτουργούν ως μέτρια αναγωγικά αντιδραστήρια και συμβάλλουν στην απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης του αργύρου. Χρησιμοποιούνται τα διαλύματα συγκέντρωσης 10%, 20% και κεκορεσμένα υδατικά διαλύματα του θειοθειικού νατρίου $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και θειοθειικού αμμωνίου $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. Το άλας με νάτριο είναι γνωστό με εμπορική ονομασία “hyro”. Χρησιμοποιείται στη στερέωση των φωτογραφικών πλακών επειδή διαλυτοποιεί τα άλατα του αργύρου που δεν προβλήθηκαν από το φως σχηματίζοντας το σύμπλοκο $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

-Ως δυνατό αναγωγικό μέσο λειτουργεί το διθειονικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Χρησιμοποιείται το αλκαλικό διάλυμα του διθειονικού νατρίου. Αρχικά παρασκευάζονται τα υδατικά διαλύματα του υδροξειδίου του νατρίου NaOH συγκέντρωσης 40 g/l **ΠΡΟΣΟΧΗ!** και του διθειονικού νατρίου συγκέντρωσης 50 g/l. Καθαρισμός πραγματοποιείται σε ένα υάλινο δοχείο στο οποίο τοποθετούνται αντικείμενα που συντηρούνται και διαλύματα του υδροξειδίου του νατρίου και του διθειονικού νατρίου. Το δοχείο κλείνουν ερμητικά για την αποτροπή της αποσύνθεσης του διθειονικού νατρίου κατά την επίδραση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας. Το άλας $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι γνωστό στο εμπόριο ως υποσουλφίτ (hyrosulfit) και χρησιμοποιείται στη φωτογραφική για αναγωγικές αντιδράσεις.

-Μία άλλη μέθοδος της αναγωγής έγκειται στη χρήση του μίγματος του χλωριούχου κασσιτέρου (II) και θειογλυκολικού οξέος. Το θειογλυκολικό οξύ εξουδετερώνεται μέχρι $\text{pH} = 7$ με 2-3 σταγόνες του διαλύματος της αμμωνίας.

-Με σχηματισμό συμπλόκων λειτουργεί η θειουρία $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ παρουσία οξέος (φωσφορικού, μυρμηκικού κ.ά.). Στα 100 gr. νερού διαλύονται 8,4 gr. θειουρίας, 4 ml μυρμηκικού οξέος και 0,5ml ουδέτερου σαπουνιού (lissapol , texaron). Το προϊόν με παρόμοια σύσταση είναι γνωστό στο εμπόριο με ονομασία Silver dip.

-Στο σχηματισμό των συμπλόκων βασίζεται και η χρήση της αμμωνίας για καθαρισμό των αργυρών αντικειμένων $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Χρησιμοποιείται είτε σε μορφή

πυκνού διαλύματος, στο οποίο καταβυθίζεται το αντικείμενο, είτε μαζί με τον τάλκη σε μορφή πάστας.

6. Στερέωση.

Για την προστασία των αργυρών αντικειμένων από τον κίνδυνο της νέας διάβρωσης η επιφάνεια τους καλύπτεται με διάφορα στερεωτικά μέσα. Συνήθως είναι το βερνίκι για πολύτιμα μέταλλα βάση την νιτροκυτταρίνη (Zarop κ.α.). Χρησιμοποιούνται και τα βερνίκια για στερέωση χαλκού, δηλαδή, τα διαλύματα Paraloid B 72 συγκέντρωσης 3-5% σε ακετόνη ή σε τολουόλιο ή τα διαλύματα στερεωτικού Incralac.

ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΧΡΥΣΟ.

Ο χρυσός, όπως και ο άργυρος, είναι ηλεκτροθετικά μέταλλα. Η διάβρωσή τους συχνά εμφανίζεται σαν εναπόθεση στην επιφάνειά τους των **προϊόντων διάβρωσης άλλων μετάλλων**. Έτσι πολλές φορές στην επιφάνεια των αντικειμένων από αρχαιολογικούς χώρους παρατηρούνται οι λεκέδες καφέ-κόκκινου χρώματος από εναπόθεση των προϊόντων διάβρωσης σιδήρου και οι λεκέδες πράσινου χρώματος που αποτελούνται από προϊόντα διάβρωσης χαλκού. Τα σημεία αυτά καθαρίζονται με αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιούνται στη συντήρηση των σιδερένιων και των χάλκινων αντικειμένων. Για παράδειγμα, απομάκρυνση των εναποθέσεων σιδήρου πραγματοποιείται με το κιτρικό οξύ. Οι εναποθέσεις χαλκού απομακρύνονται με το μυρμηκικό οξύ και με άλλα γνωστά μέσα.

