



Ελληνικό Κέντρο Αργιλλομάζης Α.Ε.

Εδρα: Ν. Κηφισιά • Γ. Λύρα 55 • 145 64 Τηλ. 80 74 201 - 80 74 554

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

ΜΕΛΑΝΗΣ ΒΑΦΗΣ



ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ (ΕΚΕΠΥ ΑΕ)
ΕΛΚΕΑ 2010



Attic Black Gloss*

EUREKA

**Τίτλος: «ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΑΡΧΑΙΩΝ
ΑΤΤΙΚΩΝ ΜΕΛΑΝΟΜΟΡΦΩΝ ΑΓΓΕΙΩΝ ΣΤΗΝ
ΣΗΜΕΡΙΝΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ»**

2^η ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2009

**Δρ. Κ. Ανδρεούλη
Δρ. Ε. Ξενογιανοπούλου
Δρ. Π. Οικονόμου
Δρ. Κ. Στουρνάρας**

ΕΚΕΠΥ

**ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ**

72^ο χλμ. Εθνικής οδού Αθηνών-Λαμίας
Ταχ. Διεύθυνση: Τ.Θ. 18 646, 34 100 Χαλκίδα
Τηλ.: 22620 71 226, 71811-15, Fax: 22620 71 461
E-mail: cereco@otenet.gr, www.cereco.gr

* Inv. No.: 72.007, Attica. 400 BC (<http://www.uq.edu.au/antiquities/ancient-greece>)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	ΣΕΛ.
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	5
2.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	5
2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΒΑΦΩΝ ΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΑΝ	6
2.2.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΓΡΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ	
2.2.1.1. ΜΕΘΟΔΟΣ Α –ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ ΚΑΙ ΥΓΡΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ	8
2.2.1.2. ΜΕΘΟΔΟΣ Β-ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΩΝ	13
2.2.1.3. ΜΕΘΟΔΟΣ Γ-ΥΓΡΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ	16
2.2.1.4. ΜΕΘΟΔΟΣ Δ-ΥΓΡΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΑ	16
2.2.2. ΜΕΘΟΔΟΣ Ε –ΕΚΤΕΝΗΣ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ	17
2.2.3. ΜΕΘΟΔΟΣ Ζ-ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΒΑΦΕΣ	19
2. 3. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΧΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΑΦΩΝ	21
2.3.1. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΧΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΑΦΩΝ ΜΕ AAS ΚΑΙ XRF	21
2.3.2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ XRD ΧΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΑΦΩΝ	24
2.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ	26
2. 5. ΣΤΑΔΙΟ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	27
2.5.1. ΄ΕΨΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ ΑΠΟ ΒΑΦΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ-Β ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΩΝ	29
2.5.1.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΧΡΩΣΗ ΤΗΣ ΒΑΦΗΣ	29
2.5.1.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΧΡΩΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΩΝ	33
2.5.1.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ CαO ΣΤΗΝ ΑΠΟΧΡΩΣΗ ΤΟΥ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΟΣ	35
2.5.1.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΣΤΑΔΙΟΥ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΕΠΑΝΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΧΡΩΣΗ ΤΟΥ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΟΣ	36
2.5.1.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΤΟΥ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΒΑΦΗΣ	39
2.5.1.6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΒΑΦΗΣ	40
2.5.1.7. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ FE ΣΤΗΝ ΑΠΟΧΡΩΣΗ ΤΟΥ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΟΣ	41
2.5.2. ΄ΕΨΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ ΑΠΟ ΒΑΦΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ-Γ ΕΝΟΣ ΣΤΑΔΙΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΥ-Δ ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΑΤΟΣ	42
2.5.3. ΄ΕΨΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ ΑΠΟ ΒΑΦΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ-Ε ΕΚΤΕΝΟΥΣ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗΣ	43
2.5.4. ΄ΕΨΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ ΑΠΟ ΒΑΦΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ Ζ-ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΒΑΦΕΣ	46
2.6. ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΜΑΥΡΟΥ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΟΣ ΜΕ SEM/EDX	48
3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	50
4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	58
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	59

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια του προγράμματος EUREKA, το Ελληνικό κέντρο Αργιλλομάζης Α.Ε. (ΕΛΚΕΑ) ανέθεσε στην ΕΚΕΠΥ μια μελέτη με τίτλο “Χρήση της τεχνολογίας των αρχαίων αττικών μελανόμορφων αγγείων στην σημερινή παραγωγή κεραμικών”. Αντικείμενο του παρόντος προγράμματος είναι η μελέτη και κατανόηση των σταδίων παραγωγής αρχαίων αττικών μελανόμορφων αγγείων, ώστε να καταστεί δυνατή η ανάπτυξη μιας χαμηλού κόστους τεχνολογίας για την σύγχρονη αναπαραγωγή αρχαίων αλλά και μοντέρνων κεραμικών.

Στον 1^ο χρόνο του προγράμματος οι εργασίες εστιάστηκαν μετά από εκτενή βιβλιογραφική ανασκόπηση, στην διεξοδική μελέτη αντιπροσωπευτικού μελανόμορφου αγγείου χρησιμοποιώντας διάφορες σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές όπως Ατομική απορρόφηση AAS, XRF, SEM/EDX και XRD. Έμφαση δόθηκε επίσης στην χρήση μιας νέας φασματοσκοπικής τεχνικής που λέγεται LIBS και που εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες αφού είναι σχεδόν μη-καταστροφική, που είναι πολύ σημαντικό για την μελέτη πολύτιμων αρχαιολογικών ευρημάτων, είναι φορητή και μπορεί να μεταφερθεί ακόμα και στα μουσεία όπου εκτίθενται τέτοια αρχαία αντικείμενα ενώ με κατάλληλες καμπύλες βαθμονόμησης μπορεί να δώσει σε πολύ μικρό χρόνο και ποσοτική ανάλυση. Από την μελέτη του 1^{ου} χρόνου προέκυψαν πολύτιμα συμπεράσματα και τέθηκαν οι βάσεις για τις προσπάθειες αναπαραγωγής μελανού επιχρίσματος.

Στον 2^ο χρόνο του προγράμματος, οι εργασίες του οποίου παρουσιάζονται στην παρούσα τεχνική έκθεση, έγιναν εκτενείς προσπάθειες αναπαραγωγής του μελανού επιχρίσματος και η μελέτη εστιάστηκε στην επίδραση κρίσιμων παραμέτρων στα διάφορα στάδια παραγωγής του. Στην παρούσα έρευνα αξιοποιήθηκε η δημοσιευμένη γνώση και διερευνήθηκαν κάποιες από αυτές τις τεχνικές ενώ εξετάστηκαν και νέες. Τόσο η επιλογή και επεξεργασία των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την βαφή, όσο και οι συνθήκες ψησίματος, εξετάστηκαν διεξοδικά σε σχέση με την ποιότητα του παραγόμενου διακοσμητικού μαύρου επιχρίσματος.

Η παρούσα τεχνική έκθεση περιλαμβάνει αναλυτικά τις εργασίες που πραγματοποιήθηκαν στην διάρκεια του 2^{ου} έτους του προγράμματος.

Συγκεκριμένα περιλαμβάνει:

- 1) πειραματικά αποτελέσματα σε ότι αφορά την σύνθεση βαφών για την παραγωγή μαύρων επιχρισμάτων
- 2) πειραματικά αποτελέσματα για την επίδραση των συνθηκών έψησης στην ποιότητα και το χρώμα μικρών κεραμικών δειγμάτων.

Στον 3^ο χρόνο του προγράμματος θα επιχειρηθεί βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής του μελανού επιχρίσματος και με την βοήθεια κεραμιστών με εξειδίκευση στον χώρο, θα γίνει προσπάθεια παραγωγής ολόκληρων αγγείων σε πιλοτική κλίμακα.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι η ποιότητα του παραγόμενου διακοσμητικού μαύρου επιχρίσματος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η επιλογή και επεξεργασία των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την βαφή αλλά και οι συνθήκες ψησίματος. Για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιήθηκαν πολλά φυσικά αργιλικά χρώματα από διάφορα μέρη της Ελλάδος ενώ έγινε προσπάθεια να βρεθούν χρώματα με παρόμοια χαρακτηριστικά με εκείνα του αρχαίου ώστε να χρησιμοποιηθούν για τα πειράματα αναπαραγωγής. Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση υπήρξαν δεδομένα για διάφορες τεχνικές παραγωγής των βαφών. Η παρούσα έρευνα αξιοποίησε την δημοσιευμένη γνώση και διερεύνησε κάποιες από αυτές τις τεχνικές ενώ εξέτασε και νέες. Αναλυτικά οι τεχνικές παραγωγής των βαφών που χρησιμοποιήθηκαν και εξετάστηκαν στην ΕΚΕΠΥ παρουσιάζονται παρακάτω.

Τόσο τα χρώματα όσο και οι βαφές χαρακτηρίστηκαν με AAS, XRF και XRD ενώ οι βαφές μελετήθηκαν και ως προς την κοκκομετρία και το ιξώδες τους. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στις συνθήκες έψησης και πραγματοποιήθηκε πλήθος θερμικών κύκλων. Για την έψηση των βαφών, αξιοποιήθηκαν και πάλι βιβλιογραφικά δεδομένα χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό αυλωτό φούρνο με ελεγχόμενο περιβάλλον αερίων. Εξετάστηκαν πολλές παράμετροι κατά την έψηση όπως το αέριο περιβάλλον και οι θερμοκρασίες των διαφόρων σταδίων ενώ μελετήθηκε και η επίδραση της σύστασης του χρώματος, η προσθήκη διαφόρων μορφών Fe στην βαφή, η περιεκτικότητα των στερεών στο αιώρημα αλλά και η επίδραση του υποστρώματος στην ποιότητα του τελικού επιχρίσματος. Το τελικό επίχρισμα μετά την έψηση αξιολογήθηκε κυρίως ως προς το χρώμα του ενώ έγινε και μελέτη της μικροδομής με SEM/EDX.

2.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την παρασκευή των κεραμικών βαφών χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι τύποι φυσικών αργίλων που ελήφθησαν από διάφορα μέρη της Ελλάδας (Πίνακας 1). Κάποια εξ αυτών είναι χρώματα που χρησιμοποιούνται από τουβλοποιίες και επιλέχτηκαν με κριτήριο την πολύ μικρή περιεκτικότητα σε CaO και την υψηλή περιεκτικότητα σε Fe₂O₃ (χρώματα 10, 11, 12).

Ο προσδιορισμός τη χημικής σύστασης των χωμάτων έγινε με XRF και με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS) ενώ η ορυκτολογική ανάλυση έγινε με XRD.

Πίνακας 1. Χώματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις βαφές		
α/α	Χώμα	Κωδικός χωμάτων
1.	ΤΕΧΝΟΚΕΡΑΜΙΚΗ	T
2.	ΒΑΒΟΥΛΙΩΤΗ	B
3.	ΚΑΛΟΓΡΕΖΑ	K
4.	1 ΕΛΙΚΩΝΑΣ (ΚΟΚΚΙΝΟ)	1
5.	2 ΣΕΣΚΛΟ (ΚΟΚΚΙΝΟ)	2
6.	3 ΚΟΡΩΝΗ (ΜΠΕΖ)	3
7.	4 ΚΥΡΩΝΗ, (ΚΟΚΚΙΝΟ)	4
8.	5 ΚΑΡΠΟΥΖΑΣ (ΜΠΕΖ)	5
9.	6 ΓΡ.(7Β) (ΓΚΡΙ ΣΚΟΥΡΟ) (ΛΗΜΝΟΥ)	6
10.	7 ΕΠΑΦΗ, ΕΞΟΥΥΞΗ 3.80 (ΜΠΕΖ) (ΛΗΜΝΟΥ)	7
11.	8 Χ (ΓΚΡΙ ΑΝΟΙΧΤΟ) (ΛΗΜΝΟΥ)	8
12.	9 ΚΡΟΡΑ	9
13.	ΑΓ.ΑΝΤΩΝΙΟΣ (Χ)	10
14.	ΚΙΛΚΙΣ (Χ)	11
15.	ΚΟΥΜΑΡΙΑ (Χ)	12

2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΒΑΦΩΝ ΠΟΥ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΑΝ

Τα φυσικά αργιλικά χώματα είναι υλικά αποτελούμενα από συσσωματώματα αρκετών μικρών. Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε ότι οι βαφές που χρησιμοποιούνταν για τα αττικά μελανόμορφα αγγεία ήταν αιωρήματα πολύ λεπτόκοκκων καλά καθαρισμένων μη ασβεστούχων αργίλων [1-7]. Όπως αναφέρουν στην πρόσφατη δημοσίευσή τους οι GLIOZZO et al. [1], σύμφωνα με πολλούς ερευνητές που δούλεψαν για την αναπαραγωγή της μαύρου επιχρίσματος, η βαφή προκύπτει από τα λεπτότερα σωματίδια μετά από καταβύθιση ιλλιτικών πηλών. Σύμφωνα με τους ίδιους, κάποιοι ερευνητές προτείνουν την προσθήκη οξειδίου του σιδήρου ως χρωματικό πρόσθετο αλλά και την χρήση Βορίου ή ανθρακικού καλίου σαν υαλοποιητή. Και οι Farnsworth et al.[7], στην μελέτη τους αναφέρουν ότι καλής ποιότητας μαύρο επίχρισμα μπορεί να προκύψει από απομάκρυνση της πυριτικής άμμου και των χονδρόκοκκων σωματιδίων μετά από ολονύχτια καταβύθιση ενός καλά διασπαρμένου πηλού. Αναλυτικότερα, κάνουν έναν πρώτο διαχωρισμό των χονδρόκοκκων στοιχείων της αργίλου, κατόπιν αφήνουν το αιώρημα να καταβυθιστεί για τουλάχιστον δύο εβδομάδες σε δοχείο 1L και στο τέλος αφαιρούν το ανώτερο μισό του αιωρήματος απ' όπου μετά από συμπύκνωση θα προκύψει η βαφή.

Παρόμοιος τρόπος διαχωρισμού για την παρασκευή της μαύρης βαφής παρουσιάζεται και στο βιβλίο του Κ^{ου} Γ. Σπανουδάκη «Το χρώμα του σιδήρου» [5]. Συγκεκριμένα εκεί γίνεται λόγος για μια διαδικασία διαχωρισμού δύο σταδίων: στο Α' στάδιο διαχωρισμού, μετά από 24h ηρεμίας του αιωρήματος σε ογκομετρικό κύλινδρο, αφαιρείται το ίζημα ενώ το υπόλοιπο υλικό αφήνεται σε ηρεμία για επιπλέον 48 ώρες. Στο Β' στάδιο διαχωρισμού, μετά τις 48 ώρες ηρεμίας, αφαιρείται το 1^ο υπερκείμενο στρώμα και το ίζημα και συλλέγεται το ενδιάμεσο στρώμα το οποίο αποτελεί την βαφή.

Στην μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην ΕΚΕΠΥ, έγινε προσπάθεια να παρασκευαστούν λεπτόκοκκα αιωρήματα χρησιμοποιώντας την παραπάνω δημοσιευόμενη γνώση αλλά έγινε και μια προκαταρκτική διερεύνηση ώστε να ανεξαρτητοποιηθεί η νέα τεχνολογία από την χρήση πολύ εξειδικευμένων πηλών σε ότι αφορά τόσο το μέγεθος των κόκκων όσο και την χημική τους σύσταση. Έτσι εξετάστηκαν διάφοροι μέθοδοι υγρού διαχωρισμού (Μέθοδος Α, Β, Γ), μέθοδοι παραγωγής λεπτόκοκκων βαφών χρησιμοποιώντας φίλτρα τελευταίας τεχνολογίας (Μέθοδος Δ), μέθοδοι παραγωγής λεπτόκοκκων βαφών από εκτενή λειοτρίβηση φυσικών αργιλικών χωμάτων (Μέθοδος Ε), μέθοδοι παραγωγής συνθετικών βαφών χρησιμοποιώντας εμπορικά αργιλικά υλικά (Μέθοδος Ζ).

Επιπλέον, από την βιβλιογραφία [6], προκύπτει ότι οι αρχαίες βαφές περιείχαν υψηλά ποσοστά σιδήρου, το οποίο μπορεί να οφείλεται είτε στην φύση του πηλού είτε στον εμπλουτισμό του. Τα υψηλά ποσοστά Fe επιτρέπουν εντονότερο κόκκινο και μαύρο χρώμα στο επίχρισμα ενώ επιπρόσθετα βοηθούν στην υαλοποίηση λόγω των ευτηκτικών ενώσεων του πυριτικού σιδήρου που σχηματίζονται στις αναγωγικές συνθήκες. Για τον λόγο αυτόν, στην παρούσα μελέτη επιχειρήθηκε σε πολλές βαφές να γίνει προσθήκη Fe χρησιμοποιώντας διάφορα αντιδραστήρια, ενώ ταυτόχρονα έγινε προσπάθεια να αξιοποιηθούν οι αρχές της νανοτεχνολογίας.

Όπως αναφέρουν οι Maniatis κ.α. στην μελέτη τους, το μελανό επίχρισμα σε αττικά βάζα του 6-4^{ου} αιώνα π.Χ. εμφανίζει πολύ μικρά σωματίδια στο εξωτερικό στρώμα της διακόσμησης τα οποία αποδίδονται στον μαγνητίτη (Fe₃O₄) [3]. Επίσης από την μελέτη του 1^{ου} χρόνου του έργου φάνηκε ότι στην επιφάνεια του διακοσμητικού μαύρου υαλώματος υπάρχουν κάποια σωματίδια της τάξης των 0,2-0,6μm αλλά και αρκετά μικρότερα τα οποία πλούσια σε Fe. Έτσι έγινε μια προσπάθεια να παρασκευαστούν βαφές που θα επέτρεπαν την ανάπτυξη νανοκρυσταλλικού μαγνητίτη στο επίχρισμα. Από την βιβλιογραφία φάνηκε ότι νανοσωματίδια οξειδίου

του σιδήρου μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες μεθόδους, μεταξύ των οποίων η πλέον δημοφιλής είναι η συγκαταβύθιση (coprecipitation) από υδατικά διαλύματα του σιδήρου. Συγκεκριμένα οι Murbe κ.α. [8] στην πολύ πρόσφατη δημοσίευσή τους παρασκεύασαν νανοσωματίδια μαγνητίτη χρησιμοποιώντας $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Έτσι στην παρούσα μελέτη εκτός από εμπορικό αιματίτη, εξετάστηκε η προσθήκη εμπορικών νανοσωματιδίων Fe_2O_3 τα οποία προστέθηκαν στο αιώρημα με την μορφή πούδρας, αλλά και υδατικών διαλυμάτων του Fe όπως $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ώστε να βοηθήσουν στην ανάπτυξη νανοσωματιδίων κατά την διάρκεια της έψησης.

Τα αιωρήματα που τελικά παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, χρησιμοποιήθηκαν ως βαφές για τα πειράματα παραγωγής του μαύρου επιχρίσματος. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των βαφών αφορούν κατανομή του μεγέθους σωματιδίων, ιξώδες, χημική ανάλυση, ορυκτολογική ανάλυση και ανάλυση μικροδομής με SEM/EDX.

Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή των διαδικασιών παρασκευής βαφών που εξετάστηκαν στα εργαστήρια της ΕΚΕΠΥ και οι χαρακτηρισμοί που έγιναν για αυτές.

2.2.1. Μέθοδοι υγρού διαχωρισμού

2.2.1.1. Μέθοδος Α –Λειοτρίβηση και υγρός διαχωρισμός

Με την μέθοδο αυτή, η διαδικασία παρασκευής των βαφών ξεκινά με την δημιουργία υδατικών αιωρημάτων από αυτά. Προκειμένου τα αιωρήματα να μην έχουν πολύ υψηλό ιξώδες ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή λειοτρίβησή τους, επιλέχθηκε ένα ποσοστό χόματος 20% κ.β.. Το υπόλοιπο 80% κ.β. ήταν απιονισμένο νερό. Τα αιωρήματα υποβλήθηκαν σε υγρή λειοτρίβηση μέσα σε πλαστικά δοχεία χρησιμοποιώντας ως μέσο λειοτρίβησης μπίλιες ζirkονίας (αναλογία στερεών/μπίλιες:1/3).

Η έρευνα ξεκίνησε με τρία αργιλικά χόματα στα οποία υπήρχε άμεση πρόσβαση: 1) χόμα της τουβλοποιίας Τεχνοκεραμική, 2) χόμα της τουβλοποιίας Βαβουλιώτη και 3) χόμα Καλογρέζας που συλλέχθηκε από τον υπαίθριο χώρο των εγκαταστάσεων της ΕΛΚΕΑ Α.Ε.

