

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
Τομέας III Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

“Διαγνωστική μελέτη για την αποτίμηση της κατάστασης φθοράς υπαίθριων  
γλυπτών από γυαλί”

ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΔΗΜΟΣ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: κος ΜΠΑΚΟΛΑΣ ΑΣΤΕΡΙΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

Αθήνα 2023

## Ευχαριστίες

Πριν προχωρήσω στην ανάλυση του θέματος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Κύριο Μπακόλα, Αναπληρωτή Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα πάνω σε ένα γλυπτό, ορόσημο της πόλης των Αθηνών. Από την πρώτη στιγμή, ήταν πάντα πρόθυμος να μου εξηγήσει και να με κατευθύνει στην έρευνά μου, ιδιαίτερα στο πειραματικό σκέλος από το οποίο αποκόμισα πολλές γνώσεις. Πάντοτε ευγενικός και με καλή διάθεση, χάρη στις δικές του κατευθυντήριες οδηγίες, κατάφερα να προσανατολιστώ και να ακολουθήσω το σωστό δρόμο, τόσο κατά την προετοιμασία της εργασίας, όσο και στη γενικότερη πορεία μου στον τομέα της Επιστήμης των Υλικών και της εφαρμογής τους στη διάγνωση της φθοράς και στην προστασία της πολιτιστικής κληρονομιάς. Δεν μπορώ να τον δω διαφορετικά, παρά σαν παιδαγωγικό μου πατέρα.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω θερμές ευχαριστίες προς την Κυρία Καρόγλου Μαρία, μέλος του Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Πάντα ευγενική, ευδιάθετη και με ενδιαφέρον, συνέβαλε τα μέγιστα στη διεξαγωγή της παρούσας έρευνας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδελφούλα μου για τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Χωρίς τη δική τους βοήθεια και αγάπη δε θα μπορούσα να φτάσω ως εδώ.

## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διενέργεια διαγνωστικής μελέτης για τον προσδιορισμό της κατάστασης φθοράς του γλυπτού “ο Δρομέας” του Κώστα Βαρώτσου. Πρόκειται για ένα υπαίθριο γλυπτό το οποίο αποτελείται από γυάλινες πλάκες κολλημένες μεταξύ τους με σιλικόνη και στερεωμένες σε μεταλλικό σκελετό από χάλυβα. Το γλυπτό έχει εγκατασταθεί στην πλατεία Μεγάλης του Γένους Σχολής, στο κέντρο της πόλης των Αθηνών, στην περιοχή κοντά στο ξενοδοχείο Χίλτον. Για τη διεξαγωγή της μελέτης αρχικά συγκεντρώθηκαν πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες των υλικών που συνθέτουν το γλυπτό, ήτοι γυαλί, σιλικόνη και χάλυβα. Στη συνέχεια μελετήθηκε η ιστορία του γλυπτού – έργου σύγχρονης τέχνης και συλλέχθηκαν πληροφορίες σχετικά με την κατασκευή, τη διενέργεια προηγούμενων επεμβάσεων καθαρισμού αλλά και τις περιβαλλοντικές συνθήκες στην περιοχή. Τέλος, ακολούθησε η χρήση μη καταστρεπτικών τεχνικών με σκοπό τον προσδιορισμό της κατάστασης φθοράς του γλυπτού.

Με παρατήρηση τμημάτων γυαλιού από το γλυπτό με **φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο (ODM)** εντοπίστηκαν αποθέσεις λευκού, υπόλευκου καφέ και μαύρου χρώματος με διαφορετική γεωμετρία σωματιδίων, υφή και συγκέντρωση.

Η εξέταση δειγμάτων καθαρού γυαλιού και γυαλιού με επικαθίσεις με **ηλεκτρονική μικροσκοπία συζευγμένη με χημική μικροανάλυση (SEM - EDAX)** έδειξε πως το γυαλί είναι γυαλί σόδα – ασβέστη (soda lime glass) καλυμμένο με αποθέσεις ατμοσφαιρικών ρύπων, και υπολείμματα από προηγούμενους καθαρισμούς.

Η χρήση **φασματοσκοπίας υπερύθρου (ATR – FTIR)** σε δείγματα σιλικόνης από το πάνω και το κάτω μέρος του γλυπτού και σε επικαθίσεις από την επιφάνεια του γυαλιού, έδειξε πως η σιλικόνη είναι πολυσιλοξάνη με περισσότερο φθαρμένη την πάνω λόγω άμεσης έκθεσης στην ακτινοβολία UV. Επιβεβαιώθηκε επίσης πως οι επικαθίσεις προέρχονται από περιβαλλοντικούς ρύπους και υπολείμματα καθαρισμού.

Εφαρμόζοντας **φασματοσκοπία μ-Raman** σε δείγματα σιλικόνης από το πάνω και το κάτω μέρος του γλυπτού καθώς σε δείγμα επικαθίσεων, καθαρού γυαλιού και γυαλιού με επικαθίσεις, επιβεβαιώθηκαν οι προηγούμενες διαπιστώσεις.

Με **θερμική ανάλυση (DTA – TG)** σε δείγματα σιλικόνης από το πάνω και το κάτω μέρος του γλυπτού μελετήθηκε και πάλι η διαφορά στην αντοχή μεταξύ των δύο δειγμάτων.

Τέλος, με **θερμογραφία υπερύθρου** διαπιστώθηκαν στο γλυπτό θερμοκρασιακές διακυμάνσεις ανά περιοχές, ανάλογα με τον προσανατολισμό τους, τη μορφολογία τους αλλά και τις καιρικές συνθήκες.

## Abstract

The aim of this thesis is to carry out a diagnostic study in order to determine the state of wear of the statue "The Runner – ο Δρομέας" by Kostas Varotsos. It is an outdoor statue consisting of glass plates glued together with silicone and fixed to a steel metal frame. The statue has been installed in the square of the Great School of the Nation, in the center of the city of Athens, near the Hilton Hotel. In order to carry out the study, information was first gathered about the properties of the materials that make up the statue, namely glass, silicone and steel. Then the history of the monument has been studied and information has been collected about the construction, the execution of previous cleaning operations and the environmental conditions in the area. Finally, the use of non-destructive techniques followed in order to determine the state of wear of the statue.

Observation of glass sections from the sculpture with a **portable digital optical microscope (ODM)** revealed deposits of white, off-white, brown and black color with different particle geometry, texture and concentration.

The examination of samples of clean glass and glass with deposits by **electron microscopy coupled with chemical microanalysis (SEM - EDAX)** showed that the glass is soda lime glass covered with deposits of atmospheric pollutants, and residues from previous cleanings.

The use of **infrared spectroscopy (ATR – FTIR)** on silicone samples from the top and bottom of the sculpture and on deposits from the surface of the glass, showed that the silicone is polysiloxane with the top more worn due to direct exposure to UV radiation. It was also confirmed that the deposits come from environmental pollutants and cleaning residues.

Applying **μ-Raman spectroscopy** to silicone samples from the top and bottom of the sculpture as well as to deposits, clear glass and glass with deposits sanokes, the previous findings were confirmed.

With **thermal analysis (DTA – TG)** on silicone samples from the top and bottom of the sculpture the difference in strength between the two samples was again studied.

Finally, with **infrared thermography**, temperature variations were found in the sculpture by area, depending on their orientation, morphology and weather conditions.

## Πίνακας Περιεχομένων

Κατάλογος εικόνων.....	7
Κατάλογος πινάκων.....	16
Κατάλογος διαγραμμάτων.....	17
<b>Κεφάλαιο 1: Ιστορία της τεχνολογίας του γυαλιού.....</b>	<b>20</b>
1.1. Αρχαιότητα.....	20
1.2. Ρωμαϊκή υαλουργία.....	26
1.3. Δυτική Ευρώπη – Μεσαιωνικοί χρόνοι.....	32
1.4. Ισλαμική υαλουργία.....	37
1.5. Νεότερη ιστορία.....	39
1.6. Ειδικά θέματα αρχαίας και μεσαιωνικής τέχνης του γυαλιού.....	42
<b>Κεφάλαιο 2: Γυαλί.....</b>	<b>47</b>
2.1. Χημική σύσταση και ιδιότητες του γυαλιού.....	47
2.2. Λοιπές ιδιότητες του γυαλιού.....	50
2.3. Παρασκευή γυαλιού.....	56
2.4. Φθορά του γυαλιού.....	68
2.5. Μέθοδοι για τον προσδιορισμό του γυαλιού.....	82
2.6. Συντήρηση και προστασία γυάλινων κατασκευών.....	96
<b>Κεφάλαιο 3: Πολυμερικά υλικά – σιλικόνη.....</b>	<b>107</b>
3.1. Πολυμερικά υλικά.....	107
3.2. Σιλικόνη.....	114
<b>Κεφάλαιο 4: Μέταλλο.....</b>	<b>120</b>
Δομικά μέταλλα.....	120
Ο σίδηρος στις δομικές κατασκευές.....	125
<b>Κεφάλαιο 5: Σύγχρονα έργα τέχνης από γυαλί – ο Δρομέας του Κώστα Βαρώτσου.....</b>	<b>131</b>
5.1. Το γυαλί στη σύγχρονη τέχνη – Modern Art Glass.....	131
5.2. Σύνθετα έργα τέχνης.....	134
5.3. Ο Κώστας Βαρώτσος.....	137
5.4. Ο Δρομέας.....	140
5.5. Επεμβάσεις καθαρισμού του Δρομέα.....	143
<b>Κεφάλαιο 6: Πειραματική διαδικασία.....</b>	<b>148</b>
6.1. Καταγραφή περιβαλλοντικών ρύπων κοντά στην τοποθεσία του γλυπτού.....	148

6.2. Φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο (ODM).....	152
6.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης συζευγμένη με χημική μικροανάλυση (SEM – EDAX) .....	153
6.4. Θερμογραφία υπερύθρου.....	154
6.5. Υπέρυθρη φασματοσκοπία (ATR – FTIR).....	157
6.6. Θερμική ανάλυση (DTA – TG).....	158
6.7. Φασματοσκοπία μ – Raman.....	159
<b>Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα - Συζήτηση αποτελεσμάτων.....</b>	<b>161</b>
7.1. Φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο (ODM).....	161
7.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης συζευγμένη με χημική μικροανάλυση (SEM – EDAX)....	167
7.3. Θερμογραφία υπερύθρου.....	182
7.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου (ATR – FTIR).....	200
7.5. Φασματοσκοπία μ-Raman.....	203
7.6. Θερμική ανάλυση (DTA – TG).....	209
<b>Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα – προοπτικές.....</b>	<b>212</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>213</b>

## Κατάλογος εικόνων

- **Εικόνα εξωφύλλου:** Βορειοδυτική όψη του γλυπτού “ο Δρομέας” στη σημερινή του θέση στην πλατεία της Μεγάλης του Γένους Σχολής
- **Εικόνα 1.1.1:**
  - Αριστερά: Γυάλινα αλάβαστρα (μυροδοχεία) από τον τάφο Α του Δερβενίου (325 – 300 π.Χ.) - αρχαιολογικό μουσείο Θεσσαλονίκης
  - Δεξιά: Σφαιρικός αμφορίσκος, κατασκευασμένος με την τεχνική του πυρήνα από αδιαφανές γαλάζιο γυαλί (Κλασική περίοδος) – Μουσείο κυκλαδικής τέχνης
- **Εικόνα 1.1.2:**
  - Αριστερά: Γυάλινος σφαιρικός αρύβαλλος από το νεκροταφείο της Σίνδου (6ος – 5ος αιώνας π.Χ.)
  - Δεξιά: Γυάλινη οινοχόη βυζαντινής περιόδου (3ος – 4ος αιώνας)
- **Εικόνα 1.1.3:**
  - Αριστερά: Αγγείο κατασκευασμένο με τη μέθοδο του πυρήνα. Προέρχεται από τη Μεσοποταμία και χρονολογείται στα 1525 με 1500 π.Χ.)
  - Δεξιά: Αγγεία αιγυπτιακής προέλευσης κατασκευασμένα με τη μέθοδο του πυρήνα. Χρονολογούνται στα 1390 με 1352 (αριστερό) και 1390 με 1336 (δεξί) – 18η Δυναστεία)
- **Εικόνα 1.1.4:**
  - Αριστερά: Αιγυπτιακό αγγείο χυτό σε καλούπι αιγυπτιακής προέλευσης. Χρονολογείται στα 1457 με 1425 – 18η Δυναστεία.
  - Δεξιά: Γυάλινο φοινικικό αλάβαστρο που εντοπίστηκε στο χωριό Rozzuoli στην Ιταλία. Χρονολογείται στην περίοδο μεταξύ 7ου και 6ου αιώνα π.Χ.
- **Εικόνα 1.1.5:**
  - Αριστερά: Αγγεία από διαφανές γυαλί από την Canosa (Κάτω Ιταλία) που χρονολογούνται στα 175 – 200 π.Χ. Το δεξί σκεύος έχει παρασκευαστεί με την sandwich gold/silver μέθοδο.
  - Δεξιά: Αντικείμενο από μωσαϊκό γυαλί από την ανατολική Μεσόγειο. Χρονολογείται στο 2ο αιώνα π.Χ
- **Εικόνα 1.2.1:** Ρωμαϊκή γυάλινη πυξίδα του 1ου αιώνα π.Χ. Οι πυξίδες χρησιμοποιούνταν ήδη από την αρχαία Ελλάδα από επιφανείς γυναίκες για τη φύλαξη κοσμημάτων και

καλυντικών. Αρχικά κατασκευάζονταν από κεραμικό υλικό αλλά αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και άλλα όπως γυαλί.

- **Εικόνα 1.2.2:** Ψηφιδωτή απεικόνιση του Χριστού ως καλό ποιμένα, από το μαυσωλείο της Γάλα Πλακίδια (Gala Placidia), κόρης του αυτοκράτορα Θεοδοσίου Α', στη Ραβέννα.
- **Εικόνα 1.2.3:** Τμήμα από τα ψηφιδωτά της οροφής του καθολικού της ιεράς μονής του Οσίου Λουκά στη Βοιωτία.
- **Εικόνα 1.2.4:** Εικόνογραφημένη σελίδα από το ψαλτήρι του Χλουντώφ (περ. 830 μ.Χ.) όπου αναπαρίστανται εικονομάχοι να καταστρέφουν την εικόνα του Χριστού και παρομοιάζονται με τους σταυρωτές Του.
- **Εικόνα 1.2.5:** Φωτογραφία ψηφιδωτού από τον ναό της Αγίας Σοφίας στην Κωνσταντινούπολη.
- **Εικόνα 1.3.1:** Παραδείγματα βενετσιάνικης υαλουργίας
- **Εικόνα 1.3.2:** Χαρακτηριστικά παραδείγματα βοημικής υαλουργίας
- **Εικόνα 1.3.3:** Air twist (αριστερά) και opaque twist ποτήρια (δεξιά)
- **Εικόνα 1.4.1:** Γυάλινο δοχείο ισλαμικής τέχνης (mosque lamp) που κατασκευάστηκε στη Συρία γύρω στα 1350 μ.Χ. - Λονδίνο, Βρετανικό Μουσείο
- **Εικόνα 1.4.2:** Γυάλινο δοχείο διακοσμημένο με χάραξη με τροχό. Διακρίνεται η ανάγλυφη μορφή ενός αετού. (περ. 12ος αι.)
- **Εικόνα 1.5.1:** Σχεδιαστική απεικόνιση της πρώτης μεθόδου βιομηχανικής παραγωγής γυαλιού το 1860
- **Εικόνα 1.5.2:**
  - Πάνω δεξιά: Ιριδίζων Favrile glass από τον Louis Comfort Tiffany (1896 – 1902)
  - Πάνω αριστερά: Βάζο από crackled glass με παραστάσεις τζιτζικιών και γρύλων από σμάλτο, από τον Emile Galle (1889)
  - Κάτω δεξιά: Δοχείο από Flashed glass στο χρώμα του ρουμπινιού
  - Κάτω αριστερά: Μαρκετερί γυαλιού, έργο του Emile Galle (περ. 1894)
- **Εικόνα 1.6.1:** Άποψη του παραθύρου του ρόδου στον Καθεδρικό της Σαρτρ στη Γαλλία.
- **Εικόνα 3.2.1:** Σχεδιαστική αναπαράσταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας (radiazione riflessa), της ακτινοβολίας που διαπερνά το υλικό (radiazione trasmessa) και της απορροφώμενης ακτινοβολίας (radiazione assorbita)
- **Εικόνα 1.6.2:**
  - Αριστερά: το βάζο Portland που εκτίθεται στο Βρετανικό Μουσείο



- Δεξιά: Αμφορέας από Cameo γυαλί από την Πομπηία (μέσα 1ου αιώνα π.Χ.)
- **Εικόνα 1.6.3:** Αγγεία από φυσητό γυαλί του πρώτου αιώνα μ.Χ. από την Ιταλία
- **Εικόνα 1.6.4:** Ρωμαϊκό φλασκι φυσητό σε καλούπι
- **Εικόνα 2.1.1:** Αναπαράσταση χημικής δομής αργλικής υάλου και υάλου με ασβέστιο, νάτριο και αργίλιο ως σταθεροποιητή.
- **Εικόνα 2.2.1:** Επιφάνεια θραύσης γυάλινου κυλίνδρου που έσπασε με κάμψη.
- **Εικόνα 2.2.2:** Σχεδιαστική αναπαράσταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας (radiazione riflessa), της ακτινοβολίας που διαπερνά το υλικό (radiazione trasmessa) και της απορροφώμενης ακτινοβολίας (radiazione assorbita)
- **Εικόνα 2.3.1:** Σχεδιαστική αναπαράσταση τομής κλιβάνου συνεχούς λειτουργίας
- **Εικόνα 2.3.2:** Πλάγια όψη , κάτοψη και εμπρόσθια τομή κλιβάνου παραγωγής επιπέδου γυαλιού
- **Εικόνα 2.3.3:** Πλάγια όψη και κάτοψη του κλιβάνου παραγωγής φυαλών και άλλων γυάλινων αντικειμένων
- **Εικόνα 2.3.4:** Διεργασία παραγωγής επίπεδου γυαλιού με κύλιση
- **Εικόνα 2.3.5:** Διεργασία παραγωγής επίπεδου γυαλιού με τράβηγμα
- **Εικόνα 2.3.6:** Παραγωγή επίπεδου γυαλιού με τράβηγμα: (α) μέθοδος Fourcault, (b) μέθοδος Pittsburgh
- **Εικόνα 2.3.7:** Παραγωγή επίπεδου γυαλιού με τη μέθοδο της επίπλευσης
- **Εικόνα 2.3.8:** Παραγωγή γυάλινων φιαλών: με πίεση / press and blow method και με φύσημα / blow and blow method
- **Εικόνα 2.3.9:**
  - Αριστερά: Μέθοδοι Gossler και Schuller για την παραγωγή ινών γυαλιού με μηχανικό τράβηγμα
  - Δεξιά: υποβοηθούμενο τράβηγμα τήγματος για παραγωγή υπέρλεπτων ινών
- **Εικόνα 2.3.10:** Μικτή διαδικασία για την παραγωγή υαλοβάμβακα
- **Εικόνα 2.3.11:** Διάταξη παραγωγής οπτικών ινών.
- **Εικόνα 2.4.1:** Σχηματική εξέλιξη διάβρωσης: (α) σχηματισμός στρώματος ενυδάτωσης, (β) μετατροπή του στρώματος σε πήκτωμα πυριτίου, (γ) εξέλιξη του φαινομένου
- **Εικόνα 2.4.2:** Διάγραμμα τάσεων που αναπτύσσονται από κρυστάλλωση χλωριούχου νατρίου (NaCl) συναρτήσει του βαθμού κορεσμού του διαλύματος στους 0, 25 και 50 °C

- **Εικόνα 2.4.3:** Διάγραμμα διαστολής του αλίτη ( $\text{NaCl}$ ), του χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ), του γρανίτη ( $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και του ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας
- **Εικόνα 2.4.4:** Φωτογραφίες από θολωμένο γυαλί
- **Εικόνα 2.4.5:** Φωτογραφίες από στερεομικροσκόπιο γυαλιού με δάκρυσμα
- **Εικόνα 2.4.6:** Ρηγματώσεις σε γυαλί
- **Εικόνα 2.4.7:** Φωτογραφία γυαλιού που έχει υποστεί αλλοίωση χρώματος
- **Εικόνα 2.4.8:** Φωτογραφίες γυαλιού με βελονισμούς.
- **Εικόνα 2.4.9:** Φωτογραφία κρούστας σε γυαλί από κάμερα και από στερεομικροσκόπιο
- **Εικόνα 2.4.10:** Φωτογραφίες γυαλιού με φυλλώδη διάβρωση
- **Εικόνα 2.4.11:** Φωτογραφίες ιριδισμών σε γυαλί
- **Εικόνα 2.4.12:** Γαλακτώδης διάβρωση
- **Εικόνα 2.4.13:** Απώλεια υαλώδους φάσης
- **Εικόνα 2.6.1:** Συντακτικός τύπος του EDTA.
- **Εικόνα 2.6.2:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού με προσωρινά συγκρατημένα θραύσματα
- **Εικόνα 2.6.3:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού με κλειστό καλούπι
- **Εικόνα 2.6.4:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού σε κενό θραυσμάτων μακριά από το αντικείμενο
- **Εικόνα 2.6.5:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού με χρήση καλουπιού που αντιγράφει μια περιοχή και συγκρατεί θραύσματα
- **Εικόνα 2.6.7:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού με χρήση εξωτερικού καλουπιού
- **Εικόνα 2.6.8:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού εύθραυστου αντικειμένου με λεπτά τοιχώματα
- **Εικόνα 2.6.9:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού με προσαρμογή ακρυλικού φύλλου
- **Εικόνα 2.6.10:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού με χύτευση της ρητίνης μακριά από το αντικείμενο
- **Εικόνα 2.6.11:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού με χρήση φυσητού γυαλιού
- **Εικόνα 2.6.12:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού με περιοχές διαφορετικών χρωμάτων
- **Εικόνα 2.6.13:** Συμπλήρωση σπασμένου γυαλιού με χρήση μπαλονιού
- **Εικόνα 3.1.1:** Συνήθεις δομές πολυμερικών μορίων
- **Εικόνα 3.1.2:** Νέες δομές πολυμερικών μορίων: δενδριμερή και υπερδιακλαδωμένα
- **Εικόνα 3.1.3:** Συμπεριφορά άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών σε μεταβολές της θερμοκρασίας

