

ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΜΕΣΣΗΝΙΑΚΩΝ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Τ Ο Γ Υ Α Λ Ι
ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ ΕΩΣ ΣΗΜΕΡΑ

Β' ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΜΑΡΓΑΡΙΤΩΝ ΜΥΛΟΠΟΤΑΜΟΥ
ΡΕΘΥΜΝΗΣ ΚΡΗΤΗΣ

ΜΑΡΓΑΡΙΤΕΣ ΜΥΛΟΠΟΤΑΜΟΥ, 26-28 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 1997

Επιστημονική επιμέλεια
Πέτρος Γ. Θέμελης



Χορηγός
ΙΔΡΥΜΑ Ι.Φ. ΚΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2002

ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΙΣΤΟΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ

Παράγοντες φθοράς

Οι παράγοντες φθοράς ενός ιστορικού ή αρχαιολογικού γυαλιού είναι ενδογενείς και εξωγενείς. Οι ενδογενείς παράγοντες που προκαλούν φθορά στο γυαλί είναι οι εξής:

Η σύσταση του γυαλιού

Η σύσταση του γυαλιού καθορίζει τις ιδιότητές του, καθώς επίσης και την αντοχή του στη διάβρωση. Η χημική σύσταση ποικίλει ανάλογα με τις πρώτες ύλες, το τεχνολογικό επίπεδο και τις τάσεις κάθε εποχής, οπότε παράγονται διαφορετικοί τύποι γυαλιών. Τα γυαλιά δύο συστατικών (πυριτίου-αλκαλίου) θεωρούνται του εμπορίου και δεν τυγχάνουν περαιτέρω μελέτης. Τα γυαλιά που συνήθως μελετώνται είναι τριών τουλάχιστον συστατικών (πυριτίου-ασβέστου και ενός μεταλλικού οξειδίου αλκαλίου), όπως τα αρχαία (πυριτίου-ασβέστου-αλκαλίου) και τα ρωμαϊκά γυαλιά (πυριτίου-ασβέστου-νατρίου).

Υλικά που σχηματίζουν το δίκτυο του γυάλινου υλικού

Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) αποτελεί τη βάση του γυαλιού ως σχηματιστής δικτύου. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του SiO_2 , τόσο πιο σταθερό είναι το γυαλί και τόσο μικρότερη είναι η έκλυση των αλκαλίων.

Όταν το ποσοστό του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) ενός γυαλιού είναι μικρότερο από 66,7% moles, τότε το γυαλί παρουσιάζει αυξημένη προδιάθεση στη διάβρωση είτε με την έκλυση στοιχείων του είτε με το σχηματισμό κρούστας στην επιφάνειά του. Το παραπάνω ποσοστό είναι οριακό, γιατί σε αυτό το σημείο κάθε άτομο πυριτίου συνοδεύεται από ένα

τροποποιητή (Ca, Na, κ.λπ.) ως δεύτερο γειτονικό υποκαταστάτη.

Η δομή ενός πυριτικού γυαλιού χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ομάδων Si-O- , που διευκολύνουν τις ανταλλαγές ιόντων μεταξύ ενός διαβρωτικού διαλύματος και του γυαλιού. Πάνω από το ποσοστό των 66,7% moles οι ομάδες Si-O- απομονώνονται από ομάδες Si-O-Si , οι οποίες εμμοδίζουν την κίνηση των ιόντων που παίρνουν μέρος στην έκλυση¹. Σε περίπτωση που το ποσοστό του SiO_2 είναι μικρότερο του 62% moles είναι δυνατή η εμφάνιση κρούστας, ενώ όταν το ποσοστό αυτό έχει τιμές μεταξύ 57-63% moles, είναι δυνατή η εμφάνιση βελονισμών².

Υλικά που τροποποιούν

το δίκτυο του γυάλινου υλικού-ευτηκτικά

Η προσθήκη αλκαλίων δύο συστατικών στο γυαλί έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του σημείου τήξης του τήγματος του γυαλιού. Όταν ένα αλκαλικό μεταλλοκατιόν προστίθεται στη μάζα του γυαλιού, δεσμεύει μία από τις δύο μονάδες συγγένειας των ατόμων του οξυγόνου. Με τον τρόπο αυτό σπάνε οι δεσμοί Si-O-Si και περιορίζεται η ανάπτυξη της τρισδιάστατης δομής³. Όσο αυξάνει ο λόγος του αλκαλίου που περιέχεται στη μάζα του γυαλιού προς το διοξείδιο του πυριτίου, τόσο μειώνεται η σταθερότητα του γυαλιού⁴.

Ο σχηματισμός ενός πλούσιου σε SiO_2 επιφανειακού στρώματος ως αποτέλεσμα της διάβρωσης του γυαλιού από το νερό, εξαρτάται από το είδος του αλκαλίου που συμμετέχει στη σύστασή του, όταν το ποσοστό του αλκαλίου είναι μικρότερο του 10%. Αποτελέσματα μελετών έδειξαν ότι ανάλογα με το

1. NEWTON - DAVISON 1989.

2. NEWTON - DAVISON 1989.

3. WEST 1982.

4. NEWTON 1985.

άλκαλι που βρίσκεται στη μάζα του γυαλιού παρατηρείται μείωση της σταθερότητάς της με βάση την ακόλουθη σειρά: λίθιο, νάτριο, κάλιο, ρουβίδιο και καίσιο, όπου τα δύο τελευταία στοιχεία θεωρούνται όμοια. Έτσι, οι διαφορές στη σύσταση σχετίζονται με τη σταθερότητα των επιφανειακών στρώματων των γυαλιών. Για παράδειγμα, τα ρωμαϊκά γυαλιά που περιέχουν νάτριο είναι ανθεκτικότερα σε σχέση με τα μεσαιωνικά γυαλιά που περιέχουν κάλιο. Όταν ένα δεύτερο άλκαλι προστεθεί στη μάζα του γυαλιού, παρατηρείται αύξηση της σταθερότητάς του. Το φαινόμενο ονομάζεται επίδραση του μικτού αλκαλίου (*mixed alkali effect*).

Οι Hench και Clark⁵ έδειξαν ότι, όταν τα ιόντα των νατρίου και καλίου (Na^+ και K^+) είναι παρόντα σε ένα γυαλί σε ποσοστό 3% moles οξειδίου του καλίου (K_2O) και 12% moles οξειδίου του νατρίου (Na_2O), τότε αυτό έχει τη διπλάσια αντοχή από ένα γυαλί ποσοστού Na_2O 15% moles.

Το φαινόμενο του μικτού αλκαλίου γίνεται αντιληπτό σε πειραματικές εργαστηριακές συνθήκες, όταν συμβαίνουν γρήγορες ιοντοεναλλαγές, αλλά όχι όταν οι ιοντοεναλλαγές αυτές γίνονται σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Επομένως είναι αδύνατο το φαινόμενο αυτό να εξηγήσει μερικές απροσδόκητες περιπτώσεις διάβρωσης που έχουν παρατηρηθεί σε αρχαία γυαλιά⁶.

Υλικά που σταθεροποιούν το δίκτυο του γυαλινού υλικού

Η προσθήκη διαθεσικών τροποποιητών δικτύου έχει τα αντίθετα αποτελέσματα από αυτά των μονοαθετών. Με αυτόν τον τρόπο η προσθήκη οξειδίων των αλκαλικών γαιών και ειδικά του ασβεστίου (CaO) αυξάνει τη σταθερότητα ενός γυαλιού. Η αύξηση της σταθερότητας οφείλεται στην παρουσία του οξειδίου του ασβεστίου που ευνοεί τη δέσμευση των ελεύθερων οξυγόνων στο δίκτυο Si-O-Si. Θα αναμενόταν ότι η αντικατάσταση ενός ιόντος ασβεστίου (Ca^{2+}) με δύο πρωτόνια (H^+) θα είχε τα ίδια αποτε-

λέσματα με αυτά της αντικατάστασης δύο ιόντων καλίου (K^+) του δικτύου ενός γυαλιού, αλλά στη δεύτερη περίπτωση σχηματίζεται ένα περισσότερο πορώδες επιφανειακό στρώμα⁷.

Η προσθήκη του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) δεν ήταν πάντα ευκευμένη, αλλά η παρουσία του σφειλόταν σε προσμίξεις της άμμου⁸. Η επιθυμητή ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου στη μάζα του γυαλιού μπορεί να φτάσει μέχρι 10%.

Μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίου επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα, όπως μείωση της σταθερότητας και τάση για σχηματισμό κρούστας⁹. Τα γυαλιά που έχουν ποσοστό CaO μεγαλύτερο ή μικρότερο από το επιθυμητό παρουσιάζουν παχύτερα στρώματα ιοντοεναλλαγής. Όταν το πάχος των στρώματων αυτών είναι σχετικά μεγάλο, οι τάσεις που δημιουργούνται εξαναγκάζουν τα στρώματα να σπάσουν και να απολεπιστούν.

Χαρακτηριστικά, επίσης, είναι τα γυαλιά που περιέχουν CaO λιγότερο από 5% moles στη μάζα τους, τα οποία έχουν την τάση να παρουσιάζουν εφίδρωση (*sweating*) ή μικρορηγιμάτωση (*crizzling*). Γυαλιά τέτοιου τύπου που περιέχουν κάλιο στη μάζα τους αντί για νάτριο, εμφανίζουν έντονη τάση για διάβρωση. Παρόλα αυτά η επίδραση του CaO στη σταθερότητα ενός γυαλιού δεν είναι ακόμη γνωστή. Ο Cable έδειξε ότι τα γυαλιά που περιέχουν 20% CaO μπορεί να έχουν καλή σταθερότητα, αρκεί η περιεκτικότητα νατρίου (σόδας) να είναι μικρή, μικρότερη από 5%¹⁰. Εντύπωση προκαλούν επίσης τα μεσαιωνικά γυαλιά που βρίσκονται μέχρι σήμερα σε καλή κατάσταση, παρά το γεγονός ότι περιέχουν οξείδιο του ασβεστίου πάνω από 35% στη μάζα τους¹¹.