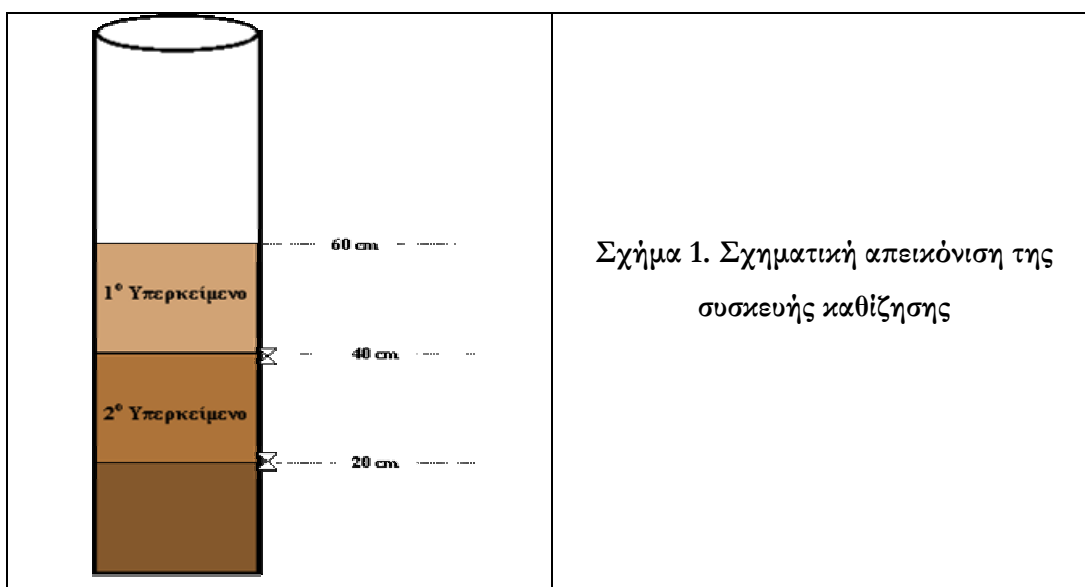
Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων με τον χρόνο λειοτρίβησης στα χόματα αυτά παρουσιάζεται στον Πίνακα 2. Όπως φαίνεται μετά από 5x24h λειοτρίβηση, τα αιωρήματα έχουν ένα μέσο μέγεθος σωματιδίων 4.5-6.3 μm . Προκειμένου να συλληθούν ακόμα μικρότερα σωματίδια επιχειρήθηκε: α) διαχωρισμός με καθίζηση και β) εκτενής λειοτρίβηση.

Συγκεκριμένα, στην 1^η περίπτωση, μετά την λειοτρίβηση (5x24h), τα αιωρήματα μεταγγίστηκαν σε μία συσκευή καθίζησης και αφέθηκαν σε πλήρη ηρεμία, με σκοπό να συλλεχθεί ικανή ποσότητα αιωρήματος λεπτόκοκκων σωματιδίων που θα αποτελέσει την βαφή του μελανόμορφου αγγείου.

Στα πρώτα πειράματα αξιολογήθηκε η πρόοδος της καθίζησης των αιωρημάτων συναρτήσει του χρόνου για τα αιωρήματα με 20%κ.β. στερεά αλλά στη συνέχεια εξετάστηκε και η επίδραση του ποσοστού στερεών στην διαδικασία καθίζησης. Για τον λόγο αυτόν τα αρχικά 20%κ.β. αιωρήματα αραιώθηκαν σε διάφορα ποσοστά στερεών από 10-1.25% κ.β.

Η συσκευή καθίζησης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι μια ιδιοκατασκευή που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στην ΕΚΕΠΥ Α.Ε.. Πρόκειται για έναν διαφανή κύλινδρο από plexi glass, με διάμετρο 8cm και ύψος 100cm. Ο κύλινδρος είναι τοποθετημένος κατακόρυφα και ο πυθμένας του είναι κλειστός ενώ η επάνω πλευρά του είναι ελεύθερη (ανοιχτή). Σε ύψος 20cm και σε ύψος 40cm υπάρχουν δύο στρόφιγγες που είναι κλειστές και ανοίγουν μόνο για να συλλεχθεί υλικό.

Πίνακας 2 . Κοκκομετρική ανάλυση σωματιδίων Αιωρήματα 20% κ.β.					
	Χρόνος Λειοτρίβησης (h)	D(mean)	D(0.9)	D(0.5)	D(0.1)
Τεχνοκεραμική	1x24	7.03	15.23	5.14	1.40
	2x24	7.07	14.20	4.53	1.28
	5x24	5.01	9.23	3.07	0.91
Βαβουλιώτη	1x24	7.72	16.14	5.88	1.62
	2x24	6.57	13.90	4.86	1.33
	5x24	6.30	11.14	3.79	0.99
Καλογρέζα	2x24	6.37	13.71	4.04	1.16
	5x24	4.54	9.80	3.43	1.10



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση της συσκευής καθίζησης

Σε κάθε δοκιμή, η στήλη γεμίζει με αιώρημα μέχρι ύψους 60cm. Το αιώρημα αφήνεται για ορισμένο χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί βαθμιαία καταβύθιση των σωματιδίων. Στην συνέχεια ανοίγοντας την στήλη στο ύψος των 40 cm από τον πυθμένα της συσκευής λαμβάνεται το υπερκείμενο αιώρημα που περιέχεται από το 40^ο έως το 60^ο cm. Το στρώμα αυτό από εδώ και στο εξής θα αναφέρεται ως «1^ο υπερκείμενο» στρώμα. Ομοίως, ανοίγοντας την στήλη στο ύψος των 20cm λαμβάνεται υλικό μεταξύ του 20^{ου} και 40^{ου} cm της στήλης. Το στρώμα αυτό θα αναφέρεται στην συνέχεια της παρούσας μελέτης ως «2^ο υπερκείμενο» στρώμα. Τα υπερκείμενα στρώματα 1 και 2 μετρήθηκαν όσον αφορά το μέσο μέγεθος των σωματιδίων που περιείχαν για διάφορους χρόνους καθίζησης.

Όπως φαίνεται, από ένα αιώρημα με μέσο μέγεθος σωματιδίων 5μm μετά από 18h ηρεμίας μπορούν να συλλεχθούν από το 1^ο στρώμα σωματίδια της τάξης των 1,6 μm. Το πρόβλημα στην συγκεκριμένη μέθοδο εντοπίζεται στο ότι το ποσοστό στερεών που περιέχεται στο 1^ο και 2^ο στρώμα, όπου και περιέχονται τα πλέον λεπτόκοκκα σωματίδια είναι πάρα πολύ μικρό, της τάξης του 0.5% κ.β.

Η επίδραση του ποσοστού στερεών στην διαδικασία καθίζησης φαίνεται επίσης στον Πίνακα 4.

Χρησιμοποιώντας αραιότερα αιωρήματα για μεγαλύτερους χρόνους καθίζησης, παρατηρήθηκε ότι η δημιουργία «θολού» υπερκείμενου στρώματος, δηλ. υπερκείμενου στρώματος με μετρήσιμο ποσοστό στερεών, είναι εφικτή για αρκετά αραιά αιωρήματα της τάξης του 2.5% κ.β. Ακόμα όμως και σε αυτή την περίπτωση το ποσοστό στερεών παραμένει πολύ μικρό της τάξης του 0,4-0,5% κ.β.

Παρόμοια αποτελέσματα συλλέχθηκαν και από το χώμα Βαβουλιώτη. Στην περίπτωση αυτή από το λειοτριβημένο 5x24h αιώρημα με 2.5%κ.β. στερεά, μετά από 48 h ηρεμίας, το 1^ο υπερκείμενο στρώμα περιέχει 0,2% κ.β. στερεά και το 2^ο στρώμα 0,2%κ.β.

Κατά συνέπεια με την μέθοδο αυτή μπορούν μεν να συλλεχθούν σωματίδια με πολύ μικρό μέγεθος της τάξης των 1-2μm αλλά σε πάρα πολύ μικρές ποσότητες, τόσο μικρές που καθιστούν ασύμφορη την παρασκευή βαφής από αυτά. Για τον λόγο αυτόν, η συγκεκριμένη μέθοδος δεν χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω μελέτη στο στάδιο της έψησης.

Πίνακας 3. Κοκκομετρική ανάλυση για τα σωματίδια του 1 ^ο και 2 ^ο υπερκείμενου στρώματος μετά από καθίζηση του αιωρήματος 5x24h.						
	Χρόνος Καθίζησης (h)		D(mean)	D(0.9)	D(0.5)	D(0.1)
	0h	5x24	5.01	9.23	3.07	0.91
Χώμα Τεχνοκεραμικής	2h	1 ^ο στρώμα	2.90	5.98	2.20	0.77
		2 ^ο στρώμα	3.65	7.44	2.82	0.93
	4h	1 ^ο στρώμα	2.57	5.48	1.69	0.65
		2 ^ο στρώμα	3.06	6.25	2.31	0.83
	6h	1 ^ο στρώμα	2.46	4.88	1.92	0.75
		2 ^ο στρώμα	2.72	5.45	2.11	0.79
8h	1 ^ο στρώμα	2.03	4.18	1.41	0.45	
	2 ^ο στρώμα	2.48	5.10	1.24	0.35	
18h	1 ^ο στρώμα	1.62	3.35	1.20	0.26	
	2 ^ο στρώμα	2.08	4.41	1.32	0.36	

Πίνακας 4. Επίδραση της περιεκτικότητας του αιωρήματος 5x24h στον διαχωρισμό.

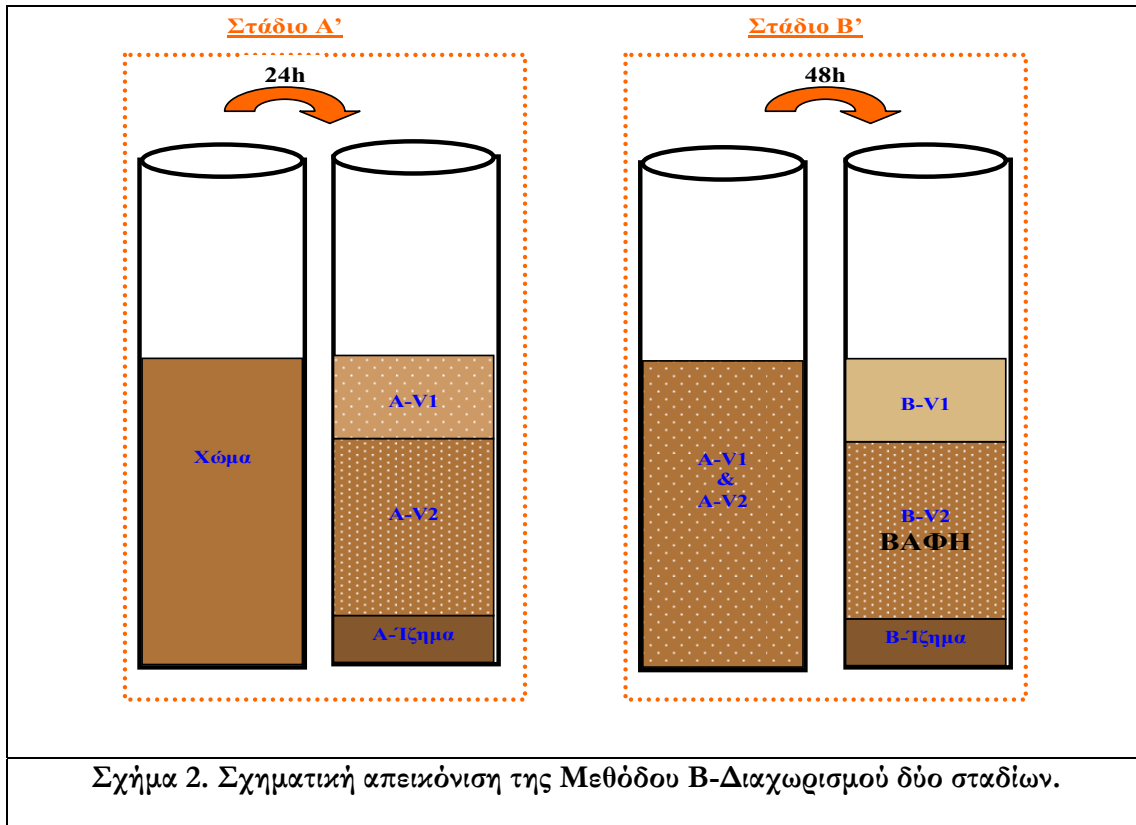
	Αιώρημα % κ.β. στερεά	Χρόνος καταβύθ. (h)	% κ.β. στερεά στο 1^ο + 2^ο υπερκείμενο	Παρατηρήσεις
Λειοτριβημένα 5x24h αιωρήματα με χώρα Τεχνοκεραμικής	10	24	-	Διαυγές υπερκείμενο στρώμα. 62% του συνολικού όγκου.
	10	48	-	Διαυγές υπερκείμενο στρώμα. 25% του συνολικού όγκου.
	5	48	-	Δημιουργία βαθμωτού θολού υπερκείμενου στρώματος. 64% του συνολικού όγκου.
	2.5	48	~0.5	Δημιουργία βαθμωτού θολού υπερκείμενου στρώματος 84% του συνολικού όγκου.
	1.25	48	~0.5	Δημιουργία βαθμωτού θολού υπερκείμενου στρώματος. 88% του συνολικού όγκου.
Λειοτριβημένα 5x24h αιωρήματα με χώρα Βαβουλιώτη	2.5	48	~0.4	Δημιουργία βαθμωτού θολού υπερκείμενου στρώματος 80% του συνολικού όγκου.

2.2.1.2. Μέθοδος Β-Διαχωρισμός δύο σταδίων

Στην μέθοδο αυτή, η δημιουργία της βαφής ξεκινά και πάλι με την δημιουργία αιωρήματος 20% κ.β. σε χρώμα. Όπως και παραπάνω η λειοτρίβηση γίνεται σε πλαστικά μπουκάλια χρησιμοποιώντας ως μέσο λειοτρίβησης μπίλιες ζirkονίας (αναλογία στερεών/μπίλιες:1/3). Στην συγκεκριμένη μέθοδο η λειοτρίβηση γίνεται μόνο για 1h προκειμένου να επιτευχθεί σχετική ομογενοποίηση του υλικού και όχι για μείωση του μεγέθους σωματιδίων. Επίσης προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη διασπορά της αργίλου στο νερό, χρησιμοποιήθηκε ένας διασπορέας, Darvan C (R.T.Vanderbilt, Ammonium polymethacrylate aqueous solution) σε ποσοστό 1%κ.β. ως προς το στερεό και ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως στα κεραμικά. Στη συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο για διαχωρισμό και ακολουθήθηκε μια διαδικασία διαχωρισμού δύο σταδίων όπως αναφέρεται στο βιβλίο του Κ^{ov} Γ. Σπανουδάκη «Το χρώμα του σιδήρου» [5]. Μία σχηματική παράσταση της μεθόδου δίνεται στο Σχήμα 2. Στο Α' στάδιο διαχωρισμού, μετά από 24h ηρεμίας αφαιρείται το ίζημα ενώ το υπόλοιπο υλικό αφήνεται σε ηρεμία για 48 ώρες. Στο Β' στάδιο διαχωρισμού, μετά τις 48 ώρες συλλέγεται το ενδιάμεσο στρώμα (B-V2) το οποίο αποτελεί την βαφή.

Με αυτή την μέθοδο διαχωρισμού παρασκευάστηκαν βαφές από τα περισσότερα χρώματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Κάποια παραδείγματα με λεπτομέρειες από την συγκριτική διαδικασία παρασκευής των βαφών δίνονται στον Πίνακα 5, ενώ στον Πίνακα 6, δίνονται στοιχεία ως προς την περιεκτικότητα σε στερεά των βαφών που προέκυψαν με την μέθοδο αυτή.

Από πολλές δημοσιευμένες εργασίες προκύπτει ότι οι αρχαίοι κεραμείς χρησιμοποιούσαν τα λεπτόκοκκα αιωρήματα για την διακόσμηση των κεραμικών αντικειμένων, χωρίς όμως να γίνεται λόγος για την περιεκτικότητα των αιωρημάτων αυτών σε στερεά. Για τον λόγο αυτό στο εργαστήριο εξετάστηκαν βαφές με διάφορα ποσοστά στερεών. Με την παρούσα μέθοδο τα στερεά στην βαφή ήταν συνήθως της τάξης του 20-40%κ.β. Επειδή όμως υπήρχαν και βαφές με μικρό ποσοστό στερεών, για αυτές ακολουθήθηκε συμπύκνωση ώστε να αυξηθεί το ποσοστό στερεών και κατ' επέκταση το ιξώδες τους και η καλυπτικότητα τους στο υπόστρωμα (Πίνακας 6).



Πίνακας 5. Παραδείγματα διαχωρισμού με την Μέθοδο Β-Διαχωρισμού δύο σταδίων.

Χώμα Κωδ.- Προέλευση	Α' Στάδιο			Β' Στάδιο			ΒΑΦΗ %κ.β. στερεά	Συμπυκν. βαφή %κ.β. στερεά
	V _{total} ml	V1 +V2 ml	ΐζημα ml	V _{total} ml	ΒΑΦΗ V2 ml	ΐζημα ml		
8-Λήμνου	540	415	125	415	320 ml	15 ml	6.5	
9-ΚΡΟΡΑ	186	150	36	150	122	12 ml	4.2	
10- Αγ.Αντώνιος	1100	860 (78%)	240	860	855	< 5	0.8	11%
10- Αγ.Αντώνιος (επανάληψη)	1100	815 (74%)					0.6	11%
11-Κιλκίς	1080	920 (85%)	160	900	895	< 5	2	12
11-Κιλκίς (επανάληψη)	1050	870 (83%)	180	860	850	10	1.5	5.5 7.6 11
12-Βέροια	1080	935 (87%)	145	935	930	< 5	8	24.4

Πίνακας 6. Βαφές που προέκυψαν από την Μέθοδο Β-Διαχωρισμού δύο σταδίων.		
Χώρα Κωδ.-Προέλευση	ΒΑΦΗ (%κ.β.) Στερεά (όπως προέκυψε)	Βαφή μετά από συμπύκνωση %κ.β. στερεά
Κ- ΚΑΛΟΓΡΕΖΑ	36	-
	36	-
1-ΕΛΙΚΩΝΑΣ	21	-
	21	-
2-ΣΕΣΚΛΟ	26	-
3-ΚΟΡΩΝΗ	35,5	-
4-ΚΥΡΩΝΗ	19	-
5-ΚΑΡΠΟΥΖΑΣ	40,0	-
6-ΛΗΜΝΟΥ-ΓΡ.(7Β)	39,0	-
7-ΛΗΜΝΟΥ-ΕΠΑΦΗ εξόρυξη 3.80	6	18,4
8-ΛΗΜΝΟΥ-Χ	6.5	17.2
9-ΚΡΟΡΑ	4.2	~5
		8
		20
		>20
10-Αγ.Αντώνιος	0.8 0.6 (επανάληψη)	11
11-Κιλκίς	2	10.5
		7.6
	1.5 (επανάληψη)	5.5
12-Βέροια	8	24.5

Στους Πίνακες 7 και 8 παρουσιάζονται οι κοκκομετρίες και τα ιξώδη των βαφών αυτών.

Πίνακας 7. Κοκκομετρική κατανομή βαφών που προέκυψαν από την Μέθοδο-Β					
Χώρα Κωδ.-Προέλευση	Βαφή Κωδ.	D_{mean} μm	D₉₀ μm	D₅₀ μm	D₁₀ μm
1-Ελικώνας	Βαφή-1	8,6	20,4	5,5	1,1
2-Σέσκλο	Βαφή-2	7,2	17,2	4,5	1,0
3-Κορώνη	Βαφή-3	9,4	19,4	7,5	1,7
4-Κυρώνη	Βαφή-4	5,0	11,9	3,3	0,6
5-Καρπουζάς	Βαφή-5	7,4	16,3	5,3	1,3
6-Λήμνου	Βαφή-6	12,4	26,1	9,6	2,4
7-Λήμνου	Βαφή-7	3,1	5,8	2,7	0,9
8-Λήμνου	Βαφή-8	2,5	4,5	2,2	0,8
9-Κρόρα	Βαφή-9	0,4	1,1	0,2	0,1
10-Αγ.Αντώνιος	Βαφή-10	1,5	2,9	1,5	0,2
11-Κιλκίς	Βαφή-11	2,9	5	2,6	1,1
12-Βέροια	Βαφή-12	8,2	16,8	6,8	1,7

Πίνακας 8. Ιξώδες βαφών που προέκυψαν από την Μέθοδο-B (Ιξωδόμετρο Brookfield, άτρακτος S31)							
Κωδ.Βαφής	% κ.β. στερεά	2,5 RPM	5 RPM	10 RPM	20 RPM	50 RPM	100 RPM
Βαφή-1	21	3659	1878	960	496	216	120
Βαφή-2	26						
Βαφή-3	35,5	1630	770	380	195	81	46
Βαφή-4	19	6040	3077	1545	792	346	187
Βαφή-5	40	2900	3670	2035	1090	488	268
Βαφή-6	39	1800	1590	1020	700	350	210
Βαφή-7	18,4 (Συμπ.)	9500	4800	2400	1240	540	290
Βαφή-8	17,2 (Συμπ.)	5090	2591	1330	705	300	165
Βαφή-10	11 (Συμπ.)	>12000	>6000	>3000	>1500	>600	>300
Βαφή-12	24.5 (Συμπ.)	5123	2870	1479	756	326	176
Βαφή-11	10.5	5747	3465	1935	1046	467	256

2.2.1.3. Μέθοδος Γ-Υγρός διαχωρισμός ενός σταδίου

Επίσης διερευνήθηκε και η παρασκευή βαφής μετά το Α΄ Στάδιο. Συγκεκριμένα στην περίπτωση αυτή ως βαφή χρησιμοποιήθηκε το αιώρημα αφού αφαιρέθηκε το ίζημα μετά από ηρεμία 24h.

