



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Ανάπτυξη μεθοδολογίας για την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των υπαίθριων γλυπτών Πόλις, Ολυμπειό και Ομάδα με τέσσερις μορφές της Εθνικής Γλυπτοθήκης με μη-καταστρεπτικές τεχνικές »

ΑΓΑΠΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ : ΜΠΑΚΟΛΑΣ ΑΣΤΕΡΙΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2016

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον κύριο Α. Μπακόλα, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, για την καθοδήγηση και την υπομονή του κατά την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμη τον κύριο Δ. Παντελή, Καθηγητή ΕΜΠ-Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών για τις πολύτιμες συμβουλές του.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την Διδάκτορα μέλος ΕΔΙΠ ΕΜΠ κυρία Μ. Καρόγλου για την επιστημονική υποστήριξη, την καθοδήγηση καθώς και για την ηθική ενθάρρυνση και την εμπιστοσύνη της καθ' όλο το διάστημα συνεργασίας μας.

Επιπλέον ευχαριστώ την κυρία Θ. Τσιούρβα και τον Α. Παπαδάκη για την συνεργασία μας σε επιμέρους μετρήσεις.

Οφείλω να ευχαριστήσω τον κύριο Δρ. Μ. Δουλγερίδη, Προϊστάμενο Διεύθυνσης Συντήρησης και Αποκατάστασης Έργων Τέχνης της Εθνικής Πινακοθήκης- Μουσείο Αλεξάνδρου Σούτσου, την Δρ. Μ. Κλιάφα, Υπεύθυνη του Τμήματος συντήρησης Γλυπτών έργων Τέχνης, για τις ανεκτίμητες πληροφορίες, την βοήθειά και τις υποδείξεις της κατά την διάρκεια των μετρήσεων καθώς και τον συντηρητή στο ίδιο τμήμα Γ. Μαργαρίτη.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου που στέκονται πάντα δίπλα μου, με στηρίζουν και με βοηθούν να πραγματοποιήσω τα όνειρά μου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη μεθοδολογίας για την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των υπαίθριων γλυπτών Πόλις, Ολυμπείο και Ομάδα με τέσσερις μορφές της Εθνικής Γλυπτοθήκης κυρίως με μη-καταστρεπτικές τεχνικές.

Η χρήση μη καταστρεπτικών τεχνικών αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη διάγνωση των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης, ενώ ταυτόχρονα δεν προκαλεί φθορές στις επιφάνειες και το χρώμα των γλυπτών, ιδιαίτερα όταν αναφερόμαστε σε έργα τέχνης με ιδιαίτερη καλλιτεχνική αξία.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μακροσκοπική παρατήρηση και φωτογραφική αποτύπωση της εμφάνισης -των χρωμάτων και της κατανομής των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης στις επιφάνειες των μπρούτζινων γλυπτών.

Ακολούθησε εξέταση των διαφόρων επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με χρήση φορητού ψηφιακού οπτικού μικροσκοπίου σε επιλεγμένα σημεία. Διαπιστώθηκε ότι υπάρχει διαφορετική μορφολογία μεταξύ των επικαθήσεων και προϊόντων διάβρωσης σύμφωνα με το χρώμα, την εμφάνιση, την υφή και το είδος της πρόσφυσης.

Πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ενεργητικής και της παθητικής θερμογραφίας υπερύθρου, έλεγχος της θερμικής συμπεριφοράς των επιφανειών των γλυπτών αλλά και των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης. Παρατηρήθηκαν μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των τύπων των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης από περιοχή σε περιοχή αλλά και θερμοκρασιακές διαβαθμίσεις μεταξύ των όψεων των γλυπτών ανάλογα με τον προσανατολισμό τους.

Ταυτοποιήθηκε με χρήση φορητού οργάνου φθορισμού ακτίνων Χ η σύσταση του χρώματος και προέκυψε το ίδιο υλικό-κρατέρωμα και για τα τρία γλυπτά, με μικρές αποκλείσεις στα ποσοστά των κυρίαρχων συστατικών του.

Εφαρμόστηκε η τεχνική των υπερήχων για τον προσδιορισμό και την αποτύπωση του πάχους αλλά και της κατανομής του υλικού σε όλη την επιφάνεια των γλυπτών. Διαπιστώθηκε ανομοιόμορφη κατανομή του χρώματος με μειούμενο πάχος από τη βάση έως τις κορυφές των γλυπτών.

Τέλος πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με ανάλυση φασματοσκοπίας μ-Raman, με κυρίαρχες ενώσεις τα ανθρακικά άλατα, θειικές και χλωριούχες ενώσεις του χαλκού, όπως ταυτοποιήθηκαν επίσης και οξείδια της πάτινας του γλυπτού.

Σημειώνεται το γλυπτό «Πόλις» μελετήθηκε πριν και μετά τον καθαρισμό του στο εργαστήριο της Εθνικής Γλυπτοθήκης, ενώ τα γλυπτά «Ολυμπείο» και «4 Μορφές» μελετήθηκαν στο χώρο έκθεσης τους.

Abstract

The aim of this dissertation is to develop a methodology for assessing the conservation status of outdoor sculptures Polis, Olympieion and Group with four figures of the National Sculpture Gallery mainly by the use of non-destructive techniques.

The use of non-destructive techniques is a very useful tool for the diagnosis of decay while at the mean time it does not cause damage to the surfaces and to the alloy of the sculptures, particularly when referring to works of art with great artistic value.

Firstly, a visual observation and photographic survey of the appearance-of colors and distribution of deposits-corrosion products were performed on the surfaces of bronze sculptures.

This was followed by an examination of the various deposits and corrosion products with the use of a portable digital optical microscope at selected points. It was found that there is a different morphology between the deposits and the corrosion products according to the color, the appearance, the texture and the type of grip.

With the use of active and passive infrared thermography, the control of the thermal behavior of the sculpture surfaces and of the deposits and corrosion products were examined. Small differences were observed between the types of deposits-corrosion products from area to area and also temperature gradients were detected between the sculptures sides depending on their orientation.

By using a portable X-ray fluorescence instrument the composition of the alloy was indentified and it showed that the three sculptures have the same material - bronze, with small deviations in the rates of the dominant components.

The technique of ultrasound was applied in order to determine and map the thickness and the material distribution around the surfaces of the sculptures. Uneven distribution of the alloy with a decreasing thickness from the base to the peaks of the sculptures was found.

Lastly, the deposits- corrosion products were indentified with the use of μ -Raman spectroscopy analysis. Predominant compounds carbonates, sulfates and chlorides of copper compounds and oxides patina sculpture were also identified.

It has to be noted that the sculpture "Polis" was studied before and after its cleaning in the National Sculpture Gallery workshop, while the sculptures " Olympieion" and " 4 Forms" were studied in their exhibition area.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

I. Θεωρητικό Μέρος	1
1. Εισαγωγή	1
1.1 Κράματα Χαλκού – Μπρούτζος	1
1.2 Χύτευση - Τεχνικές	2
1.3 Μηχανισμοί στερεοποίησης	3
1.4 Ανάπτυξη κρυστάλλων	5
1.5 Μορφολογία στερεοποιημένης ζώνης.....	7
1.6 Διαφορισμός.....	10
1.7 Ελαττώματα χυτών	11
2. Διάβρωση και Πάτινα.....	12
2.1 Θερμοδυναμική της διάβρωσης	13
2.2 Κινητική της διάβρωσης	14
2.3 Διάβρωση και Στοιχεία Κραματοποίησης	14
2.4 Είδη διάβρωσης.....	16
2.5 Η Πάτινα σε μπρούτζινα αντικείμενα	19
3. Η σύσταση των μπρούτζινων γλυπτών και οι παράγοντες φθοράς	23
3.1 Σύσταση και κατασκευαστικές ατέλειες στο μπρούτζο	23
3.2 Περιβαλλοντικοί και Ατμοσφαιρικοί παράγοντες	24
3.3 Προϊόντα Διάβρωσης στο μπρούτζο	28
3.3.1 Οξείδια και Υδροξείδια.....	29
3.3.2 Βασικά ανθρακικά άλατα.....	31
3.3.3 Χλωριούχες και αλκαλικές χλωριούχες ενώσεις.....	31
3.3.4 Ασθένεια του χαλκού	34
4. Επεμβάσεις συντήρησης και προστασίας.....	35
4.1 Μεθοδολογία καθαρισμού	35
4.2 Εφαρμογή των υλικών καθαρισμού σε μπρούτζινα γλυπτά	36
4.3 Προστασία με κεριά επίστρωσης.....	37
II. Υπαίθρια Γλυπτά.....	39
1. Η Δημόσια γλυπτική	39
1.1 Τα δημόσια μπρούτζινα γλυπτά της Αθήνας	40
2. Η δημιουργία και η τελική έκθεση του Αντικειμένου.....	40
3. Ο δημιουργός των γλυπτών Ι. Αβραμίδης.....	41
3.1 Το έργο του.....	42
4. Η Τοπογραφία των έργων	44

III. Πειραματικό μέρος.....	52
1. Σκοπός και Σχεδιασμός.....	52
2. Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι.....	53
2.1 Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία.....	54
2.2 Θερμογραφία Υπερύθρου (IT).....	55
2.3 Φθορισμός Ακτίνων Χ (XRF)	57
2.4 Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων.....	59
2.5 Φασματοσκοπία μ-Raman (RS)	60
3. Μετρήσεις - Μεθοδολογία στο Γλυπτό «Πόλις».....	61
3.1 Μορφολογική εξέταση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με χρήση	61
Φορητού Ψηφιακού Οπτικού Μικροσκοπίου	61
3.2 Θερμογραφικός έλεγχος	66
3.3 Ταυτοποίηση κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ	68
3.4 Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων.....	71
3.5 Δειγματοληψία επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης	73
3.6 Ανάλυση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με φασματοσκοπία μ-Raman.....	75
4. Μετρήσεις – Μεθοδολογία στο γλυπτό «Ολυμπείο».....	77
4.1 Μορφολογική εξέταση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με χρήση	77
Φορητού Ψηφιακού Οπτικού Μικροσκοπίου	77
4.2 Θερμογραφικός έλεγχος	79
4.3 Ταυτοποίηση κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ	80
4.4 Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων.....	81
4.5 Δειγματοληψία επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης	83
4.6 Ανάλυση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με φασματοσκοπία μ-Raman.....	85
5. Μετρήσεις – Μεθοδολογία στο Γλυπτό «4 Μορφές».....	86
5.1 Μορφολογική εξέταση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με χρήση	86
Φορητού Ψηφιακού Οπτικού Μικροσκοπίου	86
5.2 Θερμογραφικός έλεγχος	87
5.3 Ταυτοποίηση κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ	88
5.4 Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων.....	90
5.5 Δειγματοληψία επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης	91
5.6 Ανάλυση επικαθήσεων-προϊόντων φθοράς με φασματοσκοπία μ-Raman	93
IV. Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων	94
1. Πριν τον καθαρισμό γλυπτό «Πόλις».....	94
1.1 Μακροσκοπική και φωτογραφική τεκμηρίωση	94
1.2 Αποτελέσματα Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας.....	98

1.3	Αποτελέσματα Θερμογραφικού Ελέγχου	107
1.4	Αποτελέσματα ταυτοποίησης κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ	118
1.5	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας μ-Raman	120
2.	Μετά τον καθαρισμό στο γλυπτό «Πόλις».....	124
2.1	Μακροσκοπική και φωτογραφική τεκμηρίωση	124
2.2	Αποτελέσματα Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας.....	126
2.3	Αποτελέσματα Θερμογραφικού Ελέγχου	131
2.4	Αποτελέσματα προσδιορισμού πάχους με χρήση Υπερήχων.....	140
3.	Πριν τον καθαρισμό γλυπτό «Ολυμπιείο»	141
3.1	Μακροσκοπική και φωτογραφική τεκμηρίωση	141
3.2.	Αποτελέσματα Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας.....	142
3.3	Αποτελέσματα Θερμογραφικού Ελέγχου	148
3.4	Αποτελέσματα ταυτοποίησης κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ	154
3.5	Αποτελέσματα προσδιορισμού πάχους με χρήση Υπερήχων.....	155
3.6	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας μ-Raman	156
4.	Πριν τον καθαρισμό γλυπτό «4 Μορφές».....	158
4.1	Μακροσκοπική και φωτογραφική τεκμηρίωση	158
4.2	Αποτελέσματα Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας.....	160
4.3	Αποτελέσματα Θερμογραφικού ελέγχου.....	164
4.4	Αποτελέσματα ταυτοποίησης κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ	170
4.5	Αποτελέσματα προσδιορισμού πάχους με χρήση Υπερήχων.....	172
4.6	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας μ-Raman	172
V.	Συμπεράσματα – Προοπτικές.....	174
VI.	Βιβλιογραφία.....	176

I. Θεωρητικό Μέρος

1. Εισαγωγή

Ο χαλκός είναι ένα από τα μέταλλα που έχει βασικό ρόλο στην καθημερινή μας ζωή τόσο σε καθαρά βιολογικό επίπεδο όσο και σε οικονομικό. Ως χημικό στοιχείο έχει σύμβολο το Cu, βρίσκεται στο νούμερο 29 του περιοδικού πίνακα και με ατομικό βάρος 63.5 g/mol αποτελείται από την εμφάνιση των δύο φυσικών ισοτόπων ^{63}Cu και ^{65}Cu . Κρυσταλλώνεται στο κυβικό ενδοκεντρομένο σύστημα. Στην καθαρή του μορφή χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά όλκιμο και μαλακό μέταλλο, παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα καθώς και αντίσταση σε διαφορετικά περιβάλλοντα διάβρωσης όπως είναι η ατμόσφαιρα, το θαλασσινό νερό και ορισμένα βιομηχανικά χημικά.

Ένα μέταλλο λοιπόν σαν το χαλκό, που εμφανίζεται σε ποσοστό 70 ppm στο φλοιό της γης και σε ποσοστό μόλις 0,001-0,002 ppm στο θαλασσινό νερό, συνεχίζει να παίζει πρωταγωνιστικό και ουσιώδη ρόλο στη ζωή του ανθρώπου αφού χρησιμοποιείται σε καθαρή μορφή ή υπό μορφή κράματος εδώ και 7.000 χρόνια με πολυάριθμες χρήσεις, ενώ στις μέρες μας η μισή περίπου παγκόσμια παραγωγή του χαλκού χρησιμοποιείται για την κατασκευή αγωγών, μετασχηματιστών, γεννητριών, ηλεκτρικών εξαρτημάτων, κλπ.

Δύο ήταν οι κύριοι σταθμοί στην διάδοση του χαλκού. Ο πρώτος ήταν η εφεύρεση της χύτευσης. Στη διάρκεια της πρώιμης διαδικασίας της χύτευσης του χαλκού, ορυκτά που περιείχαν χαλκό, έρχονταν σε "επαφή" με τη φωτιά. Έτσι ο χαλκός αναγόταν σε μέταλλο και ταυτόχρονα δημιουργούταν σκωρία ως απόβλητο της διαδικασίας, ενώ ο δεύτερος σταθμός στην ιστορία του ήταν η ανακάλυψη του μπρούτζου. Η εμφάνιση του μπρούτζου ήταν αποτέλεσμα διαδικασιών χύτευσης ορυκτών που περιείχαν κυρίως χαλκό και κασσίτερο. Ο μπρούτζος παρουσιάζει επίσης αντίσταση στη διάβρωση, χαρακτηρίζεται ως ελαφρά ισχυρότερος σε σχέση με τον ορείχαλκο, που είναι κράμα χαλκού και ψευδαργύρου [1-3].

1.1 Κράματα Χαλκού – Μπούτζος

Ο χαλκός και τα κράματά του, όπως προαναφέρθηκε, έχουν χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύτατο πεδίο εφαρμογών από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα γιατί συνδυάζουν πολλές επιθυμητές φυσικές ιδιότητες. Μέσα από την κραμάτωση του χαλκού, είναι δυνατή η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του, όπως και η αντίστασή του στη διάβρωση. Μάλιστα, η βελτίωση των παραπάνω ιδιοτήτων μπορεί να γίνει μόνο μέσα από διαδικασίες όπως είναι η ψυχρηλασία ή/και η κραμάτωση στερεού διαλύματος,

αφού η πλειοψηφία των κραμάτων του χαλκού δεν είναι δυνατόν να σκληρυνθεί ή να ενισχυθεί με διαδικασίες θερμικής κατεργασίας.

Το κυριότερο κράμα που απασχολεί την παρούσα διπλωματική εργασία είναι ο Μπρούτζος, κράμα του χαλκού με κασσίτερο και σε μικρότερη περιεκτικότητα και άλλα στοιχεία όπως τον ψευδάργυρο, το μόλυβδο, το νικέλιο, το αλουμίνιο και το πυρίτιο. Ο κασσίτερος παρουσιάζει περιορισμένη διαλυτότητα στο χαλκό με αποτέλεσμα ο μπρούντζος να αποτελείται από δύο φάσεις, μία από σχεδόν καθαρό χαλκό και μία εμπλουτισμένη σε κασσίτερο. Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος τα κράματα Χαλκού – Κασσίτερου είναι μονοφασικά (Φάσης α) για περιεκτικότητες σε Κασσίτερο μικρότερες του 10%, και διφασικά (φάσεων α+δ) για περιεκτικότητες κασσίτερου μεγαλύτερες του 10%, όπου σε αυτή την περίπτωση είναι αδύνατο να μορφοποιηθεί με πλαστική παραμόρφωση. Όταν η περιεκτικότητα σε κασσίτερο υπερβαίνει το 16% η μέθοδος κατασκευής είναι κυρίως η χύτευση. Οι μπρούτζοι συχνά περιέχουν και Φώσφορο σε ποσοστό μικρότερο του 0,1 % το οποίο δεσμεύσει οξυγόνο κατά τη χύτευση τους. Όταν ο μπρούντζος εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον, παρουσιάζει κατά τόπους διαφορετική ανθεκτικότητα ανάλογα με την κατανομή των φάσεων χαλκού και κασσίτερου. Μπορεί για παράδειγμα να εκδηλωθεί τοπικά επιλεκτική διάβρωση του κασσίτερου, ο οποίος υπό ορισμένες συνθήκες, είναι λιγότερο ανθεκτικός από το χαλκό [2, 4].

1.2 Χύτευση - Τεχνικές

Η χύτευση αποτελεί κατεργασία κατά την οποία το υλικό που βρίσκεται σε τηγμένη κατάσταση διοχετεύεται (αποχεύεται) μέσω αγωγών σε κατάλληλα προετοιμασμένη κοιλότητα υποδοχής που καλείται τύπος - καλούπι, όπου και στερεοποιείται.

Η χύτευση επιτρέπει την κατασκευή αντικειμένων διάφορων γεωμετριών, διαστάσεων και βάρους. Με την ορθή επιλογή του καλουπιού είναι δυνατή η κατασκευή τεμαχίων μερικών χιλιοστών έως και τόνων, οι οποίες με άλλο τρόπο θα ήταν δύσκολο να δημιουργηθούν. Ως τεχνική μορφοποίησης, η χύτευση δε χρησιμοποιείται μόνο για μεταλλικές κατασκευές όπως από χυτοσίδηρο, αλουμίνιο, χαλκό, ψευδάργυρο, μόλυβδο, κλπ, αλλά και για μη μεταλλικά χυτά αντικείμενα, όπως πολυμερικά, γυάλινα, κεραμικά.

Οι εγκαταστάσεις όπου γίνεται η χύτευση ονομάζονται χυτήρια. Τα στερεοποιημένα τμήματα μετάλλων που λαμβάνονται με την απλή απόχυση του τήγματος λέγονται πλινθώματα ή χελώνες.

Η ποιότητα ενός χυτού, κυρίως η μηχανική του αντοχή, εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του τήγματος, όσο και από τις συνθήκες χύτευσης. Η ικανότητα του

τήγματος να πληροί με ακρίβεια το καλούπι της χύτευσης, καλείται ευχητότητα. Οι ιδιότητες του τήγματος που επηρεάζουν την ευχητότητα του και τη δυνατότητα καλής χύτευσης, είναι: το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, τα διαλυμένα αέρια, οι αιωρούμενες σκουριές και τα μη μεταλλικά εγκλείσματα και τέλος ο τρόπος στερεοποίησης και κρυστάλλωσης. Οι κύριες παράμετροι χύτευσης που επηρεάζουν την ευχητότητα είναι: το σχήμα του τεμαχίου, η πίεση υπό την οποία γίνεται η έγχυση του τήγματος, η κατάσταση των παρειών του αποτυπώματος, ο ρυθμός χύτευσης καθώς και ο βαθμός υπερθέρμανσης.

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

Υπάρχουν διάφορες κατηγοριοποιήσεις των τεχνικών χύτευσης. Με κριτήριο τον τρόπο τροφοδοσίας του τήγματος στο καλούπι, οι κατηγορίες που δημιουργούνται είναι:

- Με κατευθείαν χύτευση εκ των άνω, κατά την οποία η απόχυση πραγματοποιείται από πάνω κι η στερεοποίηση αρχίζει από το κατώτερο τμήμα του καλουπιού.
- Με αναρροή ή πηγαία χύτευση, κατά την οποία η ελεύθερη επιφάνεια του τήγματος πραγματοποιεί ανοδική πορεία μέσα στο καλούπι καθώς το τηγμένο μέταλλο διοχετεύεται από τη βάση του.

Με κριτήριο το ρυθμό απόχυσης του τήγματος, οι τεχνικές χύτευσης διακρίνονται σε τεχνικές συνεχούς χύτευσης και σε ασυνεχείς τεχνικές.

Οι ασυνεχείς τεχνικές χύτευσης, με κριτήριο το υλικό του καλουπιού που χρησιμοποιείται, διακρίνονται σε :

- χυτεύσεις σε μόνιμο-μεταλλικό τύπο
- μη μόνιμο-αμμοχύτευση ή χύτευση απολεσθέντος κεριού (ή χύτευση επένδυσης).

Οι χυτεύσεις σε μόνιμο καλούπι μπορεί να υποβοηθηθούν με χρήση πίεσης ή με εφαρμογή φυγόκεντρης δύναμης [2, 4].

1.3 Μηχανισμοί στερεοποίησης

Ο μηχανισμός και οι διάφορες διαδικασίες στερεοποίησης των μεταλλικών υλικών είναι αναγκαίο να είναι γνωστοί για τον έλεγχο της κατασκευής χυτών μεταλλικών αντικειμένων. Αυτές οι διαδικασίες συνδέονται άμεσα με τη τεχνολογία και τη βιομηχανική παραγωγή των χυτηρίων.

Η γνώση του τρόπου στερεοποίησης ενός μεταλλικού υλικού, επιτρέπει τη κατασκευή χυτών μεταλλικών αντικειμένων με επιθυμητές τεχνολογικές ιδιότητες και χωρίς

σοβαρές ατέλειες. Όταν ένα τηγμένο μεταλλικό υλικό αποξηθεί σε ένα καλούπι, τότε αρχίζει η διαδικασία της στερεοποίησης. Κατά την διάρκεια της στερεοποίησης τα χυτά μεταλλικά υλικά αποκτούν συνοχή, χαρακτηριστική μορφολογία και δομή.

Σχεδόν σε όλα τα μέταλλα το υλικό σε κάποια φάση της κατεργασίας τους είναι σε υγρή φάση. Στη συνέχεια το τήγμα στερεοποιείται καθώς ψύχεται κάτω από τη θερμοκρασία πήξης. Το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατάσταση που είναι ή να υποστεί περαιτέρω κατεργασία. Οι δομές που δημιουργούνται από τη διεργασία της στερεοποίησης επιδρούν στις μηχανικές ιδιότητες και καθορίζουν τον τύπο της περαιτέρω κατεργασίας που θα υποστεί το υλικό για να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες.

Η στερεοποίηση περιλαμβάνει δυο στάδια την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη.

Η πυρηνοποίηση συμβαίνει όταν ένας στερεός πυρήνας σχηματίζεται σε ένα υγρό μέσο. Το στερεό πρέπει να αποκτήσει ένα συγκεκριμένο ελάχιστο κρίσιμο μέγεθος προτού γίνει σταθερό.

Ένα υλικό αναμένεται να στερεοποιηθεί όταν το υγρό ψυχθεί σε θερμοκρασία κάτω από την θερμοκρασία πήξης επειδή η ενέργεια που σχηματίζεται με την κρυσταλλική δομή του στερεού είναι μικρότερη από την ενέργεια του υγρού. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται περαιτέρω η διαφορά ενέργειας γίνεται μεγαλύτερη κάνοντας το στερεό ακόμα πιο σταθερό. Η ενέργεια αυτή αναφέρεται ως ελεύθερη ενέργεια όγκου.

Παρόλα αυτά για να σχηματιστεί ένας στερεός πυρήνας πρέπει να δημιουργηθεί μια διεπιφάνεια ανάμεσα στο στερεό και στο υγρό. Μια ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια σχετίζεται με την επιφάνεια αυτή. Όσο μεγαλύτερη η επιφάνεια τόσο μεγαλύτερη η αύξηση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας. Όταν το υγρό ψύχεται στη θερμοκρασία πήξης τα άτομα που βρίσκονται στην υγρή φάση συνενώνονται με ασθενείς δυνάμεις για να δημιουργήσουν μια μικρή περιοχή που προσομοιάζει στο στέρεο υλικό. Αυτό το μικρό στερεό συσσωμάτωμα ονομάζεται υβρίδιο. Η συνολική αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια που παράγεται όταν δημιουργείται το υβρίδιο είναι το άθροισμα της μείωσης της ελεύθερης ενέργειας όγκου και της αύξησης της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας.

Η συνολική αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια εξαρτάται από το μέγεθος του υβριδίου .

Αν το υβρίδιο είναι πολύ μικρό, περαιτέρω αύξηση του μεγέθους του θα προκαλέσει αύξηση της ενέργειας. Αντί να αναπτυχθεί το υβρίδιο, επανατήκεται και προκαλείται αύξηση της ενέργειας. Έτσι το υλικό παραμένει σε υγρή φάση. Καθώς το υλικό βρίσκεται κάτω από τη θερμοκρασία πήξης ισορροπίας το υγρό ονομάζεται υπόψυκτο. Η υπόψυξη είναι η θερμοκρασία πήξης ισορροπίας μείον την πραγματική θερμοκρασία του υγρού. Δεν έχει συμβεί ακόμα πυρηνοποίηση και έτσι η ανάπτυξη δεν είναι δυνατή παρόλο που η θερμοκρασία είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία πήξης ισορροπίας.

Αν το υβρίδιο είναι ικανού μεγέθους η συνολική ενέργεια μειώνεται όταν το μέγεθος του υβριδίου αυξάνει. Το στερεό που σχηματίζεται κατ' αυτόν τον τρόπο είναι σταθερό, έχει συμβεί πυρηνοποίηση και πλέον λέγεται πυρήνας. Η πυρηνοποίηση συμβαίνει όταν αρκετά άτομα συγκεντρωθούν αυθόρμητα για να δημιουργήσουν ένα στερεό με ακτίνα μεγαλύτερη από την κρίσιμη ακτίνα που αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης της συνολικής ελεύθερης ενέργειας και διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή πυρηνοποίηση.

Η ανάπτυξη ενός στερεού συμβαίνει καθώς άτομα από το υγρό μέσο προσκολλώνται πάνω σ' ένα στερεό πυρήνα. Στα καθαρά μέταλλα η φύση της ανάπτυξης του στερεού εξαρτάται από το πως απομακρύνεται η θερμότητα από το σύστημα στερεό-υγρό και ειδικότερα εξαρτάται: από την ειδική θερμότητα του υγρού και την λανθάνουσα θερμότητα τήξης.

Η ειδική θερμότητα είναι η θερμότητα που απαιτείται για μεταβολή της θερμοκρασίας μιας μονάδας βάρους του υλικού κατά ένα βαθμό. Η ειδική θερμότητα πρέπει να απομακρυνθεί, είτε σαν ακτινοβολία στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα είτε με συναγωγή στην μήτρα ψύξης έως ότου το υγρό ψυχθεί στην θερμοκρασία πήξης.

Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης αντιπροσωπεύει την ενέργεια που πρέπει να απομακρυνθεί πριν την ολοκλήρωση της στερεοποίησης καθώς μια υγρή δομή μετατρέπεται σε πιο σταθερή κρυσταλλική. Ο τρόπος που απομακρύνεται η λανθάνουσα θερμότητα τήξης καθορίζει τον μηχανισμό ανάπτυξης και την τελική δομή.

Μάλιστα, ο τρόπος με τον οποίο απομακρύνεται η λανθάνουσα θερμότητα τήξης, προσδιορίζει το μηχανισμό της ανάπτυξης και της τελικής δομής [4, 5].

1.4 Ανάπτυξη κρυστάλλων

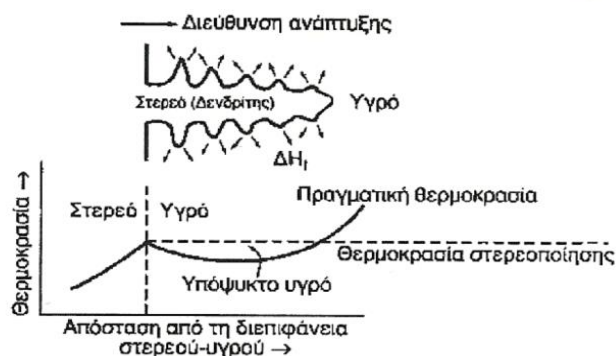
Επίπεδη ανάπτυξη

Η επίπεδη ανάπτυξη εμφανίζεται κατά τη στερεοποίηση καθαρών μετάλλων όταν το μέταλλο ψύχεται αργά (συνθήκες ισορροπίας). Η στερεοποίηση πραγματοποιείται αποκλειστικά και μόνο πάνω στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, κατά τη βραδεία απόψυξη του υγρού μετάλλου. Πρόκειται για μια ισοθερμοκρασιακή επιφάνεια, με ταχύτητα μετακίνησης που εξαρτάται μόνο από την ταχύτητα απαγωγής της θερμότητας διαμέσου των τοιχωμάτων της μήτρας και του ήδη στερεοποιημένου μετάλλου.

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

Δενδριτική ανάπτυξη

Η δενδριτική ανάπτυξη παρατηρείται όταν οι δημιουργούμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης είναι ολιγάριθμοι. Τότε το υγρό μέταλλο υποψύχεται πριν τη στερεοποίηση. Όπως παρατηρείται και στην εικόνα όταν το υγρό μέταλλο αποψύχεται ένα εξόγκωμα στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού αναπτύσσεται σύντομα, ως δενδρίτης. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απομακρύνεται, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του υποψυχόμενου υγρού μέχρι τη θερμοκρασία στερεοποίησης.



Εικόνα 1: Δενδριτική ανάπτυξη [4]

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

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

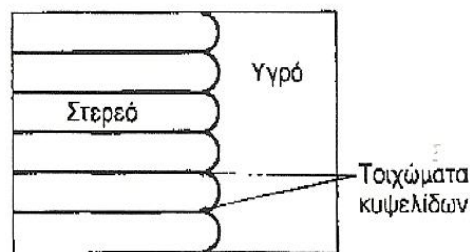
Στην περίπτωση καθαρών μετάλλων η ύπαρξη περιοχών υπέρτηξης οφείλεται σε θερμικούς παράγοντες, ενώ στην περίπτωση των κραμάτων οφείλεται και σε συστασιακές διαφοροποιήσεις στη μάζα του τήγματος-υγρού μετάλλου. Όσον αφορά τα κράματα η στερεοποίηση συνοδεύεται από ανακατανομή του διαλυόμενου στοιχείου μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης. Στην πράξη όμως, ο χρόνος που απαιτείται για την ομογενοποίηση του κράματος μέσω διάχυσης είναι εξαιρετικά μεγάλος. Η διάχυση, λοιπόν εντός της στερεάς φάσης κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης είναι αμελητέα.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες στερεοποίησης διακρίνονται δύο περιπτώσεις:

- Η περίπτωση στην οποία ομογενοποιείται η σύσταση της υγρής φάσης και στην οποία η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πραγματοποιείται με διάχυση και φυσική ανάδευση.
- Η περίπτωση στην οποία η σύσταση του υγρού μεταβάλλεται από τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού και στην οποία η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πραγματοποιείται μόνο με διάχυση.

Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη

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



Εικόνα 2: Κυψελοειδής ανάπτυξη [4]

Η μετάβαση από το ένα είδος της ανάπτυξης στο άλλο εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Η δενδριτική ανάπτυξη ευνοείται από υψηλή υπέρτηξη, δηλαδή χαμηλές τιμές του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας στην υγρή φάση σε συνδυασμό με υψηλή ταχύτητα ανάπτυξης. Μάλιστα, η δενδριτική ανάπτυξη συνεπικουρείται από υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του διαλυόμενου στοιχείου. Σε αντίθετη περίπτωση ευνοείται η κυψελοειδής ανάπτυξη [4, 5].

1.5 Μορφολογία στερεοποιημένης ζώνης

Η ζώνη στερεοποίησης αναπτύσσεται συναρτήσει του χρόνου από την εξωτερική επιφάνεια που βρίσκεται σε επαφή με τα τοιχώματα του καλουπιού προς το εσωτερικό του τήγματος απόχυσης. Σημαντικό στοιχείο της ανάλυσης αποτελεί η διαβάθμιση της θερμοκρασίας στη ζώνη στερεοποίησης. Η εσωτερική επιφάνεια έχει τη θερμοκρασία της αρχής της στερεοποίησης, ενώ η εξωτερική επιφάνεια έχει τη θερμοκρασία του τέλους της στερεοποίησης. Επιπροσθέτως σημαντικό στοιχείο αποτελεί και η ανάλυση

της ζώνης πήξης και συγκεκριμένα η δημιουργία ισόθερμων επιφανειών παράλληλων προς την επιφάνεια των τοιχωμάτων του καλουπιού. Η απόψυξη πραγματοποιείται με ροή θερμότητας διαμέσου του ήδη στερεοποιημένου τήγματος προς τα εσωτερικά τοιχώματα του καλουπιού και στη συνέχεια προς το περιβάλλον.

Αφού το τήγμα χυθεί στο καλούπι, σχηματίζεται ένας ιστός στερεοποίησης ο οποίος αποτελείται από μία έως και τρεις ζώνες, διαφορετικής μορφολογίας. Εξετάζοντας τον ιστό στερεοποίησης από έξω προς τα μέσα παρατηρείται συνήθως η επιφανειακή μικροκρυσταλλική ζώνη, η βασαλτική ζώνη και τέλος η κεντρική ζώνη ισοαξονικής ανάπτυξης. Στη συνέχεια γίνεται λεπτομερής ανάλυση των ζωνών του ιστού στερεοποίησης. Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι οι θερμικές συνθήκες πήξης και απόψυξης του μετάλλου ή του κράματος καθορίζουν τη δημιουργία των ζωνών.

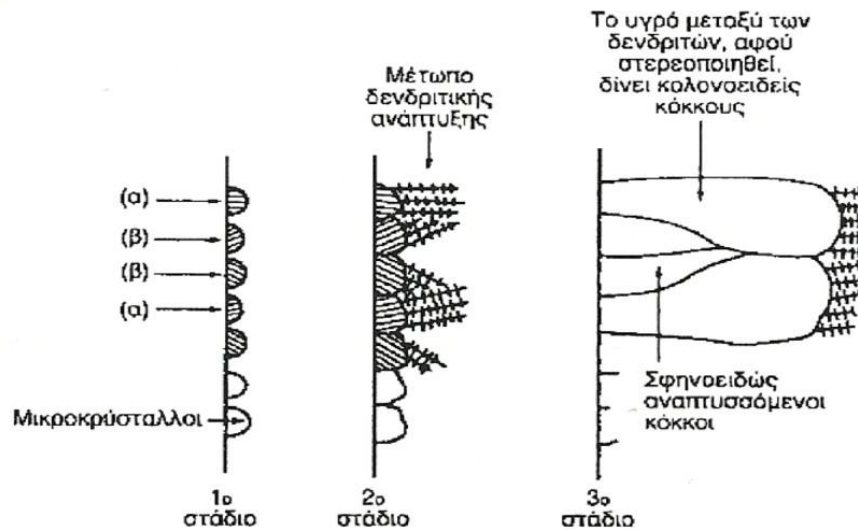
- Μικροκρυσταλλική ζώνη

Τα τοιχώματα του τύπου έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία από το τήγμα και ευνοούν την ετερογενή πυρηνοποίηση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία της πρώτης ζώνης, της μικροκρυσταλλικής ζώνης. Η κρυσταλλική και λεπτόκοκκη δομή είναι κύρια χαρακτηριστικά αυτής της μικρού πάχους ζώνης, και οφείλονται στην απότομη ψύξη. Σημαντικά και καθοριστικά στοιχεία για τη δομή και την ανάπτυξη αυτής της ζώνης είναι οι πολυπληθείς σχηματιζόμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης, λόγω της υψηλής υπόψυξης, που έχουν σαν αποτέλεσμα, η ανάπτυξη των κόκκων να είναι ανταγωνιστική και να περιορίζεται γρήγορα. Η θερμοκρασία του τήγματος και οι θερμικές ιδιότητες του υλικού του καλουπιού είναι τα στοιχεία που επηρεάζουν το σχηματισμό των πυρήνων κρυστάλλωσης. Άλλο ένα χαρακτηριστικό στοιχείο αυτής της ζώνης αποτελούν οι ισοαξονικοί μικρού μεγέθους και τυχαίου προσανατολισμού κρύσταλλοι.

- Βασαλτική ζώνη

Η βασαλτική ζώνη μαζί με τη μικροκρυσταλλική ζώνη συνιστούν το χαρακτηριστικό στοιχείο του ιστού στερεοποίησης που ονομάζεται διακρυστάλλωση. Υπάρχουν όμως αρκετές διαφορές ανάμεσα στις δύο ζώνες. Κύριο χαρακτηριστικό της βασαλτικής ζώνης αποτελεί η μικρότερη υπόψυξη, γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη θερμοκρασία που υπάρχει στο υγρό κέντρο του τήγματος. Επίσης, οι κρύσταλλοι είναι αρκετά διαφορετικοί, λόγω της επιλεκτικής ανάπτυξη ορισμένων κρυστάλλων της μικροκρυσταλλικής ζώνης. Έτσι οι κρύσταλλοι της βασαλτικής ζώνης ακολουθούν συγκεκριμένες κατευθύνσεις, είναι ευμεγέθεις κολονοειδούς μορφής δενδριτικοί

κρύσταλλοι, με επιμήκη ανάπτυξη, κατά τη διεύθυνση της θερμοκρασιακής βάρθρωσης και κάθετα στα τοιχώματα του τοίχου.



Εικόνα 3: Δενδριτική ανάπτυξη [4]

Οι πρώτοι κρύσταλλοι πυρηνοποιούνται με τυχαίους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Αναπτύσσονται με δενδριτική μορφή ακολουθώντας πάντοτε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Οι κρύσταλλοι τύπου α αναπτύσσονται ως έχουν, μέσα στην υγρή φάση. Οι κρύσταλλοι τύπου β αναπτύσσονται σφηνοειδώς μεταξύ των κρυστάλλων τύπου α, οι οποίοι ενδέχεται να κυριαρχηθούν ως κολονοειδείς κόκκοι.

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

- Ισοαξονική ή κεντρική ζώνη

Η τρίτη ζώνη αντιστοιχεί στην καρδιά του πλινθώματος μεγάλου πάχους και στη πράξη, εμφανίζεται μόνο κατά τη χύτευση των κραμάτων. Χαρακτηρίζεται από τη μικρή τιμή της υπόψυξης και την ανάπτυξη μικρού αριθμού κόκκων, εξαιτίας του ότι το τήγμα έχει σχεδόν την ίδια θερμοκρασία σε όλο το κέντρο του. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό στοιχείο είναι ότι η στερεοποίηση πραγματοποιείται με ισόθερμο τρόπο. Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται με τυχαίο προσανατολισμό μέχρις ότου ο ένας συναντήσει τον άλλο, ενώ πλέον μέσα στο τήγμα μέχρις ότου ολοκληρωθεί η στερεοποίηση.

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

Ο αργός ρυθμός της διαδικασίας της στερεοποίησης σε αυτή την περιοχή, οφείλεται :

- α) στη μεγάλη απόσταση από τα τοιχώματα του καλουπιού
- β) στη συστολή του ήδη στερεοποιημένου τήγματος που μπορεί να δημιουργήσει διάκενο μεταξύ του στερεοποιημένου τμήματος του χυτού και των τοιχωμάτων του καλουπιού, το οποίο αποτελεί κακό αγωγό θερμότητας [4, 5, 6].

1.6 Διαφορισμός

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

- Μακροδιαφορισμός είναι η χημική ανομοιογένεια σε όλη την έκταση ενός μεταλλικού πλινθώματος χύτευσης (χελώνας), που δεν είναι δυνατόν να εξαλειφθεί με ανόπτηση. Το φαινόμενο του μακροδιαφορισμού οφείλεται στη μη σύγχρονη στερεοποίηση του συνόλου του τήγματος, κατά τη διάρκεια της οποίας το υγρό μέταλλο εμπλουτίζεται συνεχώς σε ακαθαρσίες, ώστε το τμήμα που στερεοποιείται τελευταίο να είναι πλουσιότερο σε ακαθαρσίες που συχνά αναφέρονται με τον όρο σύνδρομα ή συνοδά στοιχεία.
- Μικροδιαφορισμός είναι η χημική ανομοιογένεια σε κλίμακα κόκκου (δενδριτών), οφείλεται στην ταχεία στερεοποίηση του κράματος και εντοπίζεται συνήθως στα τμήματα του πλινθώματος, τα οποία στερεοποιούνται ταχύτατα. Κατά το μικροδιαφορισμό εμφανίζονται φάσεις που δεν προβλέπονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα ισορροπίας.

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

Μεταξύ των κλάδων των δενδριτών οι παγιδευόμενες, υπολοιπούμενες ποσότητες υγρού είναι πλουσιότερες σε διαλυόμενο στοιχείο και οδηγούν σε μικροδιαφορισμό.

Τέλος, οι μικρές ποσότητες υγρού που παγιδεύονται μεταξύ των δενδριτικών κλάδων και οι οποίες δεν έχουν πλέον επαφή με τον κύριο όγκο του υπόλοιπου υγρού, οδηγούν σε ενδοδενδριτικό διαφορισμό. Εντός του παγιδευμένου αυτού υγρού η συγκέντρωση σε διαλυόμενο στοιχείο είναι μεγαλύτερη εκείνης του υπόλοιπου συνόλου [4].

1.7 Ελαττώματα χυτών

Τα ελαττώματα των χυτών αντικειμένων μπορεί να είναι χημικής φύσης, τα οποία αποδίδονται γενικώς στο φαινόμενο του διαφορισμού, να είναι φυσικά ελαττώματα όπως οι διακενώσεις ή να εμφανίζονται τυχαία. Στα τυχαία ελαττώματα κατατάσσονται οι ασυνέχειες στη μάζα του χυτού λόγω συστολής κατά την απόψυξη όπως σχισμές και ρωγματώσεις.

Ειδική κατηγορία ελαττωμάτων αποτελούν αυτά που προκύπτουν από τη μη καλή εκτέλεση της χύτευσης. Τέτοια είναι:

- Μη μεταλλικά εγκλείσματα δηλαδή αδιάλυτες ακαθαρσίες σκουριάς ή σωματιδίων που υπάρχουν στο τήγμα. Έχουν διάφορες διαστάσεις και κατά την πήξη συγκεντρώνονται στην περιοχή των διακενώσεων και δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης, επηρεάζοντας έτσι τη στερεοποίηση του χυτού.
- Αέρια εγκλείσματα που είτε εκλύονται από το τήγμα, είτε προέρχονται από τη χημική αντίδραση σε υψηλή θερμοκρασία μεταξύ συστατικών του τήγματος (π.χ. ο C στον χάλυβα) και της ατμόσφαιρας ή της υγρασίας της άμμου χύτευσης. Όταν τα αέρια εγκλωβίζονται στη μάζα του χυτού δημιουργούν τα σπήλαια, ενώ όταν εντοπίζονται σε επιφανειακές περιοχές χαρακτηρίζονται ως φυσαλίδες. Συνήθως παρατηρούνται σε ενδιάμεση ζώνη, παράλληλη προς τον κατακόρυφο άξονα του πλινθώματος.
- Ρωγματώσεις του υλικού εξαιτίας της απότομης συστολής του ρευστού και την ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων.
- Ασυνέχειες λόγω διακοπτόμενης απόχυσης ρευστού στο καλούπι.
- Γεωμετρικές παραμορφώσεις και εξογκώματα, λόγω κακής τοποθέτησης του καλουπιού, γεωμετρικής πολυπλοκότητας του χυτού ή κακής συμπίεσης αποτυπώματος.
- Ψυχρές σταγόνες, λόγω εκτίναξης σταγονιδίων του τήγματος κατά την απόχυση μέσα στο καλούπι. Τα σταγονίδια αυτά στερεοποιούνται πρώτα, οξειδώνονται και συμβάλλουν στην ανομοιογένεια της επιφανειακής δομής του χυτού [4].

2. Διάβρωση και Πάτινα

Σύμφωνα με τον D. A. Scott [1], η πάτινα και η διάβρωση είναι στην ουσία δύο διαφορετικές εκφάνσεις του ίδιου φαινομένου, δηλαδή της αλλοίωσης της επιφάνειας ενός υλικού με την πάροδο του χρόνου. Ο όρος πάτινα σύμφωνα με τον ίδιο χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα λείο συνεχές επιφανειακό στρώμα, που αναπτύσσεται στα μεταλλικά αντικείμενα και διατηρεί τις λεπτομέρειες και το αρχικό σχήμα του αντικειμένου, ενώ, ο όρος διάβρωση, χρησιμοποιείται για να περιγράψει ορυκτές αποθέσεις που δεν σχηματίζουν ένα συνεχές λείο στρώμα.

Συμπληρωματικά, ένα τρίτο είδος επιφανειακού στρώματος αποτελεί η συσσώρευση στην επιφάνεια ορυκτών του εδάφους, κάρβουνου, ξύλου, υφάσματος και άλλων υλικών, τα οποία είτε προσαρτώνται στα υλικά διάβρωσης του χαλκού, είτε τα αντικαθιστούν.

Επιπλέον, υπάρχουν αρκετοί διαχωρισμοί ανάμεσα στη σημασία των δύο λέξεων. Συγκεκριμένα, η πάτινα μπορεί να οριστεί ως η συσσώρευση των προϊόντων διάβρωσης και άλλων υλικών από το περιβάλλον, ενώ η διάβρωση ως η χημική προσβολή ενός περιβάλλοντος στο υλικό. Άλλωστε ενδεικτική είναι η επιρροή των διάφορων μηχανισμών διάβρωσης στα χαρακτηριστικά της δομής και της χημείας της πάτινας.

Κατά τη διάρκεια του φαινομένου της διάβρωσης, παρατηρούνται:

- Τοποχημικές δράσεις: εμφάνιση έντονης διαφοράς διάβρωσης ακόμη και σε δύο σημεία αρκετά κοντινά, τα οποία όμως βρίσκονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες σε μικροσκοπική κλίμακα.
- Διόγκωση μετάλλων ή κραμάτων: σημαντικό στοιχείο εδώ, αποτελεί η δυνατότητα των προϊόντων διάβρωσης να παραμένουν στην επιφάνεια.
- Μακροσκοπική κινητικότητα: αφορά τη διάχυση των μεταλλικών ιόντων και τον σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης χωρίς άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον δηλαδή, πάνω σε μεταλλικά ή μη καλυπτικά επιστρώματα του μετάλλου ή του κράματος [1, 7].

Όσον αφορά τα κράματα χαλκού, ιδιαίτερα σημαντική είναι η παρουσία των παρακάτω:

- Ενδοκρυσταλλική διάβρωση
- Περικρυσταλλική διάβρωση
- Διαβρωμένων ζωνών ολίσθησης
- Διδυμιών
- Κυπρίτη σε επαφή με το μέταλλο

2.1 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, όλα τα μέταλλα και τα κράματα παθαίνουν αυτόματα διάβρωση, αφού είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα σε σχέση με τη φυσιολογική οξειδωμένη μορφή τους με την οποία συναντώνται στη φύση ως μεταλλεύματα. Συμπληρωματικά, αποδεικνύεται ότι η διάβρωση λειτουργεί σαν αυθόρμητη αντίδραση σε συνηθισμένη θερμοκρασία και χωρίς υγρασία, κάτι το οποίο καθίσταται δυνατό αφού η μεταβολή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού ($\Delta\mu_{00}$) είναι αρνητική.

Σύμφωνα με τον Wagner, μεταξύ οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος και όλων των μετάλλων και των κραμάτων δημιουργείται αυθόρμητα γαλβανικό στοιχείο με ηλεκτρολύτη τα προϊόντα της διάβρωσης. Επιπλέον, η διάβρωση συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί το υλικό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το δυναμικό διάβρωσης, η φορά δηλαδή του δυναμικού των γαλβανικών στοιχείων, το αντίστοιχο μέγεθος κβάντου της ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να απορροφηθεί, καθώς και το ποσό αυτής της ενέργειας είναι ικανά και κατάλληλα να δημιουργήσουν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στα μέταλλα, στη συνηθισμένη θερμοκρασία. Επιπλέον, το δυναμικό της διάβρωσης ενισχύεται από:

- Υγρασία
- Πρόσμιξη αγενέστερου μετάλλου
- Πρόσμιξη ευγενέστερου ή παθητικότερου μετάλλου
- Μη μεταλλική πρόσμιξη
- Γεωμετρικές αταξίες δομής
- Ενδόκοκκες αταξίες δομής
- Διαφορικό αερισμό

Τέλος, θα πρέπει να επισημανθούν κάποια στοιχεία ως προς την εκλεκτική διάβρωση. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τα μέταλλα και τα κράματα, η εκλεκτική διάβρωση σε διάλυμα ιόντων καθορίζεται είτε από την τιμή του κανονικού δυναμικού τους, είτε από την τιμή του δυναμικού τους που προκύπτει υπολογιστικά με τη βοήθεια της εξίσωσης Nernst. Όμως, πέρα από αυτή τη συγκεκριμένη περίπτωση, για τον καθορισμό της εκλεκτικής προδιάθεσης διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων απαιτείται η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, μάλιστα η πρόβλεψη αυτή θα πρέπει να συνοδεύεται από την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης [1, 7].

2.2 Κινητική της διάβρωσης

Η κινητική προσέγγιση του φαινομένου της διάβρωσης είναι εξίσου σημαντική με τη θερμοδυναμική, αφού και αυτή καθορίζει τη δυνατότητα διεξαγωγής του φαινομένου. Αν ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πολύ αργός, η αντίδραση δε μπορεί να πραγματοποιηθεί. Στη μελέτη της διάβρωσης το κύριο πρόβλημα είναι ότι είναι δύσκολο να καθοριστούν οι παράγοντες της κινητικής προσέγγισης σε περιπτώσεις διάβρωσης που διαρκούν εκατοντάδες χρόνια.

Η διάβρωση μπορεί να είναι αυθόρμητη ή εκβιασμένη, ανεξάρτητα από το είδος των δράσεων και την κλίμακα στην οποία πραγματοποιούνται και τέλος, ανεξάρτητα από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Στην πράξη, όλες οι μορφές διάβρωσης ακολουθούν τους τέσσερις μηχανισμούς που είναι οι εξής:

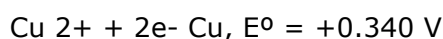
- Μηχανισμός κατά Wagner: περιγράφει τη διάχυση ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός χαρακτηρίζεται ως γενικής ισχύος αφού ισχύει για όλες τις διαβρώσεις ηλεκτροχημικής φύσης και για μερικές διαβρώσεις μικτές δηλαδή ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης.
- Μηχανισμός χημικής διάλυσης.
- Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή κατά μήκος του ενεργού δρόμου, για τις περιπτώσεις ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.
- Μηχανισμός εξάχνωσης μόνο για τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση [1].

2.3 Διάβρωση και Στοιχεία Κραματοποίησης

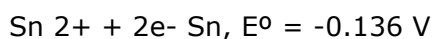
A. Ηλεκτροχημική σειρά

Στην μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης, η ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων έχει ιδιαίτερη σημασία αφού καθορίζει εν μέρει την επιλεκτική διάβρωση των μετάλλων του κράματος. Ακολουθεί η παρουσίαση της ηλεκτροχημικής σειράς των μετάλλων του μπρούτζου. Πρέπει να σημειωθεί ότι το δυναμικό αναγωγής έχει υπολογιστεί ως προς το δυναμικό αναγωγής αναφοράς E^0 του υδρογόνου που έχει τιμή 0.

1. Δυναμικό αναγωγής δισθενούς χαλκού ως προς το μεταλλικό χαλκό



2. Δυναμικό αναγωγής κασσιτέρου



Είναι φανερό, ότι στον μπρούτζο, ο κασσίτερος θα αποτελεί την άνοδο και θα είναι η κινητήριος δύναμη για τη διάβρωση [10].

B. Αποκασιτεροποίηση

Η αποκασιτεροποίηση αποτελεί ένα κοινό φαινόμενο των διαβρωμένων μπρούτζων και αποτελεί αντίστοιχο φαινόμενο της αποψευδαργυροποίησης των ορείχαλκων, κράμα χαλκού και ψευδαργύρου. Εξετάζοντας την κατηγοριοποίηση της διάβρωσης στην οποία η διάβρωση ελέγχεται από τα ανιόντα, παρατηρείται η απομάκρυνση και διάλυση της πλούσια φάσης του μπρούτζου σε κασσίτερο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός επιφανειακού στρώματος διάβρωσης είτε από οξειδίο του κασσίτερου κασσιτερίτης (SnO_2) είτε από οξειδίο του κασσιτέρου μαζί με κυπρίτη (Cu_2O), μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) ή/και αζουρίτη ($2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Επιπλέον, εξαιτίας αυτού η α' φάση του κράματος θα διαβρωθεί τελευταία. Υπάρχουν μάλιστα αρκετές και διαφορετικές αναλύσεις για το στρώμα διάβρωσης που δημιουργείται.

Ένα σημαντικό επιπλέον στοιχείο της διεργασίας της αποκασιτεροποίησης, αποτελεί η εμφάνιση δευτερογενή (επανατοποθετημένου) μεταλλικού χαλκού στους διαβρωμένους μπρούτζους. Ο μεταλλικός χαλκός εμφανίζεται ως:

- Μικρά σωματίδια ανάμεσα σε μεμονωμένες ενστρώσεις κυπρίτη.
- Σφαιρικά σωματίδια τα οποία έχουν καταλάβει πλήρως ή μερικώς θέσεις στις οποίες υπήρχαν σωματίδια μολύβδου.
- Χονδρόκοκκα ή λεπτόκοκκα σωματίδια σε ενδοδενδριτικές περιοχές.
- Λωρίδες επανατοποθετημένου χαλκού σε ρωγμές της μάζας του μετάλλου.
- Ζώνες επανατοποθετημένου χαλκού στα εξωτερικά στρώματα διάβρωσης.

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το κοινό σημείο των διαφόρων ερμηνειών για το μηχανισμό σχηματισμού του επανατοποθετημένου μεταλλικού χαλκού, είναι η άμεση σύνδεσή του σχηματισμού του μεταλλικού χαλκού με το φαινόμενο της αποκασιτεροποίησης. Μάλιστα, πολλές φορές ταυτίζεται ο μεταλλικός χαλκός που εναποτίθεται στο αντικείμενο από το διάλυμα με τον χαλκό, ο οποίος προκύπτει από την επιλεκτική διάβρωση της πλούσιας σε κασσίτερο φάσης (δηλαδή από το φαινόμενο της αποκασιτεροποίησης). Όμως, οι πιο διαφωτιστικές έρευνες έδειξαν ότι η εμφάνιση του επανατοποθετημένου χαλκού σχετίζεται περισσότερο με την ύπαρξη μιας κρίσιμης συγκέντρωσης ιόντων χαλκού στο διάλυμα, πάνω από την οποία ο διαλυμένος χαλκός αρχίζει να επανατοποθετείται στην επιφάνεια ως μεταλλικός χαλκός [2].

2.4 Είδη διάβρωσης

Η κατηγοριοποίηση της διάβρωσης γίνεται με διάφορα κριτήρια, τα οποία οδηγούν σε διαφορετικές κατηγοριοποιήσεις. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το υλικό και το περιβάλλον διάβρωσης ή το διαβρωτικό μέσο θεωρούνται και εξετάζονται ως ένα ενιαίο σύστημα.

Το σημαντικό στοιχείο, όσον αφορά την κατηγοριοποίηση των διαφόρων ειδών διάβρωσης είναι ότι η κατηγοριοποίηση αυτή καθορίζει τον τρόπο διερεύνησης και παρουσίασης των αιτιών που προκαλούν τη διάβρωση, καθώς και των προϊόντων που προκύπτουν [1, 7].

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα πιο συνήθη κριτήρια του φαινομένου της διάβρωσης που είναι τα εξής :

- Με κριτήριο τη μορφή και τα αποτελέσματα
- Με κριτήριο το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος
- Με κριτήριο τη μετανάστευση ιόντων

Στη συνέχεια, ακολουθεί η συνοπτική ανάλυση των προαναφερθέντων ειδών διάβρωσης.

- Είδη διάβρωσης με κριτήριο τη μορφή και τα αποτελέσματα

α) Η Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση: είναι η διάβρωση κατά την οποία δημιουργείται ένα ομοιόμορφο σχεδόν ισοπαχές στρώμα προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος (λαμβάνει χώρα ομοιόμορφη περίπου διάλυση της επιφάνειας).

β) Η Διάβρωση με βελονισμούς, μακροσκοπική τοπική διάβρωση: περιγράφει είτε τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης (ακόμα και στην περίπτωση όπου το μέταλλο ή το κράμα είναι καλυμμένο με τα προϊόντα διάβρωσης ή είναι καλυμμένο με χρώμα, ή έχει επιμεταλλωθεί), είτε την εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας.

γ) Η Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση: είναι το είδος της διάβρωσης το οποίο είναι το πιο οδυνηρό, αφού μια μικρή απώλεια υλικού λόγω της διάβρωσης ισοδυναμεί με μεγάλη καταστροφή του μετάλλου και επιφέρει αρκετά μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα: Η δημιουργία εσοχής στην επιφάνεια ενός τμήματος ή μηχανικής κατασκευής που καταπονείται μηχανικά, όπως είναι οι γέφυρες, οι κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα ή οι πρόβολοι ανυψωτικών μηχανημάτων

(εξαιτίας της διάβρωσης με βελονισμούς ή μηχανικές κακώσεις) μπορεί να οδηγήσει σε ψαθυρή θραύση ολόκληρου του τμήματος (ακόμα και στην περίπτωση όπου οι εφελκυστικές τάσεις είναι μικρότερες του 10% του φορτίου θραύσης του τμήματος αυτού).

δ) Η Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση: χαρακτηρίζεται ως καθαρά μηχανικό είδος και κατά τη διάρκειά του δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια και κρατήρες λόγω της τοπικής εξάχνωσης υλικού (εξαιτίας της εμφάνισης υποπίεσης). Οι συνθήκες για την ανάπτυξη σπηλαιώδους μηχανικής διάβρωσης, εμφανίζονται σε περιπτώσεις περιστρεφόμενων πτερυγίων αντλιών, ελίκων πλοίων και αεροπλάνων, ενώ το συγκεκριμένο είδος διάβρωσης εμφανίζεται και κατά τη ροή των ρευστών σε σωλήνες [7].

- Είδη διάβρωσης με κριτήριο το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης, ενώ η διάκριση των ειδών διάβρωσης με κριτήριο το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος στο οποίο αναπτύσσονται, δεν οδηγεί σε κάποια ουσιαστική διαφοροποίηση στο επίπεδο του ορισμού της διάβρωσης, εντούτοις υπάρχουν οι σχετικές διαφοροποιήσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το εκάστοτε διαβρωτικό περιβάλλον επηρεάζει τη μορφή και τα αποτελέσματα της διάβρωσης και επιφέρει μια ποσοτική διαφορά, από την άποψη της ταχύτητας της διάβρωσης. Κάποια είδη διάβρωσης είναι τα ακόλουθα:

- α) Διάβρωση στον αέρα, ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο
- β) Διάβρωση πάνω ή μέσα στο έδαφος, ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο
- γ) Διάβρωση σε γλυκό νερό μέσα, πάνω ή στο κοντινό χώρο, καθαρό ή ρυπασμένο
- δ) Διάβρωση σε θαλασσινό νερό μέσα, πάνω ή στο κοντινό χώρο, καθαρό ή ρυπασμένο
- ε) Διάβρωση με καυσαέρια ή θερμά αέρια ξηρά ή με υγρασία
- στ) Χημική διάβρωση, με χημικά μέσα, χαρακτηριστικό αποτέλεσμα της οποίας είναι συνήθως η ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου
- ζ) Πυρηνική διάβρωση σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον

Καταρχάς, όπως προαναφέρθηκε ο διαχωρισμός με βάση μόνο το περιβάλλον διάβρωσης δεν είναι απόλυτος. Φυσικό επόμενο είναι ο σχηματισμός του ίδιου προϊόντος κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Όμως, ο παράγοντας που επιφέρει μεγάλες διαφορές, όσον αφορά την ταχύτητα της διάβρωσης, είναι η ύπαρξη ή μη υγρασίας ή νερού. Συγκεκριμένα, η παρουσία υγρασίας φανερώνει προδιάθεση για ανάπτυξη διάβρωσης με βελονισμούς, ταχύτερη μορφή διάβρωσης, ενώ η απουσία της υγρασίας συνήθως συνοδεύεται από ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση.

Επιπλέον, ένας πρόσθετος τύπος διάβρωσης η βιολογική διάβρωση συνοδεύει και εντείνει τους τύπους διάβρωσης β, γ και δ, συγκεκριμένα, η διάβρωση εντείνεται από τις όξινες εκκρίσεις των ρυπαινόντων οργανισμών. Τέλος, η διάβρωση εντείνεται στους τύπους γ και δ εξαιτίας της προσκόλλησης και ανάπτυξης μικροοργανισμών φυτικής/ζωικής προέλευσης και ζώων [7].

- Είδη διάβρωσης με κριτήριο τη μετανάστευση ιόντων

Αυτή η κατηγοριοποίηση προτάθηκε ως βασική αρχή για την ανάλυση της διάβρωσης των μπρούτζινων αντικειμένων [8]. Τα είδη διάβρωσης είναι :

α) Διάβρωση ελεγχόμενη από κατιόντα

Τα κατιόντα, όπως τα ιόντα του χαλκού ή του κασσιτέρου διαχέονται στην επιφάνεια του μετάλλου, ελέγχοντας έτσι τον ρυθμό των αντιδράσεων διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα. Συνήθως, πρόκειται για μια αργή διεργασία διάχυσης που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πάτινας, ιδιαίτερα από στρώματα κυπρίτη τα οποία διατηρούν το σχήμα και τις λεπτομέρειες.

β) Διάβρωση ελεγχόμενη από ανιόντα

Η διάβρωση συνοδεύεται από έντονη αλλαγή του όγκου της διεπιφάνειας της διάβρωσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία παχύτερων και λιγότερο συναφή, ως προς την επιφάνεια, προϊόντων διάβρωσης. Επιπλέον, ευκίνητα ιόντα, όπως τα χλωριόντα, εντείνουν το συγκεκριμένο είδος διάβρωσης. Η μετανάστευση, ως ανιόντα, από το περιβάλλον στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, επιταχύνει το ρυθμό της διάβρωσης και παράγει στρώματα διάβρωσης. Είναι φανερή η σημασία της συγκεκριμένης κατηγοριοποίησης, αφού μπορεί να γίνει δυνατή η πρόβλεψη των προϊόντων διάβρωσης και έτσι το διαβρωτικό περιβάλλον έρχεται σε δεύτερη μοίρα.

Σε αυτό το σημείο, έχει μια ειδική σημασία, να αναφερθούν συνοπτικά κάποια στοιχεία όσον αφορά τον ίδιο το μετασχηματισμό του αρχικού μετάλλου ή κράματος στα προϊόντα διάβρωσης. Η ειδική σημασία αυτού του στοιχείου βρίσκεται στην πιθανή διατήρηση του αρχικού σχήματος του αντικειμένου. Ο μετασχηματισμός, καθώς και η περαιτέρω ανάπτυξη των στρωμάτων διάβρωσης, κατηγοριοποιούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

α) Επιταξία

Η επιταξία είναι το φαινόμενο κατά το οποίο τα προϊόντα διάβρωσης διατηρούν την ίδια δομή με το μέταλλο που αντικαθιστούν, δηλαδή διατηρούν τον ίδιο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό με τους κρυστάλλους του αρχικού μετάλλου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διατήρηση της ψευδόμορφης δενδριτικής δομής του κράματος του χαλκού από τον κυπρίτη, καθώς η διάβρωση διεισδύει στο κράμα.

β) Τοποταξία

Η τοποταξία αφορά στην πιθανή αλλαγή του κρυσταλλικού πλέγματος του αρχικού μετάλλου εξαιτίας του μετασχηματισμού ενός προϊόντος διάβρωσης προς ένα άλλο, στη στερεή φάση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η δομή του νέου προϊόντος διάβρωσης να μην διατηρεί καμία ομοιότητα σε σχέση με το αρχικό κράμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μετασχηματισμός του κυπρίτη σε τενορίτη, καθώς και ο μετασχηματισμός του θειούχου χαλκού σε θειικό χαλκό.

γ) Ανάπλαση-Αναδόμηση

Η ανάπλαση-αναδόμηση, αφορά τη διάλυση ή τη χημική μετατροπή των αρχικών προϊόντων διάβρωσης σε νέα εντελώς διαφορετικά προϊόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάλυση του κυπρίτη που επιφέρει την εναπόθεση του μεταλλικού χαλκού στη θέση του κυπρίτη. Αυτή η διεργασία γίνεται σε χημικό διάλυμα που χαρακτηρίζεται από χαμηλή τιμή pH και χαμηλή σχετική πίεση οξυγόνου [1, 8].

2.5 Η Πάτινα σε μπρούτζινα αντικείμενα

Γίνεται εύκολα αντιληπτός ο σημαντικός ρόλος που κατέχει η πάτινα. Συγκεκριμένα, ως προς την ανάλυση των διαβρωμένων μπρούτζινων αντικειμένων, η ανάλυση της πάτινας είναι αρκετά σημαντική και μπορεί να δώσει απαντήσεις σε ότι αφορά τη φύση των αλλαγών που γίνονται στην επιφάνεια των μπρούτζινων αντικειμένων με το πέρασμα του χρόνου καθώς και τη σύνδεση της εκάστοτε αλλαγής με μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Επίσης, η ανάλυση της πάτινας δίνει πολλές φορές πληροφορίες για την αρχική εμφάνιση του μετάλλου ή του κράματος [1].

Η πιο συνηθισμένη κατηγοριοποίηση της πάτινας δημιουργείται με κριτήριο τον τρόπο δημιουργίας της και οδηγεί στο διαχωρισμό της πάτινας σε:

- φυσική πάτινα και
- τεχνητή πάτινα.

Η φυσική πάτινα δημιουργείται από τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου και περιγράφει το λείο και ελκυστικό στρώμα που καλύπτει την επιφάνεια με το πέρασμα του χρόνου.

Η τεχνητή πάτινα αφορά την επεξεργασία της επιφάνειας του αντικειμένου ώστε να δημιουργηθεί ένα χρωματιστό στρώμα, μια ένωση χαλκού ή ένα επιθυμητό προϊόν διάβρωσης. Μάλιστα, η τεχνητή πάτινα χρησιμοποιείται συχνά από καλλιτέχνες ώστε να προσδώσουν έναν ιδιαίτερο τύπο διακόσμησης [9].

Ένας άλλος τρόπος διαχωρισμού της πάτινας οδηγεί στην κατηγοριοποίηση σε ευγενή πάτινα με λείο και ενιαίο επιφανειακό στρώμα και τεχνητή που χαρακτηρίζεται από ένα γυαλιστερό και λείο φινίρισμα.

Σε ότι αφορά την πάτινα στους μπρούτζους, η χημική φύση και η δομή της πάτινας επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η σύσταση και η μικροδομή του κράματος και το διαβρωτικό περιβάλλον. Φυσικό επακόλουθο αυτού είναι η ενδεχόμενη δημιουργία σύνθετων και ετερογενών στρωμάτων διάβρωσης στους μπρούτζους. Όμως, ανεξάρτητα από την σύσταση του εκάστοτε κράματος, οι διάφορες μορφές πάτινας στους μπρούτζους παρουσιάζουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά ως προς τη μορφολογία, όπως είναι τα στρώματα διάβρωσης με έντονη παρουσία του κασσιτέρου. Πάντως, έχει επιβεβαιωθεί, ότι η δημιουργία της πάτινας στους μπρούτζους σε φυσικό περιβάλλον σχετίζεται κυρίως με το φαινόμενο της αποχαλκοποίησης (decuprification), δηλαδή της επιλεκτικής διάλυσης του χαλκού που συνδέεται με την εσωτερική οξείδωση του κράματος.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διατήρηση της πάτινας δεν είναι πάντα θεμιτή. Σίγουρα η πάτινα είναι χρήσιμη από την πλευρά της αισθητικής και κυρίως από την πλευρά της προστασίας του αντικειμένου και συχνά οι επιστήμονες οδηγούνται στη διαδικασία του εκ νέου πατιναρίσματος για την προστασία κραμάτων χαλκού στο εξωτερικό περιβάλλον. Όμως, πολλές φορές οδηγεί σε καταστροφικά φαινόμενα για το μπρούτζο, για την επιφάνεια του ή το εσωτερικό τμήμα του, χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η λεγόμενη ασθένεια του χαλκού, η οποία θα αναλυθεί σε επόμενα κεφάλαια.