Άλλοι τροποποιητές του δικτύου του γυαλινού υλικού

Η παρουσία τριοξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) ή πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) στο γυαλί επιφέρει σημαντική αύξηση της αντοχής του. Τα πολυαθενή αυτά ιόντα έχουν τη δυνατότητα να ακινητο-

5. HENCH - CLARK 1987.

6. NEWTON - DAVISON 1989.

7. NEWTON - DAVISON 1989.

8. NEWTON - DAVISON 1989.

9. NEWTON 1985.

10. NEWTON 1985.

11. NEWTON 1985.

ποιούν τα αλκαλικά ιόντα, έτσι ώστε αυτά να μη μπορούν να κινούνται ελεύθερα στο δίκτυο του γυαλιού. Ένα ποσοστό Al_2O_3 2-5% ίσως έχει πολύ καλά αποτελέσματα.

Οι Das και Douglas¹² έδειξαν ότι ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το τιτάνιο και το ζirkόνιο βελτιώνουν την αντοχή του γυαλιού παράλο που μόνο τα δύο πρώτα είναι δυνατό να περιέχονται σε υπολογίσιμες ποσότητες σε αρχαία γυαλιά¹³.

Μεταλλικά οξείδια που παρέχουν χρώση

Παρά την ανεπαίσθητη χρωματική χροιά τους, τα αρχαία γυαλιά θεωρούνται άχρωμα. Τα χρωματιστά παράγονται με σκόπιμη προσθήκη μικρών ποσοτήτων μεταλλικών οξειδίων στη μάζα του γυαλιού ή μη εσκεμμένα από προσμίξεις της άμμου. Σε μερικές περιπτώσεις, τα μέσα που χρησιμοποιούνται για να δώσουν την απαιτούμενη σταθερότητα στο γυαλί προσδίδουν συγκεκριμένο χρωματισμό γυαλί. Οι Paul και Voussefi¹⁴ έδειξαν ότι ο βαθμός οξείδωσης του σιδήρου στο γυαλί είναι δυνατό να επιδράσει στη σταθερότητα οπότε και στο χρώμα του γυαλιού. Ένα πράσινο γυαλί που περιέχει οξείδιο του σιδήρου (FeO) μπορεί να γίνει πιο σταθερό με οξείδωση του FeO προς τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), το οποίο παρέχει ένα κίτρινο γυαλί. Του αλλάζει, δηλαδή, χρώμα. Τα οξειδωμένα γυαλιά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην επίδραση των οξέων¹⁵.

Τεχνηκή μορφοποίησης

Οι φυσικές ιδιότητες ενός γυαλιού εξαρτώνται από τη θερμική του κατεργασία. Ο μη ελεγχόμενος σχηματισμός κρυστάλλων στη μάζα ενός γυαλιού κατά την τήξη του, δηλαδή την αφυάλωση, τη μορφοποίησή του ή τις δευτερεύουσες διαδικασίες, επιδρά στις οπτικές ιδιότητες, στη μηχανική αντοχή και μερικές φορές στη χημική σταθερότητα του γυαλιού. Το φαινόμενο της αφυάλωσης σχετίζεται κυρίως με αρχαία γυαλιά, εξαιτίας της πολύπλοκης σύστασής τους¹⁶.

Ένα άλλο φαινόμενο που έχει άμεση επίδραση στη σταθερότητα του γυαλιού, είναι ο διαχωρισμός φάσης και οφείλεται στον τρόπο κατασκευής του γυαλιού. Συνανιτάται κυρίως σε αρχαία γυαλιά, ιδιαίτερα αν αυτά περιέχουν μαγνησία (MgO)¹⁷. Τη σταθερότητα του γυαλιού είναι δυνατό να επηρεάσουν επίσης προσμίξεις ή παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα, οι οποίες δημιουργούν ανομοιογένεια στη μάζα του γυαλιού.

Οι εξωγενείς παράγοντες φθοράς του γυαλιού διακρίνονται σε χημικούς, βιολογικούς και μηχανικούς.

Χημικοί παράγοντες

Η επίδραση του νερού

Το νερό είναι ο σημαντικότερος παράγοντας φθοράς του γυαλιού. Αρχικά η διάβρωση του γυαλιού από το νερό θεωρήθηκε απλή ιοντοεναλλαγή μεταξύ των αλκαλίων του γυαλιού και των πρωτονίων (H^+) του νερού. Ο Newton¹⁸ εξέτασε το ενδεχόμενο της τροποποίησης της θεωρίας της αιχλής ανταλλαγής μεταξύ μονοσθενών ιόντων και την αντικατάστασή της με αυτήν της εσωτερικής διάλυσης μορίων νερού. Η θεωρία αυτή επιτρέπει την αντίδραση των μονοσθενών κατιόντων με τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα, με αποτέλεσμα να παράγονται ιόντα υδροξυλίων που απομακρύνονται από το γυαλί μαζί με τα αλκαλικά κατιόντα στο διάλυμα, επιτυγχάνοντας χημική δυναμική ισορροπία. Τα προηγούμενα μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

1. Αρχικά, ιόντα υδρογόνου του νερού αντικαθιστούν τα αλκάλια από το γυάλινο υλικό. Στη συνέχεια αυτά υπάρχουν σε μορφή ιόντων μέσα στο διάλυμα.
2. Τα ιόντα υδροξυλίων (OH^-) από το διάλυμα διασπούν τους σιλoxανικούς δεσμούς ($Si-O$) με τον αντίστοιχο σχηματισμό αγεφύρωτων οξυγόνων.
3. Τα αγεφύρωτα οξυγόνα αντιδρούν πάλι με νερό και σχηματίζουν ιόντα υδροξυλίων που επανατροφοδοτούν την αντίδραση¹⁹.

12. DAS - DOUGLAS 1967.

13. DAS - DOUGLAS 1967.

14. PAUL - VOUSSEFI 1978.

15. NEWTON - DAVISON 1989.

16. NEWTON - DAVISON 1989.

17. NEWTON - DAVISON 1989.

18. NEWTON 1985.

19. NEWTON - DAVISON 1989.

Από μελέτες που έγιναν με υπέρυθρη φασματοσκοπία από τον Scholze²⁰, διαπιστώθηκε η ύπαρξη μορίων νερού μέσα στη στιβάδα διάχυσης και η αναλογία των εισερχόμενων πρωτονίων προς τα μόρια του νερού βρέθηκε να αλλάζει με τη θερμοκρασία και τη φύση του ιόντος του αλκαλίου, ενώ είναι ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα αλκαλίου στο γυαλί.

Από μελέτες που έγιναν από τους Douglas και Isard²¹ σε εμπορικό πυριτικό γυαλί με περιεκτικότητες σε SiO₂ 69,9%, Al₂O₃ 2,6%, CaO 5,4%, MgO 3,6% και Na₂O 16,8% διαπιστώθηκε ότι το ποσό του νατρίου που απομακρύνθηκε από την επιφάνεια του γυαλιού ύστερα από τη δράση αποσιωγμένου νερού είναι ανάλογο προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου¹. Από τις παραπάνω παρατηρήσεις διαπιστώθηκε επίσης ότι για τη διαδικασία αυτή καθοριστικό ρόλο παίζουν η διάχυση του διαβρωτικού διαλύματος και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γυαλιού.

Σε περίπτωση αιχλής διάχυσης υπάρχει, μεταξύ της ποσότητας Q των ιόντων που απομακρύνθηκαν, του συντελεστή διάχυσης D και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του γυαλιού α , η σχέση:

$$Q = (2 \cdot N_0 \cdot \sqrt{Dt}) / \sqrt{\pi}$$

όπου N_0 είναι η αρχική συγκέντρωση των ιόντων του νατρίου στο υλικό του γυαλιού, t ο χρόνος και $\pi = 3,14159$.

Ο ρυθμός εξαγωγής των αλκαλίων από το υλικό του γυαλιού μεταβάλλεται γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου για μικρούς χρόνους και χαμηλές θερμοκρασίες και στη συνέχεια μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο για μεγαλύτερο χρόνο και σε υψηλές θερμοκρασίες. Συνολικά η προηγούμενη διαδικασία μπορεί να εκφραστεί από τη εμπειρική σχέση:

$$Q = a \cdot \sqrt{t} + b \cdot t$$

όπου Q είναι το ποσό από το άλκαλι που απομακρύνεται, t ο χρόνος και a , b εμπειρικές σταθερές.

Ο Newton²² αναφέρει ότι, επειδή τα προϊόντα είναι μικρότερα σε όγκο από τα ιόντα των αλκαλίων σύμφωνα με τη θεωρία της απλής ιοντοεναλλαγής, η αντικατάσταση των ιόντων νατρίου (Na⁺), καλίου (K⁺) από ιόντα υδρογόνου (H⁺) έχει ως αποτέλεσμα τη συρρίκνωση της επιφάνειας του γυαλιού και, σε περιπτώσεις αφύγρανσης του γυαλιού, ενίσχυση του φαινομένου.