2.2.1.4. Μέθοδος Δ-Υγρός διαχωρισμός με φιλτράρισμα

Προκειμένου να αξιοποιηθούν και νέες τεχνολογίες όπως αυτή της χρήσης ειδικών φίλτρων για διήθηση/φιλτράρισμα σωματιδίων σε περιοχές κοντά στο 1μm, έγινε μια προκαταρκτική διερεύνηση στην παραγωγή βαφών χρησιμοποιώντας συγκεκριμένα φίλτρα σύριγγας GF-3μm της εταιρείας CRONUS με δυνατότητα κατακράτησης σωματιδίων μεγαλύτερων των 3μm. Συγκεκριμένα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: καταρχήν 30%κ.β. αργιλικό χρώμα αναμείχθηκε με νερό και έγινε προσθήκη 1%κ.β. Darvan C, κατόπιν έλαβε χώρα ανάδευση για περίπου 1h. Ακολούθως με την βοήθεια ενός κόσκινου 45μm αφαιρέθηκαν τα χονδρόκοκκα σωματίδια και το αιώρημα με τα σωματίδια <45μm διοχετεύτηκε σε σύριγγα με το φίλτρο GF-3μm. Το αιώρημα ξηράνθηκε και η ξηρή σκόνη χρησιμοποιήθηκε για να φτιαχτεί η βαφή με 30%κ.β. Στερεά και 1% Darvan C. Με αυτό τον τρόπο προέκυψε εύκολα και πολύ γρήγορα ένα αιώρημα με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 3μm. Αυτό αποτέλεσε την φιλτραρισμένη βαφή.

2.2.2. Μέθοδος E –Εκτενής Λειοτρίβηση

Με την Μέθοδο Z εξετάστηκε η δυνατότητα να παρασκευαστούν λεπτόκοκκες βαφές μόνο μετά από εκτενή λειοτρίβηση. Με τον τρόπο αυτόν αποφεύγεται η χρονοβόρα διαδικασία συλλογής των λεπτόκοκκων σωματιδίων με καταβύθιση. Επιπλέον με την μέθοδο αυτή τα αιωρήματα που αποτελούν την βαφή, περιέχουν την επιθυμητή περιεκτικότητα σε Στερεά και έτσι δεν απαιτείται συμπύκνωση όπως γίνεται στις περισσότερες περιπτώσεις της Μεθόδου-B (υγρού διαχωρισμού δύο σταδίων).

Στον Πίνακα 9, παρουσιάζεται η κοκκομετρία των 20% κ.β. αιωρημάτων που προέκυψαν μετά από εκτενή λειοτρίβηση 13 ημερών καθώς και οι καμπύλες της κατανομής τους. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι δεν είναι πάντα εύκολο να σπάσουν τα συσσωματώματα με την μέθοδο της υγρής λειοτρίβησης ακόμα και αν είναι εκτενής. Έτσι ενώ για τα αιωρήματα από χρώμα Καλογρέζας καθώς και για το χρώμα 7-Λήμνου επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του μέσου μεγέθους σωματιδίων στα 0.6 και 0.4 μm , για τα χρώματα 6-Λήμνου και 8-Λήμνου παρατηρήθηκε και μια 2^η μεγάλη κατανομή στην περιοχή των 45 και 70 μm . Η κατανομή αυτή αποδίδεται σε συσσωματώματα τα οποία είτε δεν έχουν σπάσει είτε έχουν επανα-δημιουργηθεί λόγω της παρατεταμένης λειοτρίβησης. Τέλος η βαφή-1111 εμφανίζει μονή κατανομή με μέσο μέγεθος 9,24 μm .

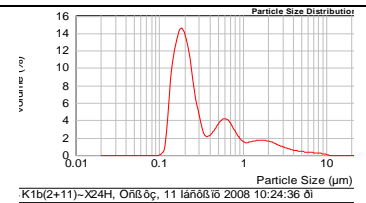
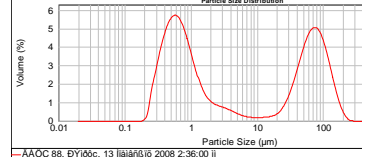
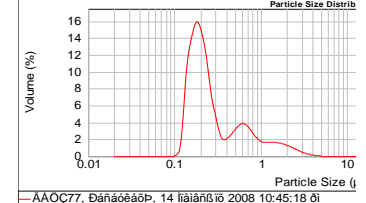
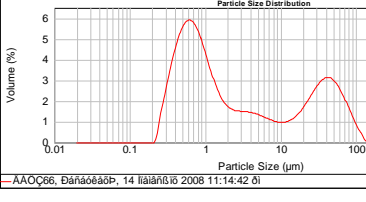
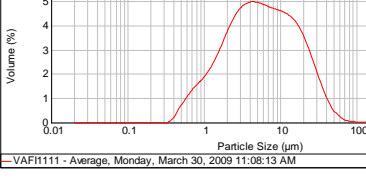
Επίσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 10, το ιξώδες των αιωρημάτων που προέκυψαν με την Μέθοδο αυτή είναι πολύ μικρότερο από το ιξώδες που εμφανίζουν οι βαφές της Μεθόδου-B (δύο σταδίων), γεγονός που δηλώνει ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βαφές και αιωρήματα με αρκετά υψηλότερο ποσοστό Στερεών.

Επίσης, προκειμένου να δούμε πόσο μικρότερα σωματίδια μπορούν να συλληχθούν αλλά και σε ποιο ποσοστό, το χρώμα Καλογρέζας υπέστη διαχωρισμό και με την συσκευή καθίζησης. Συγκεκριμένα το αιώρημα 20%κ.β. της Καλογρέζας μετά από 13x24h λειοτρίβηση αραιώθηκε σε ποσοστό 2.5% κ.β. και αφέθηκε σε ηρεμία στην συσκευή καθίζησης. Μετά από 1h ηρεμίας σχηματίστηκε το 1^ο υπερκείμενο στρώμα το οποίο είχε πολύ μικρή περιεκτικότητα σε στερεά, περίπου 0,5%, ενώ τα σωματίδια που περιείχε δεν εμφάνισαν σημαντική διαφοροποίηση ως προς το μέσο μέγεθος, όπως φαίνεται στον Πίνακα 11.

Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και για το χρώμα-11 με 13x24h λειοτρίβηση. Μετά από 24 h ηρεμίας το 1^ο υπερκείμενο στρώμα είχε περιεκτικότητα 0.6%κ.β. στερεά και $D(\text{mean})=1.61\mu\text{m}$ ενώ το 2^ο στρώμα είχε περιεκτικότητα 1.45%κ.β. και $D(\text{mean})=2.27\mu\text{m}$. Τα αιωρήματα από το 1^ο και 2^ο στρώμα συμπυκνώθηκαν και

χρησιμοποιήθηκαν ως βαφές: α) βαφή 1^{ου} στρώματος 1111Α, β) βαφή 2^{ου} στρώματος 1111Β και γ) μείγμα βαφής 1^{ου} και 2^{ου} στρώματος 1111ΑΒ.

Επίσης σε δύο από τις βαφές, στην 77 και 1111 έγινε προσθήκη Fe που ισοδυναμούσε με 25% κ.β. Fe₂O₃, χρησιμοποιώντας: α) εμπορικά νανοσωματίδια Fe₂O₃ τα οποία προστέθηκαν στο αιώρημα με την μορφή πούδρας και β) υδατικά διαλύματα του Fe, Fe(NO₃)₃·9H₂O και Fe₂(SO₄)₃·xH₂O.

Πίνακας 9. Κοκκομετρική ανάλυση σωματιδίων στα αιωρήματα της Μεθόδου Β.							
Χώμα Κωδ.- προέλευση	Κωδ. βαφής	Χρόνος Λειτουργ. (h)	D(mean)	D(0.9)	D(0.5)	D(0.1)	Κοκκομετρική κατανομή
Καλογρέζας		5x24	4.54	9.80	3.43	1.10	
		6x24	2.51	6.37	0.32	0.16	
		8x24	1.91	4.94	1.06	0.19	
		9x24	1.22	3.24	0.43	0.16	
	K20	13x24	0.62	1.53	0.24	0.15	
6-Λήμνου	66	13x24	14,5	50,3	1,4	0,4	
7-Λήμνου	77	13x24	0,4	1,0	0,2	0,1	
8-Λήμνου	88	13x24	34,3	102,5	1,7	0,4	
11-Κιλκίς	1111	13x24	9,24	22	5,5	1,26	

Πίνακας 10. Ιξώδες βαφών που προέκυψαν από την Υγρή Μέθοδο διαχωρισμού Β, Ε (Ιξωδόμετρο Brookfield, άτρακτος S31)							
Κωδ.Βαφής	% κ.β. στερεά	2,5 RPM	5 RPM	10 RPM	20 RPM	50 RPM	100 RPM
Βαφή-11 Μέθοδος-Β	12	5747	3465	1935	1046	467	256
Βαφή-1111 Μέθοδος-Ε	20	670	305	150	80	35	20

Πίνακας 11 . Κοκκομετρική ανάλυση σωματιδίων μετά από εκτενή λειοτριβήση χρωμάτων (13x24h) και υγρό διαχωρισμό				
Χώμα-Κ, Καλογρέζας				
	D(mean) (μm)	D(0.9) (μm)	D(0.5) (μm)	D(0.1) (μm)
13x24h	0.62	1.53	0.24	0.15
1 ^ο υπερκείμενο στρώμα (1h χρόνος καθίζησης)	0.51	1.14	0.22	0.15
Χώμα-11, Κιλκίς				
	D(mean) (μm)	D(0.9) (μm)	D(0.5) (μm)	D(0.1) (μm)
13x24h	9.24	22	5.5	1.26
1 ^ο υπερκείμενο στρώμα (24h χρόνος καθίζησης)	1.61	3.09	1.01	0.20
2 ^ο υπερκείμενο στρώμα (24h χρόνος καθίζησης)	2.27	4.10	1.91	0.80

2.2.3. Μέθοδος Ζ-Συνθετικές βαφές

Παρά το ότι η έρευνά μας έδειξε ότι για την παραγωγή μελανού επιχρίσματος δεν απαιτούνται πολύ εξειδικευμένοι πηλοί (πηλοί που χρησιμοποιούνται και από τουβλοποιίες με ποσοστό $\text{CaO} < 1\%$ κ.β. και $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 8\%$ κ.β. μπορούν να δώσουν πολύ καλής ποιότητας μαύρο επίχρισμα), ωστόσο κρίθηκε σκόπιμη η κατά το δυνατόν απεξάρτηση της νέας τεχνολογίας από την χρήση πολύ εξειδικευμένων πηλών. Έτσι, δεδομένου ότι η σύσταση του μελανού επιχρίσματος των αττικών μελανόμορων αγγείων είναι γνωστή, τόσο από την βιβλιογραφία όσο και από την ανάλυση αττικού μελανόμορφου θραύσματος στον 1^ο χρόνο του έργου, επιχειρήθηκε μια προκαταρκτική έρευνα για την παρασκευή συνθετικών βαφών χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες εμπορικά αργιλικά υλικά.

Τα υλικά επιλέχτηκαν έτσι ώστε να έχουν περιεκτικότητα SiO_2 : 45-50% κ.β., Al_2O_3 : 25-30% κ.β, Fe_2O_3 : 12-15% κ.β. και μηδενικό CaO .

Συγκεκριμένα, για τα πρώτα πειράματα στην ΕΚΕΠΥ χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες πρώτες ύλες: 1) Καολίνης (kaoline hydrate: $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$) με σύσταση

SiO₂: 45.5% κ.β., Al₂O₃: 38.5% κ.β., MgO: 0.03% κ.β., 2) Χαλαζίας, 3) Σίδηρος με την μορφή διαφόρων αντιδραστηρίων: αιματίτης, νανοσκόνη Fe₂O₃, Fe(NO₃)₃·9H₂O και Fe₂(SO₄)₃·xH₂O.

Αναλυτικά οι συνθετικές βαφές που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 που ακολουθεί. Οι βαφές περιείχαν 30 %κ.β. στερεά, 1%κ.β. DarvanC (μετρούμενη ως προς τα στερεά) και λειοτριβήθηκαν για 24 h ώστε να ομογενοποιηθούν.

Πίνακας 12. Συνθετικές βαφές που προέκυψαν με ανάμιξη εμπορικών αργιλικών υλικών		
Α' ύλες %κ.β.	ΒΑΦΗ	%κ.β.) στερεά
Καολίνης: 73,4% Χαλαζίας: 11,6% Αιματίτης: 15%	SF	30
Καολίνης: 73,4% Χαλαζίας: 11,6% Fe₂O₃ nano: 15%	SFn	30
Καολίνης: 73,4% Χαλαζίας: 11,6% Fe(NO₃)₃·9H₂O ισοδύναμο με 15% Fe ₂ O ₃	SFN	30
Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe₂O₃ nano: 13,8%	2SFn	30
Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe(NO₃)₃·9H₂O ισοδύναμο με 13.8% Fe ₂ O ₃	2SFN	30
Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe₂(SO₄)₃·xH₂O ισοδύναμο με 13.8% Fe ₂ O ₃	2SFS	30
Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe₂O₃ nano: 6,9% Fe(NO₃)₃·9H₂O ισοδύναμο με 6,9% Fe ₂ O ₃	2SFnSFN	30
Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe₂O₃ nano: 6,9% Fe₂(SO₄)₃·xH₂O ισοδύναμο με 6,9% Fe ₂ O ₃	2SFnSFS	30

2. 3. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΧΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΑΦΩΝ

2.3.1. Χημική ανάλυση χωμάτων και βαφών με AAS και XRF

Σε όλα τα φυσικά αργιλικά χώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των βαφών πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με την μέθοδο της Ατομικής απορρόφησης και φθορισμού ακτίνων-Χ, XRF.

Πίνακας 13. Αποτελέσματα Χημικής Ανάλυσης (AAS)

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΧΩΜΑΤΟΣ		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Απώλεια πύρωσης
1-ΕΛΙΚΩΝΑΣ ●●●	Χώμα	26,73	51,86	6,55	2,81	7,07	2,61	0,19	1,46	0,71
2-ΣΕΣΚΛΟ ●●●●	Χώμα	30,90	54,46	5,53	2,90	1,71	2,57	0,20	1,10	0,61
3-ΚΟΡΩΝΗ ●●●●	Χώμα	14,15	51,25	2,57	13,42	2,50	1,60	0,18	1,45	12,88
4-ΚΥΡΩΝΗ ●●●●	Χώμα	22,83	54,74	5,35	3,45	9,77	2,70	0,16	1,00	0
5-ΚΑΡΠΟΥΖΑΣ ●●●●	Χώμα	14,28	51,94	2,76	22,53	5,65	1,49	0,12	0,38	0,86
6-ΛΗΜΝΟΥ-ΓΡ.(7B) ●●●●	Χώμα 6	18,30	42,15	6,38	12,56	3,81	2,12	0,87		10,54
	Τζημα 6	13,60	49,52	4,60	9,52	2,56	2,10	0,90		14,02
	Βαφή 6	16,95	42,58	5,10	11,30	3,28	1,29	0,75		15,50
7-ΛΗΜΝΟΥ-ΕΠΑΦΗ εξόρυξη 3.80 ●●●●	Χώμα	10,44	64,04	4,48	6,94	5,12	1,73	0,07	1,20	6
8-ΛΗΜΝΟΥ-Χ ●●●●	Χώμα 8	16,11	50,20	5,63	9,50	2,88	2,08	0,95		9,53
	Τζημα 8	16,25	47,70	5,94	11,07	2,76	1,87	1,10		9,96
	Βαφή 8	14,85	50,75	6,86	7,36	3,92	1,97	0,64		10,12
10-Αγ.Αντώνιος(X) ●●●●	Χώμα 10	19,31	55,40	5,25	2,70	1,72	2,45	0,72		8,85
11-Κιλκίς(X) ●●●●●	Χώμα 11	19,15	56,24	8,42	0,82	2,78	2,25	0,85		5,32
12-Βέροια (X) ●●●●	Χώμα 12	14,65	65,12	6,24	2,04	1,75	2,67	0,75		2,85

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 13 προκύπτει ότι τα εν λόγω χρώματα έχουν SiO_2 : 42.15-65.12% κ.β., Al_2O_3 : 14.28-30.90% κ.β, Fe_2O_3 : 2.76-8.42% κ.β. και CaO : 0.82-22.53% κ.β. Επιπλέον για τα χρώματα 6 και 8 έγινε ανάλυση στο ίζημα και στη βαφή μετά το Β' στάδιο, χωρίς όμως να οδηγήσει σε πολύτιμα συμπεράσματα.

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύστασης των χρωμάτων και των αντίστοιχων βαφών με τη τεχνική του φθορισμού ακτίνων-X, XRF. Τα δείγματα μελετήθηκαν σε μορφή σκόνης, ενώ για την ανάλυση τους χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι, μία ημι-ποσοτική (semi-quantitative) και μία ποσοτική (quantitative) μέθοδος. Η ημι-ποσοτική μέθοδος είναι ενσωματωμένη στο λογισμικό του οργάνου και χρησιμοποιείται για την ανάλυση οξειδίων μετάλλων, ενώ η ποσοτική μέθοδος απαιτεί βαθμονόμηση με χρήση δειγμάτων γνωστής στοιχειομετρίας. Για τις ανάγκες αυτής της μεθόδου παρασκευάστηκαν δείγματα αναφοράς αναμιγνύοντας διάφορα οξείδια μετάλλων (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 και KBr , καθαρότητας >99%) με το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Στους πίνακες φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των χρωμάτων και των αντίστοιχων βαφών χρησιμοποιώντας και τις δύο μεθόδους.

Από σύγκριση που έγινε ανάμεσα στα αποτελέσματα των δύο μεθόδων του XRF με τα αποτελέσματα της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS), η οποία κρίνεται ως ιδιαίτερα ακριβής, φαίνεται ότι για τα SiO_2 , Al_2O_3 , CaO και K_2O καλύτερη προσέγγιση στις τιμές της AAS δίνει η ημι-ποσοτική μέθοδος, ενώ για τα Fe_2O_3 και MgO δίνει η ποσοτική μέθοδος. Στους Πίνακες που ακολουθούν οι τιμές με την καλύτερη προσέγγιση στα αποτελέσματα της AAS παρουσιάζονται με μπλέ χρώμα. Οι αποκλίσεις που παρουσιάζονται ανάμεσα στα αποτελέσματα του XRF και της AAS οφείλονται στο γεγονός ότι τα δείγματα μελετήθηκαν σε μορφή σκόνης. Προκειμένου η τεχνική αυτή να μπορεί δώσει υψηλής ακρίβειας ποσοτικά αποτελέσματα απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος. Η πλέον αξιόπιστη τεχνική προετοιμασίας βασίζεται στην σύντηξη του δείγματος της σκόνης για την δημιουργία «πέρλας»*. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η επίδραση του μεγέθους του κόκκου και της μορφολογίας, γνωστό ως φαινόμενο «μήτρας» στην ποσοτική ανάλυση. Αυτή η τεχνική προετοιμασίας του δείγματος γίνεται με ειδικό μηχάνημα,

* Για την δημιουργία «πέρλας», το δείγμα σε μορφή σκόνης αναμιγνύεται με ένα υλικό σύντηξης, θερμαίνεται σε ένα χωνευτήριο στους 900-1300°C και έπειτα γίνεται η χύτευση σε καλούπι για την παρασκευή μίας ομογενούς υαλώδους «πέρλας».

το οποίο όμως δεν είναι διαθέσιμο στα εργαστήρια της ΕΚΕΠΥ και γι' αυτό επιχειρήθηκε η παραπάνω προσέγγιση.

Πίνακας 14. Αποτελέσματα XRF για τα χρώματα και τις βαφές της Μεθόδου Γ.