- **Μορφολογία της φυσικής πάτινας στο μπρούτζο**

Η μελέτη της μορφολογίας της φυσικής πάτινας στο μπρούτζο είναι πολύ σημαντική, αφού δίνει πληροφορίες όχι μόνο για τα προϊόντα διάβρωσης, αλλά και για τον έλεγχο και τον περιορισμό αυτού του ίδιου του φαινομένου. Για αυτό, η μελέτη και η ανάλυση μετάλλων ή κραμάτων που έχουν εκτεθεί για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα σε φυσικά περιβάλλοντα διάβρωσης είναι απαραίτητη. Έχουν ομαδοποιηθεί τα διάφορα φαινόμενα διάβρωσης που απαντώνται στους μπρούτζους με βάση το φαινόμενο της αποχαλκοποίησης (decuprification) και με κύριες παραμέτρους τις ιδιότητες και τη σύσταση του κράματος, καθώς και τις επιπτώσεις του περιβάλλοντος διάβρωσης. Μέσα, από την ανάλυση της διατομής διαφόρων κραμάτων, δημιουργήθηκαν δύο κατηγορίες επιφανειών διάβρωσης, οι ομαλές και οι τραχιές επιφάνειες. Μάλιστα το λεξιλόγιο που χρησιμοποιείται είναι το αποτέλεσμα της κατάταξης των επιμέρους επιφανειών στις δύο κατηγορίες με κριτήριο τη διατήρηση ή μη του ορίου της αρχικής επιφάνειας, και παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί [10].

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση επιφανειών της διάβρωσης [10]

	Είδος επιφάνειας					
	Ομαλές Επιφάνειες	Τραχιές επιφάνειες				
		Βελονισμοί (pits), ρωγματώσεις (crevices)	Πλακοειδής (lamellar plates)	Ρωγμές	Πεταλίδες (limpets), εξογκώματα (buboes)	Κρούστες (παχιές ή λεπτές)
Χρώμα	Μπλε, Πράσινο, Γκρι ανοιχτό έως σκούρο	Πράσινο	Πράσινο	-	Πράσινο και Κόκκινο	Κόκκινο, Πράσινο ή Καφέ
Εμφάνιση	Λεία και Γυαλιστερή	Ανώμαλη, τραχιά	Ανώμαλη, τραχιά	-	Ανώμαλη, τραχιά	Ανώμαλη, τραχιά
Σκληρότητα και πόσο συμπαγές είναι	Πολύ σκληρή, πυκνή-συμπαγής	Από εύθραυστη έως και σκληρή, με υφή πούδρας	Από σχεδόν σκληρή έως σκληρή	-	Από σχεδόν σκληρή έως σκληρή	Από εύθραυστη έως και σκληρή, με υφή πούδρας
Όριο αρχικής επιφάνειας	Ανέπαφη σε μικροσκοπική κλίμακα	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο	Κατεστραμμένο ή παραμορφωμένο	Παραμορφωμένο (ανέπαφο έως και κατεστραμμένο)
Είδος διάβρωσης	Ομοιόμορφη (γενική)	Ελάχιστη έως έντονη, τοπική	Ελάχιστα τοπική	Τοπική	Έντονη, Τοπική	Από γενική ανομοιόμορφη έως τοπική

Η ορθότητα των συμπερασμάτων βασίστηκε στην ακρίβεια της μεθόδου που ακολουθήθηκε. Τα αντικείμενα που αναλύθηκαν προήλθαν από την ίδια ανασκαφή, που έγινε σε μία περιοχή χωρίς ανθρώπινες επεμβάσεις. Στη συνέχεια, αφού τα κράματα χαρακτηρίστηκαν από πλευράς δομής και σύστασης, και με δεδομένη την επιρροή του διαβρωτικού περιβάλλοντος, έγινε η μελέτη της φυσικής πάτινας των αντικειμένων. Με αυτό τον τρόπο κατηγοριοποιήθηκαν οι σχηματισμοί προϊόντων διάβρωσης και ερευνήθηκαν οι μηχανισμοί σχηματισμού του.

Ακολουθεί η συνοπτική παρουσίαση των δύο ευρύτερων τύπων επιφανειών:

Τύπος I – Ομαλές επιφάνειες

Ο πρώτος τύπος ορίζεται ως ένα διπλό στρώμα παθητικής εναπόθεσης λόγω των ταυτόχρονων διεργασιών, της οξειδωσης του κασιτέρου με την επιλεκτική διάλυση του χαλκού, στο εσωτερικό στρώμα.

Αποτελεί τον τύπο της ευγενούς πάτινας και χαρακτηρίζεται από προστατευτικά επιφανειακά στρώματα διαφόρων χρωματισμών (μπλε, πράσινο έως και σκούρο πράσινο, σκούρο ή μεταλλικό γκρι), λεία και γυαλιστερά. Καθορίζεται από τα φαινόμενα

εσωτερικής οξειδωσης και χαρακτηρίζεται από μια δπλοστοιβάδα, από τη μη αλλαγή του όγκου του μετάλλου και από αξιόλογη αντίσταση στη διάβρωση.

Η διπλοστοιβάδα αποτελείται από :

- Ένα εξωτερικό στρώμα με διάφορους χρωματισμούς και πάχος από 5 έως 50 μm, που χαρακτηρίζεται από χαμηλό ποσοστό χαλκού, υψηλό ποσοστό κασσιτέρου και από την παρουσία συστατικών του περιβάλλοντος.
- Ένα εσωτερικό στρώμα, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κράμα, δεν έχει ομοιόμορφο σχήμα και χαρακτηρίζεται από την παρουσία χαμηλού ποσοστού του χαλκού, καθώς και από την παρουσία του οξυγόνου, ως το μόνο στοιχείο που έχει καταφέρει να διεισδύσει από το εξωτερικό περιβάλλον.

Τύπος II – Τραχιές επιφάνειες

Ο δεύτερος τύπος χαρακτηρίζεται από μεγάλο ρυθμό διάβρωσης και από την έντονη παρουσία των χλωριόντων και την επιλεκτική διάλυση του χαλκού στη διεπιφάνεια στρώματος-κράματος. Μάλιστα θεωρείται ως ο χαρακτηριστικός τύπος των επιφανειών των αρχαίων μπρούτζινων αντικειμένων.

Σε αντίθεση με τον τύπο I, στον τύπο II, τα όρια της αρχικής επιφάνειας δε διατηρούνται, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται είτε περιοχές στις οποίες τα όρια καλύπτονται από διάφορου είδους εξογκώματα ή κρούστες, είτε ζώνες στις οποίες τα όρια της αρχικής επιφάνειας είναι κατεστραμμένα και συνοδεύεται από απώλεια υλικού (π.χ. βελονισμοί, ρωγματώσεις, πλακοειδείς σχηματισμοί). Ο τύπος αυτός αφορά επιφάνειες ανομοιογενείς που παρουσιάζουν κρούστες (crusts), βελονισμούς(pitting), "πεταλίδες"(limpets) και γενικά εξογκώματα. Χαρακτηρίζεται από μια δομή τριών στρωμάτων:

- το εξωτερικό στρώμα με σύνθετες ενώσεις χαλκού (II), με χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα,
- το μεσαίο ως στρώμα του Cu_2O , με χαρακτηριστικό στοιχείο το κόκκινο χρώμα και την ασυνεχή και κατακερματισμένη δομή του,
- το εσωτερικό στρώμα, που χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο ποσοστό κασσιτέρου και μικρότερο ποσοστό χαλκού σε σχέση με τη σύσταση του κράματος. Η σύσταση του εσωτερικού στρώματος οφείλεται στη δράση στοιχείων του χώματος (κυρίως του O και των χλωριόντων Cl⁻). Οι χρωματισμοί του εσωτερικού στρώματος είναι συνήθως το κίτρινο, το καφέ και το πορτοκαλί [11, 12, 13].

3. Η σύσταση των μπρούτζινων γλυπτών και οι παράγοντες φθοράς

3.1 Σύσταση και κατασκευαστικές ατέλειες στο μπρούτζο

Ο καθαρός χαλκός κραματοποιείται με πολλά στοιχεία για να του προσδώσουν μικρές αλλαγές στις ιδιότητές του. Τα στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται για την κραματοποίηση του χαλκού είναι κυρίως Sn, Zn, Al, Fe, Ni, As, Pb, Bi, Ag, Zr.

Ο Sn είναι σχετικά αδιάλυτος στον χαλκό. Όταν η περιεκτικότητα σε Sn γίνει $\sim 10\%$, όπως προκύπτει από το διάγραμμα φάσεων Cu-Sn, αρχίζει να σχηματίζεται η δ φάση, μια σκληρή εύθραυστη ένωση του χαλκού και η επίδραση της στο κράμα είναι η ενίσχυση και η σκλήρυνση μέσω της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος. Γενικά το κράμα Cu-Sn (κρατέρωμα) έχει καλή πλαστικότητα όταν η περιεκτικότητα σε Sn είναι μέχρι 14% . Τα σφυρήλατα κρατερώματα διαμόρφωσης είναι πρακτικά με περιεκτικότητα Sn $4-8\%$ α φάση, ενώ τα κρατερώματα χύτευσης έχουν περιεκτικότητα σε Sn $9-20\%$ (20% είναι το όριο κατεργασιμότητας με κοπή). Τα κράματα με περιεκτικότητα $>20\%$ σε Sn έχουν πολύ μικρή κατεργασιμότητα και μεγάλη ευθραυστότητα και γι' αυτό το λόγο δεν χρησιμοποιούνται. Οι μπρούτζοι με $Sn > 5\%$ είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί στη ρευστομηχανική διάβρωση σε σχέση με τον καθαρό χαλκό, ενώ η αντοχή του στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι καλύτερη από εκείνη του ορείχαλκου (Cu-Zn). Ο Zn προσδίδει ικανότητες στην πλαστική διαμόρφωση του κράματος και μεταβάλλεται συναρτησί της περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο με όριο Zn $=28\%$, το κράμα αυτό εμφανίζει τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Η φάση α, όπως προκύπτει από το διάγραμμα φάσεων Cu-Zn, με περιεκτικότητα $5-39\%$ έχει καλή πλαστικότητα εν ψυχρώ. Οι ορείχαλκοι είναι στερεά διαλύματα Cu-Zn και σε περιεκτικότητα $\sim 15\%$ ονομάζονται «κόκκινοι ορείχαλκοι». Σε χαμηλές περιεκτικότητες το κράμα έχει περισσότερο το χρώμα του χαλκού παρά το κίτρινο, γενικά μεταβάλλεται ανάλογα με την περιεκτικότητα σε Zn.

Κράματα που περιέχουν λιγότερο από $9,4\%$ Al σχηματίζουν στερεό διάλυμα φάσης α και παρουσιάζουν ολκιμότητα και δυσθραυστότητα, καθώς και καλή αντοχή σε φθορά και κόπωση. Λόγω του σχηματισμού επιφανειακού στρώματος αλουμίνας (Al_2O_3) εμφανίζουν καλή αντοχή σε ατμοσφαιρική και θαλάσσια διάβρωση, καθώς και σε βιομηχανική διαβρωτική ατμόσφαιρα. Οι μπρούτζοι αλουμινίου είναι πιο ανθεκτικοί στην οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες από τα περισσότερα άλλα κράματα του χαλκού. [14] Το Si μειώνει το σημείο τήξης των κραμάτων, ενώ αυξάνει τη ρευστότητα τους και σε μέτριο βαθμό την αντοχή τους.

Ο Pb διευκολύνει τη χύτευση μειώνοντας τη θερμοκρασία τήξης κάτω από 900 βαθμούς, ενώ στην περίπτωση των χυτών αντικειμένων τα ποσοστά μεταξύ $0,8-1,2\%$ αποδίδονται σε ηθελημένη προσθήκη για τη βελτίωση της ευχυτότητας παρά σε

ακαθαρσίες του κατά την παραγωγή του χαλκού. Επιπλέον διευκολύνει την κατεργασιμότητά του κράματος, ενώ στις μέρες μας αντί για μόλυβδο προστίθεται Βισμούθιο, επειδή ο μόλυβδος προκαλεί σοβαρές ασθένειες στον άνθρωπο.

Ο P προστίθεται στα κρατερώματα σε ποσοστό από 0,01 – 0,35%, για καλύτερη αντοχή στη μηχανική φθορά και για μεγαλύτερη σκληρότητα.

Ο Fe σε χυτά αντικείμενα κραμάτων χαλκού δυσχεραίνει τη χύτευση, γιατί ανεβάζει τη θερμοκρασία τήξης και μειώνει την ευχυτότητα αλλά και την κατεργασία (πλαστικότητα) και η ύπαρξη του αποδίδεται σε ακαθαρσίες κατά την παραγωγή του χαλκού.

Η παρουσία του As και του Sb στο χαλκό προσδίδουν σκληρότητα. Ο Ag βελτιώνει την αντοχή του στη θερμότητα ενώ το Zr προστίθεται για την εκλέπτυνση των κόκκων και τη βελτίωση των μηχανικών του ιδιοτήτων. Πάντως το As, ο Pb, το Bi, αλλά και τα Ag, Zr με περιεκτικότητες <1% (ως ιχνοστοιχεία) προέρχονται πιθανότατα από το ίδιο το μέταλλευμα και δεν σημαίνει κατ' ανάγκη ότι προστέθηκαν ηθελημένα στο κράμα.

Γενικά η σύσταση του μεταλλικού κράματος από το οποίο είναι κατασκευασμένο το γλυπτό μπορεί να ευνοήσει ή όχι την έναρξη διάβρωσης.

Τέλος ατέλειες του κράματος, όπως η παρουσία ακαθαρσιών, πόρων ή ρωγμών, λόγω χύτευσης, μπορεί να επηρεάσουν τη συνολική ανθεκτικότητα του κράματος και να διευκολύνουν την έναρξη διάβρωσης. Αν οι επιφάνειες των μπρούντζινων γλυπτών έχουν υποστεί κατεργασία μετά τη χύτευση (λάξευση και στίλβωση), οι τελικές επιφάνειες είναι απαλλαγμένες από τέτοιου είδους ατέλειες και κατά συνέπεια πιο ανθεκτικές [14, 15].

3.2 Περιβαλλοντικοί και Ατμοσφαιρικοί παράγοντες

Η διαδικασία που προκαλεί το σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης στα κράματα χαλκού είναι συνήθως σύνθετη και ποικίλλει ανάλογα με το περιβάλλον και τη σύνθεση του υλικού. Οι αλλοιώσεις της επιφάνειας των υπαίθριων μπρούντζινων γλυπτών είναι αποτέλεσμα της επίδρασης του φυσικού περιβάλλοντος, κλιματολογικές συνθήκες, παρουσία ρύπων, πτηνών, αλλά και του ανθρώπινου παράγοντα, βανδαλισμοί. Η διεργασία μέσω της οποίας ένα μεταλλικό κράμα διαβρώνεται, όταν έρχεται σε επαφή με το νερό, είτε με τη μορφή βροχής είτε με τη μορφή υγρασίας, καθώς και σε επαφή με ρύπους ονομάζεται ηλεκτροχημική διάβρωση. Πριν τη βιομηχανική επανάσταση, τα υπαίθρια μπρούντζινα γλυπτά εμφάνιζαν φυσικά στρώματα διάβρωσης, τα οποία αναπτύσσονταν αργά, ανάλογα βέβαια με την υγρασία του περιβάλλοντος. Σήμερα, ο ρυθμός ανάπτυξης των στρωμάτων αυτών σε μπρούντζινα γλυπτά που εκτίθενται σε εξωτερικές συνθήκες έχει αυξηθεί λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Το κύριο χαρακτηριστικό της αστικής ατμόσφαιρας, στην οποία εκτίθενται τα γλυπτά στην Αθήνα, είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις SO₂ και NO₂, οι οποίες συντελούν στην επιτάχυνση της διάβρωσης του μπρούντζου. Στη ρύπανση της ατμόσφαιρας προστίθεται και η όξινη βροχή. Ταυτόχρονα οι περιοχές της Αθήνας που είναι πιο κοντά στη θάλασσα, όπου η παρουσία χλωριούχου νατρίου στην ατμόσφαιρα είναι αντίστοιχα πιο έντονη, σε συνδυασμό με υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ιδιαίτερα διαβρωτικού περιβάλλοντος [16, 17, 18].

Βροχή και ατμοσφαιρική υγρασία

Η παρουσία ενός λεπτού στρώματος νερού στην επιφάνεια του μπρούντζου, το οποίο μπορεί να προέρχεται είτε από υδρατμούς λόγω υψηλής υγρασίας είτε από το νερό της βροχής, είναι η βασική συνθήκη για την έναρξη των διαδικασιών διάβρωσης. Ο χρόνος παραμονής της υγρασίας στην επιφάνεια του γλυπτού είναι ακόμα ένας κρίσιμος παράγοντας διάβρωσης, αφού η διάβρωση ενεργοποιείται κυρίως όταν η επιφάνεια του μπρούντζου είναι υγρή. Οι περισσότεροι μηχανισμοί διάβρωσης στο χαλκό ενεργοποιούνται μόνο σε συνθήκες υγρασίας πάνω από 70%. Στην Αθήνα αυτό συμβαίνει μόνο κατά τους μήνες Νοέμβριο έως και Φεβρουάριο.

Η δράση της βροχής μπορεί να θεωρηθεί και ωφέλιμη πολλές φορές, καθώς παρασύρει και διαλύει τα προϊόντα διάβρωσης και εκπλένει τις επικαθίσεις από τις επιφάνειες των γλυπτών. Το φυσικό νερό της βροχής είναι ελαφρά όξινο, με τιμές pH γύρω στο 5,6. Από το 1960 και μετά η οξύτητα του νερού της βροχής αυξήθηκε σημαντικά λόγω των αυξημένων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), διοξειδίου του θείου (SO₂) και του αζώτου (NO₂) από τις βιομηχανίες και τα βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα. Μετά από την εφαρμογή αυστηρών μέτρων στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η ένταση του φαινομένου μειώθηκε, αλλά οι καταστροφές που προκλήθηκαν στο μεταξύ στις ανθρώπινες κατασκευές και στα φυσικά οικοσυστήματα δεν είναι αναστρέψιμες [19].

Η όξινη βροχή μπορεί να προκαλέσει κατά τόπους διάλυση της πάτινας που προστατεύει το μέταλλο και να δημιουργήσει τις κατάλληλες συνθήκες για την έναρξη διάβρωσης. Ο ρυθμός της ροής του νερού της βροχής στις μεταλλικές επιφάνειες σε συνδυασμό με την όξινη προσβολή αλλοιώνουν την αρχική πάτινα των γλυπτών δημιουργώντας έντονα ή αχνά «τρεξίματα». Σημειώνουμε επίσης, ότι ανεξάρτητα από την οξύτητα της βροχής και η συχνότητά της επηρεάζει τη διάβρωση.

Το Διοξείδιο του θείου (SO₂)

Το θείο στην ατμόσφαιρα βρίσκεται με τη μορφή αέριου διοξειδίου του θείου που εκπέμπεται κυρίως από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, βιομηχανίες, καύσεις

τροχοφόρων, κεντρικές θερμάνσεις, διυλιστήρια πετρελαίου, χημικές βιομηχανίες και χαρτοβιομηχανίες. Με τη μορφή αέριου ρύπου ή ως συστατικό της όξινης βροχής είναι ο σημαντικότερος παράγοντας ρύπανσης που συντελεί στην ταχύτερη διάβρωση του εκτεθειμένου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες γλυπτού. Η παρουσία του στην ατμόσφαιρα οδηγεί στη δημιουργία του Βροχαντίτη ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), ο οποίος έχει πράσινο χρώμα και είναι το πιο συνηθισμένο προϊόν διάβρωσης σε πάτινες μπρούτζου, αλλά και ο Αντλερίτης ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$). Στην παρουσία του οφείλεται το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα των υπαίθριων μπρούντζινων μνημείων/γλυπτών στις πόλεις.

Το Διοξείδιο και μονοξείδιο του αζώτου (NO_2 , NO)

Η παρουσία οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα οφείλεται στη χρήση καυσίμων κυρίως σε αυτοκίνητα, αλλά και σε βιομηχανικούς καυστήρες ή σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής.

Χλωριόντα

Η παρουσία ιόντων χλωρίου στην ατμόσφαιρα, είτε σε μορφή αέριου υδροχλωρίου (HCl) είτε σε μορφή αλατονέφωσης σε τοποθεσίες κοντά στη θάλασσα, ευνοεί το σχηματισμό χλωριούχων αλάτων στα μπρούτζινα γλυπτά.

Επίσης, τα στρώματα διάβρωσης των μπρούντζινων γλυπτών που εκτίθενται σε αστικές περιοχές είναι περισσότερο ομοιόμορφα και εμφανίζουν καλύτερη πρόσφυση στην επιφάνεια από εκείνα σε γλυπτά κοντά στη θάλασσα. Το θαλάσσιο περιβάλλον ευνοεί την εμφάνιση βελονοειδούς διάβρωσης με τη μορφή πολύ μικρών χαρακτηριστικών οπών.

Επιπλέον τα φυτά και οι μικροοργανισμοί σε περιοχές με μεγάλη βλάστηση, συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό σε ιόντα χλωρίου.

Αιωρούμενα σωματίδια

Τα στερεά ή υγρά σωματίδια ποικίλης προέλευσης που επικάθονται στις εκτεθειμένες επιφάνειες, συμβάλλουν στη δημιουργία «μαύρης κρούστας» στις επιφάνειες των γλυπτών. Αυτά που μας ενδιαφέρουν εδώ έχουν διάμετρο μέχρι $50\mu\text{m}$. Κύριες πηγές των σωματιδίων αυτών είναι το έδαφος, οι βιομηχανίες, η σκόνη εργοταξίων, η τριβή των ελαστικών στην άσφαλτο, τα φρένα των τροχοφόρων, αλλά και τα θαλάσσια σταγονίδια στις παράκτιες περιοχές. Τα ανθρακικά άλατα, ο χαλαζίας και τα αργιλλοπυριτικά ορυκτά που ανιχνεύονται στα στρώματα διάβρωσης τους προέρχονται κυρίως από τη δράση αιωρούμενων σωματιδίων [20].

Μόνιμη επαφή με το νερό

Στην επιφάνεια των μπρούντζινων γλυπτών που διαβρέχονται συνεχώς από νερό, όπως αυτά που βρίσκονται σε σιντριβάνια, αναπτύσσεται συχνά παχύ στρώμα ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου που υπάρχουν στο τρεχούμενο νερό. Παρόλο που η αισθητική αλλοίωση που προκαλείται με αυτόν τον τρόπο είναι πολύ σημαντική, το στρώμα αυτό του ιζήματος μπορεί να παίξει και προστατευτικό ρόλο για την αρχική πατίνα του γλυπτού. Στην επιφάνεια γλυπτών σε σιντριβάνια αναπτύσσεται επίσης υδρόβια χλωρίδα, η οποία προκαλεί τόσο αισθητική αλλοίωση όσο και καταστροφή της αρχικής πατίνας του γλυπτού.

Οργανικές επικαθίσεις και βακτήρια

Δεν πρέπει να παραλείψουμε, επίσης, την πιο τυπική μορφή αλλοίωσης της επιφάνειας των μπρούντζινων γλυπτών που εκτίθενται σε πλατείες, τα περιπτώματα των πουλιών και ιδιαίτερα των περιστερών. Τα όξινα συστατικά των περιπτωμάτων διαλύουν την προστατευτική πατίνα του γλυπτού και δημιουργούν κηλίδες ή τρεξίματα διαφόρων χρωμάτων. Οι κοιλότητες επίσης του γλυπτού μπορεί να αποτελέσουν ιδανικό σημείο για σφηκοφωλιές ή φωλιές άλλων εντόμων. Η διάβρωση από μικροοργανισμούς αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην αποσάθρωση των μεταλλικών αντικειμένων. Τα βακτήρια που ανάγουν το θείο, δημιουργώντας στην επιφάνεια του μετάλλου αποικίες, πυροδοτούν μια σειρά αντιδράσεων στην επιφάνεια του.

Το άγγιγμα των περαστικών

Τέλος, πολλά μνημεία υφίστανται σε καθημερινή βάση το άγγιγμα των περαστικών. Η δράση αυτή προκαλεί λείανση ή/και λίπανση της επιφάνειας και είναι μέχρι ενός σημείου προστατευτική για το γλυπτό. Όταν όμως η συνεχής επαφή γίνεται με την καθαρή επιφάνεια του μετάλλου και όχι με την προστατευτική πατίνα, η πιθανότητα διάβρωσης αυξάνεται.

Ο βανδαλισμός

Ο βανδαλισμός μπορεί να πάρει τη μορφή γραφής συνθημάτων, γκράφιτι, αλλά και της μηχανικής καταστροφής του μνημείου ή και της πυρκαγιάς. Από το σύνολο των υπαίθριων μπρούντζινων γλυπτών της Αθήνας, το 20% παρουσιάζει αλλοίωση της επιφάνειας με γκράφιτι στο μεταλλικό τμήμα του γλυπτού. Βαφές εμφανίζονται τόσο στα μπρούντζινα γλυπτά όσο και στις βάσεις τους. Οι βαφές, είτε με τη μορφή γκράφιτι είτε με τη μορφή συνθημάτων, είναι χρήσιμο να απομακρύνονται γρήγορα, γιατί μετά από μεγάλα χρονικά διαστήματα ενσωματώνονται στην πατίνα του μεταλλικού κράματος και για την αφαίρεσή τους πρέπει να καταστραφεί η ίδια η πατίνα.

3.3 Προϊόντα Διάβρωσης στο μπρούτζο

Όπως προαναφέρθηκε όταν ο χαλκός εκτεθεί στην ατμόσφαιρα αρχίζει η διαδικασία της διάβρωσης, αρχίζει να σχηματίζεται στην επιφάνειά του ένα στρώμα κόκκινων οξειδίων του χαλκού, κυρίως κυπρίτη (Cu_2O), συμπαγές και ανθεκτικό. Σε αντίθεση με την οξείδωση του σιδήρου από τον υγρό αέρα, αυτό το στρώμα οξειδίου σταματά την περαιτέρω διάβρωση του κύριου όγκου του μετάλλου.

Το επόμενο στάδιο διάβρωσης χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό ενός δεύτερου στρώματος που περιέχει διάφορα άλατα του χαλκού, ανάλογα με την υγρασία και τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, την παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα ή αλάτων που φέρνει ο άνεμος από τη θάλασσα και πολλών άλλων παραγόντων που δρουν παράλληλα.

Παρ' όλο που τα στρώματα διάβρωσης δεν έχουν απλή δομή, σύσταση και μικρομορφολογία είναι γνωστό ότι τα συνηθέστερα προϊόντα διάβρωσης στο δεύτερο στρώμα διάβρωσης πάνω από τον κυπρίτη είναι:

Ο βροχαντίτης ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) με το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα, Αντλερίτης ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$), ο ατακαμίτης ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) που κυριαρχεί σε παραθαλάσσια περιβάλλοντα, βασικά ανθρακικά άλατα του χαλκού όπως Μαλαχίτης και Αζουρίτης με γενικό τύπο ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) που συναντώνται κυρίως κατά την ταφή αλλά και σε υπαίθρια έκθεση, ο Χαλκονατρονίτης ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ο Γεραρδίτης ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$), τα σωματίδια που επικάθονται από την ατμόσφαιρα (χαλαζίας, ανθρακικό ασβέστιο κλπ) καθώς και οργανικής προέλευσης συστατικά που δρουν ως συνδετικό υλικό των υπόλοιπων συστατικών.

Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στην επιφάνεια ενός μπρούντζινου μνημείου μπορεί να είναι αδιάλυτα ή διαλυτά στο νερό. Αν τα αδιάλυτα προϊόντα διάβρωσης σχηματίζουν ομοιόμορφο στρώμα, με καλή πρόσφυση στο μέταλλο, παρέχουν προστασία και «παθητικοποιούν» την επιφάνεια, δηλαδή εμποδίζουν την περαιτέρω διάβρωσή της, δημιουργώντας ένα φράγμα μεταξύ του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του μεταλλικού υποστρώματος. Τα διαλυτά προϊόντα διάβρωσης, όμως, εκπλένονται από την επιφάνεια του μετάλλου και με αυτόν τον τρόπο χάνονται οι αρχικές λεπτομέρειες της επιφάνειας του μνημείου. Το pH της βροχής ή της υγρασίας του περιβάλλοντος μεταβάλλει και τη διαλυτότητα των σχηματιζόμενων προϊόντων διάβρωσης. Ό,τι αποτελεί κάποια στιγμή αδιάλυτο προϊόν διάβρωσης, μπορεί να μεταβληθεί σε ευδιάλυτο, στην περίπτωση όξινης βροχής ή και όξινης υγρασίας.

Τα φυσικά στρώματα διάβρωσης του μπρούτζου δεν έχουν συνήθως ομοιόμορφη εμφάνιση και είναι έντονα πορώδη ανάλογα με το αν η επιφάνεια προστατεύεται ή όχι από το νερό της βροχής. Οι οριζόντιες και επικλινείς επιφάνειες, γενικότερα, διαβρώνονται γρηγορότερα και περισσότερο από τις κατακόρυφες, λόγω της

μεγαλύτερης δυνατότητάς τους να «συγκρατούν» την υγρασία. Η πρόσφυση των συνηθισμένων πράσινων στρωμάτων διάβρωσης πάνω στο μέταλλο είναι ισχυρή και δεν μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα.

Συνοψίζοντας οι κυριότερες κατηγορίες προϊόντων διάβρωσης του μπρούτζου με βάση τα διαβρωτικά περιβάλλοντα, είναι τα οξειδία/υδροξειδία του χαλκού, τα θειούχα άλατα, τα βασικά ανθρακικά άλατα, οι χλωριούχες και αλκαλικές χλωριούχες ενώσεις του χαλκού, η λεγόμενη «ασθένεια του χαλκού» (bronze disease). Τα οξειδία του χαλκού και ο θειούχος χαλκός αποτελούν τις πιο κοινές προσμίξεις που παρατηρούνται στο χαλκό και στα κράματα του. Τα μεταλλεύματα περιέχουν συνήθως μεγάλη ποσότητα θείου ή και αρσενικού. Πέρα από τα ασυνήθιστα προϊόντα διάβρωσης που μπορούν να παρουσιαστούν ανά περίπτωση, υπάρχουν συγκεκριμένα προϊόντα διάβρωσης που δημιουργούνται κάθε φορά στην επιφάνεια του διαβρωμένου κράματος, ως συνέπεια του φαινομένου της διάβρωσης και των δράσεων που αυτό προκαλεί [18].

3.3.1 Οξειδία και Υδροξειδία

Με βάση τις αναλύσεις που έχουν γίνει σε πολλά διαβρωμένα γλυπτά, με διαφορετική σύσταση και με έκθεση σε διαφορετικά περιβάλλοντα διάβρωσης, το κυριότερο οξείδιο του χαλκού, είναι ο κυπρίτης (Cu_2O) οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού. Ακολουθεί ο τενορίτης (CuO) οξείδιο του δισθενούς χαλκού, ενώ πιο σπάνιο είναι ο σπερτινίτης ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) υδροξείδιο του χαλκού, το οποίο είναι ενδιάμεσο προϊόν και σπάνια εντοπίζεται απομονωμένο.

- *Κυπρίτης (cuprite)*

Ο κυπρίτης (Cu_2O) είναι μια ένωση αδιάλυτη στο νερό και μπορεί να εμφανίσει διαφορετικά χρώματα (από κόκκινο, πορτοκαλί ως κίτρινο), με το μεταλλικό κόκκινο να παραμένει η κύρια απόχρωσή του. Επίσης, κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και παρουσιάζει σκληρότητα στην κλίμακα Mohs γύρω στο 3.5 με 4. Ακόμη, συχνά στην πάτινα του κυπρίτη σε ένα διαβρωμένο μπρούτζο, παρατηρείται μεταλλικός χαλκός.

Ο κυπρίτης είναι ίσως το πιο χαρακτηριστικό προϊόν διάβρωσης των κραμάτων του χαλκού. Με την αντίδραση ενός μετάλλου με τον αέρα, τα οξείδια του μετάλλου είναι οι πρώτες ενώσεις που σχηματίζονται, δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ ή ένα παχύ στρώμα πάνω στην επιφάνεια. Το στρώμα που δημιουργείται μειώνει το ρυθμό της περαιτέρω οξειδωσης.

Στη διάρκεια της ανάπτυξης του στρώματος των οξειδίων του χαλκού, άτομα του οξυγόνου μεταναστεύουν στο εσωτερικό και άτομα του μετάλλου μεταναστεύουν στο εξωτερικό. Τη διαδικασία αυτή της μετανάστευσης διευκολύνουν οι ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν στο πλέγμα των οξειδίων. Στο πλέγμα, τα άτομα του οξυγόνου βρίσκονται σε στοιχειομετρία, ενώ τα άτομα του χαλκού, όντας αριθμητικά λιγότερα, παρουσιάζουν

κενές θέσεις χαλκού στο πλέγμα. Η ύπαρξη των κενών θέσεων και η ανάγκη για ηλεκτρική ουδετερότητα του οξειδίου, έχουν σαν αποτέλεσμα την προσθήκη ιόντων του δισθενή χαλκού στο πλέγμα, γεγονός που καθιστά τον κυπρίτη οξείδιο με ελαττωματική δομή, αλλά και ταυτόχρονα αγωγό ηλεκτρονίων. Επιπλέον, παρ' όλες τις ατέλειες της δομής του, το στρώμα του κυπρίτη που διαμορφώνεται οριοθετεί την αρχική επιφάνεια και διατηρεί πολλές σημαντικές λεπτομέρειες από αυτή. Αυτό οφείλεται στην δομή επιταξίας που διατηρεί ο κυπρίτης ως προς τον προσανατολισμό του μεταλλικού υποστρώματος, ψευδόμορφη ανάπτυξη ως προς την αρχική δομή της επιφάνειας. Για όλους αυτούς τους λόγους ο κυπρίτης κατέχει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη διάβρωση των μπρούτζινων γλυπτών.

Το πιο επικίνδυνο διαβρωτικό περιβάλλον για τον κυπρίτη αποτελεί το περιβάλλον δίπλα στις ακτές, που χαρακτηρίζεται από μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων. Για την πλειοψηφία των κραμάτων του χαλκού, ο κυπρίτης είναι το πιο σύνηθες προϊόν με το που ξεκινά το φαινόμενο της διάβρωσης, καθώς και το προϊόν διάβρωσης που βρίσκεται σε άμεση επαφή με την μεταλλική επιφάνεια. Συχνά μάλιστα, αποτελεί επιθυμητό προϊόν τεχνητής διάβρωσης. Τέλος, εξαιτίας των ιδιοτεροτήτων που παρουσιάζει ο κυπρίτης, η απομάκρυνσή του από την επιφάνεια του μετάλλου είναι αρκετά δύσκολη, είτε με μηχανικό είτε με χημικό τρόπο. [8]

- *Τενορίτης (tenorite)*

Ο τενορίτης (CuO) σχηματίζεται όταν ο χαλκός θερμαίνεται αργά στον ατμοσφαιρικό αέρα. Αρχικά, στην επιφάνεια του κράματος σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα κυπρίτη, το οποίο καθώς αναπτύσσεται εμφανίζει μικρά μαύρα στίγματα τενορίτη, ο οποίος καταλήγει να καλύπτει την επιφάνεια. Εδώ πρέπει να σημειωθεί, ότι ακόμη και σε αυτή την περίπτωση, το αρχικό στρώμα του κυπρίτη διατηρείται. Παρουσιάζει μεταλλικό μαύρο ή γκρι χρώμα και σκληρότητα στην κλίμακα Mohs γύρω στο 3,5. Είναι αδιάλυτη ένωση στο νερό. Η κύρια διαφορά του με τον κυπρίτη έγκειται στο ότι ο τενορίτης κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, κάτι που καθορίζει το κρυσταλλικό πλέγμα του τενορίτη, και έτσι δεν παρουσιάζει τη ψευδόμορφη ανάπτυξη ως προς τη δομή της αρχικής επιφάνειας, την οποία παρουσιάζει ο κυπρίτης.

- *Σπερτινίτης (spertinite)*

Ο σπερτινίτης (Cu(OH)_2) σπάνια εμφανίζεται ως σταθερή ορυκτή φάση. Εμφανίζει μπλε χρώμα και χαρακτηρίζεται ως άμορφο, ως μικροκρυσταλλικό στερεό, ή ως γέλη. Στην πραγματικότητα είναι ένα μεταβατικό ενδιάμεσο προϊόν διάβρωσης. Όταν απαντάται σε διαβρωμένα αντικείμενα από ναυάγια, μετά το στέγνωμα του ιζήματος που είχε μορφή γέλης, μετατρέπεται σε ατακαμίτη.

Τέλος όπως έχει προαναφερθεί ο χαλκός και τα κράματα του μετά την έκθεση του στον αέρα, που περιέχει ενώσεις θείου, αλλά και με την επαφή του με διαλύματα που περιέχουν σουλφίδια, σχηματίζει στην επιφάνεια του σουλφίδια του χαλκού. Οι θειούχες ενώσεις είναι κυρίως ο Βροχαντίτης $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ και ο Αντλερίτης $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ [21, 22].

3.3.2 Βασικά ανθρακικά άλατα

Ο σχηματισμός ανθρακικών αλάτων σχετίζεται με την υγρασία και τα υπόγεια ύδατα σε αντικείμενα που ανασύρονται από το έδαφος, αλλά και μεικτά κατιόντα ανθρακικών αλάτων.

Τόσο ο μαλαχίτης ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) με έντονο πράσινο χρώμα, όσο και ο αζουρίτης ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) έντονο μπλε χρώμα, σχηματίζονται ως προϊόντα διάβρωσης κυρίως όταν κράματα χαλκού έρχονται σε επαφή με νερό εδάφους ή με νερό που σχηματίζεται από συμπύκνωση στην επιφάνεια του εδάφους και περιέχει πολύ CO_2 .

Ο μαλαχίτης είναι δευτερεύον συστατικό των πατινών, που συνήθως αναπτύσσονται σε μπρούτζινα αντικείμενα, εντούτοις μπορεί να είναι ένα σημαντικό συστατικό στις πάτινες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια διάβρωσης κραμάτων χαλκού που είναι θαμμένα στο έδαφος, όπου το κύριο συστατικό που σχηματίζεται πάνω στο μέταλλο είναι κυπρίτης. Η ομοιόμορφη πατίνα που φαίνεται οφείλεται στην ομοιόμορφη ανάπτυξη αυτού του τύπου διάβρωσης.

Ο αζουρίτης είναι λιγότερο σταθερός από το μαλαχίτη και μπορεί να μετατραπεί σε μαλαχίτη παρουσία υγρασίας, μέσω απώλειας CO_2 . Σχηματίζει σπάνια συνεκτική πάτινα, συχνότερα διακριτούς κρυστάλλους ή κομμάτια σε μορφή μωσαϊκού σε συνδυασμό με μαλαχίτη και κυπρίτη.

Επιπλέον των βασικών ανθρακικών αλάτων σχηματίζονται και μεικτά κατιόντα ανθρακικών αλάτων χαλκού όπως ο χαλκονατρονίτης ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [22].

3.3.3 Χλωριούχες και αλκαλικές χλωριούχες ενώσεις

Οι πιο σημαντικές χλωριούχες ενώσεις στη διάβρωση του χαλκού είναι ο ναντοκίτης (CuCl) και τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του δισθενούς χαλκού, οι ισομερείς ενώσεις ατακαμίτης, παρατακαμίτης, κλινοατακαμίτης και βοταλλακίτης.

Ακολουθεί ο Πίνακας 5.2, στον οποίο παρουσιάζονται επιγραμματικά οι προαναφερθείσες ενώσεις.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές χλωριούχες ενώσεις του χαλκού [22]

Όνομα	Χημικός Τύπος	Κρυσταλλικό Σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα Mohs
Ναντοκίτης	CuCl	Κυβικό	Αχνό πράσινο	2.5
Ατακαμίτης	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Ορθορομβικό	Υαλώδες πράσινο	3.0-3.5
Παρατακαμίτης	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Ρομβοεδρικό	Αχνό πράσινο	3.0
Κλινοατακαμίτης	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο	3.0
Βοταλλακίτης	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο - μπλε	3.0

Επίσης, θα γίνει αναφορά σε μία πρόσφατη ένωση που λέγεται Herbertsmithite [23]. Τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του δισθενούς χαλκού, μπορεί να αποτελούν είτε πρωτογενή προϊόντα διάβρωσης, είτε μετασχηματισμό άλλων προϊόντων διάβρωσης.

Σημαντικό στοιχείο αποτελεί το γεγονός ότι η παρουσία του χλωριούχου χαλκού, ως προϊόν διάβρωσης πάνω την μεταλλική επιφάνεια αποτελούν τον κυριότερο κίνδυνο για την σταθερότητα των χάλκινων και μπρούτζινων γλυπτών. Επιπροσθέτως η αργή αλλά προοδευτική διάβρωση του χαλκού και των κράματων του, η λεγόμενη «ασθένεια του χαλκού» οφείλεται στην ύπαρξη χλωριούχου χαλκού μέσα στην πάτινα.

- *Ναντοκίτης*

Ο ναντοκίτης (CuCl) εντοπίζεται στη φύση με τη μορφή μεγάλων συσσωμάτων ή με τη μορφή τετραεδρικών κρυστάλλων, σε εργαστηριακά παρασκευάσματα/δείγματα. Εμφανίζει σκληρότητα στην κλίμακα Mohs γύρω στο 2.5, με αποτέλεσμα να αφαιρείται σχετικά εύκολα με μηχανικό τρόπο, στα κράματα του χαλκού παρουσιάζει γκρι ή πράσινο-γκρι χρωματισμό και ως στερεό χαρακτηρίζεται διαφανές με υφή κεριού. Εξαιτίας της κυβικής κρυσταλλικής του μορφής, είναι ισοτροπικό, και παρουσιάζει ανώμαλη διαθλαστικότητα, κυρίως στις άκρες.

Τέλος, ο ναντοκίτης εντοπίζεται συνήθως κάτω από ανθρακικές ή χερσογενείς κρούστες της εξωτερικής ζώνης της πάτινας, συχνά καλυμμένος με ένα στρώμα κυπρίτη ή στη βάση των φλύκταινων, μετά την αφαίρεσή τους.

- *Ατακαμίτης*

Ο ατακαμίτης είναι το πιο κοινό ισομερές των τριϋδροξυ-χλωριδίων του δισθενούς χαλκού (Cu₂(OH)₃Cl). Οι κρύσταλλοί του παρουσιάζουν ορθορομβικό σχήμα και μπορεί να παρουσιάσει μία γκάμα χρωματισμών του πράσινου. Χαρακτηριστικό στοιχείο μιας αυθεντικής πάτινας είναι ότι ο ατακαμίτης, σε αυτή την περίπτωση, δεν αποτελεί ένα ενιαίο στρώμα ούτε και έρχεται σε επαφή με το κυρίως μέταλλο.

Μόνο σε περιπτώσεις που εφαρμόζονται συνταγές για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας με βάση το χλωριούχο νάτριο (NaCl) ή το αραιωμένο υδρολωρικό οξύ (HCl), μπορεί να προκύψει ενιαίο στρώμα ατακαμίτη.

Τέλος, με βάση τα διαγράμματα Roubaiix, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι, για να σχηματιστεί ο ατακαμίτης είναι αναγκαία μεγαλύτερη συγκέντρωση στην επιφάνεια χαλκού και χλωριόντων, από την αντίστοιχη απαραίτητη ποσότητα που απαιτεί ο σχηματισμός των ισομερών του. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί είτε σε σχετικά όξινα περιβάλλοντα, είτε σε έντονα αλατούχο περιβάλλον, είτε, τέλος σε περιπτώσεις που οι ίδιες αυτές συνθήκες ευνοήσουν τον σχηματισμό ατακαμίτη, στην περίπτωση που απελευθερωθεί το διάλυμα, με υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού και χλωριόντων, που υπάρχει στους βελονισμούς (ανοδικός χαρακτήρας) [22, 23, 24].

- *Παρατακαμίτης, Κλινοατακαμίτης*

Ο παρατακαμίτης, $(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$, εμφανίζεται συνήθως ως δευτερογενές στρώμα διάβρωσης στην πάτινα των χάλκινων γλυπτών, έχει πράσινο χρώμα και μπορεί να βρεθεί με μορφή πούδρας ή φλύκταινων, όταν προκύπτει ως μετασχηματισμός του ναντοκίτη. Παρουσιάζει τον δυνατότερο δεσμό υδρογόνου σε σχέση με τα υπόλοιπα ισομερή. Επιπλέον, σπάνια μπορούν να βρεθούν πλήρως ανεπτυγμένοι κρύσταλλοι παρατακαμίτη.

Ο κλινοατακαμίτης $(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$, ουσιαστικά καθιερώθηκε ως ονομασία του παρατακαμίτη που κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα. Η διάκριση των δύο ενώσεων καθίσταται ως εξαιρετικά δύσκολη εξαιτίας της ομοιότητας των φασμάτων τους που λαμβάνονται με τη μέθοδο ανάλυσης XRD, ανεξάρτητα από αυτή τη διαφορά που παρουσιάζουν.

- *Βοταλλακίτης*

Ο βοταλλακίτης $(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$, είναι η λιγότερη σταθερή ένωση από τα τέσσερα ισομερή, για αυτό και εντοπίζεται σπάνια ως προϊόν διάβρωσης. Είναι η πρώτη φάση που σχηματίζεται, όμως ανακρυσταλλώνεται γρήγορα σε ατακαμίτη ή παρατακαμίτη, κάτω από τις περισσότερες συνθήκες διάβρωσης. Άρα, μπορεί να εμφανιστεί μόνο όταν το διάλυμα το οποίο είναι υπεύθυνο για τον σχηματισμό του, απομακρύνεται ή ξηραίνεται. Άρα η εμφάνιση του βοταλλακίτη συνεπάγεται ένα οрукτό το οποίο σχηματίστηκε πρόσφατα και δεν πρόλαβε να ανακρυσταλλωθεί ή ότι το διαβρωτικό περιβάλλον ξηράνθηκε, εμποδίζοντας έτσι την ανακρυστάλλωση της ένωσης.

- *Herbertsmithite*

Η ένωση που ονομάζεται Herbertsmithite, $(\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2)$, πιστοποιήθηκε πρόσφατα σαν ένωση. Αποτελεί ένωση πολύ κοντινή σε έναν παρατακαμίτη με σταθεροποιητικό

στοιχείο το ψευδάργυρο Zn (με αυξημένο το μέγεθος του δείκτη Cu/Zn. Η δημιουργία της συγκεκριμένης ένωσης οφείλεται στον εμπλουτισμό σε Zn από την πάστα διάβρωσης [23].

3.3.4 Ασθένεια του χαλκού

Με τον όρο ασθένεια του χαλκού (Bronze disease), περιγράφεται ουσιαστικά, η προοδευτική αποσάθρωση των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού και είναι το αποτέλεσμα της παρουσίας του ναντοκίτη στην οποιαδήποτε εναπομείνασα μεταλλική επιφάνεια. Ουσιαστικά χαρακτηρίζεται από την συσσώρευση ναντοκίτη είτε μέσα στο ίδιο το μέταλλο, είτε κάτω από το στρώμα της πάτινας. Αυτό ακριβώς είναι που θέτει σε σοβαρό κίνδυνο την σταθερότητα του αντικειμένου, αν λάβει κανείς υπόψη ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συχνά οδηγούν τα χλωριούχα ιόντα αρκετά βαθιά, μέσα στα επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης. Σημαντικό στοιχείο αποτελεί το γεγονός της καταστροφής της αρχικής μορφής της επιφάνειας του αντικειμένου.

Το φαινόμενο αυτό καταδεικνύεται από την εμφάνιση πράσινων (ανοιχτής αποχρώσεως) εξανθημάτων, με υφή πουδρας ή ασυνεχειών στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα μέρος του υλικού να αποκολλάται από το αντικείμενο. Σε ακραίες περιπτώσεις, παρατηρείται η ροή πράσινου, όξινου υγρού από το αντικείμενο. Μάλιστα, σε βάθος χρόνου, ένα αντικείμενο μπορεί να μετατραπεί σε μια μάζα ανοιχτοπράσινης σκόνης.

Η εμφάνιση μέσα στην πάτινα του αντικειμένου, προϊόντων διάβρωσης που περιέχουν χλωριόντα, δεν αποδεικνύει την ύπαρξη και τη δράση της ασθένειας του χαλκού, αφού πολύ απλά μπορεί να είναι προϊόντα μιας τοπικής ή επιφανειακής διάβρωσης. Μπορεί, μόνο, να αποτελέσει μια ένδειξη της πιθανής εμφάνισης του φαινομένου.

Τέλος, η ασθένεια του χαλκού ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία διάβρωσης με βελονισμό (pitting). Περιγράφει τη διαδικασία κατά την οποία μία εσωτερική περιοχή κάτω από το στρώμα του κυπρίτη διαλύεται ενεργά (ανοδική περιοχή), και τα προϊόντα διάβρωσης εναποτίθενται σε ένα εξάνθημα (κύρια καθοδική περιοχή) πάνω στο στρώμα του κυπρίτη. Μάλιστα, σε εκείνη τη συγκεκριμένη περιοχή που εμφανίζονται οι βελονισμοί, δε μπορεί να ξανασηματιστεί το στρώμα κυπρίτη εξαιτίας της περιορισμένης πρόσβασης σε οξυγόνο.

- *Επίδραση των χλωριόντων*

Τα χλωριόντα επηρεάζουν τη σχετική σταθερότητα του μονοσθενή και του δισθενή χαλκού και αλλάζουν την ταχύτητα πολλών ηλεκτροδιακών δράσεων, οι οποίες έχουν άμεση σχέση με το φαινόμενο της διάβρωσης και του σχηματισμού στρώματος πάτινας. Συνεπώς, με παρουσία χλωριόντων, το προστατευτικό στρώμα του κυπρίτη συχνά δε λειτουργεί επαρκώς. Έτσι, κάτω από την συνδυασμένη δράση της ιοντικής διάχυσης και

της μεταφοράς των ηλεκτρονίων, τα χλωριόντα διαπερνούν το προστατευτικό στρώμα του κυπρίτη και αντιδρούν με το μέταλλο με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένα στρώμα χλωριούχου χαλκού.

Ενδεικτικό στοιχείο της επίδρασης των χλωριόντων αποτελεί το ότι συχνά μόνο με την προσθήκη χλωριόντων εμφανίζεται ένα ομοιόμορφο στρώμα πάτινας με χρώμα μπλε και πράσινο. Όμως, η εμφάνιση της ασθένειας του χαλκού, θα πρέπει να συσχετίζεται μόνο με την εμφάνιση τοπικών εξανθημάτων και ξεσπασμάτων των τριϋδροξυ-χλωριδίων του δισθενή χαλκού, δηλαδή του ατακαμίτη, του παρατακαμίτη και του κλινοατακαμίτη [10].

4. Επεμβάσεις συντήρησης και προστασίας

Η φθορά των υλικών προκαλεί αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες, απομείωση των επιφανειών και σε προχωρημένο στάδιο φθοράς, υποβάθμιση των μηχανικών αντοχών και παθολογία των μνημείων. Σήμερα καταβάλλεται σημαντική προσπάθεια για την προστασία των μνημείων και των γλυπτών έργων μέσω ολοκληρωμένου σχεδίου με τη συνεργασία διαφόρων φορέων. Η προστασία τους συνίσταται στην επέμβαση στο ίδιο το έργο και στην επέμβαση στο περιβάλλον του, με ελαχιστοποίηση των μικροκλιματικών και περιβαλλοντικών κινδύνων.

Τα κριτήρια επιλογής των υλικών και μεθόδων επέμβασης πρέπει να βασίζονται σε μια γενικότερη δεοντολογία των επεμβάσεων συντήρησης με στόχο να αποτρέψουν ή να ελαχιστοποιήσουν τις πιθανότητες μιας άστοχης και ίσως μακροπρόθεσμα βλαπτικής εφαρμογής. Η αποτίμηση των επεμβάσεων καθαρισμού των επιφανειών αφορά την εξέταση της μορφολογίας της επιφάνειας σε σχέση με τους τύπους φθοράς και το βαθμό απομάκρυνσης τους, τα πιθανά παραπροϊόντα επεμβάσεων καθαρισμού, την τραχύτητα της επιφάνειας, την μικροδομή, την υγρασία και το χρώμα της [25, 26].

4.1 Μεθοδολογία καθαρισμού

Ο καθαρισμός συνίσταται στην απομάκρυνση των βλαβερών και ανεπιθύμητων επιφανειακών ουσιών που αλλοιώνουν χρωματικά, φυσικά ή φυσικοχημικά την επιφάνεια.

Για την επιλογή των μεθόδων καθαρισμού απαιτούνται δοκιμές και σύγκριση των αποτελεσμάτων τους. Κύριος γνώμονας για την επιλογή είναι να μην προκαλείται φθορά στο υλικό ή ζημιογόνα παραπροϊόντα, να είναι ελεγχόμενη η δράση του καθαρισμού, να μην αλλοιώνει αισθητικά το μνημείο και να διατηρεί την πάτινα του χρόνου [26, 27].

Πιο αναλυτικά η επιλογή των υλικών και των επεμβάσεων καθαρισμού πρέπει να γίνεται στη βάση μιας σειράς κριτηρίων:

- Να μην προκαλούνται άμεσες ή έμμεσες φθορές που ενεργοποιούν περισσότερο τις επιφάνειες
- Να διατηρείται η αυθεντική πάτινα και οι πολυχρωμίες σε αισθητικά/κοινωνικά αποδεκτά επίπεδα
- Να μην δημιουργούνται επιβλαβή παραπροϊόντα-υπολείμματα
- Να ελέγχεται η ταχύτητα δράσης τους
- Να μην απαλείφονται οι λεπτομέρειες των αγαλμάτων και γλυπτών
- Εφαρμογή από έμπειρο και καλά εκπαιδευμένο προσωπικό (συντηρητές)

Η πιλοτική εφαρμογή των μεθόδων καθαρισμού πρέπει να γίνεται σε σχέση με:

- τη χημική και ορυκτολογική σύσταση του υλικού
- τη μικροδομή του
- τον τύπο και την ένταση της φθοράς
- το είδος των αποθέσεων προς απομάκρυνση
- το είδος της επιφάνειας
- την ιστορική και καλλιτεχνική του αξία
- το κόστος και τη διάρκεια της επέμβασης καθαρισμού

Οι επεμβάσεις καθαρισμού διαχωρίζονται ανάλογα με τον τύπο της χρησιμοποιούμενης μεθόδου. Συγκεκριμένα:

- Φυσικές μέθοδοι, κυρίως με βάση το νερό, ράντισμα, υδρονέφωση, ατμός, ατομικό νερό
- Μηχανικές μέθοδοι με υγρή αμμοβολή, ξηρή αμμοβολή, μικροαμμοβολή, με υπέρηχους, με εργαλεία
- Χημικές μέθοδοι με οξέα, βάσεις, απορυπαντικά, με πάστα Moga AB57, με ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, με όξινο ανθρακικό αμμώνιο και ανθρακικό αμμώνιο, με βιολογικό επίθεμα
- Θερμικές μέθοδοι με laser

4.2 Εφαρμογή των υλικών καθαρισμού σε μπρούτζινα γλυπτά

- Για τον καθαρισμό των επικαθήσεων χρησιμοποιούνται: πλύσιμο με απιονισμένο νερό, ουδέτερο σαπούνι ή μίγμα ουδέτερου σαπουνιού σε νερό και αμμωνία, καθώς και εφαρμογή πάστας καθαρισμού.
- Για την αφαίρεση των λιπαρών λεκέδων χρησιμοποιούνται: μηχανικός καθαρισμός, απόξεση με νυστέρι, βούρτσες μαλακές, τροχός με διαφόρων ειδών κεφαλές και μικροαμμοβολή, χρήση οργανικών διαλυτών ακετόνης, white spirit και σαπώνων.

Τελικά, οι περιοχές εκπλένονται με ουδέτερο σαπούνι και με απιονισμένο νερό. Ο καθαρισμός των βιολογικών επικαθήσεων γίνεται με επιθέματα νερού, ουρίας, γλυκερίνης σε σεπιόλιθο με μορφή πάστας. Όσον αφορά τις οξειδώσεις των μεταλλικών στοιχείων, πρέπει να δοκιμαστεί πάστα σεπιόλιθου με αραιό διάλυμα αμμωνίας.

4.3 Προστασία με κεριά επίστρωσης

Η επιφάνεια των υπαίθριων μπρούντζινων μνημείων καλύπτεται συνήθως με οργανικό επικαλυπτικό, το οποίο έχει ως στόχο τη δημιουργία ενός προστατευτικού στρώματος ενάντια στις διαβρωτικές συνθήκες του περιβάλλοντος. Ο τύπος του οργανικού επικαλυπτικού που επιλέγεται σε διάφορες συνθήκες είναι ένα από τα πιο σημαντικά θέματα έρευνας στον τομέα της συντήρησης των υπαίθριων μνημείων. Ένα επικαλυπτικό θεωρείται κατάλληλο όταν εμφανίζει ανθεκτικότητα στο χρόνο, διαφάνεια, δεν αλλοιώνει την αισθητική του μνημείου και μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα [20].

Τα υπαίθρια μπρούντζινα μνημεία έχουν σχεδόν πάντα επιφάνεια καλυμμένη με τεχνητή πατίνα ή φυσικά στρώματα διάβρωσης και η επιφάνεια αυτή είναι ανομοιογενής, με πολλές εστίες διάβρωσης, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα στην αποτελεσματικότητα των βιομηχανικών επικαλυπτικών. Είναι δύσκολο όμως να επιβεβαιωθεί η μακροζωία και η αποτελεσματικότητα των επικαλυπτικών χωρίς να γίνει η απαραίτητη έρευνα [28].

Οι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή προστατευτικού επικαλυπτικού για υπαίθρια μπρούντζινα μνημεία συμπεριλαμβάνουν :

- Τις περιβαλλοντικές συνθήκες, οι οποίες υπαγορεύουν τις επιδόσεις του συγκεκριμένου τύπου επικαλυπτικού. Η όξινη βροχή και τα θαλάσσια αερολύματα για παράδειγμα είναι εξαιρετικά επιθετικοί παράγοντες, οι οποίοι μπορεί να απαιτούν τη χρήση ανθεκτικότερων επικαλυπτικών, όπως οι ακρυλικές λάκες ή οι ακρυλικές ουρεθάνες αντί για κεριά.
- Τη συχνότητα αντικατάστασης των επικαλυπτικών μετά την αρχική εργασία συντήρησης. Τα κεριά χρειάζονται συχνή αντικατάσταση και απαιτούν επιπλέον ετήσιες επιθεωρήσεις. Τα ακρυλικά και οι ακρυλικές ουρεθάνες απαιτούν λιγότερες επιθεωρήσεις, αλλά με το πέρασμα του χρόνου μπορεί να γίνουν αδιάλυτα σε κοινούς διαλύτες, οπότε και αφαιρούνται πολύ δύσκολα.
- Το είδος της μπρούντζινης επιφάνειας. Αν για παράδειγμα μια επιφάνεια έχει καθαριστεί εντελώς, είναι πιο ευάλωτη στους διαβρωτικούς παράγοντες από ότι μια επιφάνεια με φυσική διάβρωση, οπότε και απαιτεί επικάλυψη μεγαλύτερου πάχους.

Επιπλέον, τα κεριά δεν έχουν καλές επιδόσεις στην όξινη βροχή, σε περιβάλλον πλούσιο σε χλωριόντα, σε στιλβωμένες μεταλλικές επιφάνειες και σε κάποια είδη τεχνητής πατίνας. Τα ίδια αυτά κεριά όμως μπορεί να είναι πολύ αποτελεσματικά στις ίδιες συνθήκες, αν η μεταλλική επιφάνεια έχει αναπτύξει στρώμα διάβρωσης οξειδίων με καλή πρόσφυση ή ακόμα και κρούστα με θειικά άλατα.

- Την πρακτική που θα ακολουθηθεί κατά την εφαρμογή του επικαλυπτικού, καθώς και την εμπειρία του συντηρητή που θα πραγματοποιήσει την εφαρμογή, ώστε να εξασφαλιστεί η καλή ποιότητα επικάλυψης αλλά και το κατάλληλο και ομοιόμορφο πάχος επικάλυψης.

Ο τρόπος εφαρμογής, δηλαδή το αν το επικαλυπτικό θα απλωθεί με βούρτσα, με ψεκασμό ή αν θα στιλβωθεί στο τέλος της εφαρμογής παίζει σημαντικό ρόλο, όπως επίσης και το αν η εφαρμογή θα γίνει εν θερμώ ή εν ψυχρώ. Η εφαρμογή κεριού εν θερμώ είναι πιο αποτελεσματική, επειδή το κερί διεισδύει πιο βαθιά στην επιφάνεια, αλλά το προστατευτικό στρώμα που δημιουργείται με τον τρόπο αυτό είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθεί πλήρως από τις ρωγμές και τις επιφανειακές ατέλειες, στις οποίες απορροφήθηκε [29].

Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις αστοχίας επικαλυπτικού, οι οποίες είναι αποτέλεσμα είτε κακής εφαρμογής είτε διάβρωσης. Όταν το στρώμα του επικαλυπτικού που εφαρμόζεται δεν είναι ομοιόμορφο και ικανού πάχους ή όταν υπάρχουν ατέλειες, όπως φουσκάλες και ρωγμές, ο αέρας και η υγρασία διεισδύουν στις ατέλειες και σχηματίζουν βελονισμούς. Για να έχει ένα επικαλυπτικό μεγάλο χρόνο ζωής, πρέπει να έχει αντοχή στο υπεριώδες φως, να είναι εύκαμπτο για να αντέχει στις θερμικές τάσεις, να αποκτά καλή πρόσφυση με τη μεταλλική επιφάνεια και τέλος να είναι ανθεκτικό στις περιβαλλοντικές συνθήκες, δηλαδή να εμφανίζει πολύ χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο και στο νερό. Εκτός από το να ικανοποιεί το επικαλυπτικό τις παραπάνω ιδιότητες, θα πρέπει να ικανοποιούνται και συγκεκριμένες προδιαγραφές κατά τη διαδικασία της επικάλυψης, όπως η αντιστρεψιμότητα, να μην επηρεάζει την αισθητική εμφάνιση του μνημείου (διαφανές) και να μην αλλοιώνεται χρωματικά με το χρόνο.

II. Υπαίθρια Γλυπτά

1. Η Δημόσια γλυπτική

Η νεοελληνική γλυπτική αρχίζει να διαμορφώνεται στα πλαίσια της μεταβυζαντινής λαϊκής Τέχνης και παραμένει σε γενικές γραμμές δέσμια της διακόσμησης. Την αποδέσμευσή της αυτή την συναντούμε για πρώτη φορά στον Κερκυραίο γλύπτη Παύλο Προσαλέντη (1784-1837) τον πρεσβύτερο, που μεταφέρει από την Ιταλία, τις αρχές του νεοκλασικισμού στον ελλαδικό χώρο. Για το λόγο αυτό έδειξε ιδιαίτερο σεβασμό στην αρχαία Ελληνική παράδοση και επιδίωξε συστηματικά την επικοινωνία με το Αρχαίο Ελληνικό πνεύμα και μέσω της γλυπτικής του αλλά και με άλλες μελέτες του. Επιχειρεί να βρει λύσεις και στον τομέα της «χαλκοχυτικής». Βασιζόμενος σε παραδοσιακά χυτήρια για καμπάνες που είχανε μεγάλη παράδοση στην Κέρκυρα ο Προσαλέντης καταφέρνει να χυτεύσει ολόσωμο άγαλμα σε χαλκό στις αρχές του 19 αιώνα στην Κέρκυρα. Αυτό αποτέλεσε φωτεινή αναλαμπή της «χαλκοχυτικής» στην νεότερη Ελλάδα. Όμως λόγω της επιβαλλόμενης αισθητικής του νεοκλασικισμού (γλυπτική σε μάρμαρο) η «χαλκοχυτική» άργησε να επανεμφανιστεί.

Στα μέσα του 19ου αιώνα ο Κ. Ζήκελ είναι ο πρώτος ακαδημαϊκός δάσκαλος της γλυπτικής στο Σχολείο των Τεχνών, αργότερα Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Οι περιορισμένες του δημιουργικές δυνατότητες δεν τον εμπόδισαν να μεταδώσει στους μαθητές του Λάζαρο και Γεώργιο Φυτάλη την γνώση της τεχνικής της γλυπτικής. Στο εργαστήριο των «Φυτάληδων» μαθητεύουν γλύπτες που αργότερα θα αναπτύξουν την γλυπτική στην νεότερη Ελλάδα. Το νεοκλασικό ακαδημαϊκό σχέδιο που επικρατεί στην νεότερη Ελλάδα οδηγεί κυρίως μέσω της αφαιρετικής μεθόδου σε μαρμαρόγλυφες μορφές που χαρακτηρίζουν την αισθητική αυτών των χρόνων όπως αυτές του Γ. Χαλεπά.

Στις αρχές του 20ου αιώνα οι γλύπτες Α. Σώχος και Μ Τόμπρος, καθηγητές του Ε. Μ . Π., εισάγουν μία καινούργια αντίληψη στην Ελληνική γλυπτική την οποία ελευθερώνουν και αποδεσμεύουν από την αρχαιοελληνική αισθητική. Η γλυπτική τους παρουσιάζεται συστηματικά με χάλκινα χυτά έργα. Τα χάλκινα αυτά έργα χυτεύονταν στο εξωτερικό (Ιταλία). Την τεχνική για την χύτευση χάλκινων έργων, την εισήγαγε στην Ελλάδα από την Γαλλία ο γλύπτης Θ. Απάρτης, που μαθήτευσε στον Antoine Bourdelle, στα μέσα σχεδόν του 20ου αιώνα. Ο Απάρτης δίδαξε από το 1961 στο Ε. Μ. Π. με λαμπρή διδασκαλική απήχηση στους πολυπληθείς μαθητές του. Από αυτόν κυρίως προήλθε και η γνώση της «χαλκοχυτικής» που εφαρμόζεται ακόμα και σήμερα σε εργαστήρια της σύγχρονης Ελλάδας [30, 31].

1.1 Τα δημόσια μπρούντζινα γλυπτά της Αθήνας

Στο σύνολο των γλυπτών μνημείων της Αθήνας τα μπρούντζινα γλυπτά κατέχουν ένα ποσοστό 37%. Τα περισσότερα έχουν φιλοτεχνηθεί τα τελευταία χρόνια. Διαπιστώνουμε στις μέρες μας την προτίμηση των καλλιτεχνών στο μέταλλο. Αφενός γιατί είναι αφθονότερο και ανθεκτικότερο από το μάρμαρο στην ατμόσφαιρα και τους ρύπους της πόλης, αφετέρου γιατί είναι πλέον δυνατή η χύτευση μνημείων σε αυτό το υλικό, αλλά και η παραγωγή αντιγράφων. Θα λέγαμε ότι το μέταλλο γενικότερα αντιπροσωπεύει καλύτερα τη σύγχρονη τέχνη, σχεδόν τα περισσότερα σύγχρονα έργα πιστοποιούν αυτήν την προτίμηση. Παρατηρούμε την ύπαρξη μπρούντζινων αντιγράφων που αναφέρονται σε ιστορικά κυρίως πρόσωπα, σε διάφορες ελληνικές πόλεις. [20]

2. Η δημιουργία και η τελική έκθεση του Αντικειμένου

Για να δημιουργηθεί ένα γλυπτό υπάρχουν διάφοροι κατασκευαστικοί τρόποι. Συνήθως όταν δημιουργούνται μεγάλα έργα, είναι απαραίτητο να ακολουθηθεί μία διαδικασία (σκελετός του έργου-πρόπλασμα) έτσι ώστε να υπάρχει πιστότητα στην μεταφορά της αντίληψης που έχει ο καλλιτέχνης για το έργο. Για την μορφοποίηση του προπλάσματος είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός του σκελετού του έργου πριν από την κατασκευή του. Αυτό γιατί τα εύπλαστα υλικά κατά την φάση της επεξεργασίας τους πριν από την σκλήρυνση δεν δύνανται να φέρουν το ίδιο βάρος του έργου.

Ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του κάθε έργου και του τοπίου στο οποίο θα τοποθετηθεί είναι κατανοητό ότι μπορούν να αξιοποιηθούν πολλά και διαφορετικά στοιχεία, όπως για παράδειγμα βουνά, βράχοι, δέντρα, μορφολογία, υδάτινο στοιχείο.

Το νερό είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σαν καθρέφτης ή σαν όριο σε γλυπτό που βρίσκεται μέσα στο νερό, πάνω από το νερό ή δίπλα στο νερό. Φυσικά στοιχεία όπως μεγάλα δέντρα ή επιφάνειες μπορεί να χρησιμοποιηθούν στο οπτικό υπόβαθρο για τις πίσω όψεις του έργου. Φυσικοί, υπάρχοντες λίθοι είναι δυνατό, με μικρή διαμόρφωση, να γίνουν εξαιρετικές βάσεις για την παρουσίαση του έργου.

Η επιλογή του υλικού πάνω στο οποίο είναι κατασκευασμένη η τελική μορφή του έργου, δεσμεύει την τοποθέτηση του γλυπτού στο αν αυτό θα παραμείνει σε εσωτερικό ή εξωτερικό χώρο. Η βάση ενός γλυπτού παίζει μεγάλο ρόλο στην παρουσίαση του. Ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μορφές βάσεων για μεγάλα ή μικρά γλυπτά, δεν υπάρχουν συγκεκριμένοι κανόνες για την κατασκευή της βάσης ενός γλυπτού.

Την βάση ενός γλυπτού την καθορίζει η θέση παρατήρησης του. Η θέση παρατήρησης του έργου είναι η θέση στην οποία το έργο πρέπει να περιέχεται ολόκληρο μέσα στο

οπτικό πεδίο του παρατηρητή και να του δίνει με άνεση την δυνατότητα αυτή. Η βάση του γλυπτού είναι δυνατό να αποτελέσει μείζον πρόβλημα της κατασκευής ενός έργου. Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο, παίζει ο χώρος της τελικής έκθεσης του αντικειμένου. Ο Henry Moore παρατηρεί ότι: «Δεν είναι δυνατόν ένα μικρό κομμάτι γλυπτού να σταθεί στον εξωτερικό χώρο. Απλώς χάνεται. Πρέπει να είναι πάνω από την ζωντανή κλίμακα γιατί ο ανοιχτός ορίζοντας μειώνει το αντικείμενο στην πραγματική του κλίμακα». Η κατασκευή του έργου σε σταθερό υλικό και η μορφή της τελικής επιφάνειάς του είναι σκόπιμο να συνδυάζονται με το τοπίο έκθεσης του έργου έτσι ώστε να μην προκύπτουν κατασκευαστικά προβλήματα κατά την παραμονή του έργου στον περιβάλλοντα χώρο. Για τον λόγο αυτό πρέπει να μελετάται η αντοχή των υλικών του έργου στις περιβαλλοντικές συνθήκες του τόπου που θα παραμείνει το έργο όπως επίσης και η αισθητική συμπεριφορά των υλικών του έργου σε σχέση με το τοπίο που αυτό εκτίθεται (στιλβωμένες-πατιναρισμένες επιφάνειες, αντανακλάσεις, κ.λ.π.) [31].

3. Ο δημιουργός των γλυπτών Ι. Αβραμίδης

Ο Ι. Αβραμίδης γεννήθηκε στο Βατούμ της Γεωργίας το 1922 από Πόντιους πρόσφυγες που κατάγονταν από τα Σούρμενα της Τραπεζούντας. Από το 1937 ως το 1939 σπούδασε στην Κρατική Σχολή Τέχνης του Βατούμ, εξαιτίας όμως των διώξεων που υπέστη η οικογένειά του, ο πατέρας του στάλθηκε το 1937 στη Σιβηρία από όπου δεν επέστρεψε, το 1939 εγκαταστάθηκε μαζί με την μητέρα του στην Αθήνα. Κατά τη διάρκεια της Κατοχής βρήκε καταφύγιο στην Πτολεμαΐδα. Το 1943 μεταφέρθηκε με τραίνο στη Βιέννη, όπου αρχικά δούλεψε σε στρατόπεδο εργασίας, παρέμεινε όμως και μετά τον πόλεμο.

Σπούδασε ζωγραφική (1945-1949) και γλυπτική (1953-1956) στην Ακαδημία Καλών Τεχνών της Βιέννης με τον Ρόμπιν Κρίστιαν Άντερσεν και τον Φριτς Βοτρούμπα. Το 1956 τιμήθηκε με το Κρατικό Βραβείο της Ακαδημίας Καλών Τεχνών της Βιέννης, στην οποία διετέλεσε από το 1968 ως το 1972 διευθυντής. Την περίοδο 1966-1967 είχε διδάξει στην αντίστοιχη ακαδημία του Αμβούργου.

Από το 1956 άρχισε να παρουσιάζει το έργο του σε ομαδικές και διεθνείς εκθέσεις, κερδίζοντας επανειλημμένως διακρίσεις. Εκπροσώπησε την Αυστρία στην Μπιενάλε της Βενετίας το 1956 και το 1962, ενώ συμμετείχε στην Ντοκουμέντα (Documenta) του Κάσσελ το 1964 και το 1977. Το 1997 παρουσιάστηκε αναδρομική έκθεση γλυπτικής, ζωγραφικής και σχεδίων του στην Εθνική Πινακοθήκη στην Αθήνα, μετά το τέλος της οποίας ο καλλιτέχνης δώρισε τα έργα του στο μουσείο. Η μεγάλη δωρεά από 52 γλυπτά ολοκληρώθηκε με τη διαδικασία αποδοχής κληροδοτημάτων στην συλλογή της Εθνικής Πινακοθήκης το 1997.

Την 1 Απριλίου 2003 εκμισθώθηκε υπαίθριος χώρος έξι στρεμμάτων και τα δυο κτήρια των παλαιών βασιλικών στάβλων στο άλσος στρατού στο Γουδή σε 1200 μ² το καθένα για να στεγάσουν τη μόνιμη συλλογή γλυπτικής και περιοδικές εκθέσεις Ελλήνων και ξένων καλλιτεχνών. Η Εθνική Γλυπτοθήκη εγκαινιάστηκε στις 26/7/2004 και το 2006 τοποθετήθηκαν τα έργα στον υπαίθριο χώρο που παραμένουν έως σήμερα [31, 32].

3.1 Το έργο του

Στη δημιουργία του Ι. Αβραμίδη αποκλειστικό σχεδόν θέμα είναι η ανθρώπινη μορφή και αποτελεί το επίκεντρο της γλυπτικής του τόσο στα πρώιμα έργα του σε πέτρα όσο και στα μεταγενέστερα σε μπρούντζο, αλουμίνιο και τεχνητά υλικά. Θυμίζουν αναγεννημένες αρχαίες κόρες, είναι μισά αρχιτεκτονήματα και μισές ανθρώπινες μορφές, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στα πρόσωπά τους είναι υποτυπώδη, τα σώματά τους είναι σαν αφηρημένα αντικείμενα. Ορισμένοι τεχνοκριτικοί είδαν σ' αυτό το σπιλ ένα σχόλιο στην ηγεμονία της μηχανής κατά τον 20ό αιώνα και στη βία που ασκεί στο σώμα ο μηχανικός εξορθολογισμός. Οι μορφές είναι απογυμνωμένες από ρεαλιστικές λεπτομέρειες, κατά κανόνα στατικές, κάποιες φορές αποσπασματικές και με σαφείς αναφορές στην αρχαία ελληνική γλυπτική διαφόρων περιόδων [33].

Με εμφανή στοιχεία της αρχαϊκής γλυπτικής, οι μορφές αποδίδονται σχηματικά, σε μορφή στήλης ή κίονα, μεμονωμένες ή σε πολλαπλούς συνδυασμούς, και χαρακτηρίζονται από τη συνύπαρξη κάθετων και οριζόντιων θεμάτων, τη σπονδυλωτή διάρθρωση και τη ρυθμική επανάληψη των στοιχείων που συνθέτουν τους όγκους.

Η κατασκευή των έργων βασίζεται σε έναν κατακόρυφο μεταλλικό σκελετό από αλουμίνιο, που τέμνει τις μορφές οριζόντια σε διάφορα σημεία. Στη συνέχεια ο σκελετός γεμίζεται με τεχνητή ρητίνη ή άλλα υλικά και γύψο και η διαδικασία ολοκληρώνεται με τη χύτευση σε μπρούντζο. Τα περισσότερα έργα του καλλιτέχνη αποκτούν την τελική τους μορφή είτε στο δεύτερο είτε στο τρίτο στάδιο της διαδικασίας.

Ειδικότερα το έργο « Πόλις» , (203 x 270 x 140 cm) είναι σύνθεση με μορφές που δημιουργούν μια ενότητα και συχνά προκύπτουν από την περιστροφή της αρχικής φιγούρας γύρω από τον άξονά της. Με ανάλογο τρόπο αποδίδεται η ιδέα της Πόλης στην αρχαία Ελλάδα που φιλοτεχνήθηκε την περίοδο 1965-1968. Η επανάληψη της αρχικής μορφής εννέα φορές δημιουργεί μια ομάδα συμπαγή από φιγούρες στο ίδιο μέγεθος, με κοινά χαρακτηριστικά που ενσαρκώνει την ιδέα μιας κοινότητας όπου όλοι οι πολίτες είναι ίσοι.



Εικόνα 4 : Γλυπτό Πόλις, Αριθμός έργου 6413 [33]

Το άγαλμα Πόλις χυτεύθηκε στο Ντύσσελντορφ με έξοδα της Πινακοθήκης που κατέβαλε 750.000 δρχ., ενώ η αξία του έργου ήταν 7.000.000 δρχ. Εδράζεται σε μπρούτζινη βάση, τοποθετήθηκε αρχικά στην είσοδο της Πινακοθήκης, στη Λεωφόρο Β. Κωνσταντίνου και Μιχαλακοπούλου 1, ενώ από το 2006 εκτίθεται στον υπαίθριο χώρο της Εθνικής Γλυπτοθήκης μαζί με το γλυπτό «Ολυμπείο» και την «Ομάδα τέσσερις μορφές».



Εικόνα 5 : Γλυπτό Ολυμπείο, Αριθμός έργου 9279 [33]

Στο έργο «Ολυμπείο» (77,5 x 140 x 140) οι μορφές είναι ενωμένες σε παράταξη σχηματίζοντας κύκλο, σα να πρόκειται για τελετουργικό χορό, ενώ μια δεύτερη ομάδα τοποθετημένη από πάνω συμμετρικά αλλά ανάποδα, εντείνει τη ρυθμική διαδοχή και

δημιουργεί την εντύπωση της αναμονής και του ατέρμονου, φιλοτεχνήθηκε την περίοδο 1963-1974.

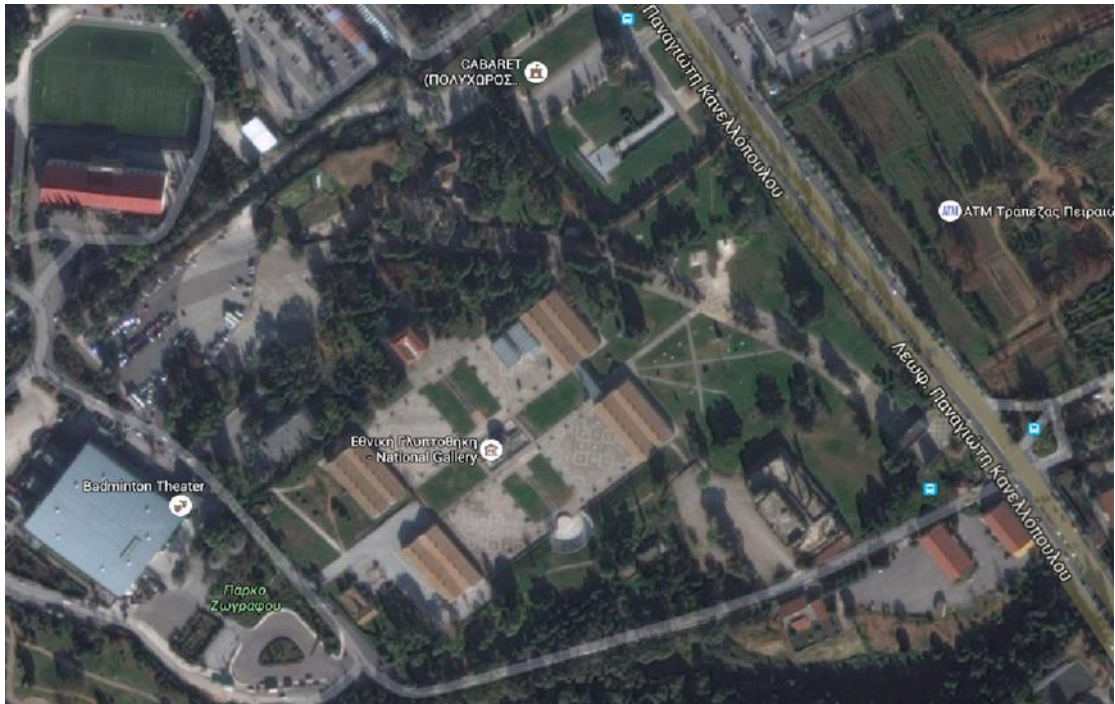


Εικόνα 6 : Γλυπτό 4 Μορφές, Αριθμός έργου 9278 [33]

Το γλυπτό «Ομάδα με 4 Μορφές» φιλοτεχνήθηκε την περίοδο 1963 – 1978, εδράζεται σε μπρούτζινη βάση , με διαστάσεις 190 x 85 x 85 εκ.

4. Η Τοπογραφία των έργων

Το περιβάλλον των γλυπτών έργων της μελέτης αυτής, το μικροκλίμα της περιοχής (θερμοκρασία και υγρασία), ο προσανατολισμός και άλλοι εξωγενείς και ανθρωπογενείς παράγοντες που επιδρούν στα έργα που είναι εκτεθειμένα στον υπαίθριο χώρο της Εθνικής Γλυπτοθήκης με ελεύθερη πρόσβαση, αποτελούν βασικά στοιχεία που εξετάζονται στη μελέτη της φθοράς τους. Η επίδραση, ο τρόπος που είναι τοποθετημένα προκειμένου να στερεωθούν πάνω σε μπρούτζινες βάσεις στο έδαφος, για να είναι ασφαλή, παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της διάβρωσης τους.



Εικόνα 7 : Ο προσανατολισμός της Εθνικής Γλυπτοθήκης

Ο προσανατολισμός

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα η Εθνική Γλυπτοθήκη της Ελλάδας στεγάζεται στα δυο κτίρια των παλαιών βασιλικών στάβλων στο Άλσος Στρατού Γουδή, σε ένα χώρο 6,5 στρεμμάτων και λειτουργεί ως παράρτημα της Εθνικής Πινακοθήκης. Περιβάλλεται από τις Λεωφόρους, Παν. Κανελλοπούλου στα Βόρεια, Μεσογείων στα Δυτικά και Λεωφόρο Κοκκινοπούλου στα Ανατολικά και βρίσκεται σε απόσταση μικρότερη του ενός χιλιομέτρου από τον ορεινό όγκο του Υμηττού.

Τα γλυπτά «Πόλις», «Ολυμπείο» και «4 Μορφές» είναι τοποθετημένα στον περιβάλλοντα υπαίθριο χώρο της Γλυπτοθήκης σε άμεση επαφή με το φυσικό έδαφος (πράσινο), εκτεθειμένα σε όλες τις καιρικές συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, όπως επίσης σε αστικούς ρύπους λόγω των πολυσύχναστων λεωφόρων που περιβάλλουν τη Γλυπτοθήκη καθώς και οργανικών ενώσεων από τα περιττώματα των πουλιών και των ζώων. Στο παρελθόν ψεκάζονταν με νερό γεώτρησης λόγω του ποτιστικού συστήματος του κήπου. Επιπλέον ο ανθρώπινος παράγοντας, λόγω της ελεύθερης πρόσβασης των επισκεπτών στο χώρο, έχει συντελέσει με τον τρόπο του στην περαιτέρω διάβρωση των γλυπτών.

Παρατίθενται οι όψεις των γλυπτών :

Γλυπτό «Πόλις»



Εικόνα 8 : Βόρεια όψη, γλυπτό «Πόλις»



Εικόνα 9 : Νότια όψη, γλυπτό «Πόλις»



Εικόνα 10 : Ανατολική όψη, γλυπτό «Πόλις»



Εικόνα 11 : Δυτική όψη, γλυπτό «Πόλις»

Γλυπτό «Ολυμπείο»



Εικόνα 12 : Βόρεια Όψη, γλυπτό «Ολυμπείο»



Εικόνα 13 : Νότια Όψη, γλυπτό «Ολυμπείο»



Εικόνα 14 : Ανατολική Όψη, γλυπτό «Ολυμπείο»



Εικόνα 15 : Δυτική Όψη, γλυπτό «Ολυμπείο»

Γλυπτό «4 Μορφές»



Εικόνα 16 : Βόρεια Όψη, γλυπτό «4 Μορφές»



Εικόνα 17 :Νότια Όψη, «4 Μορφές»



Εικόνα 18 : Ανατολική Όψη, «4 Μορφές»



Εικόνα 19 : Δυτική Όψη, «4 Μορφές»

III. Πειραματικό μέρος

1. Σκοπός και Σχεδιασμός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εφαρμογή κυρίως μη καταστρεπτικών τεχνικών για την μορφολογική εξέταση των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης, τον προσδιορισμό των προϊόντων φθοράς καθώς και το μέγεθος της διάβρωσης που έχουν υποστεί τα μπρούτζινα γλυπτά της Εθνικής Γλυπτοθήκης. Επιπροσθέτως σκοπεύει να συμβάλλει στην αποτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στις επιφάνειες των γλυπτών εξαιτίας της έκθεσής τους σε υπαίθριο χώρο σε αστικά ρυπασμένα ατμόσφαιρα, στη διάρκεια του χρόνου. Είναι η πρώτη φορά που πραγματοποιείται προσδιορισμός των προϊόντων φθοράς και χαρτογράφηση των επιφανειών των μπρούτζινων γλυπτών της Εθνικής Γλυπτοθήκης, μετά από σχετική άδεια της Διευθύντριας κυρίας Μαρίας Πλάκα- Λαμπράκη και του Δρ. Μιχάλη Δουλγερίδη, Προϊστάμενο Διεύθυνσης Συντήρησης και Αποκατάστασης Έργων Τέχνης της Εθνικής Πινακοθήκης- Μουσείο Αλεξάνδρου Σούτσου.

Γι' αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν μακροσκοπικές παρατηρήσεις στο σύνολο αλλά και πιο λεπτομερώς, έγινε φωτογραφική αποτύπωση και ακολούθησαν μετρήσεις επί τόπου επάνω στα γλυπτά στο χώρο αλλά και στο εργαστήριο της Εθνικής Γλυπτοθήκης.

Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε μορφολογική εξέταση των επικαθήσεων και προϊόντων φθοράς με χρήση Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας.

Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της παθητικής και ενεργητικής υπέρυθρης Θερμογραφίας στις επιφάνειες, με στόχο την παρακολούθηση της μεταβολής της θερμοκρασίας των επιφανειών και των κατά τόπους επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης, κάτω από διαφορετικές θερμοκρασιακές και περιβαλλοντικές συνθήκες.

Ακολούθησε η ταυτοποίηση του κράματος των γλυπτών με χρήση φορητού οργάνου φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) σε διάφορα σημεία των γλυπτών προκειμένου να αποκτηθεί μια πιο συνολική γνώση του υλικού από οποίο είναι κατασκευασμένα τα γλυπτά.

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση με χρήση φορητού οργάνου υπερήχων για την εξέταση της ομοιόμορφης κατανομής του κράματος και του πάχους των γλυπτών σε διάφορα σημεία από τη βάση έως τις κορυφές.

Τέλος πραγματοποιήθηκε επιφανειακή δειγματοληψία με απόξεση των κατά τόπους επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης από διάφορα σημεία των γλυπτών με σκοπό την επικείμενη ανάλυση τους με Φασματοσκοπία μ -Raman. Η ανάλυση αυτή ολοκλήρωσε τον κύκλο των μετρήσεων με αποτελέσματα για την χημική σύσταση των επικαθήσεων.

Τα γλυπτά που μελετήθηκαν ήταν το «Πόλις» με αριθμό έργου 6413 , το «Ολυμπείο» με αριθμό έργου 9279 και το «4 Μορφές» με αριθμό έργου 9278. Κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάζεται μια πιο ολοκληρωμένη αποτίμηση της φθοράς για το γλυπτό «Πόλις» αφού μελετήθηκε πριν και μετά τον καθαρισμό, ενώ τα άλλα δυο γλυπτά «Ολυμπείο» και «4 Μορφές» μελετήθηκαν μόνο πριν τον καθαρισμό τους.

2. Πειραματικές τεχνικές και μέθοδοι

Οι μη καταστρεπτικές τεχνικές σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους ελέγχου των υλικών και των κατασκευών παρουσιάζουν μια σειρά από πλεονεκτήματα, όπως:

- δυνατότητα εξέτασης επί τόπου
- διατήρηση της ακεραιότητας της εξεταζόμενης δομής
- γρήγορη αποκάλυψη των αποτελεσμάτων χάρη στο υψηλό τεχνολογικό επίπεδο των οργάνων που χρησιμοποιούνται
- παροχή τόσο ποιοτικών αλλά και ποσοτικών αποτελεσμάτων
- εύκολη ανάγνωση των γραφημάτων με τη χρήση ειδικών λογισμικών

Από την άλλη είναι αναγκαίο σε εφαρμογές υψηλού ενδιαφέροντος, όπως αποτίμησης της φθοράς και της παθολογίας ιστορικών κτιρίων και γλυπτών τα αποτελέσματά τους να συνεκτιμούνται με τα αποτελέσματα των αναλυτικών τεχνικών για περισσότερο ασφαλή αποτελέσματα.

Λόγω της μεγάλης καλλιτεχνικής αξίας των μελετηθέντων γλυπτών, σε όλες τις περιπτώσεις δεν επιτράπη οποιαδήποτε δειγματοληψία από το υλικό των γλυπτών ή ακόμα οποιαδήποτε επεξεργασία της επιφάνειάς τους. Ως εκ τούτου η ανάγκη για τη μη καταστρεπτική διερεύνηση τους ήταν επιτακτική. Για τους παραπάνω λόγους επελέγησαν και εφαρμόστηκαν ανάλογα με την υπό εξέταση περίπτωση οι ακόλουθες Φασματοσκοπικές και Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι [34, 35, 36, 37]:

- Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία (POM)
- Θερμογραφία Υπερύθρου (IT)
- Θφορισμός Ακτίνων Χ (XRF)
- Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων
- Φασματοσκοπία μ-Raman

2.1 Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία

Η οπτική μικροσκοπία (OM, optical microscopy) είναι μια πολύ σημαντική μέθοδος παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών, που αποτελεί το βασικό αντικείμενο της μεταλλογραφίας. Με το μικροσκόπιο, μικρά αντικείμενα, που με γυμνό μάτι είναι αόρατα (είναι δηλαδή μικρότερα του 0,1mm) γίνονται ορατά, οπότε μικρά αντικείμενα μεγέθους μέχρι 0,1 μ m = 0,0001mm μπορούν να μελετηθούν.

Με τη βοήθεια της OM είναι δυνατόν:

- να εντοπιστούν ρωγμές, πόροι, εγκλείσματα ξένων ουσιών ή οξειδίων μέσα σε μέταλλα κράματα, κεραμικά, πολυμερή υλικά,
- να προσδιοριστεί το είδος, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων ενός μετάλλου / κράματος καθώς και οι διάφορες φάσεις και η κατανομή τους και να γίνει εκτίμηση για το είδος των μηχανικών ή θερμικών διεργασιών στις οποίες έχει υποβληθεί ένα υλικό κατά την κατασκευή του,
- να ελεγχθεί η καλή συγκόλληση μεταλλικών ελασμάτων ή αγωγών και να εντοπιστεί η πιθανή διάβρωση σε σημεία συγκόλλησης,
- να ελεγχθεί η σωστή επιμετάλλωση αγωγών, πλακετών, τυπωμένων κυκλωμάτων, ηλεκτρικών επαφών,
- να ελεγχθεί η λειτουργικότητα ή μη μικρών ηλεκτρονικών εξαρτημάτων.

Το φορητό μικροσκόπιο είναι ένα μη καταστρεπτικό μικροσκόπιο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον επιτόπιο έλεγχο ώστε να ληφθούν μεγεθυμένες εικόνες, χωρίς να απαιτείται λήψη δείγματος όπως στα κλασικά μικροσκόπια. Οι εικόνες της ψηφιακής μικροσκοπίας έχουν υψηλή ανάλυση, μεγέθυνση και αποθηκεύονται σε ψηφιακή μορφή σε φορητό ηλεκτρονικό υπολογιστή για περαιτέρω επεξεργασία.

Στον τομέα της προστασίας μνημείων η οπτική ψηφιακή μικροσκοπία χρησιμοποιείται για να προσδιοριστούν οι διάφορες υφές μίας επιφάνειας, να γίνει ταξινόμηση των υλικών, για τη μελέτη των φαινομένων φθοράς, τον έλεγχο της μορφολογίας των επιφανειών, για να εντοπιστούν ατέλειες, να πραγματοποιηθεί χαρακτηρισμός των υλικών και η συμβατότητα επεμβάσεων αποκατάστασης.

Για την λήψη των εικόνων ψηφιακής οπτικής μικροσκοπίας χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο i_score της εταιρείας Moritex με τρία είδη μεγεθυντικών φακών x30 ή 160 μ m per full length, x 50 ή 96 μ m per full length και x 120 ή 40 μ m per full length σε μη πολωμένο και πολωμένο φως.

2.2 Θερμογραφία Υπερύθρου (IT)

Η θερμογραφία υπερύθρου είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική κατά την οποία μετριέται και καταγράφεται η διαβάθμιση της θερμοκρασίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια του υλικού ή ενός σώματος, στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το αποτέλεσμα της καταγραφής αυτής είναι το θερμογράφημα, το οποίο είναι μία θερμική εικόνα και η οποία μπορεί να παρουσιαστεί είτε σε έγχρωμη είτε σε ασπρόμαυρη μορφή.

Υπέρυθρο φάσμα

Η υπέρυθρη ακτινοβολία καλύπτει την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από τα 0,75 έως 1000 μm . Υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπουν όλα τα υλικά λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων τους. Η κίνηση αυτή γίνεται πιο έντονη με την αύξηση της θερμοκρασίας και μειώνεται με την μείωσή της. Αφού όλα τα μόρια αποτελούνται από ηλεκτρικά φορτία, οι ταλαντώσεις των μορίων δημιουργούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ένταση, η συχνότητα και το μήκος της υπέρυθρης ακτινοβολίας ελέγχεται βασικά από τη θερμοκρασία, το μέγεθος της πηγής και από την ικανότητα εκπομπής του υλικού [38].

Οι μετρήσεις γίνονται με ειδικές κάμερες, που λέγονται κάμερες υπερύθρων (infra-red cameras), οι οποίες ανιχνεύουν την υπέρυθρη ακτινοβολία, χωρίς να έρθουν σε επαφή με το αντικείμενο (non-contact type technique). Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στην εστίαση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, που εκπέμπεται από ένα αντικείμενο, από τον οπτικό φακό. Μέσω αυτού, η υπέρυθρη ακτινοβολία περνάει στον ανιχνευτή υπερύθρων, ο οποίος στέλνει τα δεδομένα στους ηλεκτρονικούς αισθητήρες, όπου γίνεται η μετατροπή των δεδομένων αυτών σε έγχρωμη εικόνα. Με αυτή τη διαδικασία, η ένταση της ακτινοβολίας μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και αυτό σε έγχρωμη θερμική εικόνα, που εμφανίζεται σε ειδική οθόνη υγρών κρυστάλλων (LCD).

Η εικόνα αυτή λέγεται θερμογράφημα (thermogram), στην οποία τα θερμότερα σημεία παρουσιάζονται με εντονότερα χρώματα. Από ένα θερμογράφημα μπορεί κανείς όχι μόνο να δει την κατανομή της θερμοκρασίας στην επιφάνεια ενός σώματος, αλλά και να προσδιορίσει ή να εκτιμήσει τη σοβαρότητα πιθανών προβλημάτων υπερθέρμανσης.

Επίσης, από το θερμογράφημα, επεξεργαζόμενο με το κατάλληλο λογισμικό Η/Υ, μπορούν να εξαχθούν σημαντικά ποσοτικά και ποιοτικά συμπεράσματα, καθώς και γραφικές απεικονίσεις. Για να είναι ένα θερμογράφημα αξιόπιστο, πρέπει κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων να λαμβάνονται υπόψη και οι συνθήκες του περιβάλλοντος (σκόνη, υγρασία, εκπομπή αερίων, ατμοί, ταχύτητα ανέμων για εξωτερικούς χώρους κ.λ.π.), με κατάλληλες ρυθμίσεις ή και με την τοποθέτηση κατάλληλων φίλτρων στην κάμερα, έτσι ώστε να μην επηρεάζεται η ακρίβεια των μετρήσεων. Άλλοι παράγοντες,

που επηρεάζουν τις μετρήσεις, είναι οι ιδιότητες της επιφάνειας του μετρούμενου σώματος και ο συντελεστής εκπομπής.

Για τη μέτρηση θερμοκρασιών από μεγάλη απόσταση με τη χρήση κάμερας υπέρυθρων, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η ατμοσφαιρική απορρόφηση, η οποία όμως συμβαίνει σε συγκεκριμένες περιοχές μήκους κύματος. Τα τρία «παράθυρα» που μας αφήνει η ατμόσφαιρα να «δούμε» χωρίς σημαντική απορρόφηση (atmospheric windows) είναι τα εξής:

- Ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος
- Ακτινοβολία σχετικά μικρού μήκους κύματος (3-5 μm)
- Ακτινοβολία μεγάλου κύματος (8-14 μm)

Σήμερα, η υπέρυθη θερμογραφία αναδεικνύεται σε μια αποτελεσματική και οικονομικά βιώσιμη μέθοδο ανίχνευσης σφαλμάτων, εναλλακτική των υφισταμένων παραδοσιακών μεθόδων, καθώς επίσης και σε βασικό εργαλείο εκτέλεσης προληπτικής συντήρησης στη βιομηχανία με μη καταστροφικό τρόπο. Σε έναν έλεγχο προληπτικής συντήρησης, όταν μια πιθανή “αστοχία” συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση ή μείωση της επιφανειακής θερμοκρασίας ή από τοπική συγκέντρωση θερμότητας, η υπέρυθη θερμογραφία αποτελεί μια εξαιρετική μέθοδο μη καταστροφικού ελέγχου (Non Destructive Testing - NDT).

Παθητική και Ενεργητική Θερμογραφία

Η υπέρυθη θερμογραφία, μπορεί να εφαρμοστεί με δύο προσεγγίσεις: i) την παθητική προσέγγιση (passive thermography), και ii) την ενεργητική προσέγγιση (active thermography).

Κατά την παθητική θερμογραφία : το εξεταζόμενο αντικείμενο θερμογραφείται ως έχει, δηλαδή στη φυσική του θέση και λειτουργία, χωρίς την επιβολή εξωτερικής πηγής διέγερσης (θερμότητας). Με άλλα λόγια, η παθητική θερμογραφία εξετάζει υλικά και δομές, τα οποία βρίσκονται είτε κατά τη λειτουργία τους, είτε εν γένει, σε διαφορετική (συνχνά υψηλότερη) θερμοκρασία από την περιβάλλουσα. Μερικές εφαρμογές της παθητικής θερμογραφίας είναι στην προληπτική συντήρηση, στην ανάλυση ροής θερμότητας σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό και ποιότητας ψύξεως σε υποσυστήματα και εγκαταστάσεις.

Η μετρούμενη θερμοκρασία του σώματος που εξετάζεται μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση πέντε παραμέτρων:

$$T = f(\varepsilon, T_{\text{atm}}, T_o, \omega, d)$$

όπου ε είναι η εκπεμπτικότητα της εξεταζόμενης επιφάνειας,

T_{atm} ($^{\circ}\text{K}$) η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας,

T_0 (°K) η θερμοκρασία περιβάλλοντος,
 ω η σχετική υγρασία,
και d (m) η απόσταση μεταξύ της κάμερας και του αντικειμένου.

Παρά τα πλεονεκτήματα της παθητικής θερμογραφίας, τα καλύτερα αποτελέσματα στη μη καταστροφική αξιολόγηση (Non Destructive Evaluation – NDE) επιτυγχάνονται μέσω της ενεργητικής θερμογραφίας. Η προσέγγιση αυτή έχει ευρεία εφαρμογή στο μη καταστροφικό έλεγχο για αξιολόγηση ελαττωμάτων στο εσωτερικό των αντικειμένων.

Στην ενεργητική θερμογραφία : είναι απαραίτητη η χρήση εξωτερικής πηγής θερμότητας για να διαπιστωθούν ή όχι ασυνέχειες στη κατανομή της θερμοκρασίας και, συνεπώς, στη δομή του υπό εξέταση αντικειμένου. Η παρουσία ελαττώματος στο εσωτερικό κάποιου υλικού μπορεί να ανιχνευτεί χρησιμοποιώντας τη θεωρία θερμικών κυμάτων. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, όταν ένα ημιάπειρο δείγμα υπόκειται σε περιοδική θερμική διέγερση, η θερμοκρασία σε βάθος z (m) και σε χρόνο t (s), μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$T(z,t) = T_0 e^{-z/\mu} \cos(\Omega t - 2\pi z/\lambda)$$

όπου T_0 (°K) είναι η θερμοκρασία για $z=0$ (δηλαδή στην επιφάνεια του δείγματος),
 $\Omega=2\pi f$ (rad s⁻¹) η γωνιακή ταχύτητα της περιοδικής θερμικής διέγερσης, και $\lambda=2\pi\mu$ (m) το μήκος του θερμικού κύματος, το μ συμβολίζει το μήκος της θερμικής διάχυσης.
Για την λήψη θερμικών εικόνων με παθητική και ενεργητική θερμογραφία χρησιμοποιήθηκε η θερμική κάμερα μοντέλο FLIR_B200 και οι θερμικές εικόνες επεξεργάστηκαν με το λογισμικό FLIR QuickReport και FLIR Tools. Για τη λήψη θερμικών εικόνων στη διάρκεια του θερμογραφικού ελέγχου αποκλειστικά στο γλυπτό «Πόλις» που πραγματοποιήθηκε και ενεργητική θερμογραφία χρησιμοποιήθηκε λάμπα υπέρυθρου 500 W.

2.3 Φθορισμός Ακτίνων Χ (XRF)

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence Spectrometry) που χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση στοιχείων είναι μια μορφή φασματομετρίας εκπομπής ακτίνων Χ και βασίζεται στη διέγερση από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας κατάλληλου φάσματος των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στοιβάδων των στοιχείων τα οποία επανερχόμενα στη θεμελιώδη

ενεργειακή τους κατάσταση εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο φάσματος.

Με κατάλληλο λογισμικό, το οποίο ενσωματώνει τις βασικές φυσικές αρχές παραγωγής και αλληλεπίδρασης των ακτίνων X με την ύλη, γίνεται ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που ανιχνεύονται σε ένα δείγμα. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων με ατομικό αριθμό από 14 μέχρι 92, αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση μικροποσοτήτων, με όρια ανίχνευσης που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των $\mu\text{g/g}$ (ppm).

Η μη καταστρεπτική φύση της τεχνικής και η δυνατότητα χρήσης φορητής διάταξης είναι ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα της XRF . Η αυξανόμενη ζήτηση για μη καταστρεπτικές μετρήσεις και διαγνωστικές τεχνικές έχει αναχθεί σε μέγιστο θέμα στον τομέα της μελέτης και συντήρησης της πολιτιστικής κληρονομιάς, καθώς η δειγματοληψία σε πολλές περιπτώσεις είναι περιορισμένη λόγω της αξίας του μνημείου. Ακόμα όμως και στην περίπτωση που η δειγματοληψία επιτρέπεται, η μη καταστρεπτική τεχνική διάγνωσης προσφέρει τη δυνατότητα συλλογής πολύ μεγαλύτερου όγκου πληροφοριών από ένα και μόνο δείγμα, εφόσον αυτό δεν καταστρέφεται και μπορεί να αναλυθεί με πληθώρα τεχνικών. Πρέπει βεβαίως να σημειωθεί εδώ ότι βασική προϋπόθεση για την εκτέλεση μιας αξιόπιστης μέτρησης, είναι ο εντοπισμός μιας περιοχής στην επιφάνεια του μνημείου σχετικά καθαρής, επίπεδης και εύκολα προσβάσιμης, τόσο από το χρήστη του οργάνου XRF όσο και από τους ακροδέκτες της διάταξης.

Για τις ανάγκες του ερευνητικού έργου και λαμβάνοντας υπ' όψη τις ιδιαιτερότητες των επιτόπιων αναλύσεων χρησιμοποιήθηκε φορητό φασματόμετρο ακτίνων X. Η απλότητα του και η ευκολία της μέτρησης είναι χαρακτηριστική. Φυσικά, αυτό δεν σημαίνει ότι η διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα από μη εκπαιδευμένο προσωπικό.

Η φορητή διάταξη XRF είναι ιδανική για την επιτόπια και γρήγορη ταυτοποίηση του κράματος του μπρούντζινου μνημείου. Η συλλογή τέτοιου είδους πληροφοριών για τη δημιουργία τράπεζας δεδομένων, στην οποία μπορεί κανείς να αναζητήσει πληροφορίες και να συγκρίνει τη συγκεκριμένη περίπτωση που ο ίδιος μελετά σε σχέση με τα ευρήματα και τα αποτελέσματα άλλων, είναι πολύ χρήσιμη [38].

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας για την ταυτοποίηση του κράματος με φθορισμό ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε το όργανο της Bruker AXS , S1 TURBOSD 2008 Handheld introduces first SDD-based XRF.

2.4 Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων

Η μέθοδος υπερήχων θεωρείται μια από τις σημαντικότερες μεθόδους μη καταστροφικών μεθόδων (Non Destructive Tests), έχοντας ευρύτερες εφαρμογές διότι είναι απλή, σχετικά γρήγορη, εφαρμόζεται σε πολλά υλικά και μπορεί να εντοπίσει επιφανειακές αλλά και εσωτερικές ασυνέχειες του υλικού. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του πάχους μικρών και μεγάλων κατασκευών χυτών κατασκευών αλλά και για τον έλεγχο και τον εντοπισμό εσωτερικών ατελειών, ρωγμών, πόρων εγκλεισμάτων καθώς και διεπιφανειακών αστοχιών επιστρώματος/υποστρώματος, εφαρμόζεται στον έλεγχο ποιότητας των συγκολλήσεων και επιπλέον αποτελεί μία μη συμβατική μέθοδο κατεργασίας αφαίρεσης και κοπής μετάλλων. Τέλος μπορούμε να προσδιορίσουμε και ορισμένες από τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών όπως για παράδειγμα, το μέτρο ελαστικότητας E , το μέτρο διάτμησης G , αντοχή σ , κ.ά.

Οι σύγχρονες μέθοδοι με υπέρηχους χρησιμοποιούν ηχητικά κύματα συχνότητας από 1 έως 5 MHz. Τα υπερηχητικά κύματα προέρχονται από μια διάταξη πιεζοκρυστάλλων, των οποίων η λειτουργία βασίζεται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, δηλαδή στη μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική και αντίστροφα. Όταν ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοστεί σε ένα τέτοιο υλικό, ο πιεζοκρυστάλλος διαστέλλεται κατά το πρώτο μισό της περιόδου του ρεύματος, και συστέλλεται κατά το άλλο μισό. Η διαδικασία της μηχανικής δόνησης (διαστολή – συστολή) του πιεζοκρυστάλλου γίνεται με συχνότητα ίδια με αυτή του ρεύματος, δημιουργώντας έτσι ένα ηχητικό κύμα. Συνεπώς με την αλλαγή της συχνότητας του ρεύματος αλλάζει και η συχνότητα του εκπεμπόμενου ηχητικού κύματος. Για τη δημιουργία τέτοιων ηχητικών κυμάτων χρησιμοποιούνται πιεζοηλεκτρικοί μετατροπείς από χαλαζία. Η πρόσπτωση των ηχητικών κυμάτων στις επιφάνειες μπορεί να συμβαίνει κάθετα ή πλάγια. Η διαφορά μεταξύ των δυο περιπτώσεων είναι ότι στην πλάγια πρόσπτωση ηχητικού κύματος παρατηρείται μετατροπή ενός μέρους της ενέργειάς του σε άλλο είδος κύματος, τόσο στο ανακλώμενο όσο και στο διαθλώμενο μέρος του.

Για την καλή επαφή μεταξύ της κεφαλής εκπομπής υπερήχων και του υλικού, παρεμβάλλεται φιλμ ελαίου, ενώ τα μικρά δοκίμια εμβαπτίζονται σε κατάλληλα λουτρά νερού, λαδιού ή γλυκερίνης. Το παρεμβαλλόμενο λεπτό στρώμα της ξένης ουσίας μειώνει την ένταση του διερχόμενου υπερηχητικού κύματος, ταυτόχρονα όμως εξουδετερώνει το στρώμα αέρα που θα υπήρχε μεταξύ των δύο σωμάτων χωρίς την παρουσία της ουσίας και θα ανακλούσε σχεδόν το 100% της ενέργειας του υπερηχητικού κύματος. Κατά την εκπομπή υπερήχων μέσα στο προς εξέταση υλικό, το ηχητικό κύμα ανακλάται κατά ένα ποσοστό όταν συναντά εσωτερικές ασυνέχειες και έτσι το ηχητικό κύμα που φτάνει στο δέκτη, μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα με σχετικά χαμηλότερη ένταση [4].

Για το σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε το όργανο Olympus 38DL Plus Ultrasonic Thickness Gauge.

2.5 Φασματοσκοπία μ-Raman (RS)

Η φασματοσκοπία μ-Raman βασίζεται στη σκέδαση ενός μέρους της προσπίπτουσας υπέρυθρης ακτινοβολίας πάνω στα μόρια του αναλύτη και στη μετατόπιση ενός μικρού κλάσματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η μετατόπιση αυτή συμβαίνει λόγω της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα μόρια και της διέγερσης των δονητικών τους ενεργειακών επιπέδων, που εξαρτάται από τη χημική δομή των μορίων που προκαλούν σκέδαση.

Όταν η ακτινοβολία που προέρχεται από μια έντονη πηγή φωτός (Laser) προσπέσει σ' ένα μόριο και παρατηρήσουμε τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε ορθή γωνία, που αντιστοιχεί σ' ένα πολύ μικρό ποσοστό της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, προκύπτει ότι το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης (υπέρυθρης) ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερο από της προσπίπτουσας (ορατής) και αυτή η μετατόπιση εξαρτάται από τη χημική δομή των μορίων που προκαλούν τη σκέδαση. Η σκέδαση Raman προκαλείται από το ίδιο είδος κβαντισμένων δονητικών μεταβολών που παρατηρούνται στην απορρόφηση υπέρυθρου, ωστόσο υπάρχουν διαφορές μεταξύ των ομάδων που είναι ενεργές στο υπέρυθρο και αυτών που είναι ενεργές στο Raman.

Επειδή ένα πολύ μικρό κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (περίπου 0,01%) μετρίεται σε γωνία συνήθως 90° ως σκεδαζόμενη ακτινοβολία, είναι απαραίτητες στη φασματοσκοπία Raman πολύ ισχυρές πηγές Laser ορατής ή υπέρυθρης μονοχρωματικής ακτινοβολίας (λείζερ Ar στα 488 nm ή λείζερ Nd στα 1,06 μm) για τη διέγερση του δείγματος. Λόγω του ότι η φασματοσκοπία Raman καλύπτει όλη την υπέρυθρη φασματική περιοχή από $3600 - 10 \text{ cm}^{-1}$ (περιοχή MIR και FIR) παρέχει πληροφορίες για τις χαρακτηριστικές ομάδες και την ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου.

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας Raman είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υδατικά διαλύματα επειδή το νερό παρουσιάζει ελάχιστη σκέδαση δηλ. δεν υπάρχει παρεμβολή του διαλύτη, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιολογικά και ανόργανα συστήματα και η παρακολούθηση μπορεί να γίνει επί τόπου. Χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση μεταβολών δομής σε μόρια πρωτεϊνών, νουκλεϊνικών οξέων, πεπτιδίων σε λιπίδια καθώς και ανόργανων ενώσεων, συμπλόκων μετάλλων και ιόντων σε υδατικά διαλύματα. Επειδή τα περισσότερα σύγχρονα φασματοόμετρα Raman είναι όργανα μετασχηματισμού Fourier με πολυδιαυλικούς ανιχνευτές CCD, δίνοντας ταχύτερες μετρήσεις η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται για μετρήσεις στη Βιομηχανία σε αναλύσεις ημιαγωγών, τροφίμων και πολυμερών [38].

Για το σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε το όργανο της εταιρείας Renishaw inVia Raman microscope.

3. Μετρήσεις - Μεθοδολογία στο Γλυπτό «Πόλις»

Πριν την έναρξη της εφαρμογής των διαφόρων μεθόδων έγινε συντονισμός προκειμένου να δρομολογηθούν οι προγραμματισμένες εργασίες. Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε στον περιβάλλοντα χώρο, όπου ήταν εκτεθειμένο το γλυπτό, μακροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση. Ιδιαίτερο κριτήριο κατά την μακροσκοπική παρατήρηση έπαιξαν οι ποικίλες χρωματικές αποχρώσεις, οι κατά τόπους επικαθίσεις-προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του όπως και η κατανομή τους.

Οι μετρήσεις στο γλυπτό «Πόλις» πραγματοποιήθηκαν σε κλειστό εσωτερικό χώρο του Τμήματος Συντήρησης της Εθνικής Γλυπτοθήκης αφού το γλυπτό μεταφέρθηκε εκεί με σκοπό την επικείμενη συντήρησή του. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο γλυπτό «Πόλις» έγινε ολοκληρωμένη έρευνα δεδομένου ότι μελετήθηκε πριν και μετά τον καθαρισμό.

Οι φωτογραφίες με τις όψεις των γλυπτών παρατέθηκαν στο κεφάλαιο της Τοπογραφίας, ενώ ο αναλυτικός σχολιασμός με επιμέρους φωτογραφίες ακολουθούν στο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων. Για τη φωτογραφική τεκμηρίωση χρησιμοποιήθηκε κάμερα Nikon Digital N70.

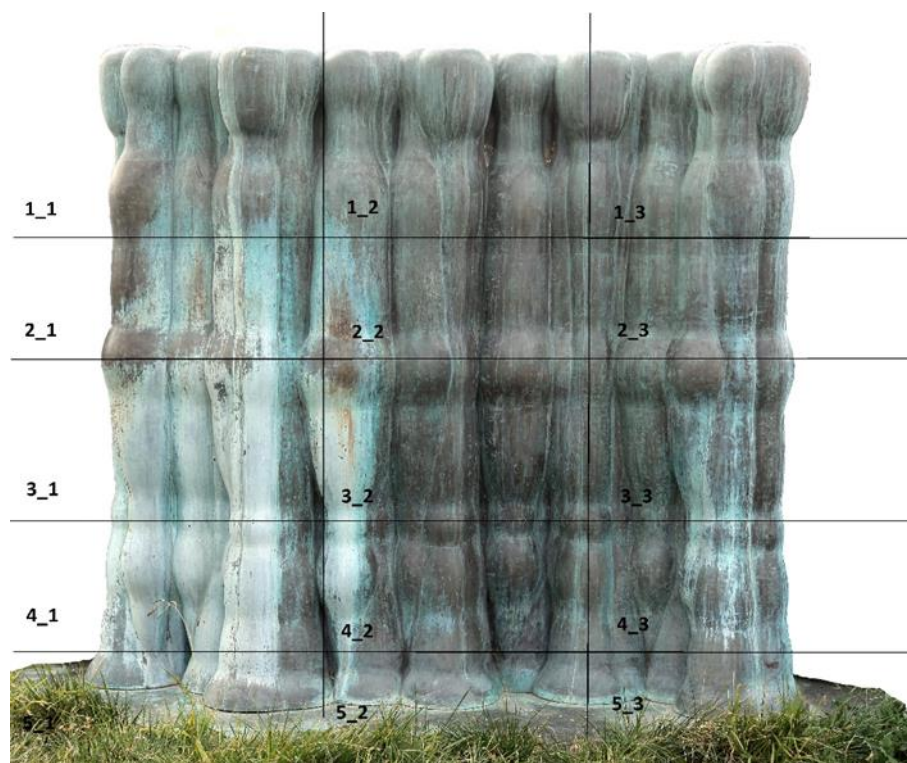
3.1 Μορφολογική εξέταση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με χρήση Φορητού Ψηφιακού Οπτικού Μικροσκοπίου

Όπως προαναφέρθηκε εφαρμόστηκε η μέθοδος της Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας στα σημεία που παρουσίαζαν ιδιαίτερες χρωματικές αποχρώσεις όπως και επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης, που μπορούσαν να ταυτοποιηθούν σύμφωνα με τους ήδη γνωστούς τύπους φθοράς, ρηγματώσεις αλλά και οργανικές επικαθίσεις. Λόγω του μεγάλου εύρους του γλυπτού οι μετρήσεις εκτελέστηκαν ακολούθως.

Χωρίσαμε το γλυπτό σε ζώνες, συγκεκριμένα σε τέσσερις οριζόντιες και τρεις κάθετες για την μπροστινή όψη και σε πέντε οριζόντιες και τρεις κάθετες για την πίσω όψη του γλυπτού. Έγινε προσπάθεια, ώστε τα σημεία των μετρήσεων που επελέγησαν πριν τον καθαρισμό του γλυπτού να αντιστοιχούν με αυτά μετά τον καθαρισμό του. Διευκρινίζεται ότι μετά τη μετακίνηση του γλυπτού εντός του τμήματος συντήρησης η Νότια πλευρά αποτελούσε την Μπροστινή όψη, ενώ η Βόρεια αποτελούσε την πίσω όψη με αποτέλεσμα στην κωδικοποίηση όπου F (front) αντιστοιχεί η Νότια και όπου B (back) η Βόρεια. Στη συνέχεια παρατίθενται οι όψεις, ο διαχωρισμός σε ζώνες και η κωδικοποίησή τους.

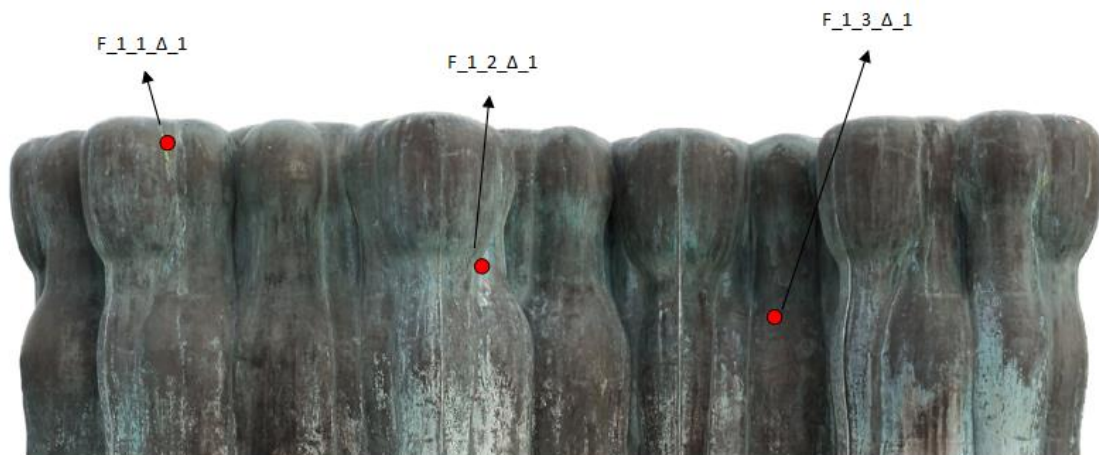


Εικόνα 20 : Μπροστινή όψη - ζώνες μετρήσεων



Εικόνα 21 : Πίσω όψη - ζώνες μετρήσεων

Παρακάτω παρατίθενται τα σημεία των μετρήσεων για την Μπροστινή (νότια) όψη:



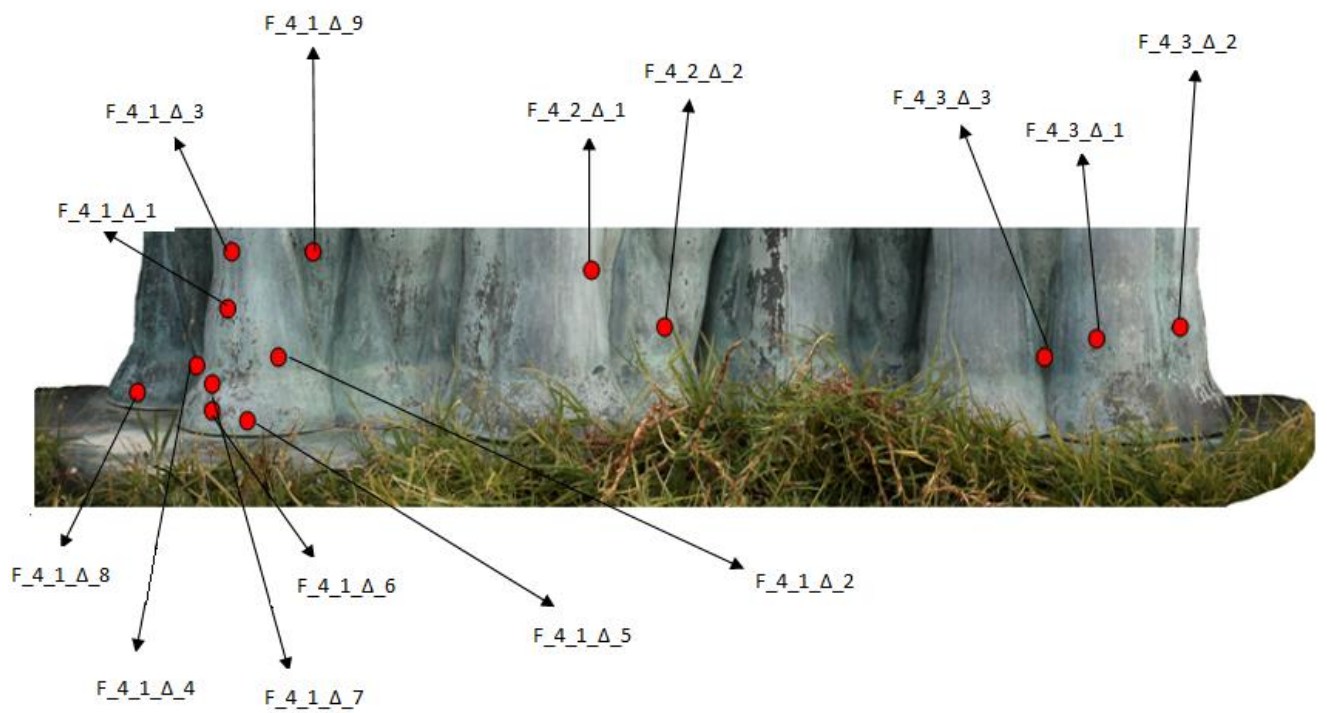
Εικόνα 22 : Μετρήσεις στη Ζώνη 1



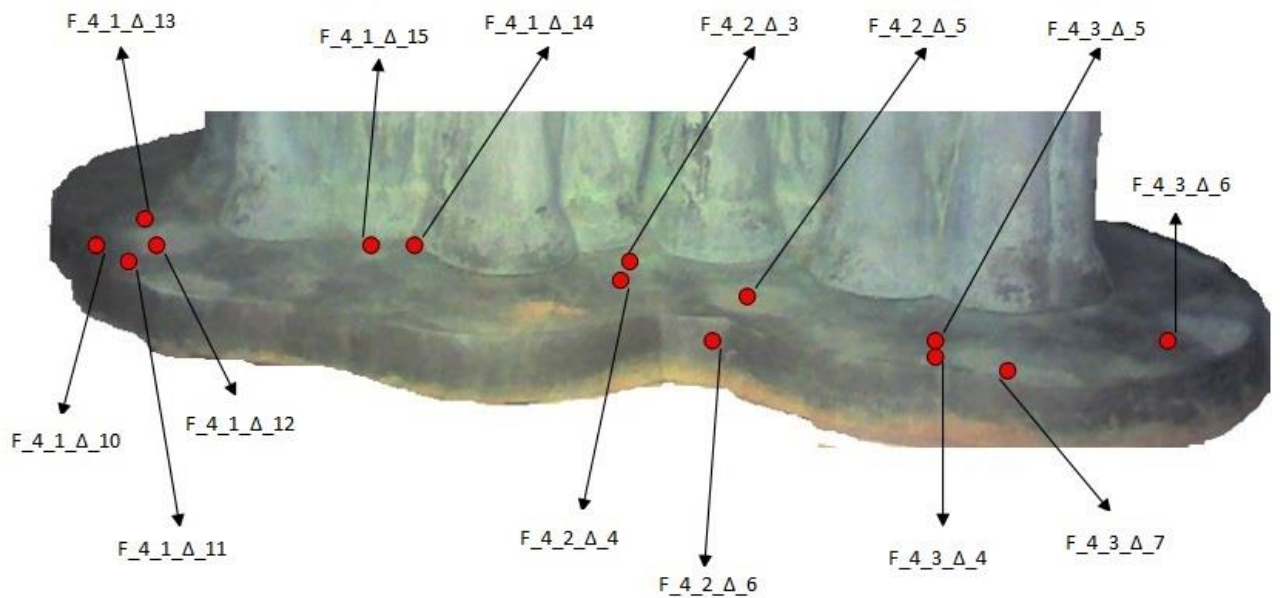
Εικόνα 23 : Μετρήσεις στη Ζώνη 2



Εικόνα 24 : Μετρήσεις στη Ζώνη 3



Εικόνα 25 : Μετρήσεις στη Ζώνη 4

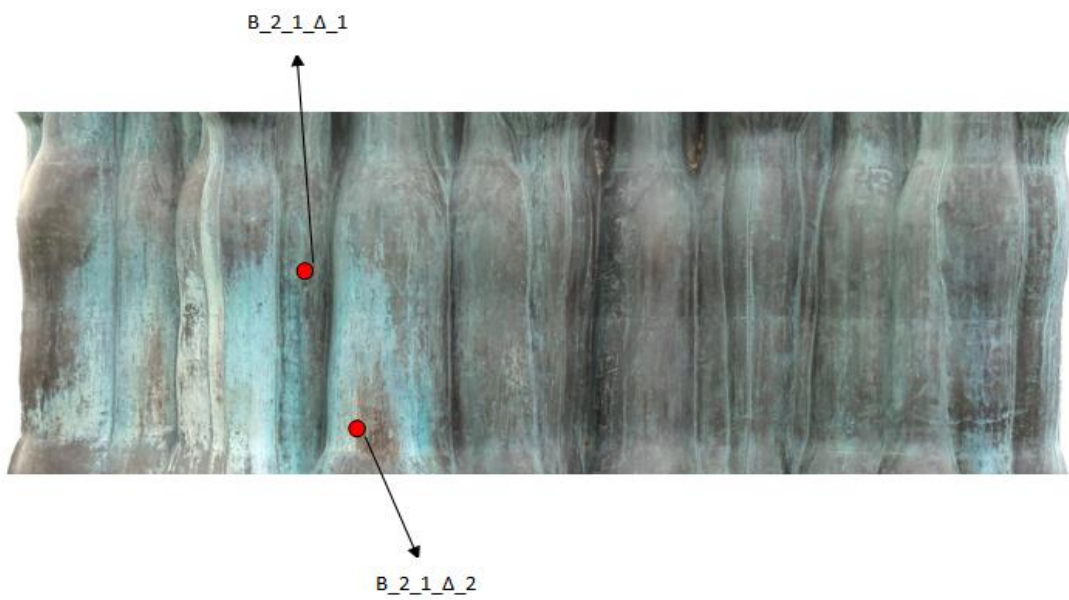


Εικόνα 26 : Μετρήσεις στη Ζώνη 4 Βάση

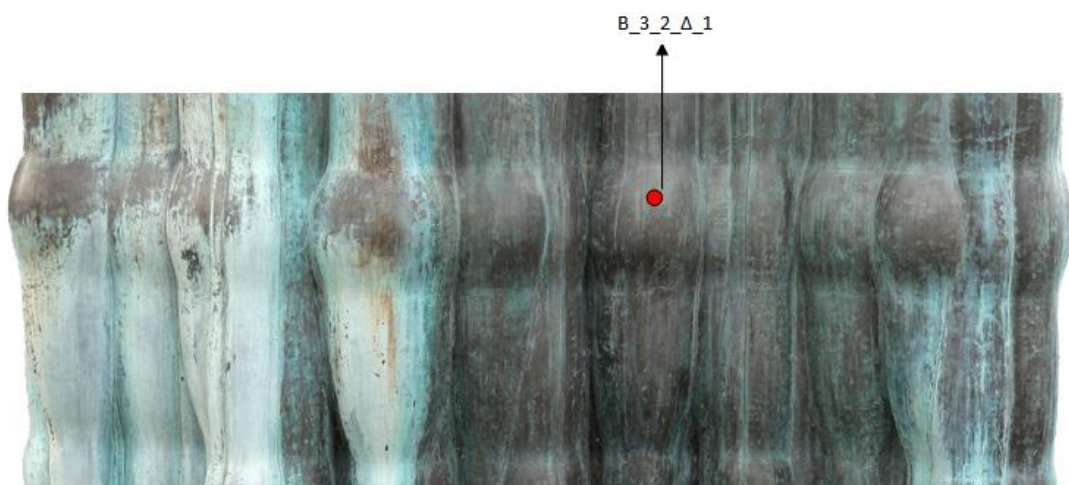
Σημεία μετρήσεων της Πίσω (βόρειας) όψης:



Εικόνα 27 : Μετρήσεις στη Ζώνη 1



Εικόνα 28 : Μετρήσεις στη Ζώνη 2

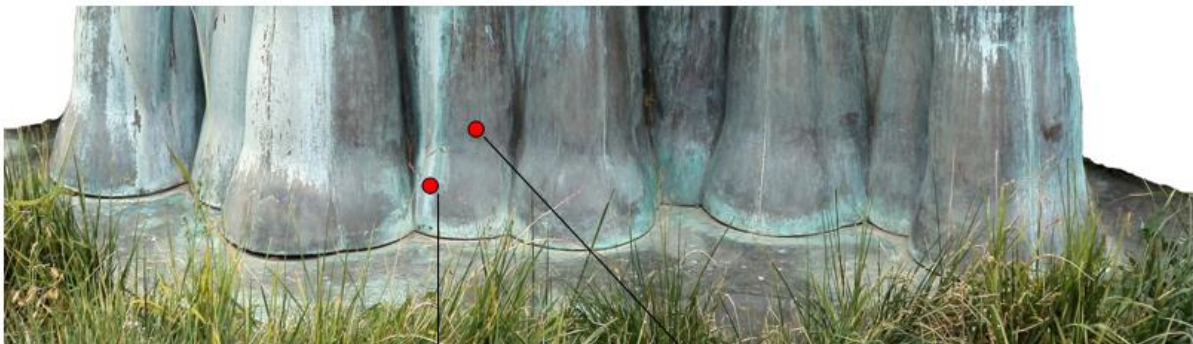


Εικόνα 29 : Μετρήσεις στη Ζώνη 3



B_4_3_Δ_1

Εικόνα 30 : Μετρήσεις στη Ζώνη 4



B_5_1_Δ_1

B_5_2_Δ_1

Εικόνα 31 : Μετρήσεις στη Ζώνη 5

3.2 Θερμογραφικός έλεγχος

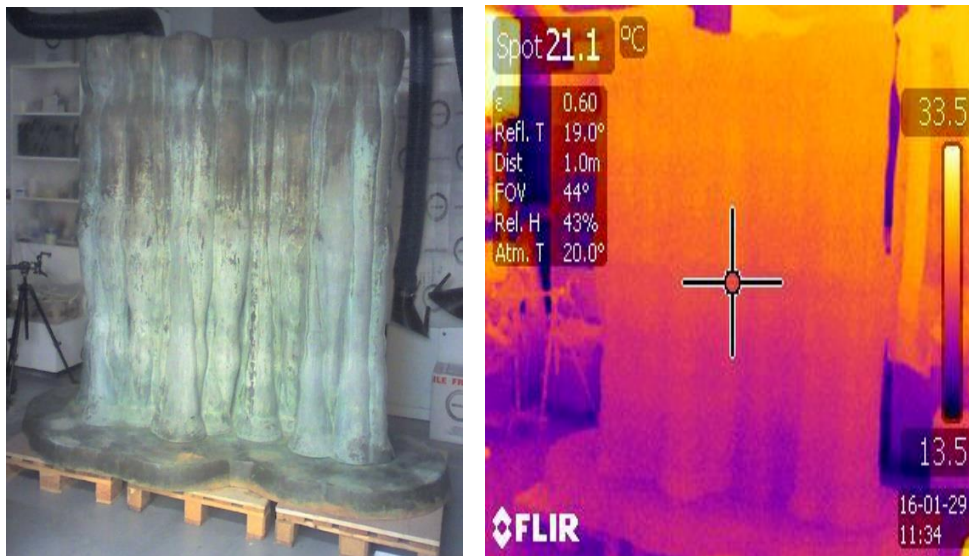
Μετά τη μορφολογική εξέταση ακολούθησαν μετρήσεις με χρήση Θερμοκάμερας. Πριν από κάθε σειρά λήψεων πραγματοποιούνταν βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση υγρασιόμετρου για την ορθότερη μέτρηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας, παράλληλα ρυθμίζαμε την αντανακλώμενη θερμοκρασία 1 °C λιγότερο από την θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ η εκπομπή του συγκεκριμένου κράματος είχε ρυθμιστεί $e = 0,6$.

Πραγματοποιήθηκαν αρχικά κάποιες λήψεις θερμογραφημάτων στο γλυπτό «Πόλις» σε θερμοκρασία δωματίου με τεχνητό φωτισμό αλλά και χωρίς φωτισμό, ενώ στη συνέχεια θεωρήθηκε αναγκαίο να γίνει και θέρμανση του γλυπτού για πιο ολοκληρωμένη

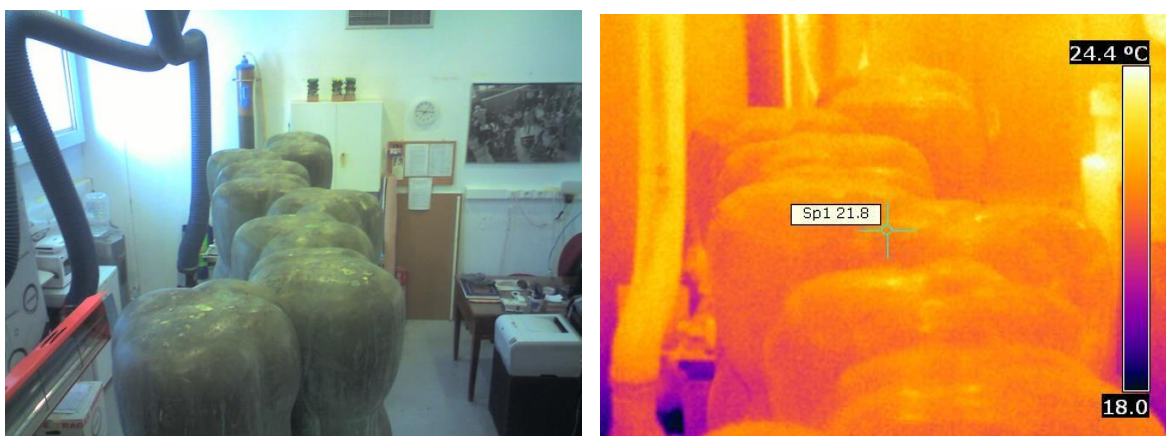
αποτύπωση της συμπεριφοράς του κράματος και των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης.

Χρησιμοποιήθηκε λάμπα θέρμανσης την οποία τοποθετούσαμε σε απόσταση 1 m από το γλυπτό και επειδή δεν ήταν δυνατή η θέρμανση μεγάλων επιφανειών, χωρίσαμε το γλυπτό σε ζώνες τις οποίες θερμαίναμε για μισή ώρα την κάθε μία και στη συνέχεια παίρναμε τις μετρήσεις από τη στιγμή της απομάκρυνσης της λάμπας. Έγιναν μετρήσεις σε όλες τις όψεις του γλυπτού, εμπρός , πίσω , αριστερή, δεξιά ακόμη και στην επάνω κάθετη όψη με χρήση σκάλας αλλά και στην βάση.

Ενδεικτικά παρουσιάζονται κάποιες εικόνες από τα θερμογραφήματα, ενώ πιο αναλυτική και εμπειριστατωμένη ανάλυση παρουσιάζεται στα αποτελέσματα.



Εικόνα 32 : Μπροστινή όψη πριν τη θέρμανση



Εικόνα 33 : Επάνω, κάθετη όψη

3.3 Ταυτοποίηση κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με σκοπό την ταυτοποίηση επί τοις εκατό του κράματος με χρήση φορητού οργάνου φθορισμού ακτίνων Χ (XRF).