Αποδείχτηκε, εξάλλου, ότι η έκπλυση του αλκαλίου και του διοξειδίου του πυριτίου συμβαίνει ταυτόχρονα στα πυριτικά γυαλιά. Παρόλα αυτά, η έκπλυση του αλκαλίου γίνεται ευκολότερα από ό,τι η έκπλυση διοξειδίου του πυριτίου και σχηματίζεται ένα επιφανειακό στρώμα που στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως στρώμα εκκλυμένο από αλκάλια (*alkali deficient*), εμπλουτισμένο σε διοξείδιο του πυριτίου (*silica rich film*), ενυδατωμένο γυαλί (*hydrated glass*), υδρογονωμένο γυαλί (*hydrogen glass*) και εκκλυμένο στρώμα (*leached layer*)²³. Ο σχηματισμός του ενυδατωμένου αυτού στρώματος συνήθως επιβραδύνει το ρυθμό έκπλυσης των αλκαλίων εκείνων που πρέπει να διαχυθούν μέσα από το στρώμα αυτό πριν περάσουν στο διάλυμα. Το πάχος και η συνοχή του ενυδατωμένου στρώματος εξαρτάται από τη σύσταση του γυαλιού. Για γυαλιά ίδιας σύστασης, το πάχος εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες, όπως χρόνος, θερμοκρασία και pH διαβρωτικού διαλύματος²⁴.

Παράγοντες που επηρεάζουν

τη διάβρωση του γυαλιού από το νερό

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση του γυαλιού από το νερό είναι το βάρος των κόκκων του γυαλιού που χρησιμοποιείται και η γυάλινη επιφάνεια που έχει εκτεθεί, η αναλογία του βάρους του γυαλιού προς το διαβρωτικό διάλυμα, η φύση του διαβρωτικού διαλύματος και η συχνότητα αντικατάστασής του και η θερμοκρασία της διαδικασίας διάβρωσης.

Ακολουθεί η επί μέρους εξέταση των διαφόρων παραγόντων κατά σειρά οπουδαιότητας:

19. SCHOLZE 1975.

21. DOUGLAS - ISARD 1949.

22. NEWTON 1985.

23. NEWTON, DAVISON 1989.

24. PAUL 1977.

α. Η επίδραση του pH του διαλύματος

Κατά την επίδραση του νερού συμβαίνουν αλλαγές στην επιφάνεια του γυαλιού. Το νερό μετατρέπεται σε ελαφρά όξινο ή αλκαλικό διάλυμα, γεγονός που εξαρτάται από τα αλκάλια και από το διοξείδιο του πυριτίου που εκκλύονται από το γυαλί και από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το pH του διαλύματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αλκαλίων, καθώς επίσης και από την αναλογία οξειδίων των αλκαλίων προς το διοξείδιο του πυριτίου. Οι δύο αυτοί παράγοντες αλλάζουν με το πέρασμα του χρόνου και επομένως αλλάζει και το pH του διαλύματος.

β. Επίδραση της περιοχής του γυαλιού που δέχεται προσβολή

Η ποσότητα των διαφόρων συστατικών ενός γυαλιού που εκκλύονται είναι ανάλογα με την περιοχή του γυαλιού που εκτίθεται στη διάβρωση, όπως μελετήθηκε πειραματικά από τους El-Shamy και Douglas²⁵.

γ. Επίδραση του λόγου της περιοχής της επιφάνειας που δέχεται προσβολή προς τον όγκο του διαβρωτικού διαλύματος (SA/V)
Έχει αποδειχτεί ότι η ποσότητα του υλικού που εκκλύεται από τα πυριτικά γυαλιά είναι ανάλογη με το λόγο της επιφάνειας του γυαλιού προς τον όγκο του διαβρωτικού διαλύματος²⁶.

δ. Επίδραση της θερμοκρασίας

Η ποσότητα του αλκαλίου που εκκλύεται σε ορισμένο χρονική περίοδο αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Περύπτει διπλασιάζεται σε κάθε 8-15 °C, ανάλογα με τη σύσταση του γυαλιού και το είδος του αλκαλίου²⁷.

ε. Επίδραση της συχνότητας αντικατάστασης του διαβρωτικού διαλύματος

Οι El-Shamy και Douglas²⁸ μελέτησαν την επίδραση της αντικατάστασης του διαβρωτικού διαλύματος και βρήκαν μια σημαντική αύξηση της έκλυσης του SiO₂ καθώς ο αριθμός των αντικαταστάσεων του διαλύματος μειώνεται. Βρήκαν επίσης ότι η έκλυση

του αλκαλίου δεν παρουσιάζει καθορισμένη συμπεριφορά.

στ. Επίδραση των συμπλόκων

Στο έδαφος και ειδικά στις τύρφες υπάρχει μεγάλος αριθμός χημικών ή συμπλόκων ουσιών, π.χ. αμίνες, νιτρικά ή οξαλικά άλατα, οι οποίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη της διάβρωσης και επομένως στη σταθερότητα του θαμμένου γυαλιού. Οι Paul και Youssifi²⁹ μελέτησαν το αποτέλεσμα της επίδρασης του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (E.D.T.A.), της αιθυλικής αλκοόλης και της ζάχαρης σε γυαλιά αντίστοιχης σύστασης: καλίου-μολύβδου-πυριτίου, νατρίου-πυριτίου και νατρίου-ασβέστου-πυριτίου σε διαλύματα διαφόρων τιμών του pH. Η παρουσία E.D.T.A. στο διαβρωτικό διάλυμα ευνοεί τη γρήγορη έκλυση μολύβδου από το γυαλί, με τη συνεχιζόμενη αύξηση της έκλυσης του καλίου. Η αιθυλική αλκοόλη ευνοεί τη γρήγορη έκλυση του μολύβδου σε μικρά χρονικά διαστήματα εξαπείας του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων του μολύβδου και της αιθυλικής αλκοόλης. Για χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα των δύο ωρών στους 50 °C σχηματίζεται ένα προστατευτικό στρώμα διαοδιαλυτού αιθυλοπυριτικού άλατος που μειώνει δρασικά την έκλυση του μολύβδου από το γυαλί. Η ζάχαρη επιταχύνει, σχεδόν διπλασιάζει, την έκλυση του ασβεστίου (Ca) από το γυαλί σύστασης σόδας-ασβέστου-πυριτίου. Η αύξηση της έκλυσης της σόδας και του SiO₂ είναι συγκριτικά μικρή³⁰.

Μορφές επίδρασης του νερού**Υγρασία**

Η επίδραση του νερού στο γυαλί γίνεται είτε μέσω της υγρής φάσης είτε μέσω της αέριας (υγρασία). Όταν το νερό βρίσκεται σε αέρια φάση, ένας σημαντικός αριθμός μορίων απορροφώνται από την επιφάνεια του γυαλιού ανάλογα με την τιμή της σχετικής υγρασίας. Έχει αποδειχτεί με τη βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, ότι η απορρόφηση αυ-

25. EL-SHAMY - DOUGLAS 1972.

26. PAUL 1977.

27. PAUL 1977.

28. EL-SHAMY - DOUGLAS 1972.

29. PAUL - YOUSSEFI 1978.

30. NEWTON - DAVENON 1989.

τή αυξάνει με τις αντίστοιχες αυξήσεις του χρόνου και της τιμής της σχετικής υγρασίας. Το παραπάνω φαινόμενο συμβαίνει σε υγιή αλλά και σε διαβρωμένα γυαλιά, των οποίων η επιφάνεια έχει πλέον τη μορφή άμορφου διοξειδίου του πυριτίου (*silica gel*).

Η επίδραση της υγρασίας, με τιμή σχετικής υγρασίας 100%, έχει το ίδιο αποτέλεσμα σχηματισμού ενυδατωμένου επιφανειακού στρώματος που παρατηρείται κατά τη διάβρωση του γυαλιού από το νερό. Παρόλα αυτά, μία τιμή της σχετικής υγρασίας 85% δεν έχει το ίδιο αποτέλεσμα. Οι Walters και Adams³¹ μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών τιμών σχετικής υγρασίας σε γυαλιά διαφορετικής αίστασης. Οι τιμές της σχετικής υγρασίας κυμαίνονταν στις τιμές του 30%, 50%, 75%, 90% και 98% RH σε θερμοκρασία 50°C. Κάποια δείγματα παρουσίασαν την εντονότερη διάβρωση για τιμές της σχετικής υγρασίας 75% με 90% RH παρά στην τιμή των 98% RH. Σε όλες τις περιπτώσεις το μέγιστο της διάβρωσής τους παρουσίασαν πάνω από την τιμή του 50% RH.

Ο Adlerborn³² παρουσίασε μία συστηματική μελέτη της διάβρωσης του γυαλιού με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (S.E.M.). Χρησιμοποίησε γυαλιά διαφόρων συστάσεων, σε ξηρές και υγρές συνθήκες. Κατά τη διάρκεια της μελέτης του, τα γυαλιά ήταν αφυγρασμένα. Έδειξε ότι οι υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας δημιουργούν κέντρα διάβρωσης στο γυαλί και ευνοούν τη συσκόρευση των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του γυαλιού ή την ανάπτυξη της διαβρωτικής ικανότητας των ουσιών αυτών, ή ευνοούν και τα δύο μαζί³³.

Συμπίκνωση

Στην συμπίκνωση διακρίνονται δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη, ο βαθμός συμπίκνωσης επιτρέπει την απομάκρυνση προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνεια του γυαλιού, ενώ στη δεύτερη τα προϊόντα

διάβρωσης μένουν στην επιφάνεια του γυαλιού³⁴. Οι Newton και Battembourg³⁵ έδειξαν ότι η συμπίκνωση της πρώτης μορφής είναι λιγότερο καταστροφική από την έκθεση σε συνθήκες 100% σχετικής υγρασίας και ότι η τοποθέτηση ενός γυαλιού σε συνθήκες υγρασίας είναι λιγότερο καταστροφική από τη συνεχιζόμενη κυκλική συμπίκνωση σε χρονικό διάστημα 2 μηνών³⁶). Η συμπίκνωση της δεύτερης μορφής είναι δυνατόν να επιτρέψει τον τοπικό σχηματισμό διαλυμάτων υψηλών τιμών του pH που μπορούν να ευνοήσουν τη διάβρωση του γυαλιού στις συγκεκριμένες περιοχές³⁷.