Στα χρυσά αντικείμενα **δεν επιτρέπεται μηχανικός καθαρισμός**. Πιο συχνά τα αντικείμενα αυτά καθαρίζονται με τη βοήθεια του **κάδου υπερήχων**.

Για χημικό καθαρισμό αντικειμένων από άργυρο και χρυσό συχνά χρησιμοποιούνται τα δυνατά οξειδωτικά μέσα :

- Το υπεροξοδιθειικό κάλιο $K_2S_2O_8$ και το υπεροξοδιθειικό αμμώνιο $(NH_4)_2S_2O_8$. Εφαρμόζονται τα υδατικά διαλύματά των αντιδραστηρίων πυκνότητας 10%.
- Ως αντιδραστήρια που σχηματίζουν σύμπλοκα χρησιμοποιούνται το θειοκυανικό νάτριο $Na SCN$ και το θειοκυανικό αμμώνιο $NH_4 SCN$. Εφαρμόζονται τα υδατικά διαλύματά τους πυκνότητας 10%. Θειοκυανικά άλατα αλλιώς ονομάζονται ροδανικά. Τα ροδανικά άλατα αντικαταστήσανε τα κυανούχα άλατα (π.χ. κυανούχο κάλιο KCN) τα οποία παλιά χρησιμοποιήθηκαν για καθαρισμό αργύρου και χρυσού. **ΠΡΟΣΟΧΗ! Τα**

κυανούχα άλατα είναι φοβερά δηλητηριώδη και δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν στη συντήρηση σε καμία περίπτωση!

ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΣΙΔΕΡΕΝΙΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ.

Ο σίδηρος είναι ένα από τα πιο γνωστά και διαδεδομένα μεταλλικά στοιχεία. Η χρησιμοποίησή του ανάγεται στους προϊστορικούς χρόνους, επειδή απαντά ελεύθερος στους μετεωρίτες. «Εποχή του σιδήρου» (4000 π.Χ.) αποτελεί τεχνικό πολιτισμικό στάδιο που ακλούθησε την Εποχή του Λίθου και του Χαλκού. Οι χετταίοι ήταν οι πρώτοι που κατασκεύασαν διάφορα σιδερένια εργαλεία και το μυστικό της κατεργασίας του σιδήρου διαδόθηκε μετά την πτώση της αυτοκρατορίας τους, το 1200 π.Χ. Κανένα άλλο μέταλλο δεν έπαιξε τόσο σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της ανθρωπότητας.

Ο σίδηρος μαζί με το νικέλιο αποτελούν το κύριο συστατικό του κεντρικού πυρήνα της γης. Η παρουσία του σε πολλούς μετεωρίτες υποδηλώνει ότι είναι άφθονος στο ηλιακό σύστημα. Στο στερεό φλοιό της γης αποτελεί το τέταρτο στοιχείο της σειράς αφθονίας (μετά το οξυγόνο, το πυρίτιο και το αργίλιο).

Τα σπουδαιότερα ορυκτά του σιδήρου είναι :

- αιματίτης Fe_2O_3
- λεμονίτης $2 Fe_2O_3 \times 3 H_2O$
- γκαϊτίτης $FeO(OH)$ ή $Fe_2O_3 \times H_2O$
- μαγνητίτης Fe_3O_4 ή $(Fe_2O_3 \times FeO)$
- σιδηρίτης $FeCO_3$
- σιδηροπυρίτης FeS_2
- χαλκοπυρίτης $Fe CuS_2$

Ο χαλκός κατά τη διάβρωσή του σχηματίζει μία σταθερή μορφή, το ορυκτό κυπρίτη. Αντίστοιχη σταθερή μορφή για το σίδηρο είναι το ορυκτό μαγνητίτης. Συνήθως, η διαδικασία του καθαρισμού των χάλκινων αντικειμένων σταματάει, όταν με απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης φτάνομαι στο στρώμα του κυπρίτη. Για το σίδηρο η απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης συνεχίζει μέχρι το στρώμα του μαγνητίτη.