Semi-quantitative method											
Χρώματα											
	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12
SiO₂	47.55	45.87	53.38	58.08	45.8	58.67	60.8	60.23	70.03	62.77	61.77
Al₂O₃	28.76	26.87	10.4	17.98	12.87	12.8	12.24	13.59	17.38	18.72	16.31
Fe₂O₃	17.18	19.99	8.49	13.86	8.76	10.18	11.62	10.02	6.78	10.05	16.24
K₂O	2.63	2.69	2.81	4.35	2.7	3.55	3.25	3.54	3.07	4.8	2.48
TiO₂	1.48	1.59	1.04	1.01	1.03	1.17	1.1	1.22	1.01	1.08	1.36
CaO	0.48	1.12	21.89	1.66	26.87	10.71	8.62	9.17	1.36	2.24	1.23
MgO	-	-	0.44	0.43	0.42	0.59	0.596	0.50	0.36	0.35	0.62
SO₃	1.43	1.37	1.24	1.37	1.21	1.93	1.38	1.39	1.41	1.33	1.38
MnO	0.13	0.11	0.13	0.69	0.15	0.23	0.18	0.19	0.07	0.14	0.35
Βαφές											
	Βαφή 1	Βαφή 2	Βαφή 3	Βαφή 4	Βαφή 5	Βαφή 6	Βαφή 7	Βαφή 8	Βαφή 10	Βαφή 11	Βαφή 12
SiO₂	49.03	46.17	50.75	57.51	45.53	57.96	57.96	58.19	58.32	47.78	50.22
Al₂O₃	27.78	26.63	12.91	18.91	12.86	12.59	17.62	13.0	16.73	21.6	22.29
Fe₂O₃	16.85	19.97	9.32	13.425	9.89	11.03	13.87	10.78	16.62	20.95	20.58
K₂O	2.57	2.73	3.02	4.43	3.03	3.61	3.64	3.57	1.43	3.94	2.42
TiO₂	1.48	1.525	0.99	1.02	1.095	1.23	0.99	1.19	1.3	0.84	1.39
CaO	0.48	1.12	21.01	1.58	25.42	10.88	3.51	10.7	2.53	2.93	1.28
MgO	-	-	0.5	0.35	0.4	0.53	0.68	0.54	0.64	0.47	0.58
SO₃	1.33	1.33	1.26	1.51	1.46	1.77	1.49	1.62	2.18	1.28	1.23
MnO	0.125	0.14	0.13	0.72	0.17	0.25	0.14	0.24	0.26	0.21	0.4
quantitative method (ceramic+Si)											
Χρώματα											
	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12
SiO₂	52.65	52.47	60.56	64.75	52.89	53.22	64.02	64.77	67.4	60.48	59.05
Al₂O₃	25.46	24.11	11.41	10.3	8.90	9.04	11.99	11.8	14.31	15.8	15.06
Fe₂O₃	11.36	12.46	4.98	3.89	3.24	3.15	4.99	5.76	3.71	5.41	9.31
K₂O	10.9	11.12	12.88	11.33	10.24	10.23	13.29	12.17	10.53	16.92	8.98
TiO₂	2.28	2.33	1.38	1.08	0.98	0.99	1.31	1.35	1.430	1.57	2.03
CaO	0.3	0.9	6.98	18.31	21.06	20.88	8.23	6.97	0.88	1.59	0.87
MgO	0.85	1.12	2.61	3.62	2.18	2.25	3.26	3.41	2.12	1.85	3.4
Βαφές											
	Βαφή 1	Βαφή 2	Βαφή 3	Βαφή 4	Βαφή 5	Βαφή 6	Βαφή 7	Βαφή 8	Βαφή 10	Βαφή 11	Βαφή 12
SiO₂	55.02	52.56	62.32	60.56	50.26	63.27	66.16	63.21	56.87	55.35	55.23
Al₂O₃	25.93	23.4	10.81	15.16	8.34	11.84	15.51	11.89	11.49	16.56	16.69
Fe₂O₃	11.6	12.28	4.03	7.38	3.44	5.38	8.41	5.35	9.014	11.66	12.51
K₂O	11.16	10.93	12.3	15.16	10.39	13.6	14.55	13.64	4.71	14.97	9.48
TiO₂	2.28	2.29	1.089	1.34	0.98	1.37	1.41	1.37	1.8	1.59	2.48
CaO	0.32	0.89	18.57	1.08	19.23	8.46	3.12	8.48	1.96	2.61	1.06
MgO	1.04	0.91	2.86	1.9	1.89	3.21	4.26	2.98	3.28	2.48	3.56

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης μεταξύ χωμάτων και βαφών δεν προκύπτουν ουσιώδεις διαφοροποιήσεις.

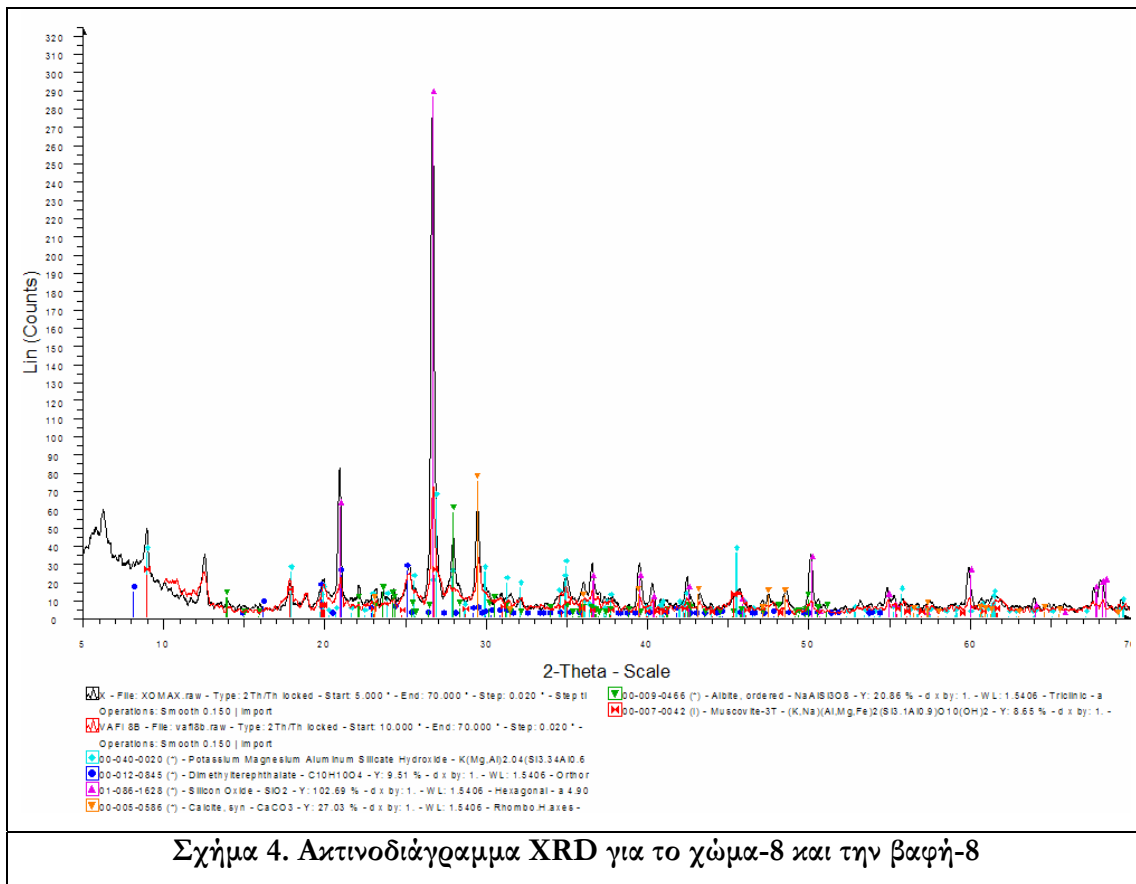
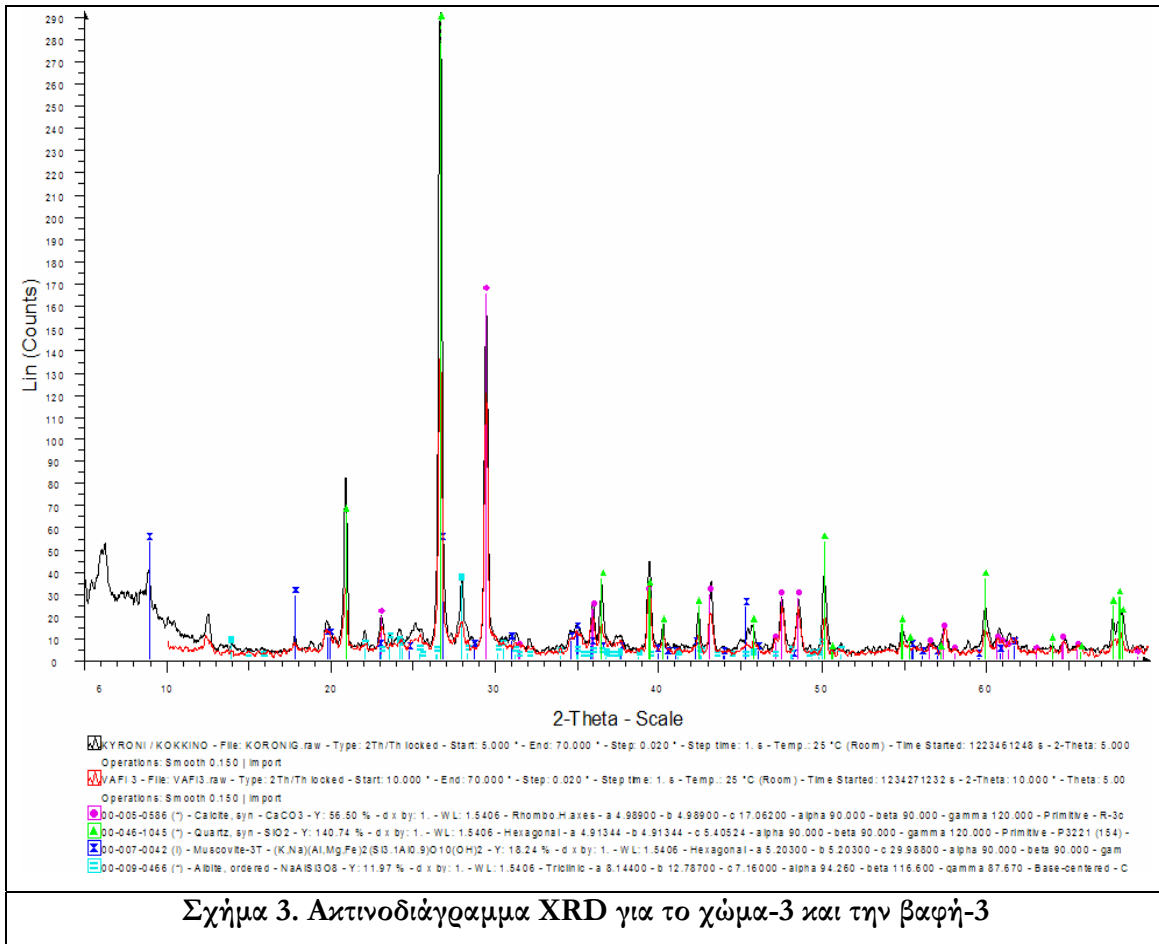
2.3.2. Ορυκτολογική ανάλυση με XRD χωμάτων και βαφών

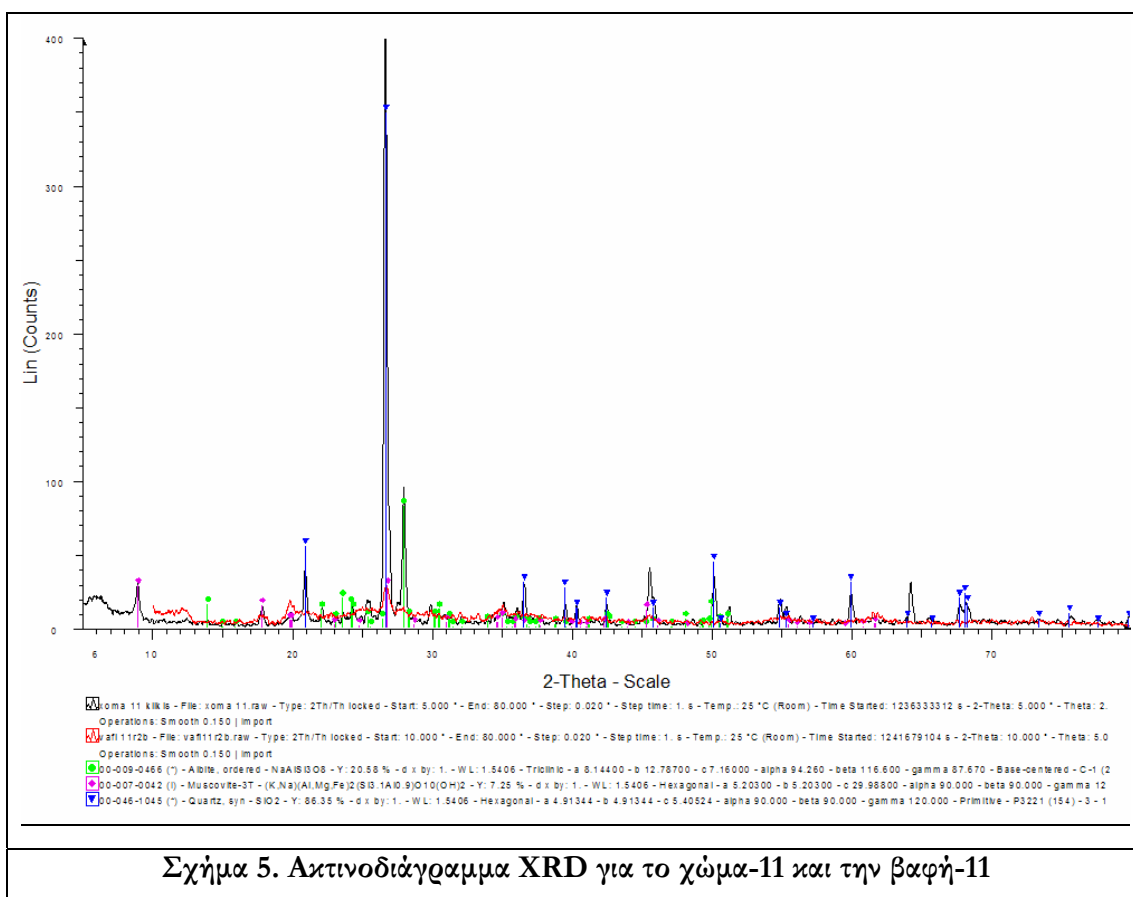
Όλα τα χώματα που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο για την παρασκευή βαφών μελετήθηκαν ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση (Παράρτημα I), ενώ έγινε και σύγκριση με εκείνη των βαφών. Ακολουθούν συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα για τα χώματα 3, 8 και 11 και τις βαφές που προέκυψαν από αυτά με την Μέθοδο Γ-δύο σταδίων.

Στην περίπτωση του χώματος 3, αυτό αποτελείται από τις φάσεις του χαλαζία, ασβεστίτη, μοσχοβίτη και αλβίτη, ενώ η βαφή-3 εμφανίζει μικρή μείωση της έντασης του χαλαζία και αλβίτη με τον ασβεστίτη να παραμένει σχεδόν αμετάβλητος (Σχήμα 3). Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με εκείνα του XRF και της AAS και δικαιολογούν το ότι η βαφή αυτή λόγω του πολύ υψηλού ποσοστού ασβεστίτη που περιέχει δεν έδωσε σε καμία περίπτωση μαύρο χρώμα.

Τα συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα για το χώμα και την βαφή 8 φαίνονται στο Σχήμα 4. Τόσο το χώμα όσο και η βαφή αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, αλβίτη και ασβεστίτη με ίχνη μοσχοβίτη αλλά στην βαφή οι κορυφές του ασβεστίτη και αλβίτη είναι σαφώς μικρότερες.

Τέλος στο Σχήμα 5, φαίνονται τα συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του χώματος και της βαφής-11 που έχουν δώσει από τα εντονότερα μαύρα επιχρίσματα. Το χώμα-11 αποτελείται από χαλαζία, αλβίτη και μοσχοβίτη ενώ στην βαφή-11 ανιχνεύεται σχεδόν μόνο ο αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).





2.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Ως κεραμικά υποστρώματα για τις διάφορες βαφές που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε αρχικά το χώμα της Καλογρέζας. Η παρασκευή των υποστρωμάτων αυτών έγινε με την μέθοδο της χύτευσης. Πρόκειται για μια μέθοδο που χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή κεραμικών αντικειμένων όπου χρησιμοποιούνται αιωρήματα και γύψινα καλούπια με γεωμετρία στο επιθυμητό σχήμα του τελικού αντικειμένου. Το αιώρημα της χύτευσης τοποθετείται στο εσωτερικό του γύψινου καλουπιού και αφήνεται σε ηρεμία για ορισμένο χρόνο (ο χρόνος εξαρτάται από το πάχος του τοιχώματος του τελικού αντικειμένου που επιθυμούμε). Η αρχή της συγκεκριμένης μεθόδου βασίζεται στην ταχεία προσρόφηση του νερού του αιωρήματος από τα τοιχώματα του γύψινου καλουπιού, το οποίο έχει ανοιχτούς πόρους. Η συγκέντρωση των στερεών του αιωρήματος της χύτευσης, το πορώδες του γύψινου καλουπιού αλλά και ο χρόνος χύτευσης παίζουν καθοριστικό ρόλο στην τελική γεωμετρία και τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος.

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν γύψινα καλούπια ορθογωνικού σχήματος και παρασκευάστηκαν πλακίδια διαστάσεων 15x6cm. Τα αιωρήματα που χυτεύθηκαν

είχαν περιεκτικότητα 30% κβ σε στερεά και ο χρόνος χύτευσης ήταν περίπου 15 ώρες. Τα πλακίδια που προέκυψαν τεμαχίστηκαν ώστε να προκύψουν μικρότερα δοκίμια διαστάσεων περίπου 6x1cm ώστε να επιτρέπεται η είσοδός τους στον φούρνο για το τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Τα δοκίμια αυτά αποτέλεσαν το κεραμικό υπόστρωμα πάνω στο οποίο τοποθετήθηκε η βαφή. Αξίζει να σημειωθεί ότι προκειμένου η βαφή να μην εμφανίζει ρωγμές κατά την ξήρανση, το υπόστρωμα κατά την εμβάπτιση με την βαφή, ήταν νωπό.

Στο τέλος του έργου, οι βαφές που είχαν δώσει τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στην απόχρωση του μαύρου, εφαρμόστηκαν πάνω σε υποστρώματα τα οποία προέρχονταν από εξωθημένους πηλούς της ΕΛΚΕΑ Α.Ε. . Πρόκειται για εμπορικούς πηλούς, με υψηλή πλαστικότητα που χρησιμοποιούνται ευρέως από τον κλάδο της κεραμιστών. Η μελέτη εστιάστηκε στην επίδραση του υποστρώματος στην απόχρωση του επιχρίσματος.

Όλα τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα παραγωγής του μαύρου επιχρίσματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15. Χώματα που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα των βαφών	
Κωδ.-Προέλευση χώματος	Μέθοδος μορφοποίησης υποστρώματος
Κ-Καλογρέζας (κόκκινο)	Υγρή χύτευση στην ΕΚΕΠΥ
6-ΛΗΜΝΟΥ-ΓΡ.(7B)	
13-Αίγινας (γκρι)	Εξωθημένη πλαστική μάζα στην ΕΛΚΕΑ
14-Π100 (κόκκινο)	"
15-ΠΔΗΜ/ΔΧ (έντονο κόκκινο)	"
16-Κ2000 (κόκκινο)	"
17-ΠΕΠΚ (Μπεζ)	"

2. 5. ΣΤΑΔΙΟ ΕΨΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Το τελικό στάδιο της διαδικασίας παραγωγής του μαύρου επιχρίσματος είναι η έψηση των δοκιμίων που αποτελεί ένα από τα πλέον βασικά στάδια παραγωγής.

Όπως παρουσιάζεται σε μία πρόσφατα δημοσιευμένη ανασκόπηση του M.S. Tite [2], από μελέτες που αφορούν τα χαρακτηριστικά του μελανού επιχρίσματος [1,3] προκύπτει με την βοήθεια πλήθους αναλυτικών τεχνικών ότι: 1) για την έψηση των αττικών μελανόμορφων ακολουθούνταν ένας θερμικός κύκλος τριών σταδίων: οξειδωσης-αναγωγής-οξειδωσης. Στο 1^ο οξειδωτικό στάδιο, το αργιλικό σώμα γίνεται κόκκινο και εμφανίζεται αιματίτης, στο αναγωγικό 2^ο στάδιο, η πυροσυσσωμάτωση οδηγεί σε ένα επίχρισμα αδιαπέραστο στο οξυγόνο, ενώ ο μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη ή/και ερκυνίτη συνοδεύεται από μαύρο χρωματισμό. Το μαύρο αυτό επίχρισμα εμφάνιζε μια πολύ καλά υαλωμένη μήτρα και ήταν αδιαπέραστο ενώ

το υπόστρωμα παρέμενε πορώδες. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα στο τελικό οξειδωτικό στάδιο του θερμικού κύκλου το αδιαπέραστο στρώμα να παραμένει μαύρο ενώ το πορώδες να μπορεί και επανοξειδώνεται και να αποκτά πάλι κόκκινο χρώμα.

Σύμφωνα με τους Gliozzo *et al.* [1], πολλοί ερευνητές συμφωνούν ότι οι θερμοκρασίες κατά την αναγωγή ήταν υψηλότερες των αντίστοιχων κατά την οξείδωση. Έτσι το 1^ο οξειδωτικό στάδιο πραγματοποιούνταν σε μέγιστη θερμοκρασία 800°C ενώ κατά το 2^ο αναγωγικό στάδιο χρησιμοποιούνταν θερμοκρασίες στην περιοχή 900-1050°C.