Βιολογικοί παράγοντες

Οι Newton και Davison³⁸ αναφέρουν ότι οι μικροοργανισμοί όπως τα βρύα, οι λειχήνες και τα φύκη δεν προβάλλουν το καθαρό γυαλί, διότι είναι φωτοτροφικοί οργανισμοί και δεν τρέφονται από κάποιο συστατικό του. Για να μπορέσουν να κρατηθούν στην επιφάνεια του γυαλιού πρέπει να υπάρχει σε αυτή κάποια ακαθαρσία, λίπος ή κρατήρας. Η ανάπτυξη των λειχήνων, εξάλλου, δεν διαβρώνει το γυαλί άμεσα, αλλά έμμεσα λόγω της κατακράτησης νερού στην επιφάνειά του³⁹. Εξάλλου οι μικροοργανισμοί κατακρατούν την υγρασία του περιβάλλοντος, ακόμα και σε σχετικά ξηρό περιβάλλον δεσμεύοντάς την στα λεγόμενα εξωκυτταρικά πολυμερή υποστρώματα, με αποτέλεσμα το γυαλί να έρχεται σε συχνότερη επαφή με το νερό και να διαβρώνεται ευκολότερα. Οι μύκητες, τέλος, σαν μέρος της φυσικής τους λειτουργίας εκκρίνουν νερό και διάφορα μυκήλια και μπορούν να το μεταφέρουν από το ένα σημείο της επιφάνειας στο άλλο με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος⁴⁰.

Στις διάφορες συμβιώσεις μικροοργανισμών έχουμε εκκρίσεις διαφόρων οργανικών οξέων, όπως το οξικό, το οξαλικό, το κιτρικό, το γλυκονικό με αποτέλεσμα την ελάττωση του pH της επιφάνειας σε

31. WALTERS - ADAMS 1975.

32. ADLERBORN 1971.

33. NEWTON - DAVISON 1989.

34. NEWTON - DAVISON 1989.

35. NEWTON - BATTEBOURG 1976.

36. NEWTON 1985.

37. NEWTON - DAVISON 1989.

38. NEWTON - DAVISON 1989.

39. NEWTON - DAVISON 1989.

40. KRUMBEIN et al. 1991.

τιμές μεταξύ 2 και 4 (χημειοργανοτροφικοί). Σε άλλες περιπτώσεις έχουμε εκκρίσεις αμμωνίας (NH_3) με αποτέλεσμα την αύξηση του pH της επιφάνειας σε τιμές μεγαλύτερες του 10 (φωτοτροφικοί).

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών είναι δυνατό να ευθύνεται για το σχηματισμό βελονισμών στην επιφάνεια ενός γυαλιού. Πρόσφατες, όμως, μελέτες έδειξαν τη μεγάλη σπουδαιότητα των βιολογικών παραγόντων σχετικά με τη διάβρωση του γυαλιού. Σύμφωνα με μελέτες σχετικά με την επίδραση βιολογικών παραγόντων στο γυαλί⁴¹ παρατηρήθηκε έκπλυση των στοιχείων νατρίου (Na), τιτανίου (Ti), ασβεστίου (Ca), μαγνησίου (Mg), σιδήρου (Fe), μαγγανίου (Mn) και αργιλίου (Al). Μία ακόμα μελέτη⁴² έδειξε ότι με την παρουσία των μικροοργανισμών σχηματίζονται βιοστρώματα που προκαλούν μεταβολές στη διάχυση, στην αγωγιμότητα και στη φυσική συμπεριφορά των επιφανειών σχετικά με τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Επίσης προκαλείται επιλεκτική οξείδωση ή σταδιακή έκπλυση διαφόρων στοιχείων όπως κάλιο (K), ασβέστιο (Ca), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), φωσφόρος (P) και μερικά βαρέα μέταλλα, για παράδειγμα, μόλυβδος (Pb).

Μηχανικοί παράγοντες

Η ενέργεια της θραύσης της επιφάνειας του γυαλιού εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος και από τη σύσταση του γυαλιού. Το γυαλί παραμορφώνεται μηχανικά σύμφωνα με το μηχανισμό ροής ιξώδους, δηλαδή τη ρευστότητά του. Ο ρυθμός παραμόρφωσης του γυαλιού εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος της πίεσης, καθώς επίσης από τη δομή και τη σύστασή του. Η πίεση που απαιτείται για να προκληθεί η παραμόρφωση είναι μικρότερη στις υψηλές θερμοκρασίες διότι οι δεσμοί είναι ήδη πιεσμένοι εξαιτίας της θερμότητας. Οι μηχανικές ιδιότητες ενός γυαλιού επηρεάζονται όχι μόνον από τη σύστασή του, αλλά και από τη θερμική κατεργασία που αυτό έχει υποστεί.

Αποτελέσματα της φθοράς

Ταξινόμηση σύμφωνα με τη μορφολογία της φθοράς

Η ταξινόμηση αποτελεί συνδυασμό του τρόπου ταξινόμησης του Harden⁴³ και της Cronyn⁴⁴:

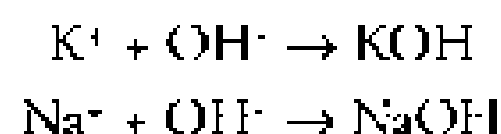
Θόλωμα (Dulling)

Αποτελεί την πιο απλή μορφή διάβρωσης, σύμφωνα με την οποία ένα γυαλί χάνει την αρχική του διαύγεια και διαφάνεια και γίνεται σταδιακά αδιαφανές. Αυτός ο τύπος διάβρωσης είναι εύκολο να διαχωριστεί από το θόλωμα που προέρχεται εξαιτίας εκδορών ή λεκέδων⁴⁵.

Εφίδρωση (Weeping - Sweating)

Το φαινόμενο αυτό διάβρωσης εμφανίζεται σε γυαλιά με μικρό ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου (CaO) στη σύστασή τους, μικρότερο του επιθυμητού και περίσσεια αλκαλίου. Συναντάται σε γυαλίνα αγγεία του 17ου αιώνα μ.Χ. στην Αγγλία, στην Ολλανδία, στη Γερμανία και στην Κίνα, καθώς και στη Βενετία στις αρχές του 18ου αι. μ.Χ. Τα γυαλιά αυτά παρουσιάζουν ολισθηρότητα στην επιφάνεια ή στογόνες υγρασίας, αν εκτεθούν σε υγρή ατμόσφαιρα. Κατά την εφίδρωση συμβαίνει έκπλυση του αλκαλίου από τη μάζα του γυαλιού⁴⁶.

Αρχικά συμβαίνει ιοντοεναλλαγή μεταξύ των ιόντων υδρογόνου του νερού (H^+) και των ιόντων καλίου (K^+) και νατρίου (Na^+) του υλικού του γυαλιού. Τα ιόντα του υδρογόνου που καταλαμβάνουν τις θέσεις των αλκαλίων έχουν μικρότερο μοριακό όγκο με αποτέλεσμα την δημιουργία πόρων στο γυαλίνο υλικό. Τα ιόντα των αλκαλίων στην επιφάνεια ενώνονται με τα ιόντα υδροξυλίων του νερού και σχηματίζουν τα αντίστοιχα υδροξείδια (KOH , NaOH):



41. KRUMBEIN 1969, KRUMBEIN - JENS 1981.

42. KRUMBEIN - UICZI - GEHRMANN 1992.

43. HARDEN 1939.

44. CRONYN 1990.

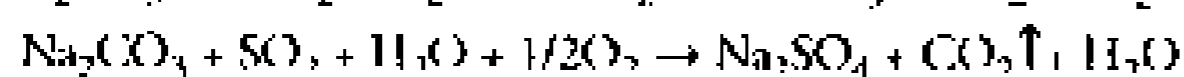
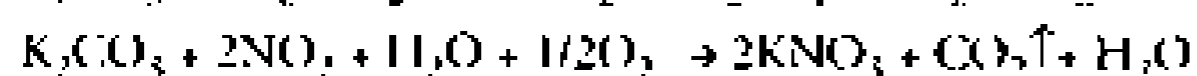
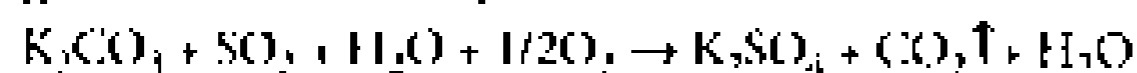
45. NEWTON - DAVISON 1989.

46. NEWTON - DAVISON 1989.

Τα υδροξειδία των αλκαλίων ενώνονται με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των αντίστοιχων ανθρακικών αλάτων:



Τα ανθρακικά αυτά άλατα απορροφούν νερό λόγω της υγροσκοπικότητας και αρχίζουν να ρέουν επάνω στην επιφάνεια του γυαλιού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *δάκρυμα* ή *ιδρώμα* του γυαλιού. Σε περίπτωση ατμοσφαιρικής ρύπανσης και παρουσίας διοξειδίου του θείου (SO_2) και οξειδίων του αζώτου (NO_x) έχουμε τον σχηματισμό των αντίστοιχων θειικών και νιτρικών αλάτων:



Μικρορηγμάτωση (Crizzling)

Τα γυαλιά που παρουσιάζουν μικρορηγμάτωση της επιφάνειάς τους έχουν μειωμένη διαφάνεια και μη διαυγή εμφάνιση, εξαιτίας της παρουσίας πολλών μικρών επιφανειακών ρωγμών. Σε εξέταση κάτω από μικροσκόπιο, το δίκτυο των μικρορηγματώσεων μπορεί να γίνει εμφανές. Σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες, τμήματα γυαλιού μπορούν να απαλειπτούν, ενώ παρουσιάζουν προβλήματα και από την έκλυση αλκαλικών ιόντων. Τα γυαλιά που παρουσιάζουν μικρορηγμάτωση ή εφίδρωση χαρακτηρίζονται σαν άρρωστα γυαλιά (*sick glasses*). Ο Brill⁴⁷ ανέλυσε τη σύσταση των άρρωστων γυαλιών και βρήκε ότι αυτά περιέχουν μικρή ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου, 0,3-4,7%, και μεγάλες ποσότητες αλκαλίων. Ο Orgey⁴⁸ έδειξε ότι τα γυαλιά αυτού του τύπου πρέπει να διατηρούνται σε περιβάλλον με σχετική υγρασία χαμηλότερη του 42%, ώστε να εμποδίζεται η μετακίνηση των αλκαλικών ιόντων στην επιφάνειά τους⁴⁹.