- **Εικόνα 3.2.1:** Δομή πολυμερικής αλυσίδας σιλικόνης
- **Εικόνα 3.2.2:** Σιλικόνη που χρησιμοποιείται σε γωνίες για να εμποδίζει την είσοδο στην υγρασία
- **Εικόνα 4.1.1:** Η πρώτη μεταλλική γέφυρα που κατασκευάστηκε στην Αγγλία.
- **Εικόνα 4.1.2:** Μερικά από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μέταλλα: ορείχαλκος (brass), χάλυβας (steel), αργίλιο (aluminium), χυτοσίδηρος (cast iron)
- **Εικόνα 4.1.3:** Με το έλαστρο τα μέταλλα δίνουν ελάσματα (I) και με το συρματοσύρτη (II) σύρματα
- **Εικόνα 4.2.1:** Σιδηρούχα υλικά
- **Εικόνα 4.2.2:** Διάφοροι τύποι ελαστρων για παραγωγή ράβδων
- **Εικόνα 4.2.3:** Έλαστρο με τρεις κυλίνδρους για παραγωγή ράβδων τετραγωνικής διατομής: διεύθυνση ελάσεως (εικόνα α), πλαστικές παραμορφώσεις κατά την έλαση (εικόνα β)
- **Εικόνα 4.2.4:** Διάταξη κάθετου ελαστρού με δύο ζεύγη κυλίνδρου
- **Εικόνα 4.2.5:** Επεξεργασία χαλύβδινων ράβδων με τη μέθοδο της έλξης
- **Εικόνα 5.1.1:** Βαρίδι χαρτιών από γυαλί, μουσείο γυαλιού Corning, Νέα Υόρκη
- **Εικόνα 5.1.2:** Υαλογραφίες σε παράθυρα της βιβλιοθήκης του Εθνικού Εβραϊκού Πανεπιστημίου στην Ιερουσαλήμ
- **Εικόνα 5.1.3:**
  - Αριστερά: Υπαίθριο γλυπτό ύψους 4 μέτρων από γυαλί του Dale Chihuly για μια έκθεση στους κήπους Kew του Λονδίνου το 2005.
  - Δεξιά: Γυάλινο γλυπτό του David Patchen από μια παρουσίαση στο Σαν Φρανσίσκο.
- **Εικόνα 5.2.1:** Έργο κολάζ του Kurt Schwitters με τίτλο “ Das Unbild” στην κρατική γκαλερί της Στουτγκάρδης
- **Εικόνα 5.2.2:** Έργο συναρμολόγησης (Assemblage) του John Chamberlain με τίτλο “1959” το οποίο φυλάσσεται στο Hirshborn Museum and Sculpture Garden στις ΗΠΑ
- **Εικόνα 5.3.1:** Φωτογραφία του Κώστα Βαρώτσου
- **Εικόνα 5.3.2:** Έργα του Κώστα Βαρώτσου.
  - Πάνω αριστερά: Ο ποιητής – Λευκωσία (Κύπρος)
  - Πάνω δεξιά: Ορίζοντες
  - Κάτω: Μαύρη Αφροδίτη

- **Εικόνα 5.4.1:** Φωτογραφία του “Δρομέα” φωτισμένου τη νύχτα, τοποθετημένου στην κορυφή του πυραμιδωτού σιντριβανιού της πλατείας Ομονοίας
- **Εικόνα 5.4.2:** Φωτογραφία του “Δρομέα” φωτισμένου τη νύχτα, τοποθετημένου στη σημερινή του θέση μπροστά από το Χίλτον
- **Εικόνα 5.4.3:** Τεχνικά σχέδια για την κατασκευή του δρομέα.
- **Εικόνα 5.5.1:** Στιγμιότυπα από τις εργασίες καθαρισμού του “Δρομέα”.
- **Εικόνα 5.5.2:** Το προϊόν Extra RM 31 της Kaercher με το οποίο πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός του “Δρομέα”
- **Εικόνα 6.1.1:** Οριοθέτηση (μπλε τετράγωνο) στο χάρτη της περιοχής από την οποία συλλέχθηκαν στοιχεία ποιότητας του αέρα.
- **Εικόνα 6.2.1:** Τμήματα από τις γυάλινες πλάκες του γλυπτού τα οποία μελετήθηκαν στο εργαστήριο με φορητό μικροσκόπιο
- **Εικόνα 6.3.1:** Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης SEM - EDAX
- **Εικόνα 6.4.1:** Εικόνα της τοποθεσίας όπου διεξήχθησαν οι μετρήσεις.
- **Εικόνα 6.4.2:** Στιγμιότυπο από τη διαδικασία λήψης των θερμογραφημάτων.
- **Εικόνα 7.1.1:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο αποθέσεων λευκού και υπόλευκου χρώματος στην επιφάνεια του γυαλιού **(x30)** και **(x50)**
- **Εικόνα 7.1.2:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο αποθέσεων λευκού και υπόλευκου χρώματος στην επιφάνεια του γυαλιού **(x50)** και **(x120)**
- **Εικόνα 7.1.3:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο αποθέσεων λευκού και υπόλευκου χρώματος στην επιφάνεια του γυαλιού **(x120)**
- **Εικόνα 7.1.4:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο λευκών επικαθίσεων και υπολειμμάτων σιλικόνης στη γυάλινη επιφάνεια **(x50)** και καφέ επικαθίσεων και σιλικόνης κολλημένης στο κάτω μέρος της επιφάνειας **(x30)**
- **Εικόνα 7.1.5:**
  - Αριστερά: Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο γυάλινης επιφάνειας πάνω στην οποία ήταν κολλημένη σιλικόνη την οποία απομακρύναμε με μηχανικές μεθόδους στο εργαστήριο **(x50)**
  - Δεξιά: Φωτογραφία γυαλιού με σιλικόνη να καλύπτει ένα μέρος της επιφάνειάς του (η σιλικόνη βρίσκεται κάτω από την κόκκινη επισήμανση) **(x50)**

- **Εικόνα 7.1.6:**
  - Αριστερά: Γυάλινη επιφάνεια ύστερα από τη μηχανική αποκόλληση σιλικόνης από αυτήν (**x120**)
  - Δεξιά: Τμήμα σιλικόνης που αποκολλήθηκε από τη γυάλινη επιφάνεια (**x120**)
- **Εικόνα 7.1.7:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο μικρορηγματώσεων στο γυαλί (**x30**)
- **Εικόνα 7.1.8:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο επικαθίσεων λευκού και μαύρου χρώματος στη γυάλινη επιφάνεια (**x30**)
- **Εικόνα 7.1.9:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο επικαθίσεων λευκού, μαύρου και πράσινου χρώματος στη γυάλινη επιφάνεια (**x50**)
- **Εικόνα 7.1.10:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο επικαθίσεων λευκού και μαύρου χρώματος στη γυάλινη επιφάνεια (**x120**)
- **Εικόνα 7.1.11:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο μικρορηγματώσεων στο γυαλί μαζί με αποθέσεις καφέ – μαύρου χρώματος (αριστερά) και απουέσεις λευκού χρώματος (δεξιά) (**x50**).
- **Εικόνα 7.1.12:** Περιττώματα στην επιφάνεια του γυαλιού. Φωτογραφία με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο (**x50**) (αριστερά) και (**x120**) (δεξιά)
- **Εικόνα 7.2.1:** Αποτελέσματα SEM – EDAX για δείγμα γυαλιού χωρίς επικαθίσει
- **Εικόνα 7.2.2:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (**x25**)
- **Εικόνα 7.2.3:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (**x200**)
- **Εικόνα 7.2.4:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (**x1000**)
- **Εικόνα 7.2.5:** Αποτελέσματα EDAX περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων
- **Εικόνα 7.2.6:** Εικόνα SEM της επιφάνειας δεύτερης περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (**x50**)
- **Εικόνα 7.2.7:** Εικόνα SEM της επιφάνειας δεύτερης περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (**x200**)
- **Εικόνα 7.2.8:** Εικόνα SEM της επιφάνειας δεύτερης περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (**x1000**)

- **Εικόνα 7.2.9:** Αποτελέσματα EDAX δεύτερης περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων
- **Εικόνα 7.2.10:** Εικόνα SEM της επιφάνειας (**x200**)
- **Εικόνα 7.2.11:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 εστιασμένη στην περιοχή που είναι καλυμμένη με επικαθίσεις
- **Εικόνα 7.2.12:** Αποτελέσματα EDAX για περιοχή της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 που είναι καλυμμένη με αποθέσεις.
- **Εικόνα 7.2.13:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (**x100**)
- **Εικόνα 7.2.14:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (**x1000**)
- **Εικόνα 7.2.15:** Αποτελέσματα EDAX περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων
- **Εικόνα 7.2.16:** Εικόνα SEM δεύτερης περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων
- **Εικόνα 7.2.17:** Αποτελέσματα EDAX από ανάλυση δεύτερης περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (τμήμα επιφάνειας εντός μαύρου πλαισίου).
- **Εικόνα 7.2.18:** Αποτελέσματα EDAX από ανάλυση ολόκληρης της δεύτερης περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων.
- **Εικόνα 7.2.19:** Εικόνα SEM περιοχής γυαλιού με επικαθίσεις και μαύρα στίγματα (**x100**)
- **Εικόνα 7.2.20:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 εστιασμένη στην περιοχή στο κέντρο όπου η συγκέντρωση ρύπων είναι χαμηλή (**x800**)
- **Εικόνα 7.2.21:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 εστιασμένη στην περιοχή στο κέντρο όπου η συγκέντρωση ρύπων είναι χαμηλή (**x4000**)
- **Εικόνα 7.2.22:** Αποτελέσματα EDAX για περιοχή της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 στο κέντρο η οποία δεν έχει καλυφθεί με αποθέσεις.
- **Εικόνα 7.2.23:** Εικόνα SEM του λευκού κόκκου
- **Εικόνα 7.2.24:** Αποτελέσματα EDAX για spot analysis σε λευκό κόκκο
- **Εικόνα 7.2.25:** Εικόνα SEM μαύρου στίγματος (**x1000**)
- **Εικόνα 7.2.26:** Αποτελέσματα SEM για spot analysis σε μαύρο στίγμα
- **Εικόνα 7.3.1:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου.
- **Εικόνα 7.3.2** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.3:** Νοτιοανατολική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.4:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου

- **Εικόνα 7.3.5:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.6:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου.
- **Εικόνα 7.3.7:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.8:** Νοτιοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.9:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.10:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου.
- **Εικόνα 7.3.11:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.12:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.13:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.14:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.15:** Νοτιοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.16:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.17:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.18:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.19:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου
- **Εικόνα 7.3.20:** Φωτογραφία της περιοχής ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού από την πίσω μεριά του γλυπτού (αριστερά) και τη μπροστινή πλευρά του γλυπτού (δεξιά)
- **Εικόνα 7.3.21:** Περιοχή ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού το πρωί και το μεσημέρι της Τρίτης 6/6/2023
- **Εικόνα 7.3.22:** Περιοχή ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού το πρωί (πάνω αριστερά) και το μεσημέρι και το απόγευμα της Τετάρτης 7/6/2023
- **Εικόνα 7.3.23:** Κάτω μέρος ποδιών του γλυπτού (βορειοανατολική πλευρά γλυπτού)
- **Εικόνα 7.3.24:** Κάτω μέρος ποδιών του γλυπτού (βορειοανατολική πλευρά γλυπτού) το μεσημέρι και το απόγευμα της Τρίτης 6/6/2023
- **Εικόνα 7.3.25:** Κάτω μέρος ποδιών του γλυπτού (βορειοανατολική πλευρά γλυπτού) το μεσημέρι και το απόγευμα της Τετάρτης 7/6/2023
- **Εικόνα 7.5.1:** Φωτογραφία επικαθίσεων πράσινου χρώματος στη γυάλινη επιφάνεια (Λήψη με κάμερα μικροσκοπίου οργάνου ανάλυσης μ-Raman)

## Κατάλογος πινάκων

- **Πίνακας 2.1.1:** Πίνακας κυριότερων τύπων γυαλιών ανάλογα με τη χημική τους σύσταση
- **Πίνακας 2.2.1:** Πίνακας τιμών φυσικών ιδιοτήτων γυαλιού
- **Πίνακας 2.2.2:** Πίνακας όπου φαίνεται το ποσοστό ανακλώμενης ακτινοβολίας, το ποσοστό απορροφώμενης ακτινοβολίας και το ποσοστό ακτινοβολίας που διαπερνά το γυαλί για (α) απλή γυάλινη πλάκα, (β) χρωματισμένο γυαλί και (γ) γυάλινη πλάκα με έντονη ανάκλαση.
- **Πίνακας 2.3.1:** Πίνακας σύστασης ορισμένων τύπων βιομηχανικών γυαλιών
- **Πίνακας 4.1.1:** Φυσικές ιδιότητες των περισσότερων δομικών μετάλλων
- **Πίνακας 4.2.1:** Κατηγορίες επεξεργασμένων χαλύβων
- **Πίνακας 5.5.1:** Πίνακας φυσικοχημικών ιδιοτήτων προϊόντος Extra RM 31
- **Πίνακας 6.1.1:** Πίνακας συγκεντρώσεων ρύπων των λόγω οδικών μεταφορών και της θέρμανσης των κατοικιών (σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) σε τετραγωνική περιοχή πλευράς  $1 \text{ km}^3$  με κέντρο το Δρομέα



## Κατάλογος διαγραμμάτων

- **Διάγραμμα 2.1.1:** Διαγραμματική απεικόνιση των συστατικών του κοινού γυαλιού και της περιεκτικότητας του σε αυτό
- **Διάγραμμα 2.2.1:** Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης γυαλιού (κάτω καμπύλη) και ατσαλιού (πάνω καμπύλη).
- **Διάγραμμα 2.2.2:** Διάγραμμα μεταβολής παράγοντα διαπερατότητας συναρτήσει της γωνίας πρόσπτωσης στο υλικό
- **Διάγραμμα 2.2.3:** Ο νόμος των συχνοτήτων στη θεωρία και την πράξη μέσα από διαγράμματα
- **Διάγραμμα 2.2.4:** Ο νόμος των μαζών στη θεωρία και την πράξη μέσα από διαγράμματα
- **Διάγραμμα 2.5.1:** Φάσματα XRD ράβδων γυαλιού σόδα – ασβέστη (soda lime glass)
- **Διάγραμμα 2.5.2:** Φάσματα XRF γυαλιού σόδα-ασβέστη (soda lime glass)
- **Διάγραμμα 2.5.3:** Αποτελέσματα ανάλυσης UV-Vis σε 4 δείγματα γυαλιού σόδα – ασβέστη (soda lime glass)
- **Διάγραμμα 2.5.4:** Διάγραμμα προσδιορισμού της κινητικής υδρόλυσης της επιφάνειας του γυαλιού.
- **Διάγραμμα 2.5.5:**
  - **Διάγραμμα α:** Φάσματα ICP - OES πυριτίου, ψευδαργύρου και διαλύματος ψευδαργύρου σε χαμηλή και σε υψηλή μάζα αναλύτη.
  - **Διάγραμμα β:** διάγραμμα βαθμονόμησης για τον ψευδάργυρο
- **Διάγραμμα 2.5.6:** Φάσματα ICP - OES πυριτίου, μολύβδου υψηλής πτητικότητας, χρωμίου μέσης πτητικότητας και ζirkονίου
- **Διάγραμμα 2.5.7:** Φάσμα FT-IR σε γυαλί σόδα-ασβέστη (soda lime glass)
- **Διάγραμμα 2.5.8:** Διάγραμμα μεταβολής του ειδικού όγκου του γυαλιού συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας.
- **Διάγραμμα 2.5.9:** Θερμοδιαφορική καμπύλη δείγματος γυαλιού
- **Διάγραμμα 2.5.10:** Γραφική παράσταση του λογαρίθμου της ταχύτητας θέρμανσης του δείγματος  $\ln\beta$  συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας απουαλοποίησης ( $1/T_p$ ) για δείγμα γυαλιού  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$
- **Διάγραμμα 2.5.11:** Γραφική παράσταση του λογαρίθμου της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος αναφοράς και υπό μελέτη δείγματος συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ( $1/T$ ) για δείγμα γυαλιού  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$

- **Διάγραμμα 2.5.12:** Ταχύτητα πυρηνοποίησης δείγματος  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  για δείγματα τα οποία έχουν ήδη υποστεί προηγούμενη θερμική καταπόνηση σε διάφορες θερμοκρασίες
- **Διάγραμμα 2.5.13:** Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του ποσοστού του οξειδίου που έχει αντικατασταθεί από την ένωση  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
- **Διάγραμμα 6.1.1:** Προσδιορισμός συγκέντρωσης σωματιδίων διαστάσεων μικρότερων από 2,5  $\mu\text{m}$  το χρονικό διάστημα 10 – 16 Μαΐου 2023 στην περιοχή του Παγκρατίου
- **Διάγραμμα 6.1.2:** Προσδιορισμός συγκέντρωσης σωματιδίων διαστάσεων μικρότερων από 2,5  $\mu\text{m}$  το χρονικό διάστημα 10 – 16 Μαΐου 2023 στην περιοχή του Γκύζη
- **Διάγραμμα 6.1.3:** Διάγραμμα συγκεντρώσεων ρύπων των λόγω οδικών μεταφορών και της θέρμανσης των κατοικιών (σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) σε τετραγωνική περιοχή πλευράς 1  $\text{km}^2$  με κέντρο το δρομέα
- **Διάγραμμα 6.1.4:** Συγκριτικό διάγραμμα ποσοστιαίων συγκεντρώσεων ρύπων των λόγω οδικών μεταφορών και της θέρμανσης των κατοικιών σε τετραγωνική περιοχή πλευράς 1  $\text{km}^2$  με κέντρο το δρομέα
- **Διάγραμμα 6.3.1:** Αποτελέσματα SEM-EDX γυαλιού σόδα-ασβέστη (soda-lime-glass) ύστερα από διαδικασία ανταλλαγής ιόντων
- **Διάγραμμα 7.3.1:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας του γυαλιού της βορειοδυτικής όψης του γλυπτού στη διάρκεια των τριών ημερών που πραγματοποιήθηκε η λήψη θερμογραφημάτων από το γλυπτό.
- **Διάγραμμα 7.3.2:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας του γυαλιού της βορειοανατολικής όψης του γλυπτού στη διάρκεια των τριών ημερών που πραγματοποιήθηκε η λήψη θερμογραφημάτων από το γλυπτό.
- **Διάγραμμα 7.3.3:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της περιοχής ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού την Τρίτη 6/6/2023
- **Διάγραμμα 7.3.4:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της περιοχής ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού την Τετάρτη 7/6/2023
- **Διάγραμμα 7.3.5:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της περιοχής των βάσεων του γλυπτού την Τρίτη 6/6/2023
- **Διάγραμμα 7.3.6:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της περιοχής των βάσεων του γλυπτού την Τετάρτη 7/6/2023
- **Διάγραμμα 7.4.1:** Αποτελέσματα ανάλυσης ATR – IR για το δείγμα SIL\_DOWN. **Διάγραμμα 7.4.2:** Αποτελέσματα ανάλυσης ATR – IR για το δείγμα SIL\_UP.

- **Διάγραμμα 7.4.3:** Κοινό διάγραμμα απορρόφησης συναρτήσει κυματαριθμού για τα δύο δείγματα σιλικόνης, SIL\_UP και SIL\_DOWN.
- **Διάγραμμα 7.4.4:** Αποτελέσματα ανάλυσης ATR – IR για το δείγμα DEP.0.
- **Διάγραμμα 7.4.5:** Αποτελέσματα ανάλυσης ATR – IR για το δείγμα DEP.1.
- **Διάγραμμα 7.5.1:** Φάσμα μ-Raman εξέτασης δείγματος καθαρού γυαλιού (εστίαση x5 και 5% ένταση ακτινοβολίας laser)
- **Διάγραμμα 7.5.2:** Φάσμα μ-Raman εξέτασης δείγματος καθαρού γυαλιού (εστίαση x5 και 1% ένταση ακτινοβολίας laser)
- **Διάγραμμα 7.5.3:** Φάσμα μ-Raman εξέτασης δείγματος επικαθίσεων στην επιφάνεια του γυαλιού (εστίαση x5 και 1% ένταση ακτινοβολίας laser)
- **Διάγραμμα 7.5.4:** Φάσμα μ-Raman εξέτασης γκριζόχρωμης περιοχής γυαλιού με επικαθίσεις στην επιφάνεια
- **Διάγραμμα 7.5.5:** Φάσμα μ-Raman εξέτασης γκριζόχρωμης περιοχής γυαλιού με ακόμα περισσότερες επικαθίσεις στην επιφάνεια
- **Διάγραμμα 7.5.6:** Φάσμα μ-Raman δείγματος σιλικόνης από τη βάση του γλυπτού – συνολική παρουσίαση και των τεσσάρων περιοχών εξέτασης
- **Διάγραμμα 7.5.7:** Φάσμα μ-Raman δείγματος σιλικόνης από το πάνω μέρος του γλυπτού – συνολική παρουσίαση και των δύο περιοχών εξέτασης
- **Διάγραμμα 7.5.8:** Φάσμα μ-Raman δειγμάτων σιλικόνης από το πάνω μέρος και από τη βάση του γλυπτού
- **Διάγραμμα 7.7.1:** Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής TG (μπλε καμπύλη) και θερμοδιαφορικής ανάλυσης DTA (πράσινη καμπύλη) δείγματος drom\_down σιλικόνης
- **Διάγραμμα 7.7.2:** Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής (μπλε καμπύλη) και θερμοδιαφορικής ανάλυσης (πράσινη καμπύλη) δείγματος drom\_up σιλικόνης

## Κεφάλαιο 1: Ιστορία της τεχνολογίας του γυαλιού

### (1.1) Αρχαιότητα

Σύμφωνα με όσα αναφέρει ο Πλίνιος ο Νεώτερος στο έργο του Φυσική Ιστορία (Naturalis Historia στα λατινικά), η ανακάλυψη του γυαλιού έγινε κατά λάθος από Φοίνικες έμπορους οι οποίοι στην προσπάθειά τους να μαγειρέψουν, άναψαν φωτιά πάνω στην άμμο στις όχθες του ποταμού Βελο στην περιοχή της Συρίας [8].