Στο γλυπτό «Πόλις» εκείνη την περίοδο είχε ξεκινήσει ήδη η διαδικασία του μηχανικού καθαρισμού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε 12 διαφορετικές θέσεις ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον το κράμα του γλυπτού είναι ομογενοποιημένο ή υπάρχουν ασυνέχειες και εγκλείσματα. Τα σημεία αυτά επελέγησαν σε καθαρισμένες και μη επιφάνειες, καθώς και σε επιφάνειες με χρωματικό ενδιαφέρον.

Παρουσιάζονται τα σημεία με τις θέσεις των μετρήσεων, ενώ αναλυτικότερος σχολιασμός ακολουθεί στο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων.

Πίνακας 3: Θέσεις μετρήσεων

Θέση 1	Μπροστινή νότια όψη, μετά τον καθαρισμό
Θέση 2	Πίσω βόρεια όψη, στη βάση πριν τον καθαρισμό
Θέση 3	Πίσω βόρεια όψη, στη βάση πριν τον καθαρισμό
Θέση 4	Αριστερή δυτική όψη, μετά τον καθαρισμό
Θέση 5	Μπροστινή νότια όψη, μετά τον καθαρισμό
Θέση 6	Μπροστινή νότια όψη, μετά τον καθαρισμό
Θέση 7	Μπροστινή νότια όψη, πριν τον καθαρισμό
Θέση 8	Πίσω βόρεια όψη, μετά τον καθαρισμό
Θέση 9	Πίσω βόρεια όψη, μετά τον καθαρισμό
Θέση 10	Πίσω βόρεια όψη, μετά τον καθαρισμό
Θέση 11	Πίσω βόρεια όψη, μετά τον καθαρισμό
Θέση 12	Μπροστινή νότια όψη, πριν τον καθαρισμό



Εικόνα 34 : Θέση 1^η



Εικόνα 35 : Θέση 2^η



Εικόνα 36 : Θέση 3^η



Εικόνα 37 : Θέση 4^η



Εικόνα 38 : Θέση 5^η



Εικόνα 39: Θέση 6^η



Εικόνα 40: Θέση 7^η



Εικόνα 41: Θέση 8^η



Εικόνα 42: Θέση 9^η



Εικόνα 43: Θέση 10^η



Εικόνα 44: Θέση 11^η

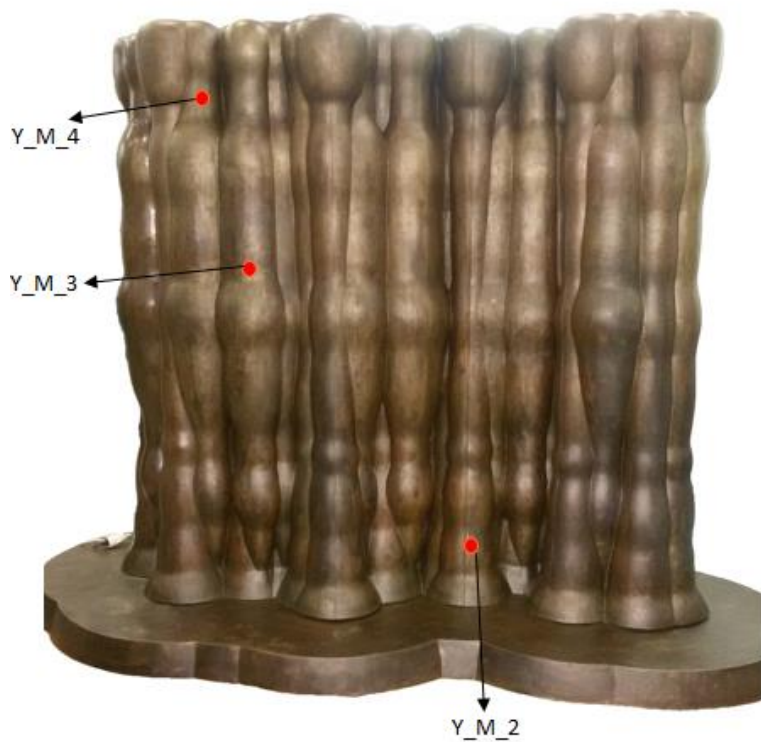


Εικόνα 45: Θέση 12^η

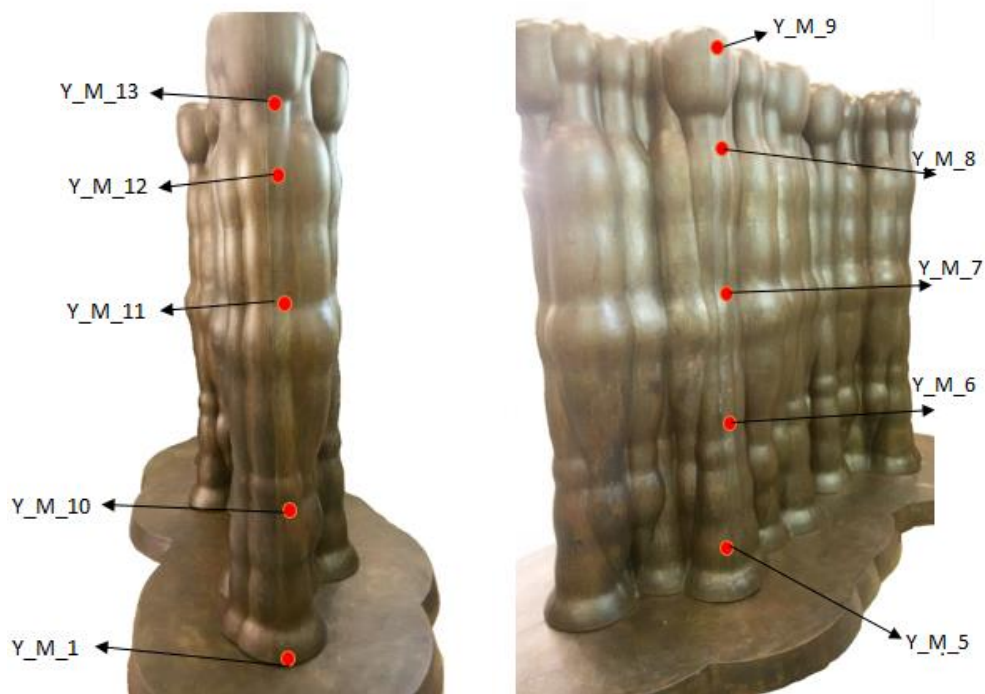
3.4 Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με χρήση υπερήχων με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό του πάχους του γλυπτού στα διάφορα σημεία του. Για τη βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκαν αρχικά μηχανικά μέσα αλλά και παχύμετρο στη βάση του γλυπτού «Πόλις», αφού μόνο εκεί ήταν δυνατή η πρόσβαση για τη μέτρηση του πάχους. Η πρώτη μέτρηση Y_M_1 έδειξε πάχος 10 mm. Ορίστηκε η ταχύτητα εκπομπής των υπερήχων στο κράμα σε 4.350 m/sec, ενώ η συχνότητα στα 2,25 MHz. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με γνώμονα τη μέτρηση του πάχους από τη βάση έως τις κορυφές, αλλά και σε άλλα σημεία με σκοπό μια πιο συνολική απόδοση του πάχους του γλυπτού. Για την ορθότερη εφαρμογή της κεφαλής του οργάνου με την επιφάνεια, χρησιμοποιήθηκε γλυκερίνη ως λιπαντική ουσία την οποία απομακρύνουμε μετά την μέτρηση.

Οι μετρήσεις στο γλυπτό «Πόλις» πραγματοποιήθηκαν μετά τον καθαρισμό του. Πραγματοποιήθηκαν 13 μετρήσεις στην μπροστινή, στην πίσω αλλά και στην πλάγια δεξιά όψη. Οι μετρήσεις στην πλάγια και πίσω όψη πραγματοποιήθηκαν κατά μήκος κάθετου άξονα από τη βάση έως την κορυφή. Παρακάτω παρουσιάζονται τα σημεία των μετρήσεων.

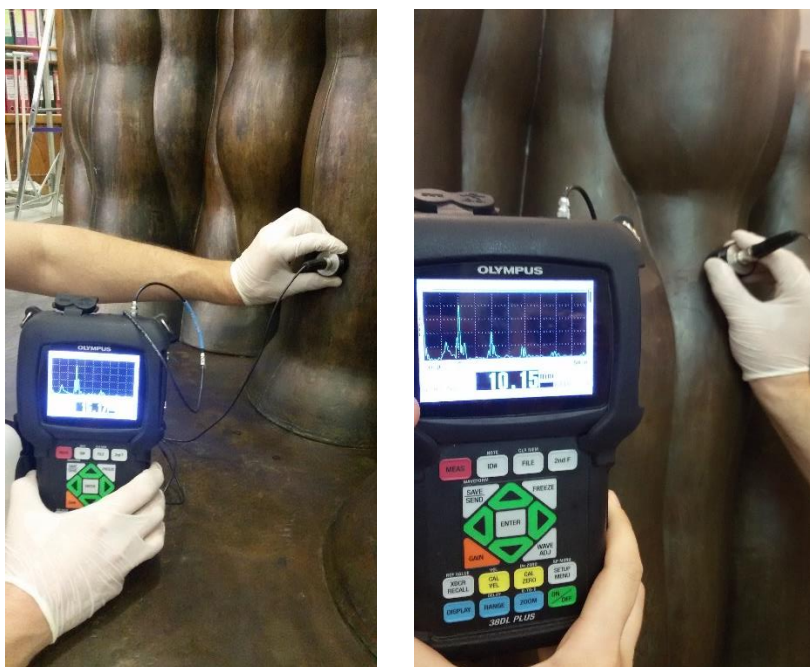


Εικόνα 46: Μπροστινή όψη, σημεία μετρήσεων



Εικόνα 47: Πλάγια δεξιά και πίσω όψη, σημεία μετρήσεων

Ενδεικτικά παρουσιάζονται εικόνες κατά τη διάρκεια των μετρήσεων



Εικόνα 48: Μέτρηση του πάχους στο γλυπτό «Πόλις»

3.5 Δειγματοληψία επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης

Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε συγκεκριμένες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης που παρουσίαζαν χρωματικό ενδιαφέρον στην μπροστινή και πίσω όψη του γλυπτού «Πόλις», συνολικά 7 δείγματα. Για τη λήψη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ειδικό νυστέρι με το οποίο έγινε με απόλυτη προσοχή η απόξεση των προαναφερθέντων επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης από το εξειδικευμένο προσωπικό της Εθνικής Γλυπτοθήκης, ώστε να μην προκληθούν μηχανικές βλάβες στις επιφάνειες, και τα δείγματα σε μορφή σκόνης συγκεντρώνονταν σε αριθμημένους δειγματολήπτες.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα σημεία από τη δειγματοληψία, ενώ πιο αναλυτική και εμπειριστατωμένη ανάλυση παρουσιάζεται στα αποτελέσματα.

Πίνακας 4: Δείγματα προς ανάλυση με φασματοσκοπία μ -Raman

Θέσεις Δειγματοληψίας επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης	
Δείγμα 1	Υπόλευκου χρώματος στη μπροστινή όψη στη μεσαία μορφή
Δείγμα 2	Ανοιχτού πράσινου χρώματος κοντά στη βάση στη μπροστινή όψη
Δείγμα 3	Ανοιχτού πράσινου χρώματος στην πίσω όψη στη μεσαία μορφή
Δείγμα 4	Πράσινου χρώματος στην πίσω όψη, 1 ^η αριστερή μορφή προς τα έξω

Δείγμα 5	Πράσινου χρώματος στο κάτω μέρος κεφαλής στην μπροστινή όψη
Δείγμα 6	Πράσινου χρώματος στην μπροστινή πλευρά αριστερά προς τα έξω μορφή, λαιμός
Δείγμα 7	Καφέ μαύρου χρώματος στην μπροστινή όψη, δεύτερη μορφή από αριστερά στη μέση του κορμού



Εικόνα 49 : Δείγμα 1



Εικόνα 50 : Δείγμα 2



Εικόνα 51 : Δείγμα 3



Εικόνα 52 : Δείγμα 4



Εικόνα 53 : Δείγμα 5



Εικόνα 54 : Δείγμα 6



Εικόνα 55 : Δείγμα 7

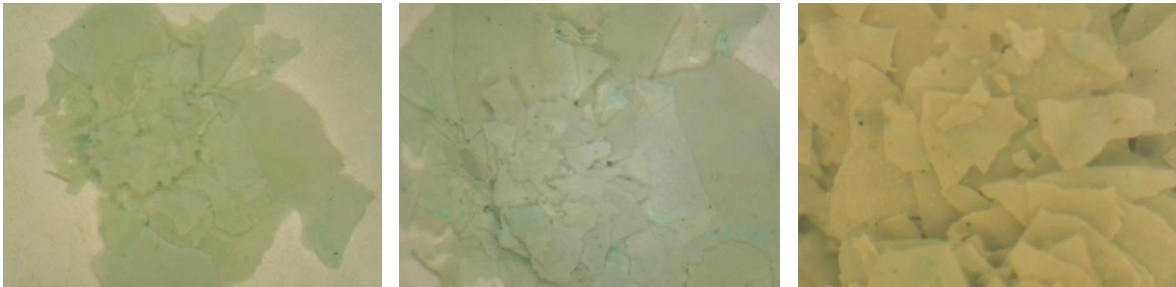
3.6 Ανάλυση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με φασματοσκοπία μ-Raman

Οι δειγματοληψίες έγιναν με σκοπό την ανάλυση των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με χρήση φασματοσκοπίας μ-RAMAN στο εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών, προκειμένου να ταυτοποιηθεί η σύστασή τους. Τα αριθμημένα δείγματα τοποθετούνταν πάνω σε γυάλινο δειγματοφορέα και μετά την μικροσκοπική παρατήρησή τους στο ενσωματωμένο μικροσκόπιο του οργάνου και την υπόδειξη των σημείων ενδιαφέροντος, αναλύονταν και προκύπταν τα διαγράμματα με τις χαρακτηριστικές κορυφές προς ταυτοποίηση, για τον κάθε τύπο επικάλυψης όπως παρουσιάζονται στα Αποτελέσματα.

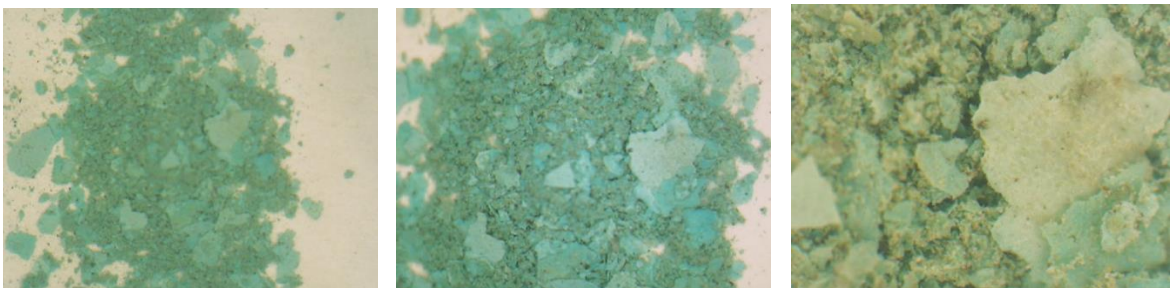


Εικόνα 56: Συσκευή φασματοσκοπίας μ-Raman

Αξίζει να σημειωθεί ότι πέραν της παρατήρησης με το ενσωματωμένο μικροσκόπιο του φασματομέτρου μ -Raman εφαρμόστηκε και ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία σε όλα τα δείγματα σκόνης των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης σε διάφορες μεγεθύνσεις σε μη πολωμένο και πολωμένο φως. Ακολουθούν οι εικόνες από τις πιο αντιπροσωπευτικές μετρήσεις μια για κάθε χρωματική απόχρωση σε πολωμένο φως αφού εκεί φαίνονται περισσότερες λεπτομέρειες :



Εικόνα 57: Δείγμα 1 υπόλευκου χρώματος, πολωμένο φως (x30, x50,x120)



Εικόνα 58: Δείγμα 6 πράσινου χρώματος, πολωμένο φως (x30, x50, x120)



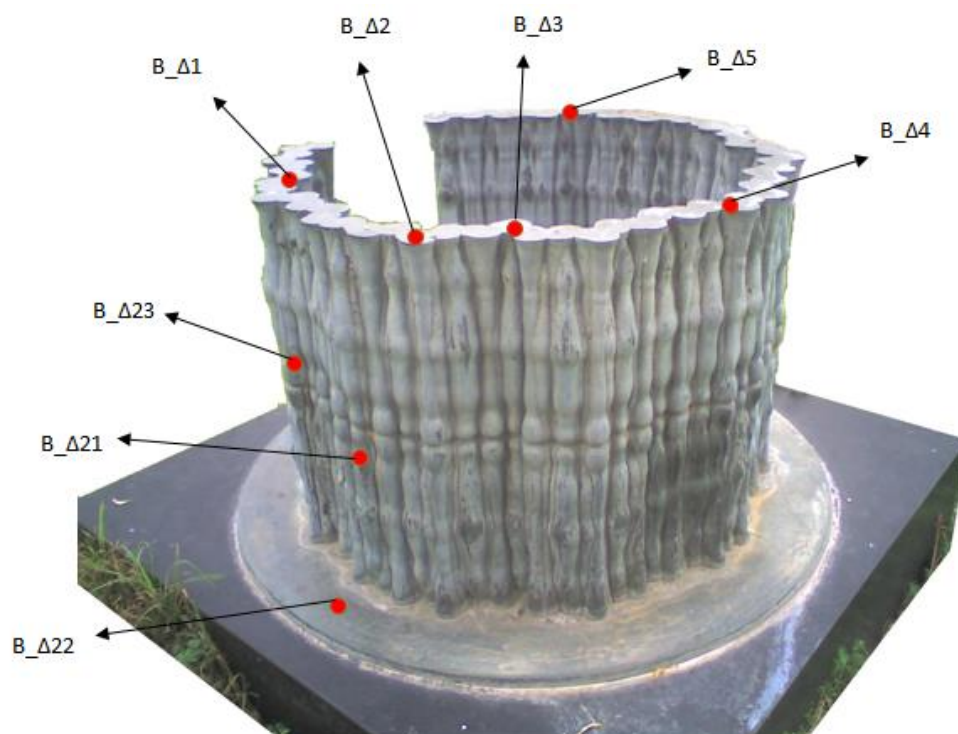
Εικόνα 59: Δείγμα 7 καφέ μαύρου χρώματος, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

4. Μετρήσεις – Μεθοδολογία στο γλυπτό «Ολυμπιείο»

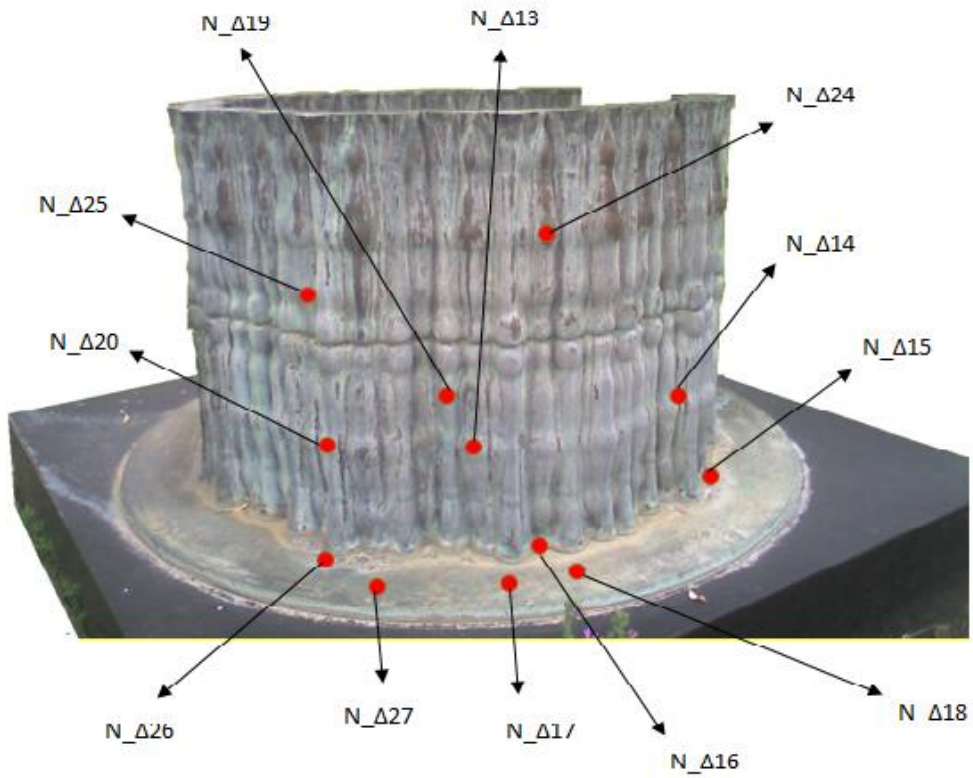
Στο γλυπτό «Ολυμπιείο» οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στον περιβάλλοντα χώρο αφού μελετήθηκε μόνο πριν από τον καθαρισμό του. Και εδώ πραγματοποιήθηκε μακροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση, ιδιαίτερο κριτήριο στην περαιτέρω μελέτη ήταν οι ποικίλες χρωματικές αποχρώσεις, οι κατά τόπους επικαθήσεις-προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του όπως και η κατανομή τους.

4.1 Μορφολογική εξέταση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με χρήση Φορητού Ψηφιακού Οπτικού Μικροσκοπίου

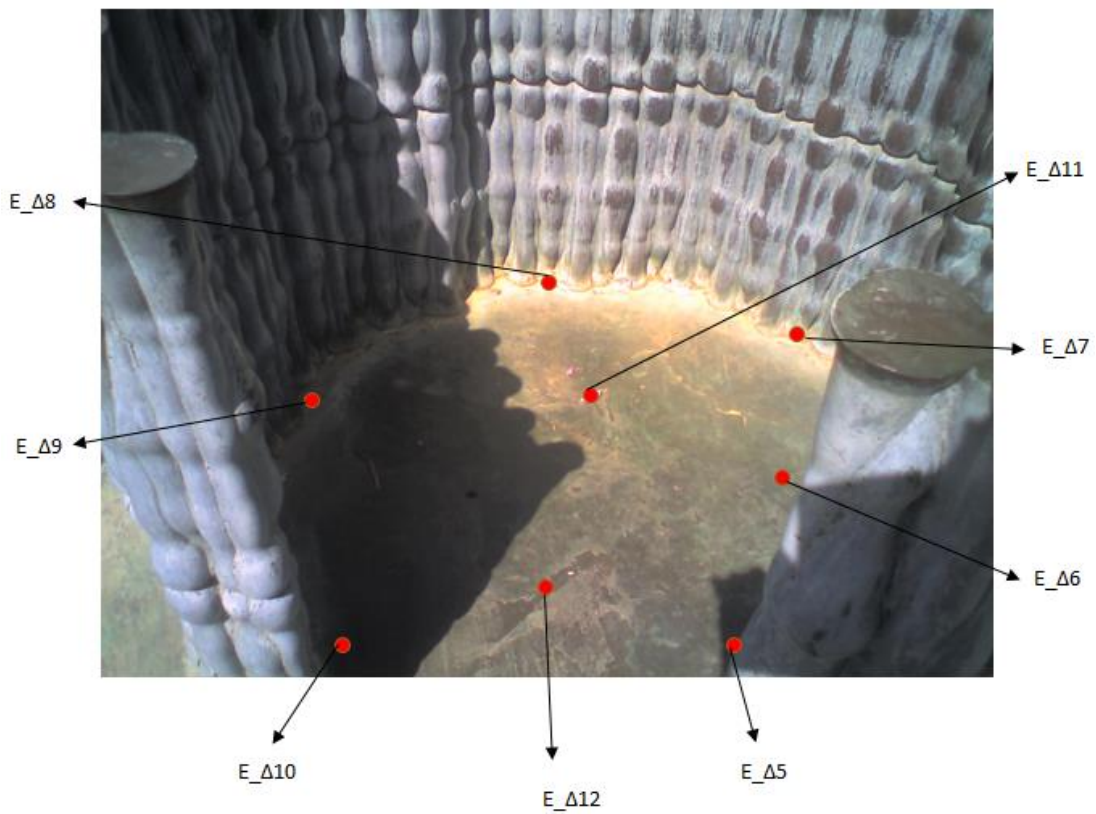
Λόγω του μικρότερου μεγέθους του γλυπτού αλλά και του κυκλικού σχήματος του αποφασίστηκε να κωδικοποιήσουμε τις μετρήσεις με βάση τον προσανατολισμό του σε Βόρεια με Β και Νότια με Ν και με Ε την εσωτερική όψη.



Εικόνα 60 : Μετρήσεις στη Βόρεια όψη



Εικόνα 61 : Μετρήσεις στη Νότια όψη

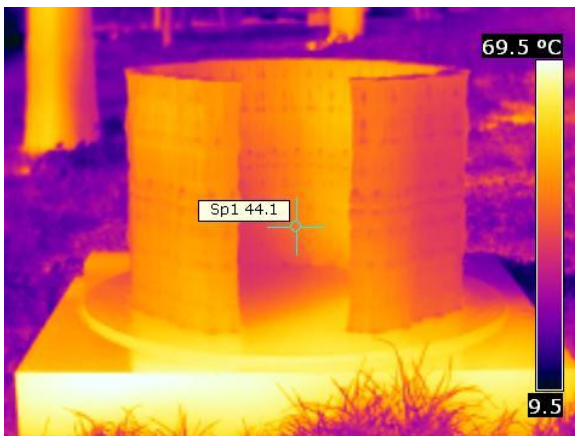


Εικόνα 62: Μετρήσεις στην εσωτερική επιφάνεια

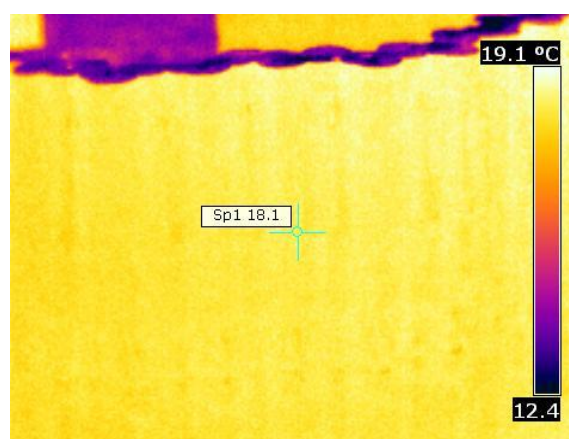
4.2 Θερμογραφικός έλεγχος

Για το γλυπτό «Ολυμπείο» λόγω του ότι ήταν εκτεθειμένο στον εξωτερικό περιβάλλοντα χώρο και προκειμένου να υπάρξει αντίστοιχα ολοκληρωμένη εικόνα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διαφορετικές ημέρες και ώρες όπως και σε διαφορετικές καιρικές συνθήκες από τον Φεβρουάριο έως τον Μάιο 2016.

Πριν από κάθε σειρά λήψεων πραγματοποιούνταν βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση υγρασιόμετρου για την ορθότερη μέτρηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας, παράλληλα ρυθμίζαμε την απόσταση από το γλυπτό, την αντανακλώμενη θερμοκρασία 1 °C λιγότερο από την θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ διατηρούσαμε την ίδια εκπομπή στο κράμα $\epsilon = 0,6$, όπως και στο «Πόλις».



Εικόνα 63 : Ανατολική μπροστινή Όψη, ηλιόλουστη ημέρα



Εικόνα 64 : Βορειοδυτική πίσω όψη, συννεφιασμένη ημέρα

4.3 Ταυτοποίηση κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ

Στο γλυπτό «Ολυμπιείο» πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε 6 θέσεις, αφού προηγουμένως καθαρίζαμε τοπικά με αλκοόλη το σημείο της μέτρησης με σκοπό την απομάκρυνση της σκόνης και των χερσαίων επικαθίσεων για να μην επηρεάζουν τη μέτρηση, πάνω στις εξής θέσεις :

Πίνακας 5: Θέσεις Μετρήσεων

Θέση 1	Ανατολική όψη, αριστερά της εισόδου του γλυπτού
Θέση 2	Ανατολική όψη, οριζόντια επιφάνεια στην κορυφή του γλυπτού
Θέση 3	Ανατολική όψη, στη βάση
Θέση 4	Δυτική όψη, οριζόντια επιφάνεια στην κορυφή του γλυπτού
Θέση 5	Βόρεια όψη, οριζόντια επιφάνεια στην κορυφή του γλυπτού
Θέση 6	Ανατολική όψη, οριζόντια επιφάνεια στην κορυφή του γλυπτού



Εικόνα 65: Θέση 1



Εικόνα 66: Θέση 2



Εικόνα 67: Θέση 3



Εικόνα 68: Θέση 4



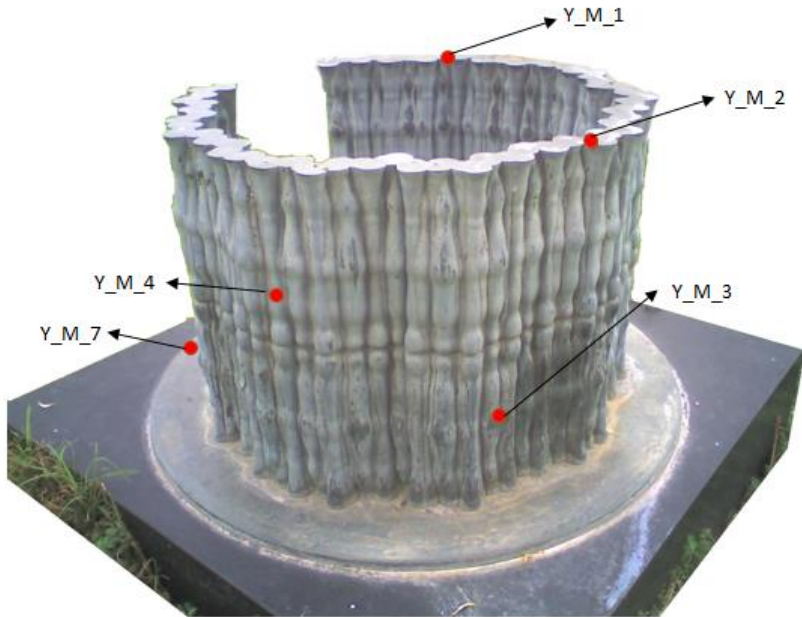
Εικόνα 69: Θέση 5



Εικόνα 70: Θέση 6

4.4 Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων

Στο γλυπτό «Ολυμπείο» πραγματοποιήθηκαν με χρήση υπερήχων συνολικά 7 μετρήσεις από τη βάση μέχρι και την πάνω οριζόντια επιφάνεια, με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό του πάχους του γλυπτού στα διάφορα σημεία του. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια ταχύτητα εκπομπής όπως και στο «Πόλις» λόγω παρόμοιας σύστασης του κράματος 4.350 m/sec, ενώ η συχνότητα στα 2,25 MHz. Παρακάτω παρουσιάζονται τα σημεία των μετρήσεων.



Εικόνα 71: Σημεία μετρήσεων στην εξωτερική όψη



Εικόνα 72: Εσωτερικά σημεία μετρήσεων

Ενδεικτικά παρουσιάζονται εικόνες κατά τη διάρκεια των μετρήσεων:



Εικόνα 73: Μετρήσεις στο γλυπτό «Ολυμπείο»

4.5 Δειγματοληψία επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης

Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία στο γλυπτό «Ολυμπείο» με τα ίδια κριτήρια όπως και για το γλυπτό «Πόλις» συνολικά 3 δείγματα. Για τη λήψη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε και εδώ ειδικό νυστέρι με το οποίο έγινε με απόλυτη προσοχή η απόξεση των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης ώστε να μην προκληθούν μηχανικές βλάβες στις επιφάνειες, και τα δείγματα σε μορφή σκόνης συγκεντρώνονταν σε αριθμημένους δειγματολήπτες που έφεραν τον κωδικό του γλυπτού.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα σημεία από τη δειγματοληψία, ενώ πιο αναλυτική και εμπειριστατωμένη ανάλυση παρουσιάζεται στα αποτελέσματα.

Πίνακας 6: Δείγματα προς ανάλυση με φασματοσκοπία μ -Raman

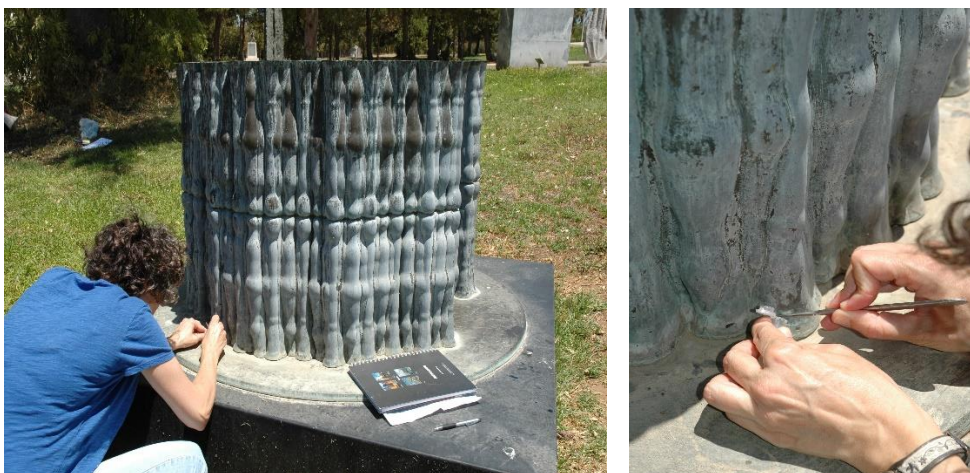
Θέσεις Δειγματοληψίας επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης	
Δείγμα 1	Υπόλευκου χρώματος στην ανατολική πλευρά
Δείγμα 2	Πράσινου χρώματος στην δυτική όψη
Δείγμα 3	Ανοιχτού πράσινου χρώματος στην νότια όψη χαμηλά στα πόδια των μορφών κοντά στη βάση



Εικόνα 74 : Δείγμα 1



Εικόνα 75 : Δείγμα 2

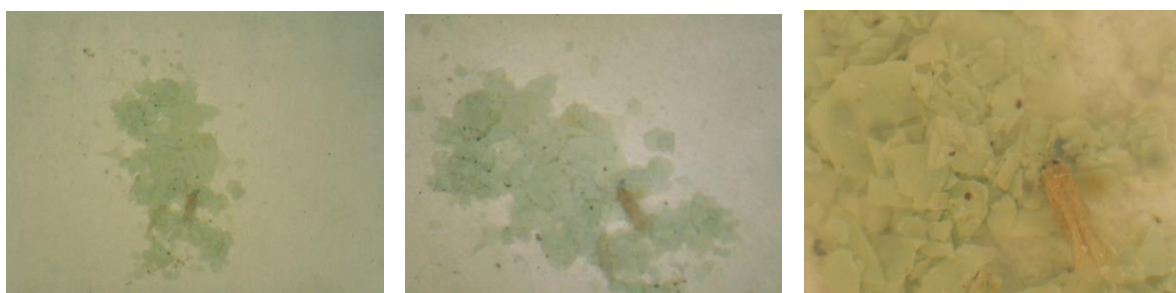


Εικόνα 76 : Δείγμα 3

4.6 Ανάλυση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με φασματοσκοπία μ-Raman

Τα αριθμημένα δείγματα αναλύθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως στο γλυπτό «Πόλις» και μετά την μικροσκοπική παρατήρηση τους στο ενσωματωμένο μικροσκόπιο του οργάνου και την υπόδειξη των σημείων ενδιαφέροντος, αναλύονταν και προκύπταν τα διαγράμματα με τις χαρακτηριστικές κορυφές προς ταυτοποίηση, για τον κάθε τύπο επικάλυψης όπως παρουσιάζονται στα Αποτελέσματα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι και στο γλυπτό «Ολυμπείο» πέραν της παρατήρησης με το ενσωματωμένο μικροσκόπιο του φασματόμετρου μ-Raman εφαρμόστηκε και ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία σε όλα τα δείγματα σκόνης των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης σε διάφορες μεγεθύνσεις σε μη πολωμένο και πολωμένο φως. Ακολουθούν οι εικόνες από τις πιο χαρακτηριστικές μετρήσεις για κάθε χρωματική απόχρωση σε πολωμένο φως αφού εκεί φαίνονται περισσότερες λεπτομέρειες :



Εικόνα 77: Δείγμα 1 υπόλευκου χρώματος, πολωμένο φως (x30,x50,x120)



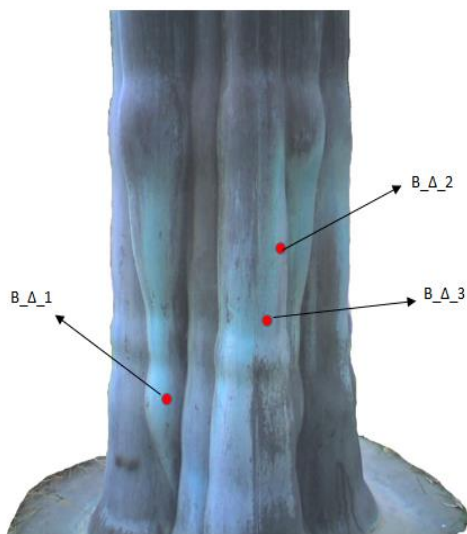
Εικόνα 78: Δείγμα 3 πράσινου χρώματος, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

5. Μετρήσεις – Μεθοδολογία στο Γλυπτό «4 Μορφές»

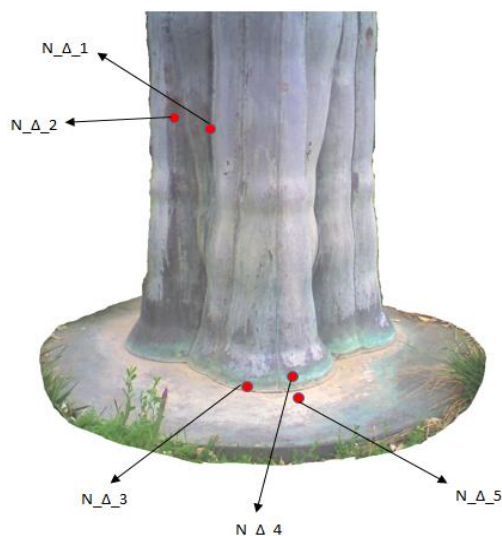
Στο γλυπτό «4 Μορφές» οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στον περιβάλλοντα χώρο αφού μελετήθηκε μόνο πριν από τον καθαρισμό του. Και εδώ πραγματοποιήθηκε μακροσκοπική παρατήρηση και φωτογράφιση, ιδιαίτερο κριτήριο στην περαιτέρω μελέτη ήταν οι ποικίλες χρωματικές αποχρώσεις, οι κατά τόπους επικαθίσεις-προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του όπως και η κατανομή τους.

5.1 Μορφολογική εξέταση επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με χρήση Φορητού Ψηφιακού Οπτικού Μικροσκοπίου

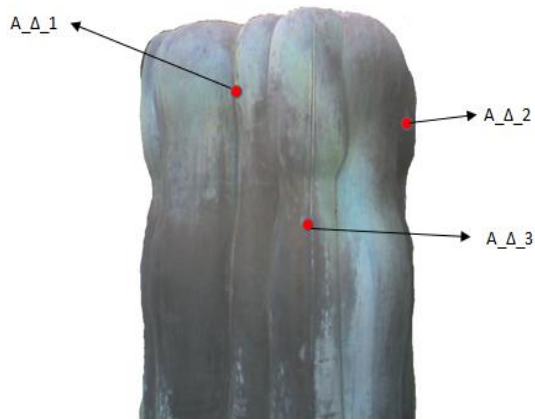
Λόγω του κυλινδρικού σχήματος του γλυπτού κωδικοποιήσαμε τις μετρήσεις μας με βάση τον προσανατολισμό του σε Βόρεια με Β, Νότια με Ν, Ανατολική με Α και Δ για τη Δυτική όψη.



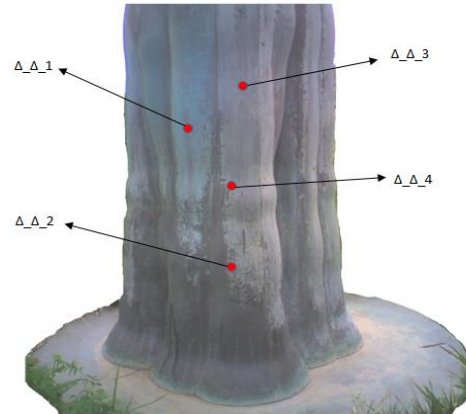
Εικόνα 79 : Μετρήσεις στη Βόρεια όψη



Εικόνα 80 : Μετρήσεις στη Νότια όψη



Εικόνα 81: Μετρήσεις στην ανατολική όψη

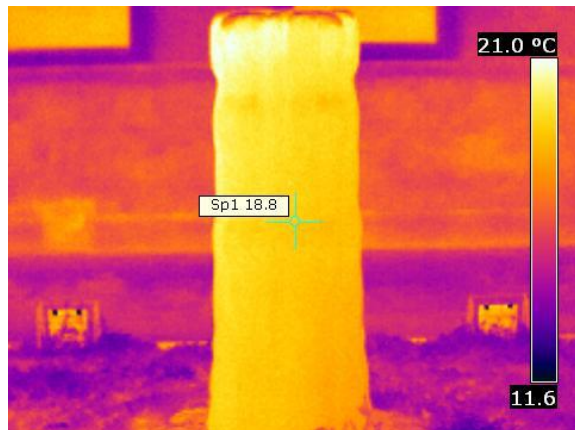


Εικόνα 82 : Μετρήσεις στη Δυτική όψη

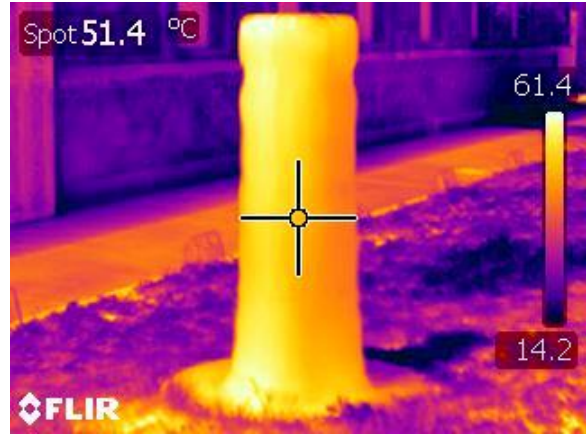
5.2 Θερμογραφικός έλεγχος

Για το γλυπτό «4 Μορφές» λόγω του ότι ήταν εκτεθειμένο στον εξωτερικό περιβάλλοντα χώρο και προκειμένου να υπάρξει αντίστοιχα ολοκληρωμένη εικόνα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διαφορετικές ημέρες και ώρες όπως και σε διαφορετικές καιρικές συνθήκες από τον Φεβρουάριο έως τον Μάιο 2016.

Πριν από κάθε σειρά λήψεων πραγματοποιούνταν βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση υγρασιόμετρου για την ορθότερη μέτρηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας, παράλληλα ρυθμίζαμε την απόσταση από το γλυπτό, την αντανακλώμενη θερμοκρασία 1 °C λιγότερο από την θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ διατηρούσαμε την ίδια εκπομπή στο κράμα $e = 0,6$, όπως και στα άλλα δυο γλυπτά.



Εικόνα 83 : Βόρεια όψη, συννεφιασμένη ημέρα



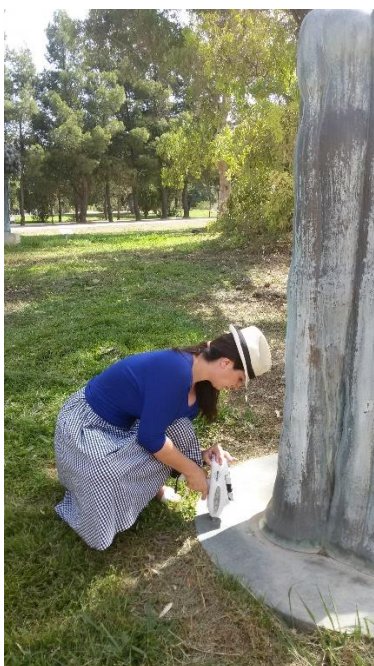
Εικόνα 84 : Ανατολική όψη, ηλιόλουστη ημέρα

5.3 Ταυτοποίηση κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ

Στο γλυπτό «4 Μορφές» πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε 5 θέσεις, με την ίδια διαδικασία όπως και στο γλυπτό «Ολυμπείο». Παρουσιάζονται τα σημεία με τις θέσεις των μετρήσεων, ενώ αναλυτικότερος σχολιασμός ακολουθεί στο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων.

Πίνακας 7: Θέσεις Μετρήσεων

Θέση 1	Δυτική όψη, στη βάση του γλυπτού
Θέση 2	Ανατολική όψη στο μέσον της μορφής
Θέση 3	Βόρεια όψη στο μέσον της μορφής
Θέση 4	Νότια όψη ψηλά κοντά στις κεφαλές
Θέση 5	Ανατολική όψη κοντά στις κεφαλές



Εικόνα 85: Θέση 1



Εικόνα 86: Θέση 2



Εικόνα 87: Θέση 3



Εικόνα 88: Θέση 4

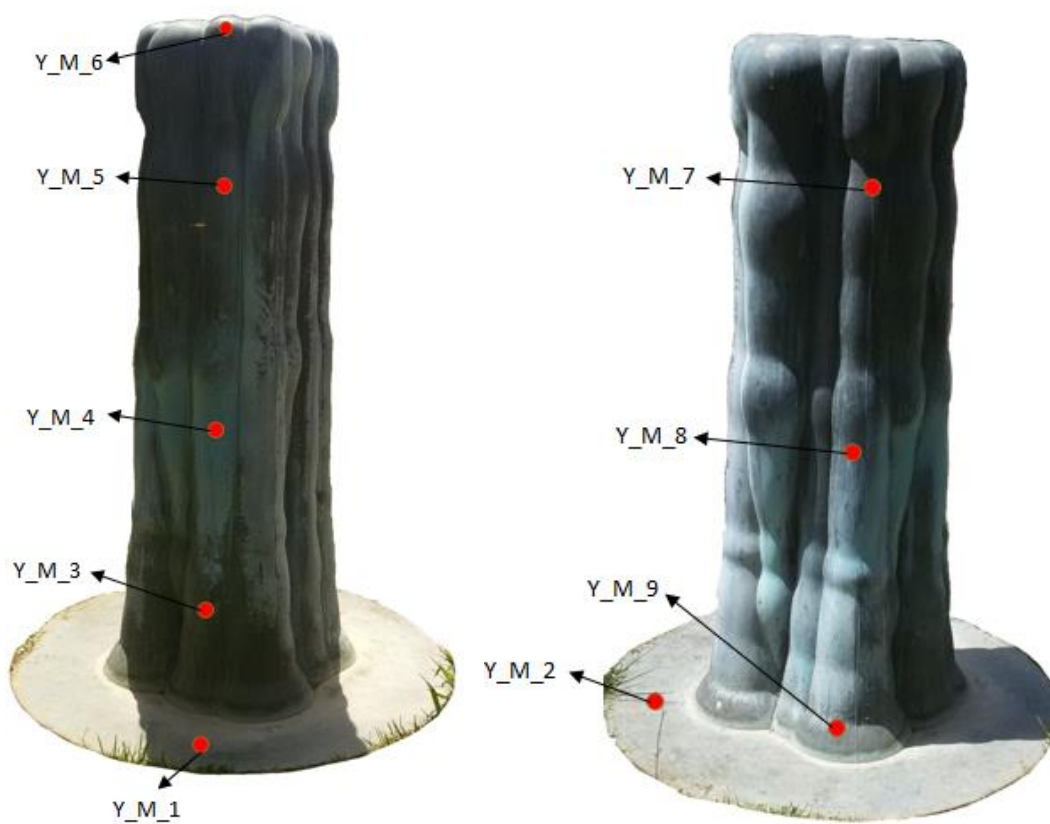


Εικόνα 89: Θέση 5

5.4 Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων

Στο γλυπτό «4 Μορφές» πραγματοποιήθηκαν με χρήση υπερήχων συνολικά 9 μετρήσεις κατά μήκος κάθετου άξονα από τη βάση έως την κορυφή στη βόρεια και στη δυτική όψη, πριν τον καθαρισμό του στον περιβάλλοντα χώρο όπου ήταν εκτεθειμένο.

Όπως και στα δυο προηγούμενα γλυπτά χρησιμοποιήθηκε η ίδια ταχύτητα εκπομπής λόγω παρόμοιας σύστασης του κράματος 4.350 m/sec, ενώ η συχνότητα ορίστηκε στα 2,25 MHz. Παρακάτω παρουσιάζονται τα σημεία των μετρήσεων.



Εικόνα 90: Σημεία μετρήσεων στη Δυτική και Βόρεια όψη

Ενδεικτικά παρουσιάζονται εικόνες κατά τη διάρκεια των μετρήσεων



Εικόνα 91: Μετρήσεις στο γλυπτό «4 Μορφές»

5.5 Δειγματοληψία επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης

Για τη δειγματοληψία στο γλυπτό «4 Μορφές» χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια κριτήρια όπως και για τα άλλα γλυπτά, η απόξεση έγινε με νυστέρι από το εξειδικευμένο προσωπικό της Εθνικής Γλυπτοθήκης. Στη συνέχεια τα δείγματα σε μορφή σκόνης συγκεντρώνονταν σε αριθμημένους δειγματολήπτες που έφεραν τον κωδικό του γλυπτού.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα σημεία από τη δειγματοληψία, ενώ πιο αναλυτική και εμπειριστατωμένη ανάλυση παρουσιάζεται στα Αποτελέσματα.

Πίνακας 8: Δείγματα προς ανάλυση με φασματοσκοπία μ -Raman

Θέσεις Δειγματοληψίας επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης	
Δείγμα 1	Πράσινου χρώματος στην δυτική πλευρά
Δείγμα 2	Υπόλευκου-πράσινου χρώματος, στη βόρεια όψη
Δείγμα 3	Πράσινου χρώματος στη βάση κοντά στα πόδια των μορφών, ανατολική όψη



Εικόνα 92 : Δείγμα 1



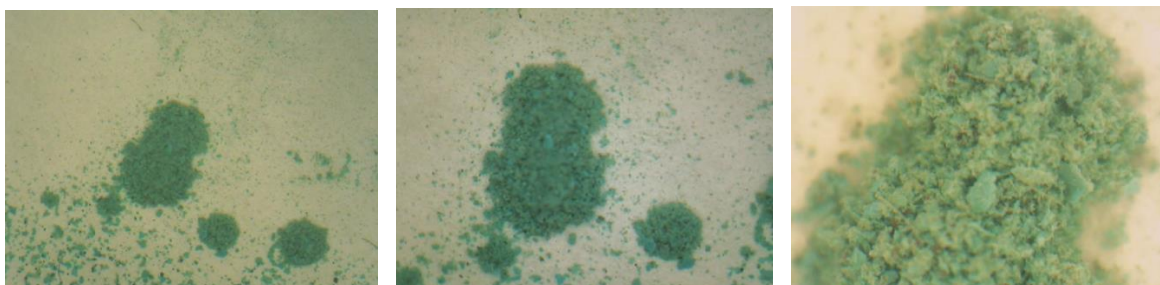
Εικόνα 93 : Δείγμα 2



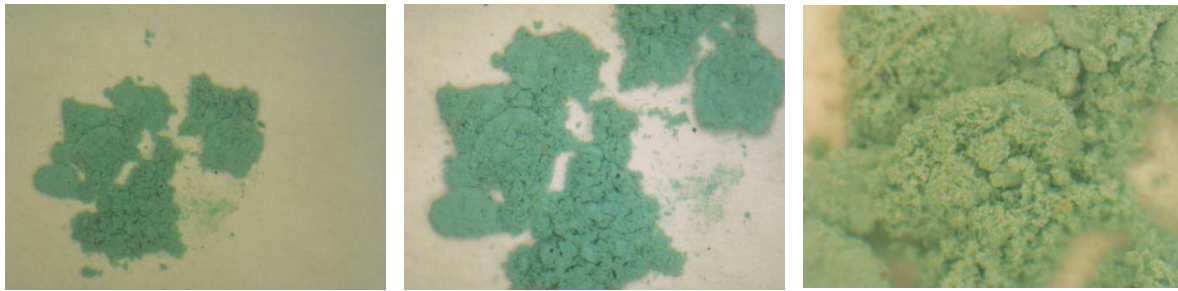
Εικόνα 94 : Δείγμα 3

5.6 Ανάλυση επικαθήσεων-προϊόντων φθοράς με φασματοσκοπία μ-Raman

Τα αριθμημένα δείγματα αναλύθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως στα προηγούμενα γλυπτά για τον κάθε τύπο επικάθησης-προϊόντος φθοράς όπως παρουσιάζονται στα Αποτελέσματα. Σημειώνεται ότι και στο γλυπτό «4 Μορφές» πέραν της παρατήρησης με το ενσωματωμένο μικροσκόπιο του φασματόμετρου μ-Raman εφαρμόστηκε και ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία σε όλα τα δείγματα σκόνης των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης σε διάφορες μεγεθύνσεις σε μη πολωμένο και πολωμένο φως. Ακολουθούν οι εικόνες από τις πιο χαρακτηριστικές μετρήσεις για κάθε χρωματική απόχρωση σε πολωμένο φως αφού εκεί φαίνονται περισσότερες λεπτομέρειες :



Εικόνα 95 : Δείγμα 1 πράσινου χρώματος, πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 96: Δείγμα 2 υπόλευκου - πράσινου χρώματος, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

IV. Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων

1. Πριν τον καθαρισμό γλυπτό «Πόλις»

1.1 Μακροσκοπική και φωτογραφική τεκμηρίωση

Το γλυπτό «Πόλις» φέρει ποικίλες αλλοιώσεις σε σχέση με την αρχική του μορφή. Πιο συγκεκριμένα παρατηρώντας τις όψεις του γλυπτού διαπιστώνονται επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης οι οποίες σε κάποιες περιοχές είναι πιο ομοιόμορφες και με καλή πρόσφυση, σε άλλα σημεία παρουσιάζουν κηλίδες και μεγαλύτερη ανομοιομορφία, ενώ άλλοτε ακολουθούν τη φορά της επιστρώσης της πάτινας. Σύμφωνα με τον προσανατολισμό του στον ήλιο και την έκθεση του στις ατμοσφαιρικές συνθήκες του αστικού περιβάλλοντος, διαπιστώνεται ότι υπάρχουν διαφορετικές χρωματικές αποχρώσεις επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης μεταξύ της Βόρειας και Νότιας πλευράς του.

Στην Βόρεια όψη του παρατηρούνται επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης υπόλευκου και ανοιχτού πράσινου χρώματος, οι οποίες ξεκινούν εντονότερα από την πρώτη αριστερά μορφή και επεκτείνονται σταδιακά προς το κέντρο, ενώ οι δυο κεντρικές φιγούρες δεν παρουσιάζουν σχεδόν καθόλου επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης υπόλευκου χρώματος, αντίθετα παρουσίαζαν απόχρωση σκούρα καφέ έως μαύρη. Αυτό οφείλεται πιθανόν στην έκπλυση της επιφάνειας από τη βροχή σε συνδυασμό με τον βορεινό άνεμο [18]. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η φωτογράφιση έλαβε χώρα κατά τους χειμερινούς μήνες που τα καιρικά φαινόμενα ήταν εντονότερα.

Στη Νότια πλευρά μπορεί κανείς να διαπιστώσει εκτεταμένες επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης υπόλευκου χρώματος που ξεκινούν εντονότερα από κάτω και ανεβαίνουν μέχρι περίπου τη μέση του γλυπτού, γεγονός το οποίο οφείλεται στην επαφή με το πράσινο [21, 22].



Εικόνα 97 : Ποτισμός πρασίνου

Στην κορυφή του γλυπτού παρατηρούνται αποτυπώματα από τη ροή του νερού και επικαθήσεις από αιωρούμενα σωματίδια που προέρχονται από το ρυπασμένο περιβάλλον της περιοχής και αλλοιώνουν την όψη. Περιπτώματα από τα πουλιά, οι φωλιές εντόμων, όπως επίσης και άλλοι μικροκλιματικοί και φυσικοί παράγοντες που επικρατούν στον ανοιχτό χώρο της γλυπτοθήκης έρχονται να συμπληρώσουν την ήδη επιβαρυμένη επιφάνεια του γλυπτού [39].

Στη βάση παρατηρούνται οπές οι οποίες έχουν γίνει με σκοπό την απομάκρυνση του νερού από την οριζόντια επιφάνεια της. Αιωρούμενα σωματίδια, χώμα από το φυσικό περιβάλλον καθώς και επικαθήσεις σκόνης και αιθάλης δημιουργούν ένα επιπλέον πρόβλημα και συντελούν στην περεταίρω φθορά της βάσης.

Παρατηρώντας το γλυπτό καλύτερα διαπιστώνονται σημεία που φέρουν μικρές ρωγμές, οπές, ενώ είναι εμφανή τα σημεία συγκόλλησης μεταξύ των μορφών. Τέλος διακρίνονται εσωτερικά προστατευμένα σημεία στα οποία δεν έχουν αναπτυχθεί τόσο έντονα επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης.

Ακολουθούν οι εικόνες που τεκμηριώνουν τις παραπάνω παρατηρήσεις:



Εικόνα 98 : Υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης

Όπως προαναφέρθηκε οι υπόλευκες επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος του γλυπτού κυρίως στη Νότια και λιγότερο στη Βόρεια όψη του. Παρατηρώντας πιο προσεκτικά αντιλαμβανόμαστε ότι αποξαινονται σχετικά εύκολα από την επιφάνεια του, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανόν πρόκειται για ανθρακικά άλατα. Ενδεχομένως κάτω από τις επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης να έχει αναπτυχθεί μηχανισμός διάβρωσης λόγω της παγίδευσης των χλωριόντων μεταξύ της επιφάνειας του γλυπτού και των αλάτων. Συνήθως δεν ακολουθούν τη φορά της πάτινας και συναντώνται ως ενιαίο στρώμα [18, 22].



Εικόνα 99 : Πράσινες κηλίδες και επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης

Εντονότερες πράσινες κηλίδες αλλά και επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης που δεν αποτελούν ένα ενιαίο στρώμα, συναντώνται στη Βόρεια και Δυτική όψη του γλυπτού αλλά και διάσπαρτες στην Ανατολική και Νότια, όπως και στη βάση και στις οριζόντιες επιφάνειες της κορυφής του γλυπτού. Λόγω της έκπλυσης με νερό γεώτρησης και της ρυπασμένης ατμόσφαιρας, ευνοείται η δημιουργία θειικών αλάτων αλλά και χλωριούχων ενώσεων. Αυτές οι επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης έχουν καλή πρόσφυση και αποξαινονται πιο δύσκολα [10, 23, 24].



Εικόνα 100 : Μαύρες επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης

Οι μαύρες επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης συναντώνται κυρίως στη Βόρεια και στην Ανατολική όψη, είναι περιοχές λείες, ενιαίες και γυαλιστερές και αποξαινονται σχετικά δύσκολα, πιθανόν να πρόκειται για φυσική πάτινα οξειδίων του χαλκού, κυρίως κυπρίτη [12].



Εικόνα 101 : Μικρές ρωγμές στις επιφάνειες του γλυπτού

Όπως προαναφέρθηκε διαπιστώνονται μικρές αλλά και εκτεταμένες ρωγμές και αστοχίες στο υλικό, οι οποίες πιθανόν έχουν προκύψει είτε κατά τη διάρκεια της χύτευσης είτε εκ των υστέρων λόγω της έκθεσης του γλυπτού στις καιρικές συνθήκες και στις ποικίλες θερμοκρασιακές μεταβολές [19, 20].



Εικόνα 102 : Μικρές οπές

Οι μικρές οπές της βάσης δεν αποτελούν φαινόμενο διάβρωσης αλλά δημιουργήθηκαν τεχνητά με σκοπό την απομάκρυνση του νερού από τις οριζόντιες επιφάνειες στη βάση του γλυπτού και οι συγκεκριμένες δεν αποτελούν αντικείμενο μελέτης, απλά αναφέρονται ως παρατήρηση.



Εικόνα 103 : Αποθέσεις από το φυσικό περιβάλλον

Αιωρούμενα σωματίδια, χώμα από το φυσικό περιβάλλον καθώς και επικαθήσεις σκόνης και αιθάλης δημιουργούν ένα επιπλέον πρόβλημα και συντελούν στην περαιτέρω φθορά της βάσης. Ακόμη περιπτώματα πουλιών αλλά και ζώων λόγω της ελεύθερης πρόσβασης ανθρώπων αλλά και κατοικίδιων ζώων, εντείνουν τη φθορά στις οριζόντιες επιφάνειες

στην κορυφή και τη βάση του. Στη βάση συναντάται μεγάλη χρωματική ποικιλία επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης, λόγω της οριζόντιας έκθεσης της στα καιρικά φαινόμενα [19, 20].

1.2 Αποτελέσματα Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας

Από όλες τις παρατηρήσεις της Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας έγινε επιλογή με βάση την καθαρότητα της εικόνας αλλά και τα σημεία ενδιαφέροντος και παρουσιάζονται παρακάτω. Η κωδικοποίηση είναι αντίστοιχη με εκείνη του κεφ. 3.1. Η ταυτοποίηση της σύστασης της διάβρωσης και ο σχολιασμός παρουσιάζονται στο κεφάλαιο της φασματοσκοπίας μ -Raman.

Από την μπροστινή Νότια όψη του γλυπτού «Πόλις»

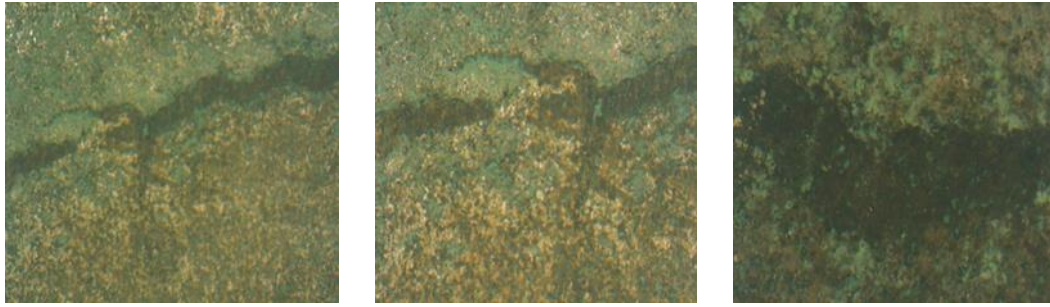


Εικόνα 104: Σημείο F_1_1_Δ_1, περιπτώματα από πουλιά, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

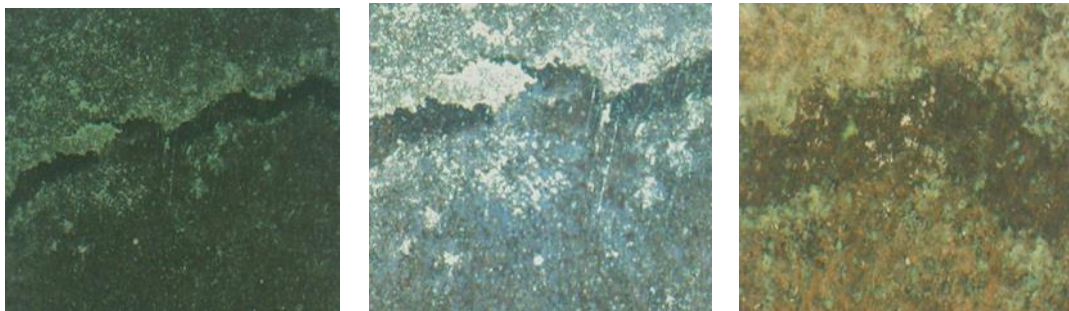


Εικόνα 105: Σημείο F_1_1_Δ_1, περιπτώματα από πουλιά, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Το συγκεκριμένο σημείο βρίσκεται στην κορυφή του γλυπτού (κεφαλές) όπου υπήρχαν περιπτώματα από πουλιά και είχαν προκαλέσει χρωματικές αλλοιώσεις. Στη συγκεκριμένη μέτρηση παρατηρείται λευκή και πράσινη επικάλυψη, πιθανότατα να συνυπάρχει και μικροφύκη λόγω της οργανικής ύλης [39].



Εικόνα 106: Σημείο F_1_3_Δ_1, ρωγμή, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 107: Σημείο F_1_3_Δ_1, ρωγμή, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Πρόκειται για μια μεγάλης έκτασης ρωγμή, ίσως προϊόν διάβρωσης η οποία παρατηρήθηκε αρχικά μακροσκοπικά. Λαμβάνοντας μετρήσεις με το οπτικό μικροσκόπιο και παρατηρώντας τη μεγέθυνση x 120 βλέπουμε ότι δεν έχει εισχωρήσει βαθιά στο υλικό αλλά είναι κυρίως επιφανειακή. Επίσης η διάβρωση δεν έχει εισχωρήσει στο εσωτερικό της ρωγμής γιατί είναι προστατευμένο σημείο [4, 5].



Εικόνα 108: Σημείο F_2_1_Δ_1, Καφέ - μαύρη περιοχή, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 109: Σημείο F_2_1_Δ_1, Καφέ - μαύρη περιοχή, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Παρατηρώντας τις εικόνες του φορητού μικροσκοπίου και συγκρίνοντας τις εικόνες μεταξύ μη πολωμένου και πολωμένου φωτός διαπιστώνεται ότι η μαύρη αυτή επιφάνεια είναι ενιαία, με καλή πρόσφυση και φέρει καφέ στίγματα. Ενδεχομένως στη συγκεκριμένη περιοχή έχουν αναπτυχθεί οξειδία του χαλκού κυπρίτης ή/και τενορίτης [12]. Στη μεγέθυνση x 50 σε πολωμένο φως παρουσιάζει αξιοσημείωτη στιλπνότητα.



Εικόνα 110: Σημείο F_3_1_Δ_2, επικάλυψη- προϊόν διάβρωσης υπόλευκου χρώματος σε μορφή κηλίδων, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

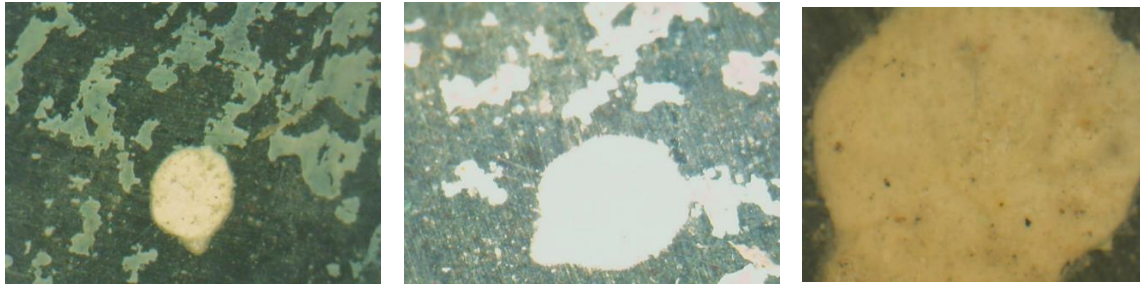


Εικόνα 111: Σημείο F_3_1_Δ_2, επικάλυψη- προϊόν διάβρωσης υπόλευκου χρώματος σε μορφή κηλίδων, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Η συγκεκριμένη επικάλυψη- προϊόν διάβρωσης όπως φαίνεται από τις μετρήσεις δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη συνοχή και κατά τόπους βρίσκεται σε μορφή κηλίδων. Τα χρώματα που επικρατούν στη συγκεκριμένη μέτρηση είναι το καφέ ως βάση που ενδεχομένως αποτελεί την πάτινα από οξειδία του χαλκού και το υπόλευκο που φαίνεται ως επικάλυψη. Δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες χρωματικές διαφορές μεταξύ μη πολωμένου και πολωμένου φωτός. Πρόκειται για πιο εύθραστη επικάλυψη ανθρακικών αλάτων [22].

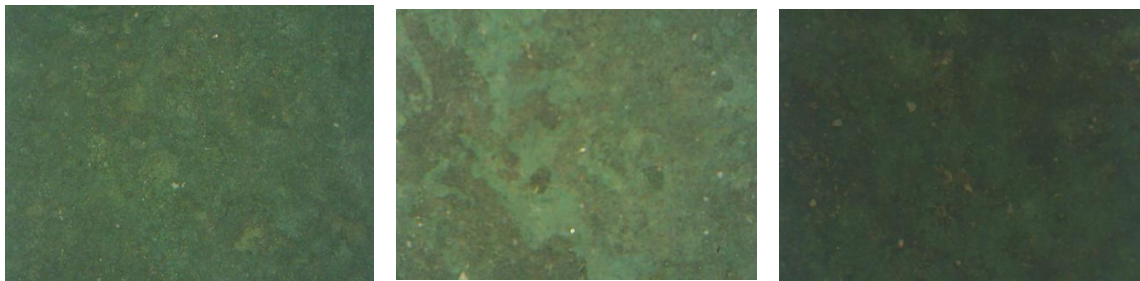


Εικόνα 112: Σημείο F_4_1_Δ_7, Εκρού κηλίδα, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 113: Σημείο F_4_1_Δ_7, Εκρού κηλίδα, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Το συγκεκριμένο σημείο απεικονίζει μια τραχεία κηλίδα που φαίνεται να επικάθεται πάνω στο κράμα με χαρακτηριστικό εκρού χρώμα. Ενδεχομένως πρόκειται για χρώμα, λόγω της επαφής με το πράσινο του περιβάλλοντα χώρου.