Αρχόμενη μικρορηγμάτωση (incipient crizzling)

Αυτός ο τύπος διάβρωσης αναφέρεται σε γυαλιά που

βρίσκονται στο πρώτο στάδιο μικρορηγμάτωσης⁵⁰. Εκφρανίζεται σε γυαλιά που έχουν μεγάλου πάχους ενυδατωμένη επιφάνεια που φαίνεται λαμπερή και υγιής, ενώ στην πραγματικότητα δεν είναι. Τέτοιου είδους γυαλιά μπορούν να αναπτύξουν τη μορφή αυτή της διάβρωσης αν εκτεθούν σε σχετική υγρασία χαμηλότερη του 20% ή θερμανθούν από κάποια λάμπα (spot), όπως θα μπορούσε να συμβεί σε συνθήκες μουσείου⁵¹. Η αποθήκευση σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 40-60%, με 20 kg silica gel για κάθε κυβικό μέτρο βιτρίνας, είναι ο καλύτερος τρόπος διαφύλαξής τους⁵².

Ρηγμάτωση

Η ρηγμάτωση ενός γυαλιού μπορεί να οφείλεται είτε στην εφαρμογή πίεσης στην επιφάνειά του είτε στην αυθόρμητη ρηγμάτωση αυτής (*spontaneous fracturing*: φαινόμενο ρηγματώσεως μικρής επιφάνειας χωρίς κάποια αίτια). Κατά την ταξινόμηση που έγινε από τους Newton κ.ά.⁵³, σύμφωνα με την οποία τα αίτια της αυθόρμητης ρηγμάτωσης θεωρούνται ότι είναι:

- α. αρχικά ο σχηματισμός ενός επιφανειακού ενυδατωμένου στρώματος γυαλιού και κατόπιν η αφύγραυσή του που μπορεί να οδηγήσει σε συρρίκνωση του στρώματος αυτού. Οι πιέσεις που δημιουργούνται κατά τη συρρίκνωσή του μπορούν να σχηματίσουν ρωγμές στην επιφάνεια ή κάθετα στο επιφανειακό στρώμα, γεγονός που πολλές φορές οδηγεί σε ολική καταστροφή του αγγείου από τον αλληπάλληλο θρυμματισμό του (φαινόμενο ζαχάρωσης). Η αφυδάτωση της ενυδατωμένης επιφάνειας, αποτελεί φαινόμενο διάβρωσης που έχει χαρακτηριστεί ως πάγωμα (*frosting*) εξαιτίας της μορφολογικής ομοιότητάς του με την εντύπωση που προκαλεί η πάχνη στα τζάμια των παραθύρων.

- β. Μια αμυδρή εκδορά της επιφάνειας που μπορεί να οδηγήσει σε κοχλιοτή ρηγμάτωση της μιας πλευράς της. Αυτές οι χαρακτηριστικές ρωγμές μεγαλώνουν με έναν σπειροειδή τρόπο, σχηματίζοντας χαρακτηριστικές ρωγμές. Έτσι δημιουργούνται βελονι-

47. BRILL 1975.

48. ORGEY 1957.

49. NEWTON - DAVISON 1989.

50. BRILL 1972 και BRILL 1975.

51. NEWTON - DAVISON 1989.

52. BRILL 1979.

53. NEWTON 1981.

μοί που δεν έχουν τη συνηθισμένη κυκλική μορφή, αλλά ελλειψοειδές σχήμα εκτός από την περιοχή από όπου ξεκίνησε η θραύση.

γ. Εκδορά σε μια επιφάνεια που διαπερνά σε βάθος το επικρανεϊακό στρώμα και οδηγεί σε μια επιταχυνόμενη διάβρωση κάτω από τη ρωγμή. Αυτό είναι σπάνιο φαινόμενο που, ωστόσο, έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά.

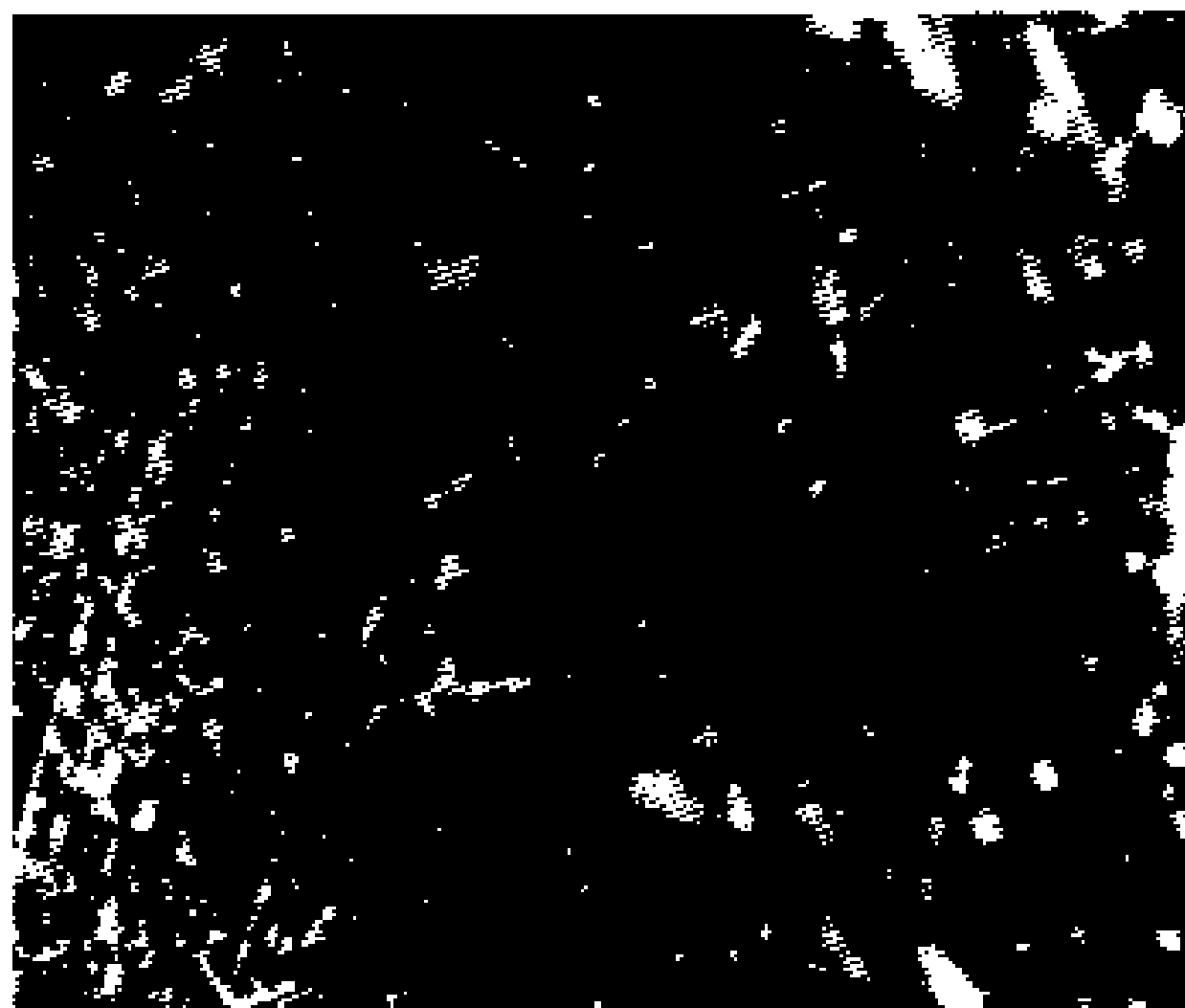
Με τον όρο *ρηγμάτωση λόγω καταπόνησης* (*stress cracking*), περιγράφεται ένα δίκτυο ενός αιελείστου αριθμού ρωγμών που καλύπτουν την επιφάνεια ενός αντικειμένου δίνοντάς της ζαχαρώδη μορφή. Το φαινόμενο θεωρήθηκε είτε ως το αποτέλεσμα της αφυδάτωσης που προκλήθηκε από γρήγορη ανόπτηση του αντικειμένου⁵⁴, είτε ως αποτέλεσμα της αφύγρυνας της ενυδατωμένης επιφάνειας του γυαλιού⁵⁵ (εικ. 1).

Αλλοίωση χρώματος (Discolouration)

Από το πλέγμα ενός γυαλιού δεν εκπλένονται μόνο τα ευθηκτικά οξείδια, αλλά και τα μεταλλικά ιόντα που το χρωματίζουν. Έτσι ένα γυαλί μπορεί να αλλάξει χρώμα εξαιτίας της οξείδωσης των στοιχείων του. Για παράδειγμα το πράσινο χρώμα που οφείλεται στο οξείδιο του σιδήρου (FeO) μπορεί να αλλοιωθεί εξαιτίας της οξείδωσης του FeO σε τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και να δώσει καφέ ή κίτρινο χρώμα⁵⁶.