*“... fama est adpulsa nave mercatorum nitri, cum sparsi per litus epulas pararent nec esset cortinis attollendis lapidum occasio, glaebas nitri e nave subdivisse, quibus accensis, permixta harena litoris, tralucentes novi liquoris fluxisse rivos, et hanc fuisse originem vitri...”*

Plinius, Historia Naturalis

Η αρχαιολογική έρευνα ωστόσο διαψεύδει αυτή τη θεωρία και θεωρεί ότι γυαλί χρησιμοποιείται από την 3η χιλιετία π.Χ. στην περιοχή της Μεσοποταμίας με τη μορφή διακοσμητικής υαλώδους πάστας σε χάνδρες και ένθετες πλάκες. Η πάστα αυτή περιείχε περισσότερη άργιλο και ψηνόταν σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το τυπικό γυαλί. Υαλώδης πάστα χρησιμοποιείτο και στην Αίγυπτο από την εποχή του Μέσου Βασιλείου (2055-1790 π.Χ.). Γυάλινα αγγεία της περιόδου μεταξύ 1000 π.Χ. και 500 π.Χ. έχουν βρεθεί επίσης στην Ινδία και την Κίνα. Στη Μεσόγειο, η χρήση του γυαλιού πιστεύεται ότι ξεκίνησε το 1700 π.Χ. στη Σαρδηνία [5], αλλά και στον υπόλοιπο ελληνικό κόσμο, γινόταν χρήση του γυαλιού για τη μεταφορά και αποθήκευση αρωμάτων. Την υαλουργία εξέλιξαν οι Φοίνικες μεταξύ 7ου και 6ου αιώνα π.Χ. με σκοπό την παρασκευή σκευών οικιακής χρήσης και κοσμημάτων [1].

### Τεχνικές πριν από το φυσικό γυαλί

Πριν την ανακάλυψη του φυσικού γυαλιού, τα γυάλινα αντικείμενα παράγονταν με τέσσερις διαφορετικές τεχνικές: με τη μέθοδο του πυρήνα, την τεχνική του μωσαϊκού, τη χύτευση σε ανοικτά ή κλειστά καλούπια και την τεχνική της λάξευσης [2].

- **Λάξευση:** είναι η παραγωγή ενός αντικειμένου από ένα στερεοποιημένο όγκο γυαλιού με κατάλληλα μέσα κοπής. Ήδη, πριν την ανακάλυψη του γυαλιού, ήταν γνωστή η παραγωγή αντικειμένων από ημιπολύτιμους λίθους με λάξευση. Τα ίδια μέσα χρησιμοποιήθηκαν και στο γυαλί.

- **Χύτευση σε ανοικτά ή κλειστά καλούπια:** χρησιμοποιείται για την παρασκευή ανοικτών δοχείων και αγγείων με μεγάλο όπως κύπελλα, πιάτα, μπουκάλια με ευρύ λαιμό και πλάκες. Η χύτευση ήταν ήδη γνωστή από την κατασκευή των κεραμικών αντικειμένων και των φαγεντιανών και γινόταν είτε απευθείας, είτε στο εργαστήριο (in situ), είτε με την τεχνική του χαμένου κεριού. Η **τεχνική του χαμένου κεριού** αφορά στην κατασκευή της επιθυμητής μορφής σε κηρόμαζα η οποία στη συνέχεια καλύπτεται με πηλό και ψήνεται. Μέσα από ειδικές οπές το κεριό διαφεύγει και μένει μόνο το πήλινο καλούπι το οποίο στη συνέχεια γεμίζεται με λιωμένο μέταλλο, συνήθως ορείχαλκο, και δίνει το επιθυμητό αντικείμενο.
- **Τεχνική του μωσαϊκού:** χρωματιστές γυάλινες ράβδοι τοποθετούνται πάνω σε ένα σκληρό καλούπι και περικλείονται από δεύτερο εξωτερικό καλούπι ώστε να παραμείνουν ενωμένες. Στη συνέχεια, το σύστημα θερμαίνεται και το γυαλί τήκεται και παίρνει την κανονική του μορφή. Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε στη Μεσοποταμία και στη δυτική Ασία.
- **Μέθοδος του πυρήνα:** σχηματίζεται πυρήνας από πυρίμαχο υλικό το οποίο αντιστοιχεί στον εσωτερικό χώρο του υπό κατασκευή αντικειμένου. Ο πυρήνας αυτός εμβαπτίζεται σε τηγμένο γυαλί και στη συνέχεια περιστρέφεται πάνω σε ξύλινη πλάκα ώστε να λάβει το γυαλί τον τελικό του σχηματισμό. Μια παραλλαγή της συγκεκριμένης τεχνικής θέλει το γυαλί να τοποθετείται στον πυρίμαχο πυρήνα με τη μορφή ταινιών. Μόλις ολοκληρωνόταν η κατασκευή του κεντρικού πυρήνα του αντικειμένου, προσαρμόζονταν τα δευτερεύοντα μέρη όπως λαβές, λαιμός ή πόδια. Τέλος, υπήρχε η δυνατότητα **διακόσμησης του βάζου σαν ψαροκόκαλο**. Ο τεχνίτης τοποθετούσε στον πυρίμαχο πυρήνα μια πρώτη στρώση από φύλλα γυαλιού, στη συνέχεια με μια λεπίδα χάραζε ορισμένες περιοχές της στρώσης δημιουργώντας “δρόμους” απ’ όπου περνούσαν επιπλέον λωρίδες γυαλιού διαφορετικού χρώματος. Τέλος, η επιφάνεια λειαινόταν. Αυτή η τεχνική ήταν η πιο συνηθισμένη στην προ – ρωμαϊκή περίοδο και συνήθως με αυτήν παρήγαγαν αντικείμενα διαμέτρου 80 ως 120 mm σε σχήμα αχλαδιού ή καρότου. Τέσσερις τύποι αγγείων που παράγονταν με αυτή την τεχνική είναι το αλάβαστρο, ο αμφορίσκος, ο αρύβαλλος, η οινοχόη.



**Εικόνα 1.1.1:**

Αριστερά: Γυάλινα αλάβαστρα (μυροδοχεία) από τον τάφο Α του Δερβενίου (325 – 300 π.Χ.) - αρχαιολογικό μουσείο Θεσσαλονίκης

Δεξιά: Σφαιρικός αμφορίσκοι, κατασκευασμένος με την τεχνική του πυρήνα από αδιαφανές γαλάζιο γυαλί (Κλασική περίοδος) – Μουσείο κυκλαδικής τέχνης [75]



**Εικόνα 1.1.2:**

Αριστερά: Γυάλινος σφαιρικός αρύβαλλος από το νεκροταφείο της Σίνδου (6ος – 5ος αιώνας π.Χ.) [76]

Δεξιά: Γυάλινη οينوχόη βυζαντινής περιόδου (3ος – 4ος αιώνας) [77]

Τον πρώτο αιώνα π.Χ. αναπτύχθηκε η παραγωγή γυαλιού με εμφύσηση, μια τεχνική ταχύτερη και οικονομικότερη, με αποτέλεσμα την αύξηση της ζήτησης σε γυάλινα αντικείμενα. Περιοχή ανάπτυξης αυτής της τεχνικής φαίνεται να είναι η Συρία και η Παλαιστίνη ενώ στην Ιερουσαλήμ βρέθηκε και το πιο παλιό αντικείμενο από φουσητό γυαλί. Στη Συρία ξεκίνησε επίσης και η παραγωγή του τυπωμένου γυαλιού το οποίο διακοσμούσαν με μοτίβα όμοια με αυτά των αλεξανδρινών ασημένιων αγγείων [3], [4].

### Υαλουργία κλασικής περιόδου.

Η υαλουργία στον ελλαδικό χώρο την κλασική περίοδο περιλαμβάνει τα χυτά αγγεία και αγγεία κατασκευασμένα με τη μέθοδο του πυρήνα. Τα χυτά αγγεία με τη σειρά τους διακρίνονται σε εκείνα που παρήχθησαν την περίοδο 5ος – 4ος αιώνας και σε εκείνα που παρήχθησαν την περίοδο 3ος με 2ος αιώνας.

Όσον αφορά την **μέθοδο του πυρήνα**, διαδόθηκε ευρύτατα στον ελλαδικό χώρο την περίοδο αυτή και παρέμεινε σε χρήση μέχρι και τον πρώτο αιώνα μ.Χ. Χρησιμοποιείτο κυρίως γυαλί από την Αλεξάνδρεια λόγω της υψηλής του ποιότητας, ενώ νησιά όπως η Ρόδος και τα Δωδεκάνησα, αναπτύχθηκαν σε σημαντικά υαλουργικά κέντρα. Αργότερα αναπτύχθηκαν κέντρα στην περιοχή της Συρίας και της Παλαιστίνης, την Κύπρο και την Ιταλία.

Η μέθοδος παρέμενε ίδια με εκείνη των Αιγυπτίων υαλουργών της εποχής του χαλκού, ωστόσο νέα σχήματα και διακοσμήσεις αναπτύχθηκαν, κυρίως μικρού μεγέθους. Τον 6ο αιώνα το αλάβαστρο εμφανίζεται αρκετά συχνά σε όλη τη μεσόγειο και διαδίδεται σταδιακά στην ευρωπαϊκή ενδοχώρα. Τον 5ο αιώνα εμφανίζονται διάφοροι τύποι αρυβάλου και οινόχους. Μάλιστα ορισμένες οινόχους καταλήγουν στη βάση τους σε μυτερή άκρη, χαρακτηριστικό των εργαστηρίων της Ρόδου. Τα χρώματα των γυάλινων αντικειμένων ήταν κυρίως ημιδιαφανές σκούρο μπλε με αδιαφανείς λωρίδες διαφόρων χρωμάτων, αδιαφανές άσπρο με λωρίδες πορφυρού χρώματος ενώ υπήρχαν και αντικείμενα μονόχρωμα [3].



**Εικόνα 1.1.3:**

Αριστερά: Αγγείο κατασκευασμένο με τη μέθοδο του πυρήνα. Προέρχεται από τη Μεσοποταμία και χρονολογείται στα 1525 με 1500 π.Χ.) [79]

Δεξιά: Αγγεία αιγυπτιακής προέλευσης κατασκευασμένα με τη μέθοδο του πυρήνα.  
Χρονολογούνται στα 1390 με 1352 (αριστερό) και 1390 με 1336 (δεξί) – 18η Δυναστεία) [80]

Η τεχνική της **χύτευσης των αγγείων** έφτασε στην ανατολική μεσόγειο και πιθανότατα και στην Ελλάδα την **περίοδο μεταξύ 5ου και 4ου αιώνα**, αλλά δεν διαδόθηκε όσο η μέθοδος του πυρήνα. Χρησιμοποιείτο μεταξύ άλλων και εισαγόμενο γυαλί όπως ημιδιαφανές χρωματιστό από την Περσία. Χυτά αγγεία που κατασκευάζονταν στην Ελλάδα και ανάγονται γύρω στο 425 π.Χ. έχουν βρεθεί σε τάφους στη Βέροια, τη Ρόδο και τη Θεσσαλονίκη. Προς το τέλος του 4ου αιώνα άρχισαν να κατασκευάζονται πυξίδες με τη μέθοδο του χυτού κεριού των οποίων το κάλυμμα ήταν χυτό. Μοιάζουν με κεραμικά και μαρμάρινα αγγεία της περιόδου καθώς και με ορισμένες υδρίες στη Νότια Ιταλία. Πυξίδες απαντώνται κυρίως ως κτερίσματα σε ταφικά μνημεία της Κρήτης, κάτι που επιβεβαιώνει την ανάδειξή της σε σημαντικότερο υαλουργικό κέντρο στα επόμενα χρόνια [3].



**Εικόνα 1.1.4:**

Αριστερά: Αιγυπτιακό αγγείο χυτό σε καλούπι. Χρονολογείται στα 1457 με 1425 – 18η Δυναστεία [81]

Δεξιά: Γυάλινο φοινικικό αλάβαστρο που εντοπίστηκε στο Pozzuoli στην Ιταλία. Χρονολογείται στην περίοδο μεταξύ 7ου και 6ου αιώνα π.Χ. [82]

Την περίοδο μεταξύ **3ου και 2ου αιώνα π.Χ.**, παρατηρείται σημαντική ανάπτυξη της υαλουργίας στον ελληνικό χώρο. Εμφανίζεται ένας νέος τύπος σύνθεσης που αποτελείται από



δύο γυάλινους κυάθους (αγγείο άντλησης κρασιού) πολύ καλά προσαρμοσμένους ο ένας μέσα στον άλλο με φύλλα χρυσού να παρεμβάλλονται μεταξύ τους. Τα λίγα σωζόμενα δείγματα εντοπίζονται στα ερείπια του υαλουργικού κέντρου της Ρόδου και θεωρείται ότι είναι εμπνευσμένα από την αλεξανδρινή παράδοση [3].

### Υαλουργία ελληνιστικής περιόδου

Κατά το δεύτερο μισό του 2ου αιώνα, παρατηρείται έντονη παραγωγή γυάλινων κυάθων στην ανατολική μεσόγειο και ιδιαίτερα στην περιοχή της Συρίας και της Παλαιστίνης. Διακρίνονται σε τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες [3], [4]:

- **Κύαθοι με αυλακωτή διακόσμηση** οι οποίοι εντοπίζονται στην Ελλάδα (και την Κύπρο), την Ιταλία, τη Βόρεια Αφρική, την Ισπανία και τη Γαλατία.
- **Κύαθοι με ραβδωτή διακόσμηση** οι οποίοι είναι πιο σπάνιοι και εντοπίζονται στη Δήλο, την Πύλο, την Κύπρο και σε άλλες ελληνικές περιοχές από το 2ο ως τις αρχές του 1ου αιώνα π.Χ.
- **Κύαθοι με ταινιοειδή διακόσμηση** που εντοπίζονται σε όλη τη Μεσόγειο και τη βόρεια Ευρώπη από τον 1ο π.Χ. αιώνα ως και τον 1ο μ.Χ αιώνα.
- **Κύαθοι με γραμμική διακόσμηση** που εντοπίζονται σε όλο τον ελλαδικό χώρο.
- **Κύαθοι με πολυποίκιλα χρωματιστά μωσαϊκά πρότυπα** που εντοπίζονται στον ελλαδικό χώρο από τα τέλη του 3ου ως της αρχές του 2ου αιώνα π.Χ. και πιο σπάνια μέχρι τον 1ο αιώνα π.Χ.

Επίσης η ελληνιστική υαλουργία διακρίνεται από την κατασκευή και ανάπτυξη τεσσάρων τύπων σκευών [3], [4]:

- Δοχεία από γυαλί που χυτευόταν σε καλούπι και στη συνέχεια υφίσταντο φινίρισμα σε τόρνο. Είχαν άσπρο χρώμα και ήταν διακοσμημένες με γραμμές ή ραβδώσεις οι οποίες είτε σκαλίζονταν στο γυαλί, είτε σχηματίζονταν από χύτευση.
- Sandwich gold/silver βάζα γυαλιού τα οποία εμφανίστηκαν τον 3ο αιώνα. Τρεις καλοδιατηρημένοι γυάλινοι σκύφοι αυτού του είδους (περ. 200 π.Χ.) έχουν ανακαλυφθεί σε τάφο στη Μεσσηνία, στην περιοχή μεταξύ Παλιοναυαρίνου και Διαλισκαρίου των Γαργαλιάνων, εκ των οποίων ένας έφερε ανάγλυφες παραστάσεις λουλουδιών (τύπου millefiori).
- Κούπες, δοχεία και μακρόστενα αγγεία από μωσαϊκό γυαλί.

- Αντικείμενα από γυαλί Cameo το οποίο εμφανίστηκε κατά το τέλος του 1ου αιώνα π.Χ. και παρέμεινε σε κυκλοφορία μέχρι τις αρχές του 1ου αιώνα μ.Χ.



**Εικόνα 1.1.5:**

Αριστερά: Αγγεία από διαφανές γυαλί από την Canosa (Κάτω Ιταλία) που χρονολογούνται στα 175 – 200 π.Χ. Το δεξί σκεύος έχει παρασκευαστεί με την sandwich gold/silver μέθοδο [83]

Δεξιά: Αντικείμενο από μωσαϊκό γυαλί από την ανατολική Μεσόγειο. Χρονολογείται στο 2ο αιώνα π.Χ.[84]

## **(1.2) Ρωμαϊκή υαλουργία**

Μεγάλη ανάπτυξη γνώρισε η υαλουργία και το εμπόριο γυαλιού στα ρωμαϊκά χρόνια, από τον πρώτο αιώνα π.Χ. που εισήχθη στην Ιταλία. Το γυαλί βρήκε εφαρμογές στην κεραμική (όπως μπουκάλια, ποτήρια, κύπελλα κ.λπ.), στους λαμπτήρες λαδιού, στα τζάμια παραθύρων (τόσο σε δημόσια όσο και σε ιδιωτικά κτίρια), σε τεχνικά εργαλεία (όπως καύση αντικειμένων κ.λπ.) και σε ψηφιδωτά δαπέδων και τοίχων (σε μορφή ψηφίδων υαλόπαστας).

### **Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία (μέχρι το 476 μ.Χ.)**

Η απόδοση στον Οκταβιανό Αύγουστο από τη σύγκλητο του τίτλου του πρώτου Ρωμαίου πολίτη (princeps) και κατ' επέκταση η μετατροπή της Ρωμαϊκής δημοκρατίας (Res publica Romana) στη Ρωμαϊκή ηγεμονία (Principatus) και στη συνέχεια στη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία (Imperium Romanum), συνέπεσε χρονικά με την ανακάλυψη του φουσητού γυαλιού. Η τεχνική αυτή, μείωσε σημαντικά το κόστος παραγωγής του γυαλιού και το έκανε πιο προσιτό, με αποτέλεσμα η παραγωγή του να εκτιναχθεί [6], [7]. Κέντρα υαλουργίας εμφανίζονται σε όλη την έκταση της αυτοκρατορίας η οποία εκτεινόταν από τη Μικρά Ασία ως την Ιβηρική Χερσόνησο και από την Αφρική ως τις Βρετανικές νήσους. Η παραγωγή του φουσητού γυαλιού συνεχίστηκε από

τον πρώτο μέχρι τον τέταρτο αιώνα μ.Χ. για την παραγωγή κυρίως σκευών οικιακής χρήσης αλλά και για κιβώτια πλοίων και αποθηκών καθώς έχει χαμηλό βάρος, είναι διαφανές και μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί πολλές φορές. Στα ρωμαϊκά χρόνια ξεκίνησαν επίσης να χρησιμοποιούνται τα υαλοθετήματα, μια μορφή εντοιχιων μωσαϊκών. Παράλληλα, ξεκίνησε η διακόσμηση των γυαλιών με επισμάλτωση, με χρυσό καθώς και η ειδική τους επεξεργασία ώστε να μιμούνται το φυσικό γυαλί, με αποτέλεσμα η αξία αυτών των προϊόντων να είναι ιδιαίτερα υψηλή.

Λόγω της έκτασης της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, οι καινοτομίες στην υαλουργία διαδόθηκαν σε όλη την Ευρώπη. Υπήρχε επικοινωνία μεταξύ των εργαστηρίων σε ανατολή και δύση λόγω της μετανάστευσης τεχνιτών, ενώ τον 3ο αιώνα ιδρύθηκαν υαλουργικά κέντρα και στη Βρετανία, παράγοντας κυρίως απλά δοχεία, μπουκάλια και υαλοπίνακες. Χαρακτηριστική είναι επίσης η ανάπτυξη της τεχνικής διακόσμησης με κοπή και χάραξη του γυαλιού, στην περιοχή της Κολωνίας το 2ο αιώνα μ.Χ. Τέλος, τον 4ο αιώνα με τη διάσπαση της Αυτοκρατορίας σε ανατολικό και δυτικό τμήμα από το Θεοδόσιο, οι σχέσεις ανατολής και δύσης ατόνησαν με αποτέλεσμα τον περιορισμό της υαλουργίας σε τοπικό επίπεδο. Ακόμα, οι συνεχείς πόλεμοι με τα γερμανικά φύλλα και η σταδιακή εγκατάλειψη όλων των εδαφών του δυτικού τμήματος της αυτοκρατορίας, περιόρισαν ακόμα περισσότερο την παραγωγή του γυαλιού. Η υαλουργία στη δυτική Ευρώπη σταμάτησε και επανεμφανίστηκε τον 10 μ.Χ αιώνα. Στο ανατολικό τμήμα της αυτοκρατορίας ωστόσο επιβίωσε και εξελίχθηκε κυρίως μέσω της τέχνης των ψηφιδωτών.

### **Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία (476 μ.Χ. - 1453 μ.Χ.)**

Η υαλουργία στο ανατολικό τμήμα της αυτοκρατορίας, εν γένει συνεχίζει την πορεία που ακολουθούσε και πριν την πτώση του δυτικού τμήματος. Ωστόσο παρατηρείται σε ορισμένο βαθμό έκπτωση στην ποιότητα των αντικειμένων. Κυριαρχούσαν τολμηρές φόρμες, με φαντασία και μεγάλη τεχνική επιδεξιότητα αλλά το γυαλί δεν ήταν πλέον διάφανο, έχανε σε λαμπρότητα και είχε προσμίξεις. Παράλληλα, ο περιορισμός της αυτοκρατορίας στις περιοχές της χερσονήσου του Αίμου, τη Μικρά Ασία, την Αίγυπτο και τη μέση Ανατολή όπου ο Χριστιανισμός ήταν η κυρίαρχη θρησκεία, οδήγησε στην επικράτηση χριστιανικών θεμάτων σε όλους τους τομείς της Τέχνης, συμπεριλαμβανομένης και της υαλουργίας. Χαρακτηριστικά είδη γυάλινων αντικειμένων που παράγονταν είναι:

- πολυγωνικά μπουκάλια εξάγωνα ή οκτάγωνα, άλλα με λαβή και άλλα χωρίς, στην επιφάνεια των οποίων ήταν χυτά διάφορα σύμβολα.

- ποτήρια με χρυσές βάσεις που είχαν ένα χρυσό φύλλο εγχάρακτο ή ζωγραφιστό ανάμεσα σε δύο στρώματα γυαλιού.
- κούπες κυανού χρώματος που χρησιμοποιούνταν ως λάμπες
- ψηφίδες για τα μωσαϊκά τα οποία αποτελούν ένα από τα σημαντικότερα κεφάλαια όλης της βυζαντινής τέχνης



**Εικόνα 1.2.1:** Ρωμαϊκή γυάλινη πυξίδα του 1ου αιώνα π.Χ. Οι πυξίδες χρησιμοποιούνταν ήδη από την αρχαία Ελλάδα από επιφανείς γυναίκες για τη φύλαξη κοσμημάτων και καλλυντικών. Αρχικά κατασκευάζονταν από κεραμικό υλικό αλλά αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και άλλα όπως γυαλί [85].