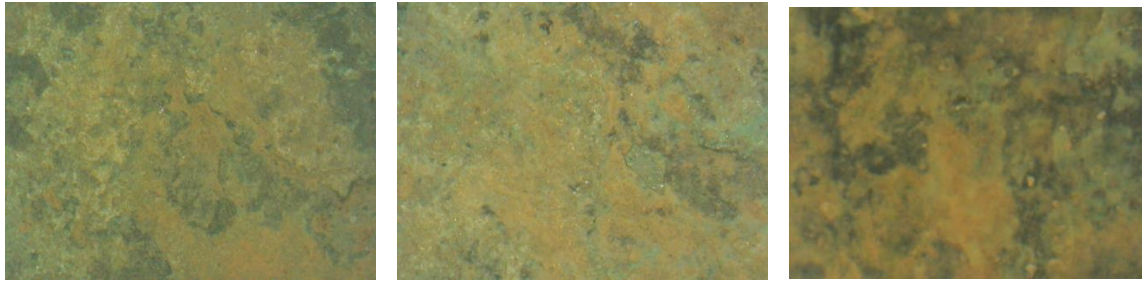


Εικόνα 114: Σημείο F_4_1_Δ_1, επικάθηση- προϊόν διάβρωσης σε σκούρο πράσινο χρώμα, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

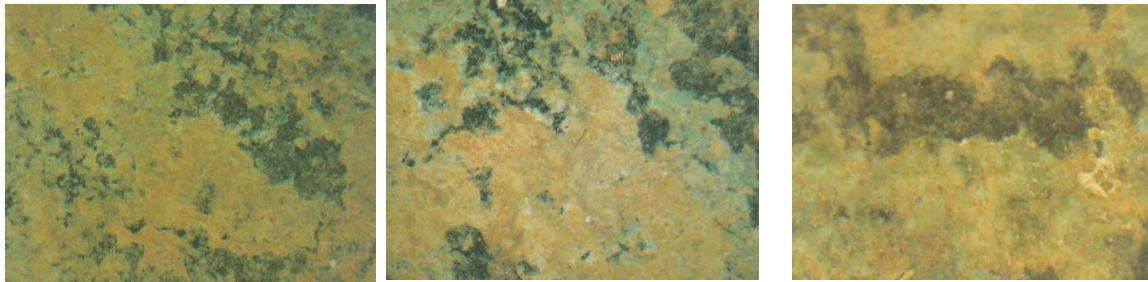


Εικόνα 115: Σημείο F_4_1_Δ_1, επικάθηση- προϊόν διάβρωσης σε σκούρο πράσινο χρώμα, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Η συγκεκριμένη μέτρηση λήφθηκε χαμηλά κοντά στη βάση όπου η υγρασία είναι εντονότερη. Απεικονίζει μια σκούρα πράσινη, ενιαία, με καλή πρόσφυση επικάθηση- προϊόντος διάβρωσης με σχετική τραχύτητα, ενδεχομένως πρόκειται για θειούχες ή χλωριούχες ενώσεις του χαλκού [23, 24].

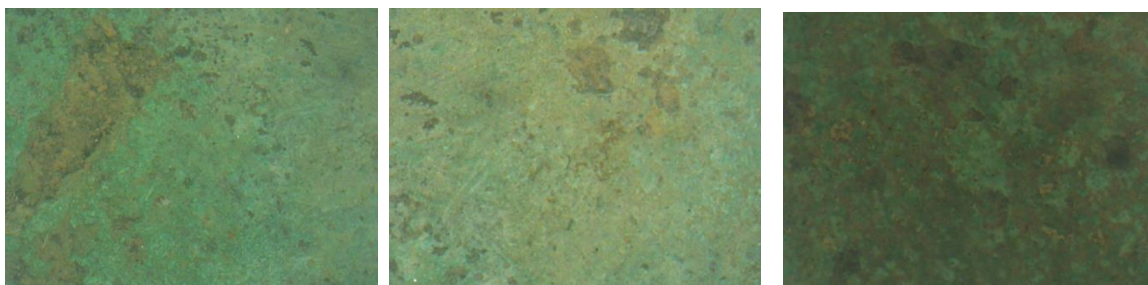


Εικόνα 116: Σημείο F_4_2_Δ_1, Κρούστα σε καφέ κίτρινη απόχρωση, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 117: Σημείο F_4_2_Δ_1, Κρούστα σε καφέ κίτρινη απόχρωση, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Η μέτρηση αυτή λήφθηκε κοντά στη βάση του γλυπτού, και λόγω του ότι παρουσιάζει πολλά κοινά μορφολογικά στοιχεία με την υπόλευκη επικάλυψη, με μόνη διαφορά το καφέ κίτρινο χρώμα, ίσως να είναι ανάμειξη ανθρακικών αλάτων με σκόνη και χρώμα από το περιβάλλον του γλυπτού.



Εικόνα 118: Σημείο F_4_2_Δ_2, επικάλυψη- προϊόν διάβρωσης σε ανοιχτό πράσινο χρώμα, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

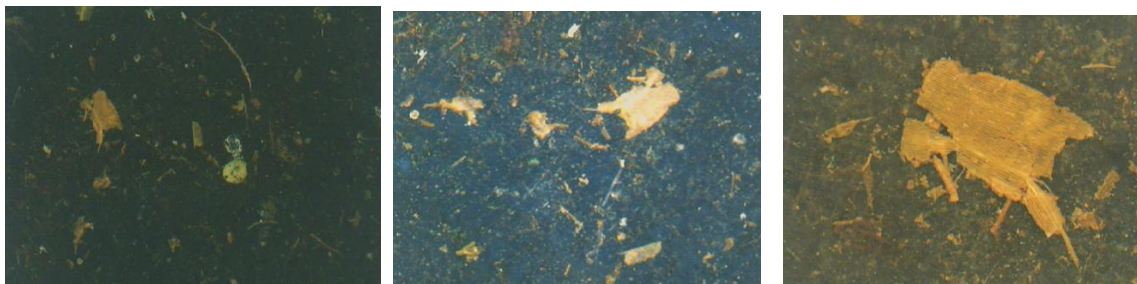


Εικόνα 119: Σημείο F_4_2_Δ_2, επικάλυψη- προϊόν διάβρωσης σε ανοιχτό πράσινο χρώμα, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Λόγω του ότι οι μετρήσεις αυτές έχουν πραγματοποιηθεί στην τέταρτη ζώνη, η οποία είναι πιο κοντά στο έδαφος τα φαινόμενα υγρασίας είναι εντονότερα με αποτέλεσμα οι επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης που αναπτύσσονται να έχουν χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα. Όσον αφορά τη συγκεκριμένη, πρόκειται για ενιαία με χαρακτηριστικό αχνό - πράσινο χρώμα που μας παραπέμπει στα χαρακτηριστικά θειούχων ενώσεων του χαλκού ίσως του βροχαντίτη ή αντλερίτη [10].

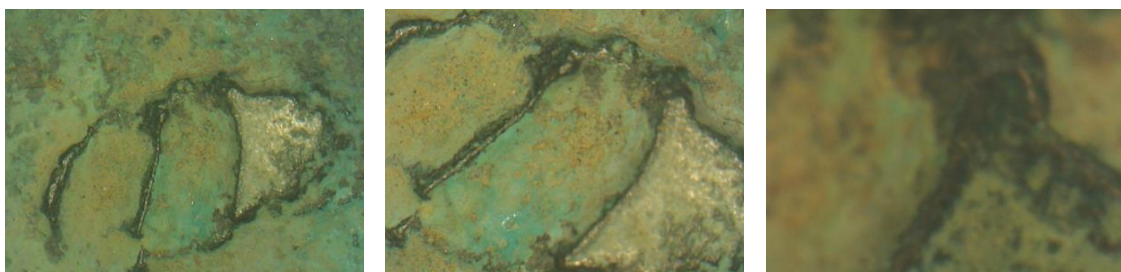


Εικόνα 120: Σημείο F_4_2_Δ_4, Σκωρία , μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

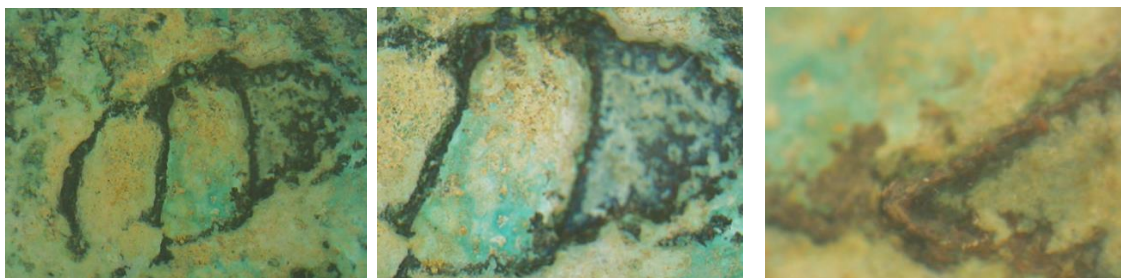


Εικόνα 121: Σημείο F_4_2_Δ_4, Σκωρία, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Το σημείο αυτό απεικονίζει σκωρία πάνω στη βάση, η οποία προέρχεται από την οξείδωση των μετάλλων του κράματος του γλυπτού [2, 3]. Έχει ακανόνιστο σχήμα και είναι διάσπαρτη χωρίς ιδιαίτερη συνοχή.

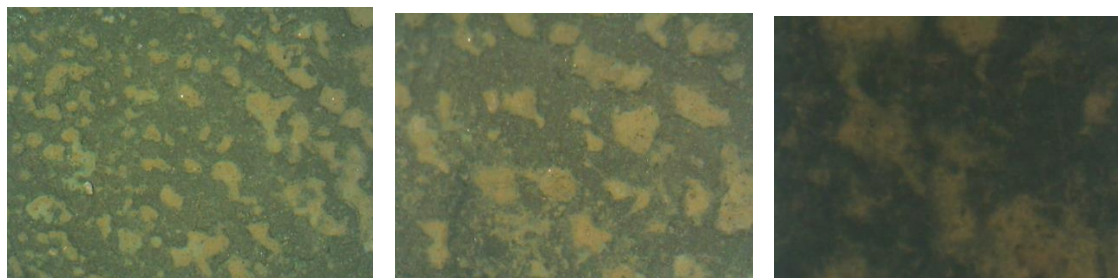


Εικόνα 122: Σημείο F_4_3_Δ_6, Εξογκώματα μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

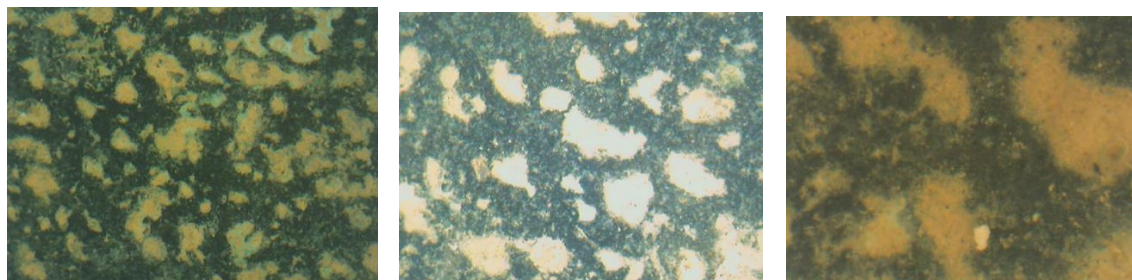


Εικόνα 123: Σημείο F_4_3_Δ_6, Εξογκώματα πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Το συγκεκριμένο σημείο δείχνει εξογκώματα που παρατηρήθηκαν στη βάση του γλυπτού που ενδεχομένως να οφείλονται σε αστοχία του καλουπιού κατά τη χύτευση [2, 4]. Η διάβρωση φαίνεται πως έχει εισχωρήσει ακόμα και στο εσωτερικό τους, λόγω της επίπεδης έκθεσης της επιφάνειας.



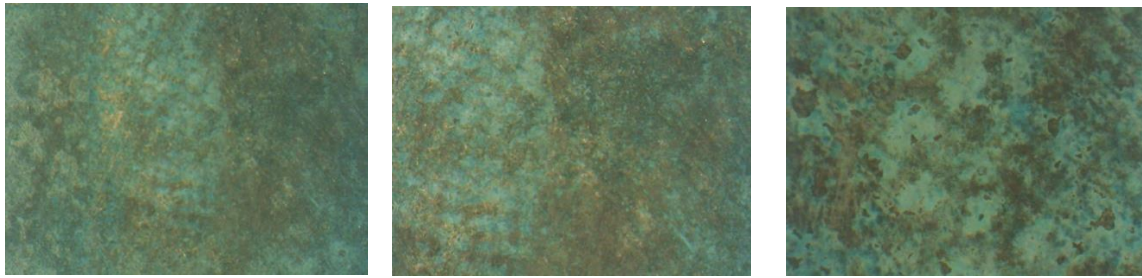
Εικόνα 124: Σημείο F_4_1_Δ_7, επικάθηση-προϊόν διάβρωσης υπό μορφή κηλίδων, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 125: Σημείο F_4_1_Δ_7, επικάθηση-προϊόν διάβρωσης υπό μορφή κηλίδων, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Το συγκεκριμένο σημείο απεικονίζει ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα της κηλιδωτής μορφής που έχουν κατά τόπους οι υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης που παρουσιάζονται κυρίως κοντά στη βάση, εύθρυπτα, ίσως να πρόκειται για προϊόντα ανθρακικών αλάτων με χαλαρή πρόσφυση [22].

Από την πίσω Βόρεια όψη, του γλυπτού «Πόλις»

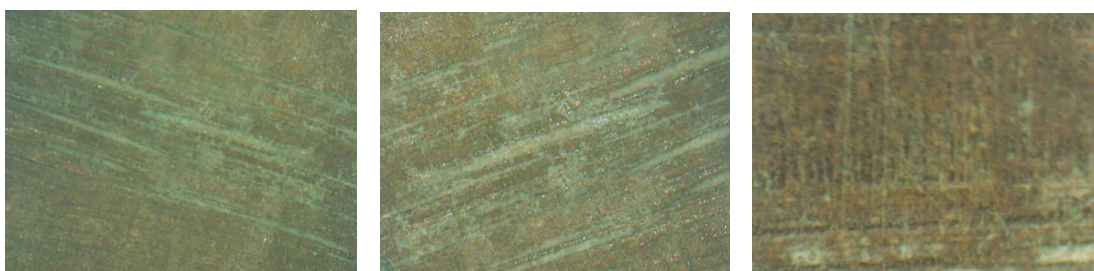


Εικόνα 126: Σημείο B_2_1_Δ_1, επικάθηση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

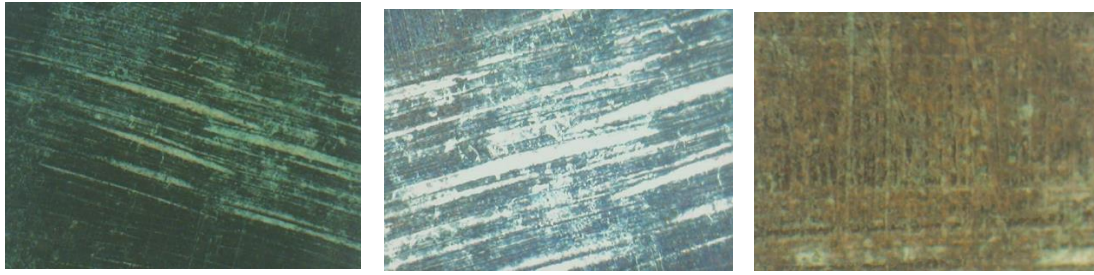


Εικόνα 127: Σημείο B_2_1_Δ_1 επικάθηση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Το σημείο αυτό απεικονίζει επικάθηση-προϊόν διάβρωσης σε μορφή κηλίδων με χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα πάνω από καφέ κρούστα. Ενδεχομένως πρόκειται για θειούχες ή χλωριούχες ενώσεις που έχουν αναπτυχθεί πάνω στην φυσική πάτινα των οξειδίων του χαλκού [12].

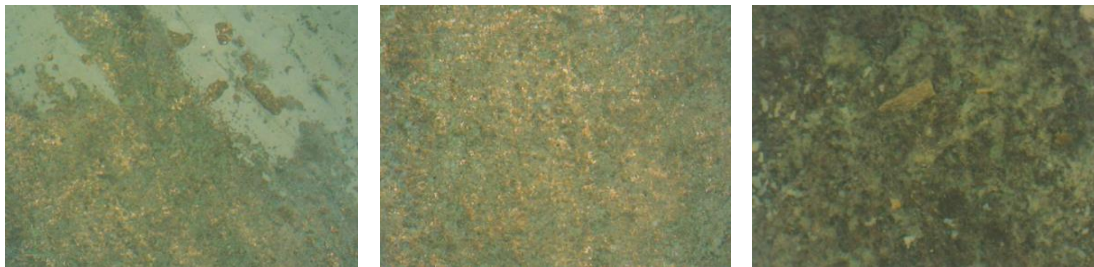


Εικόνα 128: Σημείο B_3_2_Δ_1, επικάθηση-προϊόν διάβρωσης υπόλευκου χρώματος που ακολουθεί την κατεύθυνση της πάτινας, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 129: Σημείο B_3_2_Δ_1, επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης υπόλευκου χρώματος που ακολουθεί την κατεύθυνση της πάτινας, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Στο συγκεκριμένο σημείο είναι ξεκάθαρο ότι οι υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης ακολουθούν κατά τόπους τη φορά του πατιναρίσματος του γλυπτού, αφού επικαθονται στην επιφάνεια ακολουθώντας τις μορφολογικές ιδιαιτερότητες της πάτινας.



Εικόνα 130: Σημείο B_4_3_Δ_1, αρχή δημιουργίας επικάλυψης-προϊόντος διάβρωσης υπόλευκου χρώματος, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 131: Σημείο B_4_3_Δ_1, αρχή δημιουργίας επικάλυψης-προϊόντος διάβρωσης υπόλευκου χρώματος, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Σχετικά καθαρή περιοχή, διακρίνεται στο εσωτερικό η καφέ-μαύρη βάση του κράματος. Έχει ξεκινήσει η δημιουργία των πρώτων κηλίδων υπόλευκης επικαθήσης-προϊόντος διάβρωσης ανθρακικών αλάτων.



Εικόνα 132: Σημείο B_5_1_Δ_1, επικάλυψη χρώματος κίτρινου χρώματος, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



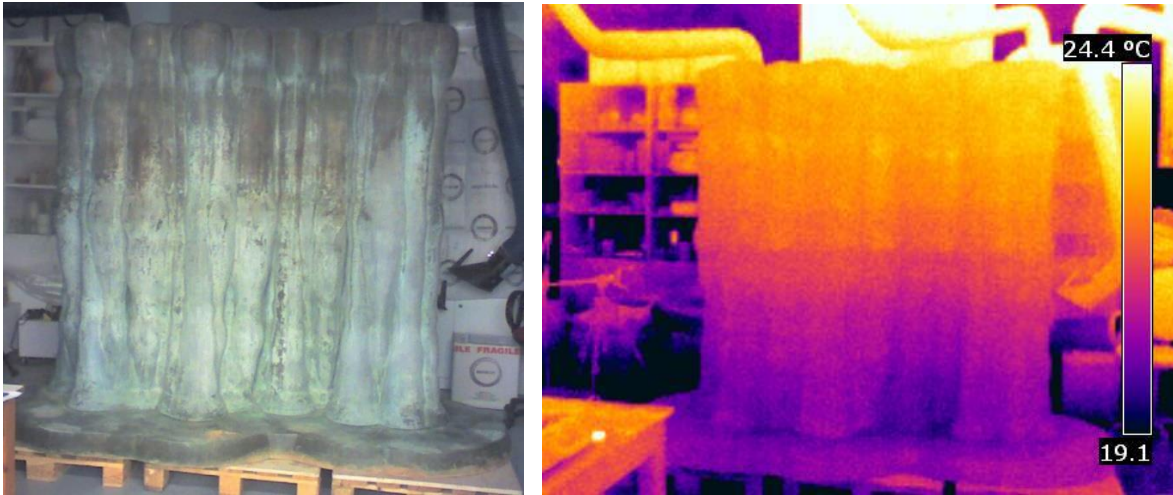
Εικόνα 133: Σημείο B_5_1_Δ_1, επικάλυψη χρώματος κίτρινου χρώματος, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Το σημείο αυτό είναι από τη βάση του γλυπτού και πρόκειται για οργανικές επικαθήσεις, χρώματος και σκόνης, δεν φαίνεται να έχει αναπτυχθεί άλλο είδος επικάλυψης.

1.3 Αποτελέσματα Θερμογραφικού Ελέγχου

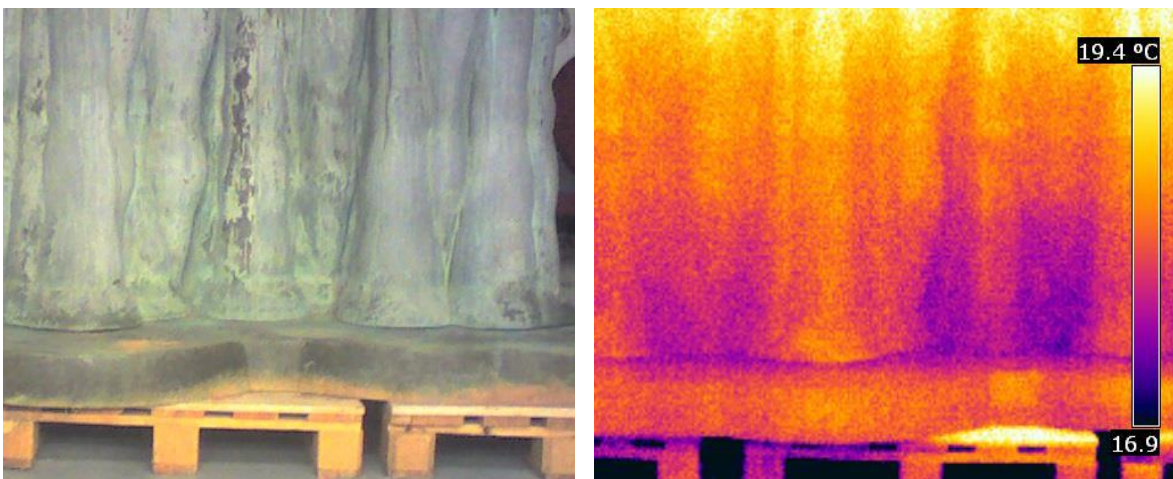
Λόγω του μεγάλου αριθμού μετρήσεων έγινε επιλογή των πιο χαρακτηριστικών θερμογραφημάτων με βάση τις καλύτερα εστιασμένες εικόνες και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Πιο αναλυτικά στο γλυπτό «Πόλις» πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αρχικά πριν τη θέρμανση (παθητική θερμογραφία) και ορισμένες από αυτές χωρίς τεχνητό φωτισμό από τις λάμπες του χώρου. Οι εικόνες παρατίθενται ως εξής:



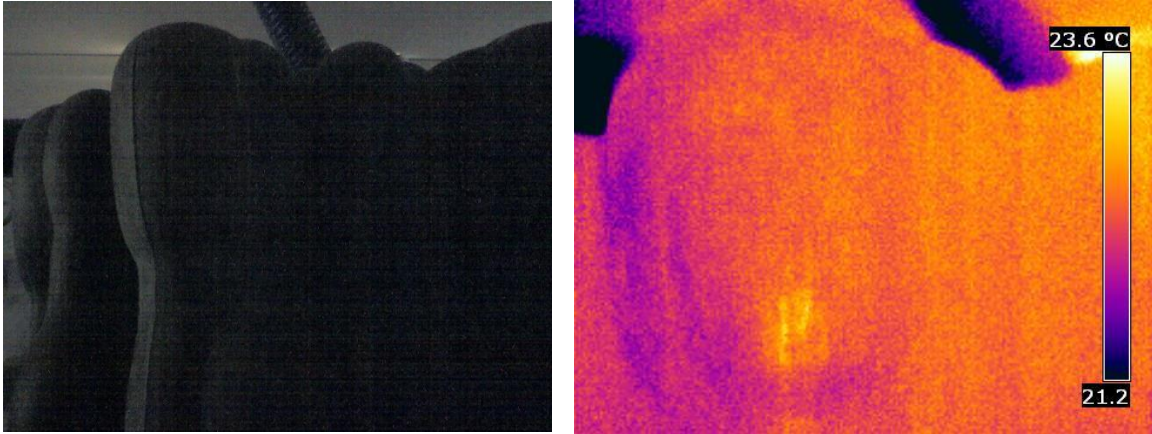
Εικόνα 134: Μπροστινή όψη πριν τη θέρμανση

Το συγκεκριμένο θερμογράφημα παρουσιάζει τη μπροστινή Νότια όψη. Προκειμένου να ληφθεί η συνολική αυτή επιφάνεια η μέτρηση έγινε από απόσταση περίπου 5 μέτρων. Παρατηρείται θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των κεφαλών και της βάσης, πιο συγκεκριμένα από τη μέση και πάνω σύμφωνα με τη θερμοκρασιακή κλίμακα το γλυπτό παρουσιάζει υψηλότερη θερμοκρασία ενώ από τη μέση και κάτω η θερμοκρασία σημειώνεται χαμηλότερη, με μικρές όμως διαφοροποιήσεις περί τους 3 βαθμούς, λόγω ύπαρξης ανοιγμάτων στο χώρο που ήταν τοποθετημένο το γλυπτό.

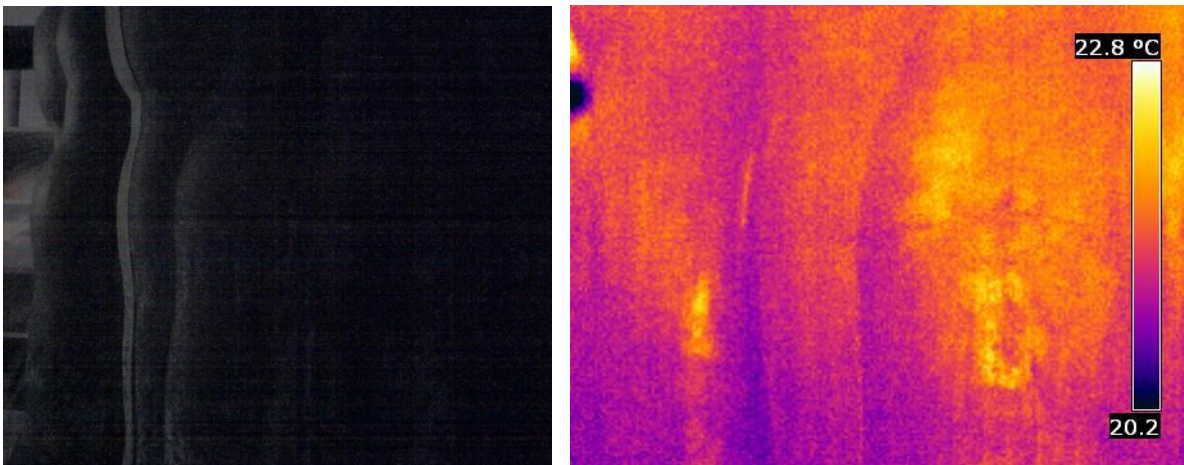


Εικόνα 135: Μπροστινή Νότια όψη πριν τη θέρμανση

Πιο κοντινή μέτρηση στη βάση που συνάδει με την παραπάνω διαπίστωση, ότι οι θερμοκρασιακές μεταβολές από την κορυφή έως τη βάση του ανέρχονται περίπου στους τρεις βαθμούς.

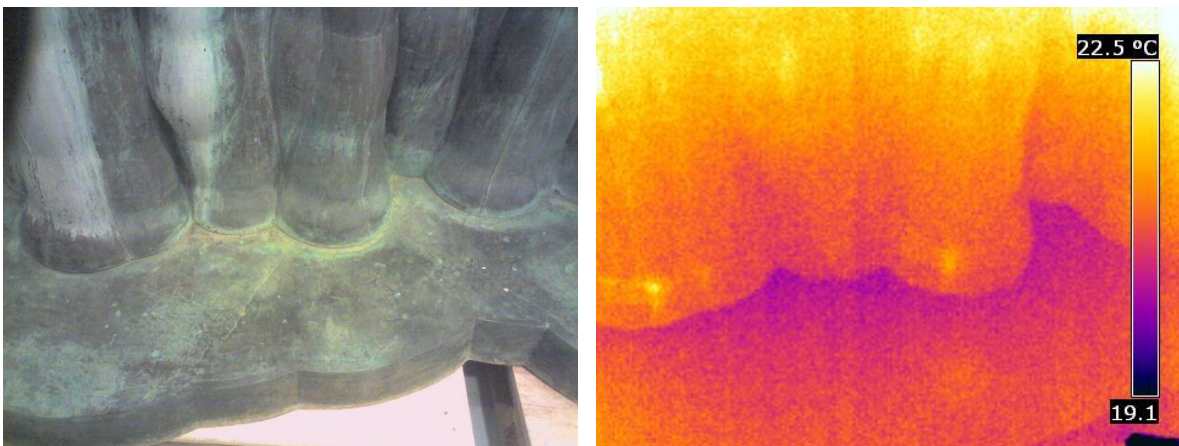


Εικόνα 136: Μπροστινή Νότια όψη, κεφαλές, χωρίς φωτισμό



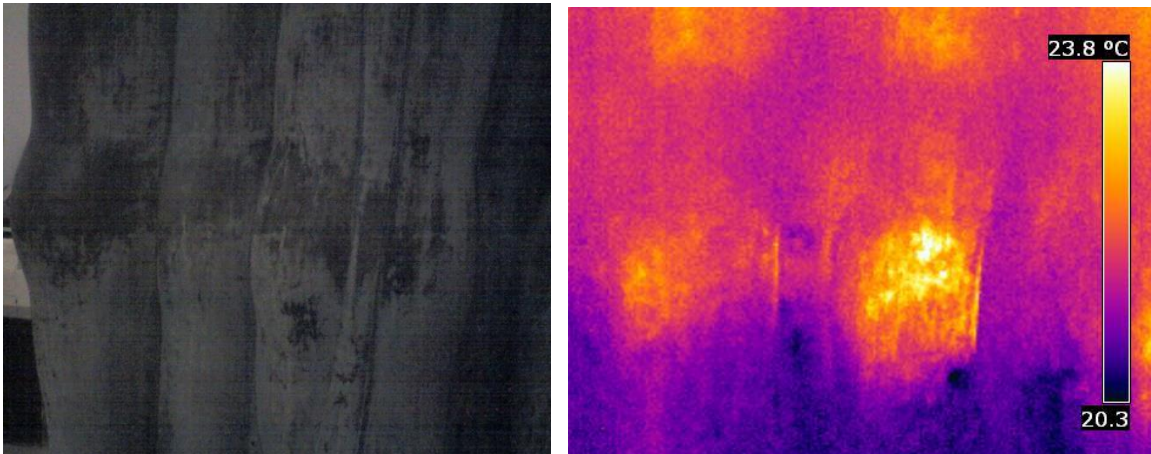
Εικόνα 137: Μπροστινή Νότια όψη, στο μέσον του γλυπτού, χωρίς φωτισμό

Κοντινότερες μετρήσεις στη μπροστινή όψη, στις κεφαλές και στο μέσον του γλυπτού χωρίς τεχνητό φωτισμό, ώστε να αποτραπούν έστω και μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία του γλυπτού. Παρατηρείται ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας περί τους 22,7 βαθμούς στις κεφαλές και περί τους 21 βαθμούς στο μέσον με μικρές διαφοροποιήσεις σε εσοχές της επιφάνειας του γλυπτού [40].



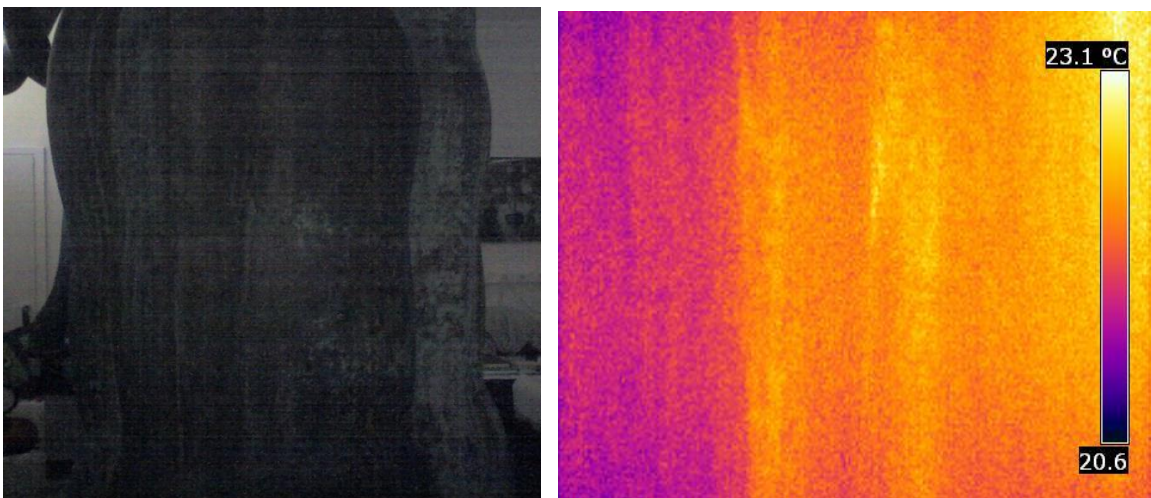
Εικόνα 138: Πίσω Βόρεια όψη, στη βάση

Όπως και στην μπροστινή Νότια όψη, έτσι και στην πίσω Βόρεια, οι θερμοκρασιακές διαφορές του γλυπτού είναι πολύ μικρές της τάξης των τριών βαθμών. Συνολικά η θερμοκρασία του γλυπτού σε σχέση με την μπροστινή όψη είναι ελαφρώς υψηλότερη λόγω των ανοιγμάτων της αίθουσας και των θερμοκρασιακών εισροών από το περιβάλλον [41]. Παρατηρείται ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας.

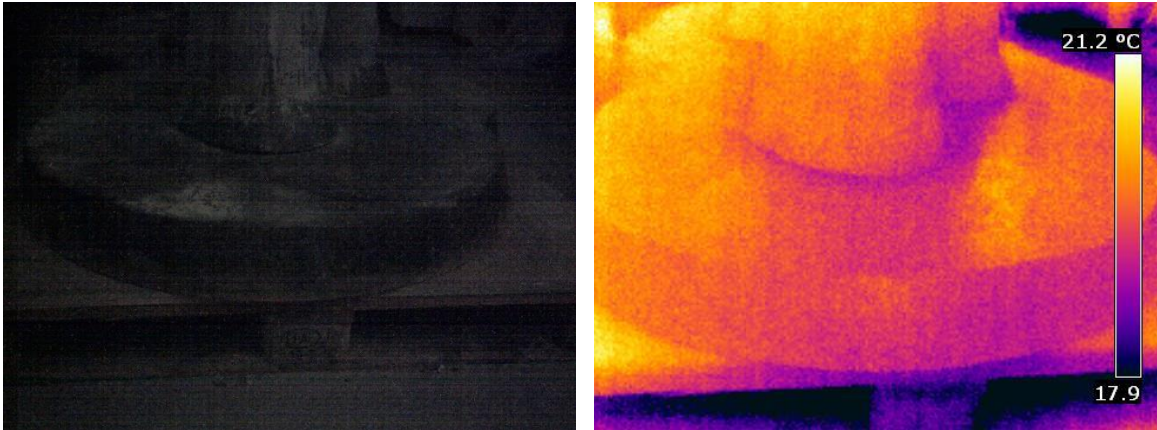


Εικόνα 139: Πίσω Βόρεια όψη, στο μέσον, χωρίς φωτισμό

Η συγκεκριμένη μέτρηση πραγματοποιήθηκε χωρίς τεχνητό φωτισμό για τον εντοπισμό διαφορών αλλά και τη συσχέτιση των αποτελεσμάτων. Πρόκειται για μια κοντινή μέτρηση με επίκεντρο τις επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης και το ρόλο τους στις θερμοκρασιακές μεταβολές. Παρατηρείται ότι ακολουθούν την ίδια θερμοκρασιακή συμπεριφορά με το υπόλοιπο κράμα και οι μικρές διαφοροποιήσεις της τάξης των τριών βαθμών, που παρουσιάζονται οφείλονται στην ανάγλυφη επιφάνεια του γλυπτού που δεν ευνοεί την κάθετη μέτρηση [42].

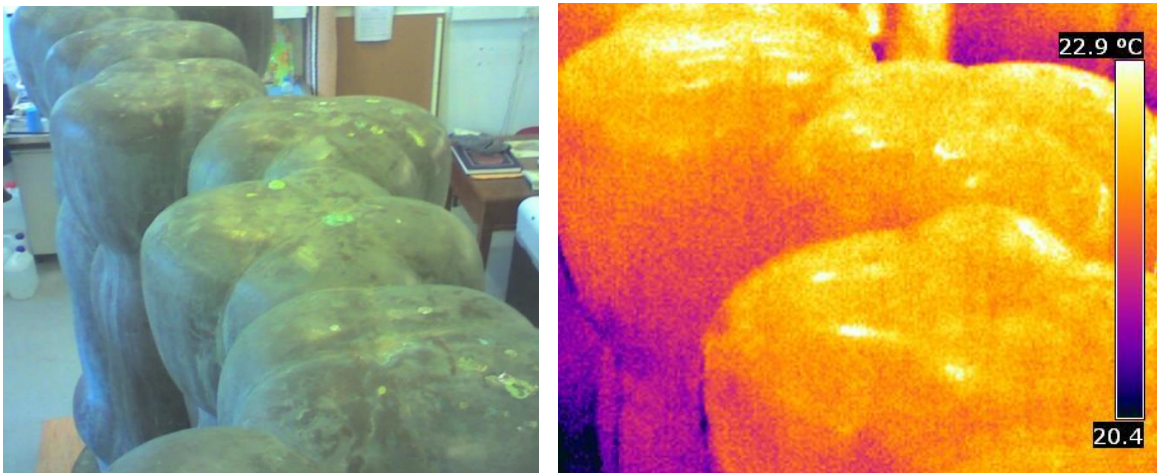


Εικόνα 140: Αριστερή Δυτική όψη, στο μέσον



Εικόνα 141: Δεξιά Ανατολική όψη, στη βάση, χωρίς φωτισμό

Μετρήσεις σε αριστερή δυτική όψη, περί τους 22 βαθμούς και στην δεξιά ανατολική περί τους 19,5 βαθμούς, που συνάδουν με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας με μικρές διαφοροποιήσεις.

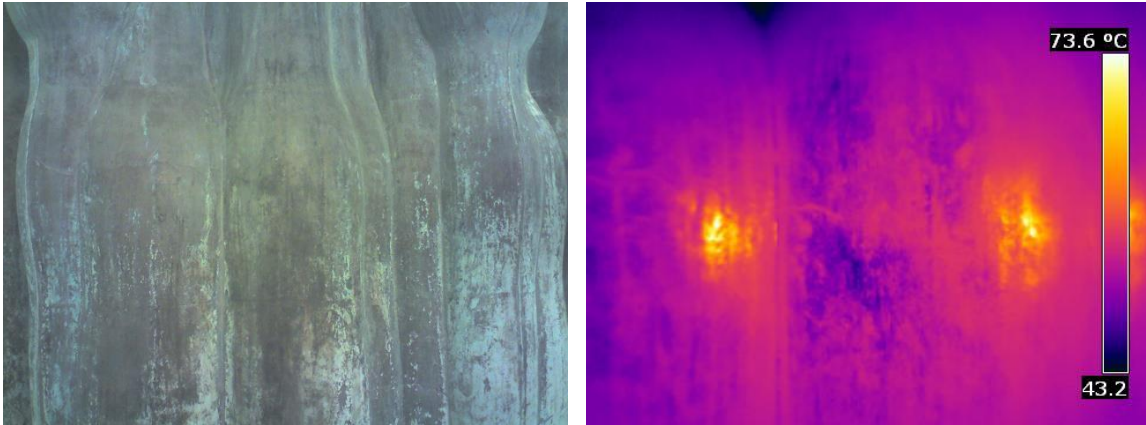


Εικόνα 142: Πάνω οριζόντια όψη

Μέτρηση από την επάνω οριζόντια επιφάνεια των κεφαλών, με παρόμοια θερμοκρασία όπως και το υπόλοιπο γλυπτό περί τους 21 βαθμούς.

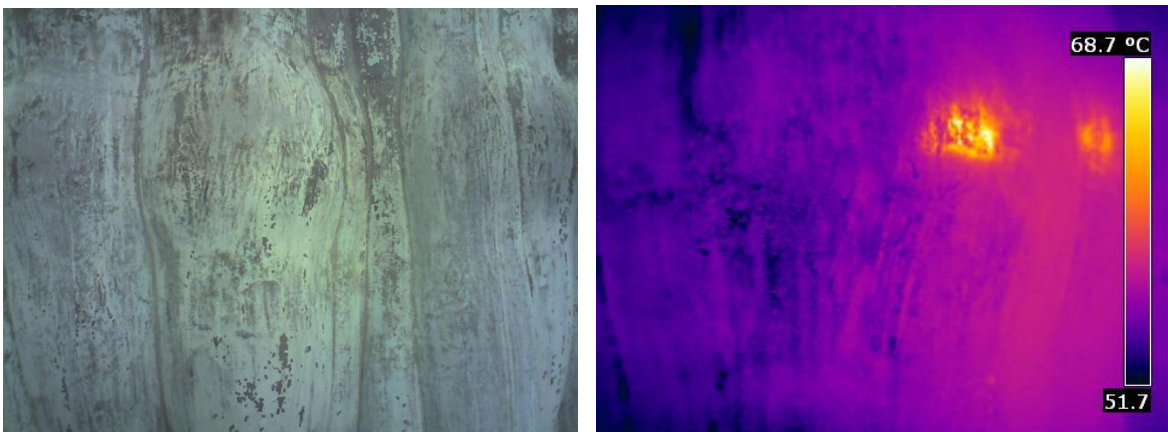
Πραγματοποιήθηκε θέρμανση με σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης μεταξύ τους αλλά και τις διαφορές μεταξύ αυτών και του κράματος του γλυπτού.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι μετρήσεις της ενεργητικής θερμογραφίας μετά την απομάκρυνση της λάμπας θέρμανσης:



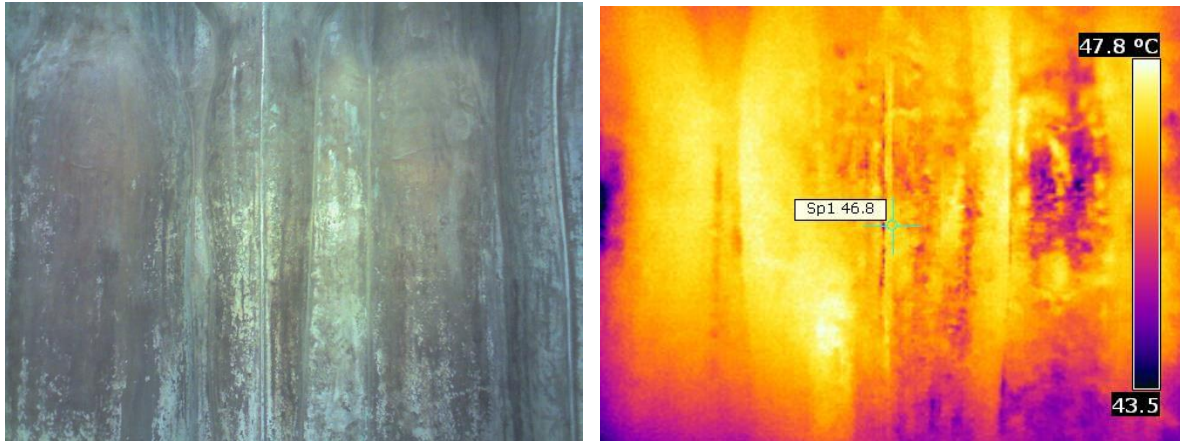
Εικόνα 143: Μπροστινή όψη, στο μέσον, καφέ περιοχή

Στη συγκεκριμένη μέτρηση οι διαφορές που μελετώνται είναι μεταξύ κυρίως καφέ επιφανειών που συνυπάρχουν παράλληλα με υπόλευκες περιοχές. Παρατηρούμε ότι αναπτύσσονται πιο υψηλές θερμοκρασίες στις σκούρες περιοχές, από ότι στις περιοχές που έχουν καλυφθεί από ανοιχτόχρωμες επικαθήσεις- προϊόντα διάβρωσης. Σε σημεία εσοχών η θερμοκρασία είναι σημαντικά χαμηλότερη [40].

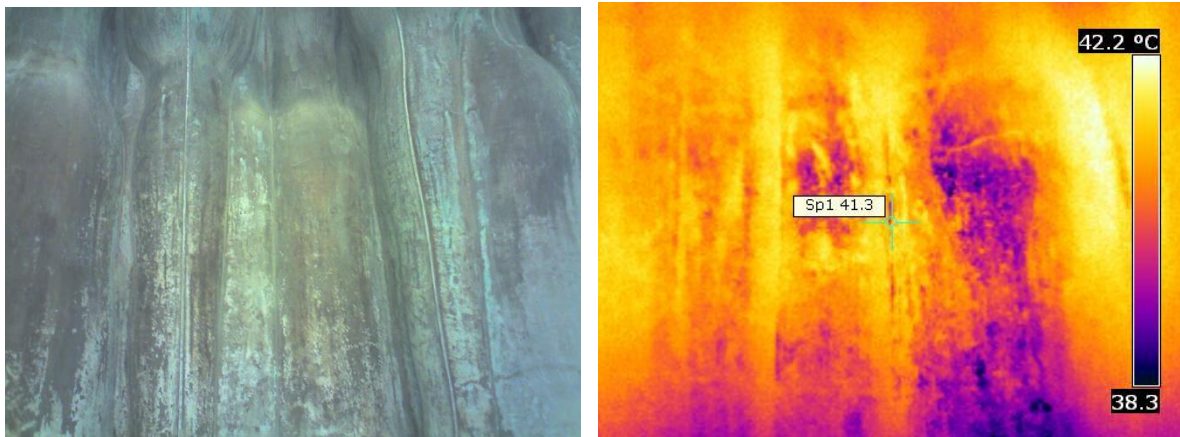


Εικόνα 144: Μπροστινή όψη, στο μέσον, πράσινη περιοχή

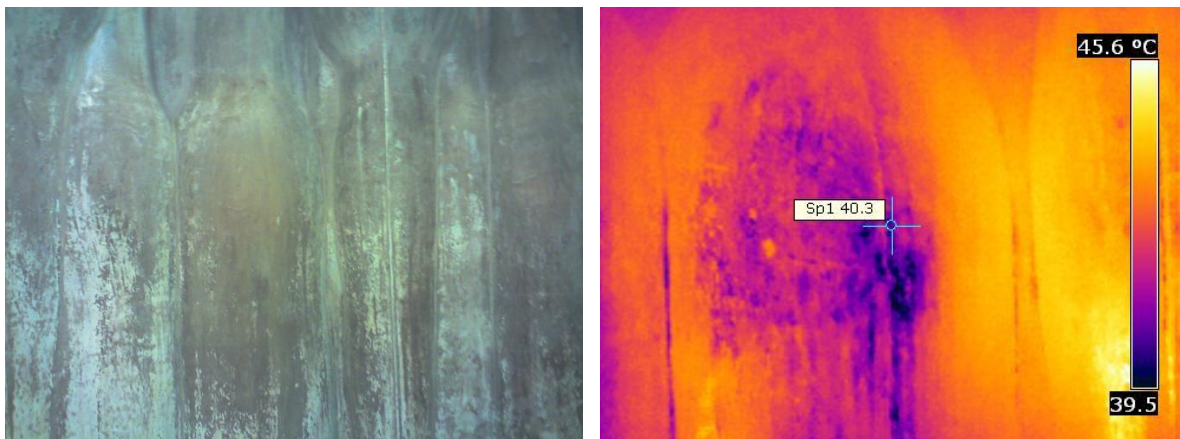
Πράσινες επικαθήσεις- προϊόντα διάβρωσης με καλή πρόσφυση, που συνυπάρχουν με καφετί σημεία που με βάση τη χρωματική παλέτα απεικονίζονται με πιο ψυχρά χρώματα. Πάνω δεξιά παρατηρείται πιο θερμή περιοχή σε πιο καθαρό σημείο.



Εικόνα 145: Μπροστινή όψη, στο μέσον



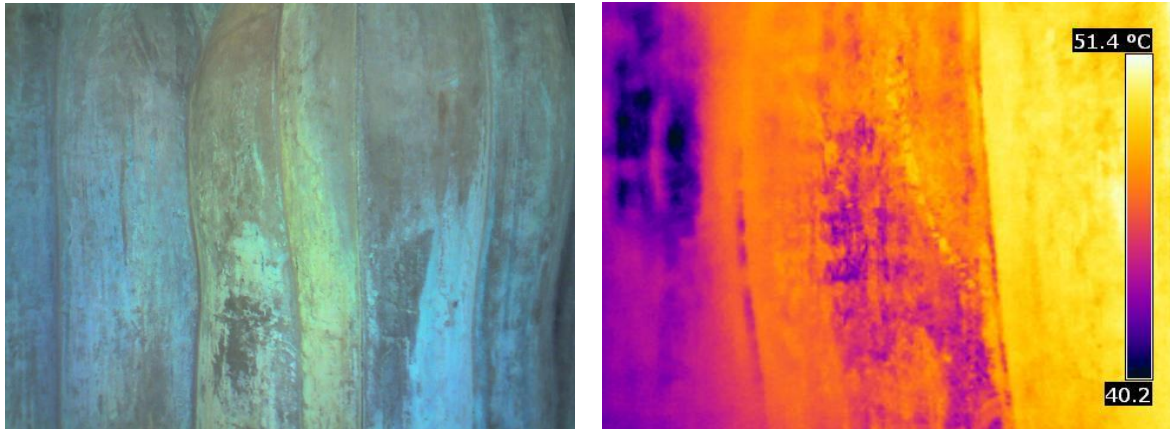
Εικόνα 146: Μπροστινή όψη, στο μέσον



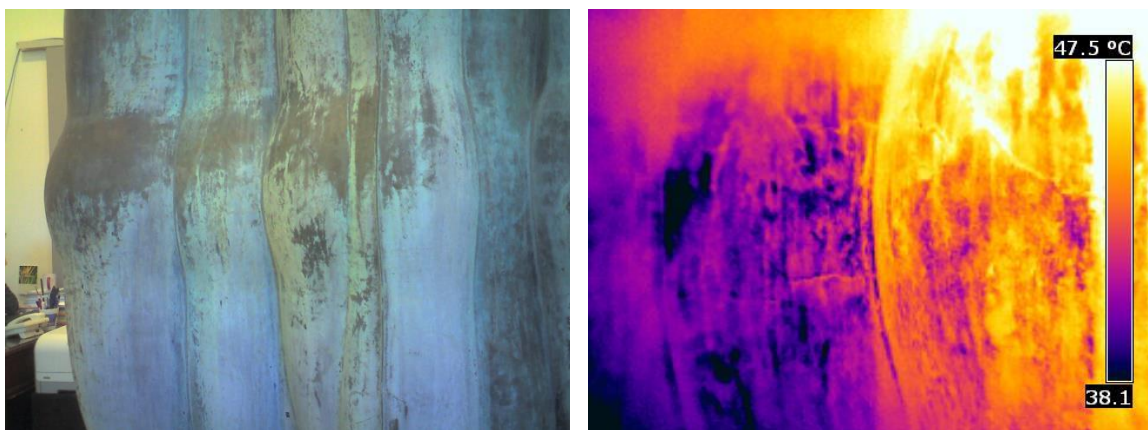
Εικόνα 147: Μπροστινή όψη, στο μέσον

Παρατίθενται οι παραπάνω μετρήσεις με σκοπό το συσχετισμό της πτώσης της θερμοκρασίας σημειακά, όπως μας υποδεικνύει η θερμοκάμερα, με δειγματικό βήμα 3 λεπτών. Στη συγκεκριμένη μέτρηση παρόλο που συνυπάρχουν υπόλευκες, πράσινες αλλά και καφέ περιοχές παρατηρείται ότι έχουμε σχεδόν ομοιόμορφη θέρμανση του γλυπτού, με μικρές αυξομειώσεις σε μερικές περιοχές της τάξης των τριών βαθμών.

Κατά τη διάρκεια 10 λεπτών συνολικά η θερμοκρασία της περιοχής μειώθηκε κατά έξι βαθμούς, αποβάλλοντας ομοιόμορφα τη θερμότητα.

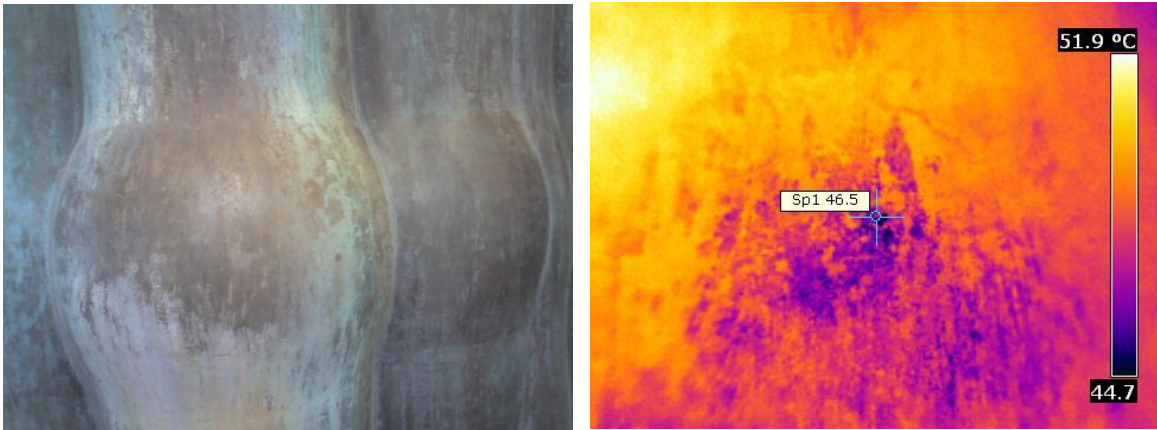


Εικόνα 148: Πίσω όψη, στο μέσον, πράσινη και υπόλευκη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης



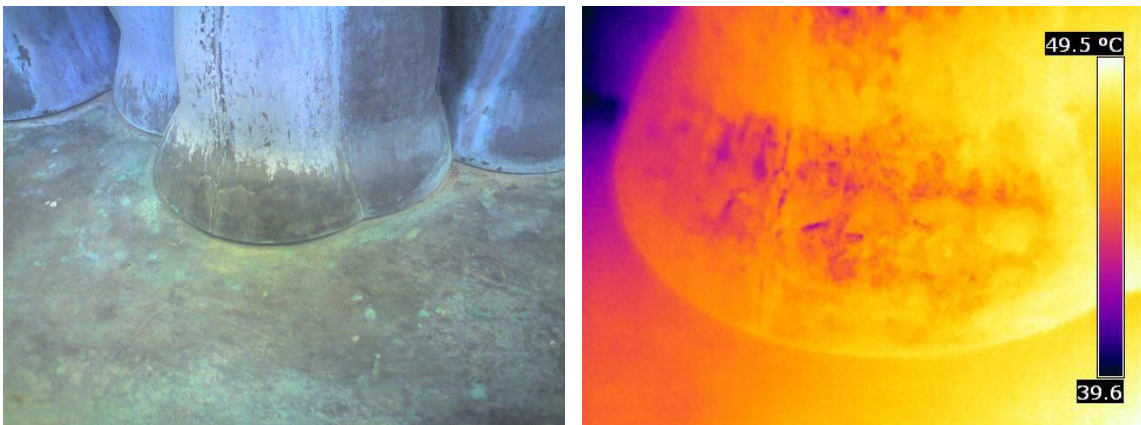
Εικόνα 149: Πίσω όψη, στο μέσον, ανοιχτό πράσινη και υπόλευκη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης

Στις παραπάνω μετρήσεις παρατηρούνται πράσινες και υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης με καλή πρόσφυση, οι χρωματικές διαφορές με βάση τη θερμοκρασιακή κλίμακα παρουσιάζουν μεταβολές της θερμοκρασίας περί τους εννέα βαθμούς. Αυτό οφείλεται ενδεχομένως στο διαφορετικό πάχος της επικάλυψης αλλά και της ανομοιόμορφης θέρμανσης λόγω των πολλών πτυχώσεων του γλυπτού [41].



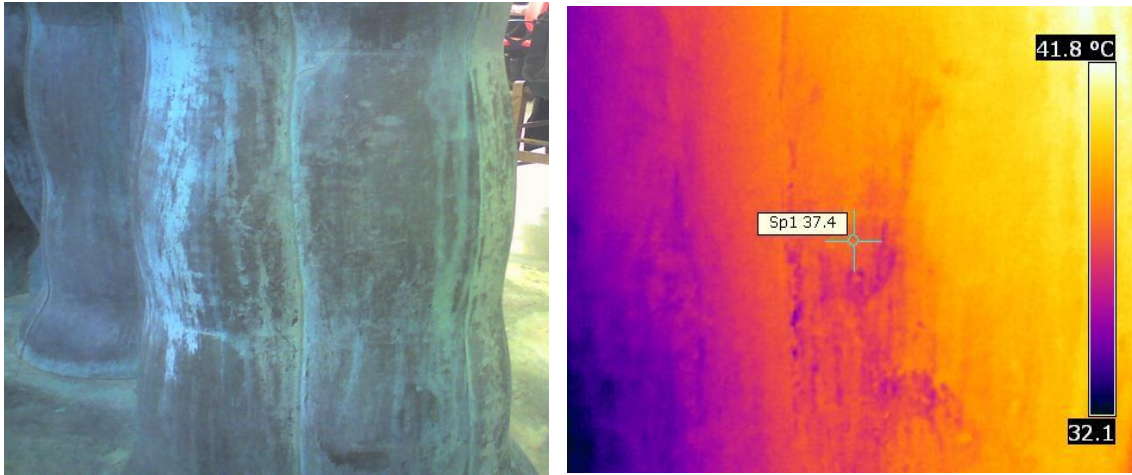
Εικόνα 150: Πίσω όψη, στο μέσον, καφέ προϊόν διάβρωσης

Στη συγκεκριμένη μέτρηση όπου πραγματοποιήθηκε σε μια εξοχή του γλυπτού, δεν παρατηρούνται μεγάλες θερμοκρασιακές μεταβολές. Παρότι στη μέτρηση με βάση την κλίμακα συνυπάρχουν πολύ σκούρες με ανοιχτόχρωμες περιοχές, η διαφορά τους κυμαίνεται μόλις στους δύο βαθμούς. Στο κέντρο της μέτρησης παρατηρείται πιο ψυχρή περιοχή με θερμοκρασία σημειακά στους 46,5 βαθμούς, ενώ τριγύρω εμφανίζονται πιο θερμές περιοχές με υψηλότερες θερμοκρασίες.

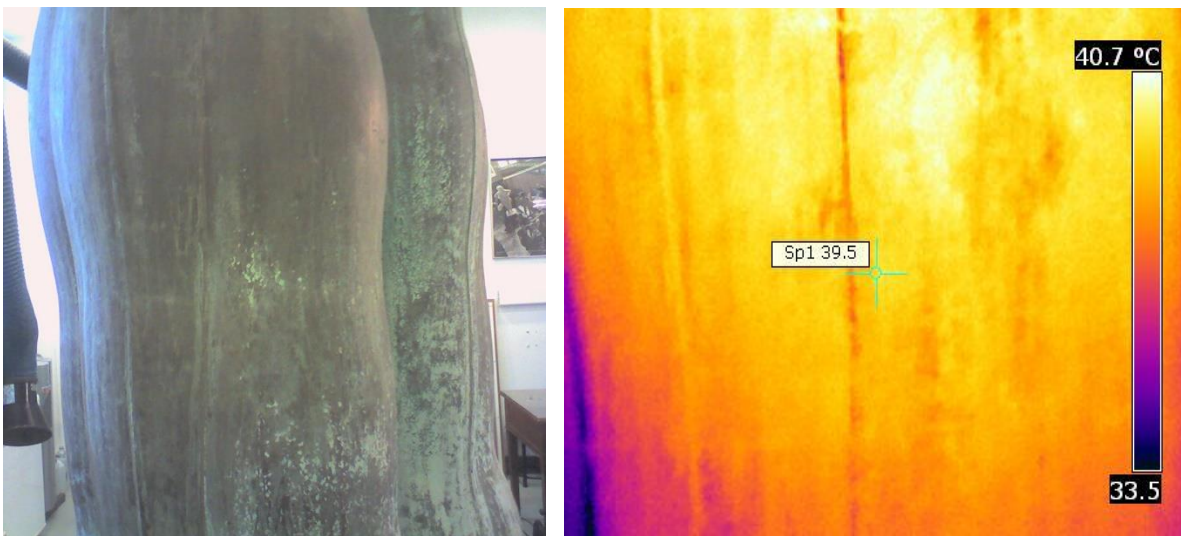


Εικόνα 151: Πίσω όψη, στη βάση

Το θερμογράφημα αυτό είναι κοντά στη βάση του γλυπτού, παρατηρείται σχεδόν ομοιόμορφη θέρμανση, το γεγονός της μικρής χρωματικής διαφοράς οφείλεται στο ανομοιόμορφο της επιφάνειας. Στο σημείο αυτό ήταν δύσκολο να επιτευχθεί κάθετη στην επιφάνεια μέτρηση [42].

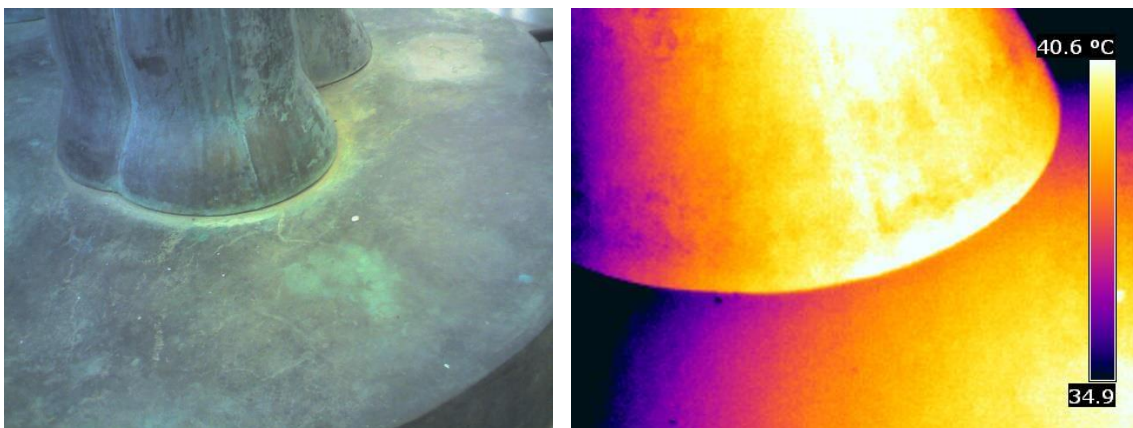


Εικόνα 152: Αριστερή όψη, στη μέση κοντά στη βάση



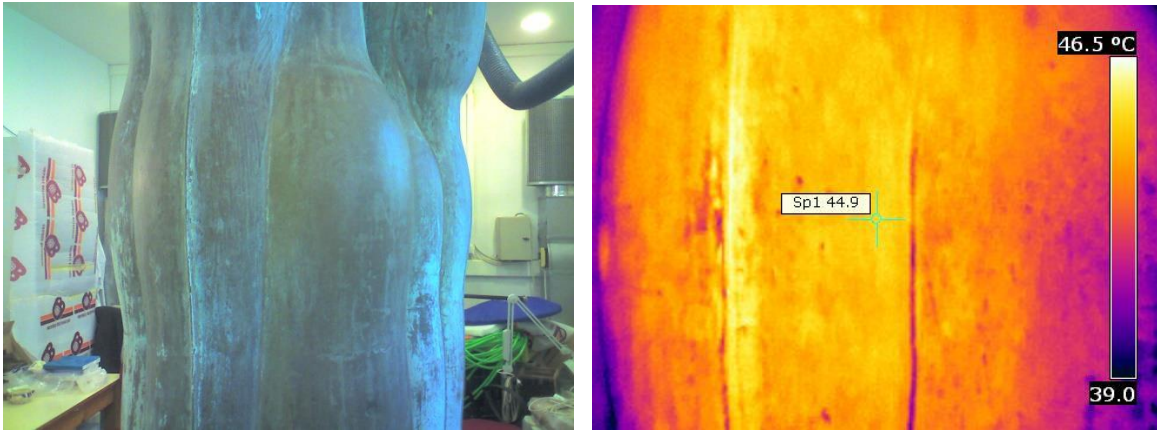
Εικόνα 153: Αριστερή όψη, στη μέση λίγο κάτω από τα κεφάλια

Συγκρίνοντας σημειακά την θερμοκρασία που αναπτύσσεται στην πρώτη μέτρηση σε περιοχή με πράσινη επικάλυψη-προϊόντος διάβρωσης και στη δεύτερη μέτρηση σε πιο σκουρόχρωμη επιφάνεια, παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν υψηλές θερμοκρασιακές διαφορές.

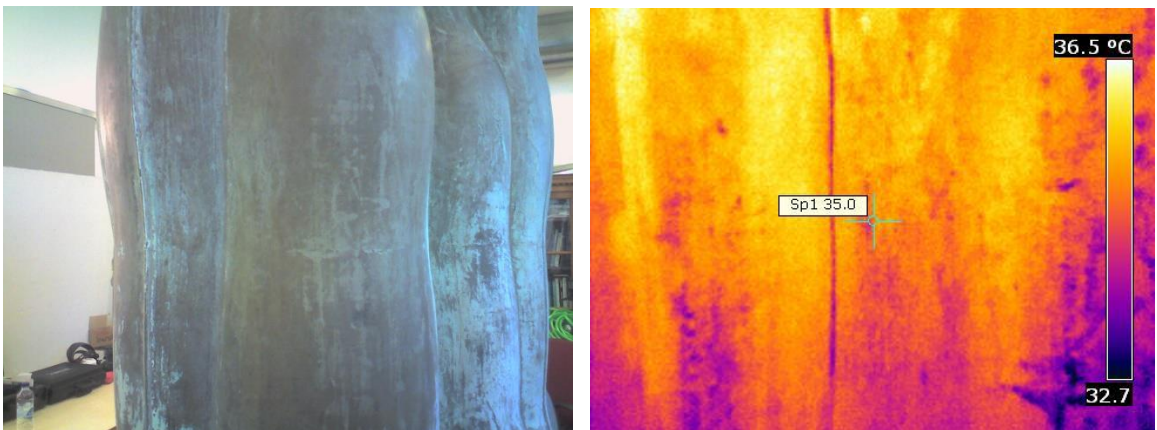


Εικόνα 154: Αριστερή όψη, στη βάση

Όπως και προηγουμένως στη βάση ήταν δύσκολο να επιτευχθεί η κάθετη μέτρηση, παρόλα αυτά παρατηρείται ομοιόμορφη θέρμανση του γλυπτού με θερμοκρασία στους 40 βαθμούς.

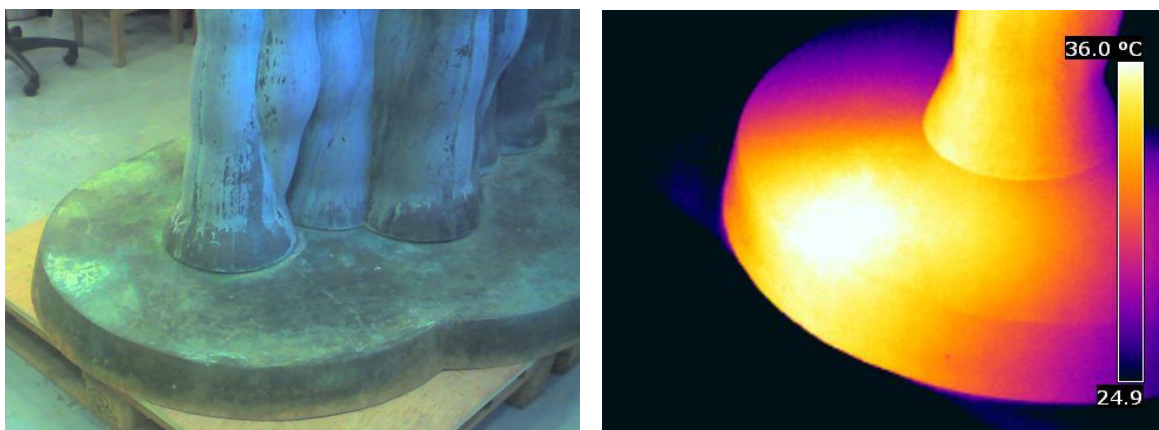


Εικόνα 155: Δεξιά όψη στη μέση λίγο κάτω από τα κεφάλια



Εικόνα 156: Δεξιά όψη στη μέση λίγο κάτω από τα κεφάλια

Παρόμοιες σημειακές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και στην δεξιά όψη και παρατηρείται ομοιόμορφη θέρμανση του γλυπτού. Οι δυο αυτές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με διαφορά 10 λεπτών, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία έχει μειωθεί κατά 10 βαθμούς.