Διάβρωση με βελονισμούς (pitting)

Τα αίτια και ο μηχανισμός της διάβρωσης που προκαλεί τους βελονισμούς δεν είναι πλήρως γνωστά. Κατά τη μελέτη των διαβρωμένων γυαλιών, ο Brewster⁵⁷ συμπίερανε ότι η διάβρωση στα αρχαία γυαλιά συνήθως ξεκινά από τα διαβρωτικά κέντρα που βρίσκονται πάνω ή κάτω από την επιφάνεια του γυαλιού. Η διάβρωση στα κέντρα αυτά κατευθύνεται προς όλες τις κατευθύνσεις με μεγάλη ταχύτητα προς τα κάτω, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κυκλικών κοιλοτήτων. Πάνω από τις κοιλότιτες αυτές διακρίνεται η παρουσία ενός λεπτού στρώματος ή πολλών



Εικ. 1. Γυαλί με ρηγμάτωση.



Εικ. 2. Γυαλί διαβρωμένο με βελονισμούς.

λεπτών στρωμάτων. Οι κοιλότιτες καλύπτουν συνήθως ολόκληρη την επιφάνεια του γυαλιού και καθώς η διαδικασία της διάβρωσης συνεχίζεται, οι κοιλότιτες ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν πολυγωνικούς σχηματισμούς⁵⁸.

Ο Winker⁵⁹ αναφέρει ότι τα βαθουλώματα που εμφανίζονται σε ένα γυαλί πιθανόν να οφείλονται σε οργανικά αίτια και ότι οι μεγάλου πάχους εναποθέ-

54. HARDEN 1981.

55. NEWTON - DAVISON 1989.

56. NEWTON - DAVISON 1989.

57. BREWSTER 1963.

58. CALEY 1962.

59. WINKER 1965.

οις σε εξωτερικές πλευρές παραθύρων είναι δυνατό να οφείλονται στη συσκομάτωση σωματιδίων λόγω ηλεκτροστατικών αλλαγών⁶⁰.

Ο Frenzel⁶¹ υπέθεσε ότι τα αίτια που προκαλούν τους βελονισμούς είναι οι ανομοιογένειες της μάζας του γυαλιού, όπως ακαθαρσίες, κόκκοι άμμου, φυσαλίδες αέρα κ.λπ. Η ύπαρξη βελονισμών, ωστόσο, παρατηρείται και σε γυαλιά που δεν περιλαμβάνουν στη μάζα τους τα παραπάνω. Σε περίπτωση που βελονισμοί πράγματι έχουν σχηματιστεί γύρω από κάποια ανομοιογένεια της επιφάνειας του γυαλιού, η ανάπτυξή τους είναι πιθανόν να καταστρέφει τις ενδείξεις του αίτιου που τις προκάλεσε⁶².

Μια μελέτη των Cox κ.ά.⁶³ έδειξε ότι υπάρχει κάποια σχέση ανάμεσα στο σχηματισμό βελονισμών σε ένα γυαλί και στο σχηματισμό κρούστας. Η μελέτη της σύστασης έδειξε ότι τα μη διαβρωμένα γυαλιά έχουν περιεκτικότητα σε SiO₂ μεγαλύτερη από 60% moles, τα γυαλιά που παρουσιάζουν κρούστα συνήθως περιέχουν SiO₂ λιγότερο από 60% moles, ενώ τα γυαλιά με βελονισμούς παρουσιάζουν περιεκτικότητες της τάξης των 57-63% moles. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά ένα γυαλί είναι δυνατόν να διαβρωθεί με βελονισμούς, αν περιέχει μικρότερη ποσότητα SiO₂ στη μάζα του από την απαιτούμενη. Στο γυαλί αυτό η διάβρωση θα εξελιχθεί γύρω από ορισμένα κέντρα που με το πέρασμα του χρόνου θα πάρουν τα μορφή βελονισμών. Αν ένα γυαλί περιέχει μικρές τιμές σχηματιστή δικτύου, τότε οι κρατήρες των βελονισμών μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους και να σχηματίσουν κρούστα στην επιφάνεια του γυαλιού⁶⁴. Αν το γυαλί είναι μικρού πάχους, τότε οι βελονισμοί μπορούν να το διαπεράσουν.

Σύμφωνα με τον Heaton⁶⁵ και τον Holloway⁶⁶, οι βελονισμοί σχηματίζονται κάτω από τις ελλατωματικές περιοχές της επιφάνειας, διαμέτρου (0,1-0,2 mm). Γύρω από αυτές τις περιοχές συναντώνται σπειροειδείς ρηγματώσεις κάθετες προς την επιφάνεια. Ο σχηματισμός των ρηγματώσεων είναι πιθανό να

οφείλεται σε πιέσεις που δέχεται το ενυδατωμένο στρώμα γυαλιού.

Αναφέρονται κάποιες ακόμη υποθέσεις σχετικές με τη δημιουργία βελονισμών:

- Το μικροπορώδες του πλούσιου σε διοξείδιο του πυριτίου στρώματος είναι δυνατό να ευθύνεται για τη δημιουργία βελονισμών. Το μικροπορώδες συγκρατεί νερό, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό το ρυθμό της διάβρωσης τοπικά και δίνοντας την εντύπωση ότι αυτή ξεκινά από το εσωτερικό της επιφάνειας.
- Η διάβρωση εξελίσσεται σε τυχαία σημεία της επιφάνειας, στα οποία δημιουργούνται βελονισμοί. Ο αριθμός και η πυκνότητα των βελονισμών είναι ανάλογα με τον αριθμό των κέντρων αυτών.
- Οι βελονισμοί εξελίσσονται σε γυαλιά στα οποία έχει συμβεί διαχωρισμός φάσης. Το φαινόμενο σχετίζεται με την τοπική αλλαγή σύστασης της μάζας του γυαλιού, οπότε και με διαφορετική συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση τοπικά⁶⁷.

Οι βελονισμοί ανάλογα με το μέγεθός τους ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

α. *Μικροβελονισμοί (micropitting)*. Η διάμετρος των βελονισμών αυτών είναι πολύ μικρή (0,2 mm) και βρίσκονται κοντά ο ένας στον άλλο.

β. *Μικροί βελονισμοί (small pits)* μεγέθους 0,5-2 mm. Μπορεί να είναι κενοί ή να υπάρχουν στους κρατήρες προϊόντα διάβρωσης. Στη δεύτερη περίπτωση μπορούν να σχηματίσουν κρούστα, αν ενωθούν.

γ. *Μεγάλοι βελονισμοί (large pits)* μεγέθους 2-4 mm.

δ. *Πολύ μεγάλοι βελονισμοί (very large pits)* μεγέθους άνω των 4 mm.

Δημιουργία κρούστας

Αρχικά ο El-Shamy⁶⁸ έδειξε ότι γυαλιά που περιέχουν στη σύστασή τους ποσό διοξειδίου του πυριτίου χαμηλότερο του 66% moles έχουν την τάση να

60. NEWTON - DAVISON 1989.

61. FRENZEL 1970.

62. NEWTON - DAVISON 1989.

63. COX κ.ά. 1979.

64. NEWTON - DAVISON 1989.

65. HEATON 1907.

66. HOLLOWAY 1984.

67. NEWTON - DAVISON 1989.

68. EL-SHAMY 1973.

69. NEWTON 1985.

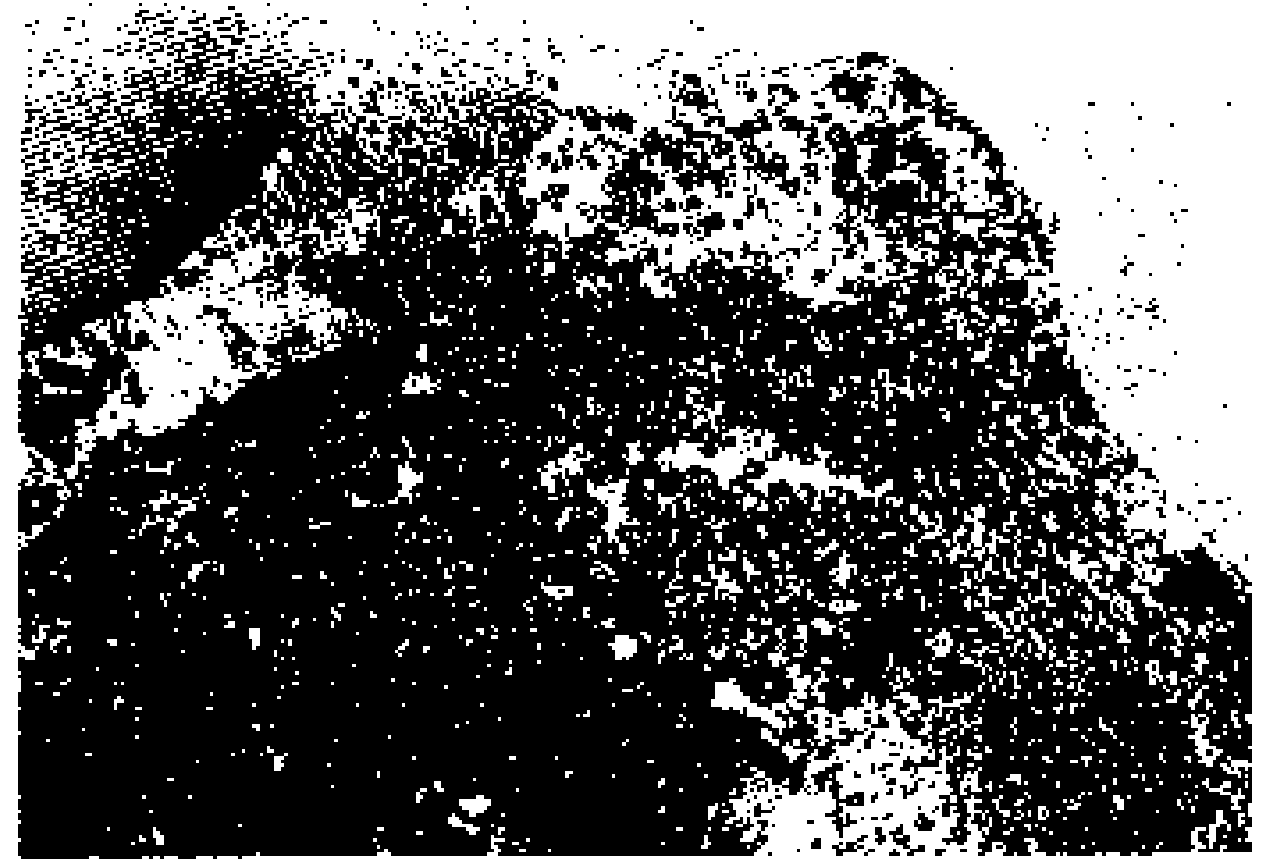
σχηματίζουν κρούστες, σε αντίθεση με τα γυαλιά που περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες. Η τιμή αυτή είναι οριακή γιατί, όπως αναφέρθηκε, σε αυτή κάθε άτομο πυριτίου συγγενεύει με ένα βασικό ιόν ως δεύτερο γειτονικό υποκαταστάτη⁶⁹. Αργότερα η ποσότητα του διοξειδίου του πυριτίου, κάτω από το οποίο ένα γυαλί μπορεί να παρουσιάσει κρούστα, μειώνεται στα 62% moles⁷⁰.