## Ψηφιδωτά

Κυρίαρχη μορφή έκφρασης της βυζαντινής τέχνης αποτελούν τα ψηφιδωτά. Αποτελούν εξέλιξη μιας μορφής τέχνης που προϋπήρχε για αιώνες, ήδη από του Ελληνιστικούς χρόνους και χρησιμοποιήθηκε για να κοσμήσει ναούς και δημόσια κτίρια στην αυτοκρατορία. Τα θέματα είναι κυρίως θρησκευτικά. Η ιστορία του ψηφιδωτού μπορεί να χωριστεί χρονικά σε τέσσερις μεγάλες περιόδους: την πρώιμη περίοδο, την περίοδο της εικονομαχίας, τη μεσοβυζαντινή και την υστεροβυζαντινή περίοδο.

Η **πρώιμη περίοδος** εκτείνεται από τον 4ο μέχρι και τον 7ο αιώνα και περιλαμβάνει τα πρώτα βήματα ανάπτυξης του βυζαντινού ψηφιδωτού. Ξεκινάει με τη μεταστροφή του αυτοκράτορα Κωνσταντίνου στο Χριστιανισμό, την καθιέρωση της ανεξιθρησκείας στο Ρωμαϊκό Κράτος με το διάταγμα των Μεδιολάνων και την ανάδειξη της Κωνσταντινούπολης στη νέα πρωτεύουσα [58]. Εκκλησίες χτίζονται σε όλη την αυτοκρατορία και διακοσμούνται με ψηφιδωτά στους τοίχους, το δάπεδο και την οροφή. Λίγα δείγματα της τέχνης αυτής της περιόδου έχουν

διατηρηθεί ως τις μέρες μας, με κυριότερους εκπροσώπους τους ναούς της Santa Costanza και της Αγίας Πουδεντιανής (Santa Pudenziana) στη Ρώμη όπως και το ναό της Γεννήσεως στη Βηθλέεμ. Αργότερα, με ψηφιδωτά διακοσμήθηκε ο ναός της του Θεού Σοφίας στην Κωνσταντινούπολη ο οποίος χτίστηκε από τον αυτοκράτορα Ιουστινιανό Α'. Από περιγραφές σύγχρονων ιστορικών και συγγραφέων, είναι γνωστό πως επρόκειτο για έργα μεγάλης καλλιτεχνικής αξίας τα οποία όμως καταστράφηκαν στην περίοδο της εικονομαχίας και αντικαταστάθηκαν αργότερα από άλλα. Τα παλαιότερα ψηφιδωτά που υπάρχουν σήμερα στο ναό της Αγίας Σοφίας χρονολογούνται γύρω στο 10ο με 12ο αιώνα μ.Χ. Τέλος, σημαντικά δείγματα ψηφιδωτών εντοπίζονται και άλλες μεγάλες πόλεις της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας όπως η Ραβέννα η οποία υπήρξε και πρωτεύουσα του δυτικού τμήματος από το 402 μ.Χ. ως το 471 μ.Χ., η Θεσσαλονίκη η οποία αποτέλεσε και τη δεύτερη πιο ισχυρή πόλη του ανατολικού τμήματος της αυτοκρατορίας, αλλά και άλλες περιοχές όπως η Μέση Ανατολή, η Ιορδανία, η Αίγυπτος, ο Λίβανος, η Συρία, το Ισραήλ και η Παλαιστίνη [59].

Η **εικονομαχική περίοδος** ξεκινά το 726 μ.Χ. όταν ο αυτοκράτορας Λέων Γ' ο Ίσαυρος και οι διάδοχοί του, επηρεασμένοι από τις ανεικονικές αντιλήψεις της ανατολής, απαγόρευσαν τη λατρεία των εικόνων, και διεξήχθη σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση λήγει το έτος 787 όταν η αυτοκράτειρα Ειρήνη συγκάλεσε στη Νίκαια της Βιθυνίας τη Ζ Οικουμενική Σύνοδο η οποία αποφάσισε την αναστήλωση των εικόνων. Ύστερα από λίγο ξεκίνησε η δεύτερη φάση της εικονομαχίας η οποία έληξε το έτος 842 όταν η αυτοκράτειρα Θεοδώρα, κυβερνώντας εν ονόματι του γιού της Μιχαήλ Γ', αναγνώρισε την ισχύ των αποφάσεων της Ζ Οικουμενικής Συνόδου και αναίρεσε όλες τις εικονομαχικές αποφάσεις των προηγούμενων αυτοκρατόρων [58]. Όλη αυτή την περίοδο, πολύ μεγάλο μέρος των ψηφιδωτών της πρώιμης περιόδου καταστράφηκε σε βαθμό και έκταση ανάλογα με την εκάστοτε περιοχή. Μετά το πέρας των γεγονότων, το βυζαντινό ψηφιδωτό εισέρχεται σε μια νέα φάση εξέλιξης η οποία θα συνεχιστεί αδιάκοπη μέχρι και τη διάλυση του κράτους από τους Οθωμανούς το 1453 [60].

**Μετά το πέρας της εικονομαχίας**, η ρωμαϊκή καλλιτεχνική δημιουργία εισήλθε σε μια περίοδο άνθισης η οποία κορυφώθηκε την περίοδο 867 – 1056 μ.Χ. και χαρακτηρίστηκε ως Μακεδονική Αναγέννηση. Πρόκειται για τη δεύτερη χρυσή εποχή της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας επί βασιλείας της Μακεδονικής Δυναστείας στην οποία όλοι οι ναοί, με κυριότερο το ναό της Αγίας Σοφίας στην Κωνσταντινούπολη, διακοσμήθηκαν με εξάισια ψηφιδωτά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα ψηφιδωτά στη μονή του Οσίου Λουκά στη Βοιωτία, στη μονή Δαφνίου και στη Νέα Μονή της Χίου. Δείγματα επίσης αυτής της περιόδου συναντώνται και σε

ναούς έξω από τα όρια της αυτοκρατορίας, τα οποία πραγματοποιήθηκαν από Έλληνες καλλιτέχνες για λογαριασμό ξένων ηγεμόνων, όπως για παράδειγμα τα ψηφιδωτά στον καθεδρικό ναό της Κεφαλού (Cefalu) που φιλοτεχνήθηκαν επί βασιλείας του Ρογήρου Β΄ στη Σικελία [60].



*Εικόνα 1.2.2: Ψηφιδωτή απεικόνιση του Χριστού ως καλό ποιμένα, από το μαυσωλείο της Γάλα Πλακίδια (Gala Placidia), κόρης του αυτοκράτορα Θεοδοσίου Α΄, στη Ραβέννα [86].*



**Εικόνα 1.2.3:** Τμήμα από τα ψηφιδωτά της οροφής του καθολικού της ιεράς μονής του Οσίου Λουκά στη Βοιωτία. Διακρίνονται η εικόνα της Πεντηκοστής, οι μορφές δύο αρχαγγέλων (πιθανότατα οι Αρχάγγελοι Γαβριήλ και Μιχαήλ) καθώς και η Παναγία να κρατάει το Χριστό βρέφος πλαισιωμένη από τη φράση “ΤΩ ΟΙΚΩ ΣΟΥ ΠΡΕΠΕΙ ΑΓΙΑΣΜΑ ΚΥΡΙΕ ΕΙΣ ΜΑΚΡΟΤΗΤΑ ΗΜΕΡΩΝ” με την οποία καταλήγει ο 92ος ψαλμός του Δαβίδ [87].



**Εικόνα 1.2.4:** Εικόνογραφημένη σελίδα από το ψαλτήρι του Χλουντώφ (περ. 830 μ.Χ.) όπου αναπαρίστανται εικονομάχοι να καταστρέφουν την εικόνα του Χριστού και παρομοιάζονται με τους σταυρωτές Του [88].



**Εικόνα 1.2.5:** Φωτογραφία ψηφιδωτού από τον ναό της Αγίας Σοφίας στην Κωνσταντινούπολη.

Πολυάριθμες γυάλινες ψηφίδες συνθέτουν αυτή την αιογραφία, απεικονίζοντας δεξιά τον αυτοκράτορα Μεγάλο Κωνσταντίνο και τον αυτοκράτορα Ιουστινιανό αριστερά να παραδίδουν στην Υπεραγία Θεοτόκο και τον Κύριο Ιησού Χριστό τα τείχη της Πόλης και την εκκλησία της Αγίας Σοφίας αντίστοιχα [89].

### **(1.3) Δυτική Ευρώπη - Μεσαιωνικοί χρόνοι**

Η υαλουργία στη δυτική Ευρώπη περιορίστηκε σημαντικά λόγω των βαρβαρικών επιδρομών και την επακόλουθη παρακμή και κατάρρευση του δυτικού τμήματος της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, ακολουθώντας διαφορετική πορεία [9]. Από το έτος 1000 μ.Χ. η σόδα αντικαταστάθηκε με ποτάσα, δηλαδή ανθρακικό κάλιο ( $K_2CO_3$ ), το οποίο προμηθεύονταν από τις στάχτες από καύση οξιάς και φτέρης. Επίσης, στη Γερμανία αναπτύχθηκε η παραγωγή φύλων γυαλιού. Οι Γερμανοί τεχνίτες φυσούσαν θερμές σφαίρες γυαλιού μετατρέποντάς τες σε κυλίνδρους. Στη συνέχεια τις έκοβαν όσο ήταν ακόμα ζεστές και το γυαλί απλωνόταν σε φύλα. Η τεχνική αυτή τελειοποιήθηκε στη Βενετία, η οποία μετατράπηκε σε σημαντικό κέντρο υαλουργίας, με τους Βενετούς καλλιτέχνες να πωλούν τα προϊόντα τους σε όλη την Ευρώπη.

#### **Βενετική υαλουργία**

Η άνθιση της υαλουργίας στη Βενετία έχει τις ρίζες της στην πτώση του δυτικού τμήματος της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Οι επιδρομές των Γερμανών εισβολέων ανάγκασαν πολλούς από τους κατοίκους του Ρωμαϊκού Κράτους να καταφύγουν στις πόλεις της Ιταλίας για να προστατευτούν. Έτσι συνέβη και στη Βενετία της οποίας ο πληθυσμός αυξήθηκε σημαντικά. Ωστόσο το πρώτο υαλουργικό κέντρο φαίνεται να ιδρύεται γύρω στο 10ο αιώνα, χωρίς όμως να αποτελεί σημαντικό κέντρο. Μετά την άλωση της Κωνσταντινούπολης από του Λατίνους το 1204 και τη διάλυση του ανατολικού Ρωμαϊκού Κράτους, πολλοί υαλουργοί και τεχνίτες μεταφέρθηκαν στη Βενετία, φέρνοντας μαζί τους τις ιδιαίτερες γνώσεις τους πάνω στην παρασκευή και κατεργασία του γυαλιού. Έτσι το 1271 ιδρύεται το σωματείο υαλουργών στη Βενετία και το 1291 μεταφέρονται οι φούρνοι στο νησί Μουράνο ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος πυρκαγιάς εντός του αστικού ιστού. Εκεί παράγονταν γυαλιά, καθρέπτες ενώ από το 1450 και κρύσταλλα με την προσθήκη νατρίου και μαγγανίου (εφεύρεση του Angelo Barovier) [7]. Στη Βενετία χρησιμοποιήθηκε επίσης για πρώτη φορά γυαλί για τη διόρθωση της όρασης, αντικαθιστώντας το βηρύλιο πού ήταν μέχρι τότε σε χρήση [3].



Με το πέρασμα των χρόνων, η συνεχής χορήγηση προνομίων στη Βενετία από τους Ρωμαίους αυτοκράτορες οδήγησε στη ναυτική κυριαρχία της πόλης στη Μεσόγειο και στους δρόμους του εμπορίου. Μαζί με τα εμπορεύματα, μεταφέρονταν γνώσεις και τεχνικές υαλουργίας από τη Μέση Ανατολή, τη Μεσοποταμία και τη Συρία. Ταυτόχρονα, η κατάκτηση της Μέσης Ανατολής το 1402 από τον Ταμερλάνο, αρχηγό των Μογγόλων, ανάγκασε ακόμα περισσότερους τεχνίτες να καταφύγουν στη Βενετία. Τέλος, το πέρασμα από το Μεσαίωνα στην Αναγέννηση, έφερε στο προσκήνιο μια νέα γενιά αριστοκρατών οι οποίοι αναδεικνύονταν σε προστάτες της Τέχνης. Το 13ο αιώνα άρχισαν να παράγονται στην πόλη ζωγραφισμένα γυαλιά, καθώς και άχρωμα γυαλιά, δύο είδη που γνώρισαν παράλληλη και συχνά ανταγωνιστική ανάπτυξη.

Η παρακμή της Βενετικής υαλουργίας ξεκινά το 1453 με την κατάκτηση της Κωνσταντινούπολης και τη συνεχή εξάπλωση των Οθωμανών στον Ευρωπαϊκό χώρο. Οι εμπορικοί δρόμοι προς την Ανατολή έκλεισαν, ενώ καταργήθηκαν και τα προνόμια της πόλης η οποία έπρεπε να πλέον να δίνει σκληρές μάχες για να διατηρήσει την κυριαρχία της στη θάλασσα. Το τελειωτικό κτύπημα δίνεται με την ανακάλυψη νέων δρόμων για τις Ινδίες από την Πορτογαλία μέσω του Ακρωτηρίου της Καλής Επλίδας. Η Βενετία χάνει σημαντικό μέρος των εσόδων της με αποτέλεσμα να παρακμάσει μέχρι τη λεηλασία της από της Αυστριακές και Γαλλικές δυνάμεις το 1797.

Όσον αφορά την παραγωγή γυάλινων αντικειμένων, αυτή ακολούθησε την ακόλουθη χρονολογική σειρά:

- Αρχικά κατασκευάζονταν βάζα τα οποία είχαν κάθετες πλευρές, επίπεδη βάση και στηρίζονταν σε ένα πόδι. Το χρώμα τους ήταν συνήθως μπλε ή πράσινο.
- Στη συνέχεια δημιουργήθηκε το κρύσταλλο με την εισαγωγή ασβέστου σε μίγμα σόδας – διοξειδίου του πυριτίου.
- Αργότερα ξεκίνησε η παραγωγή πιάτων, φλυτζανιών (tazzas) φιαλών, δισκοπότηρων και άλλων βάζων από γυαλί ή κρύσταλλο σε χρώματα του μπλε, πράσινου και πορφυρού. Παράλληλα ξεκίνησε η διακόσμηση με σμάλτο και επιχρύσωση που έκαναν τα προϊόντα διάσημα σε όλη την Ευρώπη.
- Γύρω στα 1527 – 1529 εμφανίστηκαν τα filigrana, γυάλινα αντικείμενα από διαυγές γυαλί με διακόσμηση από ίνες στερεού αδιαφανούς λευκού γυαλιού, από έγχρωμο γυαλί ή από μία μόνο ίνα λευκού χρώματος. Τέτοια είναι τα vetro a fili (γυαλί με ίνες), vetro a reticello (γυαλί με κατάλληλα σχηματισμένο πλέγμα στην επιφάνειά του),

vetro a retorti (γυαλί με λευκές ίνες που σχηματίζουν ένα δαντελωτό μοτίβο) και vetro de trina (δαντελωτό μοτίβο).

- Τέλος, το 17ο αιώνα υπό την επίδραση του κινήματος του Μπαρόκ, η διακόσμηση γίνεται υπερβολική, σε σημείο που να μην είναι ελκυστική.

Η βενετική υαλουργία προστατευόταν από ειδική νομοθεσία, γνωστή και ως *Capitolare di Venezia*, σύμφωνα με την οποία εντός των ορίων της Γαληνοτάτης Δημοκρατίας επιτρεπόταν μόνο το τοπικό γυαλί και απαγορευόταν η εισαγωγή γυαλιού από το εξωτερικό. Κινούμενη σε αυτή τη γραμμή, η βενετική σύγκλητος απαγόρευσε η δραστηριοποίηση των Ενετών τεχνικών καθώς και η μετάδοση της γνώσης τους εκτός των ορίων της Δημοκρατίας. Σε αυτή την απόφαση αντέδρασαν πολλές ευρωπαϊκές χώρες προσφέροντας κίνητρα στους Ενετούς υαλουργούς, με χαρακτηριστικές τη Βιέννη, τη Σουηδία και την Αγγλία. Έτσι, η τέχνη της υαλουργίας διαδόθηκε τελικά σε όλη την Ευρώπη με αποτέλεσμα να αναδειχθούν κι άλλες περιοχές όπως η Βοημία, οι Κάτω Χώρες και η Αγγλία.



**Εικόνα 1.3.1:** Παραδείγματα βενετσιάνικης υαλουργίας: θραύσματα αντικειμένου από *vetro a fili* (πάνω αριστερά) [90] , δοχείο από *vetro a reticello* (πάνω δεξιά) [91] και δοχείο από *vetro a retorti* (κάτω) [92]

### Υαλουργία Βοημίας

Ένα άλλο κέντρο ανάπτυξης της υαλουργικής τέχνης αποτέλεσε από το 14ο αιώνα η Βοημία, αρχικά ανεξάρτητο σλαβικό βασίλειο και στη συνέχεια μέρος της Αυστροουγγρικής Αυτοκρατορίας και στη συνέχεια της Τσεχοσλοβακίας. Οι συνθήκες ήταν ευνοϊκές καθώς η περιοχή διαθέτει άφθονες πρώτες ύλες για την παραγωγή του γυαλιού αλλά και ξυλεία για την τήξη τους. Χαρακτηριστικά προϊόντα υαλουργικής δημιουργίας είναι:

- τα δοχεία *roemer* τα οποία αποτελούνται από ένα τεράστιο δοχείο στερεωμένο σε κούφιο κοίλο πόδι από φυσικό γυαλί. Με την πάροδο του χρόνου το δοχείο γινόταν όλο και πιο μικρό και το πόδι όλο και ψηλότερο.
- τα διάτρητα (*Diatreta – cage cups*), διάτρητα κύπελλα με περίτεχνο διάκοσμο ο οποίος προεξέχει σαν δίκτυο και συνδέεται με το κυρίως σώμα με μικρές γέφυρες γυαλιού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της τεχνικής αποτελεί το κύπελλο του Λυκούργου το οποίο σε ανακλώμενο φωτισμό έχει αδιαφανές πράσινο χρώμα και σε διερχόμενο φωτισμό έχει διαφανές κόκκινο.
- η τεχνική *schwatzlot* η οποία αναπτύχθηκε τον 17ο αιώνα και περιελάμβανε τη σχεδίαση εικόνων με μαύρο περίγραμμα σε διαφανές ή καφέ γυαλί.
- Το σκάλισμα (με ή χωρίς τροχό) σε αντικείμενα από τήγμα γυαλιού, ένα υλικό που παραγόταν από ασβέστιο με μίγμα ποτάσας – οξειδίου του πυριτίου.





**Εικόνα 1.3.2:**Χαρακτηριστικά παραδείγματα βοημικής υαλουργίας: δοχείο *roemer* (πάνω αριστερά) [93], *cage cup* (πάνω αριστερά) [94], δοχείο *swartzlot* (κάτω αριστερά) [95] και δοχείο από κρύσταλλο Βοημίας (κάτω δεξιά) [96]

### Υαλουργία στις Κάτω Χώρες

Η υαλουργία στις Κάτω Χώρες, ήτοι Ολλανδία, Βέλγιο και Λουξεμβούργο, εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 15ο αιώνα μέσω του εμπορίου και επηρεάζεται έντονα από τη βενετσιάνικη τεχνοτροπία. Πρώτο είδος γυαλιού είναι το *waldglas* το οποίο παρασκευαζόταν από ποτάσσα σε κίτρινο, πράσινο και καφέ χρώμα. Το πράσινο γυαλί κυριάρχησε την περίοδο μεταξύ 16ου και 17ου αιώνα ενώ τότε εμφανίστηκαν και έργα από μπλε γυαλί.

Ένας άλλος τύπος που εμφανίστηκε εκείνη την περίοδο ήταν τα *roemer* τα οποία, όπως προαναφέρθηκε, κυκλοφορούσαν ήδη στην περιοχή της Βοημίας. Η ιδιαιτερότητα ωστόσο των τεχνητών των Κάτω Χωρών έγκειται στο ότι διακοσμούσαν τα δοχεία αυτά με διάφορα στοιχεία τα οποία ονόμαζαν *runts* και περιελάμβαναν γυάλινα τμήματα χυτά στην επιφάνεια του αντικειμένου και γυάλινες μπλε χάνδρες που τοποθετούσαν στα κέντρα.

Άλλος τύπος δοχείων από φυσικό γυαλί των Κάτω Χωρών αποτελούνταν από έναν στενόμακρο αυλό ύψους 450 mm και πλάτους 50 mm ο οποίος ήταν στερεωμένος πάνω σε ένα ψηλό πόδι.

### Αγγλική υαλουργία (1500 μ.Χ. – 1850 μ.Χ.)

Τέλος, η υαλουργία έφτασε στην Αγγλία στο πρώτο μισό του 16ου αιώνα χάρη σε Γάλλους καλλιτέχνες οι οποίοι μετανάστευσαν από την πόλη της Λωραίνης. Ως πρώτη ύλη για το λιώσιμο των πρώτων υλών χρησιμοποιούσαν ξυλεία με αποτέλεσμα η συνεχής και εντατική παραγωγή να εξαντλήσει τα αγγλικά δάση. Για το λόγο αυτό στις αρχές του 17ου αιώνα, η καύση ξύλου αντικαταστάθηκε από την καύση κάρβουνου. Σημαντικά ονόματα της αγγλικής υαλουργίας είναι:

- ο **Carre'**, πρώτος υαουργός στην Αγγλία ο οποίος χρησιμοποιούσε σόδα αντί για ποτάσα στην παραγωγή του γυαλιού μιμούμενος τους βενετούς συνεργάτες του.
- ο **Verzellini** ο οποίος παρήγαγε γυάλινα σκεύη βενετικού τύπου αλλά πιο απλά και λειτουργικά
- ο **Mansell** ο οποίος ίδρυσε μια σειρά από εργαστήρια υαουργίας, δημιουργώντας έτσι συνθήκες μονοπωλιακού ανταγωνισμού στον τομέα. Χρησιμοποιούσε ασβέστη και σόδα σαν πηγή αλκαλίων και κάρβουνο σαν καύσιμη ύλη, μιμούμενος τα ισπανικά γυαλιά barilla.