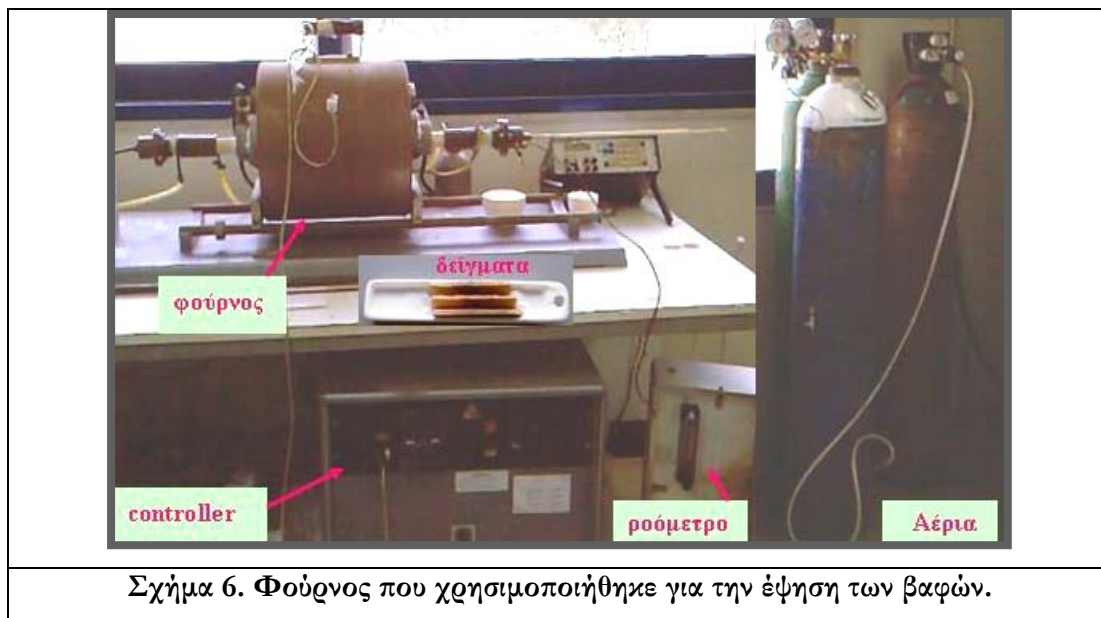
Επίσης, σύμφωνα με τους MANIATIS *et al.* [3], η μέγιστη θερμοκρασία έψησης των αττικών μελανόμορφων αγγείων ήταν στην περιοχή των 800-950°C και κατά το αναγωγικό στάδιο το οξείδιο του σιδήρου μετατρέπεται σε μαγνητίτη ή βουσίτιτη (FeO) προσδίδοντας το μαύρο χρώμα στο επίχρισμα.

Στην διδακτορική διατριβή της, η κ^α Ε.Αλούπη [4] από τα πειράματα αναπαραγωγής του αττικού μελανού επιχρίσματος, συμπεραίνει ότι για τα αττικά μελανόμορφα αγγεία ακολουθούνταν: α) ένα παρατεταμένο 1^ο οξειδωτικό στάδιο το οποίο εντοπιζόταν στην περιοχή 900-950°C, β) ένα σύντομο αναγωγικό στάδιο όπου καθώς ξεκινούσε η αναγωγική ατμόσφαιρα η θερμοκρασία μειωνόταν στην περιοχή των 800°C και γ) ένα στάδιο επανοξείδωσης σε λίγο υψηλότερη θερμοκρασία στην περιοχή των 800-850°C. Σε πειράματα αναπαραγωγής από την ίδια, χρησιμοποιούνταν ηλεκτρικός φούρνος και η αναγωγή επιτυγχανόταν με χρήση βρεγμένου πριονιδιού.

Επίσης, ο κ^{ος} Γ. Σπανουδάκης στο βιβλίο του «Το χρώμα του σιδήρου» [5], αναφέρει για την αναπαραγωγή μελανόμορφων αγγείων, την χρήση “κυλινδρικού καμινιού υγραερίου καθοδικής ροής της φωτιάς”. Η έψηση σύμφωνα με τον ίδιο γίνεται αργά σε οξειδωτική ατμόσφαιρα μέχρι τους 800°C, ακολούθως από τους 800-945°C η έψηση γίνεται σε αναγωγική ατμόσφαιρα, η οποία επιτυγχάνεται με την εισαγωγή νερού και κλείσιμο της καμινάδας. Με τον τρόπο αυτόν η θερμοκρασία μειώνεται και μόλις φθάσει τους 800°C ανοίγει η καπνοδόχος και δημιουργείται ισχυρή οξειδωτική ατμόσφαιρα ενώ μετά η θερμοκρασία αυξάνει πάλι σιγά-σιγά σε μια τιμή μεγαλύτερη εκείνης που δημιουργήθηκε το μελανό (945°C).

Στην παρούσα μελέτη, για την πυροσυσσωμάτωση των δοκιμίων αξιοποιήθηκε η παραπάνω δημοσιευμένη γνώση όσον αφορά τους θερμικούς κύκλους και χρησιμοποιήθηκε ένας ηλεκτρικός αυλωτός φούρνος (Σχήμα 6), με δυνατότητα οξειδωτικής και αδρανούς ατμόσφαιρας. Για το οξειδωτικό στάδιο χρησιμοποιήθηκε

ως αέριο βιομηχανικό O_2 , ενώ για το μη οξειδωτικό στάδιο εξετάστηκε η χρήση α) Αργού (N_50) και β) μείγματος υδρογόνου $10H_2-90N_2$. Η ρύθμιση της ροής των αερίων έγινε με την βοήθεια ενός ροόμετρου και ο έλεγχος της θερμοκρασίας με την βοήθεια controller EURO THERM. Με αυτόν τον τρόπο επιχειρήθηκε η παραγωγή μελανού επιχρίσματος με την βοήθεια μιας περισσότερο αυτοματοποιημένης αλλά κυρίως ελεγχόμενης έψησης.



Σχήμα 6. Φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την έψηση των βαφών.

Για διεξοδική μελέτη των συνθηκών έψησης χρησιμοποιήθηκαν κυρίως οι βαφές που προέκυψαν από την Μέθοδο-B διαχωρισμού δύο σταδίων. Ο βέλτιστος θερμικός κύκλος που προέκυψε από την μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω μελέτη της επίδρασης άλλων σημαντικών παραμέτρων στην παραγωγή των βαφών.

2.5.1. Έψηση δοκιμών με επίχρισμα από Βαφές της Μεθόδου-B διαχωρισμού δύο σταδίων

2.5.1.1. Επίδραση αερίων στην απόχρωση της βαφής

Στα πρώτα πειράματα έψησης που έγιναν στο εργαστήριο εξετάστηκαν οι ακόλουθοι κύκλοι:

- 1) **θερμικός κύκλος S1**- κύκλος ενός σταδίου παρουσία αδρανούς αερίου Ar,
- 2) **θερμικός κύκλος S2**- ένας θερμικός κύκλος τριών σταδίων όπου στο 1^ο στάδιο λαμβάνει χώρα η πυροσυσσωμάτωση σε περιβάλλον O_2 , στο 2^ο στάδιο η θερμοκρασία χαμηλώνει και επιχειρείται αναγωγή παρουσία Ar και στο 3^ο στάδιο γίνεται και πάλι αλλαγή αερίου από Ar σε O_2 και επιχειρείται επαναοξείδωση σε λίγο υψηλότερη θερμοκρασία από εκείνη του 2^{ου} σταδίου.

3) **θερμικός κύκλος S3**- όπως ο παραπάνω S2 με την διαφορά ότι το αδρανές αέριο αντικαταστάθηκε από το αναγωγικό $10\text{H}_2-90\text{N}_2$.

Στον Πίνακα 16, παρουσιάζεται η απόχρωση των επιχρισμάτων σε αυτούς τους τρεις θερμικούς κύκλους. Παρατηρήθηκε ότι μόνο στον θερμικό κύκλο S3 τριών σταδίων όπου χρησιμοποιήθηκε αναγωγικό αέριο $10\text{H}_2-90\text{N}_2$, κάποιες βαφές έδωσαν μαύρο επίχρισμα. Για τον λόγο αυτόν στην συνέχεια η μελέτη της πυροσυσσωμάτωσης για την παραγωγή μαύρου χρώματος στο επίχρισμα επικεντρώθηκε σε χρήση $10\text{H}_2-90\text{N}_2$ στο 2^ο στάδιο της αναγωγής.

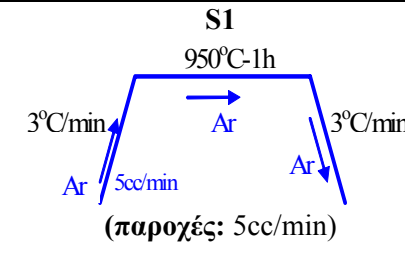
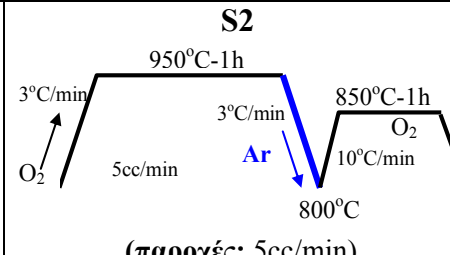
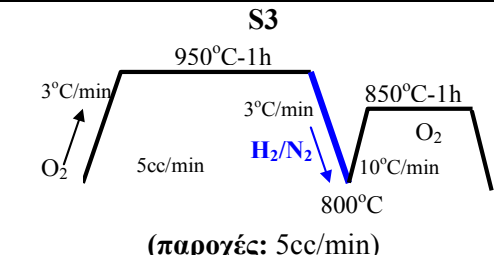

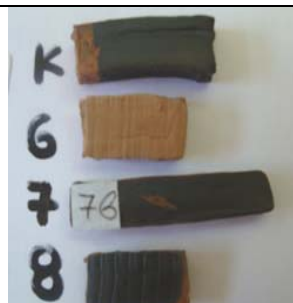
Επίσης εξετάστηκε και η επίδραση της παροχής των αερίων στην απόχρωση των επιχρισμάτων. Η μελέτη έδειξε ότι η παράμετρος αυτή παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην τελική απόχρωση. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 17, για τον θερμικό κύκλο S3, καθώς αυξάνει η παροχή των αερίων στα 5cc/min τα επιχρίσματα εμφανίζουν εντονότερο μαύρο χρώμα. Κατά συνέπεια στην περαιτέρω μελέτη η παροχή των αερίων διατηρήθηκε σταθερή στα 5cc/min.

Πίνακας 16. Επίδραση της μη οξειδωτικής ατμόσφαιρας στην απόχρωση των επιχρισμάτων

●●● κόκκινο χρώμα

●●● πολύ λίγο αγνό μαύρο

●●● Μαύρο

Κωδ.-Προέλευση χρώματος	ΒΑΦΗ	%κ.β. στερεά	Θερμικοί κύκλοι		
			S1	S2	S3
					
Κ-ΚΑΛΟΓΡΕΖΑ	K20	20	●●●●		
Κ-ΚΑΛΟΓΡΕΖΑ	Kd1	36	●●●●	●●●●	●●●●
6-ΛΗΜΝΟΥ-ΓΡ.(7B)	6	39,0		●●●●	●●●●
7-ΛΗΜΝΟΥ- ΕΠΑΦΗ εξόρυξη3.80	7β	18,4		●●●●	●●●●
8-ΛΗΜΝΟΥ-Χ	8β	17,2		●●●●	●●●●
					

Πίνακας 17. Επίδραση της παροχής του H₂/N₂ στην απόχρωση των επιχρισμάτων

●●●● κόκκινο χρώμα

●●●● πολύ λίγο αχνό μαύρο

●●●● Μαύρο

Κωδ.-Προέλευση χρώματος	ΒΑΦΗ	(%κ.β.) στερεά	Θερμικός κύκλος - S3		
			Παροχή αερίων		
			<1cc/min	2.5cc/min	5cc/min
2-ΣΕΣΚΛΟ	2	26	●●●●	●●●●	●●
4-ΚΥΡΩΝΗ	4	19	●●●●	●●●	●●●
7-ΛΗΜΝΟΥ-ΕΠΑΦΗ εξόρυξη 3.80	7β	18,4	●●●●	●●●●	●●●●
8-ΛΗΜΝΟΥ-Χ	8β	17,2	●●●●	●●●●	●●●●

2.5.1.2. Επίδραση θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στην απόχρωση των επιχρισμάτων

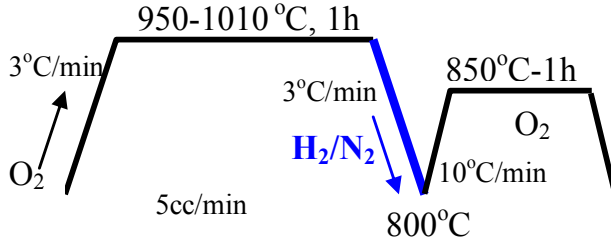


Για τις περισσότερες βαφές χρησιμοποιήθηκε ο **θερμικός κύκλος S3** (950°C) με 5cc/min παροχή αερίων, αλλά εξετάστηκε και η επίδραση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στην απόχρωσή τους. Στον Πίνακα 18, παρουσιάζονται οι θερμικοί κύκλοι που χρησιμοποιήθηκαν με θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης 950°C, 970 °C, 990 °C και 1010°C αλλά και η απόχρωση των επιχρισμάτων. Παρατηρήθηκε ότι ορισμένες βαφές προκειμένου να δώσουν επίχρισμα με εντονότερο μαύρο χρώμα πρέπει να πυροσυσσωματωθούν σε υψηλότερη θερμοκρασία (Πίνακας 19). Για παράδειγμα το επίχρισμα από την βαφή-1Ελικώνας, στην θερμοκρασία των 950°C εμφανίζει κόκκινο χρώμα, καθώς όμως η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης αυξάνει, το επίχρισμα αποκτά σταδιακά μαύρη απόχρωση και γίνεται τελικά μαύρο στην υψηλή θερμοκρασία των 990°C και 1010°C. Παρόμοια συμπεριφορά, αλλά λιγότερο έντονη, εμφανίζει και η βαφή από το χρώμα 2. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι οι παραπάνω δύο βαφές έχουν προέλθει από χρώματα με αρκετά υψηλό ποσοστό Al_2O_3 (για χρώμα 1&2 $Al_2O_3 > 27\%$ κ.β. ενώ σε όλες τις άλλες βαφές $Al_2O_3 < 22\%$ κ.β.), η οποία προσδίδει πυριμαχικότητα στο επίχρισμα με αποτέλεσμα να απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 18, η βαφή που οδήγησε στο πλέον μαύρο επίχρισμα ήταν η βαφή-11. η οποία έχει προέλθει από το χρώμα-11 με το υψηλότερο ποσοστό Fe_2O_3 και το μικρότερο ποσοστό CaO . Όπως αναφέρεται από τον P. Mirti [6], υψηλά ποσοστά σιδήρου βοηθούν στην ανάπτυξη πολύ έντονων κόκκινων και μαύρων επιχρισμάτων ανάλογα με την ατμόσφαιρα και επιπλέον επιτυγχάνεται υαλοποίηση της βαφής λόγω των ευτηκτικών ενώσεων του πυριτικού σιδήρου που σχηματίζονται στις αναγωγικές συνθήκες.

Πίνακας 18. Επίδραση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στην απόχρωση των βαφών της μεθόδου-B

Κωδ.-Προέλευση χρώματος	ΒΑΦΗ	(%κ.β.) στερεά				
			S3 950 ⁰ C	S4 970 ⁰ C	S5 990 ⁰ C	S6 1010 ⁰ C
Κ-ΚΑΛΟΓΡΕΖΑ	Kd1	36	●●●●			
	Kd2	36	●●●●			
1-ΕΛΙΚΩΝΑΣ	1	21	●●●●	●●●●	●●●●	●●●● ●●●●
	1 επανάλ.	21				●●●●
2-ΣΕΣΚΛΟ	2	26	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
3-ΚΟΡΩΝΗ	3	35,5	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
4-ΚΥΡΩΝΗ	4	19	●●●		●●●●	●●●
5-ΚΑΡΠΟΥΖΑΣ	5	40,0	●●●●	●●●●	●●●●	●●●●
6-ΛΗΜΝΟΥ-ΓΡ.(7B)	6	39,0	●●●●			●●●●
7-ΛΗΜΝΟΥ-ΕΠΑΦΗ εξόρυξη 3.80	7β	18,4	●●●●			
8-ΛΗΜΝΟΥ-X	8β 8βR	17,2	●●●● ●●●●	●●●●	●●●●	
	8β Υπόβαθ.6				●●●	●●●
9-ΚΡΟΡΑ	9	~5				●●●
	9	8				●●●
	9	20				●●●
	9	>20	●●●			●●●●
	9 Υπόβαθ.6	>20	●●●			●●●●
10-Αγ.Αντώνιος(X)	10					●●●●
11-Κιλκίς(X)	11					●●●●●
12-Βέροια (X)	12					●●●

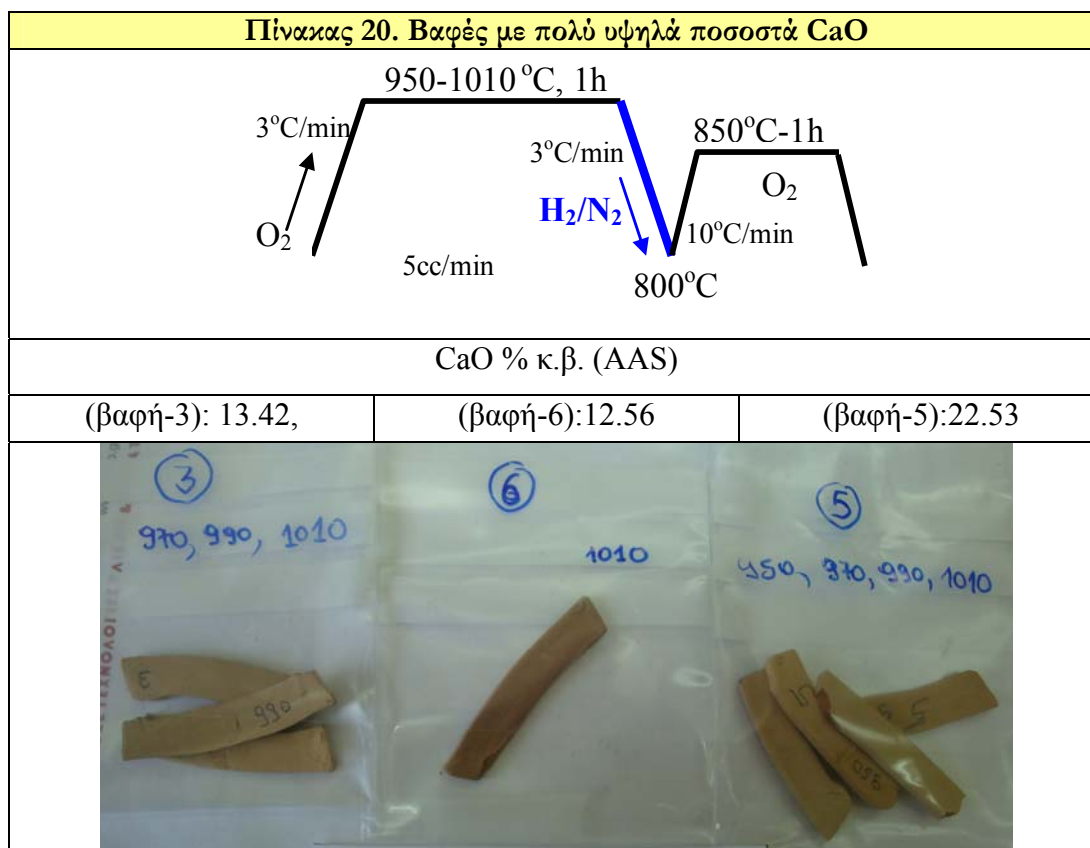
Πίνακας 19. Επίδραση της θερμοκρασίας πυροσυσσώματωσης στην απόχρωση των επιχρισμάτων

Κωδ.-Προέλευση χόματος	ΒΑΦΗ (%κ.β.) στερεά	
1-ΕΛΙΚΩΝΑΣ	1	21 
2-ΣΕΣΚΛΟ	2	26 

2.5.1.3. Επίδραση περιεκτικότητας CaO στην απόχρωση του επιχρίσματος

Από όλες τις βαφές που παρασκευάστηκαν με την Μέθοδο Β-δύο σταδίων, όλες έδωσαν τελικά μαύρο επίχρισμα εκτός από τις βαφές των χωμάτων 3-Κορώνη, 5-Καρπουζιάς και 6-Λήμνου Γρ.7Β (Πίνακας 20). Από την χημική ανάλυση των χωμάτων αυτών προκύπτει ότι πρόκειται για ασβεστιούχες αργίλους με πολύ υψηλά ποσοστά CaO (3: 13.42, 5:22.53, 6:12.56%κ.β.). Έτσι επιβεβαιώνεται ότι για την παρασκευή μαύρου επιχρίσματος πρέπει να χρησιμοποιηθούν αργιλικά χόματα με

ποσοστό CaO <10%κ.β. Όταν βέβαια το ποσοστό αυτό είναι κοντά στο 0, όπως στην περίπτωση του χώματος-11, προκύπτουν επιχρίσματα με πολύ πιο έντονη μαύρη απόχρωση.



2.5.1.4. Επίδραση της θερμοκρασίας του σταδίου αναγωγής και επανοξείδωσης στην απόχρωση του επιχρίσματος

Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας έναρξης του αναγωγικού σταδίου αλλά και η θερμοκρασία επανοξείδωσης, στην απόχρωση του μαύρου επιχρίσματος. Οι θερμοκοί κύκλοι που εξετάστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 21. Για τα πειράματα αυτά επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν τρεις βαφές: η βαφή 9-Κρόρα, η βαφή 11-Κιλκίς και η βαφή 2-Σεσκλο, οι οποίες από τα προηγούμενα πειράματα φάνηκε ότι δίνουν μαύρο χρώμα. Στον Πίνακα 21 φαίνεται ότι όταν το στάδιο της αναγωγής ξεκινά κατά την διάρκεια ανόδου της θερμοκρασίας από τους 800°C (θερμικός κύκλος-S7), και οι τρεις βαφές δίνουν ένα αχνό καφέ-γκρι χρώμα. Όταν το αναγωγικό στάδιο είναι παρατεταμένο (πολύ μικρός ρυθμός ανόδου:1°C/min) και η αναγωγή ξεκινά από την λίγο υψηλότερη θερμοκρασία των 950°C (θερμικός κύκλος-S8), το χρώμα των επιχρισμάτων είναι πιο μαύρο, ενώ για την βαφή 11-Κιλκίς παρατηρήθηκε και ιριδισμός, ίσως λόγω της παρατεταμένης πυροσυσσωμάτωσης. Όταν η αναγωγή ξεκινά από την ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία των 1010°C (θερμικός κύκλος-S9), το

χρώμα των επιχρισμάτων γίνεται ακόμα πιο μαύρο. Μόνο όμως όταν η αναγωγή ξεκινά μετά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης στην υψηλή θερμοκρασία των 1010°C (θερμικός κύκλος- **S6, S10**) τα επιχρίσματα απέκτησαν το πιο έντονα μαύρο χρώμα.