Το φαινόμενο του σχηματισμού κρούστας σε ένα γυαλί σχετίζεται με αυτό της παρουσίας βελονιομών⁷¹. Κατά το σχηματισμό κρούστας, η επιφάνεια του γυαλιού σκουραίνει χρωματικά από την παρουσία αδιάλυτων αλάτων. Όταν περίσσεια οξειδίου του ασβεστίου εκπλένεται από το γυαλί, εναποτίθεται σαν επικάλυψη στην επιφάνεια του γυαλιού ή ανάμεσα στα διαβρωμένα στρώματά του, σχηματίζοντας μια ενιαία φάση⁷².

Σύμφωνα με μελέτη του Geilman⁷³, τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, καθώς και μερικά άλλα συστατικά του γυαλιού κατά τη διάβρωσή του στο έδαφος απομακρύνονται σιγά σιγά από τη μάζα του. Αντίθετα, το αλουμίνιο, ο σίδηρος, το τιτάνιο και μερικά άλλα στοιχεία που σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις παραμένουν στο δίκτυο του διοξειδίου του πυριτίου⁷⁴.

Δημιουργία αλλειάλληλων στρωμάτων ή φυλλώδης διάβρωση (lamination)

Τα αδιαφανή γυαλιά με ιριδιομούς συνήθως παρουσιάζουν επιφανειακά στρώματα που απολεπίζονται. Η εξέταση των στρωμάτων αυτών δείχνει ότι αποτελούνται από λεπτότερα αλλειπάλληλα στρώματα που συχνά αλληλοεπικαλύπτονται στις άκρες. Τα στρώματα αυτά έχουν σχηματιστεί πάνω από κοιλότητες μικρού μεγέθους. Οι επιφάνειές τους δεν είναι επίπεδες, αλλά έχουν κυματιστή μορφή. Τα αλλειπάλληλα στρώματα μπορούν με τη βοήθεια αιχμηρού εργαλείου να χωριστούν μεταξύ τους⁷⁵. Καθώς τα στρώματα αυτά είναι συνήθως ενυδατωμένα σε μεγάλο βαθμό, τυχαία διακύμανση της υγρασίας θα



Εικ. 3-4. Γυαλιά με διάβρωση με βελονιομούς.



Εικ. 5. Γυαλί με δημιουργία κρούστας.

70. NEWTON - DAVISON 1989.

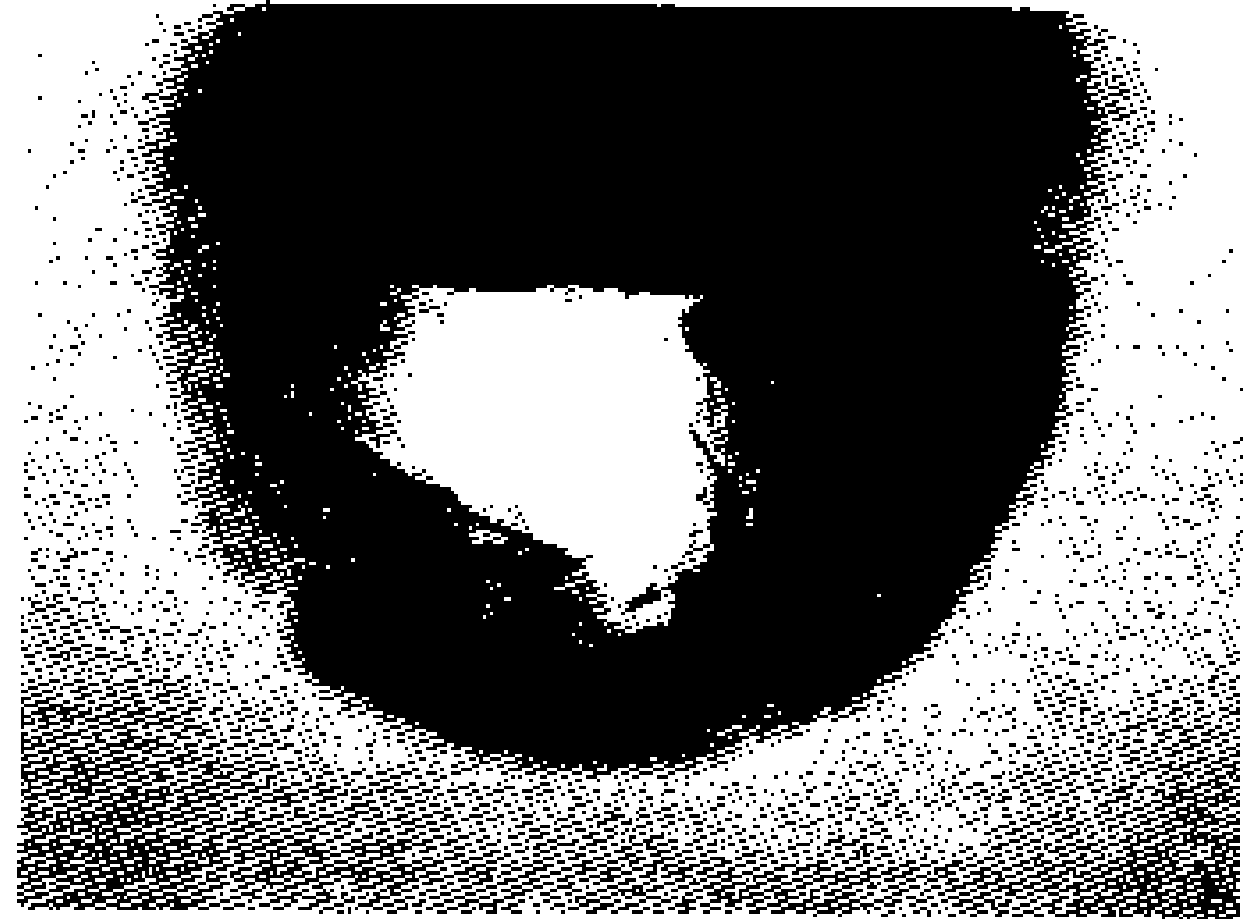
71. NEWTON - DAVISON 1989.