Τέλος, σημείο καμπής στην ιστορία της αγγλικής υαουργίας, θεωρείται η ανακάλυψη του γυαλιού μολύβδου από τον **George Ravenscroft**. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή σε μεγάλες ποσότητες αντικειμένων καθημερινής χρήσης από πρώτες ύλες χωρίς προσμίξεις, το λεγόμενο γυαλί flint. Οι τεχνικές παραγωγής και η διακόσμηση αρχικά μιμούνταν βενετσιάνικα σχέδια όπως, μυτερά gadroons και τα baluster, αλλά στη συνέχεια σταδιακά μειώθηκε το βάρος και αυξήθηκε το ύψος των αντικειμένων. Από τα μέσα του 18ου αιώνα υιοθετήθηκαν πιο μοντέρνα σχέδια όπως τα στριφτά με φυσαλίδες αέρα (air twist) και τα στριφτά αδιαφανή (opaque twist). Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνταν εκείνη την περίοδο για τα γυαλιά μολύβδου ήταν η κοπή, η χάραξη (προτιμότερη με τροχό παρά με το χέρι), η επιμετάλλωση (είτε με λάδι σα συνδετικό μέσο, είτε με τήξη μετάλλου πάνω στο γυαλί για μόνιμο αποτέλεσμα) και το σμάλτο.



**Εικόνα 1.3.3:** Air twist (αριστερά) και opaque twist ποτήρια (δεξιά) [97]

#### (1.4) Ισλαμική υαουργία

Στα μέσα του 7ου αιώνα κάνουν την εμφάνισή τους στο προσκήνιο οι Άραβες οι οποίοι κατακτούν τις περιοχές της Μέσης Ανατολής και της Βορείου Αφρικής, οι οποίες μέχρι τότε βρίσκονταν κάτω από ρωμαϊκό έλεγχο. Ως αποτέλεσμα, η υαλουργία στις περιοχές αυτές ακολούθησε διαφορετική κατεύθυνση και μέχρι τα τέλη του 10ου αιώνα είχε διαφοροποιηθεί πλήρως. Στην ισλαμική υαλουργία ξεχωρίζουν οι φυσητές παραστάσεις σε καλούπι, το εγχάρακτο, η διακόσμηση με λαμπερή ζωγραφική, επιχρύσωση και σμάλτο καθώς και το φινίρισμα. Οι τρεις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν από τους Άραβες ήταν [61]:

- **η χαρακτηριστική:** πάνω σε άχρωμες γυάλινες επιφάνειες χάραζαν τα περιγράμματα μορφών και διακοσμητικών θεμάτων και στη συνέχεια τα χρωμάτιζαν σε χρώμα πράσινο του σμαραγδιού ή μπλε.
- **η τεχνική Intaglio:** σχηματίζονταν διακοσμητικές μορφές με τη χάραξη του κάτω μέρους της επιφάνειας του γυαλιού κατά τέτοιο τρόπο ώστε να φαίνεται σαν ανάγλυφο. Το φόντο ωστόσο βρισκόταν στην πάνω πλευρά του γυαλιού. Το αποτέλεσμα ήταν καλύτερο όταν το σχέδιο παρέμενε αδιαφανές ή μερικά γυαλισμένο.
- **η επιχρύσωση και η χρήση σμάλτου:** η διακόσμηση των γυάλινων αγγείων περιελάμβανε επίσης συνδυασμό των υπαρχόντων τεχνικών επιχρύσωσης και των τεχνικών σμάλτου. Συγκεκριμένα, είτε τοποθετούνται οριζόντιες λωρίδες σμάλτου προς σχηματισμό σύνθετων αφηρημένων μοτίβων τα οποία διανθίζονται με παραπομπές από το Κοράνιο, είτε γίνεται μια λεπτή γραμμική διακόσμηση σε κόκκινο χρώμα. Χαρακτηριστικά προϊόντα αυτής της τεχνικής είναι οι λάμπες mosque. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε ως και τα μέσα του 13ου αιώνα. Στα επόμενα χρόνια άρχισε να παρακμάζει δίνοντας όλο και πιο απλά διακοσμητικά θέματα όπως γιρλάντες και φυτά και σταμάτησε τελείως λίγο μετά την κατάκτηση της Δαμασκού από τον Ταμερλάνο, αρχηγό των Μογγόλων.



**Εικόνα 1.4.1:** Γυάλινο δοχείο ισλαμικής τέχνης (*mosque lamb*) που κατασκευάστηκε στη Συρία γύρω στα 1350 μ.Χ. - Λονδίνο, Βρετανικό Μουσείο [98]



**Εικόνα 1.4.2:** Γυάλινο δοχείο διακοσμημένο με χάραξη με τροχό. Διακρίνεται η ανάγλυφη μορφή ενός αετού. (περ. 12ος αι.) [99]

### **(1.5) Νεότερη ιστορία**

Μέχρι τον 14ο αιώνα το γυαλί αποτελούσε είδος πολυτελείας, ειδικά το βενετσιάνικο του οποίου η τεχνική παρέμενε μυστική. Ωστόσο η τιμή του τα επόμενα χρόνια έπεσε σημαντικά λόγω της ανακάλυψης μιας νέας και απλούστερης τεχνικής τήξης των συστατικών της υάλου το 1688 αλλά και της εφεύρεσης του πιεστηρίου γυαλιού το 1827 που επέτρεψε την εντατικοποίηση της παραγωγής. Η πρώτη βιομηχανική συσκευή για την παραγωγή γυάλινων φιαλών κατασκευάστηκε το 1903. Τα επόμενα χρόνια ανακαλύφθηκαν περισσότερες τεχνικές για την παραγωγή και μορφοποίηση του γυαλιού [3], [10]:

- η μέθοδος Fourcault για την παραγωγή τραβηγμένου γυαλιού το 1913
- η μέθοδος Libbey – Owens το 1916
- η μέθοδος απευθείας χύτευσης των διακοσμήσεων στο λιωμένο γυαλί το 1920
- η μέθοδος Pittsburg το 1925
- η μέθοδος παραγωγής γυαλιού ασφαλείας το 1928
- η μέθοδος παρασκευής ιών γυαλιού το 1936
- η μέθοδος Float για την παρασκευή επίπεδου γυαλιού το 1960



**Εικόνα 1.5.1:** Σχεδιαστική απεικόνιση της πρώτης μεθόδου βιομηχανικής παραγωγής γυαλιού το 1860 [100]

### **Το κίνημα της Νέας Τέχνης (Art Nouveau)**

Η Νέα Τέχνη (Art Nouveau) είναι κίνημα που εμφανίστηκε στα τέλη του 19ου αιώνα στην Ευρώπη και αφορούσε πολλούς τομείς της σύγχρονης τέχνης, μεταξύ των οποίων και η υαλουργία. Τα γυάλινα αντικείμενα αυτής της τάσης, διακοσμούνται με πολύχρωμα σχέδια ελικοειδούς ή κυματοειδούς μορφής. Πρόκειται κυρίως για αντικείμενα αισθητικής χρήσης και λιγότερο πρακτικής όπως βάζα, λάμπες και βιτρώ, με εξαίρεση ορισμένα βάζα και πολυελαίους, καθώς και ελάχιστα επιτραπέζια σκεύη. Συνήθως παράγονται στο χέρι και χρωματίζονται με μεταλλικά οξειδία ενώ βρίσκονται ακόμα σε μορφή τήγματος στον κλίβανο. Κυριότεροι εκφραστές της Νέας Τέχνης στην υαλοτεχνία είναι οι γάλλοι Rene Lalique, Emile Galle και οι αδερφοί Gaum. Ξεχωρίζουν επίσης οι Αμερικανοί Louis Comfort Tiffany και Christofer Dresser καθώς και οι Γερμανοί Friedrich Zitzman, Karl Koerring and Max Ritter von Sraun [3].

Η ανάπτυξη της Νέας Τέχνης οφείλεται πρωτίστως στην εξέλιξη της τεχνολογίας του γυαλιού η οποία έδωσε τη δυνατότητα να παράγονται γυαλιά καλύτερου χρώματος, στιλπνότερα και με πιο ασυνήθιστα σχήματα. Νέες τεχνικές ανακαλύφθηκαν ενώ άλλες παλαιότερες συνέχισαν να χρησιμοποιούνται. Αυτές είναι [3]:



- η παραγωγή **γυαλιού αβεντουρίνη** που ξεκίνησε στη Βενετία την περίοδο μεταξύ 17ου και 18ου αιώνα και αφορά την παραγωγή γυαλιού που μιμείται το κεχριμπάρι με αφρώδη μόρια χαλκού στο εσωτερικό του
- η παραγωγή **γυαλιού Cameo** που αφορά το συνδυασμό γυαλιών διαφορετικών χρωμάτων σε στρώματα το οποίο σκαλίζεται για τη δημιουργία λευκών μορφών σε χρωματιστό φόντο
- η παραγωγή **crackled glass** που αφορά την παραγωγή γυαλιού με θραύσματα στο εσωτερικό του που διαθλούν το φως και προσδίδουν στο έργο μια ιδιαίτερη όψη [11].
- η παραγωγή κοσμημάτων **Emaux – Bijoux** όπου ημιδιαφανή στρώματα σμάλτου ενώνονται σε στρώσεις και συνδυάζονται με φύλλα πολύτιμων μετάλλων. Ο συνδυασμός αυτός θερμαίνεται και προσαρμόζεται στην επιφάνεια του γυαλιού
- η παραγωγή **favrile glass** όπου τετηγμένο γυαλί κατεργάζεται με μεταλλικά οξείδια τα οποία απορροφώνται από το γυαλί και δημιουργούν μια ιριδίζουσα επιφάνεια
- η παραγωγή **flashed glass** όπου ένα λεπτότερο εξωτερικό στρώμα γυαλιού συγκολλάται με ένα παχύτερο εσωτερικό, συνήθως διαφορετικού χρώματος, και το σύστημα που προκύπτει εμβαπτίζεται σε τήγμα γυαλιού και στη συνέχεια θερμαίνεται ώστε τα στρώματα να ενωθούν μεταξύ τους. Το εξωτερικό στρώμα στη συνέχεια σκαλίζεται για να αποκαλύψει το κατώτερο στρώμα.
- Η παραγωγή **pate de verre** όπου θραυσμένο γυαλί αναμιγνύεται με χρώμα, σμάλτο και συνδετικό υλικό από καρπό ακακίας και νερό. Η πάστα που δημιουργείται εφαρμόζεται στο εσωτερικό ενός αρνητικού εκμαγείου το οποίο θερμαίνεται. Έτσι η πάστα στο εσωτερικό τήκεται σχηματίζοντας ένα κοίλο αντικείμενο το οποίο μπορεί να έχει λεπτά ή παχιά τοιχώματα, ανάλογα με το πάχος της πάστας [11].





**Εικόνα 1.5.2:**

Πάνω δεξιά: *Iridizyon Favrile glass* από τον Louis Comfort Tiffany (1896 – 1902) [101]

Πάνω αριστερά: *Βάζο από crackled glass* με παραστάσεις τζιτζικιών και γρύλων από σμάλτο, από τον Emile Galle (1889) [102]

Κάτω δεξιά: *Δοχείο από Flashed glass* στο χρώμα του ρουμπινιού [103]

Κάτω αριστερά: *Μαρκετερί γυαλιού, έργο του Emile Galle* (περ. 1894) [104]

## **(1.6) Ειδικά θέματα αρχαίας και μεσαιωνικής τέχνης του γυαλιού**

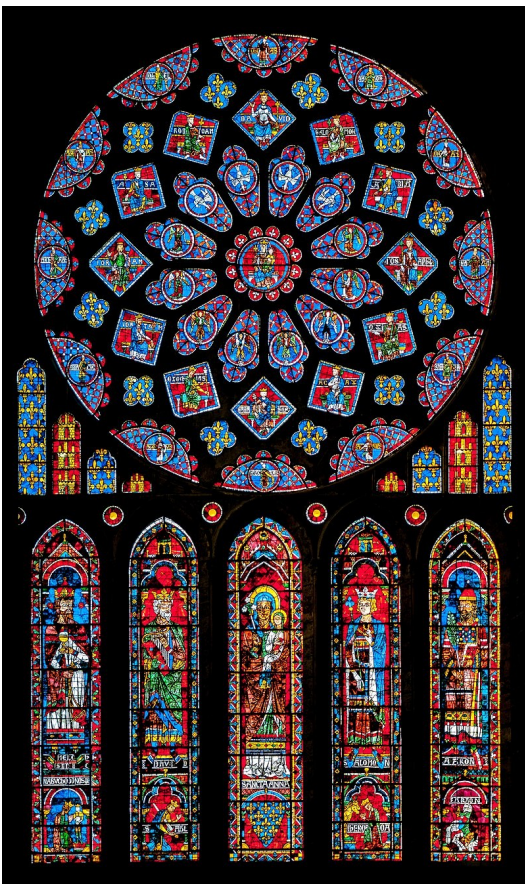
### **Η τέχνη της υαλογραφίας**

Η τέχνη της υαλογραφίας ξεκίνησε στην Αίγυπτο και τη Μεσοποταμία, όπου έχουν βρεθεί και τα αρχαιότερα δείγματα αυτής της τεχνικής. Εξαπλώθηκε γρήγορα και στην περιοχή της Φοινίκης ενώ προϊόντα εντοπίζονται διασκορπισμένα σε όλη τη μεσόγειο. Στον ελληνικό χώρο, τα πρώτα δείγματα υαλογραφίας ανάγονται στη μυκηναϊκή περίοδο και συνεχίζουν μέχρι και τα ρωμαϊκά χρόνια, κυρίως σε τάφους ως κτερίσματα.

Στη δυτική Ευρώπη η τεχνική επανέρχεται στο προσκήνιο κατά τον 11ο αιώνα για τη διακόσμηση των υαλοπινάκων σε κτίρια, κυρίως ναούς. Συνδέθηκε μάλιστα με το γοτθικό ρυθμό ο οποίος κυριαρχούσε στη δυτική ναοδομία εκείνη την περίοδο. Πραγματικά αριστουργήματα υαλογραφίας εντοπίζονται σε ναούς γοτθικού ρυθμού όπως ο καθεδρικός της Παναγίας των Παρισίων στη Γαλλία και ο καθεδρικός του Καντέρμπουρι στην Αγγλία. Η τεχνική εξελίχθηκε, φθάνοντας στο απόγειό της κατά το 12ο και το 13ο αιώνα.

Η παραγωγή των έργων υαλογραφίας εκείνη την περίοδο γινόταν με την ακόλουθη τεχνική. Σε λευκή επιφάνεια από λευκό χρώμα ή κιμωλία σχεδιάζονταν οι μορφές και τα

περιγράμματα των αντικειμένων με μόλυβδο ή κασσίτερο και σημειωνόταν το χρώμα τους. Στη συνέχεια το γυαλί κοβόταν σε κομμάτια τα οποία χρωματίζονταν σύμφωνα με το χρώμα που είχε σημειωθεί στο σχέδιο. Τα κομμάτια συγκολλούνταν μεταξύ τους, αρχικά με γύψο ενισχυμένο με φυτικές ίνες και σίδηρο, αλλά επειδή το πάχος του δεν επέτρεπε τη δημιουργία κομψών συνθέσεων, αντικαταστάθηκε με μόλυβδο. Το γυαλί λόγω του πάχους του ιρίδιζε με αποτέλεσμα τη δημιουργία εντυπωσιακών συνθέσεων. Η τεχνική παρέμεινε η ίδια για 250 χρόνια, μέχρι τον 14ο αιώνα που ανακαλύφθηκε το κίτρινο χρώμα. Τότε οι υαλογράφοι άρχισαν να ζωγραφίζουν τις μορφές πάνω σε ενιαία επιφάνεια γυαλιού, χωρίς να χρειάζεται να συναρμολογήσουν κομμάτια μεταξύ τους. Αυτό οδήγησε σε ακόμα μεγαλύτερη ακμή της τεχνικής, τέτοια ώστε να φτάσει να ανταγωνίζεται τις άλλες ζωγραφικές τέχνες, ακόμα και την προσωπογραφία. Το 16ο αιώνα όμως, η τάση των υαλογράφων να προσπαθούν να αποδώσουν ακόμα και τις παραμικρές λεπτομέρειες των μορφών στο γυαλί όπως στους πίνακες, οδήγησε σε παρακμή της τεχνικής. Σήμερα, η τεχνική εξακολουθεί ακόμα να χρησιμοποιείται, τόσο στη ναοδομία ρωμαιοκαθολικών και ορθοδόξων, όσο και στις άλλες μορφές τέχνης. Ωστόσο η τελειοποίηση των τεχνικών παρασκευής του γυαλιού και το μικρό πάχος του χρησιμοποιούμενου υλικού, δεν επιτρέπουν τον ιριδισμό πλέον του γυαλιού [13], [3], [12].



*Εικόνα 1.6.1: Άποψη του παραθύρου του ρόδου στον Καθεδρικό της Σαρτρ στη Γαλλία. Εικονίζει την Παρθένο Μαρία ως Βασίλισσα των Ουρανών να περιβάλλεται από βασιλείς και Προφήτες της Βίβλου. Εικονίζεται επίσης η Αγία Άννα, μητέρα της Παναγίας. Η σύνθεση αποτελεί δωρεά της Λευκής της Καστίλης (Blanca de Castilla), σύζυγο του Λουδοβίκου Η', βασιλιά της Γαλλίας. Η βασίλισσα καταγόταν από το βασίλειο της Καστίλης, γι' αυτό και εικονίζονται οι βασιλικοί θυρεοί της Γαλλίας και της Καστίλης [14]. [105]*

## Η τεχνική του Cameo (high engraving)

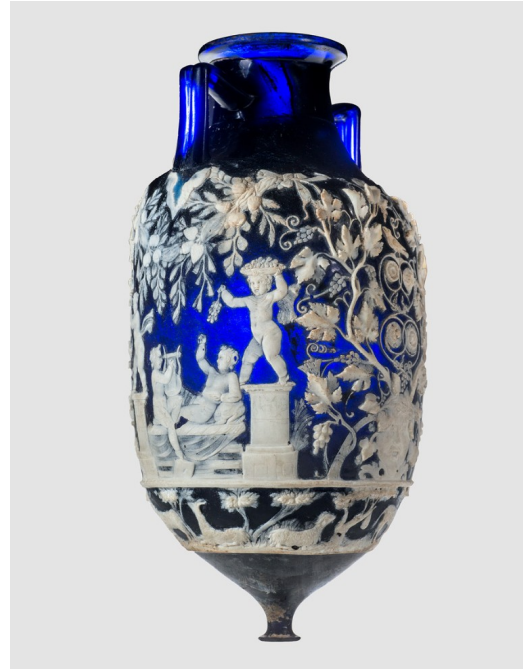
Η τεχνική του Cameo είναι μια υαλουργική τεχνική στην οποία το γυαλί παίρνει μορφή και μορφές σχηματίζονται σε αυτό με κοπή και εγχάραξη πάνω σε ειδικά διαμορφωμένο τροχό κοπής. Η τεχνική επινοήθηκε στην πτολεμαϊκή Αλεξάνδρεια, όπου ήταν έντονη η τάση κατεργασίας του γυαλιού ώστε να ομοιάζει σε ημιπολύτιμους λίθους, και χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον στα ρωμαϊκά χρόνια. Χαρακτηριστικά έργα της ρωμαϊκής περιόδου που έχουν παραχθεί με αυτή την τεχνική είναι το βάζο Portland που φυλάσσεται στο βρετανικό μουσείο και το βάζο Vendage που φυλάσσεται στο Museo Nazionale της Νάπολης στην Ιταλία.

Η παραγωγή των αγγείων Cameo γινόταν από αλληπάλληλα στρώματα γυαλιού σε δύο χρώματα. Οι μορφές σκαλίζονταν στο γυαλί λευκού χρώματος και τα υπόλοιπα κομμάτια του απομακρύνονταν ώστε να αποκαλυφθεί το από κάτω στρώμα γυαλιού αντίθετου χρώματος, λειτουργώντας έτσι ως φόντο. Πιο συγκεκριμένα, οι τεχνίτες ακολουθούσαν τα παρακάτω βήματα:

1. Αρχικά δημιουργούσαν το βάζο με τα δύο στρώματα, μπλε και άσπρο. Σχημάτιζαν με εμφύσηση το εσωτερικό μπλε στρώμα, το οποίο θα λειτουργούσε ως φόντο, και στη συνέχεια το επικάλυπταν βουτώντας το σε χωνευτήριο που περιείχε τήγμα λευκού γυαλιού. Παραλλαγή αυτής της τεχνικής απαιτούσε ο τεχνίτης να σχηματίσει πρώτα ένα βάζο από λευκό γυαλί και στη συνέχεια την εσωτερική στρώση του μπλε γυαλιού φυσώντας εντός του άσπρου βάζου. Το μπλε στρώμα γυαλιού έπρεπε να έχει πάχος 3 mm, ενώ τα δύο στρώματα έπρεπε να έχουν τον ίδιο συντελεστή θερμικής διαστολής και έτσι να μη διαχωρίζονται κατά την ψύξη – απόψυξη του υλικού.
2. Στη συνέχεια, με εμφύσηση ή άλλες τεχνικές, έδιναν στο βάζο την τελική του μορφή.
3. Ακολουθούσε η κατασκευή των λαβών οι οποίες ήταν γυάλινες και συνδέονταν στα κάτω άκρα τους με λευκό γυαλί και στα πάνω άκρα τους με μπλε (συνδέονταν στην περιοχή του λαιμού όπου δεν υπήρχε επικάλυψη από λευκό γυαλί).
4. Στη συνέχεια, σχηματίζονταν σε γύψο ή κεριά αρχέτυπα των μορφών που θα στόλιζαν το βάζο. Με τη βοήθεια αυτών, χαραζόνταν τα περιγράμματα των μορφών στο λευκό γυαλί και απομακρύνονταν τα υπολειπόμενα κομμάτια, ώστε να αποκαλυφθεί το μπλε γυαλί.
5. Τέλος, σχηματίζονταν οι λεπτομέρειες των μορφών όπως χαρακτηριστικά του προσώπου κ.α.

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε και από τους Κινέζους, σύντομα όμως εγκαταλείφθηκε και επανήλθε στο προσκήνιο μόλις στα τέλη του 19ου αιώνα υιοθετώντας το στυλ της Art

Nouveau. Μέχρι τότε, ο Josiah Wedgwood το 1786 είχε κατασκευάσει ένα κεραμικό αντίγραφο του βάζου Portland και ο John Northwood Sen το 1876 κατασκεύασε ένα γυάλινο αντίγραφο το οποίο όμως έσπασε καθώς τα στρώματα δεν είχαν τον ίδιο συντελεστή διαστολής [3], [4], [15], [16].