Όπως φαίνεται στην δημοσίευση των Gliozzo *et al.*[1], οι χρωματικές διαφοροποιήσεις των μελανών επιχρισμάτων οφείλονται σε διαφορετικά οξείδια του σιδήρου και στο διαφορετικό μέγεθος κόκκων σπινελίου πλησίον της επιφάνειας. Συνδυασμός χαμηλής θερμοκρασίας αναγωγής και σύντομου κύκλου έψησης οδηγεί σε μικρό μέσο μέγεθος κόκκων (300 nm) και κατά συνέπεια σε ματ/θαμπή όψη επιφάνειας, ενώ στην αντίθετη περίπτωση υψηλής θερμοκρασίας και παρατεταμένου χρόνου έψησης σχηματίζονται μεγάλοι κρύσταλλοι λόγω των οποίων η επιφάνεια φαίνεται ιριδίζουσα/γυαλιστερή.

Όσον αφορά στο 3^ο στάδιο της επανοξειδωσης του δείγματος, η θερμοκρασία έναρξης αλλά και η μέγιστη θερμοκρασία του (θερμικός κύκλος- **S10**) δεν φάνηκε να επιφέρουν αλλαγές στην μαύρη απόχρωση των επιχρισμάτων (Πίνακας 22). Η θερμοκρασία αυτού του σταδίου φάνηκε να επηρεάζει περισσότερο την απόχρωση του κόκκινου υποστρώματος παρά την απόχρωση του μαύρου επιχρίσματος .

Πίνακας 21. Επίδραση της θερμοκρασίας έναρξης του αναγωγικού σταδίου στην απόχρωση των επιχρισμάτων	
Θερμικοί κύκλοι	Βαφές 9-Κρόρα, 11-Κιλκίς και 2-Σεσκλο,
<p>S7</p>	
<p>S8</p>	
<p>S9</p>	
<p>S10</p>	

Πίνακας 22. Επίδραση της θερμοκρασίας στο 3 ^ο στάδιο της επανοξειδωσης στην απόχρωση των βαφών	
Θερμικοί κύκλοι	Βαφή 11-Κιλκίς
<p>S6</p>	
<p>S10</p>	

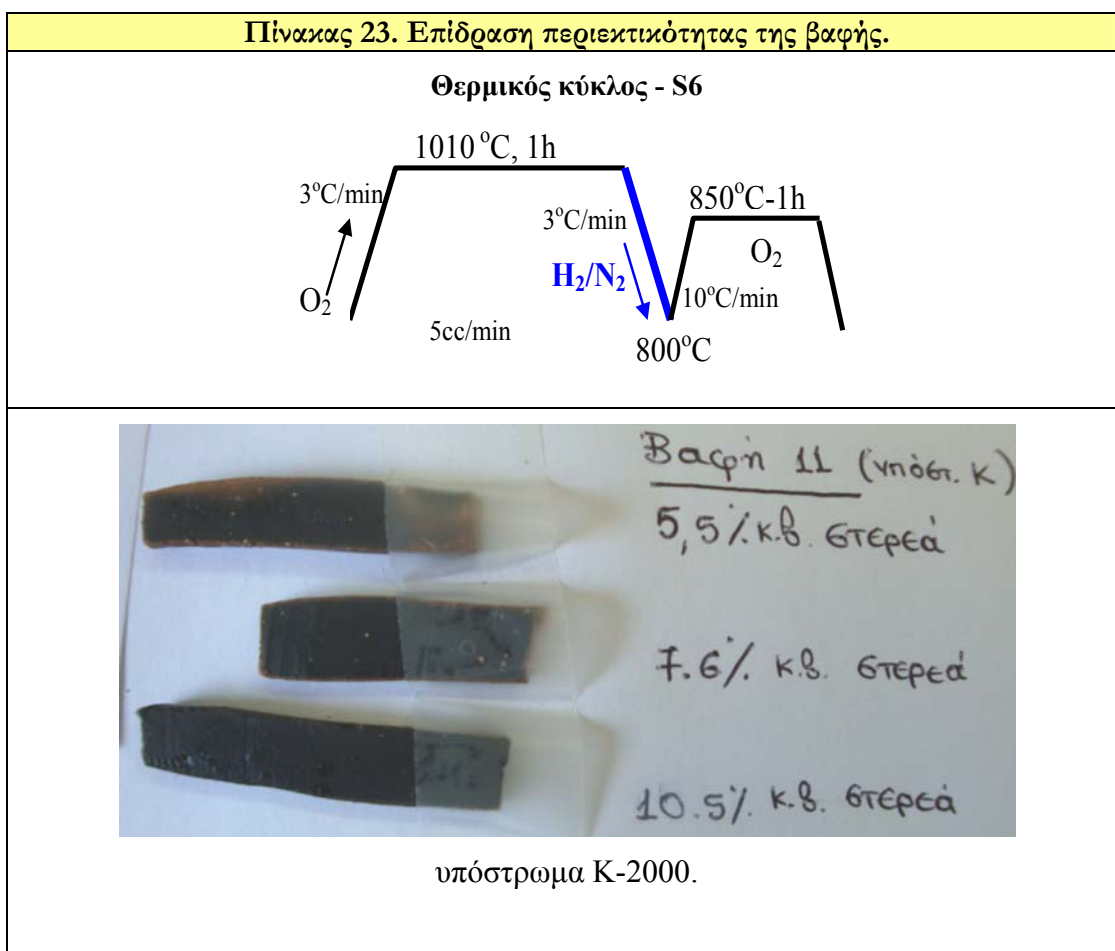
2.5.1.5. Επίδραση περιεκτικότητας σε στερεά του αιωρήματος της βαφής

Ένας άλλος παράγοντας που φάνηκε ότι είναι πολύ σημαντικός για την ποιότητα της βαφής, είναι η %κ.β. περιεκτικότητα στερεών που υπάρχει στην βαφή. Με την Μέθοδο-B υγρού διαχωρισμού δύο σταδίων, τα αιωρήματα που προέκυψαν είχαν περιεκτικότητα από 0.6-40%κ.β. ανάλογα με το αργλικό χώμα. Στις περιπτώσεις με μικρή περιεκτικότητα σε Στερεά, οι βαφές χρειάστηκε να συμπυκνωθούν ώστε να βελτιστοποιηθεί η καλυπτικότητα του υποστρώματος. Χαρακτηριστικά, η βαφή 11, η οποία είναι από τις βαφές που δίνει επίχρυσμα με πολύ μαύρο χρώμα, συμπυκνώθηκε από 1.5-2%κ.β. που είχε πριν την συμπύκνωση σε διάφορα ποσοστά : α) 5.5%κ.β., β) 7.6%κ.β. και γ) 10.5%κ.β. Τα επίχρυσμα που προέκυψαν από αυτές τις τρεις βαφές (Πίνακας 23), έδειξαν ότι η περιεκτικότητα της βαφής σε Στερεά παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του παραγόμενου μαύρου επίχρυσματος. Όταν η βαφή έχει ποσοστό στερεών μεγαλύτερο του 10%κ.β. η καλυπτικότητα του υποστρώματος είναι καλύτερη με αποτέλεσμα μετά το στάδιο της έψησης το επίχρυσμα να εμφανίζει πυκνή μαύρη δομή.

Κατά συνέπεια για αιωρήματα που προκύπτουν από την Μέθοδο-B διαχωρισμού δύο σταδίων, όταν το ποσοστό Στερεών είναι $\geq 20\%$ κ.β. το αιώρημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει ως βαφή. Αν πάλι το ποσοστό των Στερεών είναι μικρότερο του 10% κ.β., τότε το αιώρημα θα πρέπει να συμπυκνωθεί σε ποσοστό $10-20\%$ κ.β. ανάλογα το ιξώδες που θα εμφανίσει και το οποίο εξαρτάται κάθε φορά από το εκάστοτε αργιλικό χρώμα. Στην παρούσα μελέτη οι βαφές που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ένα ιξώδες στην περιοχή $1500-6000\text{cp}$ για τα 5rpm .

2.5.1.6. Επίδραση του υποστρώματος στην ποιότητα της βαφής

Όπως προαναφέρθηκε, για τις διάφορες βαφές που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, ως κεραμικά υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν μικρά τεμάχια από πλακίδια μορφοποιημένα με την μέθοδο της χύτευσης (slip casting) από χρώμα 1-Καλογρέζας. Δεδομένου του ότι τα υποστρώματα πρέπει να έχουν υψηλή πλαστικότητα επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν 6 πηλοί που παράγει η ΕΛΚΕΑ και



χρησιμοποιούνται ευρέως από τον κλάδο των κεραμιστών. Στα υποστρώματα αυτά (Πίνακας 24) εφαρμόστηκε η βαφή 11 και τα δοκίμια ψήθηκαν στον θερμικό κύκλο S6. Όπως φαίνεται και στην φωτογραφία του Πίνακα που ακολουθεί, δεν υπάρχουν

αξιοσημείωτες διαφορές στην απόχρωση του μαύρου επιχρίσματος μεταξύ των διαφορετικών υποστρωμάτων.

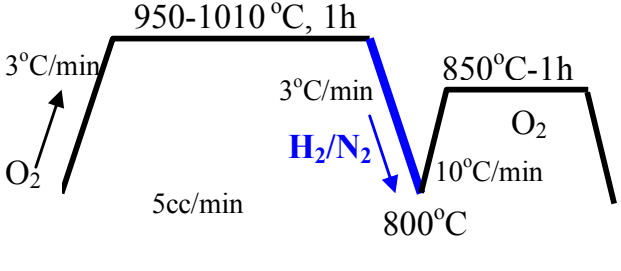

Επίσης, όπως αναφέρει ο P.Mirti στην μελέτη του [6], χρήση ασβεστούχων πηλών για το υπόστρωμα ελαχιστοποιεί τις αστοχίες στα δείγματα καθώς ο συντελεστής θερμικής διαστολής ταιριάζει πιο πολύ με εκείνον του υαλωμένου επιχρίσματος.



2.5.1.7. Επίδραση της προσθήκης Fe στην απόχρωση του επιχρίσματος

Όπως φάνηκε από την παρούσα μελέτη, το εντονότερο μαύρο επίχρισμα προέκυψε από το χόμα-11 που έχει το υψηλότερο ποσοστό Fe_2O_3 και το μικρότερο ποσοστό CaO , χρησιμοποιώντας την Μέθοδο-B δύο σταδίων. Για τον λόγο αυτόν εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης Fe σε κάποιες βαφές. Χρησιμοποιήθηκαν οι βαφές 1, 2 και 4 και σε αυτές έγινε προσθήκη μικρού ποσοστού Fe χρησιμοποιώντας διάφορα αντιδραστήρια όπως: α) ναοσκόνη Fe_2O_3 3%κ.β. και β) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ισοδύναμο με 3%κ.β Fe_2O_3 . Τα επιχρίσματα τα οποία προέκυψαν μετά από έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες, δεν εμφάνισαν αξιοσημείωτες αλλαγές στην απόχρωσή τους. Ωστόσο, δεδομένης της μικρής προσθήκης του Fe, προσεκτική παρατήρηση καταδεικνύει μια ενδεχομένως θετική επίδραση του $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ στην απόχρωση του μαύρου. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της βαφής 1 μετά από τις παραπάνω προσθήκες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 25.

Πίνακας 25. Βαφές που προέκυψαν από την Μέθοδο Β-δύο σταδίων με προσθήκη Fe σε διάφορες μορφές .

<p>Θερμικός κύκλος</p>		
<p>ΒΑΦΗ 1-Ελικώνας</p>	<p>Βαφή 1 + Fe(NO₃)₃·9H₂O ισοδύναμο με 3%κ.β Fe₂O₃</p>	<p>Βαφή 1 + 3%κ.β. νανοσκόνη Fe₂O₃</p>
		

2.5.2. Έψηση δοκιμίων με επίχρισμα από Βαφές της Μεθόδου-Γ ενός σταδίου και Μεθόδου-Δ φιλτραρίσματος

2.5.2.1. Επίδραση του τρόπου υγρού διαχωρισμού της αργίλου στην απόχρωση του επιχρίσματος

Όπως παρουσιάστηκε στην παράγραφο 2.2.1, στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν διάφοροι τρόποι υγρού διαχωρισμού των αργιλικών χωμάτων. Τα επιχρίσματα που προέκυψαν από την Μέθοδο-Β (δύο στάδια), Μέθοδο-Γ (διαχωρισμό ενός σταδίου), Μέθοδο-Δ (διαχωρισμό με φιλτράρισμα), ψήθηκαν στον θερμικό κύκλο S6. Από τα ψημένα δοκίμια διαφάνηκε ότι μόνο η Μέθοδος-Β διαχωρισμού δύο σταδίων μπορεί να δώσει έντονο μαύρο επίχρισμα, ενώ από τις άλλες δύο μεθόδους προκύπτουν επιχρίσματα με καφέ-γκρί απόχρωση (Πίνακας 26). Στην περίπτωση της βαφής από

την Μέθοδο-Δ φιλτραρίσματος, εξετάστηκε και προσθήκη 8% κ.β. οξειδίου του σιδήρου “Mill scale”, το οποίο είναι ένα παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας και το οποίο αποτελείται κυρίως από μαγνητίτη. Όπως φαίνεται και στις παρακάτω φωτογραφίες η προσθήκη του μαγνητίτη οδήγησε σε σκουρότερη καφέ-γκρί απόχρωση, ενώ προσθήκη σε ακόμα υψηλότερα ποσοστά θα μπορούσε να εξεταστεί στο μέλλον.

Κατά συνέπεια σε περιπτώσεις που δεν απαιτείται έντονα μαύρο επίχρισμα, η βαφή μπορεί να προέλθει: 1) είτε από την Μέθοδο-Γ, ενός σταδίου, είτε 2) από την Μέθοδο-Δ- με φιλτράρισμα για καλύτερο έλεγχο της βαφής και επαναληψιμότητα στην παρασκευή της ενώ προσθήκη μαγνητίτη mill scale σε διάφορα ποσοστά μπορεί να δώσει σκουρότερες καφέ-γκρί αποχρώσεις.

Πίνακας 26. Επίχρισματα από διάφορους τρόπους υγρού διαχωρισμού		
<p>Θερμικός κύκλος - S6</p>		
Επίχρισμα με ΒΑΦΗ-11 Μέθοδος Β- δύο σταδίων	Επίχρισμα με ΒΑΦΗ-11 Μέθοδος Γ- (ενός σταδίου)	Επίχρισμα με ΒΑΦΗ-11 Μέθοδο-Δ (φιλτράρισμα<3μm)
		+ 8% κ.β. μαγνητίτη Mill scale

2.5.3. Έψηση δοκιμίων με επίχρισμα από Βαφές της Μεθόδου-Ε εκτενούς λειοτρίβησης

Από τις βαφές που προέκυψαν από την Μέθοδο Ε- εκτενούς λειοτρίβησης (Πίνακας 9) επιλέχτηκαν για την δημιουργία επιχρισμάτων και ακολούθως έψηση, οι βαφές των χωμάτων 7-Λήμνου (βαφή-77), 8-Λήμνου (βαφή-88) και 11-Κιλκίς (βαφή-1111), χρώματα τα οποία με την Μέθοδο-Β αποδείχτηκε ότι δίνουν μαύρο επίχρισμα. Επίσης η έψηση έλαβε χώρα στον θερμικό κύκλο S6 μιας και για αυτόν έχουν προκύψει γενικά τα καλύτερα μαύρα επιχρίσματα. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 27, καμία από τις τρεις βαφές (77, 88 και 1111) δεν έδωσε μαύρο χρώμα στον θερμικό κύκλο

S6. Επίσης ούτε οι βαφές που προέκυψαν από παρατεταμένη λειοτρίβηση και υγρό διαχωρισμό (σελ.11) 1111A(1^ο στρώμα), 1111B (2^ο στρώμα) και 1111AB (μείγμα βαφής 1^{ου} και 2^{ου} στρώματος), έδωσαν μαύρο επίχρισμα.

Δεδομένου του ότι το μαύρο χρώμα στο επίχρισμα προκύπτει κυρίως λόγω της αναγωγής του Fe₂O₃, επιχειρήθηκε σε δύο από τις βαφές, 77 και 1111 να γίνει προσθήκη Fe αξιοποιώντας τις αρχές της νανοτεχνολογίας. Έτσι χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά νανοσωματίδια Fe₂O₃ τα οποία προστέθηκαν στο αιώρημα με την μορφή πούδρας και υδατικά διαλύματα του Fe, Fe(NO₃)₃·9H₂O και Fe₂(SO₄)₃·xH₂O, τα οποία αναμένεται να προάγουν την ανάπτυξη νανοσωματιδίων κατά την έψηση.

Πίνακας 27. Βαφές που προέκυψαν από την Μέθοδο E-εκτενούς λειοτρίβησης			
Κωδ.-Προέλευση χρώματος	ΒΑΦΗ	%κ.β. στερεά	S6
7-ΛΗΜΝΟΥ-ΕΠΑΦΗ εξόρυξη 3.80	77	20	
8-ΛΗΜΝΟΥ-X	88	20	
11-Κιλκίς(X)	1111	20	

Στις περισσότερες περιπτώσεις η προσθήκη της πηγής του Fe ισοδυναμούσε με 25% κ.β. Fe₂O₃. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 28, η προσθήκη νανοσκόνης Fe₂O₃ δεν βοήθησε στην παραγωγή μαύρου χρώματος κατά την έψηση, ενώ με τα ευδιάλυτα άλατα του θεικού και νιτρικού σιδήρου υπήρξε μαύρη απόχρωση αλλά το επίχρισμα εμφάνιζε πάρα πολλές ρωγμές. Η προσθήκη γλυκερίνης ως πλαστικοποιητή, φάνηκε ότι ελαχιστοποιεί το πρόβλημα των ρωγμών. Έτσι τα πρώτα αποτελέσματα είναι αρκετά ενθαρρυντικά, ωστόσο απαιτείται εκτενέστερη μελέτη ώστε να βελτιστοποιηθεί και να εξαλειφθεί το πρόβλημα των ρωγμών.

Πίνακας 28. Βαφές που προέκυψαν από την Μέθοδο Β-εκτενούς λειοτριβήσης με προσθήκη Fe σε διάφορες μορφές		
Βαφές	Κωδ. Βαφής	<p style="text-align: center;">S6</p>
77 (χώμα 7-ΛΗΜΝΟΥ-ΕΠΑΦΗ εξόρυξη 3.80)	77	
77 +25%κ.β. νανοσκόνη Fe ₂ O ₃	77Fn	
77 + Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O ισοδύναμο με 5% ή 25%κ.β. Fe ₂ O ₃	7725FN	
77 + Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O ισοδύναμο με 25%κ.β. Fe ₂ O ₃	7725FS	
Μείγμα βαφής 7725FN/7725FS (50/50)	7725FN/7725FS (50/50)	
1111 (χώμα 11-Κιλκίς)	1111	
1111 + Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O ισοδύναμο με 25%κ.β. Fe ₂ O ₃		

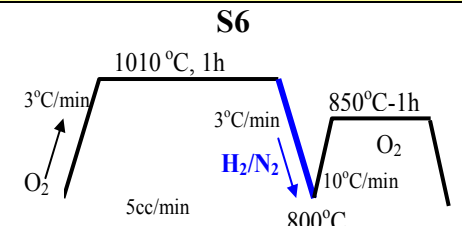








2.5.4. Έψηση δοκιμίων με επίχρισμα από Βαφές της Μεθόδου Ζ-Συνθετικές βαφές

Για την έψηση των συνθετικών βαφών οι οποίες παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 12, χρησιμοποιήθηκε ο κύκλος S6 ο οποίος έχει δώσει τα καλύτερα μαύρα επιχρίσματα για τις βαφές της Μεθόδου Β-δύο σταδίων. Σε όλα σχεδόν τα δείγματα το επίχρισμα μετά την έψηση εμφάνισε έντονες ρωγματώσεις που σε πολλές περιπτώσεις οδηγούσαν σε αποκόλλησή του από το υπόβαθρο (Πίνακας 29). Προσθήκη πλαστικοποιητή (glycerin) δεν φάνηκε να βελτιώνει σημαντικά το αποτέλεσμα. Ωστόσο, παρά τα προβλήματα αυτά, η σημαντικότερη παρατήρηση σχετίζεται με το χρώμα του επιχρίσματος. Στα δείγματα για τα οποία η βαφή είχε ως πηγή του Fe αιματίτη Fe_2O_3 σε ποσοστό 15% κ.β., είτε σε μορφή λεπτόκοκκης πούδρας (μερικών μm) είτε σε μορφή νανοσκόνης, το επίχρισμα δεν είχε μαύρη απόχρωση.