1. Απομάκρυνση οργανικών επικαθήσεων

Για απομάκρυνση επικαθήσεων από γερασμένα λάδια, κεριά και άλλες οργανικές ουσίες χρησιμοποιούνται:

A. οργανικοί διαλύτες: τριγλωροαιθάνιο, ξυλόλιο, τετραγλωροαιθυλένιο, βενζίνη, White Spirit. κ.α.

B. αλκαλικά διαλύματα (θερμοκρασία 50-60 °C: ανθρακικό νάτριο ή υδροξείδιο νατρίου) .

2. Μηχανικός καθαρισμός

Ο μηχανικός καθαρισμός στη συντήρηση των σιδερένιων αντικειμένων βρίσκει ευρεία χρήση. Πραγματοποιείται με διάφορα εργαλεία χειρός ή μηχανοκίνητα και με σύγχρονα όργανα, όπως είναι η κατασκευή του λείζερ.

Τα βασικά εργαλεία χειρός είναι το νυστέρι και η βελόνα σε ένα ειδικό μεταλλικό στέλεχος.

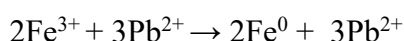
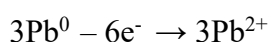
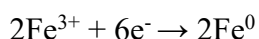
Τα βασικά μηχανήματα είναι : ο τροχός, τα κρουστικά με δόνηση, συσκευές υπερήχων και αμμοβολής.

ΠΡΟΣΟΧΗ! Ο μηχανικός καθαρισμός πάντοτε πραγματοποιείται με τη βοήθεια μικροσκοπίου ή μεγεθυντικού φακού.

3. Ηλεκτρόλυση

Η μέθοδος είναι κατάλληλη για καθαρισμό αντικειμένων με σωζόμενο μεταλλικό πυρήνα, εφόσον κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης τα προϊόντα διάβρωσης απομακρύνονται από την επιφάνεια του πυρήνα. Στην κάθοδο έχουμε το αντικείμενο, ενώ στην ανόδο, δηλ. στο ηλεκτρόδιο, το οποίο συνδέεται με την πηγή συνεχούς ρεύματος, έχουμε το ανοξειδωτο πλακίδιο. Ο ηλεκτρολύτης είναι το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου **ΠΡΟΣΟΧΗ!** ή του ανθρακικού νατρίου 5-10% σε νερό. Στην άλλη παραλλαγή της μεθόδου ως άνοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα πλακίδιο από μόλυβδο. Τα σιδερένια αντικείμενα, όταν είναι πολλά, τοποθετούνται σε ένα σιδερένιο δίχτυ το οποίο, βρίσκοντας στη θέση της καθόδου, συνδέεται με πηγή ρεύματος. Η πυκνότητα του ρεύματος δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 5 A/dm² με ένταση του ρεύματος 2,34-18,3 V/dm². Ως θάλαμος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα δοχείο από γυαλί ή οργανικό συνθετικό υλικό. Συνιστάται ο διαχωρισμός των περιοχών της καθόδου και της ανόδου με μία ημιδιαπεράστη μεμβράνη ή τουλάχιστον με στυπτικό χαρτί.

Όταν έρχεται ηλεκτρικό ρεύμα απ' έξω, στο σύστημα ελευθερώνεται το υδρογόνο στην κάθοδο και γίνεται η αναγωγή. Κατά την αναγωγική αντίδραση τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου ανάγονται έως μαγνητίτη ή ελεύθερο σίδηρο και απομακρύνονται από την επιφάνεια του αντικειμένου. Στην απομάκρυνση συντελεί και η μηχανική δράση του υδρογόνου, το οποίο μαλακώνει τη στρώση της διάβρωσης :



ΠΡΟΣΟΧΗ! Μετά από κάθε χρήση χημικού αντιδραστηρίου απαιτείται καλό πλύσιμο του αντικειμένου σε άφθονο απιονισμένο νερό.