Εικόνα 157: Δεξιά όψη, στη βάση

Ομοιόμορφη θέρμανση της βάσης χωρίς θερμοκρασιακές διαφορές στις επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης, γύρω στους 36 βαθμούς.

1.4 Αποτελέσματα ταυτοποίησης κράματος με φθορισμό ακτίνων X

Όπως προαναφέρθηκε στο κεφ. 3.3, οι μετρήσεις του XRF έγιναν σε καθαρά και μη σημεία του γλυπτού σε όλες τις όψεις αλλά και στη βάση προκειμένου να γίνει μια πιο ολοκληρωμένη ταυτοποίηση του κράματος. Οι μετρήσεις ελήφθησαν με τη σειρά που εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα αναλυτικά:

Πίνακας 9: Αποτελέσματα μετρήσεων με φθορισμό ακτίνων X

Θέσεις	Περιεκτικότητα % στις μορφές του γλυπτού												
	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	P
1η	0,12	0	0,04	0,09	0,11	84,98	0,64	12,46	1,44	0,07	0	0	0,05
4η	0	0	0	0,1	0,1	87,71	0,92	9,95	1,0	0	0	0	0,12
5η	0	0	0,02	0,11	0,09	87,19	1,04	10,33	1,01	0,03	0,06	0,04	0,07
6η	0,49	0,64	0	0,06	0,08	80,79	0,71	15,17	1,88	0,07	0,08	0,04	0
7η	0	0	0	0,09	0,08	84,61	0,97	13	1,02	0	0,08	0,07	0
8η	0,02	0,44	0	0,06	0,09	80,37	0,64	15,5	2,54	0,1	0,1	0	0
9η	0	0	0,02	0,09	0,09	86,83	0,85	10,94	0,89	0,07	0	0,04	0,13
10η	0	0	0	0,13	0	84,92	0,65	13,47	0,45	0	0	0,03	0,11
11η	3,58	1,43	0,03	0,38	0,08	78,1	0,78	13,8	1,64	0,07	0,05	0	0
12η	0	0	0,06	0,39	0,09	82,44	0,8	14,33	1,6	0	0,12	0,1	0
M.O.	1,96	0,74	0,03	0,18	0,074	82,28	0,99	12,26	1,24	0,034	0,046	0,03	0,04

* Οι μετρήσεις 7^η , 8^η και 10^η παρουσίασαν ποσοστά κάτω του 0,03% σε Zr ενώ η μέτρηση 7^η περιείχε και Nb σε ποσοστό 0,04%.

Θέσεις	Περιεκτικότητα % στη βάση του γλυπτού												
	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	P
2 ^η	12,88	3,53	0,04	0,4	0,03	71,5	1,96	8,94	0,64	0	0	0	0
3 ^η	6,45	2,94	0,04	0,26	0,05	77,99	1,96	9,31	0,84	0	0,07	0,04	0

Τα αποτελέσματα του XRF παρουσιάζουν, περιεκτικότητα σε Χαλκό μεταξύ 71,5 % - 87,19 %, κατά μέσο όρο 82,28 ενώ ο Κασσίτερος κυμαίνεται μεταξύ 8,94 % - 15,5 % κατά μέσο όρο 12,26. Τα χαμηλότερα ποσοστά σε Χαλκό παρουσιάζονται στη βάση , θέση 2^η και θέση 3^η , με 71,5% και 77,99% αντίστοιχα, ενώ και ο Κασσίτερος σε αυτές τις θέσεις παρουσιάζεται με χαμηλότερα ποσοστά 8,94% και 9,31% αντίστοιχα. Παράλληλα στη βάση, θέση 2^η και θέση 3^η, παρατηρούνται χαρακτηριστικά υψηλά ποσοστά σε Αργίλιο με 12,88% και 6,45% αντίστοιχα, καθώς και το Πυρίτιο που ανέρχεται σε 3,53% και 2,94% αντίστοιχα. Γενικά το Αργίλιο και το Πυρίτιο στις υπόλοιπες θέσεις συναντώνται περιστασιακά, έως και καθόλου, με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες κατά μέσο όρο 1,96 και 0,74 αντίστοιχα. Επίσης στις δυο αυτές θέσεις της βάσης παρατηρείται το υψηλότερο ποσοστό από όλα τα δείγματα σε Ψευδάργυρο με 1,96%, ενώ στις υπόλοιπες θέσεις ανέρχεται λίγο κάτω από το 1%. Ο Ψευδάργυρος ανέρχεται κατά μέσο όρο σε 0,99 %.

Σε ποσοστά κάτω του 1,6 % συναντάται σε όλα τα δείγματα και Μόλυβδος με μέσο όρο 1,24 % .

Σε ίχνη (κάτω του 0,1%) συναντώνται Μαγγάνιο, Σίδηρος, Νικέλιο, Αρσενικό, Αντιμόνιο, Βισμούθιο, ενώ ο Φωσφόρος παρουσιάζεται και αυτός σε χαμηλά κατά μέσο όρο σε 0,04%.

Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ταυτοποίηση με κάποιο κοινό κράμα που κυκλοφορεί στην αγορά, αφού παρατηρούνται αποκλείσεις σε όλες τις μετρήσεις από αυτές των εμπορικών κραμάτων. Πρόκειται για χυτό Μπρούτζο με Κασσίτερο 10% μονοφασικού - φάσης α. Τέλος σημειώνεται ότι δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές του κράματος μεταξύ των όψεων του γλυπτού (κεφ. 2.4), αλλά ούτε και σε σχέση με την κατάσταση πριν και μετά τον καθαρισμό.

Σε σχέση με τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος, (κεφ. 4.2 του θεωρητικού μέρους), η σύσταση του συγκεκριμένου κράματος Cu –Sn (κρατέρωμα) όπως παρουσιάζεται από την ανάλυση του XRF, έχει καλή πλαστικότητα γιατί η περιεκτικότητα του Sn είναι κάτω του 14%. Το Αργίλιο και το Πυρίτιο προσδίδουν στη βάση μηχανική αντοχή και

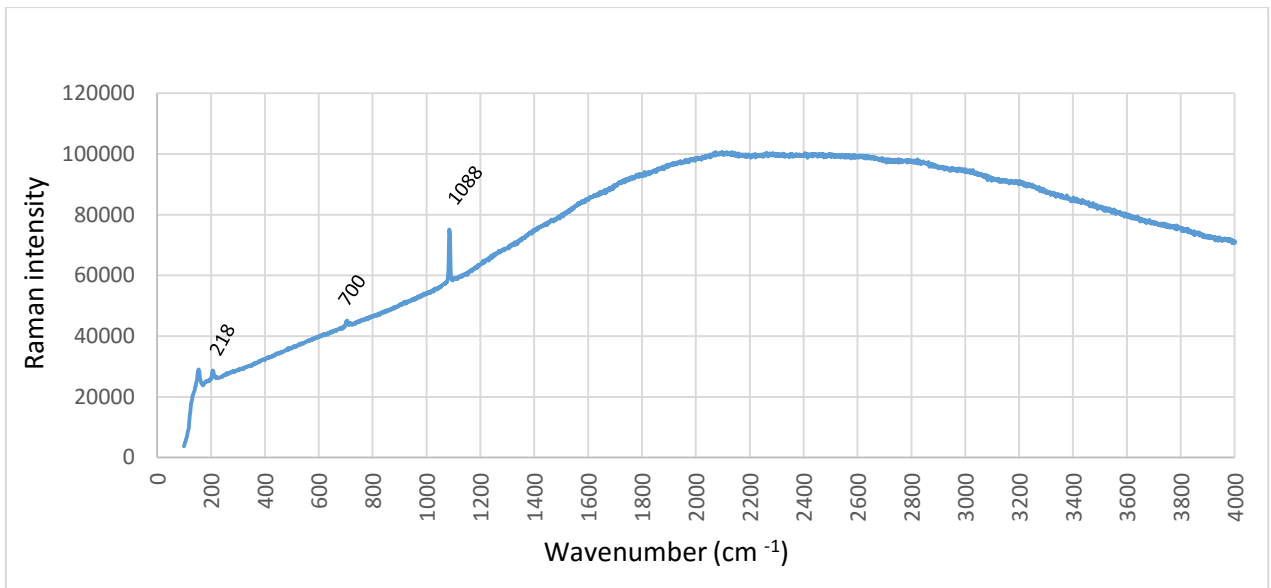
αντιοξειδωτική προστασία, δεδομένου ότι η βάση δέχεται τις μεγαλύτερες καταπονήσεις και βρίσκεται σε άμεση επαφή με το φυσικό έδαφος. Τα ποσοστά σε ψευδάργυρο και μόλυβδο κάτω του 1,9% διευκολύνουν τη πλαστική διαμόρφωση και την κατεργασιμότητα του κράματος. Τα ποσοστά σε σίδηρο και μαγγάνιο δυσχεραίνουν τη χύτευση και οφείλονται μάλλον σε ακαθαρσίες. Τα ποσοστά σε φωσφόρο από 0,05-0,12% προσδίδουν σκληρότητα. Τα ίχνη κάτω του 0,1% σε άλλα στοιχεία όπως Αρσενικό, Αντιμόνιο, Βισμούθιο, Νικέλιο κλπ προσδίδουν και αυτά μεν σκληρότητα, προέρχονται όμως πιθανότατα από το ίδιο το μέταλλευμα και δεν σημαίνει κατ' ανάγκη ότι προστέθηκαν ηθελημένα στο κράμα.

Γενικά η σύσταση του μεταλλικού κράματος από το οποίο είναι κατασκευασμένο το γλυπτό παρουσιάζει καλή μηχανική αντοχή και αντοχή σε διάβρωση. Τέλος ατέλειες του κράματος, όπως η παρουσία ακαθαρσιών, πόρων ή ρωγμών, λόγω χύτευσης, μπορεί να επηρεάσουν τη συνολική ανθεκτικότητα και να διευκολύνουν την έναρξη διάβρωσης [4, 43].

1.5 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας μ-Raman

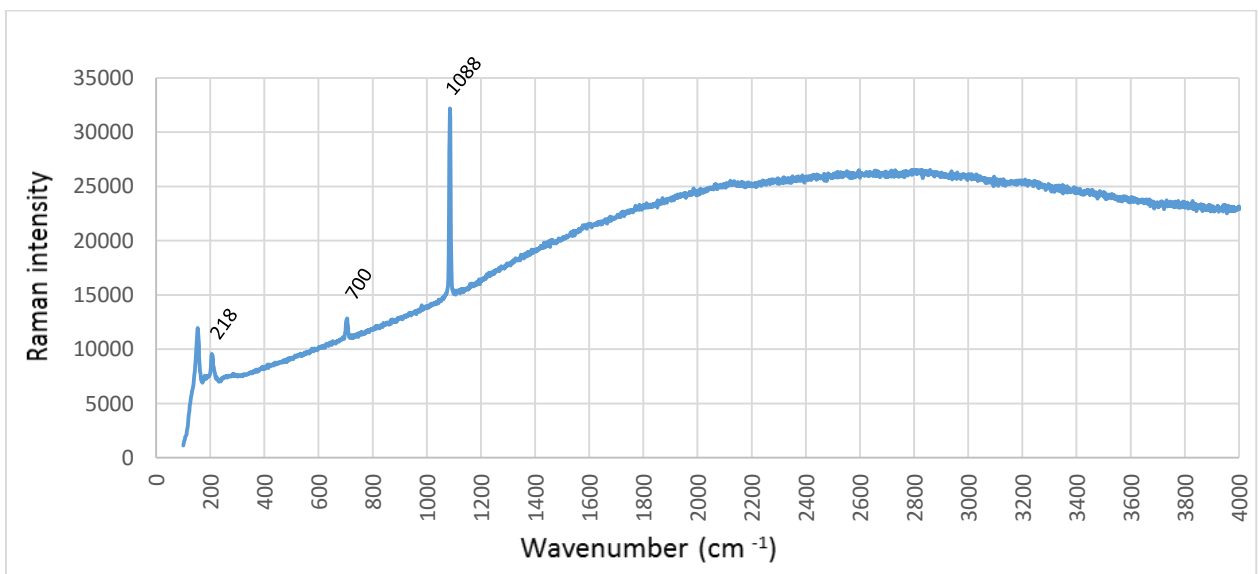
Κατά την ανάλυση των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με φασματοσκοπία μ-Raman πραγματοποιήθηκαν επιμέρους μετρήσεις ανά δείγμα με βάση το χρωματικό ενδιαφέρον, των κατά τόπους επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης, όπως μπορούσαμε να διακρίνουμε από το ενσωματωμένο μικροσκόπιο του οργάνου. Έγινε επιλογή των πιο χαρακτηριστικών διαγραμμάτων, που σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές [44, 45, 46] παρουσίαζαν χαρακτηριστικές κορυφές των τύπων φθοράς, ενώ παραλείψαμε να συμπεριλάβουμε διαγράμματα που δεν παρουσίαζαν αξιοσημείωτες κορυφές ή άλλα με πολύ θόρυβο.

Παρακάτω παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα με την αντίστοιχη κωδικοποίηση, όπως αυτή του κεφ. 3.5, ενώ η μικροσκοπική απεικόνιση από το Ψηφιακό Οπτικό Μικροσκόπιο παρατίθεται στο κεφ. 3.6 .



Εικόνα 158: Δείγμα 1, Επικάθηση-προϊόν διάβρωσης υπόλευκου χρώματος

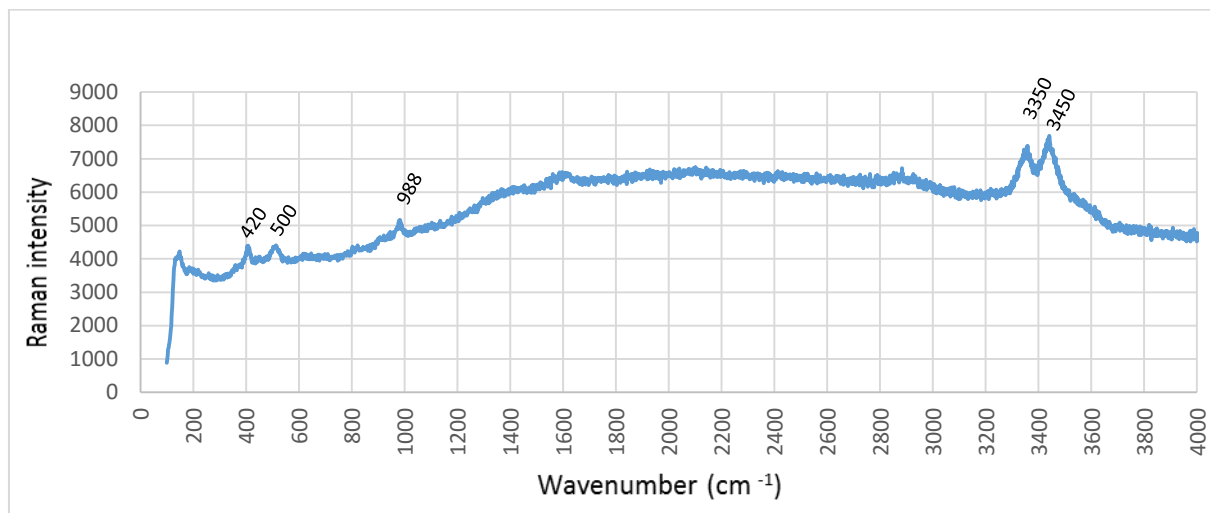
Το συγκεκριμένο δείγμα λήφθηκε από χαρακτηριστική υπόλευκη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης στην μπροστινή, Νότια όψη του γλυπτού που καλύπτει μεγάλη επιφάνεια των μορφών. Παρατηρώντας τις κορυφές του διαγράμματος πρόκειται για ανθρακικό ασβέστιο με κορυφή στα 1088 και στα 700, που επικάθονται πάνω σε βάση οξειδίων του χαλκού Κυπρίτη με κορυφή στα 218. Η ύπαρξη των ανθρακικών αλάτων μπορεί να αποδοθεί στον ψεκασμό της επιφάνειας κατά τη διάρκεια του ποτίσματος.



Εικόνα 159: Δείγμα 2, Επικάθηση-προϊόν διάβρωσης ανοιχτού πράσινου χρώματος

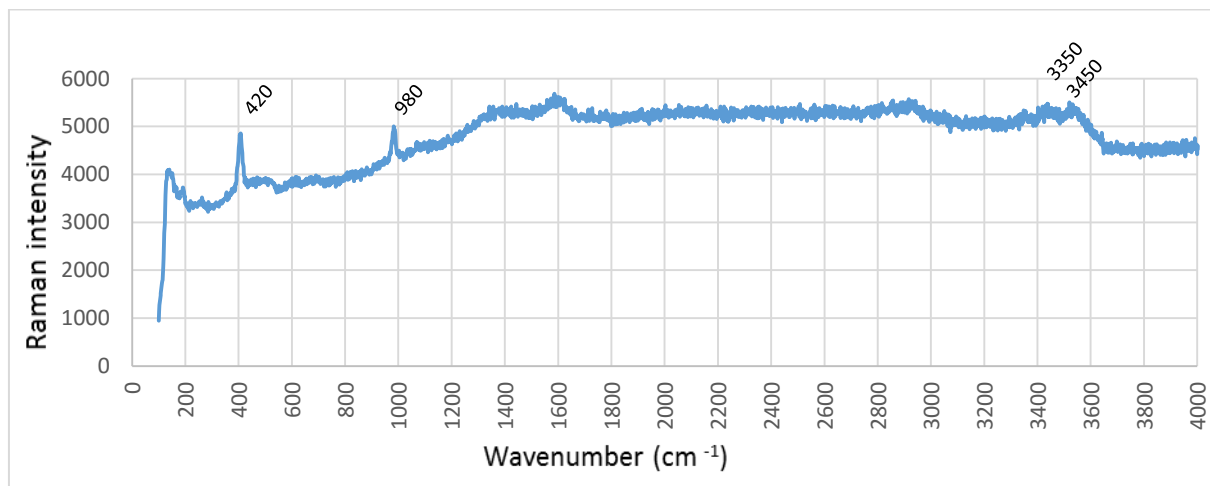
Πρόκειται για επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης ανοιχτού πράσινου χρώματος κοντά στη βάση του γλυπτού και παρατηρώντας τις κορυφές διαπιστώνονται έντονα ανθρακικό ασβέστιο με κορυφή στα 1080 και 700, με συνύπαρξη οξειδίων του χαλκού Κυπρίτη με

κορυφή στα 218. Το ανοιχτό πράσινο χρώμα δικαιολογεί επίσης την ύπαρξη θειικών αλάτων – Αντλερίτη (στα 1000) που ίσως λόγω της μετατόπισης της κορυφής τους προς τα δεξιά συμπίπτουν με την κορυφή των ανθρακικών αλάτων.



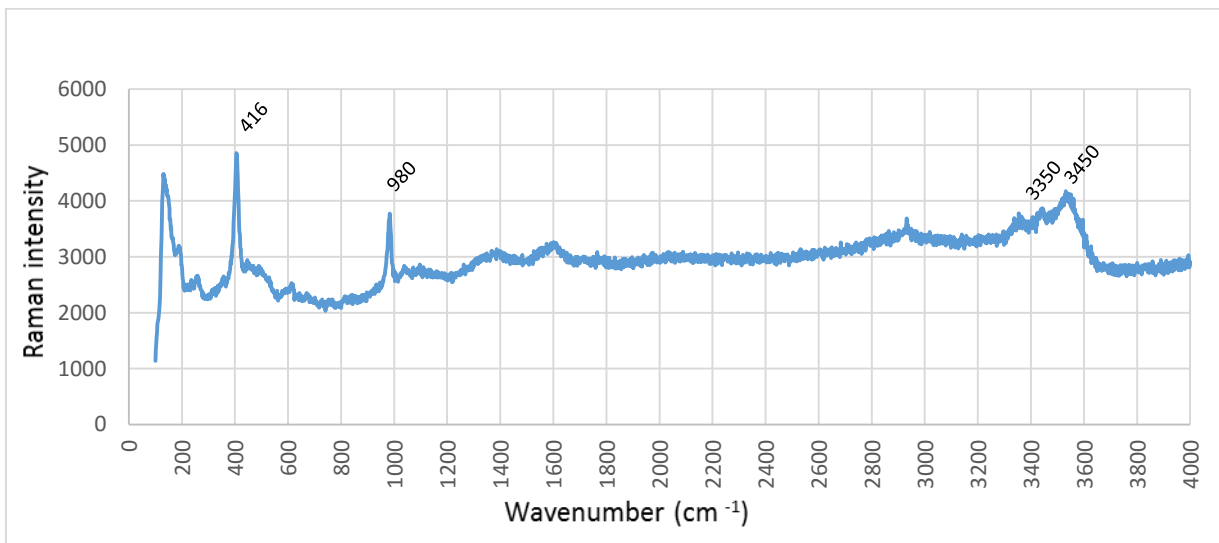
Εικόνα 160: Δείγμα 4, Επικάθηση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

Πρόκειται για επικάθηση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος στην πίσω όψη του γλυπτού που συνάδει με την απόχρωση του δείγματος αφού οι κορυφές στα 3350 και 3450 καταδεικνύουν χλωριούχες ενώσεις του χαλκού, πιο συγκεκριμένα Ατακαμίτη - Κλίνοατακαμίτη αλλά και με ήπια κορυφή στα 500. Ταυτόχρονα συνυπάρχουν και τα θειικά άλατα Αντλερίτη με πιο ήπιες κορυφές στα 988 και στα 420 [44,45,46] .



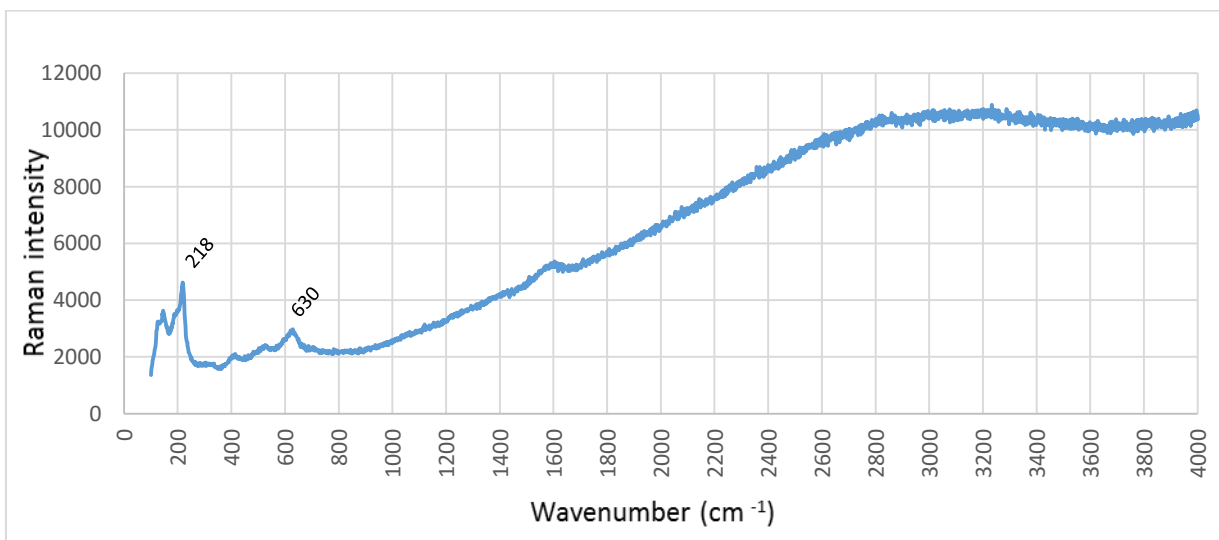
Εικόνα 161: Δείγμα 4, Επικάθηση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

Ακόμα μια μέτρηση στο ίδιο Δείγμα, με πιο εμφανή την κορυφή του Αντλερίτη στα 980, όπως προαναφέρθηκε, προφανώς συνυπάρχει και με Ατακαμίτη- Κλίνοατακαμίτη στα 3350 και 3450.



Εικόνα 162: Δείγμα 5, Επικάθηση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

Μέτρηση σε επικάθηση-προϊόντος διάβρωσης πράσινου χρώματος, κορυφές θειικών αλάτων Αντλερίτη στα 980 και στα 416 ταυτόχρονα με χλωριούχες ενώσεις Ατακαμίτη 3350 και 3450. Το χρώμα του δείγματος δικαιολογείται από τη χημική σύσταση όπως προέκυψε από την ανάλυση.



Εικόνα 163: Δείγμα 7 , Επικάθηση-προϊόν διάβρωσης καφέ μαύρου χρώματος

Δείγμα από καφέ επικάθηση-προϊόντος διάβρωσης που δικαιολογείται από τις χαρακτηριστικές κορυφές που υποδεικνύουν οξειδία του Χαλκού και του Κασσίτερου, Κυπρίτη στα 218 και του Κασσιτερίτη στα 630 αντίστοιχα.

2. Μετά τον καθαρισμό στο γλυπτό «Πόλις»

2.1 Μακροσκοπική και φωτογραφική τεκμηρίωση

Μετά την ολοκλήρωση των επεμβάσεων καθαρισμού (μηχανικό τρίψιμο των επιφανειών με ειδικά ηλεκτρικά βουρτσάκια αλλά και καθαρισμό με ακετόνη) στο γλυπτό, απομακρύνθηκε επιτυχώς το μεγαλύτερο μέρος των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης. Οι υπόλευκες επικαθήσεις των αλάτων απομακρύνθηκαν πλήρως ενώ οι πράσινες παραμένουν κατά τόπους. Το χρώμα, η σκόνη όπως και οι οργανικές επικαθήσεις απομακρύνθηκαν πλήρως.

Χρωματικές αλλοιώσεις πράσινης απόχρωσης παρέμειναν στην επιφάνεια του γλυπτού στην περιοχή από τη βάση έως σχεδόν το μέσον, αφού ο παρατεταμένος μηχανικός καθαρισμός θα προκαλούσε φθορές στην επιφάνεια του. Πρόκειται για επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης τις οποίες είχαμε διακρίνει πριν τον καθαρισμό σε εμφανή σημεία, όπως έχει προαναφερθεί, αλλά και άλλες οι οποίες έκαναν την εμφάνισή τους μετά τον καθαρισμό. Διακρίνεται καθαρά το ίχνος που άφησαν στο παρελθόν τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν κατά το αρχικό πατινάρισμα.

Πιο συγκεκριμένα στη μπροστινή Νότια όψη, έχουν απομακρυνθεί πλήρως οι υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης και στο γλυπτό έχει φανεί το αρχικό χρώμα της πάτινας με την αρχική του στιλπνότητα. Παρόλα αυτά παρατηρούνται περιοχές στο μέσον του γλυπτού και αριστερά αλλά και στα δεξιά, όπου επικρατεί πράσινη απόχρωση, ενώ κατά τόπους παρατηρούνται στίγματα μαύρου χρώματος. Στα εσωτερικά προστατευμένα σημεία των μορφών καθώς και στις συγκολλήσεις παρατηρείται σκόνη λόγω της δύσκολης πρόσβασης των μηχανημάτων καθαρισμού [21, 22] .

Αντίστοιχα και στην πίσω Βόρεια όψη έχουν απομακρυνθεί οι υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης και το γλυπτό έχει αποκτήσει την αρχική του στιλπνότητα. Περιοχές με πράσινες αλλοιώσεις παρατηρούνται από την πρώτη μορφή αριστερά μέχρι και την τρίτη προς το κέντρο και άλλες που περιορίζονται χαμηλά κοντά στα πόδια των μορφών, οι οποίες όπως έχει αναφερθεί πρωτίτερα, ήταν ορατές και πριν τη διαδικασία του καθαρισμού.

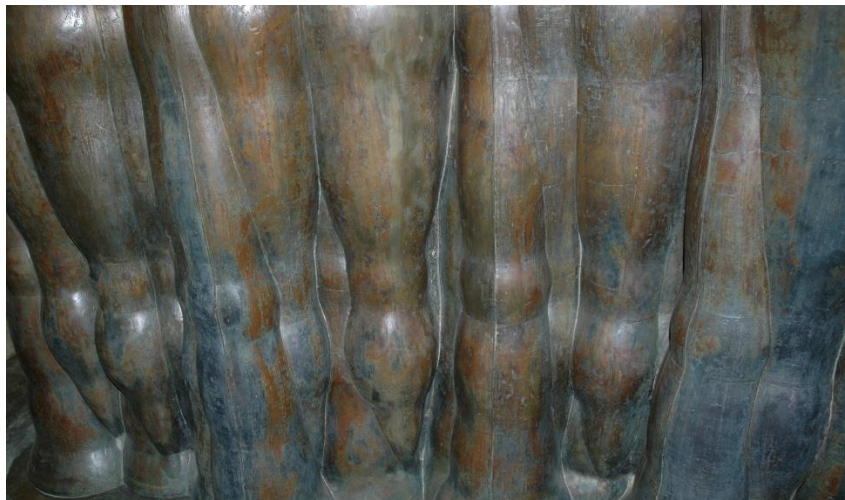
Στην ανατολική όψη έχουν παραμείνει και εδώ οι επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης πράσινης απόχρωσης κυρίως χαμηλά, ενώ στη δυτική όψη του γλυπτού φαίνεται να έχουν απομακρυνθεί πλήρως. Τέλος στη βάση παρατηρούνται στίγματα πράσινης και μαύρης απόχρωσης όπως και στην κορυφή του γλυπτού πάνω στις κεφαλές. Εμφανέστερη είναι πλέον η έκταση και το βάθος των ρωγμών αλλά και των πολυάριθμων οπών, οι οποίες δεν ήταν δυνατόν να αποτυπωθούν πριν τον καθαρισμό γιατί καλύπτονταν από υπόλευκες επικαθήσεις .

Ακολουθούν οι εικόνες που τεκμηριώνουν τις παραπάνω παρατηρήσεις.



Εικόνα 164 :_Πριν και μετά τον καθαρισμό, μπροστινή νότια όψη

Χαρακτηριστική εικόνα του πριν και μετά. Το γλυπτό έχει αποκτήσει το αρχικό χρώμα της πάτινας και την αρχική του στιλπνότητα.



Εικόνα 165:_Πράσινες χρωματικές αλλοιώσεις, μπροστινή νότια όψη

Οι πράσινες αλλοιώσεις έχουν παραμείνει στην επιφάνεια του γλυπτού ακόμη και μετά τον καθαρισμό, φαίνεται να έχουν προκαλέσει μόνιμη αλλοίωση στο αρχικό χρώμα του γλυπτού, αφού ο περεταίρω μηχανικός καθαρισμός δεν μπόρεσε να τις απομακρύνει.



Εικόνα 166 : Βάση

Παρατηρούνται στίγματα πράσινης απόχρωσης που δεν έχουν απομακρυνθεί ακόμη και μετά τον καθαρισμό.

2.2 Αποτελέσματα Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας

Έγινε επιλογή με βάση την αντιστοιχία των σημείων των μετρήσεων πριν και μετά τον καθαρισμό. Η κωδικοποίηση είναι αντίστοιχη με εκείνη του κεφ. 3.1. Οι περιγραφές στηρίζονται σε βιβλιογραφικές αναφορές από το θεωρητικό μέρος κεφ. 3.3.

Από την μπροστινή Νότια όψη του γλυπτού «Πόλις»

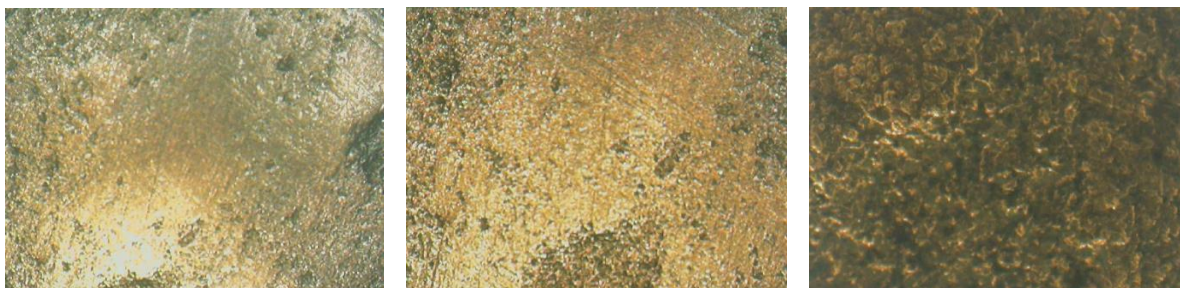


Εικόνα 167: Σημείο F_2_1_Δ_1, Καφέ μαύρη περιοχή, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 168: Σημείο F_2_1_Δ_1, Καφέ μαύρη περιοχή, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Στη μέτρηση αυτή, όπως παρατηρείται καλύτερα σε μη πολωμένο φως, διακρίνεται πιο καθαρά η πάτινα του γλυπτού με καφέ απόχρωση, ενώ η επιφάνεια έχει αποκτήσει την αρχική της στιλπνότητα. Ταυτόχρονα σε μεγαλύτερη μεγέθυνση παρατηρούμε σημειακά συσσωματώματα οξειδίων του χαλκού πιθανόν Κυπρίτη ή/και Τενορίτη[12].



Εικόνα 169: Σημείο F_3_1_Δ_2, καθαρή περιοχή, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 170: Σημείο F_3_1_Δ_2, καθαρή περιοχή, πολωμένο φως

Στη συγκεκριμένη μέτρηση πριν τον καθαρισμό επικρατούσε επικαθήση-προϊόν διάβρωσης υπόλευκου χρώματος σε μορφή κηλίδων πάνω στην πάτινα από οξείδια του χαλκού. Πλέον στην περιοχή αυτή φαίνεται ότι έχουν απομακρυνθεί πλήρως οι υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης, αναδεικνύοντας χαρακτηριστικά την επιφάνεια του κράματος. Παρατηρείται ελαφρώς μια τραχύτητα της επιφάνειας που οφείλεται πιθανόν στο μηχανικό καθαρισμό της.



Εικόνα 171: Σημείο F_4_1_Δ_1, πράσινη περιοχή με καφέ στίγματα, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 172: Σημείο F_4_1_Δ_1, πράσινη περιοχή με καφέ στίγματα, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Η συγκεκριμένη μέτρηση λήφθηκε χαμηλά κοντά στη βάση όπου ακόμα και μετά τον καθαρισμό παραμένει η ενιαία και συμπαγής πράσινη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης, ενώ πλέον έχουν κάνει την εμφάνισή τους εντονότερα οξειδία του χαλκού τα οποία πριν τον καθαρισμό δεν ήταν τόσο εμφανή λόγω της επικάλυψης τους από χρώμα και σκόνη. Ενδεχομένως πρόκειται για θειούχες ή και χλωριούχες ενώσεις του χαλκού που έχουν σχηματίσει κρούστα με καλή πρόσφυση λόγω της θέσης τους κοντά στη βάση [10].

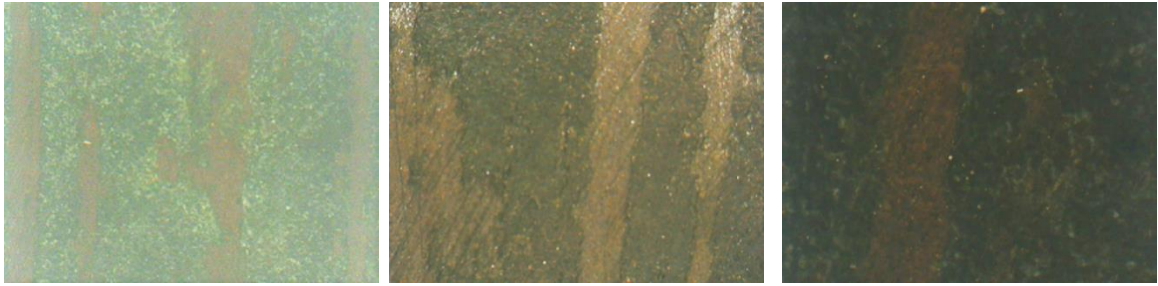


Εικόνα172: Σημείο F_4_2_Δ_2, πράσινα υπολείμματα, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

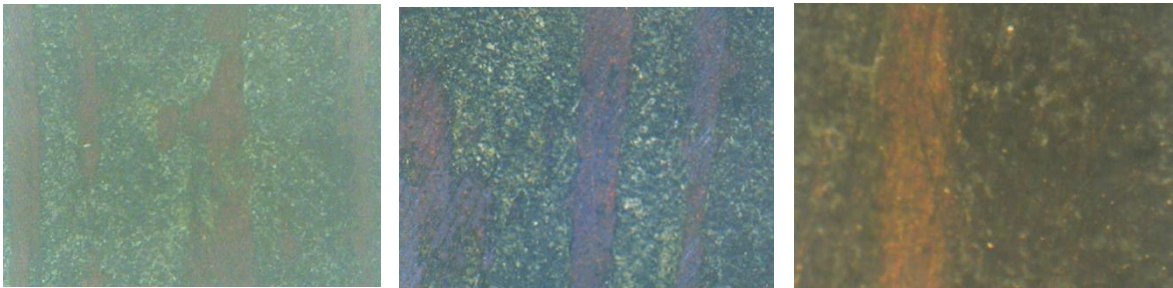


Εικόνα 173: Σημείο F_4_2_Δ_2, πράσινα υπολείμματα, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Στη συγκεκριμένη μέτρηση είναι διακριτά υπολείμματα πράσινης επικάλυψης-προϊόν διάβρωσης που δεν κατάφεραν να απομακρυνθούν κατά τη διαδικασία του καθαρισμού . Πρόκειται για ενιαία επικάλυψη με χαρακτηριστικό αχνό - πράσινο χρώμα, προϊόντα θειικών αλάτων που δεν έχουν απομακρυνθεί και μετά τον καθαρισμό.



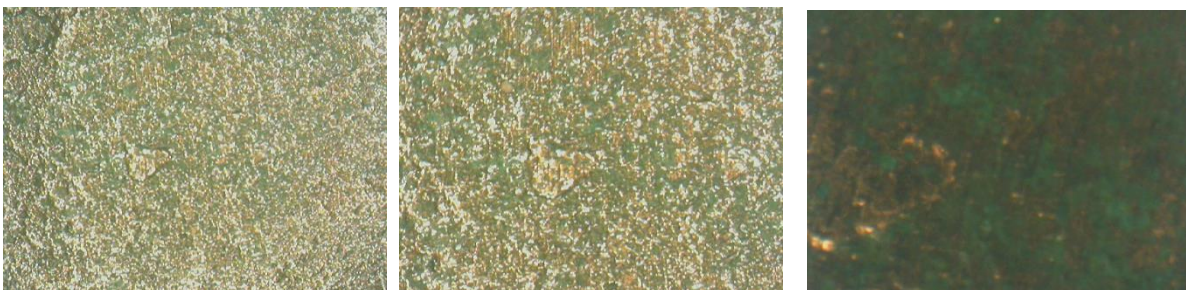
Εικόνα 174: Σημείο F_4_2_Δ_4, Σκουριά, μη πολωμένο φως



Εικόνα 175: Σημείο F_4_2_Δ_4, Σκουριά, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Η μέτρηση αυτή απεικονίζει σημεία με σκουριά που έχει παραμείνει πάνω στη βάση ακόμα και μετά τον καθαρισμό, η οποία πλέον έχει πάρει τη μορφή λωρίδων [2, 3].

Από την πίσω Βόρεια όψη, του γλυπτού «Πόλις»

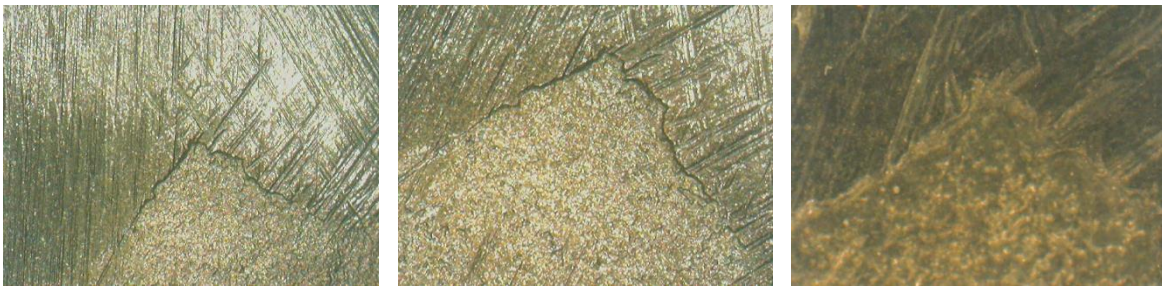


Εικόνα 176: Σημείο B_2_1_Δ_1, πράσινη περιοχή, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 177: Σημείο B_2_1_Δ_1, πράσινη περιοχή, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Στη συγκεκριμένη μέτρηση παρατηρείται ότι η πράσινη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης δεν έχει απομακρυνθεί πλήρως αλλά συνυπάρχει ακόμη με οξειδία του χαλκού, κυπρίτη, που αποτελεί τη φυσική πάτινα . Η επιφάνεια είναι σχετικά τραχεία.



Εικόνα 178: Σημείο B_3_2_Δ_1, καθαρή περιοχή, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 179: Σημείο B_3_2_Δ_1, καθαρή περιοχή, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Στη συγκεκριμένη μέτρηση είναι πλέον εμφανές το ίχνος που άφησαν τα εργαλεία κατά την αρχική διαδικασία πατιναρίσματος, ενώ το σημείο έχει απαλλαγεί πλήρως από τις υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης και έχει αξιοσημείωτη στιλπνότητα.



Εικόνα 180: Σημείο B_5_1_Δ_1, καφέ πράσινη περιοχή στη βάση, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

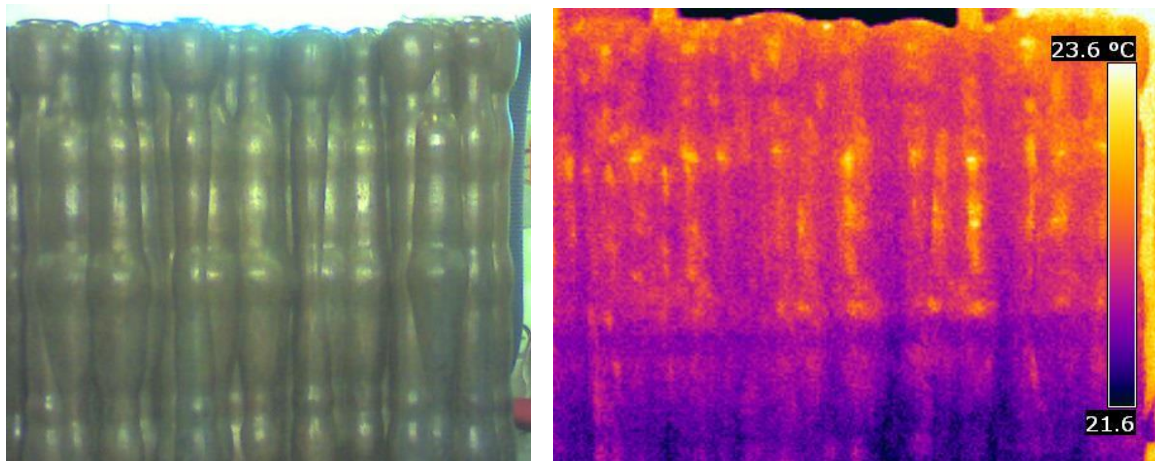


Εικόνα 181: Σημείο B_5_1_Δ_1, καφέ -πράσινη περιοχή στη βάση, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Μετά τον καθαρισμό από τη βάση του γλυπτού έχουν απομακρυνθεί οι οργανικές επικαθήσεις και το χρώμα, έχουν παραμείνει όμως κατά τόπους σημεία με πράσινο χρώμα.

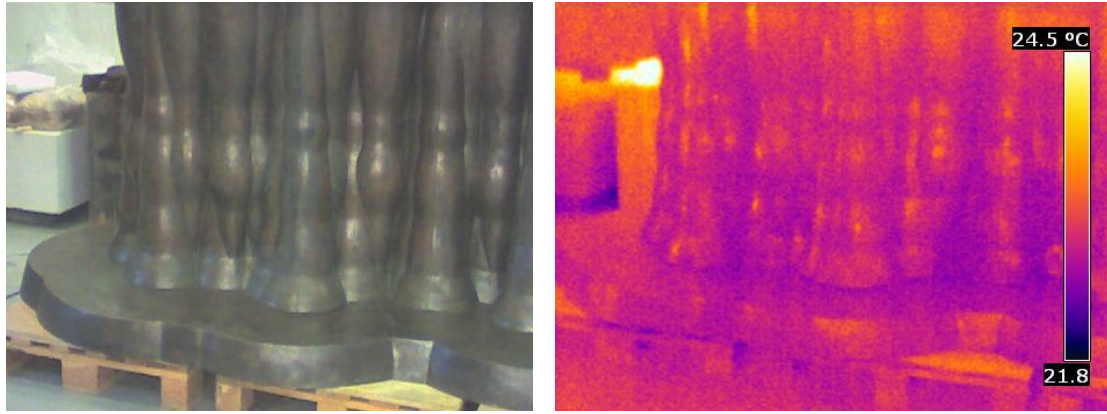
2.3 Αποτελέσματα Θερμογραφικού Ελέγχου

Έγινε επιλογή των πιο χαρακτηριστικών θερμογραφημάτων με σκοπό τη μελέτη της κατανομής της θερμοκρασίας μετά την απομάκρυνση των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης. Στο γλυπτό «Πόλις» πραγματοποιήθηκε αρχικά παθητική θερμογραφία με λήψη μετρήσεων πριν τη θέρμανση και ορισμένες από αυτές χωρίς τεχνητό φωτισμό από τις λάμπες του χώρου. Οι εικόνες παρατίθενται ως εξής:



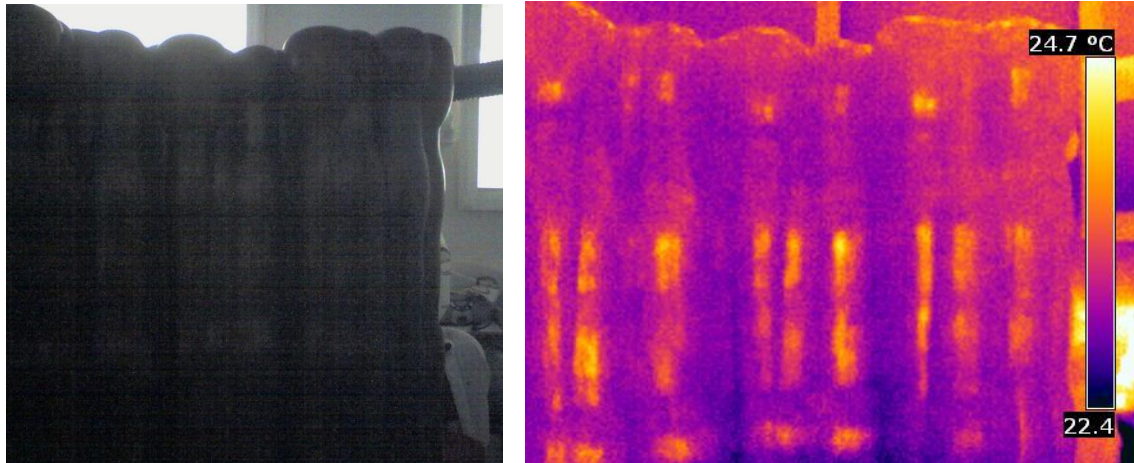
Εικόνα 182: Μπροστινή όψη

Μετά τον καθαρισμό το συγκεκριμένο θερμογράφημα παρουσιάζει μικρή θερμοκρασιακή διαφορά της τάξης του ενός βαθμού μεταξύ των κεφαλών και της βάσης. Συγκρίνοντας τη θερμοκρασιακή διαφορά πριν τον καθαρισμό παρατηρούμε ότι η περιοχή από τη μέση και κάτω που παρουσίαζε αυξημένες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης, ήταν περίπου κατά ένα βαθμό χαμηλότερη, πράγμα που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν προκύπτουν σημαντικές θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ των καθαρισμένων και μη, επιφανειών. Η μικρή αυτή διαφορά μπορεί να αποδοθεί στην θερμοκρασία του δωματίου που εκτίθεται το γλυπτό, δεδομένου ότι οι μετρήσεις μετά τον καθαρισμό πραγματοποιήθηκαν κατά το τέλος Μαΐου [40,41].

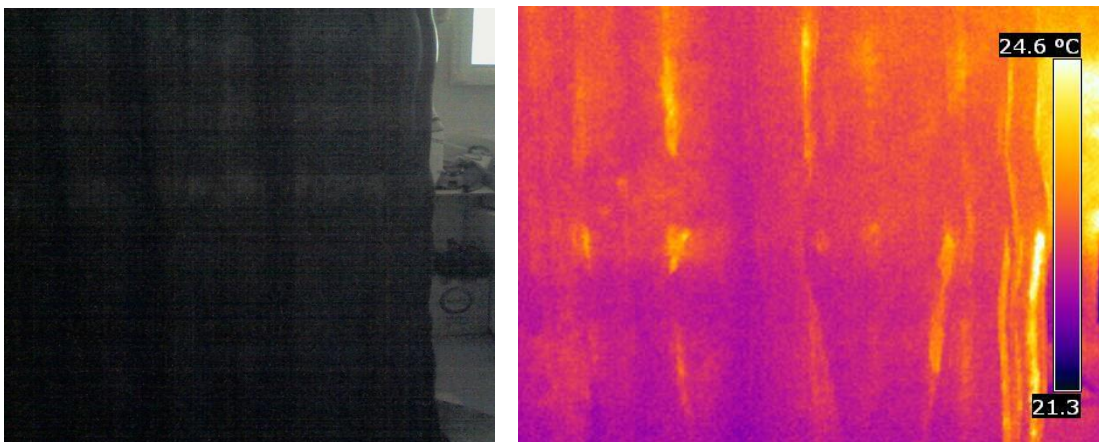


Εικόνα 183: Μπροστινή όψη, χαμηλά στα πόδια των μορφών

Δεν παρατηρείται ούτε και εδώ σημαντική θερμοκρασιακή διαφορά, περί τον 1 βαθμό, μεταξύ των επιμέρους σημείων του γλυπτού.

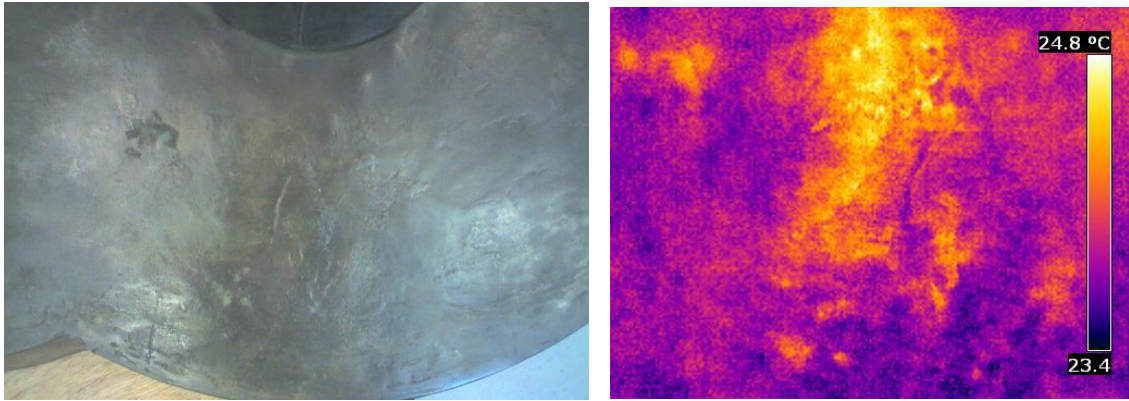


Εικόνα 184: Μπροστινή όψη, κεφαλές



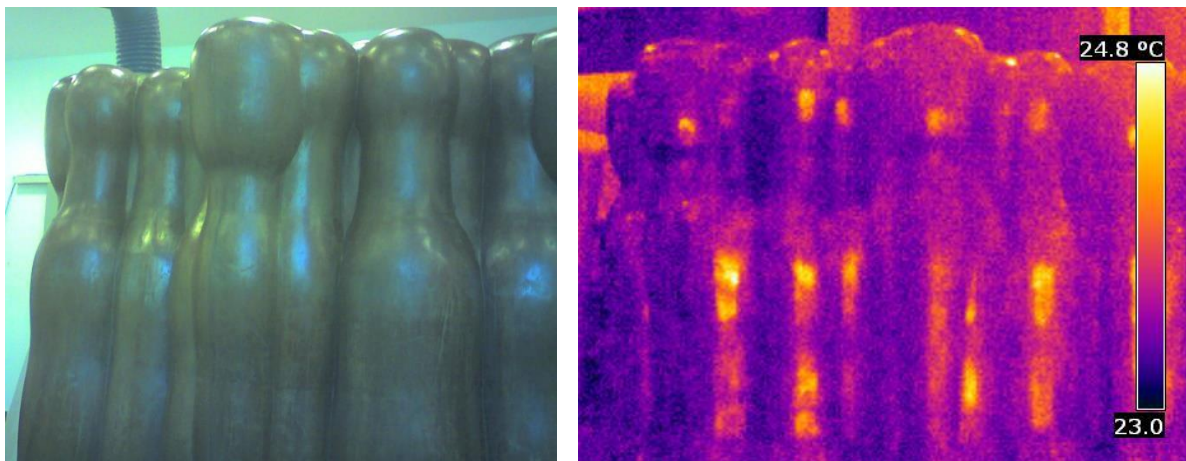
Εικόνα 185: Μπροστινή όψη, στη μέση των μορφών

Οι παραπάνω μετρήσεις έγιναν χωρίς φωτισμό, παρατηρείται σχεδόν ομοιόμορφη θέρμανση και μόνο τα σημεία με εξοχές παρουσιάζουν ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασιακή διαφορά της τάξης των δυο βαθμών. Αυτό αποδίδεται στις πολυάριθμες πτυχώσεις του γλυπτού που δεν ευνοούν την κάθετη μέτρηση.

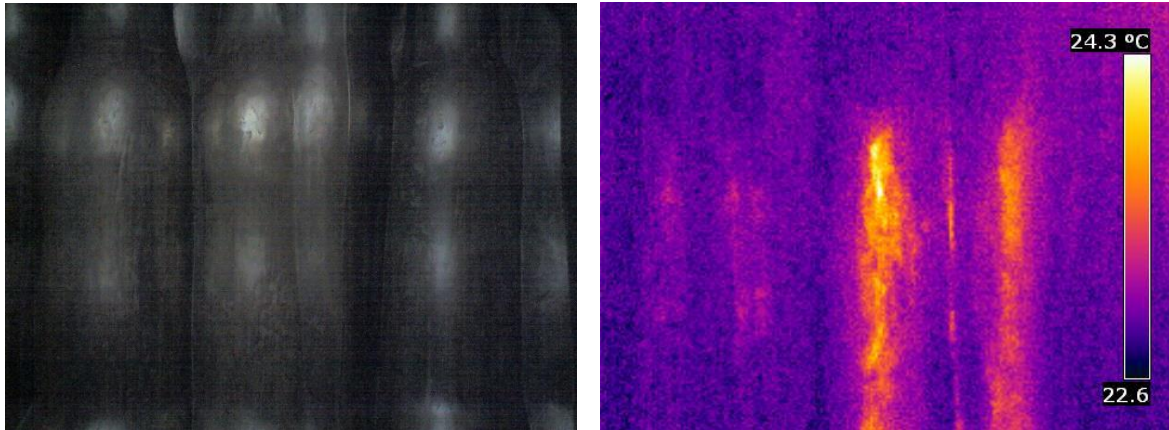


Εικόνα 186: Μπροστινή όψη, Βάση

Στη συγκεκριμένη μέτρηση παρατηρείται θερμοκρασιακή διαφορά της τάξης του ενός βαθμού. Παρατηρούνται πιο ψυχρές αποχρώσεις στα σημεία που έχει παραμείνει αχνά η πράσινη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης, ενώ οι πιο θερμές αποχρώσεις αντιστοιχούν σε πιο καθαρά σημεία [40, 41].

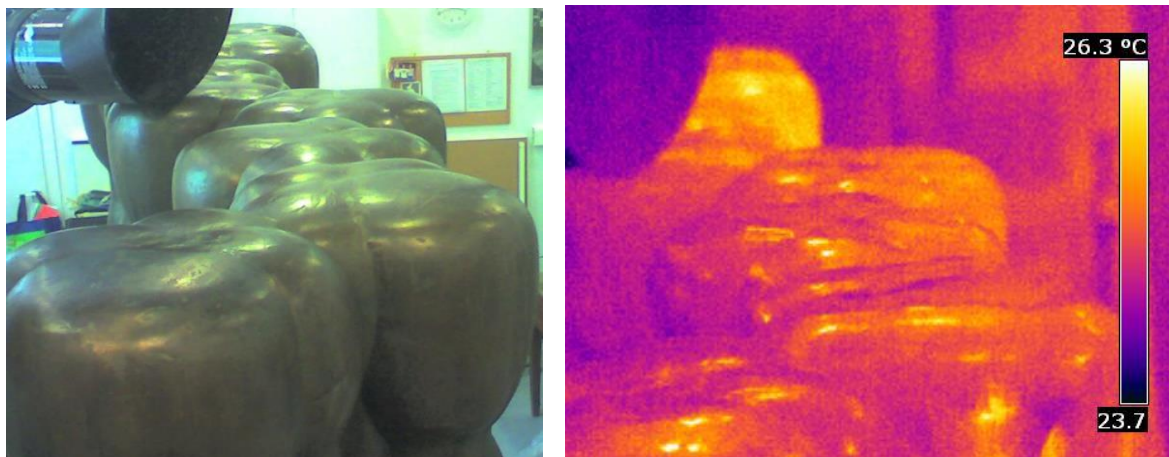


Εικόνα 187: Πίσω όψη, κεφαλές



Εικόνα 188: Πίσω όψη, στη μέση των μορφών

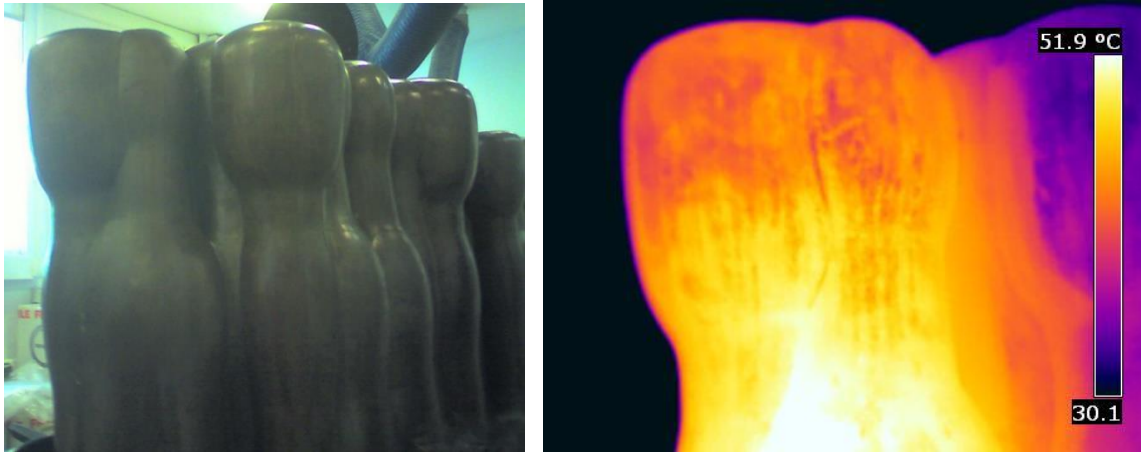
Συνολικά η θερμοκρασία του γλυπτού κυμαίνεται μεταξύ 22,6 – 24 βαθμούς. Οι περιοχές με εξοχές απεικονίζονται πιο θερμές σε σχέση με τις εσοχές που έχουν πιο ψυχρά χρώματα, αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μειωμένο πάχος του κράματος σε σημεία εξοχών, όπως τεκμηριώνεται στα αντίστοιχα σημεία μέτρησης του πάχους με χρήση υπερήχων.



Εικόνα 189: Κορυφή, Οριζόντια επιφάνεια

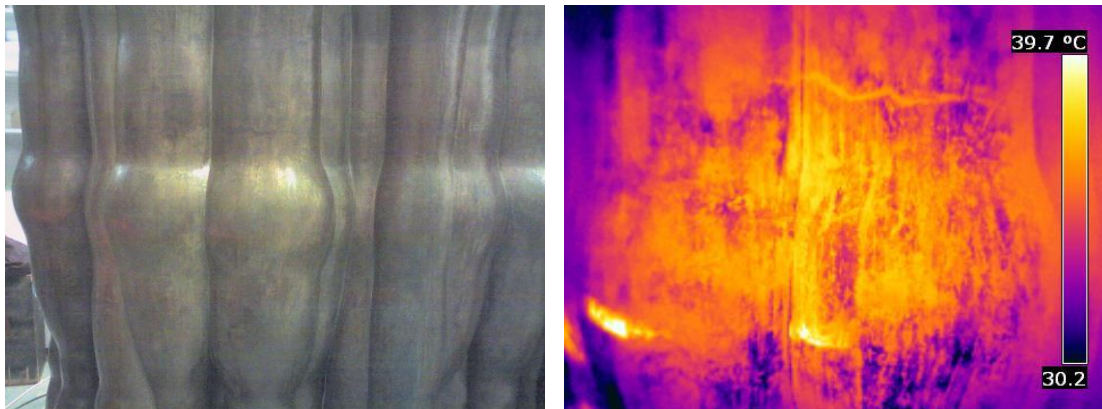
Μέτρηση από την οριζόντια επιφάνεια των κεφαλών, πιο θερμή απεικόνιση με θερμοκρασία στους 25 βαθμούς, λόγω του φωτισμού του δωματίου.

Πραγματοποιήθηκε και ενεργητική θερμογραφία με θέρμανση με σκοπό τη μελέτη της κατανομής της θερμοκρασίας μετά την απομάκρυνση των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μετά την απομάκρυνση της λάμπας :

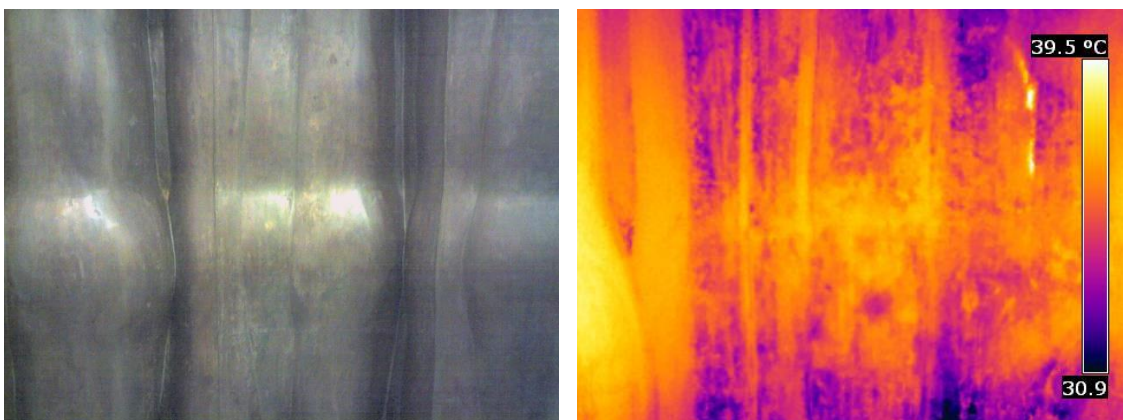


Εικόνα 190: Μπροστινή όψη, Κεφαλές

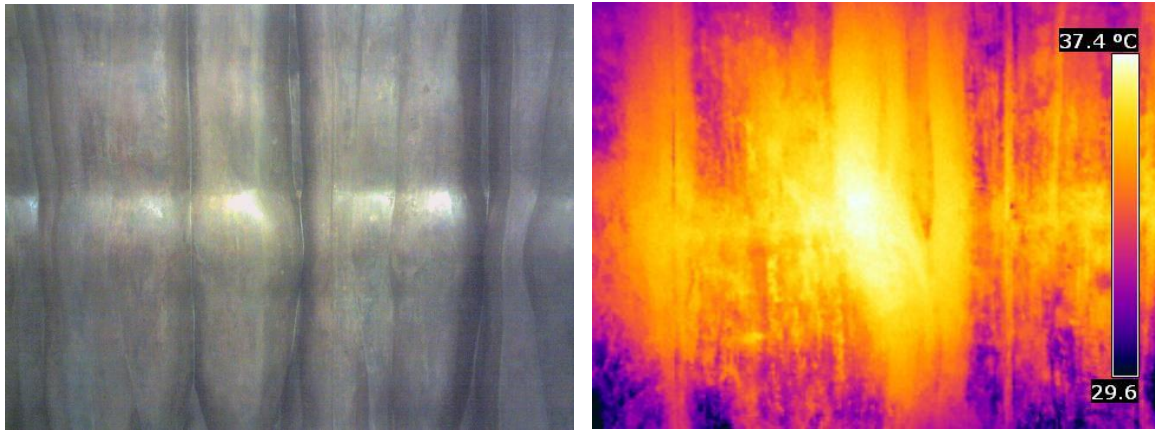
Παρατηρείται πιο υψηλή θερμοκρασία στο ύψος των λαιμών των μορφών, της τάξης των 50 βαθμών, ενώ οι πιο χαμηλή θερμοκρασία έχει αναπτυχθεί στις κεφαλές περί τους 40 βαθμούς. Η μωβ απόχρωση στη δεξιά πλευρά οφείλεται στην μη καθετότητα της λάμπας.



Εικόνα 191: Μπροστινή όψη αριστερά, στο μέσον του γλυπτού

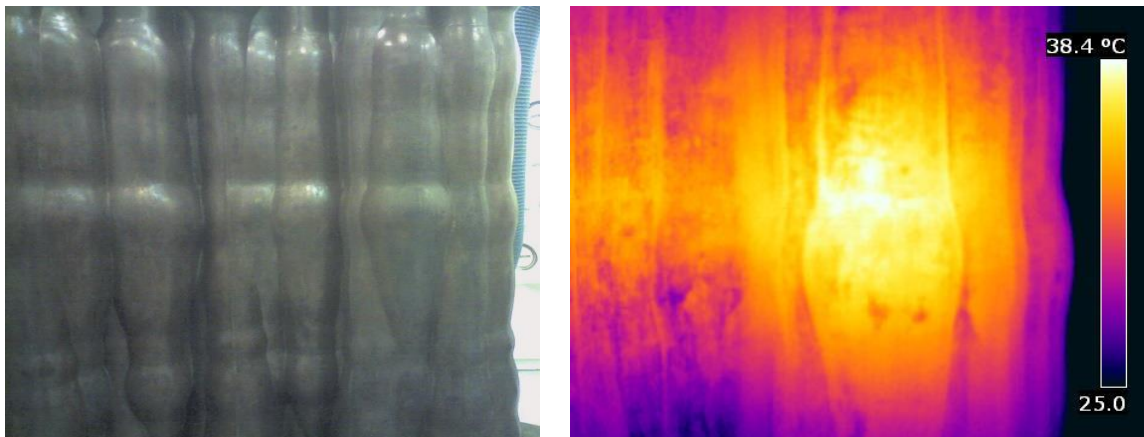


Εικόνα 192: Μπροστινή όψη αριστερά, στο μέσον του γλυπτού

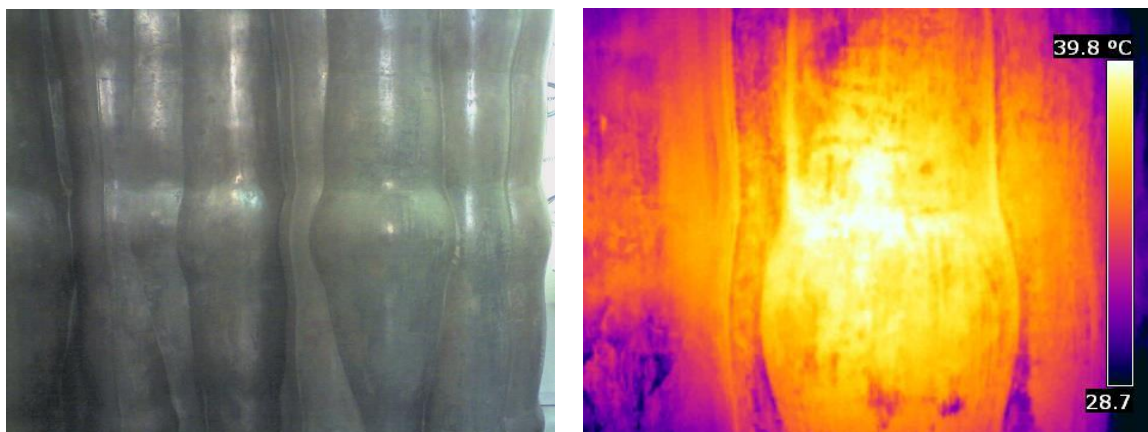


Εικόνα 193 : Μπροστινή όψη αριστερά, στο μέσον του γλυπτού

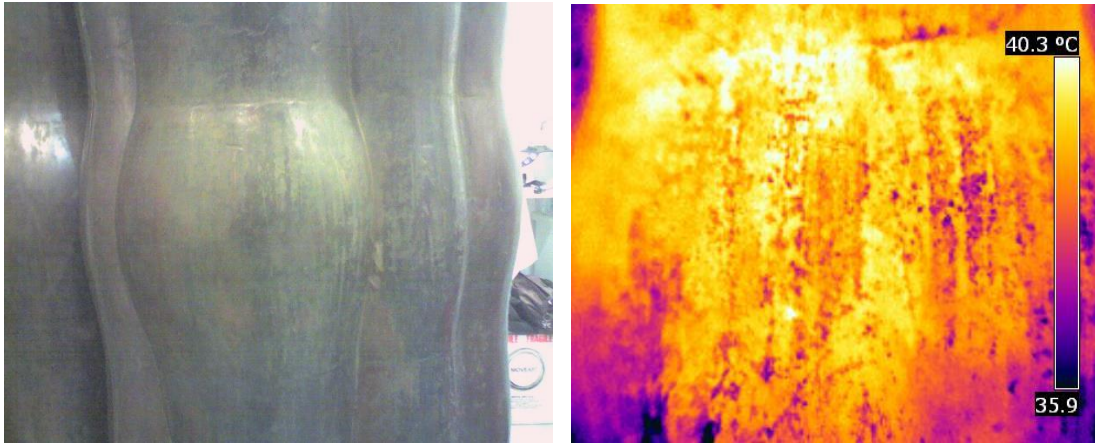
Στις παραπάνω μετρήσεις συνολικά η θερμοκρασία κυμαίνεται από 30 έως 40 βαθμούς. Είναι εμφανείς οι ρωγμές και τα σημεία συγκόλλησης, οι περιοχές με εξοχές όπως έχει προαναφερθεί παρουσιάζονται με πιο θερμά χρώματα, ενώ συνυπάρχουν σκούρες χρωματικές κηλίδες που αντιστοιχούν σε πιο ψυχρά σημεία.