**Εικόνα 1.6.2:**

Αριστερά: το βάζο Portland που εκτίθεται στο Βρετανικό Μουσείο [106]

Δεξιά: Αμφορέας από Cameo γυαλί από την Πομπηία (μέσα 1ου αιώνα π.Χ.) [107]

### Η τεχνική του φυσητού γυαλιού

Η παρασκευή γυάλινων σκευών με εμφύσηση είναι μια διαδικασία που εφαρμόζεται αναλλοίωτη εδώ και πολλούς αιώνες, από την ανακάλυψή της μέχρι τις μέρες μας. Ο υαλουργός τοποθετεί στο κάτω άκρο ενός σωλήνα τετηγμένο γυαλί. Ο σωλήνας αυτός ονομάζεται φυσητήρας γιατί ο τεχνίτης φυσά μέσα από αυτόν ώστε να δημιουργήσει μια μεγάλη φουσκάλα λιωμένου γυαλιού που θα αποτελέσει τον κύριο όγκο του δοχείου. Πρέπει η θερμοκρασία του σωλήνα να είναι ίδια με του τετηγμένου γυαλιού γιατί διαφορετικά το γυαλί θα ψηχθεί πάνω στο σωλήνα και θα σχηματίσει κρούστα. Μόλις ολοκληρωθεί η εμφύσηση, το αγγείο περιστρέφεται ώστε να λάβει την τελική του διαμόρφωση και στη συνέχεια το άκρο δεύτερου σωλήνα κολλά στον πάτο του αγγείου. Ο σωλήνας αυτός είναι επίσης προθερμασμένος στη θερμοκρασία του γυαλιού και έχει επικάλυψη γυαλιού στο άκρο που θα ακουμπούσε το δοχείο. Έτσι, μπορεί να απομακρυνθεί ο πρώτος σωλήνας με απότομη ψύξη στο σημείο επαφής του με το δοχείο.

Αφού ολοκληρωθεί ο βασικός σχηματισμός του αγγείου, ο υαουργός διαμορφώνει το λαιμό του. Αυτό γίνεται με κατάλληλα εργαλεία ενώ το αγγείο συνεχίζει να περιστρέφεται ώστε να μη χαλάσει το σχήμα του λόγω της βαρύτητας. Όταν το αγγείο είναι έτοιμο, με απότομη ψύξη αφαιρείται και ο δεύτερος σωλήνας και το αγγείο τοποθετείται σε ειδικούς φούρνους ανόπτησης όπου ψύχεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας.

Το φουσητό γυαλί μπορεί να παραχθεί και με φύσημα σε καλούπι ώστε το τελικό αντικείμενο να αποκτήσει μια πιο περίτεχνη μορφή. Η ράβδος – φουσητήρας περιστρέφεται με το γυαλί πάνω σε λεία επιφάνεια ώστε να τυλιχθεί γύρω του ομοιόμορφα και στη συνέχεια ο υαουργός φουσάει ώστε να σχηματιστεί στο γυαλί μια μικρή φουσκάλα. Η φουσκάλας τοποθετείται μέσα σε καλούπι και ο υαουργός συνεχίζει να φουσάει ώστε το δοχείο να αποκτήσει το σχήμα του καλουπιού [7], [3], [4].



**Εικόνα 1.6.3:** Αγγεία από φουσητό γυαλί του πρώτου αιώνα μ.Χ. από την Ιταλία [3]



**Εικόνα 1.6.4:** Ρωμαϊκό φλασκί φουσητό σε καλούπι [3]

## Κεφάλαιο 2: Γυαλί

### (2.1) Χημική σύσταση και ιδιότητες του γυαλιού.

Το κύριο συστατικό του γυαλιού είναι το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) το οποίο βρίσκεται στην άμμο και έχει σημείο τήξης περί τους  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Παράλληλα προστίθενται και ορισμένα πρόσθετα τα οποία χαμηλώνουν σημαντικά το σημείο τήξης, ακόμα και κοντά στους  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Τα πρόσθετα αυτά μπορεί να είναι [17], [18]:

- σόδα η οποία περιέχει ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Η σόδα καθιστά το γυαλί διαλυτό στο νερό και γι' αυτό προστίθεται οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), προκειμένου να το καταστήσει και πάλι αδιάλυτο στο νερό.
- ποτάσα η οποία περιέχει ανθρακικό κάλιο ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )
- βορικά και νιτρικά άλατα

Επίσης προστίθενται και άλλες ουσίες οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την επίδρασή τους στο κρυσταλλικό πλέγμα του γυαλιού, αλλά και με βάση τη γενικότερη επίδρασή τους στο υλικό.

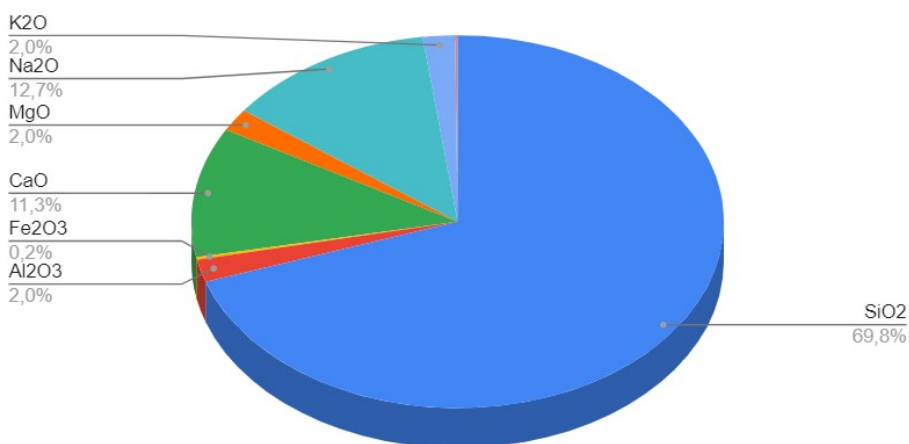
Με βάση την επίδρασή τους στο κρυσταλλικό πλέγμα, διακρίνονται σε:

- **οξείδια που συμβάλλουν στο σχηματισμό πλέγματος:** αυτά είναι οξείδια του θείου, οξείδια του βορίου και οξείδια του φωσφόρου
- **οξείδια που τροποποιούν το πλέγμα:** οξείδια του νατρίου, του καλίου, του ασβεστίου, του μαγνησίου και οξείδια άλλων μετάλλων μονοσθενών ή δισθενών.
- **ενδιάμεσα οξείδια:** οξείδιο του μολύβδου και οξείδιο του αλουμινίου

Με βάση τη γενικότερη επίδρασή τους στο υλικό διακρίνονται σε [6], [18]:



- **ευτηκτικά:** οξείδια του νατρίου και του καλίου που χαμηλώνουν τη θερμοκρασία τήξης και έτσι αυξάνουν την ρευστότητα του γυαλιού κατά την επεξεργασία του.
- **σταθεροποιητές:** οξείδια ασβεστίου, μαγνησίου, βαρίου και ψευδαργύρου που βελτιώνουν τις μηχανικές και χημικές ιδιότητες του γυαλιού.
- **εξευγενιστές (affinanti στα ιταλικά):** τριοξείδιο του αρσενικού και νιτρικά άλατα τα οποία διευκολύνουν την αντιμετώπιση των ατελειών.
- **χρωματιστές:** οξείδια του σιδήρου, του χαλκού, του χρωμίου και του κοβαλτίου που δίνουν χρώμα στο γυαλί. Ο σίδηρος κάνει το γυαλί καφέ ή πράσινο ενώ το χρώμιο και το κοβάλτιο κάνουν το γυαλί πράσινο ή μπλε.

- **αποχρωματιστές:** διοξείδιο του μαγνησίου που απομακρύνει το χρώμα που οφείλεται στην παρουσία άλλων ουσιών από το γυαλί.
- **αδιαφανοποιητές:** φωσφορικό νάτριο, χλωριούχο νάτριο, φωσφορικό ασβέστιο, χλωριούχο ασβέστιο, οξείδιο του κασσιτέρου και τάλκης που καθιστούν το γυαλί αδιαφανές. Ο τύπος αυτός του γυαλιού είναι γνωστός με το όνομα οπαλίνα.



**Διάγραμμα 2.1.1:** Διαγραμματική απεικόνιση των συστατικών του κοινού γυαλιού και της περιεκτικότητας του σε αυτό

**Πίνακας 2.1.1:** Πίνακας κυριότερων τύπων γυαλιών ανάλογα με τη χημική τους σύσταση

Όνομα	Σύσταση	Ιδιότητες	Χρήση
Χαλαζίας - Quartz 	Πάνω από 96% σε οξείδιο του πυριτίου (SiO <sub>2</sub> )	Θερμική αντοχή, υψηλό σημείο μαλακύνσεως, διαπερατότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία	Σε φακούς και εργαστηριακά όργανα
Κοινό γυαλί 	70% διοξείδιο του πυριτίου (SiO <sub>2</sub> ), 15% οξείδιο του νατρίου (Na <sub>2</sub> O), 10% οξείδιο του ασβεστίου (CaO)	Μικρή θερμική αντοχή	Σε φιάλες και υαλοπίνακες
Βοριοπυριτικό γυαλί	60 – 80% οξείδιο του πυριτίου (SiO <sub>2</sub> ) και 10 –	Αντοχή σε θερμοκρασιακές	Πυρίμαχο γυαλί (Pyrex)



Κρύσταλλο (flint)



25% οξείδιο του βορίου  
30 – 70% οξείδιο του  
πυριτίου, 20 – 60%  
οξείδιο του μολύβδου  
και 5 – 20% οξείδιο του  
νατρίου

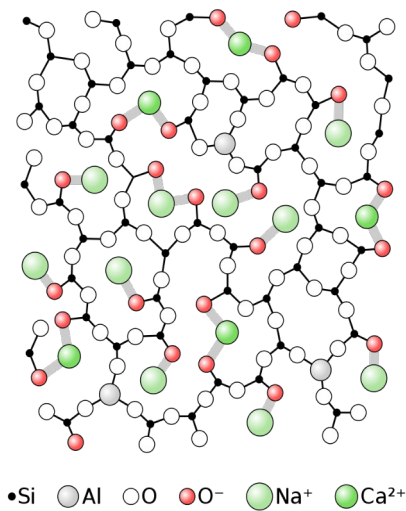
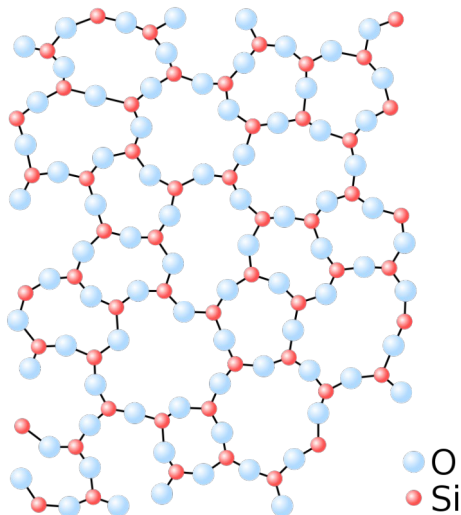
μεταβολές  
Μεγάλη πυκνότητα και Σε οπτικά όργανα και σε  
μεγάλος δείκτης λεπτά φιλμ  
διάθλασης

Αλουμινοπυριτικό γυαλί

70% οξείδιο του  
πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και 10%  
οξείδιο του αργιλίου  
( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Μεγάλη αντοχή στη  
θερμότητα και σε  
χημική προσβολή

Λεπτά φιλμ



**Εικόνα 2.1.1:** Αναπαράσταση χημικής δομής αργιλικής υάλου (δεξιά) και υάλου με ασβέστιο, νάτριο και αργίλιο ως σταθεροποιητή (αριστερά). Είναι φανερή η απουσία τάξης στην πυριτική ύαλο [108]

## (2.2) Λοιπές ιδιότητες του γυαλιού

Τα βασικά χαρακτηριστικά του γυαλιού είναι τα ακόλουθα [3], [18], [19]:

- Είναι άμορφο υλικό το οποίο έχει σε ορισμένες περιπτώσεις κρυσταλλικές μικροδομές.
- Είναι διαφανές, σκληρό και έχει λεία επιφάνεια.
- Είναι εύθραυστο και τείνει να σπάσει σε αιχμηρά θραύσματα.
- Είναι χημικά και βιολογικά αδρανές υλικό.

- Είναι διαφανές στο ορατό φως. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι όποιες ανομοιογένειες στη δομή του είναι μικρότερες από το μήκος κύματος του ορατού φωτός με αποτέλεσμα να μην προκαλούν σκέδασή του. Επίσης, η ενέργεια που προσφέρει το ορατό φως στο υλικό δεν είναι αρκετή για να προκαλέσει μεταπήδηση ηλεκτρονίου από μια ενεργειακή στάθμη σε μια άλλη.
- Δεν είναι διαφανές στο υπέρυθρο φως (μήκος κύματος ακτινοβολίας κάτω από 400 nm) λόγω της σόδας που περιέχει.
- Δεν απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία όταν έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πυρίτιο και συνεπώς μπορεί να τη μεταφέρει εκατοντάδες χιλιόμετρα όταν είναι στη μορφή οπτικών ινών.

Πιο συγκεκριμένα, οι ιδιότητες του γυαλιού μπορούν να καταταχθούν σε θερμοδυναμικές, οπτικές, ηχομονωτικές και μηχανικές.

### Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

Στις ιδιότητες αυτές συγκαταλέγονται [3], [18], [19]:

- Η θερμοκρασία τήξης, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία το γυαλί μετατρέπεται από στερεό σε υγρό.
- Η αγωγιμότητά του, δηλαδή η ικανότητά του να επιτρέπει τη μετάδοση της θερμότητας μέσα από τη μάζα του. Εκφράζεται με το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας ο οποίος αντιστοιχεί στη θερμότητα που διέρχεται από τη μάζα γυαλιού επιφάνειας  $1 \text{ m}^2$  και πάχους  $1 \text{ m}$  όταν η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δύο επιφανειών του είναι  $1$  βαθμός Κέλβιν.
- Η πυκνότητα, δηλαδή η ποσότητα της μάζας ανά μονάδα όγκου του γυαλιού.
- Η σκληρότητα που εκφράζει την αντίσταση ενός υλικού στην εγχάραξη. Όσο μικρότερα είναι τα άτομα του υλικού και όσο πιο κοντά βρίσκονται το ένα με το άλλο, τόσο πιο σκληρό είναι το υλικό. Η σκληρότητα μετράται με διάφορες κλίμακες, μεταξύ αυτών και η κλίμακα Μος από το  $1$  ως το  $10$  με το  $10$  να αντιστοιχεί στο διαμάντι και το  $1$  να αντιστοιχεί στον τάλκη.
- Η ελαστικότητα που αναφέρεται στην ικανότητα ενός υλικού να μην υφίσταται μόνιμη παραμόρφωση όταν εφαρμόζονται σε αυτό τάσεις. Εκφράζεται από το μέτρο ελαστικότητας το οποίο αντιστοιχεί στην κλίση της καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης στην

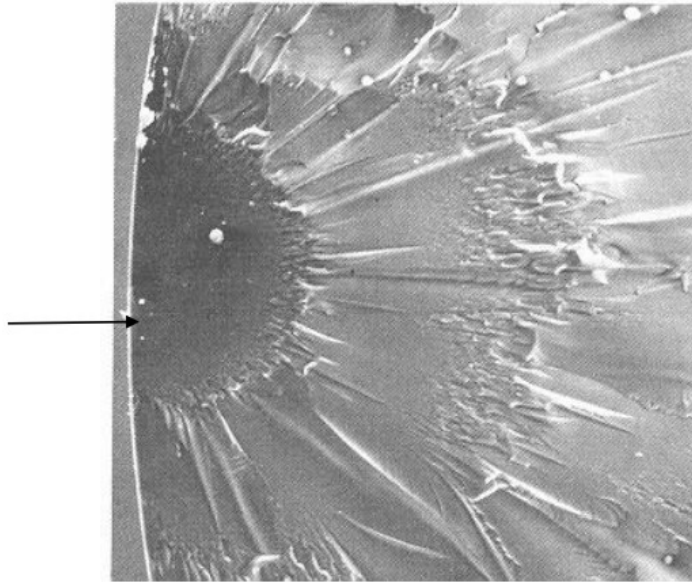
ελαστική περιοχή. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέτρο ελαστικότητας τόσο μικρότερη είναι η ελαστικότητα του υλικού.

- Το όριο διαρροής του γυαλιού που είναι η τιμή της τάσης πέρα από την οποία το σώμα σταματά να παραμορφώνεται ελαστικά και ξεκινά να παραμορφώνεται πλαστικά.
- Η αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό είναι η αντοχή που παρουσιάζει του γυαλί στην εφαρμογή θλιπτικών και εφελκυστικών τάσεων αντίστοιχα.
- Η θραύση του γυαλιού που γίνεται όταν σε κάποιο σημείο της μάζας του σχηματιστεί ρωγμή. Τότε ιόντα πυριτίου διαχέονται εντός της ρωγμής και αυτή συνεχίζει να ανοίγεται με αργό σχετικά ρυθμό. Στο σημείο αυτό, οποιαδήποτε εφαρμογή τάσης προκαλεί ταχύτατη διάνοιξη της ρωγμής και συνεπώς τη θραύση του υλικού. Η θραύση ξεκινά από ένα σημείο της επιφάνειας και μπορεί να διαδοθεί και προς περισσότερες από μία κατευθύνσεις, σχηματίζοντας και διακλαδώσεις. Διευκολύνεται αν το υλικό υφίσταται ταυτόχρονα και χημική προσβολή. Η θραύση του γυαλιού συμβαίνει αμέσως μετά το πέρας της ελαστικής παραμόρφωσης, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης που παρουσιάζεται παρακάτω.

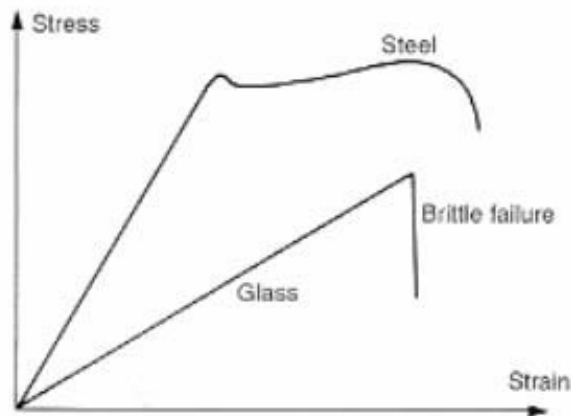
Οι τιμές των παραπάνω ιδιοτήτων για το γυαλί παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 2.2.1:** Πίνακας τιμών φυσικών ιδιοτήτων γυαλιού

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>	<b>Μονάδα μέτρησης</b>
Θερμοκρασία τήξης	520 - 550	βαθμοί Κελσίου (°C)
Αγωγιμότητα	0,8	W/m <sup>2</sup> K
Πυκνότητα	2500	kg/m <sup>3</sup>
Σκληρότητα	7	Βαθμίδα κλίμακας Μος
Όριο θραύσης – Όριο διαρροής (εφελκυσμός)	7	MPa



**Εικόνα 2.2.1:** Επιφάνεια θραύσης γυάλινου κυλίνδρου που έσπασε με κάμψη. Το βέλος δείχνει το σημείο έναρξης της θραύσης [109]

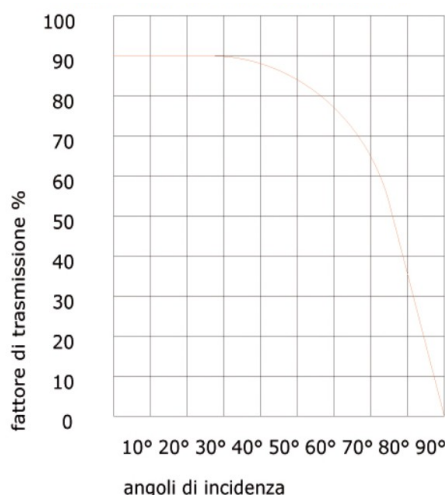


**Διάγραμμα 2.2.1:** Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης γυαλιού (κάτω καμπύλη) και ατσαλιού (πάνω καμπύλη). Παρατηρείται ότι το γυαλί υφίσταται μόνο ελαστική παραμόρφωση (γραμμική σχέση τάσης – παραμόρφωσης) και στη συνέχεια θραύεται. Αντίθετα στο διάγραμμα για το χάλυβα, μετά την ελαστική περιοχή το διάγραμμα συνεχίζει υποδεικνύοντας την πλαστική παραμόρφωση που υφίσταται ο χάλυβας μετά το όριο διαρροής.

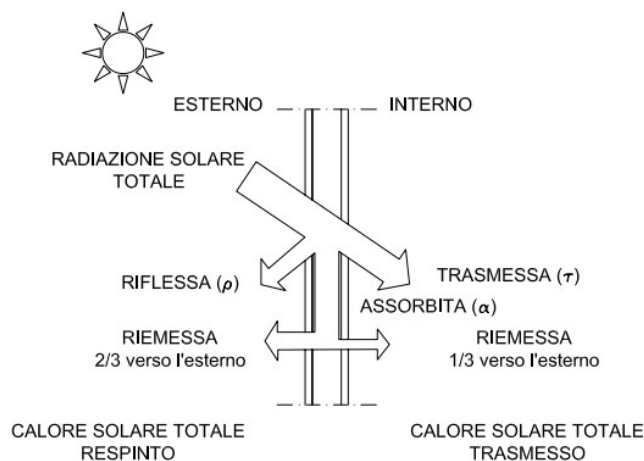
## Οπτικές ιδιότητες γυαλιού

Οι οπτικές ιδιότητες του γυαλιού εξαρτώνται από το χρώμα του, από τυχόν επικαλύψεις που φέρει αλλά και από την κατανομή του ηλιακού φωτός. Αυτές είναι [20], [21]:

- Η ανάκλαση του φωτός που εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας και την παρουσία ή μη επικάλυψης του γυαλιού.
- Η διαπερατότητα στο φως, δηλαδή η ικανότητα του φωτός να περνά μέσα από την υαλώδη πλάκα. Εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας και το πάχος του υλικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και της κάθετης στην υαλώδη επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται και άρα μικρότερο μέρος διέρχεται μέσα από την πλάκα. Επίσης, όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του υλικού, τόσο περισσότερη ακτινοβολία απορροφάται και συνεπώς, λιγότερη ακτινοβολία διαπερνά το γυαλί.
- Η απορρόφηση ενέργειας ακτινοβολίας, δηλαδή το ποσοστό της ακτινοβολουμένης ενέργειας που απορροφά το γυαλί.
- Ο ηλιακός παράγοντας (fattore solare στα ιταλικά) είναι ενδεικτικός του ποσοστού της ηλιακής ακτινοβολίας που διαπερνά τη γυάλινη πλάκα και εισέρχεται στο εσωτερικό του χώρου.
- Ο παράγοντας διαπερατότητας του φωτός, ο οποίος δείχνει την ποσότητα της φωτεινής ροής η οποία, στο ορατό φως, περνά μέσα από το γυαλί αναφορικά με την ευαισθησία του ανθρώπινου ματιού.