4. Θερμική επεξεργασία

Για απομάκρυνση των θεικών και των χλωριούχων αλάτων του σιδήρου εφαρμόζεται η θέρμανση του αντικειμένου έως 800°C για 1 ώρα. Ακολουθεί η εμφύσηση του θερμού αντικειμένου σε κεκορεσμένο διάλυμα του ανθρακικού καλίου (100°C) και η παραμονή του στο διάλυμα αυτό με συγκεκριμένη αυτή θερμοκρασία για 24 ώρες. Το ακόλουθο πλύσιμο του αντικειμένου πραγματοποιείται σε απιονισμένο νερό κρύο-θερμό εναλλάξ.

ΠΡΟΣΟΧΗ! Το αντικείμενο για την προστασία τυλίγεται καλά σε ένα φύλλο από αμίαντο και περιτυλίγεται από πάνω με ένα σιδερένιο σύρμα ($d= 0,3 \text{ mm}$) με βήμα περιτύλιξης 2-3 mm.

5. Επεξεργασία με χημικά αντιδραστήρια

Για χημικό καθαρισμό των σιδερένιων αντικειμένων χρησιμοποιούνται διάφορα χημικά αντιδραστήρια:

A. Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA, Titriplex, Versen).

Χρησιμοποιούνται τα άλατα του αμμωνίου και του νατρίου του EDTA. Απομακρύνουν τις ενώσεις του σιδήρου (II) και (III) σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα αντίστοιχα κατιόντα. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι με περίσσια του EDTA μπορεί να προσβληθεί και ο πυρήνας του αντικειμένου.

B. Οργανικά οξέα (Μυρμηκικό οξύ, Κιτρικό οξύ, Οξαλικό οξύ κ.α. **ΠΡΟΣΟΧΗ!**)

Χρησιμοποιούνται για καθαρισμό τους επιφανειακούς σχηματισμούς που αποτελούνται από χωμάτινες επικαθήσεις και διάφορα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η αποκάλυψη του πυρήνα.

Γ. Ανόργανα οξέα (Ορθοφωσφορικό οξύ κ.α. **ΠΡΟΣΟΧΗ!**).

Κατά τη σύγκριση της ικανότητας της διάλυσης των προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου από τα προαναφερόμενα οργανικά και ανόργανα οξέα το καλύτερο αποτέλεσμα έχει δείξει το ορθοφωσφορικό οξύ.

ΠΡΟΣΟΧΗ! Η χρήση των οξέων πρέπει να γίνει μόνο σε συνδυασμό με ένα αναστολέα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο αναστολέας είναι το μέσο που αποτρέπει την προσβολή του μεταλλικού πυρήνα από τη δράση του οξέος. Ως *αναστολέας* πιο συχνά χρησιμοποιείται *η ταννίνη 1-2% (επίσης η πυροκατεχίνη ή η ουροτροπίνη)*, δηλ. *ουσία η οποία με τα κατιόντα σιδήρου (II) και (III) σχηματίζει τα αδιάλυτα σύμπλοκα.*

Όταν το μέγεθος του αντικειμένου είναι μεγάλο και δεν επιτρέπει την καταβύθισή του σε διάλυμα του οξέος, χρησιμοποιούνται οι πάστες καθαρισμού οι οποίες

αποτελούνται από το οξύ, τον αναστολέα και τον φορέα. Πιο καλά αποτελέσματα δείχνει το μίγμα των οξέων : του ορθοφωσφορικού οξέος (συγκέντρωσης έως 35%) και του υδροχλωρικού οξέος (συγκέντρωσης 5-10%). **ΠΡΟΣΟΧΗ!**

Δ. Μεταφωσφορικό νάτριο (Calgon, NaPO_3)

Στην επιφάνεια των σιδερένιων αντικειμένων σχηματίζει στρώματα άμορφων ή μικροκρυσταλλικών φωσφορικών αλάτων τα οποία προστατεύουν το αντικείμενο από το περαιτέρω διάβρωση. Ο σχηματισμός των άμορφων αλάτων γίνεται χωρίς την εκχύλιση του υδρογόνου με την εφαρμογή του μίγματος : μεταφωσφορικό νάτριο NaPO_3 10 g/l, χλωριούχο ασβέστιο CaCO_3 3,2 g/l, νιτρώδες νάτριο NaNO_3 0,05 g/l σε περιβάλλον με pH 5,6 και θερμοκρασία δωματίου. **ΠΡΟΣΟΧΗ!**