Όσον αφορά στα ευδιάλυτα άλατα του Fe, όπως $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ και $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, υπενθυμίζεται ότι χρησιμοποιήθηκαν ώστε να οδηγήσουν στην ανάπτυξη νανοσωματιδίων στα διάφορα στάδια έψησης. Τα επιχρίσματα αποτελούνται από ένα εξωτερικό ρωγματωμένο και όχι μαύρο στρώμα το οποίο αποκολλάται εύκολα αφήνοντας από κάτω ένα δεύτερο λεπτό στρώμα κατά κύριο λόγο μαύρης απόχρωσης. Έτσι, όπως φαίνεται από τις παρακάτω φωτογραφίες των δειγμάτων, παρά το ότι η ποιότητα του επιχρίσματος δεν ήταν αποδεκτή (ρωγμές, αποκόλληση), η προσθήκη των διαλυμάτων αυτών είχε θετική επίδραση στην δημιουργία μαύρης απόχρωσης, όπως άλλωστε διαφάνηκε και από τις Μεθόδους Β-δύο σταδίων και Ε-εκτενούς λειοτρίβησης που εξετάστηκαν παραπάνω. Παρόμοιες παρατηρήσεις, δηλ. ένα εξωτερικό ρωγματωμένο και ένα εσωτερικό λεπτό μαύρο στρώμα, προέκυψαν για τα επιχρίσματα από μείγματα 50/50 αυτών των βαφών με την βαφή 2SFn-νανοσκόνης (βαφή 2SFnSFS: 50% 2SFn-νανοσκόνη Fe_2O_3 + 50% 2SFS- $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, βαφή 2SFnSFN: 50% 2SFn-νανοσκόνη Fe_2O_3 + 50% 2SFN- $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$).

Τα πρώτα αυτά αποτελέσματα της έρευνας για την παρασκευή μελανού επιχρίσματος χρησιμοποιώντας συνήθη εμπορικά αργιλικά υλικά είναι αρκετά ελπιδοφόρα. Η χρήση διαλυμάτων του Fe που επιτρέπουν την ανάπτυξη νανοκρυσταλλικού οξειδίου του σιδήρου είναι πολλά υποσχόμενη ενώ αντίθετα η χρήση νανοσκόνης αιματίτη δεν φάνηκε να βοηθάει στην ανάπτυξη μαγνητίτη που δίνει το μαύρο χρώμα στο επίχρισμα. Ωστόσο απαιτείται εκτενέστερη μελέτη ώστε καταρχήν να λυθούν τα προβλήματα των ρωγματώσεων και να επιτευχθεί ένα ομοιογενές μαύρο στρώμα. Για

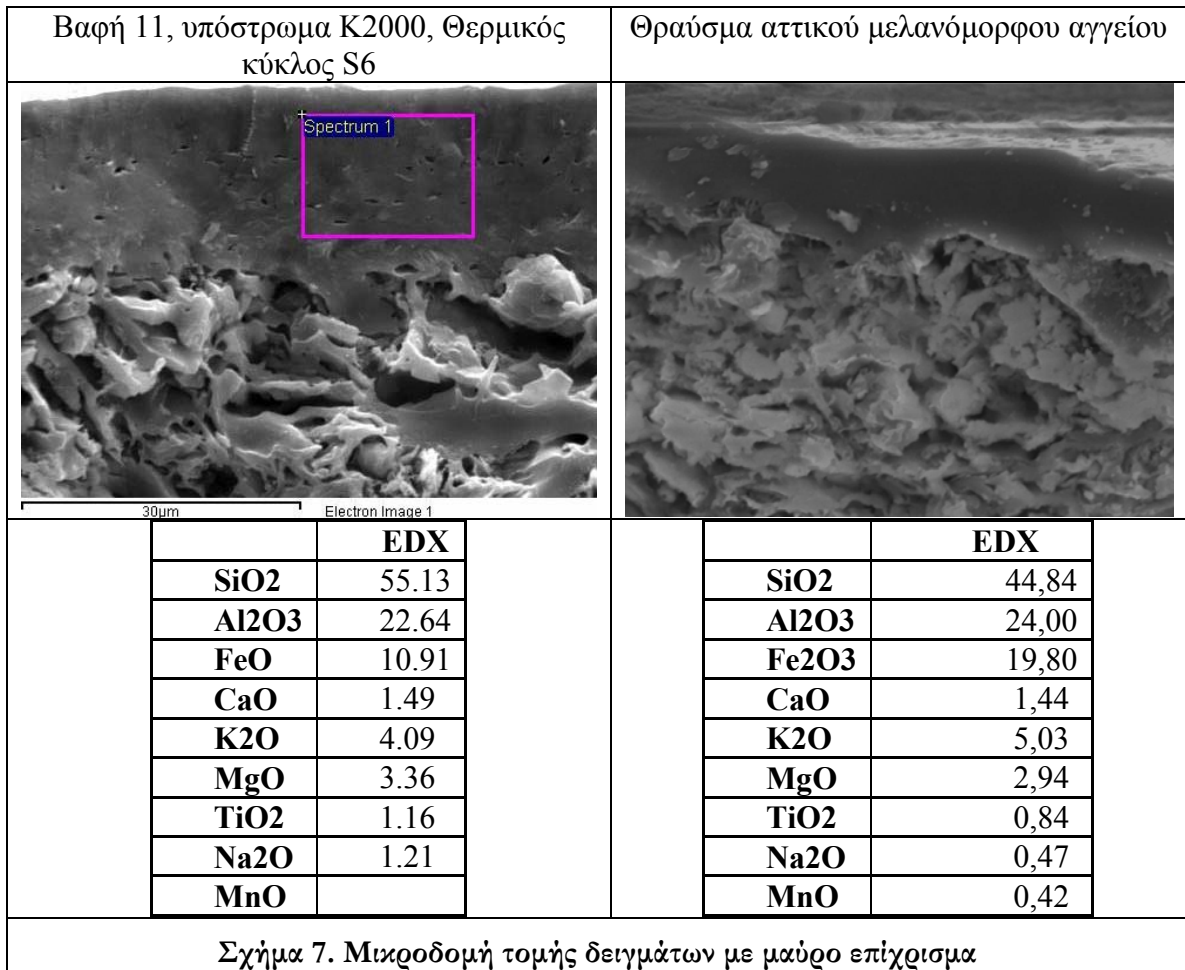
τον λόγο αυτόν θα πρέπει να εξεταστούν και άλλες πρώτες ύλες υψηλότερης πλαστικότητας, διάφορα ποσοστά προσθήκης διαλυμάτων Fe όπως και άλλα ευδιάλυτα άλατα, ώστε να γίνει μια πρωτοποριακή προσέγγιση στο θέμα της αναπαραγωγής αρχαίων μελανόμορφων κεραμικών αξιοποιώντας τις αρχές της νανοτεχνολογίας.

Πίνακας 29. Συνθετικές βαφές που προσέκυψαν με ανάμιξη εμπορικών αργιλικών υλικών		
Α' ύλες %κ.β.	ΒΑΦΗ	S6 
Καολίνης: 73,4% Χαλαζίας: 11,6% Αιματίτης: 15%	SF	
Καολίνης: 73,4% Χαλαζίας: 11,6% Fe₂O₃ nano: 15%	SFn	
Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe₂O₃ nano: 13,8%	2SFn	
Καολίνης: 73,4% Χαλαζίας: 11,6% Fe(NO₃)₃·9H₂O ισοδύν.15% Fe ₂ O ₃	SFN	
Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe(NO₃)₃·9H₂O ισοδ.13.8% Fe ₂ O ₃	2SFN	
Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe₂(SO₄)₃·xH₂O ισοδ. 13.8% Fe ₂ O ₃	2SFS	
½ 2SFn + ½ 2SFN	2SFnSFN	
½ 2SFn + ½ 2SFS	2SFnSFS	

2.6. ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΜΑΥΡΟΥ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΟΣ ΜΕ SEM/EDX

Οι μαύρες βαφές που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο μελετήθηκαν ως προς την μικροδομή τους με SEM/EDX. Στις Φωτογραφίες που ακολουθούν παρουσιάζεται η μικροδομή του μαύρου επιχρίσματος της βαφής-11 και του υποστρώματος του δείγματος. Το υπόστρωμα το οποίο είναι από πηλό του ΕΛΚΕΑ με κωδικό K2000, εμφανίζει πορώδη φυλλοειδή δομή ενώ το μαύρο επίχρισμα εμφανίζει πυκνή ομοιόμορφη μικροδομή και το πάχος του είναι της τάξης των 25 μm (Σχήμα 7). Σύγκριση με ένα θραύσμα από αττικό μελανόμορφο αγγείο δείχνει ότι η δομή του υποβάθρου παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του εργαστηρίου, το δε μαύρο επίχρισμα από το συγκεκριμένο θραύσμα φαίνεται πιο λεπτό και πυκνότερο. Δεδομένου του ότι η κοκκομετρία της βαφής-11 (Πίνακας 7), δεν είναι ιδιαίτερα μικρή αφού εμφανίζει $D_{90}=5\mu\text{m}$ και $D_{\text{mean}}=2.9\mu\text{m}$, πιστεύεται ότι περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βαφής, είτε με εκτενή λειοτρίβηση, είτε με χρήση φίλτρου, είτε με την βοήθεια υπερήχων θα μπορούσε να οδηγήσει σε ακόμα πυκνότερη μικροδομή και ίσως και σε πιο γυαλιστερή επιφάνεια. Άλλωστε σε δημοσιευμένη εργασία των Gliozzo *et al.* [1], αναφέρονται συμπεράσματα των Giorgetti *et al.* (2004) σύμφωνα με τα οποία σύντομος χρόνος έψησης και χονδρομερές κλάσμα οδηγούσε σε ματ όψη, ενώ παρατεταμένος χρόνος έψησης ή/και λεπτομερές κλάσμα ή/και διαφορετική μερική πίεση οξυγόνου οδηγούσε σε γυαλιστερή μεταλλική υαλώδη όψη. Επίσης θα μπορούσε να εξεταστεί η χρήση αλκαλικού διαλύματος όπως ανθρακικό κάλιο, το οποίο σύμφωνα με τους Farnsworth *et al.* [7] επιφέρουν σημαντική βελτίωση στην απόχρωση του μαύρου βοηθώντας στην πυροσυσσώματωση.

Επίσης, από τα συγκριτικά αποτελέσματα της ανάλυσης με EDX του μαύρου επιχρίσματος, προκύπτει ότι το εργαστηριακό έχει 10% περισσότερο SiO_2 και 10% κ.β. λιγότερο FeO σε σχέση με το αρχαίο.



3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στον 2^ο χρόνο του έργου οι εργασίες εστιάστηκαν στην αναπαραγωγή μελανού επιχρίσματος χρησιμοποιώντας διάφορα αργιλικά χρώματα από όλη την Ελλάδα. Αξιοποιήθηκε δημοσιευμένη γνώση και μελετήθηκε εκτενώς η επίδραση κρίσιμων παραμέτρων τόσο στην παρασκευή της βαφής όσο και στην έψηση του επιχρίσματος. Ωστόσο όσον αφορά στις βαφές, κρίθηκε σκόπιμη η κατά το δυνατόν ανεξάρτηση της νέας τεχνολογίας από την χρήση πολύ εξειδικευμένων πηλών. Γι' αυτό μεταξύ άλλων επιχειρήθηκε μια προκαταρκτική έρευνα τόσο για την παρασκευή συνθετικών βαφών χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες εμπορικά αργιλικά υλικά, όσο και για την τροποποίηση κοινών πηλών σε ότι αφορά τόσο το μέγεθος των κόκκων όσο και την χημική τους σύσταση. Έγινε προσπάθεια να αξιοποιηθούν τόσο οι αρχές της ναυοτεχνολογίας όσο και οι δυνατότητες που παρέχονται από νέες τεχνολογίες. Η προσέγγιση στην πρώτη περίπτωση αφορά προσπάθειες ανάπτυξης βαφών χρησιμοποιώντας προσθήκες Fe είτε με την μορφή ναοκόνεων είτε με την μορφή διαλυμάτων του Fe τα οποία αναμένεται να προάγουν την ανάπτυξη ναοκρυσταλλικού οξειδίου του σιδήρου κατά την έψηση. Η προσέγγιση στην δεύτερη περίπτωση αφορά την χρήση ειδικών φίλτρων που επιτρέπουν την κατακράτηση σωματιδίων στην περιοχή του μm για ταχύτερη παρασκευή της βαφής, καλύτερο έλεγχο και επαναληψιμότητα στην παρασκευή της.

Επίσης όσον αφορά στην έψηση, ενώ από την βιβλιογραφία φάνηκε ότι η αναγωγική ατμόσφαιρα στις προσπάθειες αναπαραγωγής μαύρου επιχρίσματος, επιτυγχάνεται με χρήση διαφόρων υλικών όπως π.χ. πριονίδι ή νερό, η παρούσα μελέτη εστιάστηκε στην χρήση ηλεκτρικού φούρνου χρησιμοποιώντας ελεγχόμενη ροή βιομηχανικών αερίων για τα στάδια οξειδωσης και αναγωγής. Πρόκειται για έναν περισσότερο αυτοματοποιημένο τρόπο που επιτρέπει καλύτερο έλεγχο και επαναληψιμότητα των θερμικών κύκλων, ενώ μπορεί να βιομηχανοποιηθεί καθώς παρόμοιοι φούρνοι χρησιμοποιούνται ευρέως από την βιομηχανία του κλάδου της κονιομεταλλουργίας για την πυροσυσσωμάτωση μεταλλικών δοκιμίων.

Αναλυτικότερα, τα επιμέρους συμπεράσματα που προέκυψαν από τις διάφορες εργασίες είναι:

1. Από την **Μέθοδο Α**-λειτριβήση (5x24h) και υγρός διαχωρισμός, μπορούν να συλλεχθούν μικρά σωματίδια με D_{mean} της τάξης του 1-2 μ m, αλλά σε πάρα πολύ μικρές ποσότητες που καθιστούν ασύμφορη την παρασκευή βαφής με ικανοποιητική περιεκτικότητα σε Στερεά.
2. Με την **Μέθοδο Β**-διαχωρισμού δύο σταδίων, προέκυψαν τα καλύτερα μαύρα επιχρίσματα. Οι βαφές που παρασκευάστηκαν είχαν μέγεθος σωματιδίων $0.4\mu\text{m} < D_{mean} < 12.4\mu\text{m}$ και διάφορες περιεκτικότητες σε Στερεά 0.6 - 40% κ.β. ανάλογα με το αργιλικό χρώμα. Όταν το ποσοστό Στερεών είναι $\geq 20\%$ κ.β. το αιώρημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει για βαφή, αν το ποσοστό είναι μικρότερο του 10% κ.β., τότε το αιώρημα θα πρέπει να συμπυκνωθεί σε ποσοστό 10-20% κ.β. ανάλογα το ιξώδες που θα εμφανίσει και το οποίο εξαρτάται κάθε φορά από το εκάστοτε αργιλικό χρώμα. Στην παρούσα μελέτη οι βαφές που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ένα ιξώδες στην περιοχή 1500-6000cp για τα 5rpm και μπορούσαν εύκολα να δουλευτούν.
3. Για την παραγωγή μελανού επιχρίσματος με βαφές της **Μεθόδου Β**-διαχωρισμού δύο σταδίων, φάνηκε ότι δεν απαιτούνται πολύ εξειδικευμένοι πηλοί. Πηλοί με ποσοστό $\text{CaO} < 10\%$ και $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 5\%$ μπορούν να δώσουν μαύρο επίχρισμα, ενώ πηλοί με $\text{CaO} < 1\%$ κ.β. και $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 8\%$ κ.β. που χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα και από τουβλοποιίες δίνουν έντονα μαύρο επίχρισμα.
4. Προσθήκη μικρής ποσότητας Fe στις βαφές της **Μεθόδου Β**, με την μορφή νανοσκόνης Fe_2O_3 (3% κ.β.) αλλά και ευδιάλυτων αλάτων όπως $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, δεν επέφερε αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις στην απόχρωση του μαύρου επιχρίσματος. Ωστόσο, δεδομένου του μικρού ποσοστού της προσθήκης, προσεκτική παρατήρηση καταδεικνύει μια ενδεχομένως θετική επίδραση του $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ στην απόχρωση του μαύρου.

5. Η **Μέθοδος-Γ ενός σταδίου** και η **Μέθοδος-Δ φιλτραρίσματος** μπορούν να χρησιμοποιηθούν όταν δεν απαιτείται έντονα μαύρο επίχρισμα καθώς δίνουν καφέ-γκρί αποχρώσεις. Με την Μέθοδο-Δ φιλτραρίσματος επιτυγχάνεται εύκολη και γρήγορη παρασκευή της βαφής με ταυτόχρονα καλύτερο έλεγχο της βαφής και επαναληψιμότητα στην παρασκευή της. Με προσθήκη σε διάφορα ποσοστά μαγνητίτη mill scale (>8%κ.β.) το οποίο είναι ένα παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας, επιχρίσματα με σκουρότερες καφέ-γκρί αποχρώσεις μπορούν να παραχθούν.

6. Με την **Μέθοδο E-εκτενούς λειοτρίβησης**, δεν προκύπτουν πάντα πολύ λεπτόκοκκες βαφές. Έτσι κάποιες βαφές που προέκυψαν με την μέθοδο αυτή αποτελούνταν από σωματίδια με $D_{\text{mean}} < 0.6 \mu\text{m}$ ενώ άλλες περιείχαν και μεγάλα συσσωματώματα με $D_{\text{mean}} > 45 \mu\text{m}$ τα οποία είτε δεν έσπασαν είτε επανα-δημιουργήθηκαν λόγω της παρατεταμένης λειοτρίβησης. Οι βαφές που προέκυψαν από την Μέθοδο αυτή δεν ήταν δυνατό να οδηγήσουν στην παραγωγή μαύρου επιχρίσματος. Εξετάστηκε γι'αυτό η επίδραση της προσθήκης 25%κ.β. νανοσκόνης Fe_2O_3 και αντίστοιχα ευδιάλυτων αλάτων του θειικού και νιτρικού σιδήρου. Η προσθήκη νανοσκόνης Fe_2O_3 δεν βοήθησε στην παραγωγή μαύρου επιχρίσματος, ενώ με τα ευδιάλυτα άλατα του θειικού και νιτρικού σιδήρου ήταν δυνατή η παρασκευή μαύρου επιχρίσματος αλλά το επίχρισμα εμφάνιζε πολλές ρωγμές. Χρήση πλαστικοποιητών όπως η γλυκερίνη φάνηκε να ελαχιστοποιεί το πρόβλημα των ρωγμών στα μικρά δοκίμια που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Ωστόσο απαιτείται εκτενέστερη μελέτη για βελτιστοποίηση της μεθόδου αυτής ώστε να εξαλειφθεί το πρόβλημα των ρωγμών στα μεγαλύτερης διάστασης αντικείμενα.

7. Με την **Μέθοδο-Z συνθετικών βαφών**, επιχειρήθηκε μια προκαταρκτική έρευνα για την παρασκευή συνθετικών βαφών χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες εμπορικά αργιλικά υλικά όπως Καολίνης και Χαλαζίας και ως πηγή σιδήρου διάφορα αντιδραστήρια όπως αιματίτης, νανοσκόνη Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Τα ευδιάλυτα άλατα του Fe, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, χρησιμοποιήθηκαν ώστε να προάγουν την ανάπτυξη νανοσωματιδίων στα διάφορα στάδια έψησης. Τα επιχρίσματα

που παρήχθησαν αποτελούνται από ένα εξωτερικό ρωγματωμένο στρώμα το οποίο εύκολα αποκολλάται αφήνοντας όμως από κάτω ένα δεύτερο λεπτό στρώμα κατά κύριο λόγο μαύρης απόχρωσης. Έτσι, παρά το ότι η ποιότητα του επιχρίσματος δεν ήταν αποδεκτή (ρωγμές, αποκόλληση), χρήσιμα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν για την παραγωγή της μαύρης απόχρωσης. Έτσι, η χρήση αιματίτη σε μορφή σκόνης λίγων μm και νανοσκόνης δεν φάνηκε να βοηθάει στην παραγωγή επιχρισμάτων με μαύρη απόχρωση, ενώ η χρήση διαλυμάτων του Fe έχει θετική επίδραση στην δημιουργία μαύρης απόχρωσης στο επίχρισμα. Παρόμοια άλλωστε συμπεράσματα διαφάνηκαν και στις Μεθόδους Β (δύο σταδίων) και Ε (εκτενούς λειοτρίβησης). Ωστόσο εκτενέστερη μελέτη απαιτείται ώστε καταρχήν να λυθούν τα προβλήματα των ρωγματώσεων και να επιτευχθεί ένα ομοιογενές μαύρο στρώμα. Για τον λόγο αυτόν θα πρέπει να εξεταστούν και άλλες πρώτες ύλες υψηλότερης πλαστικότητας, διάφορα ποσοστά προσθήκης διαλυμάτων Fe όπως και άλλα ευδιάλυτα άλατα, ώστε να γίνει μια πρωτοποριακή προσέγγιση στο θέμα της αναπαραγωγής αρχαίων μελανόμορφων κεραμικών αξιοποιώντας τις αρχές της νανοτεχνολογίας.