**Διάγραμμα 2.2.2:** Διάγραμμα μεταβολής παραγόντα διαπερατότητας συναρτήσει της γωνίας πρόσπτωσης στο υλικό



**Εικόνα 2.2.2:** Σχεδιαστική αναπαράσταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας (*radiazione riflessa*), της ακτινοβολίας που διαπερνά το υλικό (*radiazione trasmessa*) και της απορροφώμενης ακτινοβολίας (*radiazione assorbita*)

**Πίνακας 2.2.2:** Πίνακας όπου φαίνεται το ποσοστό ανακλώμενης ακτινοβολίας, το ποσοστό απορροφώμενης ακτινοβολίας και το ποσοστό ακτινοβολίας που διαπερνά το γυαλί για (α) απλή γυάλινη πλάκα, (β) χρωματισμένο γυαλί και (γ) γυάλινη πλάκα με έντονη ανάκλαση.

Τύπος γυάλινης επιφάνειας	% ποσοστό ανακλώμενης ακτινοβολίας	% ποσοστό απορροφώμενης ακτινοβολίας	% ποσοστό ακτινοβολίας που διαπερνά το υλικό
Διαυγής μονή γυάλινη επιφάνεια πάχους 4 mm	8	12	80
Γυαλί χρωματισμένο στη μάζα του πάχους 4 mm	5	64	31
Γυάλινη πλάκα με έντονη ανάκλαση πάχους 4 mm	57	36	7

### Ηχομονωτικές ιδιότητες

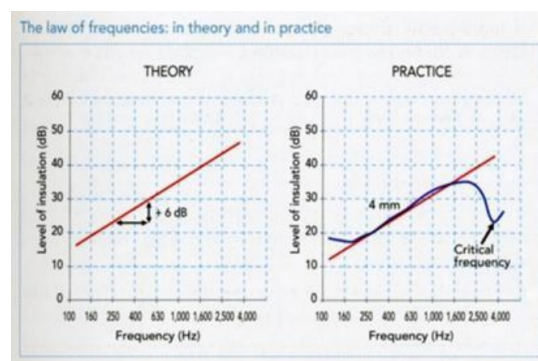
Όπως συμβαίνει με την ακτινοβολία, έτσι και όταν ηχητικά κύματα προσπίπτουν πάνω στο γυαλί, αυτό απορροφά ένα μέρος τους και ταλαντώνεται, ένα άλλο το ανακλά και ένα άλλο μέρος τους επιτρέπει να περάσει μέσα από αυτό. Πιο συγκεκριμένα:

- Απορρόφηση ενέργειας από ηχητικά κύματα: Όταν η συχνότητα του προσπίπτοντος ήχου είναι κοντά στην ιδιοσυχνότητα της γυάλινης πλάκας, τότε αυτή απορροφά ενέργεια και αρχίζει να ταλαντώνεται. Η συχνότητα αυτή αλλάζει με το πάχος του υλικού.
- Διαπερατότητα στον προσπίπτοντα ήχο: η διάδοση του ήχου καθίσταται πιο δύσκολη σε ογκώδη υλικά με μεγάλες ποσότητες περιεχόμενου αέρα στο εσωτερικό τους. Αυτό δε συμβαίνει στην περίπτωση του γυαλιού το οποίο πρέπει να έχει σχετικά μικρό πάχος προκειμένου να εξασφαλίζονται καλές οπτικές ιδιότητες. Μάλιστα στην περίπτωση που η συχνότητα του προσπίπτοντος ήχου ταυτίζεται με την ιδιοσυχνότητα της γυάλινης πλάκας, συμβαίνει δηλαδή συντονισμός, η ποσότητα του ήχου που διαπερνά το υλικό γίνεται μέγιστη. Για την επίτευξη ηχομόνωσης, τοποθετούνται πλάκες από γυαλί στη σειρά ώστε να αυξηθεί το πάχος του υλικού αλλά και να παρεβληθεί αέρας μεταξύ των πλακών.
- Αντήχηση: Αν η συχνότητα του προσπίπτοντος ήχου δεν είναι κοντά στην ιδιοσυχνότητα της γυάλινης πλάκας, τότε αυτή δεν ταλαντώνεται αλλά ανακλά τον ήχο.

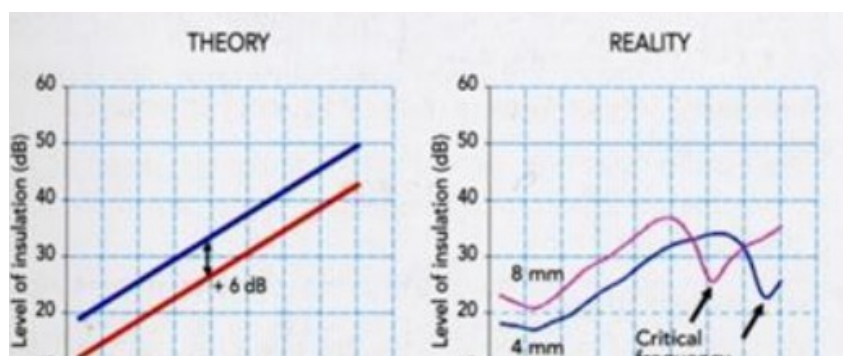
Όσον αφορά τη σχέση συχνότητας και επιπέδου ηχομόνωσης, αυτή προσδιορίζεται με βάση το νόμο των συχνοτήτων και το νόμο των μαζών.

Σύμφωνα με το νόμο των συχνοτήτων, όσο αυξάνεται η συχνότητα του προσπίπτοντος ήχου, τόσο αυξάνεται και η ηχομόνωση που προσφέρει το γυαλί. Στην πράξη αυτό συμβαίνει μέχρι μια ορισμένη τιμή συχνότητας, ύστερα από την οποία το επίπεδο της ηχομόνωσης μειώνεται, μέχρι μια κρίσιμη συχνότητα ( $f_{\text{critical}} = 12800/e$ , με  $e$  το πάχος του γυαλιού) μετά από την οποία παρατηρείται μικρή άνοδος του επιπέδου της ηχομόνωσης.

Ομοίως συμβαίνει και με το νόμο των μαζών, σύμφωνα με τον οποίο αν η μάζα του γυαλιού αυξηθεί, τότε θα αυξηθεί και το επίπεδο της ηχομόνωσης. Στην πράξη, πάλι θα παρατηρηθεί μείωση ύστερα από μια ορισμένη τιμή συχνότητας μέχρι την κρίσιμη συχνότητα που υπολογίστηκε παραπάνω, οπότε και συμβαίνει και πάλι αύξηση [21], [22].



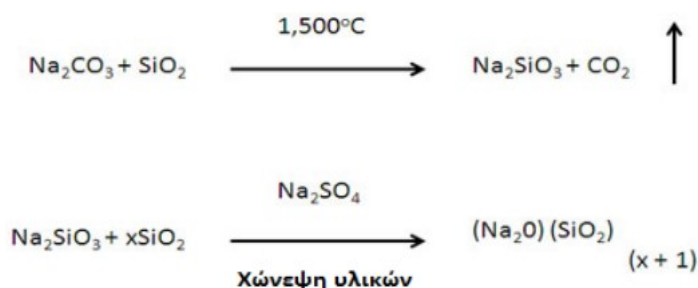
**Διάγραμμα 2.2.3:** Ο νόμος των συχνοτήτων στη θεωρία και την πράξη μέσα από διαγράμματα



**Διάγραμμα 2.2.4:** Ο νόμος των μαζών στη θεωρία και την πράξη μέσα από διαγράμματα

### (2.3) Παρασκευή γυαλιού

Για την παρασκευή του γυαλιού, άμμος, σόδα και ασβεστόλιθος θερμαίνονται στους 1500 °C και συντήκονται. Κατά τη θέρμανση, το ανθρακικό νάτριο και το οξείδιο του πυριτίου δίνουν  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  και διοξείδιο του άνθρακα το οποίο είναι πτητικό και απομακρύνεται από το σύστημα. Στη συνέχεια το  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , παρουσία θειικού νατρίου, αντιδρά με το οξείδιο του πυριτίου και δίνει οξείδιο του νατρίου και οξείδιο του πυριτίου. Η διαδικασία αυτή φαίνεται και στην παρακάτω αλληλουχία χημικών αντιδράσεων.



#### Πρώτες ύλες γυαλιού

Τα περισσότερα από τα βιομηχανικά γυαλιά είναι γυαλιά οξειδίων. Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή τους διακρίνονται σε υαλοσχηματιστές, τροποποιητές και σε λοιπά συστατικά [3], [18], [23].

**(1) Υαλοσχηματιστές:** Σε αυτούς ανήκουν το οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), το οξείδιο του βορίου ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), το οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και το οξείδιο του φωσφόρου ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) το οποίο χρησιμοποιείται μόνο σε συγκεκριμένους τύπους γυαλιού. Το οξείδιο του πυριτίου λαμβάνεται από την άμμο στην οποία βρίσκεται σε περιεκτικότητα 99% ενώ οι ακαθαρσίες βρίσκονται σε περιεκτικότητα ως 0,2%. Το οξείδιο του βορίου λαμβάνεται υπό μορφή σμάλτου και



χρησιμοποιείται ως βορικό οξύ ( $H_3BO_3$ ) ή ως  $2B_2O_3 - Na_2CO_3$ . Το οξείδιο του αλουμινίου ( $Al_2O_3$ ) λαμβάνεται αλουμινοπυριτικά πετρώματα ηφαιστειακής προέλευσης και αστρίους.

**(2) Τροποποιητές:** είναι ουσίες οι οποίες υποβοηθούν την τήξη των υαλοσηματιστών και τη μετατροπή τους στα επιθυμητά συστατικά. Αυτοί είναι το οξείδιο του νατρίου ( $Na_2O$ ), το οξείδιο του καλίου ( $K_2O$ ) και το οξείδιο του ασβεστίου ( $CaO$ ). Το οξείδιο του νατρίου (σόδα) και το οξείδιο του καλίου (ποτάσα) είναι ευτηκτικά υλικά και μειώνουν τη θερμοκρασία τήξης των πρώτων υλών κατά την παρασκευή του γυαλιού. Το οξείδιο του καλίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή κρυστάλλων και χρωματιστών τύπων γυαλιού με αποτέλεσμα λόγω του υψηλού του κόστους, να αυξάνει την τιμή αυτών των αντικειμένων. Το οξείδιο του ασβεστίου, τέλος, χρησιμοποιείται για να προσδώσει σταθερότητα στο τελικό προϊόν και εισάγεται με χρήση ασβεστολίθων, μαρμάρων, δολομίτη μαζί με οξείδιο του μαγνησίου ( $MgO$ ) ή ως ανθρακικό/θειικό ασβέστιο μαζί με οξείδιο του βαρίου ( $BaO$ ).

**(3) Άλλα συστατικά:** Σε αυτά συγκαταλέγονται το οξείδιο του αρσενικού ( $As_2O_3$ ), το οξείδιο του αντιμονίου ( $Sb_2O_3$ ), οξείδιο του μαγγανίου ( $MnO_2$ ) και σελήνιο ( $Se$ ). Η περιεκτικότητά τους δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1% και προστίθενται για να τροποποιήσουν το χρώμα του τελικού προϊόντος.

**Πίνακας 2.3.1:** Πίνακας σύστασης ορισμένων τύπων βιομηχανικών γυαλιών

	$SiO_2$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$P_2O_5$	$Na_2O$	$K_2O$	$CaO$	$BaO$	$MgO$	$PbO$	$ZnO$	$Fe_2O_3$
plate glass, window glass	72.5		1.5		13	0.3	9.3		3			0.1
container glass	73		1		15		10					0.05
electric light bulbs	73		1		16	0.6	5.2		3.6			
borosilicate (Pyrex)	80.6	12.6	2.2		4.2		0.1		0.05			0.05
aluminosilicate (fibers)	54.6	8.0	14.8		←0.6→		17.4		4.5			
"crystal" glass	55.5					11.0				33		
optical glass (heavy flint)	28				1	1				70		
sodium lamp envelopes		36	27					27	10			

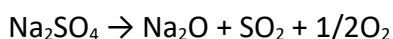
### Διαδικασία παραγωγής γυαλιού

Η παραγωγή του γυαλιού ακολουθεί πάντα την ίδια λογική. Οι πρώτες ύλες συντήκονται μέχρι που προκύπτει ένα ρευστό μίγμα υψηλής θερμοκρασίας. Αυτό ομογενοποιείται και

διαμορφώνεται κατάλληλα ώστε να αποκτήσει το επιθυμητό σχήμα και στη συνέχεια ψύχεται ώστε να στερεοποιηθεί.

**(1) Τήξη:** η τήξη πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες ως 1300 με 1400 °C. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, οι πρώτες ύλες λιώνουν και διασπώνται τα ανθρακικά και θειικά άλατα απελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) και τριοξείδιο του θείου (SO<sub>3</sub>).

**(2) Ομογενοποίηση:** Το μίγμα που προκύπτει από την τήξη των πρώτων υλών δεν είναι ομογενές, αλλά περιέχει μεγάλες ποσότητες εγκλωβισμένου αέρα. Για να απομακρυνθεί αυτός ο αέρας η θερμοκρασία διατηρείται στους 1450 με 1550 °C, πραγματοποιείται ανάδευση του τήγματος και προστίθεται θειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και πεντοξείδιο του αρσενικού (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Το θειικό νάτριο μετατρέπεται σε οξείδιο του νατρίου (Na<sub>2</sub>O) απελευθερώνοντας αέριο διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) και οξυγόνο. Το πεντοξείδιο του αρσενικού μετατρέπεται σε τριοξείδιο του αρσενικού (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) με ταυτόχρονη απελευθέρωση αερίου οξυγόνου (O<sub>2</sub>).



**(3) Μορφοποίηση – διαμόρφωση:** Στο στάδιο αυτό το γυαλί αποκτά την τελική του μορφή. Για τις ανάγκες της εργασίας μειώνεται η θερμοκρασία στους 1000 με 1200 °C ώστε να μπορεί το γυαλί να δουλευτεί.

### **Εξοπλισμός για την παραγωγή του γυαλιού**

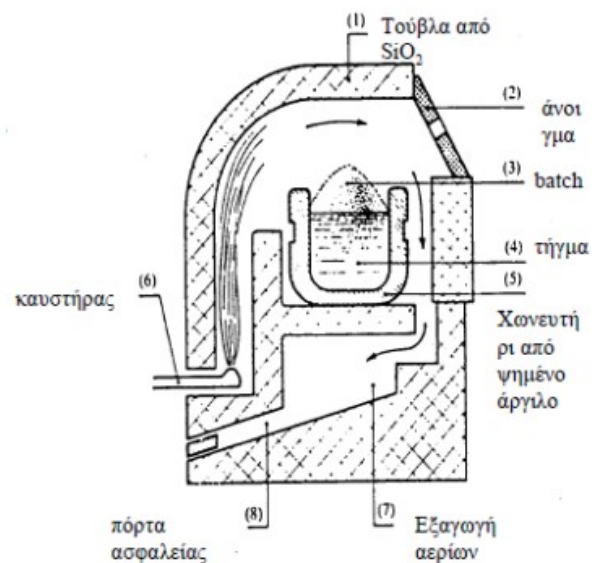
Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του γυαλιού είναι ο κλίβανος όπου γίνεται η τήξη των πρώτων υλών καθώς και εξειδικευμένα μηχανήματα για τη μορφοποίηση του τήγματος όπως κυλινδρικοί τροχοί για την παραγωγή επίπεδου γυαλιού, μηχανικό πιεστήριο για την παραγωγή γυάλινων φυαλών, μηχανή εμφύσησης αέρα, μηχανή Gossler και Schuller για την παραγωγή γυάλινων ινών, η συσκευή Pot – Melter για την παραγωγή ινών τύπου textile fiberglass και άλλες.

### **Κλίβανοι**

Ο κλίβανος αποτελεί την κυριότερη συσκευή στην παραγωγή του γυαλιού. Χρησιμοποιήθηκε από την αρχή της ιστορίας της υαλουργίας και όλα αυτά τα χρόνια έχει λάβει

διάφορες μορφές. Στο εσωτερικό του αναπτύσσονται τεράστιες θερμοκρασίες, ως 1300 με 1400 °C, ικανές για την τήξη των πρώτων υλών που θα δώσουν το γυαλί. Διακρίνονται σε κλιβάνους συνεχούς λειτουργίας, κλιβάνους ασυνεχούς λειτουργίας και κλιβάνους για φυάλες [23].

**(1) Κλίβανοι ασυνεχούς λειτουργίας:** οι κλίβανοι αυτού του τύπου διαθέτουν συνολική χωρητικότητα υλικού προς τήξη ίση με 1000 λίτρα. Διαθέτουν 10 χωνευτήρια κατασκευασμένα από πηλό που έχει ψηθεί στους 1500 °C. Τα χωνευτήρια βρίσκονται εντός κελύφους διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Το υλικό τοποθετείται στο χωνευτήριο, ενώ από ένα άνοιγμα στο κάτω μέρος της συσκευής βρίσκεται το ακροφύσιο του καυστήρα το οποίο εκτινάσσει φλόγες. Έτσι ο αέρας θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία και ακολουθώντας τη διαδρομή στη συσκευή, εξέρχεται μαζί με τα αέρια προϊόντα της καύσης από δεύτερη δίοδο προς το περιβάλλον. Αυτού του είδους οι κλίβανοι δεν επιτρέπουν απεριόριστη χρήση, αλλά το πολύ 20 τήξεις, που αντιστοιχούν σε 10 ως 12 μέρες λειτουργίας. Η τήξη των πρώτων υλών διαρκεί από 6 ως 8 ώρες και η ομογενοποίηση του μίγματος από 4 ως 6 ώρες.



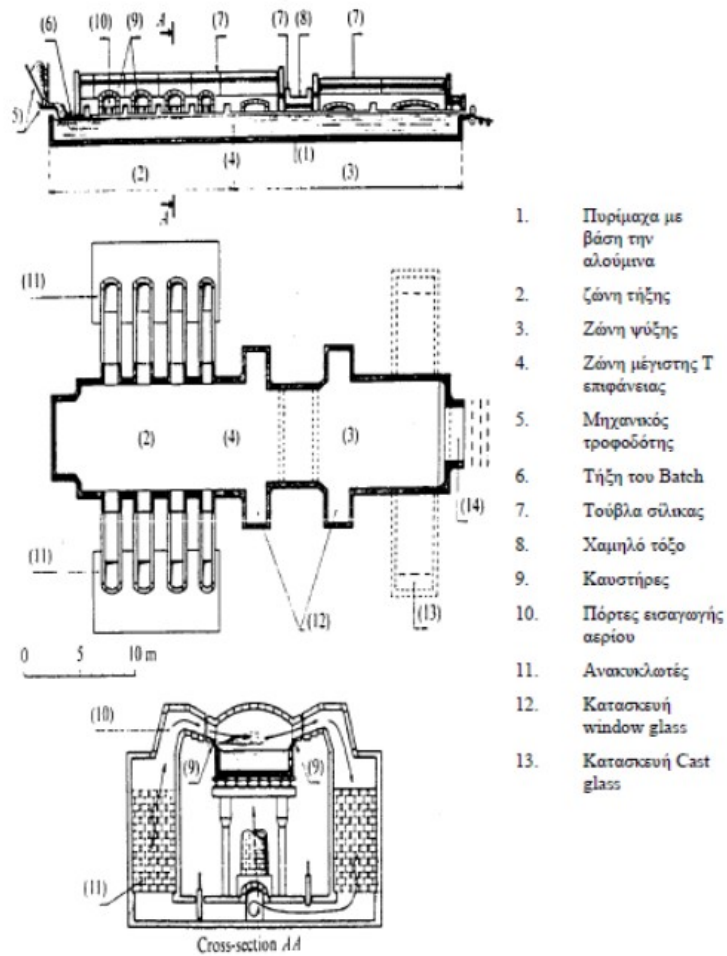
**Εικόνα 2.3.1:** Σχεδιαστική αναπαράσταση τομής κλιβάνου συνεχούς λειτουργίας [109]

**(2) Κλίβανοι συνεχούς λειτουργίας:** οι κλίβανοι αυτοί χωρίζονται σε δύο επιμέρους κατηγορίες: στους κλιβάνους παραγωγής επίπεδου γυαλιού και στους κλιβάνους παραγωγής φυαλών.