Ε. Για την αποτροπή περαιτέρω φθοράς χρησιμοποιείται η **σταθεροποίηση** των αντικειμένων η οποία πραγματοποιείται με την **απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου**:

- 1) με το πολυάριθμο πλύσιμο σε απιονισμένο νερό θερμό-κρύο εναλλάξ,
- 2) με τη χρήση του διαλύματος του υδροξειδίου του νατρίου 10% **ΠΡΟΣΟΧΗ!**
- 3) με την εμβάπτιση και την παραμονή για μεγάλο χρονικό διάστημα στο διάλυμα 5% του σεσκβιανθρακικού νατρίου (Sodium sesquicarbonate) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{NaHCO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν κατά τη χρήση του διαλύματος του υδροξειδίου του νατρίου, πιθανόν εξαιτίας της αυξημένης κινητικότητας του ιόντος υδροξυλίου.

- 4) επίσης η απομάκρυνση των χλωροϊόντων μπορεί να γίνει με τη χρήση του υδροξειδίου του λιθίου LiOH , **ΠΡΟΣΟΧΗ!** το οποίο αντιδρώντας με το χλωριούχο σίδηρο FeCl_3 με ανταλλαγή ιόντων, σχηματίζει το ευδιάλυτο χλωριούχο λίθιο LiCl .

ΠΡΟΣΟΧΗ! Η χρήση του υδροξειδίου του λιθίου μπορεί να γίνει μόνο στα αντικείμενα χωρίς υγρασία και σε περιβάλλον με απουσία νερού. Τα αντικείμενα πριν υποβληθούν στον καθαρισμό παραμένουν σε μίγμα καθαρών διαλυτών μεθανόλης και ισοπροπανόλης (1:1). Στο ίδιο μίγμα διαλύεται και το υδροξείδιο του λιθίου. Χρησιμοποιείται το διάλυμα 33% και η περιεκτικότητα σε LiOH αποτελεί 2 g/l.

- 5) μία άλλη μέθοδος για απομάκρυνση των χλωροϊόντων είναι η χρήση του αλκαλικού διαλύματος του θειώδους νατρίου το οποίο λειτουργεί ως δυνατό αναγωγικό μέσο. Τα προϊόντα διάβρωσης μετατρέπονται σε μαγνητίτη με σχεδόν διπλάσια αύξηση της πυκνότητας του υλικού και στη συνέπεια τη μείωση του όγκου του στερεού. Στα επιφανειακά στρώματα διάβρωσης παρατηρείται η αύξηση του πορώδους. Η διάχυση των χλωροϊόντων γίνεται πιο εύκολη.

ΣΤ. Σταθεροποίηση με διάλυμα βενζοτρίαζόλης 3% σε αιθανόλη. ΠΡΟΣΟΧΗ!
Κατά την αντίδραση στην επιφάνεια σχηματίζονται σύμπλοκες ενώσεις ιώδους μορφής, αδιάλυτες σε νερό και σταθερές στη θέρμανση έως 200 °C.

6. Συγκόλληση και συμπλήρωση

Για τη συγκόλληση χρησιμοποιούνται κόλλες:
ακρυλικές (Paraloid B72),
κυανοακρυλικές (Logo),
νιτροκυτταρίνης (UHU Hart).

Η συμπλήρωση γίνεται με πολυεποξειδικές ρητίνες (Araldite Rapid, Bison metal κα).

7. Στερέωση και προστασία

Για τη στερέωση και την αύξηση της μηχανικής αντοχής χρησιμοποιούνται στερεωτικά που παρασκευάζονται με βάση ακρυλικές ρητίνες (Paraloid B72, Paraloid B48). Ως επικαλυπτικό προστατευτικό υλικό χρησιμοποιείται το κερί παραφίνης και το **μικροκρυσταλλικό κερί** είτε σε μορφή πάστας είτε σε μορφή βερνικιού διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη (White Spirit, Toluene).