8. Βαφές από πολλές μεθόδους παρασκευής, διαφορετικής σύστασης, κοκκομετρίας και περιεκτικότητας σε στερεά μελετήθηκαν. Οι βαφές εναποτέθηκαν με πινέλο ή εμβάπτιση πάνω σε διάφορα υποστρώματα και ψήθηκαν σε ηλεκτρικό αυλωτό φούρνο με δυνατότητα ελέγχου του ρυθμού θέρμανσης και της θερμοκρασίας και χρησιμοποιώντας ελεγχόμενη ροή βιομηχανικών αερίων για τα στάδια οξειδωσης και αναγωγής (O_2 και Ar ή $10H_2-90N_2$).
9. Εκτενής μελέτη των θερμικών κύκλων έγινε για τις βαφές που προέκυψαν από την Μέθοδο Β-διαχωρισμού δύο σταδίων αξιοποιώντας βιβλιογραφικά δεδομένα. Εξετάστηκε η επίδραση των παρακάτω παραμέτρων στην ποιότητα του μελανού επιχρίσματος:
 - Επίδραση σύστασης και παροχής αερίων
 - Επίδραση θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης
 - Επίδραση της θερμοκρασίας στο στάδιο αναγωγής και επανοξειδωσης
 - Επίδραση της περιεκτικότητας της βαφής σε στερεά

- Επίδραση του τρόπου υγρού διαχωρισμού της αργίλου
- Επίδραση του υποστρώματος
- Επίδραση της περιεκτικότητας CaO του χώματος
- Επίδραση της προσθήκης Fe

10. Ο θερμικός κύκλος ο οποίος οδήγησε στα καλύτερα μαύρα επιχρίσματα αποτελείται από:

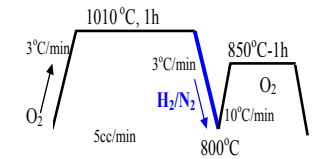
- α) Ένα 1^ο στάδιο παρουσία O₂ με 5cc/min στην θερμοκρασιακή περιοχή των 950-1010 °C ανάλογα με την περιεκτικότητα του χώματος σε Al₂O₃ και SiO₂ (χώματα με υψηλότερα ποσοστά Al₂O₃ απαιτούν υψηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης) .
- β) Ένα 2^ο στάδιο αναγωγής παρουσία μείγματος αερίου 10H₂-90N₂ με παροχή τουλάχιστον 5cc/min, έναρξη μετά το πέρας της πυροσυσσωμάτωσης του 1^{ου} σταδίου και ταυτόχρονη πτώση της θερμοκρασίας στην περιοχή των 800-900 °C. Όταν η αναγωγή ξεκινούσε πριν το τέλος της πυροσυσσωμάτωσης, το επίχρισμα γινόταν πιο μαύρο όσο υψηλότερη ήταν η θερμοκρασία που συνέβαινε αυτό.
- γ) Ένα 3^ο στάδιο επανοξειδωσης παρουσία O₂ με 5cc/min στην θερμοκρασιακή περιοχή των 850-950°C. Η θερμοκρασία αυτού του σταδίου φάνηκε να επηρεάζει περισσότερο την απόχρωση του κόκκινου υποστρώματος παρά την απόχρωση του μαύρου επιχρίσματος .

11. Χρήση διαφορετικών υποστρωμάτων δεν φάνηκε να επιφέρει διαφοροποιήσεις στην απόχρωση του μαύρου επιχρίσματος για μια καλής ποιότητας βαφή.

12. Σύγκριση της μικροδομής μαύρου επιχρίσματος από θραύσμα αττικού μελανόμορφου αγγείου με ένα έντονα μαύρο επίχρισμα που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, δείχνει ότι το πρώτο έχει πυκνότερη μικροδομή. Δεδομένου ότι με την Μέθοδο-B δεν προκύπτουν ιδιαίτερα λεπτόκοκες βαφές, πιστεύεται ότι περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βαφής, είτε με εκτενή λειοτρίβηση, είτε με φιλτράρισμα ώστε να συλλεχθούν τα <1μm σωματίδια, είτε με την βοήθεια υπερήχων αλλά και χρήση αλκαλικών

διαλυμάτων (π.χ. K_2CO_3) θα μπορέσει να οδηγήσει σε ακόμα πυκνότερη μικροδομή και ίσως σε πιο γυαλιστερή επιφάνεια.

Από τις παραπάνω εργασίες του 2^{ου} χρόνου του έργου, προέκυψαν πολύτιμα συμπεράσματα για την παραγωγή κεραμικών με μαύρο επίχρισμα. Ωστόσο μεταξύ των μεθόδων που μελετήθηκαν, ορισμένες χρίζουν περαιτέρω διερεύνησης και βελτιστοποίησης. Έτσι στον 3^ο χρόνο του προγράμματος θα επιχειρηθεί βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής του μελανού επιχρίσματος και με την βοήθεια κεραμιστών με εξειδίκευση στον χώρο θα γίνει προσπάθεια αξιοποίησης των αποτελεσμάτων ώστε να παραχθούν σε πιλοτική κλίμακα ολόκληρα αγγεία.

Συνοπτικά οι συνταγές για την παραγωγή μαύρου επιχρίσματος όπως προέκυψαν από την μελέτη του 2 ^{ου} χρόνου				
Χώρα	Μέθοδος παρασκευής της βαφής	Συνταγή βαφής	Έψηση (θερμικός κύκλος)	Σχόλια
CaO<1%ο.β. Fe ₂ O ₃ >8%ο.β. Al ₂ O ₃ ~19% SiO ₂ ~56% MgO ~2.8 K ₂ O ~ 2.3 Na ₂ O~ 0.9	Μέθοδος Β-Διαχωρισμός δύο σταδίων	20%ο.β. χώρα Απιονισμένο νερό 1% Darvan C 1h λειοτριβήση 24h καθίζηση, αφαίρεση ιζήματος 48 h καθίζηση, αφαίρεση ιζήματος, συλλογή ενδιάμεσου στρώματος Συμπύκνωση ώστε Στερεά> 10%ο.β. και ιξώδες στην περιοχή 1500-6000cp για 5rpm (άτρακτος S31)		• Έντονο μαύρο
"	Μέθοδος Γ- διαχωρισμός ενός σταδίου	20%ο.β. χώρα Απιονισμένο νερό 1% Darvan C 1h λειοτριβήση 24h καθίζηση, αφαίρεση ιζήματος, συλλογή υπόλοιπου υλικού Συμπύκνωση ώστε Στερεά> 10%ο.β. και ιξώδες στην περιοχή 1500-6000cp για 5rpm (άτρακτος S31)	"	• Καφέ-γκρι
"	Μέθοδος Δ-Διαχωρισμός με φιλτράρισμα Μέθοδος Δ-Διαχωρισμός με φιλτράρισμα	30%ο.β. χώρα Απιονισμένο νερό 1% Darvan C 1h ανάμιξη Κοσκίνηση -45μm Φιλτράρισμα με φίλτρο σύριγγας 3μm Ξήρανση 30%ο.β. ξηρής σκόνης Απιονισμένο νερό 1% Darvan C 1h ανάμιξη	"	• Καφέ-γκρι
		+8%ο.β. μαγνητίτης mill scal	"	• Σκουρότερο καφέ-γκρι

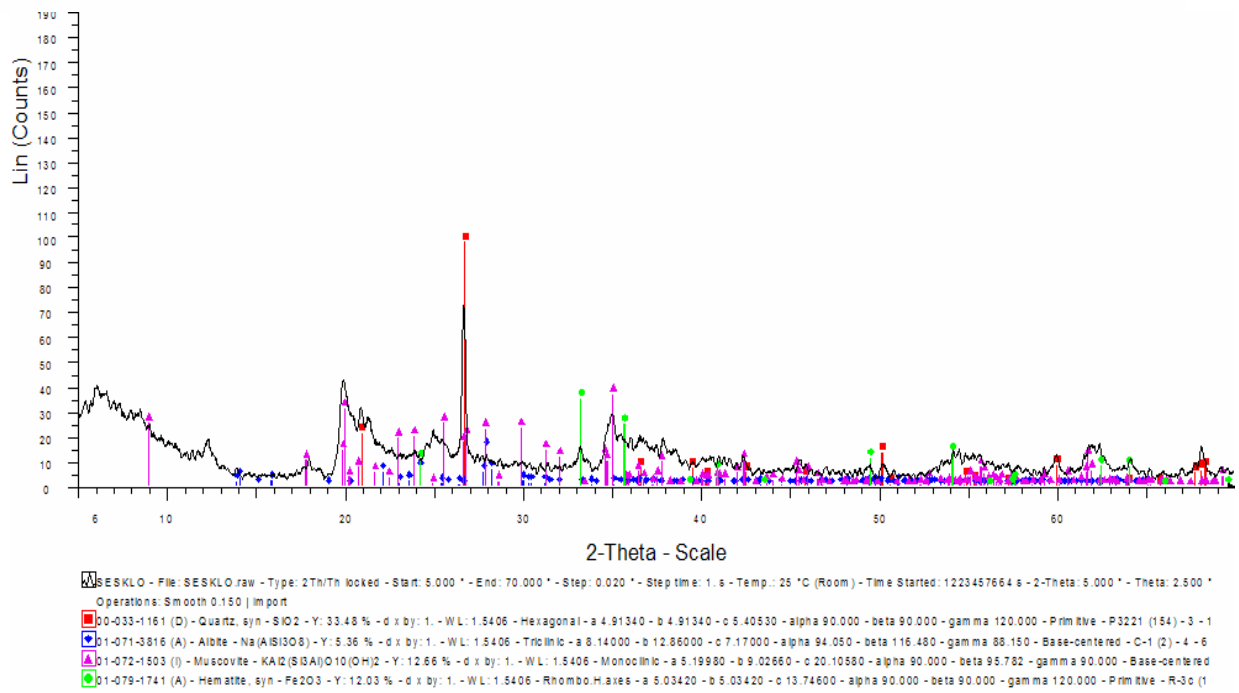
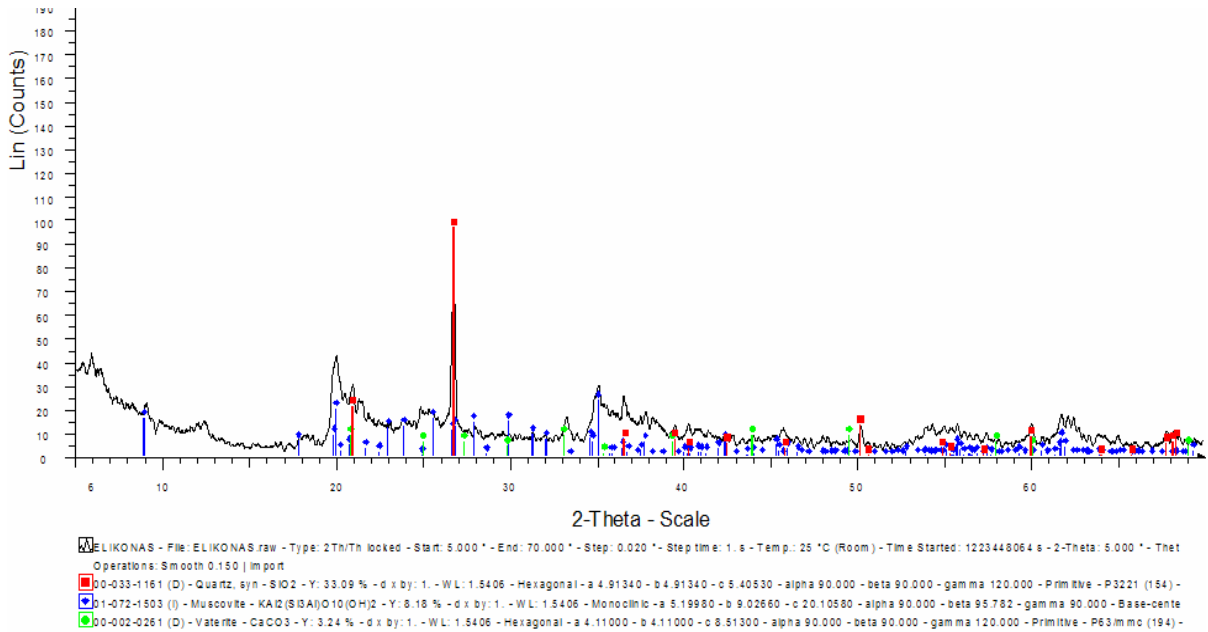
"	Μέθοδος Ε –Εκτενής Λειοτριβήση	20%α.β. χύμα Απιονισμένο νερό 13x24 h λειοτριβήση + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ισοδύναμο με 25%α.β. Fe_2O_3 ~15% Γλυκερίνη	"	<ul style="list-style-type: none"> • Έντονο μαύρο • Ρωγμές • Ανάγκη Βελτιστοποίησης 				
	Μέθοδος Ζ-Συνθετικές βαφές	Καολίνης: 73,4% Χαλαζίας: 11,6% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ισοδύν.13.8-15% Fe_2O_3	"	<ul style="list-style-type: none"> • Μαύρο • Ρωγμές • Ανάγκη Βελτιστοποίησης 				
		Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ισοδ. 13.8% Fe_2O_3	"	<ul style="list-style-type: none"> • Μαύρο • Ρωγμές • Ανάγκη Βελτιστοποίησης 				
		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center; vertical-align: middle;">50%</td> <td style="padding: 5px;">Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ισοδ. 13.8% Fe_2O_3</td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center; vertical-align: middle;">50%</td> <td style="padding: 5px;">Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe_2O_3 nano: 13,8%</td> </tr> </table>	50%	Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ισοδ. 13.8% Fe_2O_3	50%	Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe_2O_3 nano: 13,8%	"	<ul style="list-style-type: none"> • Μαύρο • Ρωγμές • Ανάγκη Βελτιστοποίησης
			50%	Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ισοδ. 13.8% Fe_2O_3				
50%	Καολίνης: 70% Χαλαζίας: 11,6% MgO: 4,6% Fe_2O_3 nano: 13,8%							

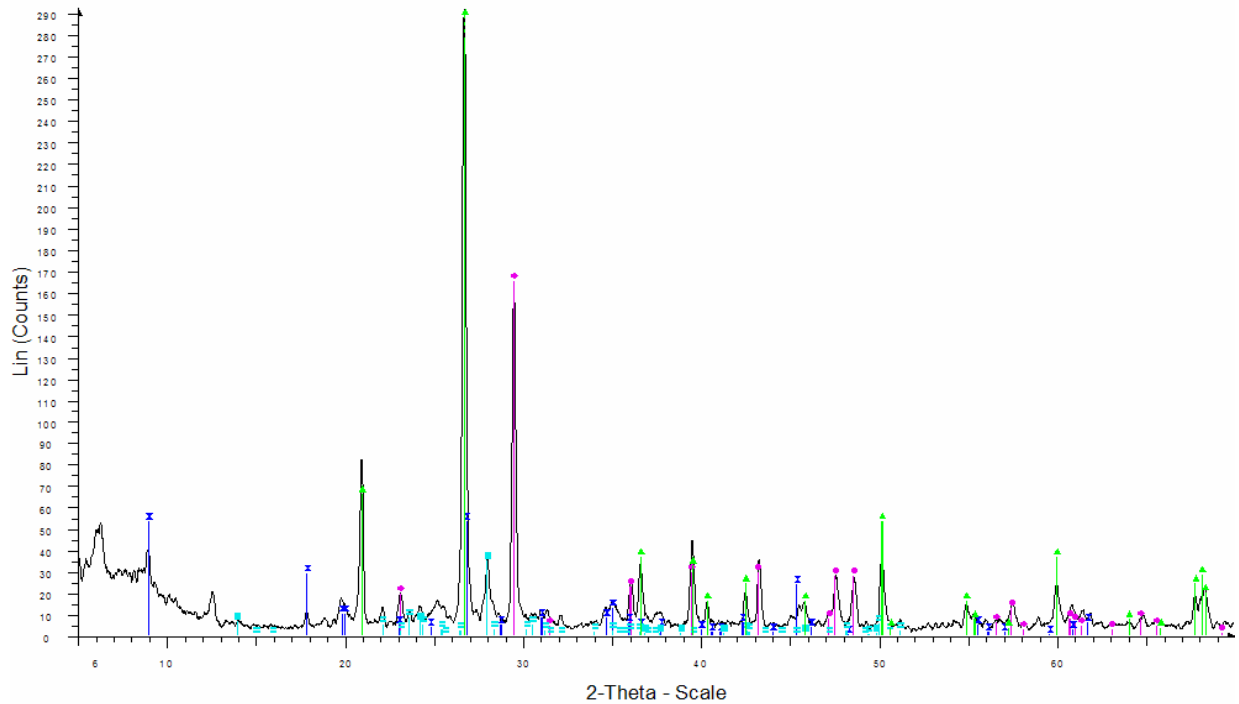
4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. E. Gliozzo, I. W. Kirkman E. Pantos and I. Memmi Turbanti “Black gloss pottery: Production sites and Technology in northern Etruria, Part II: Gloss Technology”, *Archaeometry* 46 2 (2004) 227–246.
2. M. S. Tite, “Ceramic production, provenance and use- A Review”, *Archaeometry* 50, 2 (2008) 216–231
3. Y. Maniatis, E. Aloupi and A. D. Stalios, “New evidence for the nature of the Attic black gloss”, *Archaeometry* 35, 1 (1993), 23-34.
4. Ε. Αλούπη, “Φύση και μικρομορφολογία των βαφών σε αρχαία κεραμικά”, Διδακτορική Διατριβή, Ιωάννινα 1993.
5. Γ. Σπανουδάκης, “Το χρώμα του σιδήρου”, Θεσσαλονίκη 2007
6. P.Mirti, “ X-Ray Microanalysis discloses the secrets of Ancient Greek and Roman Potters, X-Ray Spectrometry 29 (2000), 63-72.
7. M. Farnsworth and H. Wisely, “Fifth Century Intentional Red Glaze”, *American Journal of Archaeology*, Vol. 62, No. 2 (Apr., 1958), pp. 165-173.
8. J.Murbe, A. Rechetebach, J. Topfer, “Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications”, *Materials Chemistry and Physics*, 110 (2008), p.426-433.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

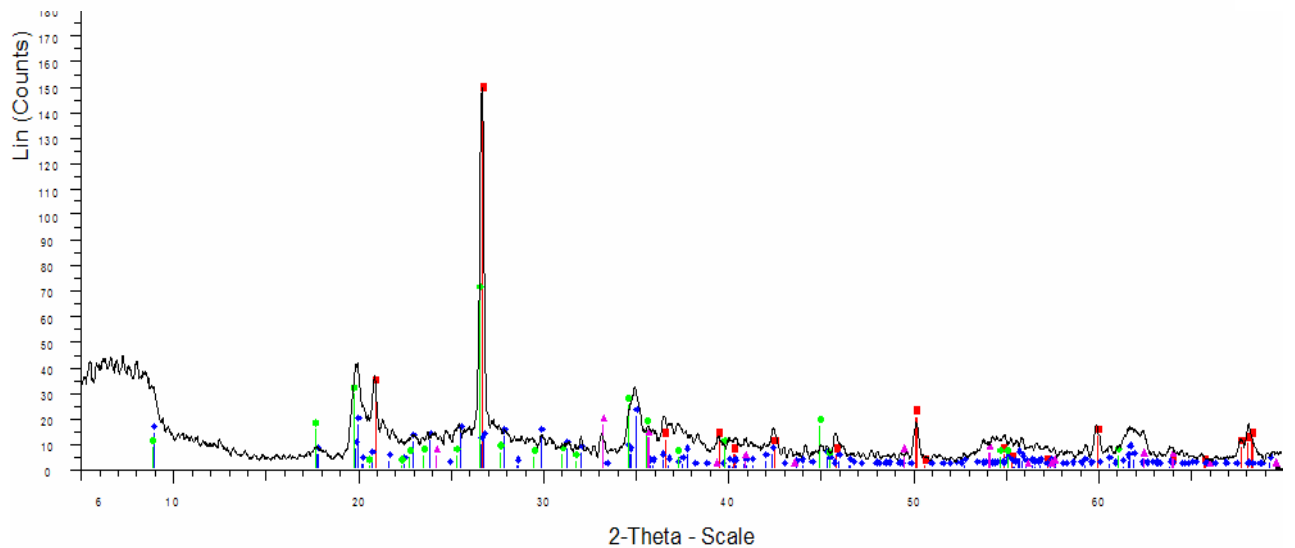
ΧRD χωμάτων





KYRONI / KOKKINO - File: KORONIG.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 1223461248 s - 2-Theta: 5.000 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import

■ 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO_3 - Y: 56.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167)
■ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2 - Y: 140.74 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 -
■ 00-007-0042 (I) - Muscovite-3T - $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - Y: 18.24 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 5.20300 - b 5.20300 - c 29.96800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167)
■ 00-009-0466 (*) - Albite, ordered - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - Y: 11.97 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.14400 - b 12.78700 - c 7.16000 - alpha 94.260 - beta 116.600 - gamma 87.670 - Base-centered - C-1 (2)



KYRONI / KOKKINO - File: KyRONI KOKKINO.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 1223464960 s - 2-Theta: 5.000 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import

■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO_2 - Y: 50.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 1
■ 01-072-1503 (I) - Muscovite - $\text{KA}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - Y: 7.12 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.19980 - b 9.02660 - c 20.10580 - alpha 90.000 - beta 95.782 - gamma 90.000 - Base-centered - C-2 (2)
■ 00-046-0741 (I) - Potassium Aluminum Silicate - $\text{KA}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_{10}$ - Y: 23.44 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.22500 - b 9.16300 - c 20.27500 - alpha 90.000 - beta 95.780 - gamma 90.000 - Base-centered - C-2 (2)
■ 01-079-1741 (A) - Hematite, syn - Fe_2O_3 - Y: 6.02 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.03420 - b 5.03420 - c 13.74600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167)