72. CRONYN 1990.

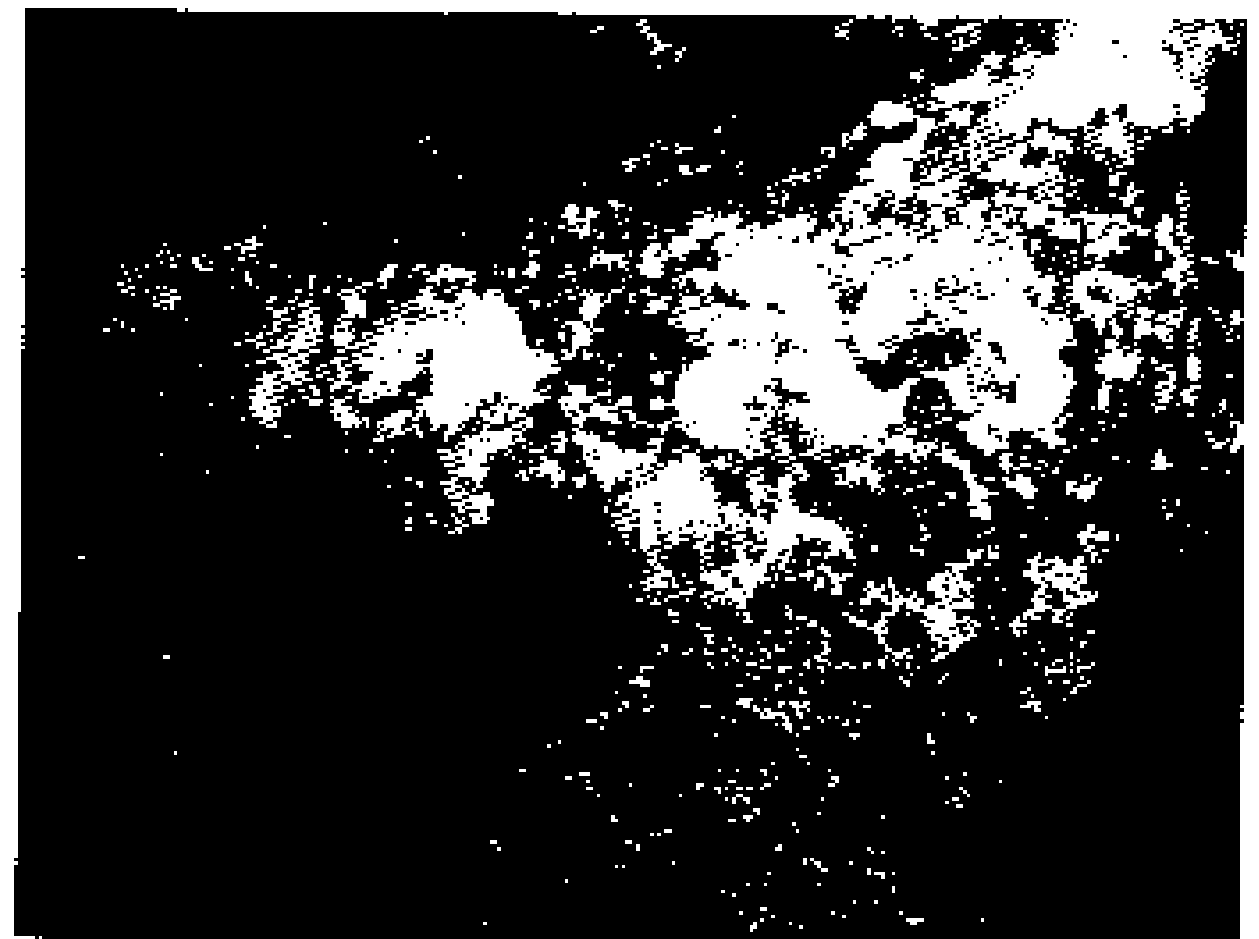
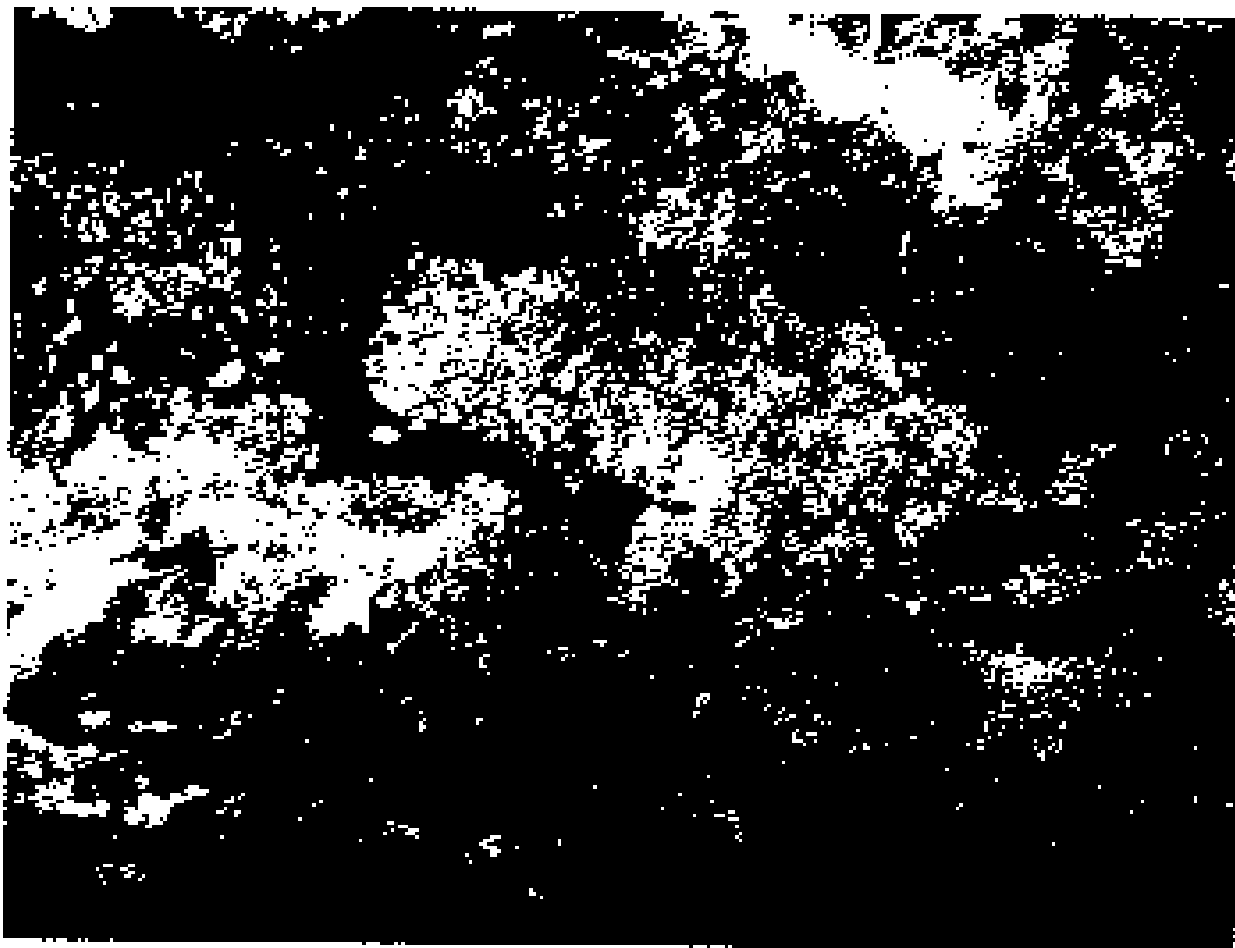
73. GEILMAN 1956.

74. CAIFY 1962.

75. CAIFY 1962.



Εικ. 6-7. Γυαλιά με δημιουργία κρούσιμης.



Εικ. 9-10. Γυαλιά με ηριδιτισμούς.



Εικ. 8. Γυαλί με φουλάκη διάβρωση.



Εικ. 11. Γυαλί με βιολογικές επικαθίσεις και ηριδιτισμούς.

μπορούσε να οδηγήσει σε συρρίκνωση ή διαστολή των στρωμάτων και αυτή με τη σειρά της θα μπορούσε να οδηγήσει σε απολέπιση (*exfoliation*) της επιφάνειας του γυαλιού⁷⁶.

Ιριδισμοί (Iridescence)

Ο όρος αυτός χαρακτηρίζει την ύπαρξη αλληπάλλων στρωμάτων διάβρωσης στην επιφάνεια του γυαλιού, τα οποία εμφανίζουν ποικιλία χρωμάτων τόσο σε ανακλώμενο όσο και σε διερχόμενο φωτισμό⁷⁷.

Η Cronyn⁷⁸ αναφέρει ότι οι γυάλινες επιφάνειες που παρουσιάζουν ιριδισμούς, αιωτολούνται στην πραγματικότητα από ένα μεγάλο αριθμό λεπτών στρωμάτων διαβρωμένου γυαλιού (*φυλλώδης διάβρωση*) και ότι η διαφανής διάβρωση στην επιφάνεια ενός γυαλιού παρουσιάζει ιριδισμούς αν έχει πάχος μικρότερο από 0,9 μ.

Γαλακτώδης αλλοίωση ή διάβρωση (milky or enamel like weathering)

Αναφέρεται σε κηλίδες συνήθως αδιαφανείς, οι οποίες εμφανίζονται στην επιφάνεια και σταδιακά προχωρούν προς το εσωτερικό του γυαλιού. Στη χειρότε-

ρη περίπτωση μπορεί να έχουν μαύρο ή καφέ χρώμα, ή μια πολύχρωμη εμφάνιση. Στο αρχικό στάδιο της εξέλιξης του φαινομένου, εμφανίζονται λευκές μικρές κηλίδες που σταδιακά μετατρέπονται σε γαλακτώδη διάβρωση, η οποία μερικές φορές έχει τη μορφή πέτρας, εφόσον η διάβρωση εξελιχθεί σε βάθος και το γυαλί αρχίζει να απολεπίζεται δημιουργώντας βελονισμούς στην επιφάνειά του. Η πιο ακραία μορφή αυτού του τύπου διάβρωσης εμφανίζεται σαν ένα παχύ στρώμα διαφόρων χρωματισμών από λευκό μέχρι καφέ-μαύρο, το οποίο εκτείνεται σε μεγάλο βαθμό προς το εσωτερικό του γυαλιού. Το στρώμα αυτό έχει επίσης την τάση να θρυμματίζεται σχηματίζοντας ιριδίζοντες βελονισμούς και λεπτά αλληπάλλα στρώματα. Σε περίπτωση που η διάβρωση συνεχιστεί, η επιφάνεια θα θρυμματιστεί κατά τέτοιο τρόπο που να δίνει την εικόνα ενός μωσαϊκού⁷⁹.

Απώλεια υαλώδους φύσης (loss of vitreous nature)

Η έσχατη μορφή διάβρωσης είναι αυτή της απώλειας της υαλώδους φύσης. Το γυαλί μετατρέπεται σε μια άμορφη μάζα ζελέ διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), δύσκολο να αναγνωριστεί⁸⁰.

76. CRONYN 1990.

77. CAILEY 1962.

78. CRONYN 1990.

79. NEWTON - DAVISON 1989.

80. CRONYN 1990.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

HLAVAC 1983

J. HLAVAC, *The Technology of Glass and Ceramics*, 1983.

HARDEN 1981

D. HARDEN, *Greek and Roman Glass in the British Museum*, vol. I, London 1981.

NEWTON - DAVISON 1989

R. NEWTON, S. DAVISON, *Conservation of Glass*, London 1989, 56-57.

PAUL 1982

A. PAUL, *Chemistry of Glasses*, London 1982.

SUMMARY

V. LAMBROPOULOS

TYPES OF CORROSION OF HISTORICAL AND ARCHAEOLOGICAL GLASS

The corrosion factors of historical and archaeological glass have interior and exterior origin. The first of them include composition of glass, network formers, network modifiers-fluxes, network stabilizers, colourants and melting procedure.

The second of them are chemical, biological and

mechanical. The chemical include the corrosion by water and several chemical reagents.

The results of corrosion of glass include dulling, weeping-sweating, crizzling, discolouration, pitting, crust, lamination, iridescence, milky or enamel like weathering and loss of vitreous nature.