Εικόνα 194: Μπροστινή δεξιά όψη, στο μέσον του γλυπτού

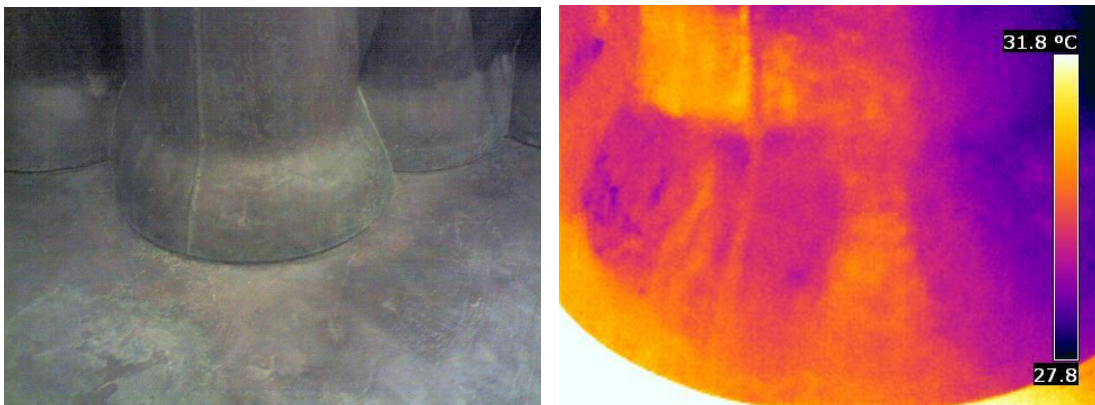


Εικόνα 195: Μπροστινή δεξιά όψη, στο μέσον του γλυπτού



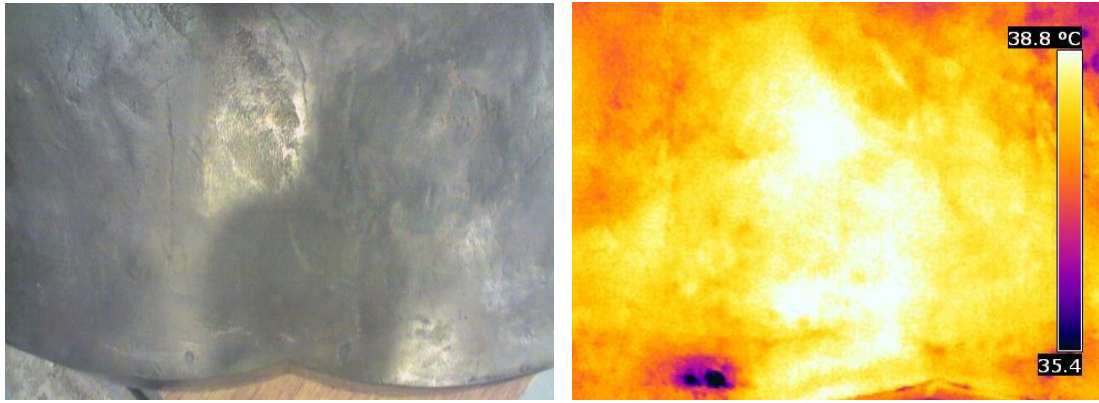
Εικόνα 196 : Μπροστινή δεξιά όψη, στο μέσον του γλυπτού

Στις παραπάνω μετρήσεις το ενδιαφέρον εστιάζεται στην σφαιρική εξοχή που παρουσιάζει το γλυπτό στο μέσον της μορφής. Η επιλογή έχει γίνει από την πιο μακρινή έως την πιο κοντινή μέτρηση, παρατηρείται ότι όσο μειώνεται η απόσταση μεταξύ του οργάνου και της επιφάνειας σταδιακά αποτυπώνεται με μεγαλύτερη ακρίβεια η θερμοκρασία της επιφάνειας του γλυπτού περί τους 40 βαθμούς [42]. Δίνοντας έμφαση στην πιο κοντινή μέτρηση παρατηρούνται ψυχρά στίγματα στην επιφάνεια του γλυπτού.



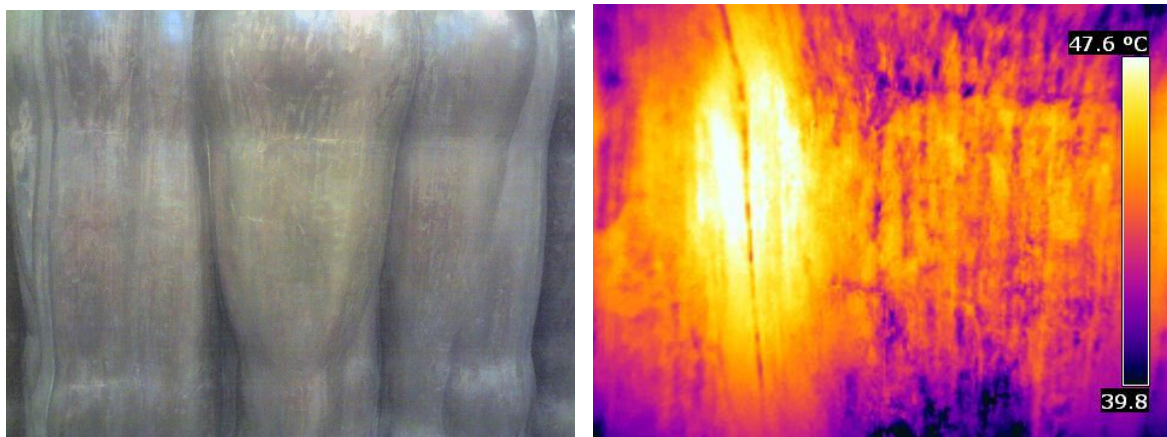
Εικόνα 197: Μπροστινή όψη, χαμηλά στα πόδια των μορφών

Στα πόδια των μορφών παρατηρείται σχεδόν ομοιόμορφη θέρμανση με θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ των χρωματικών αλλοιώσεων περί τους τρεις βαθμούς. Οι πιο καθαρές περιοχές απεικονίζονται με πιο θερμά χρώματα, ενώ σε αυτές με αχνές επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης έχουμε πιο ψυχρή απεικόνιση.

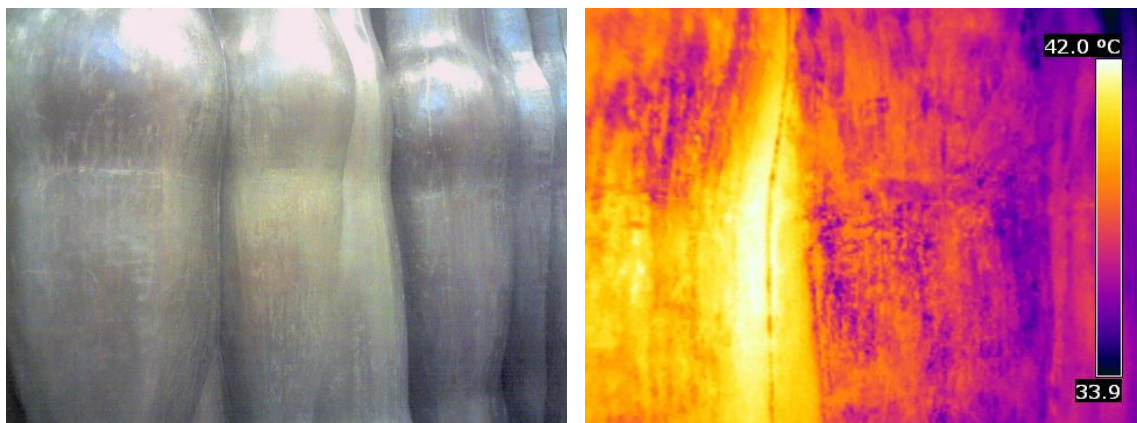


Εικόνα 198: Μπροστινή όψη, βάση

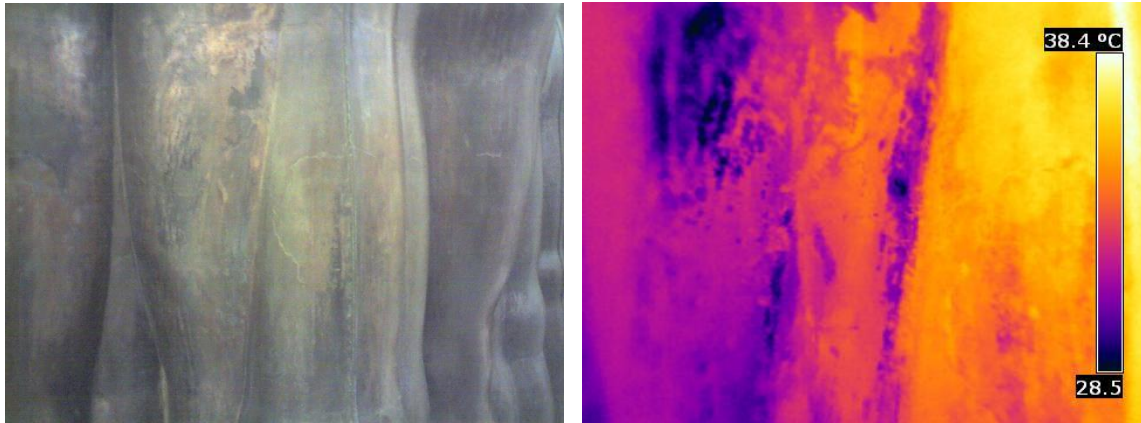
Ομοιόμορφη θέρμανση της βάσης περί τους 3 βαθμούς διαφορά. Παρατηρώντας την απεικόνιση διακρίνεται ψυχρή κηλίδα σε σημείο αστοχίας της βάσης με ψυχρή μωβ χρωματική απόδοση.



Εικόνα 199: Πίσω όψη, στη μέση των μορφών

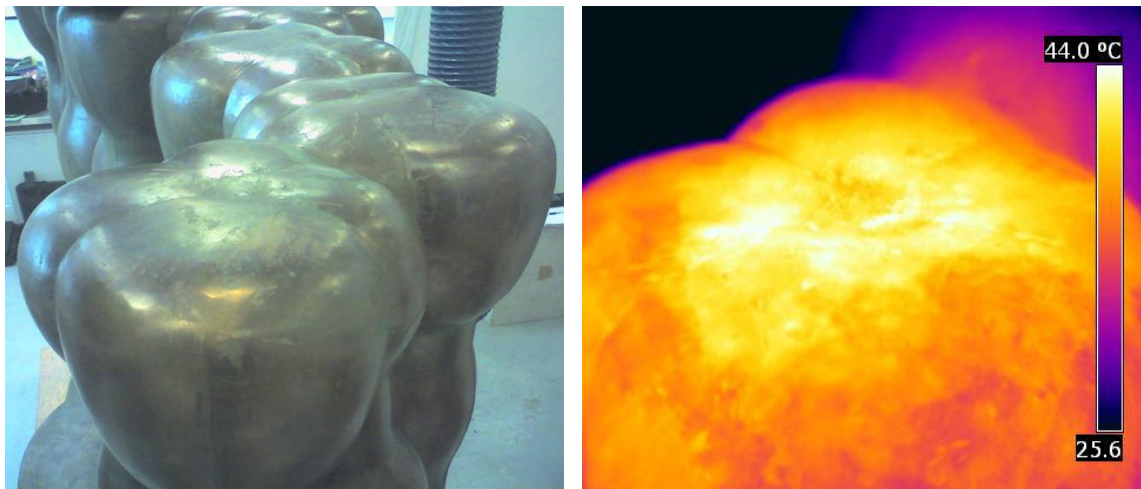


Εικόνα 200: Πίσω όψη, στη μέση των μορφών



Εικόνα 201: Πίσω όψη, στη μέση των μορφών

Στις παραπάνω μετρήσεις δίνεται έμφαση στην παρακολούθηση της πτώσης της θερμοκρασίας σε διάρκεια δέκα λεπτών. Η πτώση της θερμοκρασίας μειώνεται σταδιακά και ομοιόμορφα. Είναι εμφανή τα σημεία της συγκόλλησης με πιο ψυχρά χρώματα παρότι η περιοχή γύρω από αυτά απεικονίζεται πιο θερμή. Ταυτόχρονα συνυπάρχουν και άλλα ψυχρά σημεία σε μορφή κηλίδων.



Εικόνα 202: Επάνω, οριζόντια επιφάνεια

Στη συγκεκριμένη μέτρηση παρατηρείται χαρακτηριστικό πολύ θερμό σημείο στο κέντρο της τάξης των 44 βαθμών, ενώ η υπόλοιπη επιφάνεια εμφανίζεται με πιο χαμηλή και ομοιόμορφη θερμοκρασία της τάξης των 40 βαθμών.

2.4 Αποτελέσματα προσδιορισμού πάχους με χρήση Υπερήχων

Παρουσιάζονται οι τιμές των μετρήσεων σύμφωνα με την κωδικοποίηση που αναφέρεται στο κεφάλαιο 3.4 του Πειραματικού μέρους. Έχουν πραγματοποιηθεί 13 μετρήσεις εκ των οποίων η μέτρηση Y_M_12 δεν συμπεριλαμβάνεται, γιατί λόγω της καμπυλότητας του σημείου εφαρμογής, συγκριτικά με άλλα παρόμοια σημεία, δεν ήταν αντιπροσωπευτική [47, 48]. Παρατίθενται τα σημεία των μετρήσεων:

Πίνακας 10: Μετρήσεις στην μπροστινή, Νότια όψη

Y_M_2	Y_M_3	Y_M_4
15,2 mm	13,2 mm	12,3 mm

Πίνακας 11: Μετρήσεις στην πίσω, Βόρεια όψη

Y_M_5	Y_M_6	Y_M_7	Y_M_8	Y_M_9
12,1 mm	11,9 mm	10,6 mm	10,2 mm	8 mm

Πίνακας 12: Μετρήσεις στην δεξιά, Ανατολική όψη

Y_M_1	Y_M_10	Y_M_11	Y_M_13
10 mm	9 mm	8,3 mm	8,7 mm

Όπως προκύπτει από τους Πίνακες το γλυπτό δεν είναι συμπαγές και το πάχος του συνολικά κυμαίνεται από 15,5 mm κοντά στα πόδια των μορφών έως 8 mm στην κορυφή του γλυπτού, στις κεφαλές. Αυτό είναι κατανοητό αφού σε διαφορετική περίπτωση το γλυπτό θα ήταν πολύ βαρύ και η βάση δεν θα επαρκούσε να το στηρίξει. Επιπλέον χαμηλά στα πόδια των μορφών το γλυπτό είναι πιο ενισχυμένο για να έχει καλύτερη ευστάθεια και μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τη βάση του. Ιδιαίτερα στη Βόρεια και Ανατολική όψη όπου οι μετρήσεις ελήφθησαν κατά μήκος κάθετου άξονα από τα πόδια έως την κορυφή, παρατηρείται ότι το πάχος μειώνεται σταδιακά από 12,1 mm στα πόδια έως 8 mm στις κεφαλές και από 10 mm στα πόδια έως 8,7 mm στις κεφαλές, αντίστοιχα.

Διαφοροποιήσεις επίσης παρατηρούνται και σε σχέση με το αν το σημείο είναι από περιοχή με εσοχή ή από σημείο με εξοχή, δηλαδή η κατανομή του υλικού διαφέρει σύμφωνα με τη μορφολογία του κάθε σημείου. Τέλος δεν έχουν παρατηρηθεί εσωτερικές ρωγμές ή αστοχίες κατά τη χύτευση.

3. Πριν τον καθαρισμό γλυπτό «Ολυμπείο»

3.1 Μακροσκοπική και φωτογραφική τεκμηρίωση

Το γλυπτό «Ολυμπείο» είναι τοποθετημένο σε μια χαμηλή χαλύβδινη τετράγωνη βάση 40 εκ. από το φυσικό έδαφος και βρίσκεται εκτεθειμένο στον περιβάλλοντα χώρο της γλυπτοθήκης. Είναι κυκλικού σχήματος με πολλές πτυχώσεις λόγω των πολυάριθμων μορφών που φέρει και η είσοδος του είναι στραμμένη προς την ανατολή.

Φέρει τόσο στο εξωτερικό όσο και στο εσωτερικό του, ποικίλες αλλοιώσεις σε σχέση με την αρχική του μορφή.

Σύμφωνα με τον προσανατολισμό του και την έκθεση του στις ατμοσφαιρικές συνθήκες του αστικού περιβάλλοντος, διαπιστώνεται ότι έχουν δημιουργηθεί διαφορετικές χρωματικές αποχρώσεις επικαθήσεων-προϊόντα διάβρωσης.

Πιο συγκεκριμένα παρατηρώντας συνολικά το γλυπτό διαπιστώνονται επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης οι οποίες είναι ομοιόμορφες και με καλή πρόσφυση, κυρίως υπόλευκου χρώματος στη νότια εξωτερική αλλά και εσωτερική όψη, ενώ στη βάση κοντά στα πόδια των μορφών κυρίως στη βόρεια και βορειοδυτική πλευρά, εξωτερικά αλλά και εσωτερικά, είναι ανοιχτοπράσινου χρώματος. Κατά τόπους παρατηρούνται υπόλευκες περιοχές σε μορφή κηλίδων αλλά και πράσινα αποτυπώματα από την ροή του νερού της βροχής [18].

Στην επάνω οριζόντια επιφάνεια του γλυπτού παρατηρούνται επικαθήσεις από σκόνη, αιωρούμενα σωματίδια, όπως και περιπτώματα από τα πουλιά [39]. Οι φωλιές εντόμων, όπως επίσης και άλλοι μικροκλιματικοί και φυσικοί παράγοντες που επικρατούν στον ανοιχτό χώρο της γλυπτοθήκης έρχονται να συμπληρώσουν την ήδη επιβαρυμένη επιφάνεια του γλυπτού.

Στη βάση, στο εσωτερικό του γλυπτού, γίνεται κατακράτηση του νερού και σε συνδυασμό με το χώμα από το φυσικό περιβάλλον καθώς και τις επικαθήσεις σκόνης και αιθάλης, δημιουργείται στρώμα λάσπης με κατακράτηση υγρασίας. Τέλος παρατηρώντας το γλυπτό καλύτερα διαπιστώνονται σημεία που φέρουν μικρές ρωγμές όπως και οπές στο υλικό.



Εικόνα 203: Καφέ μαύρες και ανοιχτό πράσινες περιοχές

Παρατηρείται καφέ μαύρη περιοχή με αρχή δημιουργίας πράσινης επικάλυψης-προϊόν διάβρωσης, στη βορειοδυτική όψη του γλυπτού. Παράλληλα συνυπάρχουν και λευκές κηλίδες.



Εικόνα: Υπόλευκες περιοχές

Υπόλευκες περιοχές που καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος του γλυπτού τόσο στις εσωτερικές όσο και στις εξωτερικές όψεις του, άλλοτε με μεγαλύτερη πρόσφιση και άλλοτε λιγότερο, που κατά τόπους έχουν απομακρυνθεί ώστε να φανερώνεται η καφέ πάτινα από κάτω [22].



Εικόνα 204: Οπές και ρωγματώσεις

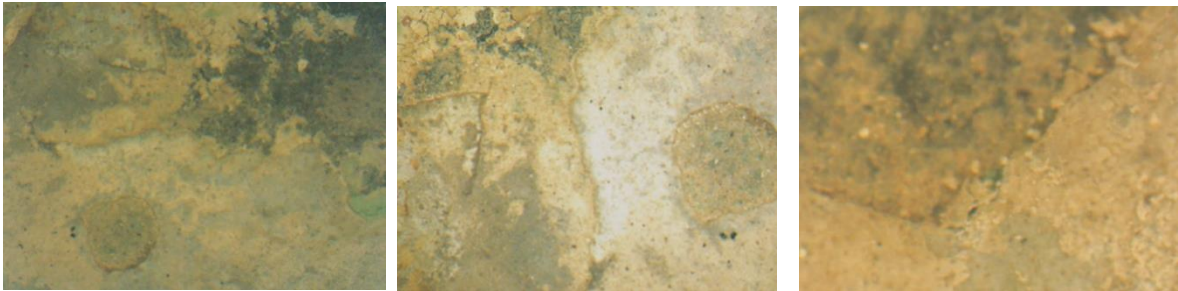
Οπές αλλά και επιφανειακές ρωγματώσεις είναι εμφανείς ακόμη και με γυμνό μάτι, σε εσοχές και σε σημεία συγκόλλησης [4,5].

3.2. Αποτελέσματα Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας

Όπως και στο γλυπτό «Πόλις» έγινε επιλογή με βάση την καθαρότητα της εικόνας αλλά και τα σημεία ενδιαφέροντος. Η κωδικοποίηση των μετρήσεων είναι αντίστοιχη με αυτή του κεφ. 4.1.

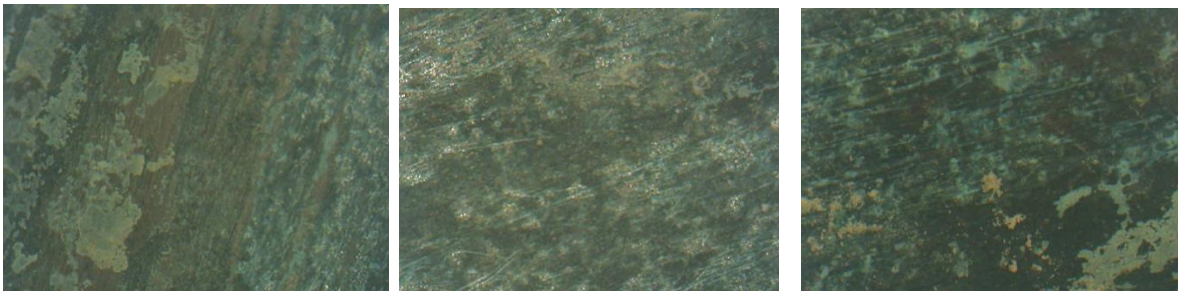


Εικόνα 205: Σημείο N_Δ17, καφέ-πράσινη επικάθιση-προϊόν διάβρωσης, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

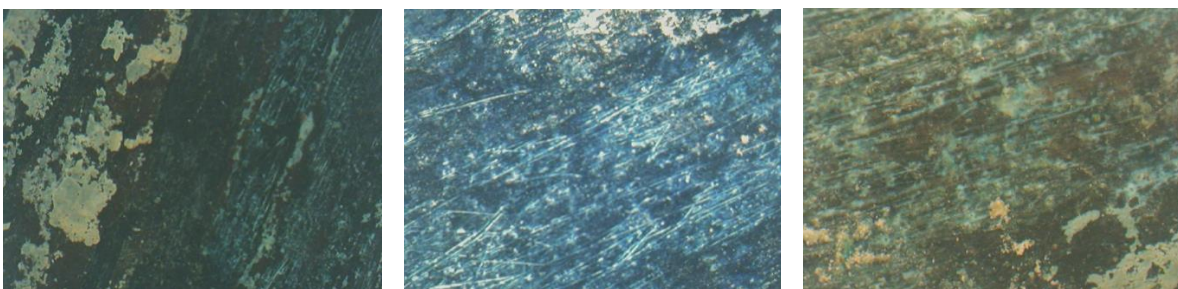


Εικόνα 206: Σημείο N_Δ17, καφέ-πράσινη επικάθιση-προϊόν διάβρωσης, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Η συγκεκριμένη μέτρηση λήφθηκε στη βάση του γλυπτού στη Νότια όψη. Διακρίνονται δυο είδη επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης, από κάτω η πράσινη προϊόν θειικών ή χλωριούχων ενώσεων του χαλκού, ενώ από πάνω καφέ κρούστα από οργανικές επικαθήσεις, σκόνη και χώμα.



Εικόνα 207: Σημείο N_Δ20, σκούρα πράσινη επικάθιση-προϊόν διάβρωσης, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 208: Σημείο N_Δ20, σκούρα πράσινη επικάθιση-προϊόν διάβρωσης, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Η συγκεκριμένη μέτρηση λήφθηκε σε ένα σημείο του γλυπτού όπου ήταν εμφανές το αποτυπώμα του νερού της βροχής -τρέξιμο- παρουσιάζει χαρακτηριστικό σκούρο πράσινο χρώμα και δεν έχει ιδιαίτερη συνοχή. Δεν αποτελεί ενιαίο στρώμα, φαίνεται έντονα προσκολλημένη στην επιφάνεια του γλυπτού. Ενδεχομένως να πρόκειται για χλωριούχες ενώσεις του Χαλκού, Ατακαμίτη.

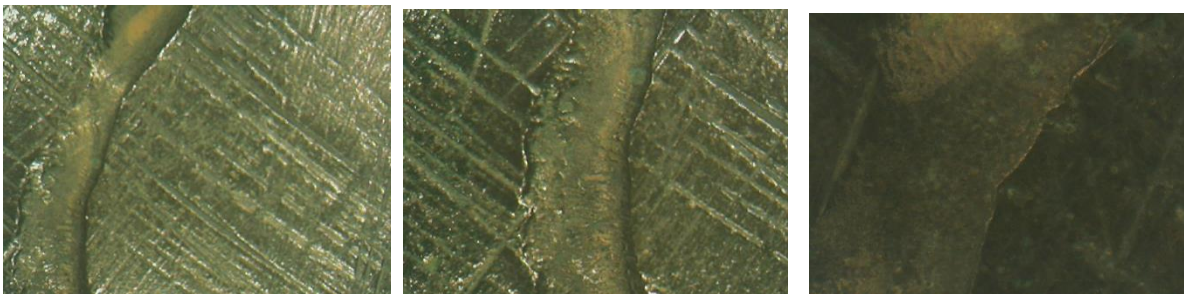


Εικόνα 209: Σημείο B_Δ23, Υπόλευκες κηλίδες, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 210: Σημείο B_Δ23, Υπόλευκες κηλίδες, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Παρατηρείται Υπόλευκη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης σε μορφή κηλίδων, τα χαρακτηριστικά της παραπέμπουν σε ανθρακικά άλατα, όπως αυτό υποδεικνύει το χρώμα, η υφή και η χαλαρή προσκόλληση στην αρχική επιφάνεια [22].

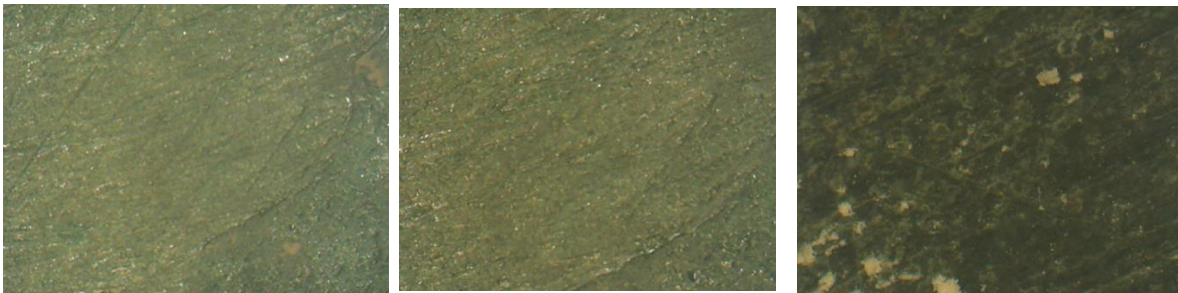


Εικόνα 211: Σημείο B_Δ1, Ρωγμή, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)



Εικόνα 212: Σημείο B_Δ1, Ρωγμή, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Στη συγκεκριμένη μέτρηση απεικονίζεται μια ρωγμή στην οριζόντια άνω επιφάνεια, η οποία ενδεχομένως δημιουργήθηκε λόγω της κάθετης καταπόνησης που δέχεται το σημείο από τα καιρικά φαινόμενα και τις θερμοκρασιακές διαφορές, ή λόγω αστοχίας κατά τη χύτευση. Παρόλα αυτά η διάβρωση δεν φαίνεται να έχει εισχωρήσει στο εσωτερικό και παραμένει επιφανειακή [4].

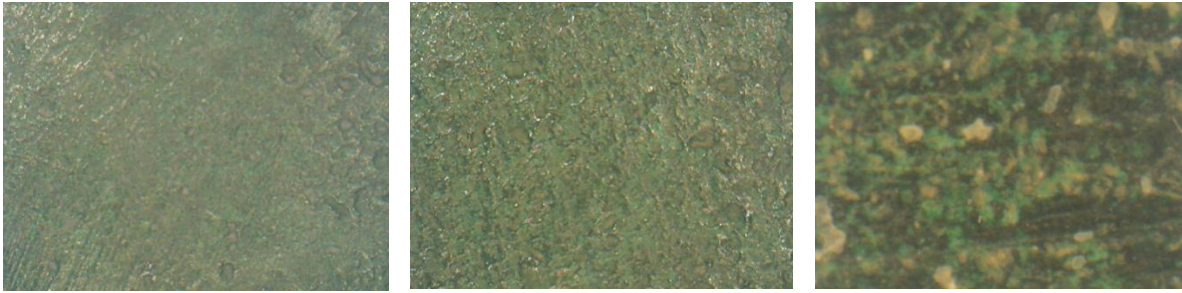


Εικόνα 213: Σημείο B_Δ2, σχετικά καθαρή επιφάνεια, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

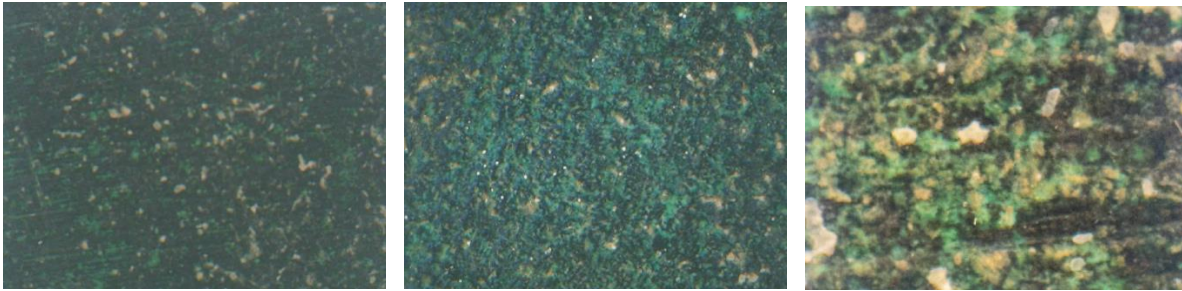


Εικόνα 214: Σημείο B_Δ2, σχετικά καθαρή επιφάνεια, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Παρατηρείται σχετικά καθαρή περιοχή από την οριζόντια άνω επιφάνεια λόγω της έκπλυσης του σημείου από το βρόχινο νερό. Ωστόσο το κράμα έχει χάσει την αρχική του σπιλνότητα και είναι θαμπό λόγω της ύπαρξης οξειδίων του χαλκού και σκόνης [12, 18].

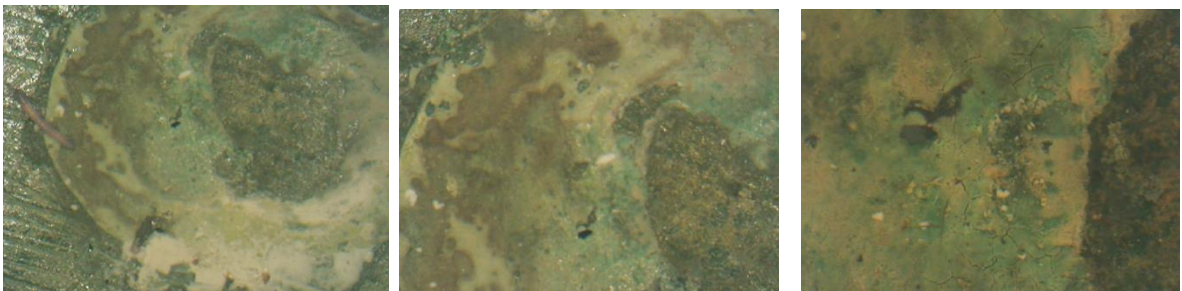


Εικόνα 215: Σημείο B_Δ21, πράσινη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης, μη πολωμένο φως
(x30,x50,x120)

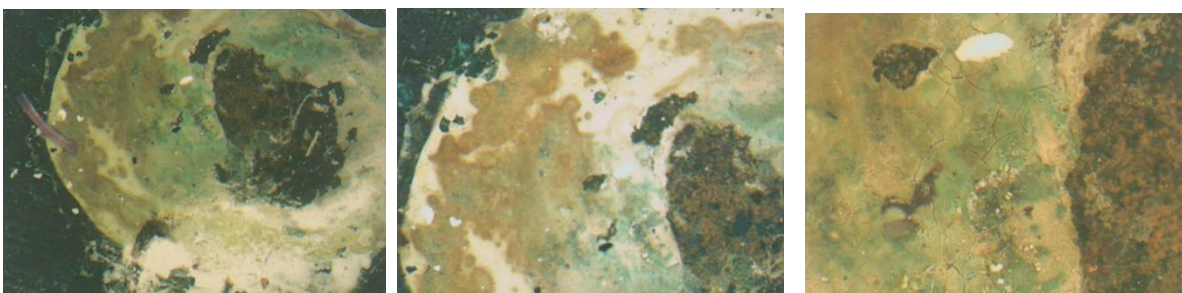


Εικόνα 216: Σημείο B_Δ21, πράσινη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης, πολωμένο φως
(x30,x50,x120)

Στη συγκεκριμένη μέτρηση, κυρίως στο πολωμένο φως, παρουσιάζεται επιφανειακή πράσινη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης θειικών ή χλωριούχων ενώσεων που επικάθεται σε βάση οξειδωμένης επιφάνειας, πιθανόν κυπρίτη. Παρουσιάζει ιδιαίτερη συνοχή και φαίνεται να είναι ισχυρά προσκολλημένη στην επιφάνεια του γλυπτού [23]. Λόγω της σκούρας πράσινης χρωματικής απόχρωσης παραπέμπει πιθανόν σε ατακαμίτη.



Εικόνα 217: Σημείο B_Δ4, οργανικές επικαθήσεις, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

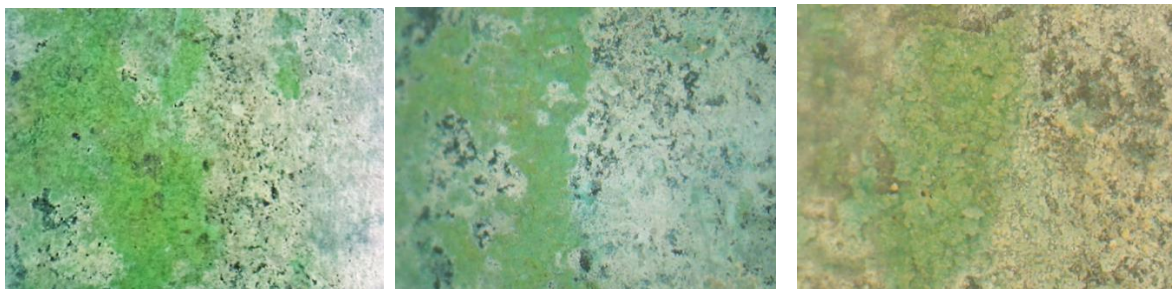


Εικόνα 218: Σημείο B_Δ4, οργανικές επικαθήσεις, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Οργανικές επικαθήσεις έχουν προκαλέσει χρωματικές αλλοιώσεις σε διάφορες αποχρώσεις του καφέ και πράσινου στην οριζόντια άνω επιφάνεια του γλυπτού. Η όξινη σύσταση της επηρεάζει τη γύρω επιφάνεια προκαλώντας αλλοιώσεις [39].



Εικόνα 219: Σημείο N_Δ13, ανοιχτό πράσινη επικάθιση-προϊόν διάβρωσης, μη πολωμένο φως(x30,x50,x120)

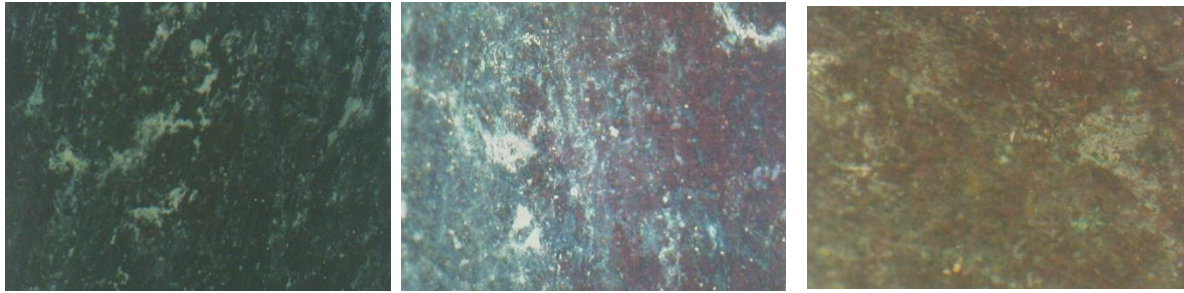


Εικόνα 220: Σημείο N_Δ13, ανοιχτό πράσινη επικάθιση-προϊόν διάβρωσης, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

Η συγκεκριμένη μέτρηση απεικονίζει ανοιχτό πράσινη επικάθιση-προϊόν διάβρωσης που συνυπάρχει με υπόλευκη, είναι καλής πρόσφυσης και τα χαρακτηριστικά της παραπέμουν περισσότερο σε θειικά άλατα, που συνυπάρχουν με ανθρακικά άλατα [23,24].



Εικόνα 221: Σημείο E_Δ5, σχετικά καθαρή εσωτερική επιφάνεια, μη πολωμένο φως (x30,x50,x120)

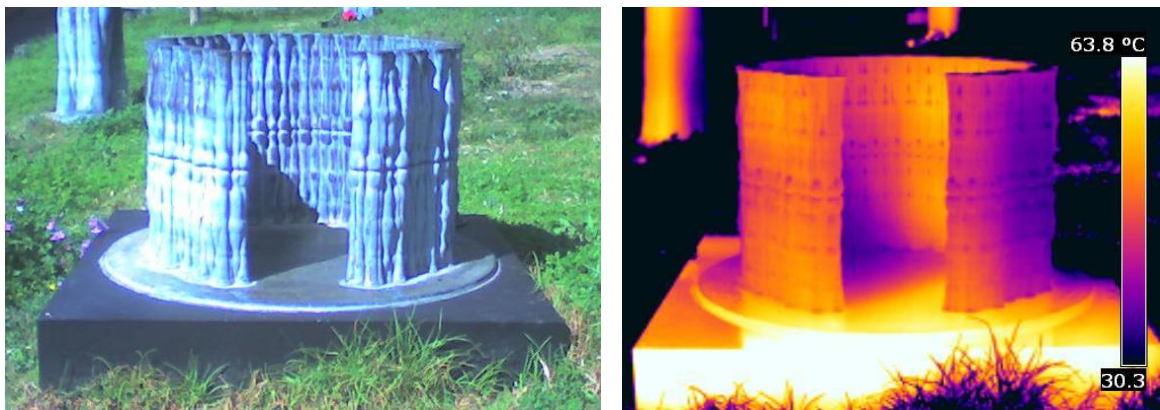


Εικόνα 222: Σημείο E_Δ5, σχετικά καθαρή εσωτερική επιφάνεια, πολωμένο φως (x30,x50,x120)

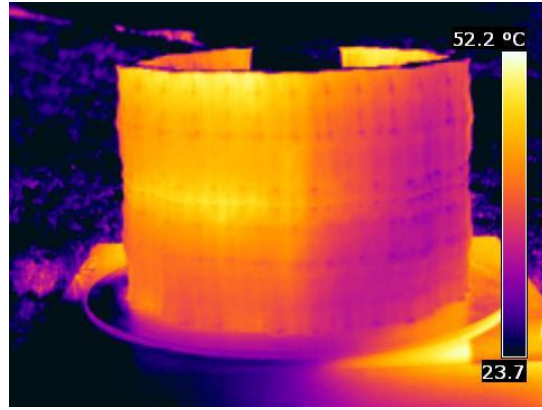
Σχετικά καθαρή εσωτερική προστατευμένη επιφάνεια κοντά στα πόδια των μορφών. Διακρίνεται το καφέ μαύρο χρώμα της πάτινας του γλυπτού με μια ελαφριά θαμπάδα λόγω της σκόνης και των επικαθήσεων-προϊόντα διάβρωσης.

3.3 Αποτελέσματα Θερμογραφικού Ελέγχου

Έγινε επιλογή των πιο χαρακτηριστικών θερμογραφημάτων με βάση τις καλύτερα εστιασμένες εικόνες και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Όπως προαναφέρθηκε και στο κεφάλαιο του Πειραματικού μέρους οι μετρήσεις λήφθηκαν σε ημέρες με διαφορετικές κλιματικές / θερμοκρασιακές συνθήκες. Οι μετρήσεις που παρατίθενται παρακάτω είναι κατά τη διάρκεια δυο χειμερινών ημερών του Φεβρουαρίου, μια ηλιόλουστη με θερμοκρασία περιβάλλοντος περί τους 22°C και μια συννεφιασμένη ημέρα με θερμοκρασία περιβάλλοντος περί τους 12°C. Ακολουθεί σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

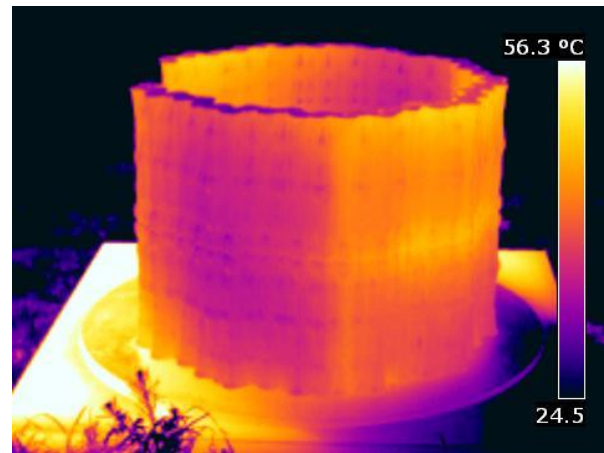


Εικόνα 223: Ανατολική όψη, ηλιόλουστη ημέρα

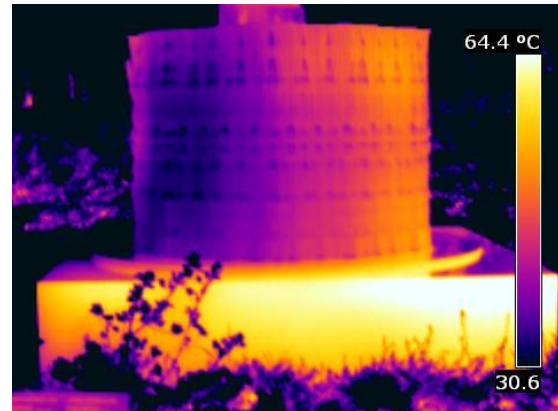


Εικόνα 224: Δυτική όψη, ηλιόλουστη ημέρα

Παρατηρώντας τις δυο αυτές όψεις μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η θερμοκρασία του γλυπτού μεταβάλλεται σύμφωνα με τον προσανατολισμό του και τη θέση του ήλιου μέσα στην ημέρα. Πιο συγκεκριμένα, κατά την ώρα που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, στην ανατολική όψη αριστερά της εισόδου όπως και εσωτερικά στη βορειοδυτική όψη λόγω της άμεσης έκθεσης στον ήλιο αναπτύσσονται πιο υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 50 βαθμών, σε σχέση με την βορειοανατολική και τη νοτιοδυτική πλευρά, όπου η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη περί τους 35 βαθμούς [40].



Εικόνα 225: Βόρεια όψη, ηλιόλουστη ημέρα

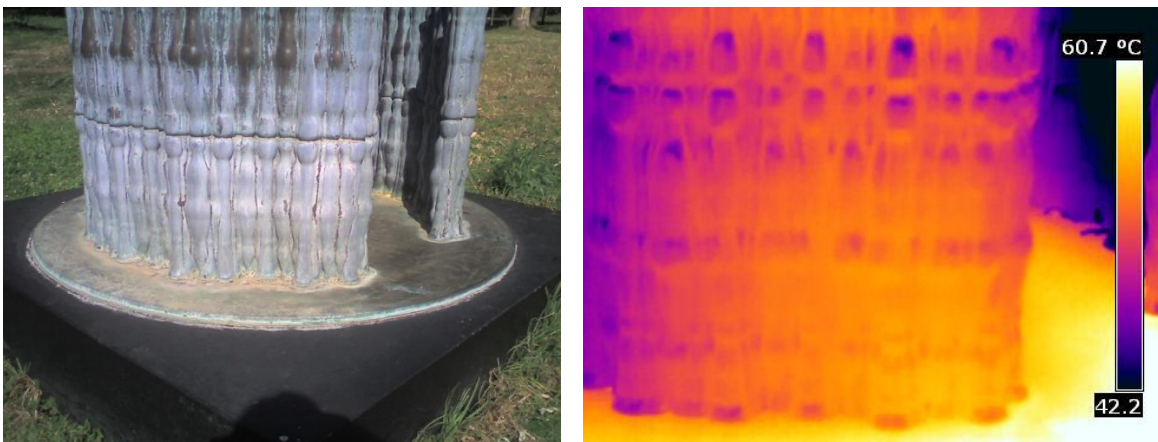


Εικόνα 226: Νότια όψη, ηλιόλουστη ημέρα

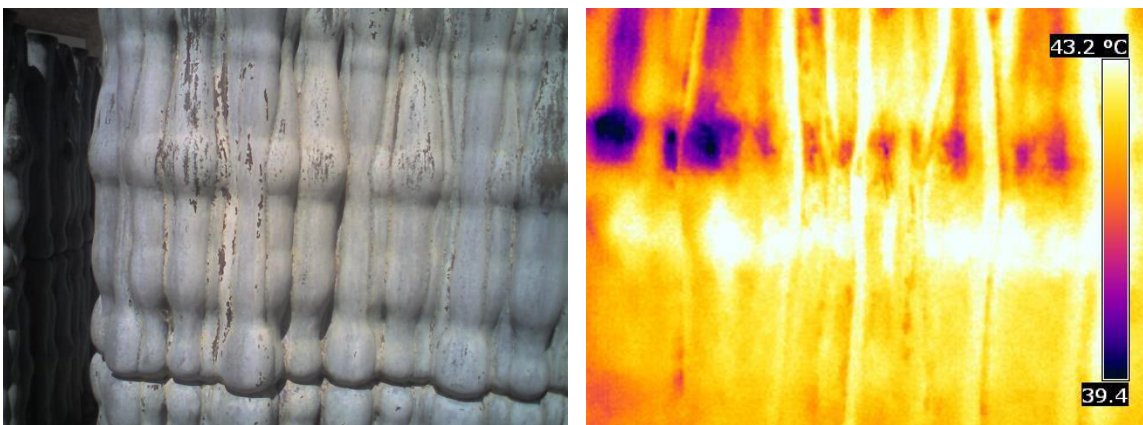
Λόγω του μικρού πάχους και του αγωγίμου κράματος από το οποίο αποτελείται το γλυπτό έχει ως συνέπεια να αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες και στη βορειοδυτική όψη εξωτερικά [2].

Τέλος, είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι ισχύει το ίδιο και για την μαύρη βάση στην οποία επικάθεται το γλυπτό αφού παρατηρώντας προσεκτικά τη θερμοκρασιακή κλίμακα είναι φανερό ότι αναπτύσσει μεγαλύτερες θερμοκρασίες της τάξης των 64 °C στην ανατολική όψη, από ότι στην πίσω δυτική όψη που η θερμοκρασία του φαίνεται να ανέρχεται γύρω στους 30 °C.

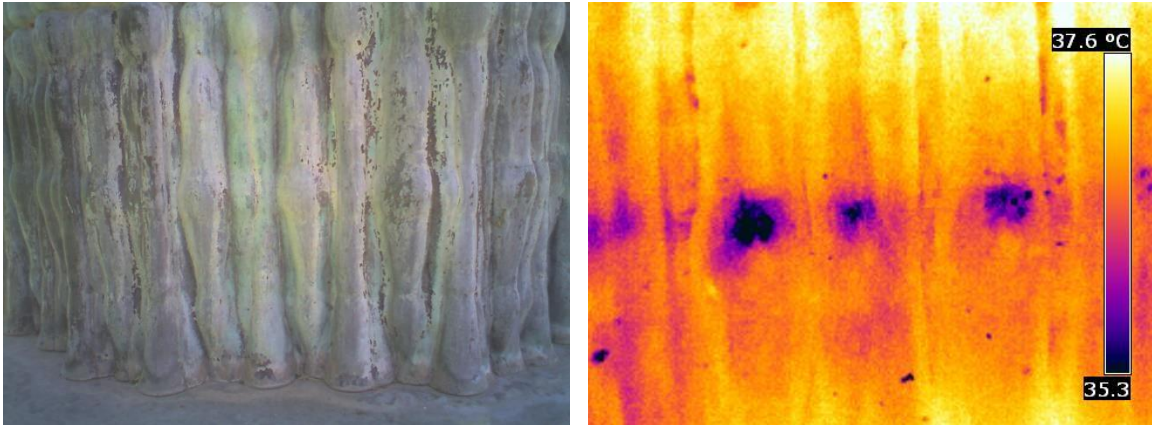
Από την απόσταση που έγιναν οι μετρήσεις δεν διακρίνονται θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης που έχουν αναπτυχθεί στο γλυπτό.



Εικόνα 227: Υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης στην εξωτερική περίμετρο σε ηλιόλουστη ημέρα



Εικόνα 228: Υπόλευκη επικάθηση-προϊόν διάβρωσης στην εξωτερική περίμετρο σε ηλιόλουστη ημέρα



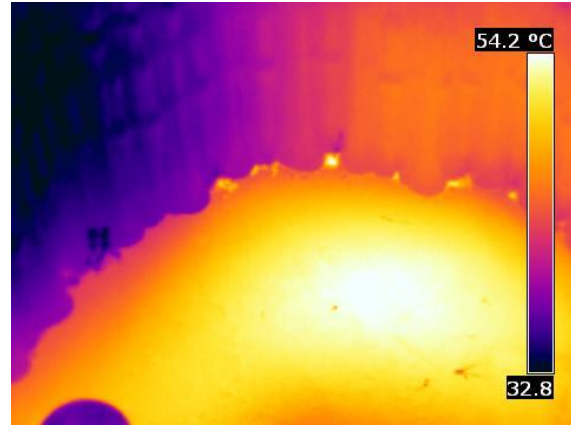
Εικόνα 229: Υπόλευκη – πράσινη επικάθηση-προϊόν διάβρωσης στην εξωτερική περίμετρο σε ηλιόλουστη ημέρα

Μετρήσεις σε υπόλευκες αλλά και πράσινες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης στην εξωτερική περίμετρο του γλυπτού. Οι επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης αναπτύσσουν διαφορετικές θερμοκρασίες ανάλογα με τον προσανατολισμό τους στον ήλιο, ακολουθώντας τις θερμοκρασιακές μεταβολές του κράματος. Ταυτόχρονα σε όλες τις μετρήσεις παρατηρούνται ψυχρές περιοχές με μορφή κηλίδων αλλά και σημεία με υψηλότερες θερμοκρασίες.

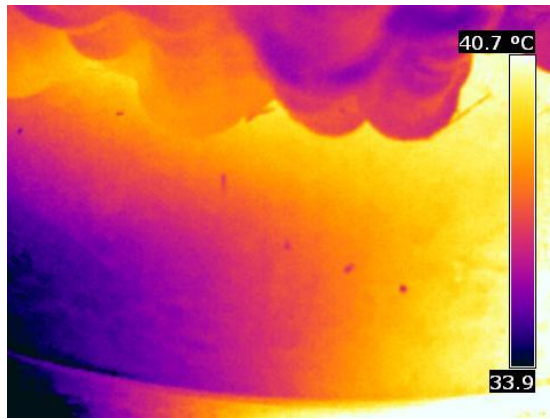


Εικόνα 230: Σημείο συγκόλλησης στην εξωτερική περίμετρο σε ηλιόλουστη ημέρα

Το γλυπτό παρουσιάζει συμμετρία στο μέσον του με τις μορφές ενωμένες στα κεφάλια και τη δεύτερη ομάδα να είναι τοποθετημένη από πάνω συμμετρικά αλλά ανάποδα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σημείο της συγκόλλησης να αποτελεί ένα σημείο μικρού πάχους στην κατασκευή του γλυπτού. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη μέτρηση είναι εμφανές ότι αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες στη συγκόλληση στην εσωτερική όψη του, που λόγω του αγωγίμου υλικού και το μικρού πάχους, αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες ακόμα και στην εξωτερική σκιερή όψη του [42].



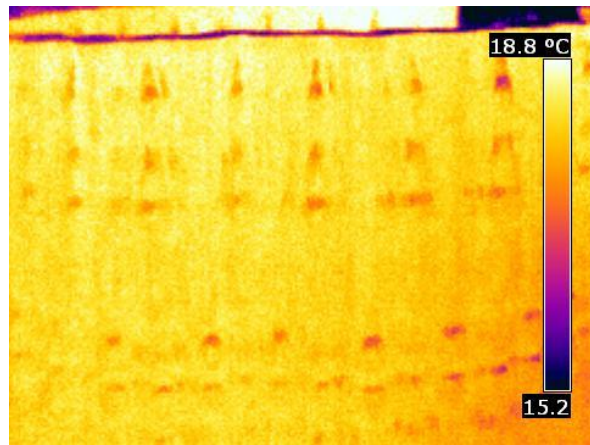
Εικόνα 231: Βάση στην εσωτερική περίμετρο σε ηλιόλουστη ημέρα



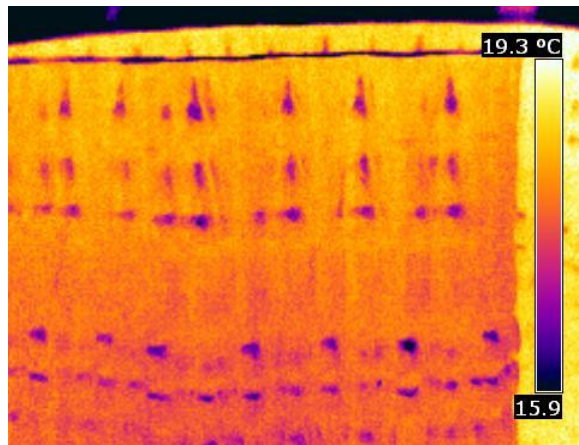
Εικόνα 232: Βάση στην εξωτερική περίμετρο σε ηλιόλουστη ημέρα

Οι συγκεκριμένες μετρήσεις ελήφθησαν από τη βάση του γλυπτού. Στην εσωτερική μέτρηση στη βάση παρατηρείται σχετικά ομοιόμορφη θέρμανση του γλυπτού με υψηλότερη σημειακά θερμοκρασία περί τους 54 βαθμούς, ενώ στη εξωτερική μέτρηση έχουμε εμφανώς χαμηλότερη θερμοκρασία λόγω σκιερών σημείων, γεγονός που δικαιολογεί τις πιο ψυχρές αποχρώσεις με θερμοκρασία περί τους 36 βαθμούς. Μελετώντας τις επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης από πιο κοντινή απόσταση διαπιστώνουμε ότι ακολουθούν τις θερμοκρασιακές μεταβολές του κράματος ανάλογα με το πώς εκτίθενται οι επιφάνειες του, σε ήλιο ή σκιά .

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες από τις μετρήσεις που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια μιας συνεφιασμένης ημέρας με χαμηλότερες θερμοκρασίες.

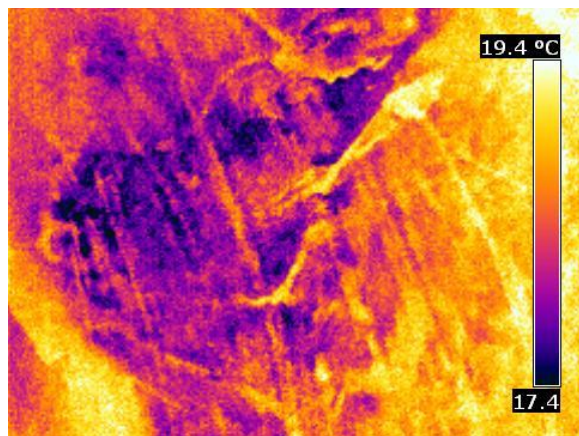


Εικόνα 233: Υπόλευκη και μαύρη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης στην εξωτερική περίμετρο, συνεφιασμένη ημέρα



Εικόνα 234: Υπόλευκη και μαύρη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης στην εξωτερική περίμετρο, συνεφιασμένη ημέρα

Με βάση τη θερμοκρασιακή κλίμακα παρατηρείται ομοιόμορφη θέρμανση των εξωτερικών επιφανειών του γλυπτού και σημειακά ψυχρότερα χρώματα με χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Εικόνα 235: Βάση εσωτερικά, συνεφιασμένη ημέρα

Μέτρηση στη βάση στην εσωτερική όψη του γλυπτού, υποδεικνύει δυο είδη περιοχών με χαρακτηριστικές χρωματικές αποχρώσεις, αριστερά μια πιο ψυχρή και δεξιά μια πιο θερμή επιφάνεια. Συνολική θερμοκρασία της μέτρησης ανέρχεται στους 18,3 βαθμούς. Καταλήγοντας διαπιστώνεται ότι κατά το μήνα Φεβρουάριο ενώ η θερμοκρασία από μέρα σε μέρα δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφορές, για το γλυπτό εξαιτίας της σύστασης του κράματος έχουμε μεγαλύτερες αυξομειώσεις της τάξης των 30°C, διαφορά ακόμη και από μέρα σε μέρα.

3.4 Αποτελέσματα ταυτοποίησης κράματος με φθορισμό ακτίνων Χ

Οι μετρήσεις του XRF έγιναν σε όλες τις όψεις αλλά και στη βάση του γλυπτού προκειμένου να γίνει μια πιο ολοκληρωμένη ταυτοποίηση του κράματος. Οι μετρήσεις ελήφθησαν με τη σειρά που εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα αναλυτικά:

Πίνακας 13: Αποτελέσματα XRF

Θέσεις	Περιεκτικότητα % στις μορφές του γλυπτού											
	Mn	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Zr	Nb	Ag
1η	0,04	0,54	85,87	4,20	8,05	0,15	0,01	0,03	0,03	0,00	0	0
2η	0,02	0,21	84,86	5,08	8,66	0,45	0,04	0,03	0,03	0,01	0,03	0
4η	0,02	0,22	85,80	3,28	9,39	0,98	0,04	0,04	0,03	0,01	0,02	0
5η	0,02	0,33	82,16	2,35	14,58	0,35	0,04	0,03	0,04	0,02	0,04	0
6η	0,02	0,33	82,64	5,28	9,57	1,61	0,09	0,04	0,02	0,01	0,04	0
M.O.	0,03	0,39	84,94	3,56	9,71	0,68	0,04	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01

Θέση	Περιεκτικότητα % στη βάση του γλυπτού											
	Mn	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Zr	Nb	Ag
3η	0,06	0,73	88,32	1,14	7,99	0,56	0,04	0,04	0,03	0,01	0	0,03

Τα αποτελέσματα του XRF παρουσιάζουν συνολικά, περιεκτικότητα σε Χαλκό μεταξύ 82,16 % - 88,32 % και κατά μέσο όρο 84,94%, ο Κασσίτερος κυμαίνεται μεταξύ 7,99 % - 14,58 % με μέσο όρο 9,71%, ενώ ο Ψευδάργυρος μεταξύ 1,14% -5,28% με μέσο όρο 3,56%. Αναλυτικότερα στη βάση, 3^η θέση παρατηρείται το υψηλότερο ποσοστό σε

Χαλκό με 88,32% και τα χαμηλότερα ποσοστά σε Κασσίτερο και Ψευδάργυρο με 7,99% και 1,14% αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό σε Κασσίτερο με 14,58% εμφανίζεται στην 5^η θέση, ενώ σε όλες τις υπόλοιπες θέσεις το ποσοστό του ανέρχεται κάτω του 10%. Το υψηλότερο ποσοστό σε Ψευδάργυρο αγγίζει το 5,28% στην 6^η θέση.

Σε ποσοστά κάτω του 1 % συναντάται σε όλα τα δείγματα ο Μόλυβδος με εξαίρεση το δείγμα 6 που φτάνει το 1,6% και μέσο όρο 0,68%. Ο Σίδηρος ανέρχεται σε ίχνη με ποσοστό κάτω του 1% με μέσο όρο 0,39%.

Επίσης σε ίχνη, κάτω του 0,1% συναντώνται σε όλα τα δείγματα Μαγγάνιο, Αρσενικό, Αντιμόνιο, Βισμούθιο, Ζιρκόνιο, και Άργυρος καθώς και Νιόβιο.

Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ταυτοποίηση με κάποιο κοινό κράμα που κυκλοφορεί στην αγορά, αφού παρατηρούνται αποκλείσεις σε όλες τις μετρήσεις από αυτές των εμπορικών κραμάτων. Πρόκειται για χυτό Μπρούτζο με Κασσίτερο και Ψευδάργυρο μονοφασικού - φάσης α. Τέλος σημειώνεται ότι δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές του κράματος μεταξύ των όψεων του γλυπτού.

Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του XRF στο γλυπτό «Πόλις» σημειώνεται ότι εδώ παρουσιάζεται υψηλότερο ποσοστό σε Ψευδάργυρο, ενώ απουσιάζουν τα Αργίλιο, Πυρίτιο και Φωσφόρος.

Σε σχέση με τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος, (κεφ. 3.2 του θεωρητικού μέρους), η σύσταση του συγκεκριμένου κράματος Cu –Sn – Zn όπως παρουσιάζεται από την ανάλυση του XRF, έχει καλή πλαστικότητα και σκληρότητα. Το ποσοστό σε ψευδάργυρο έως 5% διευκολύνει την πλαστική διαμόρφωση και την κατεργασιμότητα του κράματος. Γενικά η σύσταση του μεταλλικού κράματος από το οποίο είναι κατασκευασμένο το γλυπτό παρουσιάζει καλή μηχανική αντοχή και αντοχή σε διάβρωση. Τέλος ατέλειες του κράματος, όπως η παρουσία ακαθαρσιών, πόρων ή ρωγμών, λόγω χύτευσης, μπορεί να επηρεάσουν τη συνολική ανθεκτικότητα και να διευκολύνουν την έναρξη διάβρωσης [4,43].

3.5 Αποτελέσματα προσδιορισμού πάχους με χρήση Υπερήχων

Σύμφωνα με την κωδικοποίηση που αναφέρεται στο κεφάλαιο 4.4 του Πειραματικού μέρους παρουσιάζονται οι τιμές των 7 μετρήσεων. Τα σημεία των μετρήσεων παρατίθενται ως εξής:

Πίνακας 14: Μετρήσεις προσδιορισμού πάχους

Y_M_1	Y_M_2	Y_M_3	Y_M_4	Y_M_5	Y_M_6	Y_M_7
6,5 mm	7,4 mm	8 mm	8 mm	9,4 mm	11,1 mm	8 mm

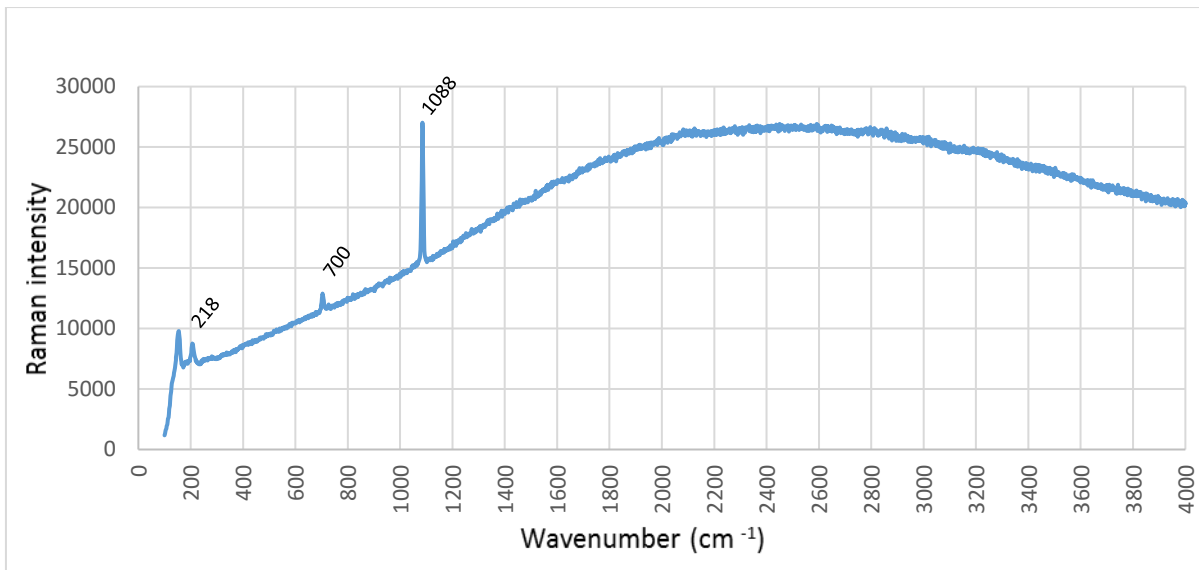
Λόγω της συμμετρίας που παρουσιάζει το γλυπτό στο μέσον με τις μορφές ενωμένες στα κεφάλια και τη δεύτερη ομάδα να είναι τοποθετημένη από πάνω συμμετρικά αλλά ανάποδα, παρατηρείται σταδιακή μείωση του πάχους από τα πόδια των μορφών της βάσης, μέτρηση Y_M_6, προς τα επάνω μέτρηση Y_M_3 και το αντίθετο στην επάνω ανάποδη ομάδα με αύξηση του πάχους από τα κεφάλια Y_M_4 προς τα επάνω Y_M_5. Η οριζόντια επάνω επιφάνεια του γλυπτού μέτρηση Y_M_1 και Y_M_2 δεν παρατηρούνται σημαντικές αυξομειώσεις, με πάχος στα 6,5 και 7,4 αντίστοιχα. Η μέτρηση στη βάση Y_M_7 υποδεικνύει πάχος στα 8 mm. Το γλυπτό «Ολυμπείο» όπως και το «Πόλις» δεν είναι συμπαγές.

Επίσης παρατηρούνται διαφοροποιήσεις σε σχέση με το αν το σημείο είναι από περιοχή με εσοχή ή από σημείο με εξοχή, δηλαδή η κατανομή του υλικού διαφέρει σύμφωνα με τη μορφολογία του κάθε σημείου. Τέλος δεν έχουν παρατηρηθεί εσωτερικές ρωγμές ή αστοχίες κατά τη χύτευση.

3.6 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας μ-Raman

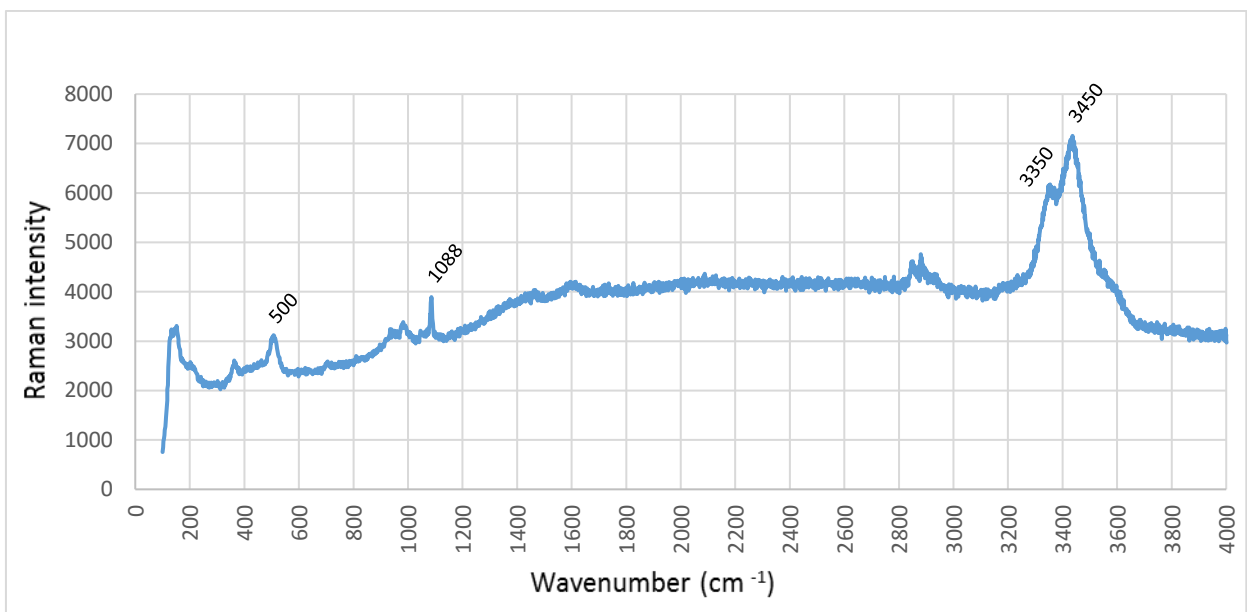
Όπως και στο γλυπτό «Πόλις» πραγματοποιήθηκαν πολλές επιμέρους μετρήσεις ανά δείγμα με βάση το χρωματικό ενδιαφέρον, όπως μπορούσαμε να διακρίνουμε από το ενσωματωμένο μικροσκόπιο του οργάνου. Έγινε επιλογή των πιο χαρακτηριστικών διαγραμμάτων, που σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές παρουσίαζαν χαρακτηριστικές κορυφές των τύπων φθοράς, ενώ παραλείψαμε να συμπεριλάβουμε διαγράμματα που δεν παρουσίαζαν αξιοσημείωτες κορυφές ή άλλα με πολύ θόρυβο.

Παρακάτω παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα με την αντίστοιχη κωδικοποίηση, όπως αυτή του κεφ. 4.5, ενώ η μικροσκοπική απεικόνιση από το Ψηφιακό Οπτικό Μικροσκόπιο παρατίθεται στο κεφ. 4.6.



Εικόνα 236: Δείγμα 1, Υπόλευκη επιφάνεια

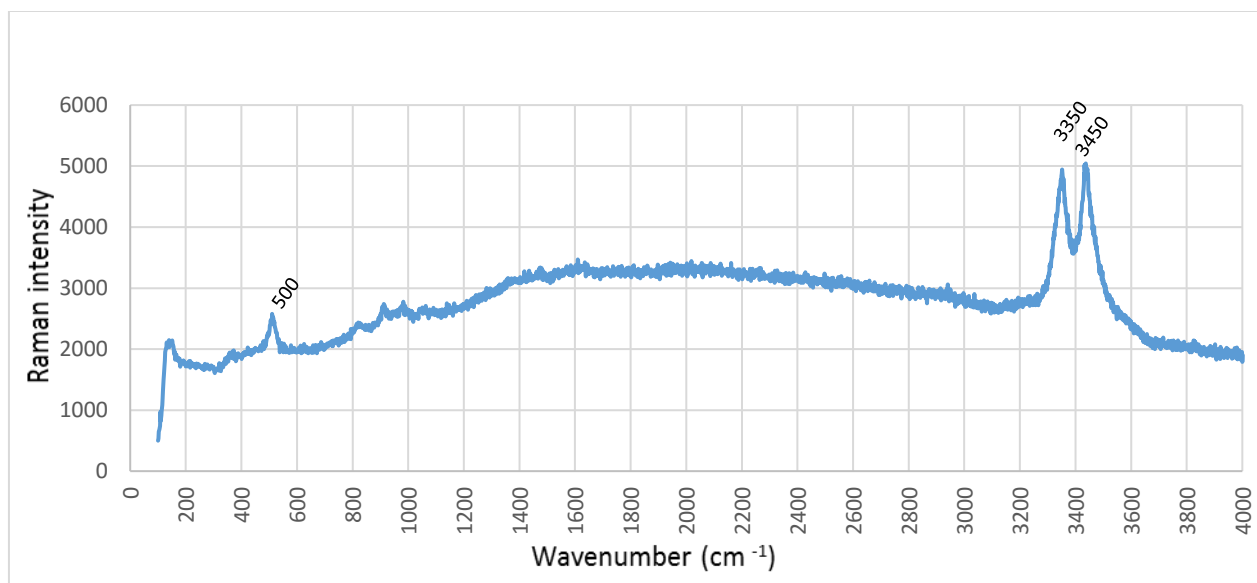
Το συγκεκριμένο δείγμα λήφθηκε από χαρακτηριστική υπόλευκη επιφάνεια στην ανατολική όψη του γλυπτού. Παρατηρώντας τις κορυφές του διαγράμματος πρόκειται για ανθρακικό ασβέστιο στα 1088 και 700, που επικάθεται πάνω στην οξειδωμένη βάση από Κυπρίτη στα 218.



Εικόνα 237: Δείγμα 2, πράσινη επικάθηση-προϊόν φθοράς

Χαρακτηριστικό δείγμα από πράσινη επικάθηση-προϊόν φθοράς τη δυτική όψη του γλυπτού που μετά την ανάλυση παρουσιάζει κορυφές στα σημεία 3450 και 3350 αλλά και στα 500 χαρακτηριστικές κορυφές των χλωριούχων ενώσεων του χαλκού Ατακαμίτη

- Κλινοατακαμίτη. Επίσης υπάρχει ανθρακικό ασβέστιο με την κορυφή στα 1088, όπως έχουμε προαναφέρει [44,45,46] .



Εικόνα 238: Δείγμα 3, Επικαθήση-προϊόν φθοράς ανοιχτού πράσινου χρώματος

Το δείγμα αυτό έχει ληφθεί κοντά στη βάση στα πόδια των μορφών όπου η υγρασία ήταν εντονότερη, γεγονός που έχει ευνοήσει χαρακτηριστικά τις χλωριούχες ενώσεις με ξεκάθαρες κορυφές Αταμίτη και Κλινοατακαμίτη στα 3450,3350 και 500.

4. Πριν τον καθαρισμό γλυπτό «4 Μορφές»

4.1 Μακροσκοπική και φωτογραφική τεκμηρίωση

Το γλυπτό «4 Μορφές» είναι κυλινδρικού σχήματος, τοποθετημένο πάνω στο φυσικό έδαφος, εκτεθειμένο στον περιβάλλοντα χώρο της γλυπτοθήκης.

Σύμφωνα με τον προσανατολισμό του και την έκθεση του στις ατμοσφαιρικές συνθήκες του αστικού περιβάλλοντος, διαπιστώνεται και εδώ ότι έχουν δημιουργηθεί διαφορετικές χρωματικές αποχρώσεις επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης [21,22].

Πιο συγκεκριμένα παρατηρώντας συνολικά το γλυπτό διαπιστώνονται στη Βόρεια πλευρά επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης πράσινου χρώματος οι οποίες είναι διάσπαρτες από τη βάση έως πάνω από τη μέση του γλυπτού. Στη Νότια πλευρά παρατηρούνται ομοιόμορφες υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης αλλά και κατά τόπους κηλίδες που ξεκινούν από τη βάση και επεκτείνονται επίσης έως λίγο πάνω από τη μέση του γλυπτού. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανατολική όψη παρουσιάζει πολλά κοινά χαρακτηριστικά με τη Νότια αφού παρουσιάζει επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης ίδιας

συνοχής και χρώματος, ενώ η Δυτική όψη παραπέμπει στη Βόρεια αφού και εκεί αναπτύσσονται ανοιχτού πράσινου χρώματος επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης.

Στη Βάση κοντά στα πόδια των μορφών είναι πολύ χαρακτηριστικό το ανοιχτό πράσινο χρώμα ενώ σε γενικές γραμμές η βάση είναι καλυμμένη από οργανικές, επικαθήσεις και σκόνη. Η άνω επιφάνεια, κεφάλια, όπως και στα προηγούμενα γλυπτά παρουσιάζει τα ίδια προβλήματα δηλαδή περιπτώματα από πουλιά μαζί με αποτυπώματα ροής από το νερό της βροχής [39]. Συνολικά και σε αυτό το γλυπτό παρατηρούνται σημεία με μικρές ρωγμές όπως και οπές στο υλικό [18].



Εικόνα 239: Υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης πάνω σε καφέ μαύρες περιοχές

Χαρακτηριστικές υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης πάνω σε καφέ μαύρες περιοχές άλλοτε πλήρως σχηματισμένες και άλλοτε κατά το αρχικό στάδιο δημιουργίας τους.



Εικόνα 240: Πράσινη επικαθήση-προϊόν διάβρωσης

Πράσινη επικαθήση-προϊόν διάβρωσης στη βορειοδυτική πλευρά του γλυπτού, διακρίνεται να ακολουθεί τη φορά της επίστρωσης της πάτινας. Ίσως να πρόκειται για θειικά άλατα [10].



Εικόνα 241: Αποτύπωμα από ροή νερού

Αποτύπωμα ροής από νερό της βροχής σε πράσινη απόχρωση πάνω από τη λευκή επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης.

4.2 Αποτελέσματα Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας



Εικόνα 242: Σημείο B_Δ_2 Έντονα πράσινη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης, μη πολωμένο φως (x30, x50, x120)



Εικόνα 243: Σημείο B_Δ_2 Έντονα πράσινη επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης, πολωμένο φως (x30, x50, x120)

Στη συγκεκριμένη μέτρηση παρατηρείται επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης έντονου πράσινου χρώματος, ομοιόμορφη, τραχιά και με ιδιαίτερη συνοχή. Η χρωματική αυτή απόχρωση παραπέμπει σε χλωριούχες ενώσεις του χαλκού, ίσως Ατακαμίτη.



Εικόνα 244: Σημείο A_Δ_2 Καφέ επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης, μη πολωμένο φως
(x30, x50, x120)



Εικόνα 245: Σημείο A_Δ_2 Καφέ επικάλυψη-προϊόν διάβρωσης, πολωμένο φως (x30, x50, x120)

Πρόκειται για μια επιφάνεια με καλή πρόσφυση έντονα προσκολλημένη στην επιφάνεια του γλυπτού, ίσως αποτελεί μέρος της πάτινας του γλυπτού από οξειδία του Χαλκού. Το συγκεκριμένο σημείο βρίσκεται ψηλά κοντά στις κεφαλές σε σχετικά καθαρή επιφάνεια, χωρίς να έχουν αναπτυχθεί άλλα είδη επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης.



Εικόνα 246: Σημείο N_Δ_1 Υπόλευκη - πράσινη επιφάνεια, μη πολωμένο φως
(x30, x50, x120)



Εικόνα 247: Σημείο Μέτρηση N_Δ_1 Υπόλευκη - πράσινη επιφάνεια,
πολωμένο φως (x30, x50, x120)

Χαρακτηριστική υπόλευκη πράσινη με καλή πρόσφυση επιφάνεια, προϊόν ανθρακικών αλάτων με ανάπτυξη θειικών ενώσεων του χαλκού αλλά και μικροφίκια, όπως φαίνεται στην μεγαλύτερη μεγέθυνση.



Εικόνα 248: Σημείο A_Δ_1 Οργανικές επικαθίσεις, μη πολωμένο φως (x30, x50, x120)



Εικόνα 249: Σημείο A_Δ_1 Οργανικές επικαθίσεις, πολωμένο φως (x30, x50, x120)

Χρωματική αλλοίωση από οργανικές επικαθίσεις πουλιών με χαρακτηριστικό πράσινο λευκό χρώμα. Η συγκεκριμένη επικαθήση-προϊόν φθοράς είναι χαλαρά προσκολλημένη χωρίς ιδιαίτερη συνοχή [39].



Εικόνα 250: Σημείο N_Δ_5 Ρωγμή και ανάγλυφο, μη πολωμένο φως (x30, x50, x120)

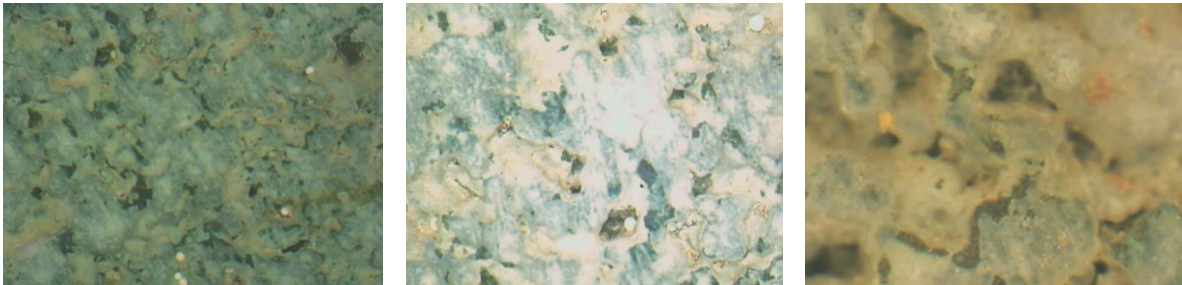


Εικόνα 251: Σημείο N_Δ_5 Ρωγμή και ανάγλυφο, πολωμένο φως (x30, x50, x120)

Η συγκεκριμένη μέτρηση λήφθηκε από τη βάση του γλυπτού, μια περιοχή που δέχεται ιδιαίτερες καταπονήσεις λόγω του βάρους του γλυπτού, της επίπεδης επιφάνειας αλλά και λόγω της πιο άμεσης επαφής με το φυσικό έδαφος. Είναι εμφανής η δημιουργία ρωγμών και η έναρξη της αποκόλλησης του υλικού στο συγκεκριμένο σημείο [4].



Εικόνα 252: Σημείο N_Δ_3 Οπές, μη πολωμένο φως (x30, x50, x120)



Εικόνα 253: Σημείο N_Δ_3 Οπές, πολωμένο φως (x30, x50, x120)

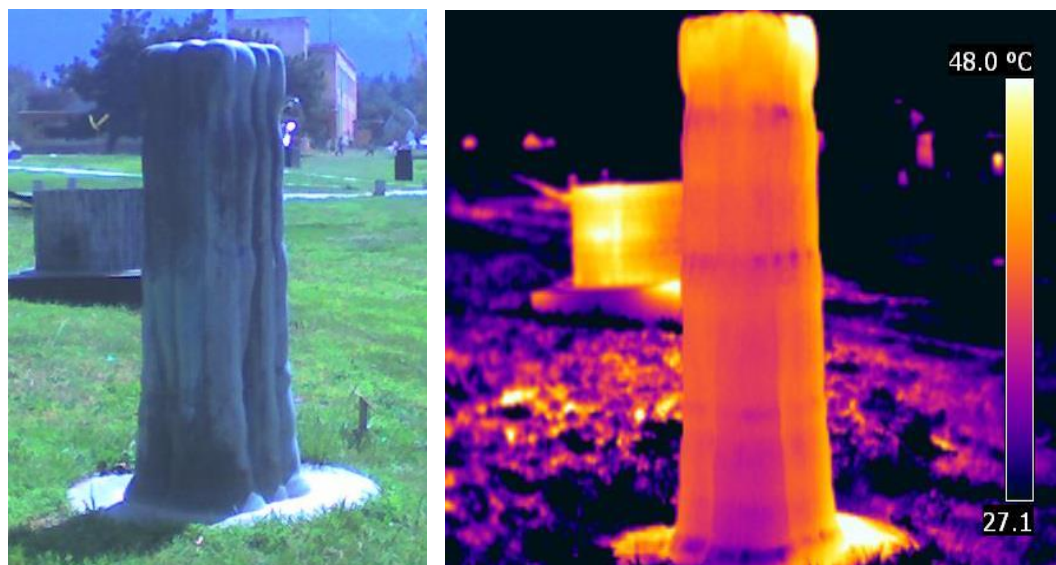
Όπως και στην προηγούμενη μέτρηση, κοντά στη βάση λόγω των ιδιαίτερων καταπονήσεων παρατηρούνται οπές στο υλικό που δεν φαίνεται όμως να έχουν προχωρήσει βαθιά αλλά παραμένουν επιφανειακές. Επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης υπόλευκες έως και καφεπράσινου χρώματος έχουν δημιουργηθεί γύρω τους, χωρίς να έχουν εισέλθει στο εσωτερικό τους.

4.3 Αποτελέσματα Θερμογραφικού ελέγχου

Παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια δυο χειμερινών ημερών του Φεβρουαρίου, μια ηλιόλουστη με θερμοκρασία περιβάλλοντος περί τους 22°C και μια συννεφιασμένη ημέρα με θερμοκρασία περιβάλλοντος περί τους 12°C. Ακολουθεί αναλυτικός σχολιασμός των αποτελεσμάτων.



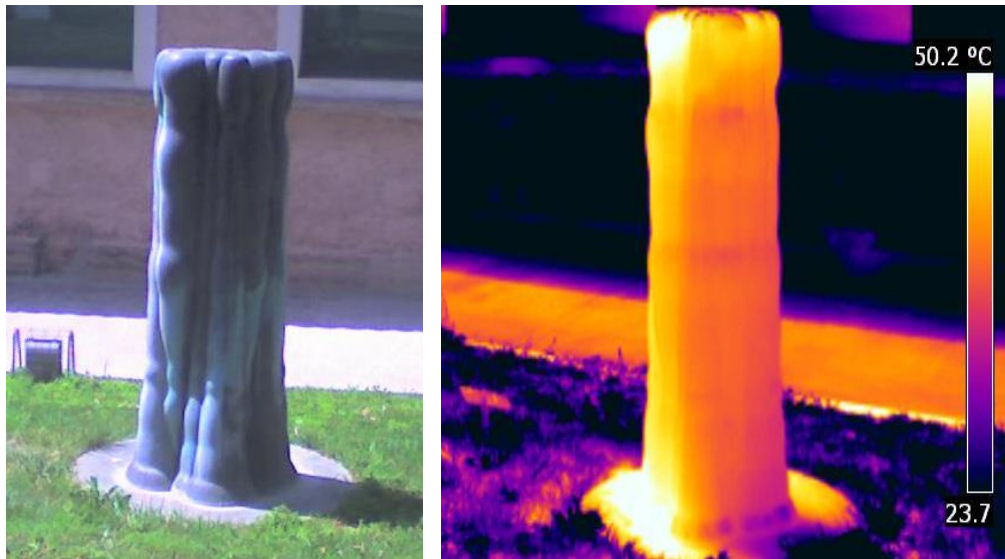
Εικόνα 254: Ανατολική όψη, ηλιόλουστη ημέρα



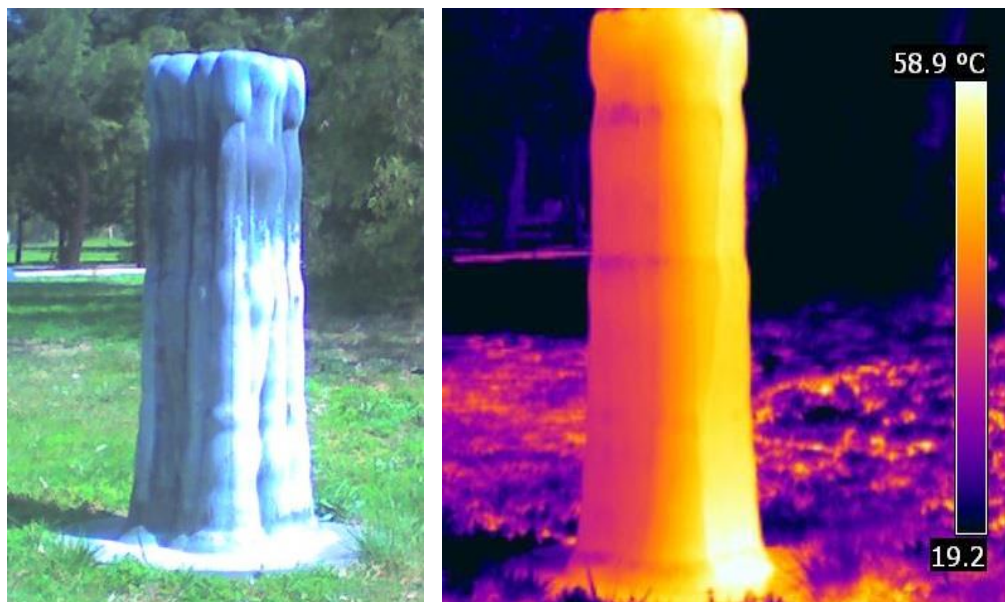
Εικόνα 255: Δυτική όψη, ηλιόλουστη ημέρα

Παρατηρώντας τις δυο αυτές όψεις μπορούμε να διαπιστώσουμε και στο γλυπτό «4 Μορφές» ότι η θερμοκρασία του γλυπτού μεταβάλλεται σύμφωνα με τον

προσανατολισμό του και τη θέση του ήλιου μέσα στην ημέρα. Πιο συγκεκριμένα, κατά την ώρα που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, η ανατολική όψη παρουσιάζεται ομοιόμορφα θερμασμένη με θερμοκρασία περί τους 50 βαθμούς, ενώ στη σκιερή δυτική όψη η θερμοκρασία ανέρχεται στους 40 βαθμούς και παράλληλα παρατηρούνται στίγματα αλλά και περιοχές με πιο ψυχρές αποχρώσεις [40].

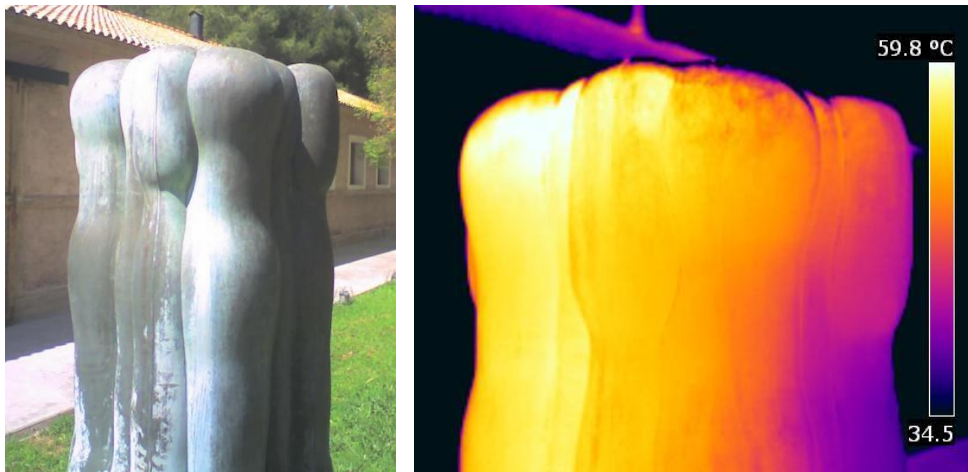


Εικόνα 256: Βόρεια όψη, ηλιόλουστη ημέρα

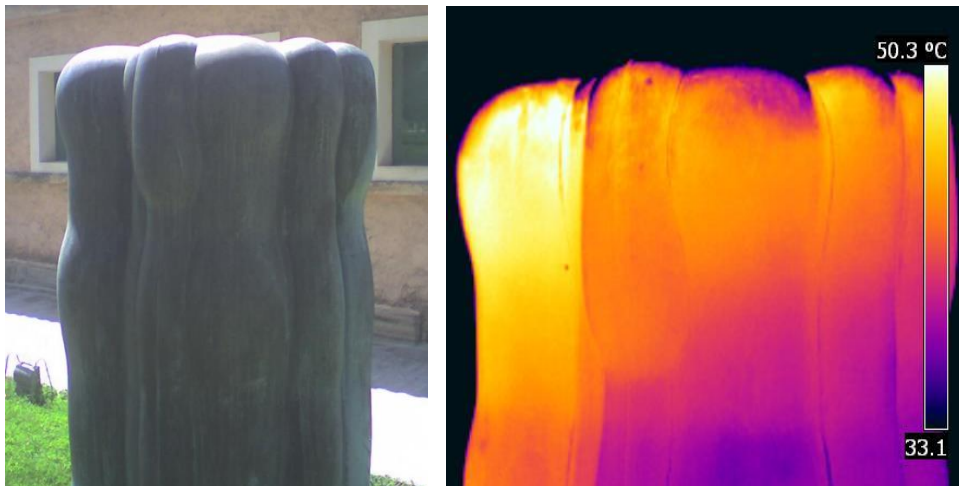


Εικόνα 257: Νότια όψη, ηλιόλουστη ημέρα

Παρατηρώντας τη βόρεια και τη νότια όψη αντίστοιχα, διαπιστώνεται νοητός άξονας συμμετρίας για τη βόρεια με πιο θερμές περιοχές στα αριστερά και λιγότερο θερμές στα δεξιά, ενώ για τη νότια όψη παρατηρείται η αντίστροφη απεικόνιση.

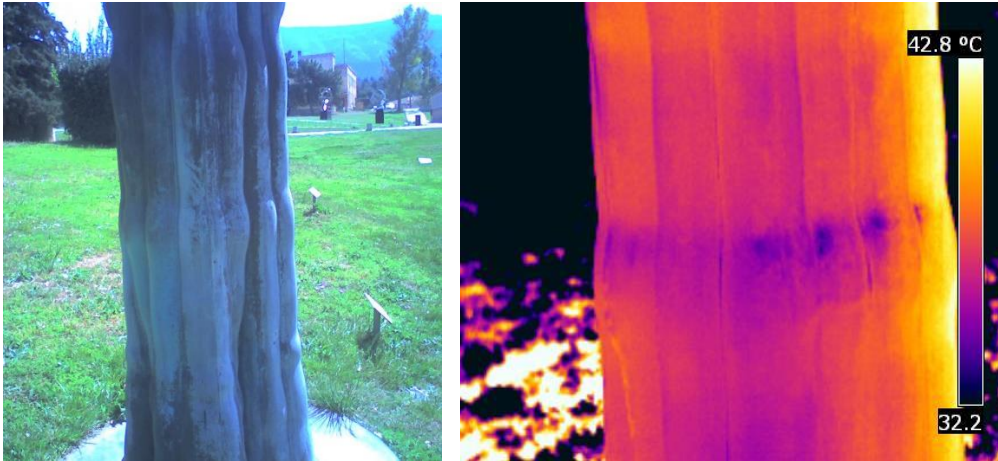


Εικόνα 258: Κεφαλές, ανατολική όψη σε ηλιόλουστη ημέρα

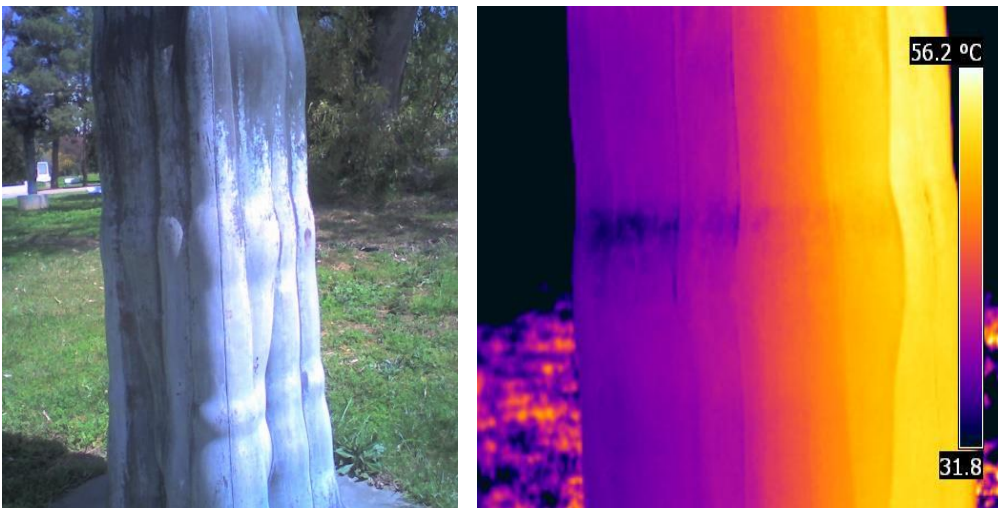


Εικόνα 259: Βορειοδυτική όψη, σε ηλιόλουστη ημέρα

Παρατηρώντας τις μετρήσεις σε ανατολική και βορειοδυτική όψη, διαπιστώνεται θερμοκρασιακή διαφορά ανάλογα με την έκθεση των όψεων στον ήλιο κατά τη διάρκεια της ημέρας με σημειακές μέγιστες θερμοκρασίες περί τους 59 βαθμούς και 50 αντίστοιχα. Ταυτόχρονα και στις δυο μετρήσεις συνυπάρχουν και περιοχές με πιο ψυχρή απεικόνιση.



Εικόνα 260: Δυτική όψη, σε ηλιόλουστη ημέρα



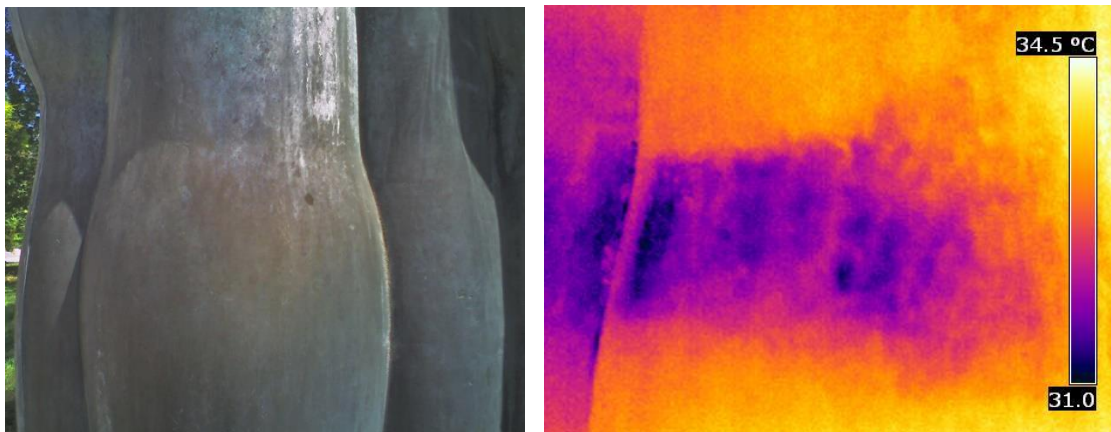
Εικόνα 261: Νότια όψη, σε ηλιόλουστη ημέρα

Μετρήσεις στο μέσον του γλυπτού σε περιοχές με υπόλευκες αλλά και πράσινες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης στη δυτική και νότια πλευρά. Παρατηρείται ομοιόμορφη θέρμανση του γλυπτού στη δυτική όψη, με θερμοκρασία στους 36 βαθμούς αλλά και κατά τόπους χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στη νότια όψη παρατηρείται νοητός άξονας με τις πιο θερμές περιοχές να βρίσκονται στα δεξιά με υψηλότερη θερμοκρασία περί τους 56 βαθμούς και αντίστοιχα στα αριστερά πιο ψυχρή απεικόνιση με χαμηλότερες θερμοκρασίες [42].

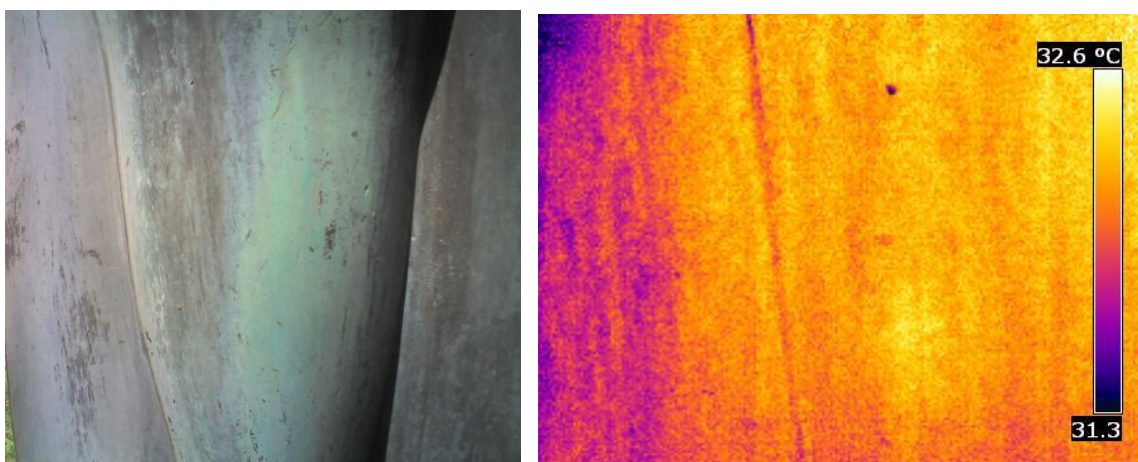


Εικόνα 262: Βάση, Ανατολική όψη, σε ηλιόλουστη ημέρα

Μέτρηση στη βάση στην ανατολική όψη του γλυπτού. Παρατηρείται υψηλή θερμοκρασία χαμηλά κοντά στα πόδια των μορφών περί του 60 βαθμούς και περιοχή με χαμηλότερες θερμοκρασίες περί του 45 βαθμούς, λόγω διαφορετικής έκθεσης στον ήλιο.



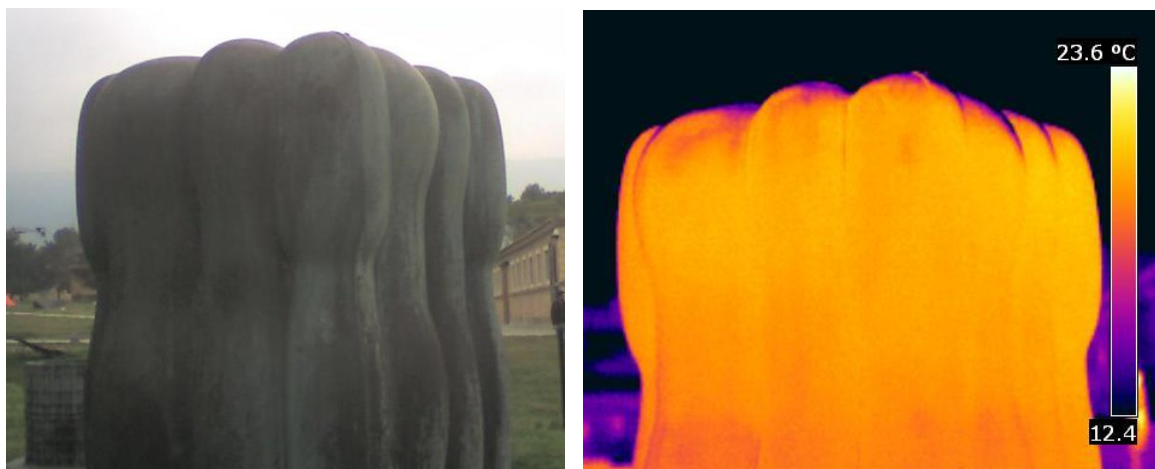
Εικόνα 263: Δυτική όψη, καθαρό σημείο σε ηλιόλουστη ημέρα



Εικόνα 264: Δυτική όψη, σε ηλιόλουστη ημέρα

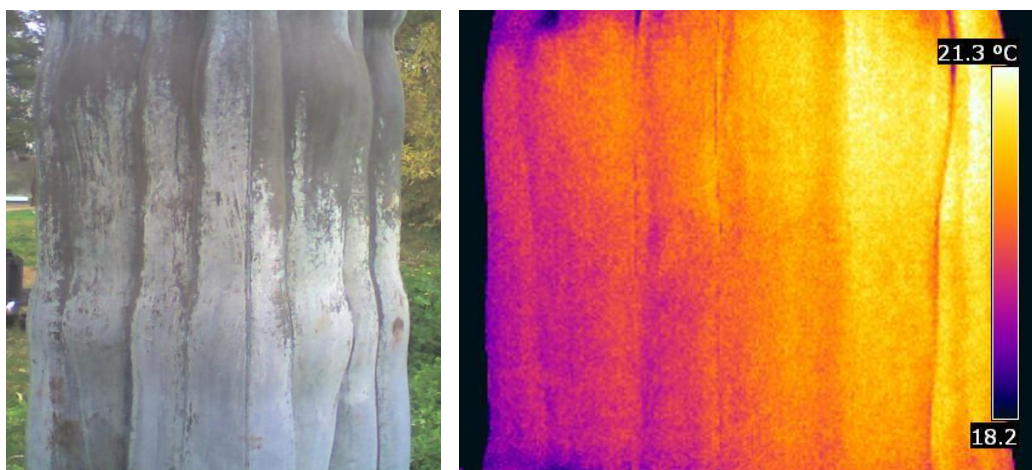
Κοντινή μέτρηση σε επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης στη δυτική όψη, με παρόμοια θερμοκρασία. Στην πρώτη μέτρηση παρατηρείται στο κέντρο έντονη διαφοροποίηση σκούρου χρώματος με θερμοκρασιακή διαφορά ενός βαθμού σε σχέση με την υπόλοιπη επιφάνεια, ενώ στην δεύτερη απεικόνιση κρούστας πράσινου χρώματος παρατηρείται ομοιόμορφη θέρμανση με ψυχρά σημεία σε μορφή κηλίδων.

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες από τις μετρήσεις που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια μιας συνεφιασμένης ημέρας με χαμηλότερες θερμοκρασίες.



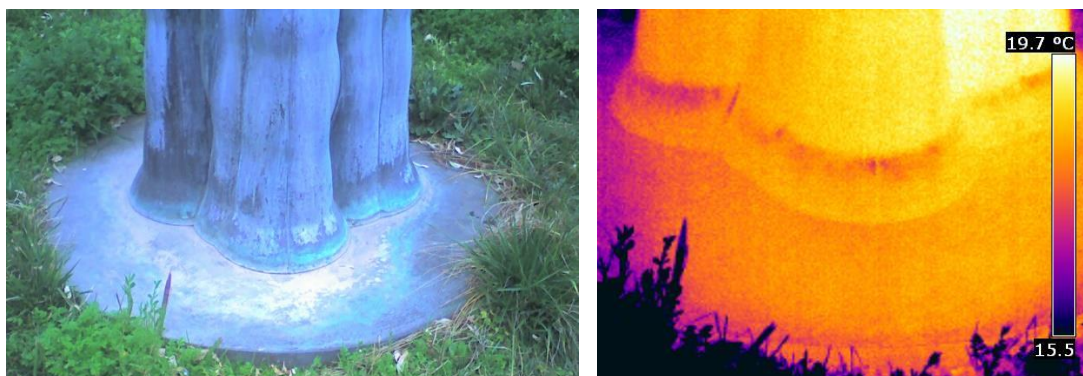
Εικόνα 265: Δυτική βορειοδυτική όψη, σε συνεφιασμένη ημέρα

Παρατηρείται ομοιόμορφη θέρμανση, χωρίς ιδιαίτερες χρωματικές διαφοροποιήσεις με θερμοκρασία περί τους 20 βαθμούς.



Εικόνα 266: Νότια όψη, σε συνεφιασμένη ημέρα

Μέτρηση στη μέση του γλυπτού, σε περιοχή με έντονα υπόλευκες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης με μικρό θερμοκρασιακό εύρος περί τους τρεις βαθμούς. Δεξιά επάνω σημειώνονται περιοχές με πιο υψηλή θερμοκρασία και πιο ανοιχτόχρωμη απεικόνιση, ενώ αριστερά χωρίς ιδιαίτερη συνοχή πιο ψυχρές περιοχές.



Εικόνα 267: Βάση, ανατολική όψη, σε συνεφιασμένη ημέρα

Μέτρηση στη βάση με σχετικά ομοιόμορφη θέρμανση, παρατηρείται πιο ψυχρή λωρίδα χαμηλά στα πόδια των μορφών, η θερμοκρασία κυμαίνεται περί τους 17 βαθμούς.

4.4 Αποτελέσματα ταυτοποίησης κράματος με φθορισμό ακτίνων X

Οι μετρήσεις του XRF ελήφθησαν σύμφωνα με τη δειγματοληψία όπως αναφέρεται στο κεφ. 5.3. Η θέση 1 βρίσκεται στη δυτική όψη, στη βάση του γλυπτού, η θέση 2 και 5 βρίσκονται στην ανατολική όψη σε καθαρή σχετικά περιοχή, η θέση 3 βρίσκεται στη βόρεια όψη σε περιοχή με πράσινες επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης και η θέση 4 στη νότια όψη σε περιοχή με λευκές επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης. Οι τιμές εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα αναλυτικά:

Πίνακας 15: Αποτελέσματα ταυτοποίησης με φθορισμό ακτίνων

Θέσεις	Περιεκτικότητα % στις μορφές του γλυπτού											
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Zr	Nb
2 ^η	0,02	0,21	0,07	86,76	1,20	10,85	0,67	0,02	0,03	0,02	0,01	0
3 ^η	0,02	0,16	0,06	85,13	0,81	13,18	0,76	0,03	0,04	0,04	0,01	0,01
4 ^η	0,02	0,13	0,07	87,68	1,02	10,45	0,58	0,02	0,04	0,02	0,01	0
5 ^η	0,02	0,24	0,05	86,68	0,82	11,31	0,60	0,03	0,04	0,03	0,01	0
M.O	0,02	0,25	0,22	85,83	1,53	10,32	1,41	0,07	0,07	0,02	0,02	0

* Η 1^η μέτρηση παρουσίασε ποσοστά σε Ag 0,05%.

Θέση	Περιεκτικότητα % στη βάση του γλυπτού											
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Zr	Nb
1η	0,04	0,51	0,87	82,90	3,82	5,81	4,43	0,24	0,20	0	0,06	0

Τα αποτελέσματα του XRF παρουσιάζουν συνολικά, περιεκτικότητα σε Χαλκό μεταξύ 82,9 % - 87,68 % και κατά μέσο όρο 85,83%, ο Κασσίτερος κυμαίνεται μεταξύ 5,81 % - 13,18 % και κατά μέσο όρο 10,32% , ενώ ο Ψευδάργυρος μεταξύ 0,81% -3,82% με μέσο όρο 1,53%. Αναλυτικότερα παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό σε Χαλκό παρατηρείται στη 4^η θέση ενώ το υψηλότερο ποσοστό σε Κασσίτερο παρουσιάζεται στην 3^η θέση. Το υψηλότερο ποσοστό σε Ψευδάργυρο εμφανίζεται στην 1^η θέση.

Σε ποσοστά κάτω του 1 % συναντάται σε όλα τα δείγματα ο Μόλυβδος με εξαίρεση το δείγμα 1 που φτάνει το 4,43%. Ο Σίδηρος ανέρχεται σε ίχνη με ποσοστό κάτω του 1%. Επίσης σε ίχνη, κάτω του 0,1% συναντώνται σε όλα τα δείγματα Μαγγάνιο, Αρσενικό, Αντιμόνιο, Βισμούθιο, Ζιρκόνιο και Νιόβιο μόνο στη 3^η θέση .

Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ταυτοποίηση με κάποιο κοινό κράμα που κυκλοφορεί στην αγορά, αφού παρατηρούνται αποκλείσεις σε όλες τις μετρήσεις από αυτές των εμπορικών κραμάτων. Πρόκειται για χυτό Μπρούτζο με Κασσίτερο και Ψευδάργυρο μονοφασικού - φάσης α. Τέλος σημειώνεται ότι δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές του κράματος μεταξύ των όψεων του γλυπτού.

Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του XRF στο γλυπτό «Πόλις» και «Ολυμπείο» παρουσιάζει μεγαλύτερες ομοιότητες με το δεύτερο, με χαμηλότερο όμως ποσοστό σε Ψευδάργυρο, ενώ και εδώ απουσιάζουν τα Αργίλιο, Πυρίτιο και Φωσφόρος.

Σε σχέση με τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος, (κεφ. 3.2 του θεωρητικού μέρους), η σύσταση του συγκεκριμένου κράματος Cu -Sn - Zn όπως παρουσιάζεται από την ανάλυση του XRF, έχει καλή πλαστικότητα και σκληρότητα. Το ποσοστό σε ψευδάργυρο έως 4,4 % διευκολύνει την πλαστική διαμόρφωση και την κατεργασιμότητα του κράματος.

Γενικά η σύσταση του μεταλλικού κράματος από το οποίο είναι κατασκευασμένο το γλυπτό παρουσιάζει καλή μηχανική αντοχή και αντοχή σε διάβρωση. Ατέλειες του κράματος, όπως η παρουσία ακαθαρσιών, πόρων ή ρωγμών, λόγω χύτευσης, μπορεί να επηρεάσουν τη συνολική ανθεκτικότητα και να διευκολύνουν την έναρξη διάβρωσης [4, 43].

4.5 Αποτελέσματα προσδιορισμού πάχους με χρήση Υπερήχων

Σύμφωνα με την κωδικοποίηση που αναφέρεται στο κεφάλαιο 5.4 του Πειραματικού μέρους παρουσιάζονται οι τιμές των 9 μετρήσεων:

Πίνακας 16: Μετρήσεις στη δυτική όψη του γλυπτού σε κάθετο άξονα από κάτω προς τα επάνω

Y_M_1	Y_M_3	Y_M_4	Y_M_5	Y_M_6
8,2 mm	10 mm	9,85 mm	13,05 mm	8,85 mm

Πίνακας 17: Μέτρηση στη βάση στην ανατολική όψη

Y_M_2
8,65 mm

Πίνακας 18: Μετρήσεις στη βόρεια όψη σε κάθετο άξονα από πάνω προς τα κάτω

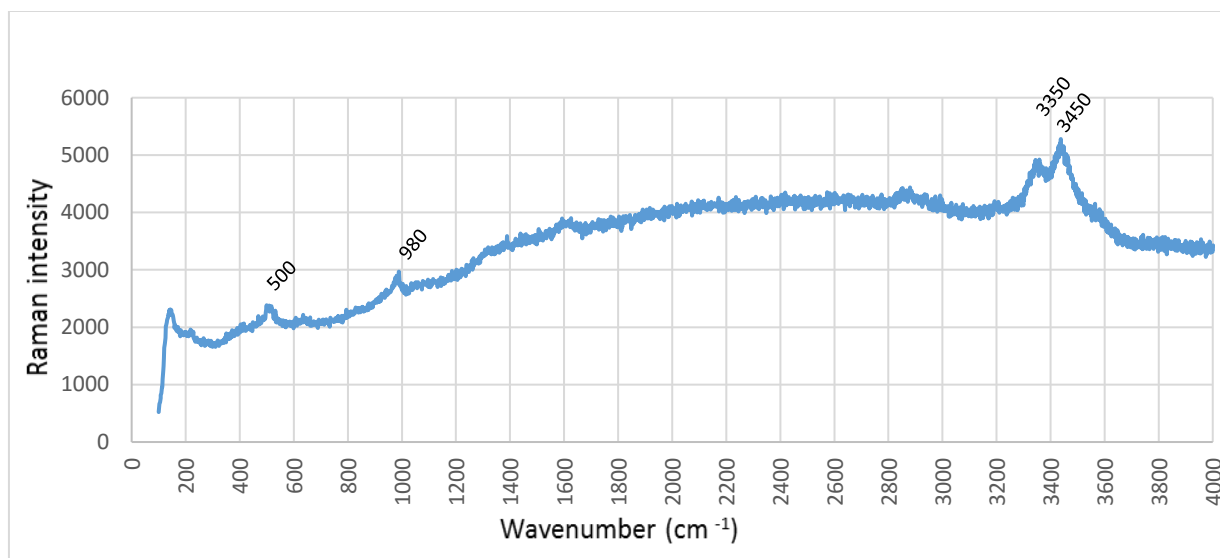
Y_M_7	Y_M_8	Y_M_9
10,5 mm	9,3 mm	10,6 mm

Όπως προκύπτει από τους Πίνακες το γλυπτό δεν είναι συμπαγές και το πάχος του συνολικά κυμαίνεται από 13,05 mm κοντά στα πόδια των μορφών έως 8,85 mm στην κορυφή του γλυπτού, στις κεφαλές. Η βάση παρουσιάζει σχετικά χαμηλό πάχος στα 8,65 mm. Όπως και στο γλυπτό «Πόλις» χαμηλά στα πόδια των μορφών το γλυπτό είναι πιο ενισχυμένο για να έχει καλύτερη ευστάθεια και μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τη βάση του. Διαφοροποιήσεις επίσης παρατηρούνται και σε σχέση με το αν το σημείο είναι από περιοχή με εσοχή ή από σημείο με εξοχή, δηλαδή η κατανομή του υλικού διαφέρει σύμφωνα με τη μορφολογία του κάθε σημείου. Τέλος δεν έχουν παρατηρηθεί εσωτερικές ρωγμές ή αστοχίες κατά τη χύτευση.

4.6 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας μ-Raman

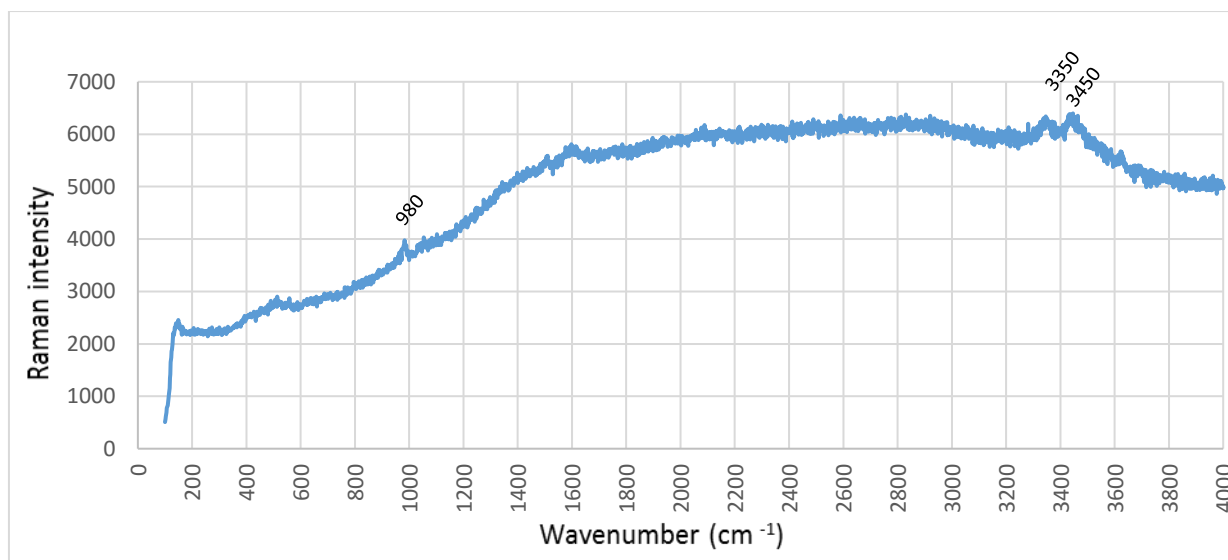
Όπως στα δυο προηγούμενα γλυπτά έγινε επιλογή των πιο χαρακτηριστικών διαγραμμάτων, που σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές παρουσίαζαν χαρακτηριστικές κορυφές των τύπων φθοράς, ενώ παραλείψαμε να συμπεριλάβουμε διαγράμματα που δεν παρουσίαζαν αξιοσημείωτες κορυφές ή άλλα με πολύ θόρυβο.

Παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα με την αντίστοιχη κωδικοποίηση, όπως αυτή του κεφ. 5.5, ενώ η μικροσκοπική απεικόνιση από το Ψηφιακό Οπτικό Μικροσκόπιο παρατίθεται στο κεφ. 5.6.



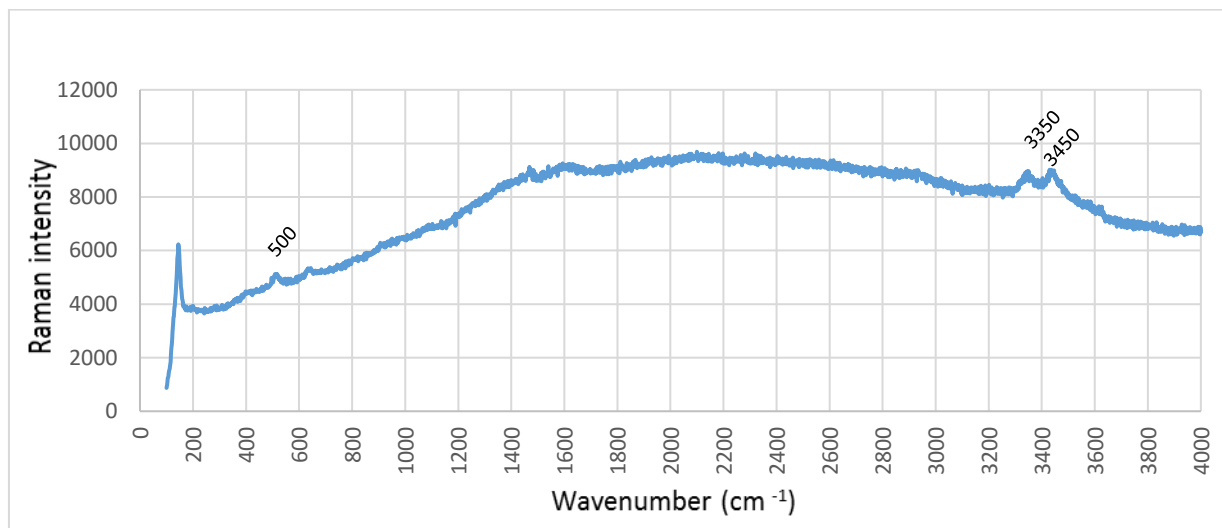
Εικόνα 268: Δείγμα 1, πράσινη επικάθηση-προϊόν διάβρωσης

Το συγκεκριμένο δείγμα είναι από πράσινη επικάθηση-προϊόν διάβρωσης στη δυτική όψη του γλυπτού. Από τις χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος πρόκειται κυρίως για χλωριούχες ενώσεις του χαλκού Ατακαμίτη με τις κορυφές στα 3350 και 3450, όπως και στα 500 με συνύπαρξη και θειικών ενώσεων Βροχαντίτη στα 980 [44,45,46].



Εικόνα 269: Δείγμα 2, υπόλευκη πράσινη επικάθηση-προϊόν διάβρωσης

Το δείγμα είναι από πράσινη επικάθηση-προϊόν διάβρωσης στη βόρεια όψη. Παρατηρείται σε μικρότερο ποσοστό και εδώ Ατακαμίτης με κορυφές στα 3350 και 3450 αλλά και Βροχαντίτης με μικρότερες κορυφές στα 980.



Εικόνα 270: Δείγμα 3, πράσινη επικάθηση-προϊόν διάβρωσης

Στη συγκεκριμένη μέτρηση παρατηρούνται οι κορυφές των χλωριούχων ενώσεων του Ατακαμίτη στα 3350 και 3450 και 500.

V. Συμπεράσματα – Προοπτικές

Η χρήση μη καταστρεπτικών τεχνικών αποδείχτηκε αποτελεσματική για τη δημιουργία μεθοδολογίας αλλά και για την αποτίμηση της φθοράς των γλυπτών έργων τέχνης με ιδιαίτερη καλλιτεχνική αξία.

Από τη μακροσκοπική παρατήρηση και φωτογραφική τεκμηρίωση προκύπτει ότι οι επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης αναπτύσσονται σε διαφορετική έκταση, ανάλογα με τον προσανατολισμό των όψεων, τη μορφολογία της επιφάνειας, τα σημεία εσοχών-εξοχών όπως και τα προστατευμένα σημεία και κυρίως με βάση τις μικροκλιματικές παραμέτρους που επικρατούν στο περιβάλλον των γλυπτών.

Τα γλυπτά παρουσιάζουν ποικιλία επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης με διαφορές ως προς το χρώμα, την εμφάνιση, το είδος της πρόσφυσης, την έκταση και το σημείο ανάπτυξης τους. Τα χρώματα των επικαθήσεων-προϊόντων διάβρωσης που επικρατούν σε όλα τα γλυπτά είναι το υπόλευκο, το πράσινο, το ανοιχτό πράσινο και σκούρο καφέ-

μαύρο ενώ η εμφάνισή τους είναι άλλοτε λεία και άλλοτε τραχιά. Συνυπάρχουν σε όλα τα γλυπτά επικαθήσεις εύθραυστες, με υφή πούδρας έως και σκληρές.

Η θερμική συμπεριφορά μεταβάλλεται με βάση τον προσανατολισμό του γλυπτών και την έκθεση τους στα καιρικά φαινόμενα, όπως επίσης μικροδιαφορές παρατηρούνται και μεταξύ των διαφορετικών προϊόντων φθοράς, αλλά μεταξύ αυτών και του κράματος.

Συνολικά και τα τρία γλυπτά αποτελούνται από το ίδιο κράμα-κρατέρωμα με μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι έχουν χυτευτεί στο ίδιο χυτήριο.

Τα γλυπτά δεν είναι συμπαγή αλλά παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στο πάχος τους από τη βάση έως τις κορυφές. Διαπιστώθηκε ότι το πάχος στη βάση είναι μεγαλύτερο και μειώνεται σταδιακά μέχρι τις κορυφές.

Στο γλυπτό «Πόλις» επιτεύχθηκε απομάκρυνση επικαθήσεων-προϊόντων φθοράς σε ικανοποιητικό επίπεδο, παρόλα αυτά παρατηρούνται και μετά τον καθαρισμό θέσεις με κατά τόπους πράσινες χρωματικές αλλοιώσεις.

Διαπιστώνονται ίδια προϊόντα διάβρωσης και στα τρία γλυπτά, αφού ήταν εκτεθειμένα σε ίδιες μικροκλιματικές συνθήκες. Σε μεγαλύτερη έκταση και εξάπλωση βρίσκονται τα ανθρακικά άλατα, αποτέλεσμα του νερού γεώτρησης, ενώ ταυτόχρονα συναντώνται θειικές ενώσεις του χαλκού, όπως Βροχαντίτης, Ανλτερίτης και χλωριούχες ενώσεις Ατακαμίτη και Κλινοατακαμίτη. Τέλος ταυτοποιούνται οξειδία φυσικής αλλά και τεχνητής πάτινας όπως Κυπριτή, Τενορίτη και Κασσιτερίτη.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων δεν ανιχνεύτηκε κερύ επιστρώσης από προηγούμενες επεμβάσεις, γεγονός που οφείλεται στον περιορισμένο χρόνο ζωής του. Συμπερασματικά προκύπτει ότι το κερύ που είχε χρησιμοποιηθεί δεν αποτελεί καλό μέσο προστασίας.

Προοπτική για μελλοντική έρευνα θα αποτελούσε η χρήση Φορητού Οργάνου Φασματοσκοπίας μ-Raman στις επί τόπου επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης, για την πιο ολοκληρωμένη αποτύπωση της φθοράς αλλά και την αποφυγή μηχανικών βλαβών στις επιφάνειες των γλυπτών. Επιπλέον θεωρείται αναγκαίο να πραγματοποιείται περιοδική εξέταση του γλυπτού για την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των προστατευτικών επικαλυπτικών. Τέλος θα ήταν επιθυμητό να γίνει έρευνα για ανάπτυξη και εφαρμογή νέων προστατευτικών υλικών και αναστολέων διάβρωσης.

VI. Βιβλιογραφία

- [1] D. A. Scott, «Copper and Bronze in Art- Corrosion, Colorants, Conservation», Getty Publications, California, 2002.
- [2] W.D.Callister, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», Έκδοση 5η, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2008.
- [3] M.Radetzki, «Seven Thousand Years in the Service of Humanity- The History of Copper, The Red Metal», Lulea University of Technology, Lulea, Sweden, 2009.
- [4] Γ. Χρυσουλάκης, Δ. Παντελής, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», 2^η αναθεωρημένη έκδοση , Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.
- [5] Α. Μοροπούλου, Π. Βασιλείου, Ι. Σιμιτζής, Λ. Ζουμπουλάκης, Επιστήμη και Τεχνική Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2012.
- [6] Κλ. Σαμαρά, «Μελέτη της πάτινας αρχαίων κραμάτων χαλκού, καθαρισμός και συντήρηση», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2008.
- [7] Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, «Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Β έκδοση, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2007.
- [8] L. Robbiola, R. Portier, «A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system», Journal of Cultural Heritage 7, 2006, pp. 1-12.
- [9] K. Marusic, H. Otmacic, -Curkovic, S. Horvat-Kurbegovic, , H. Takenouti , E. Stupnisek-Lisac, «Comparative Studies of Chemical and Electrochemical 148 Preparation of Artificial Bronze Patinas and Their Protection by Corrosion Inhibitor», Electrochimica Acta 54, 2009, pp.7106-7113.
- [10] L. Robbiola, J.M. Blengino, C. Fiaud, « Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archeological Cu_Sn Alloys», Corrosion Science, 39, 1998, pp. 1972-1000.
- [11] A. Constantenidis, A. Adriaens, F. Adams, «Surface Characterization of Artificial Corrosion Layers, on Copper Alloy Reference Material», Applied Surface Science, 189, 2002, pp. 90-101.
- [12] P. Piccardo, B. Mille, L. Robbiola "Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes", Corrosion of metallic heritage artefacts, Bibliotheque, Carrousel, 2007.
- [13] L.B. Brostoff , "The problem of protecting bronze in outdoor exposures", PhD thesis, Van't Hoff Institute for Molecular Sciences (HIMS), Amsterdam, 2003.
- [14] Κ. Κονοφάγος, «Μεταλλογνωσία Τόμος III Τα Βιομηχανικά κράματα», 1^η Έκδοση, Αθήνα, 1967.
- [15] K. Budinski, "Engineering Materials properties and selection" Prentice Hall, 5th Edition, 1996.

- [16] W.J. Chitty, W.J. Dillmann, L. Hostis, C. Lombard, "Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete", A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts, *Corrosion Science*, 47, 2005, pp. 1555–1581.
- [17] L. Selwyn, "Metals and Corrosion", A Handbook for the Conservation Professional, Canadian Conservation Institute, Ottawa, Canada, 2004.
- [18] F. Gallese, G. Laguzzi, L. Luvidi, V. Ferrari, S. Takacs, G. Venturi, P. Cesa, "Comparative investigation into the corrosion of different bronze alloys suitable for outdoor sculptures", *Corrosion Science*, 50, 2008, pp. 954–961.
- [19] H. Strandberg, L.G. Johansson, O. Lindqvist, "The Atmospheric Corrosion of Statue Bronzes Exposed to SO₂ and NO₂", *Materials and Corrosion*, 48, 1997, pp. 721-730.
- [20] Z. Antonopoulou, V. Argyropoulos, D. Charalampus, C. Degriigny, V. Leontari, M. Mach, "Protect pur European outdoorbronze monuments", Good Practice Guide, Edited by Christian Degriigny, 2007.
- [21] P. Fiorentino, "Restoration of the Monymment of Marcus Aurelius: Facts and Comments", *Ancient @ Historic Metals, Conservation and Scientific Research, Proceedings of a Symposium*, Paul Getty Institute, 1991, pp. 33-43.
- [22] L. Robbiola, Ch. Fiaud, S. Pennec, "New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation", HAL archives- ouvertes, ICOM Committee for Conservation, II, 1993, pp. 796-802.
- [23] P. Eriksson, L. G. Johansson, J. Gullman, «A Laboratory Study of Corrosion Reactions on Statue Bronze», *Corrosion Science*, 34, No.7, 1993, pp. 1083-1097.
- [24] C. Hoeniger, "The identification of blue pigments in early science paintings by color infrared photography" *Journal of the American Institute for Conservation*, 30, No 2, 1991, pp. 115 - 124.
- [25] Α. Μοροπούλου, "Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών", Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
- [26] Α. Μοροπούλου, "Έλεγχος ποιότητας δομικών υλικών και έργων" , Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
- [27] G. Amoroso and V. Fassina, "Stone Decay and Conservation – Atmospheric Pollution, Cleaning, Consolidation and Protection", Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [28] H. Stradberg, "Perspectives on Bronze Sculpture Conservation, Modeling Copper and Bronze Corrosion", Goeteborg University, Sweden, Ph.D. thesis, 1997.
- [29] L.F.E Jacques, "Accelerated and Outdoor/Natural Exposure Testing of Coatings, *Progress in Polymer Science* 25, 2000, pp. 1337–1362.
- [30] Σ. Λυδάκης, "Οι Έλληνες Γλύπτες", Νεοελληνική γλυπτική, Μέλισσα, 1981.

- [31] Γ. Φοίβος Σαργέντης, "Η χρήση και η συμπεριφορά των υλικών στην γλυπτική", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2005.
- [32] Μ. Κουφοπούλου, «ΤΟ ΒΗΜΑ: Ιωάννης Αβραμίδης, ο γνωστός στο εξωτερικό γλύπτης μιλάει για την τέχνη του με αφορμή τη μεγάλη έκθεσή του που πραγματοποιείται στη Γλυπτοθήκη του Μονάχου.», ανακτήθηκε στις 25/7/1999.
- [33] Α. Γιαννουδάκη, «Η συλλογή Νεοελληνικής γλυπτικής και η Ιστορία 1900-2006», Εθνική Πινακοθήκη και Μουσείο Αλέξανδρου Σούτσου, Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 2009.
- [34] Α. Moropoulou, K.C. Labropoulos, E.T. Delegou, M. Karoglou, A. Bakolas, "Nondestructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage", *Construction Building Materials*, 48, 2013, pp. 1222–1239.
- [35] N.P. Avdelidis, A. Moropoulou, "Applications of infrared thermography for the investigation of historic structures, *Journal Cultural Heritage* 5, 1, 2004, pp. 119–127.
- [36] Ν. Π. Αβδελίδης, "Εφαρμογές της Υπέρυθρης Θερμογραφίας για τον έλεγχο δομικών υλικών σε κατασκευές", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., 2002
- [37] Ν. Π. Αβδελίδης, "Προτυποποίηση της Υπέρυθρης Θερμογραφίας για την εφαρμογή της στη διάγνωση φθοράς και την αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης σε ιστορικές τοιχοποιίες, Μεταπτυχιακή εργασία, Ε.Μ.Π., 2000
- [38] Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι", Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2008
- [39] A. Vasiliu, D. Bouruiana, "Are Birds, a menace to outdoor Monuments?" , *International Journal of Conservation Science*, Issue 2, 1, 2010, pp. 83-92.
- [40] N. Orazi, F. Mercuri, U. Zammit, St. Paoloni, M. Marinelli, A. Giuffredi, C. Salerno, "Thermographic analysis of bronze sculptures", *Studies in Conservation*, (2015) pp. 1-9.
- [41] S. Dudzik, «A simple method for defect area detection using active thermography», *Opto –electronics Review*, 17 , 4, 2009, pp. 338-344.
- [42] Α. Πέτσου, «Αποτίμηση της φθοράς των αρχαίων μαρμάρινων επιφανειών με χρήση μη καταστρεπτικών τεχνικών», Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2015.
- [43] Π. Παπανδρεόπουλος, «Διερεύνηση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς και των μηχανισμών των προϊόντων επιφανειακής διάβρωσης κραμάτων χαλκού με καταστρεπτικές και μη μεθόδους», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2012.
- [44] W. Martens, R. L. Frost, J. Th. Kloprogge, P. A. Williams "Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates— implications for copper corrosion and bronze disease", *Journal of Raman Spectroscopy*, 34, 2002, pp. 145-151.
- [45] V. Hayez, J. Guillaume, A. Hubin and H. Terry, "Micro-Raman spectroscopy for the study of corrosion products on copper alloys: setting up of a reference database and studying works of art", *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 2004, pp. 732-738.

[46] G. Bertolotti, D. Bersani, P. P. Lottici, M. Alesiani, T. Malcherek, J. Schlüter "Micro-Raman study of copper hydroxychlorides and other corrosion products of bronze samples mimicking archaeological coins", Springer Verlag, 2011, pp. 54-63.

[47] Ι.Πρασιανάκης, "Μη καταστροφικός έλεγχος των υλικών, Η μέθοδος των υπερήχων", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2003.

[48] Α. Γ. Παπαγεωργίου, «Έλεγχος των υλικών με τη μέθοδο των υπερήχων και την αυτοματοποιημένη μέθοδο σαρώσεως C-scan», Μεταπτυχιακή εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2004,.