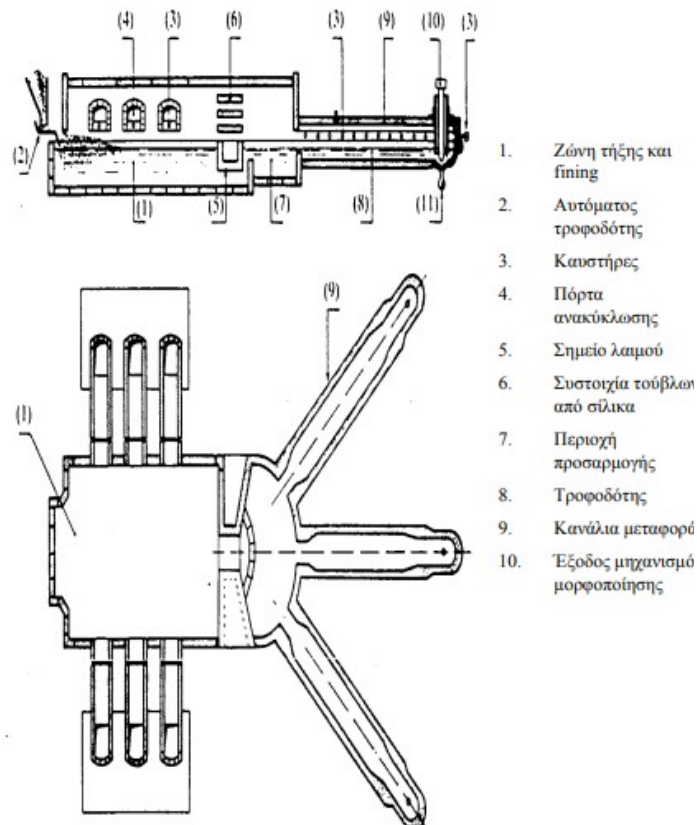
- **Κλίβανοι παραγωγής επίπεδου γυαλιού:** αυτού του τύπου οι κλίβανοι είναι κατάλληλοι για μαζική παραγωγή. Ο κλίβανος αποτελείται κατά μήκος του από τρεις ζώνες: τη ζώνη τροφοδοσίας όπου εισέρχεται η πρώτη ύλη μηχανικά, τη ζώνη τήξης όπου λιώνει το υλικό

και τη ζώνη ψύξης όπου το τήγμα ψύχεται και εξέρχεται από την έξοδο της συσκευής ως επίπεδο γυαλί. Πάνω από τη ζώνη τήξης βρίσκονται οι θάλαμοι καύσης στους οποίους μέσα από κατάλληλες πόρτες εισέρχεται αέριο καύσης. Τα αέρια μαζί με τα προϊόντα καύσης ανακυκλοφορούν από και προς τους κλιβάνους με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης. Το κάτω μέρος της συσκευής περικλείεται από τοίχωμα από πυρίμαχα υλικά με βάση την αλούμινα ( $Al_2O_3$ ) ενώ το πάνω μέρος της συσκευής είναι καλυμμένο με τούβλα πυριτίας ( $SiO_2$ ). Η διόδος απ' όπου περνάει το γυαλί έχει ύψος 1 με 1,5 μέτρο, χωρητικότητα περίπου 1000 τόνων και συνολική επιφάνεια περίπου 300 m<sup>2</sup>. Ο κλίβανος μπορεί να παράγει ως 2 τόνους γυαλί ανά ημέρα για συνολικό διάστημα λειτουργίας 6 με 8 χρόνων καταναλώνοντας 0,2 kg αέριων καυσίμων ανά kg τροφοδοσίας πρώτης ύλης. Προκειμένου να επιταυχθεί συνεχής λειτουργία της συσκευής, η θερμοκρασία της αναστρέφεται ύστερα από 15 λεπτά λειτουργίας.

- **Κλίβανοι παραγωγής φιαλών και άλλων γυάλινων αντικειμένων:** και αυτοί οι κλίβανοι διαθέτουν τρεις ζώνες: τη ζώνη τροφοδοσίας όπου εισέρχονται αυτόματα οι πρώτες ύλες στη διεργασία, τη ζώνη τήξης όπου τήκονται οι πρώτες ύλες και τη ζώνη ψύξης όπου ψύχεται το τήγμα και εξέρχεται περνώντας από κατάλληλη μήτρα η οποία του δίνει το επιθυμητό σχήμα. Η έξοδος των προϊόντων γίνεται προς τρεις κατευθύνσεις. Εδώ η θερμότητα για την τήξη του υλικού γίνεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων οι οποίες καταναλώνουν ηλεκτρική ενέργεια ίση με περίπου 1 KWh ανά kg παραγόμενου προϊόντος.



**Εικόνα 2.3.2:** Πλάγια όψη (πάνω εικόνα), κάτοψη (εικόνα στο μέσον) και εμπρόσθια τομή (κάτω εικόνα) κλιβάνου παραγωγής επιπέδου γυαλιού [109].



**Εικόνα 2.3.3:** Πλάγια όψη (πάνω εικόνα) και κάτοψη (κάτω εικόνα) του κλιβάνου παραγωγής φυαλών και άλλων γυάλινων αντικειμένων [109]

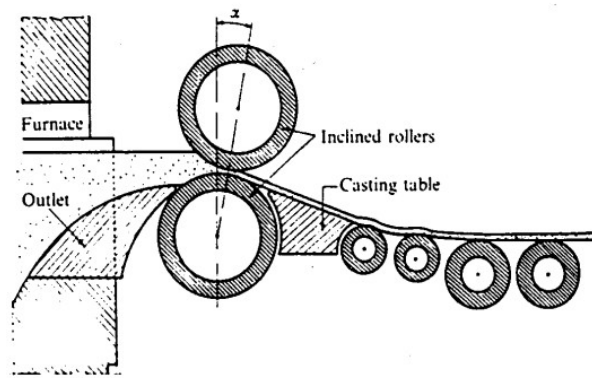
### Συσκευές μορφοποίησης - διαμόρφωσης του γυαλιού

Στο στάδιο της διαμόρφωσης – μορφοποίησης το γυαλί αποκτά το τελικό του σχήμα ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται. Η διαδικασία αυτή γίνεται μαζικά χάρη στη χρήση κατάλληλων συσκευών που προορίζονται αποκλειστικά για αυτήν. Οι κυριότεροι τύποι γυαλιού που παράγονται είναι το κοινό γυαλί, το επίπεδο γυαλί, το γυαλί που αποκτά σχήμα φιάλης και οι ίνες γυαλιού [3].

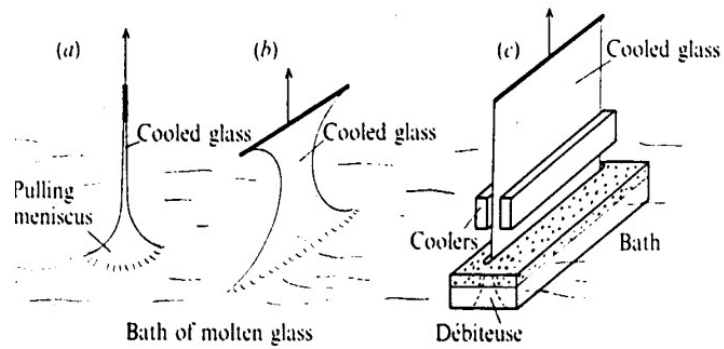
**(1) Επίπεδο γυαλί:** Το επίπεδο γυαλί παράγεται είτε με κύλιση είτε με τράβηγμα. Στην **παραγωγή με κύλιση**, το ομογενοποιημένο τήγμα, έχοντας υποστεί μείωση της θερμοκρασίας του κατά 200 με 250 °C, διέρχεται από δύο μεγάλους κυλίνδρους στους οποίους αποκτά τη μορφή συνεχούς ταινίας πάχους από 3 ως 15 χιλιοστών και πλάτους 3,6 μέτρων. Στη συνέχεια η ταινία κυλάει πάνω σε μικρότερους κυλίνδρους. Οι κύλινδροι παρασκευάζονται από σίδηρο, άμμο, λιπαντικά και

οξειδία του σιδήρου. Η **παραγωγή με τράβηγμα**, είναι μια γενική κατηγορία που περιλαμβάνει τη μέθοδο Fourcault, τη μέθοδο Pittsburg, τη μέθοδο Libbey Owens και τη μέθοδο της επίπλευσης.

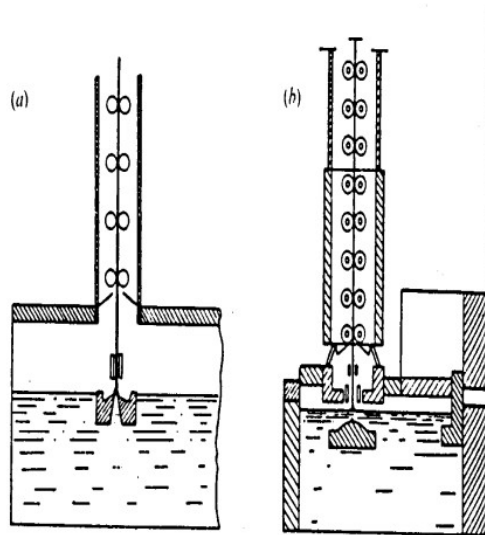
- **Μέθοδος Fourcault:** Στη μέθοδο αυτή το τήγμα εκβάλλει από μια επιμήκη μήτρα στραμμένη προς τα πάνω. Στη συνέχεια, ο χειριστής τραβάει το τήγμα προς τα πάνω έτσι ώστε το τήγμα να πάρει μορφή επίπεδου ορθογωνικού φύλλου. Καθώς το τήγμα ανεβαίνει πιο ψηλά ψύχεται. Η ψύξη επιταχύνεται από ειδικές συσκευές ψύξης (coolers) που τοποθετούνται εκατέρωθεν του φύλλου γυαλιού. Το γυαλί που παράγεται έχει πλάτος επιφάνειας ως 2,7 m και πάχος ως 19 mm. Ο ρυθμός διαμόρφωσης γυαλιού κυμαίνεται από 70 m/h ως 25 m/h για γυαλί πάχους 6 mm.
- **Μέθοδος Pittsburg:** η μέθοδος αυτή είναι σχεδόν ίδια με τη μέθοδο Fourcault. Η διαφορά έγκειται στο ότι το τράβηγμα του γυαλιού γίνεται με μεγαλύτερη ταχύτητα, περίπου ίση με 100 m/h. Έτσι μειώνονται σημαντικά οι ατέλειες στην επιφάνεια του γυαλιού. Απαιτείται καλύτερος έλεγχος της θερμοκρασίας κατά την ομογενοποίηση, προκειμένου να έχει επιτυχία η μέθοδος.
- **Μέθοδος Libbey – Owens:** στη μέθοδο αυτή, το σχηματιζόμενο φύλλο γυαλιού μεταφέρεται εντός της συσκευής πάνω σε κυλίνδρους και στην έξοδο λυγίζει κατά 90 μοίρες. Η διεύθυνση δηλαδή στην οποία τραβιέται είναι κάθετη στη διεύθυνση κύλισης εντός της συσκευής. Η ταχύτητα με την οποία τραβιέται είναι περίπου 140 m/h και παράγεται γυαλί με πλάτος επιφάνειας ίσο με 3,6 m και πάχος ως 19 mm.
- **Μέθοδος επίπλευσης:** οι πρώτες ύλες λιώνουν σε ειδικό θάλαμο με πλευρικούς κλιβάνους και στη συνέχεια περνά από λουτρό υγρού κασσιτέρου όπου και αποκτά επίπεδη μορφή. Το επίπεδο γυαλί που παράγεται έχει πάχος ως 6,5 cm και εξέρχεται από τη διεργασία με 5 ως 10 φορές μεγαλύτερη ταχύτητα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους. Το γυαλί που παράγεται είναι υψηλής οπτικής καθαρότητας, χωρίς εκδορές και με ομοιόμορφο πάχος. Η δυσκολία αυτής της μεθόδου έγκειται στον έλεγχο της ατμόσφαιρας λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται και κατ' επέκταση στον έλεγχο της επιφανειακής τάσης.



**Εικόνα 2.3.4:** Διεργασία παραγωγής επίπεδου γυαλιού με κύλιση [109]

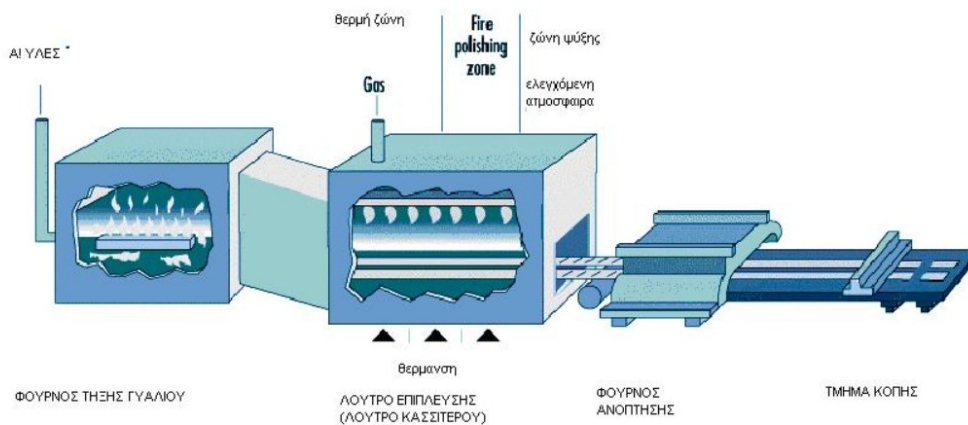


**Εικόνα 2.3.5:** Διεργασία παραγωγής επίπεδου γυαλιού με τράβηγμα [109]



**Εικόνα 2.3.6:** Παραγωγή επίπεδου γυαλιού με τράβηγμα: (α) μέθοδος Fourcault, (β) μέθοδος Pittsburgh [109]



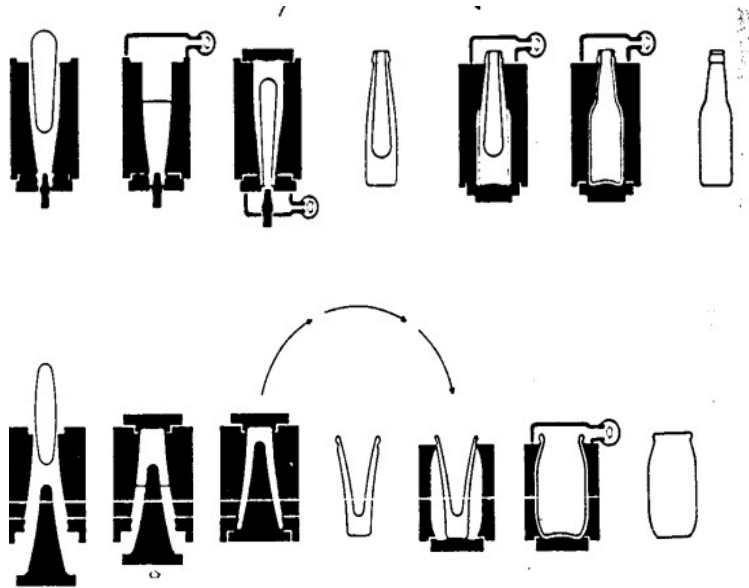


**Εικόνα 2.3.7:** Παραγωγή επίπεδου γυαλιού με τη μέθοδο της επίπλευσης [109]

**(2) Παραγωγή φιαλών:** Η παραγωγή των γυάλινων φιαλών γίνεται με δύο τρόπους: με μηχανική πίεση και με εμφύσηση αέρα.

- **Παραγωγή με εμφύσηση (blow and blow method):** κατά την παραγωγή φιαλών με αυτή τη μέθοδο, το ομογενοποιημένο τήγμα των πρώτων υλών τοποθετείται σε καλούπι λαμβάνοντας μια αρχική μορφή που ομοιάζει σε ένα βαθμό με αυτή του τελικού προϊόντος αλλά δεν είναι η επιθυμητή. Στη συνέχεια, αυτό το κοίλο αντικείμενο τοποθετείται σε δεύτερο καλούπι με την κοίλα επιφάνεια προς τα πάνω, όπου με εμφύσηση παίρνει το επιθυμητό σχήμα. Με τη μέθοδο αυτή, δύναται να παραχθούν ως 500000 φιάλες ανά ημέρα. Χρησιμοποιείται μόνο για στενά μπουκάλια.
- **Παραγωγή με πίεση (press and blow method):** στη μέθοδο αυτή, το τήγμα κόβεται με κατάλληλη λεπίδα σε σβόλους λιωμένου γυαλιού. Κάθε σβόλος ρίχνεται σε καλούπι κατασκευασμένο από ανθεκτικό χάλυβα με επιφάνειες από χρώμιο, και με εφαρμογή πίεσης αποκτά ένα αρχικό σχήμα. Στη συνέχεια τοποθετείται σε δεύτερο καλούπι κατά την αντίθετη φορά και με εμφύσηση, αποκτά το τελικό του σχήμα.

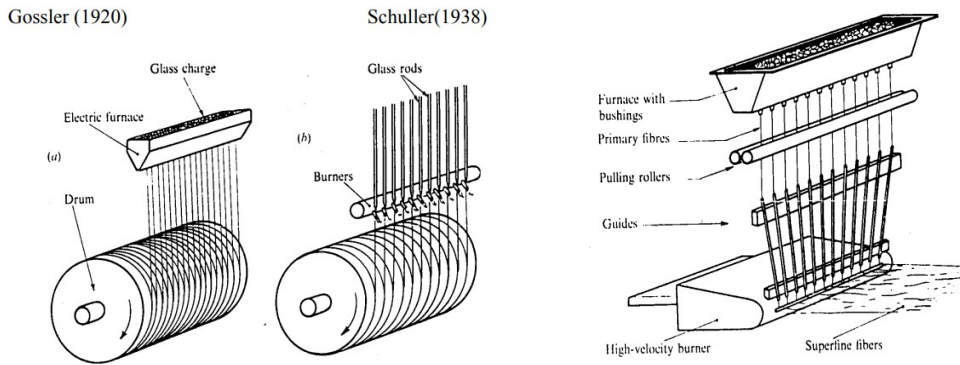
Οποιαδήποτε μέθοδος κι αν ακολουθηθεί, μετά την περάτωσή της, το μπουκάλι ξαναθερμαίνεται στους 570 °C και σταδιακά ψύχεται στους 199 °C ώστε να μειωθούν οι εσωτερικές του τάσεις και το γυαλί να μην θραύεται τόσο εύκολα. Τέλος, όλα τα μπουκάλια που εμφανίζουν κάποιου είδους ατέλεια, απορρίπτονται.



*Εικόνα 2.3.8: Παραγωγή γυάλινων φιαλών: με πίεση / press and blow method (πάνω εικόνα) και με φύσημα / blow and blow method (κάτω εικόνα) [109]*

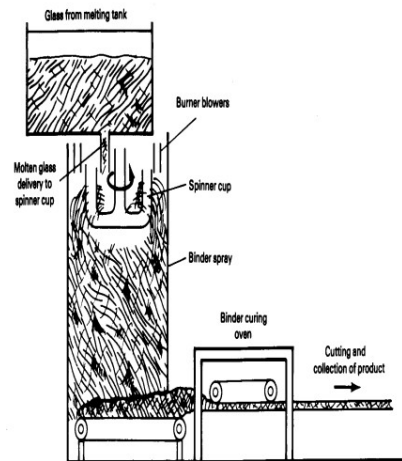
**(3) Παραγωγή ινών γυαλιού:** Οι ίνες γυαλιού παράγονται βιομηχανικά με 4 διακριτές μεθόδους: με μηχανικό τράβηγμα, με φυγοκεντρικό τράβηγμα, με τράβηγμα με τη βοήθεια αερίου και με μίξη των μικτή διαδικασία όπου συνδυάζονται οι προηγούμενες τρεις διεργασίες.

- **Με μηχανικό τράβηγμα:** το τήγμα εισέρχεται σε θερμαντήρα με ηλεκτρική αντίσταση και εξέρχεται από τις οπές του σχηματίζοντας νήματα τα οποία τυλίγονται γύρω από περιστρεφόμενο κύλινδρο. Η μέθοδος αυτή γνωρίζει δύο παραλλαγές, γνωστές ως η μέθοδος του Schuller και η μέθοδος του Gossler. Το τράβηγμα γίνεται είτε προς τα κάτω, είτε προς τα πάνω.
- **Με μικτή διαδικασία:** το ομογενοποιημένο τήγμα των πρώτων υλών συλλέγεται σε κατάλληλο δοχείο με μικρή οπή στον πάτο του από τον οποίο διαφεύγει μικρή ποσότητα υλικού. Η ποσότητα αυτή κατευθύνεται σε κατακόρυφο σωλήνα μεγάλης διαμέτρου, πέφτει στον περιστροφέα (spinner cup) και στη συνέχεια συνεχίζει εντός του δοχείου. Το υλικό ψεκάζεται με συνδετικό υλικό και πέφτει πάνω σε μεταφορική ταινία η οποία το οδηγεί σε κατάλληλη συσκευή από την οποία εξέρχεται με την επιθυμητή. Το προϊόν συλλέγεται και τεμαχίζεται.

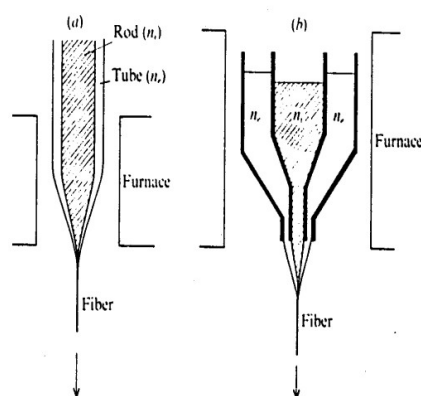


**Εικόνα 2.3.9:**

Αριστερά: Μέθοδοι Gossler και Schuller για την παραγωγή ινών γυαλιού με μηχανικό τράβηγμα  
Δεξιά: υποβοηθούμενο τράβηγμα τήγματος για παραγωγή υπέρλεπτων ινών [109]



**Εικόνα 2.3.10:** Μικτή διαδικασία για την παραγωγή υαλοβάμβακα [109]



**Εικόνα 2.3.11:** Διάταξη παραγωγής οπτικών ινών. Η θέρμανση του υλικού γίνεται είτε κοντά στο ακροφύσιο (αριστερά), είτε σε όλη την έκταση της διάταξης (δεξιά). Δίνεται επίσης η δυνατότητα για παραγωγή ίνας με δύο διαφορετικά υλικά, με το ένα να βρίσκεται εξωτερικά του άλλου [109]

## **(2.4) Φθορά του γυαλιού.**

### **Διάβρωση υλικών - κατασκευών στο εξωτερικό περιβάλλον.**

Η πορεία της φθοράς του γυαλιού εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται το έργο. Στην περίπτωση των υπαίθριων γλυπτών, αυτά βρίσκονται εκτεθειμένα στον αέρα, στην υγρασία και τους ρύπους που αυτός περιέχει. Η υποβάθμιση αυτή είναι γνωστή με το όνομα καιρική αλλοίωση και διαφέρει ανάλογα με το βαθμό έκθεσης της επιφάνειας στους παράγοντες φθοράς. Οι μηχανισμοί αυτού του φαινομένου διακρίνονται στη διάβρωση με συμπύκνωση – εξάτμιση και στη διάβρωση με συμπύκνωση και απόπλυση. Τέλος, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η βιοδιάβρωση [3], [21].

### **Συμπύκνωση – εξάτμιση**

Στην περίπτωση αυτή σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα υγρασίας στην επιφάνεια του γυαλιού το οποίο στη συνέχεια εξατμίζεται πριν προλάβουν να σχηματιστούν σταγονίδια. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνεχώς με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός στρώματος από υγρασία και ρυπαντές στην επιφάνεια του γυαλιού, το οποίο κάνει την όψη του θαμπή. Το στρώμα αυτό περιέχει νάτριο (Na) και αντιδρά – σε θερμοκρασίες κάτω από 300 °C - με διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) προς σχηματισμό ανθρακικού νατρίου (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ανθρακικού ασβεστίου (CaCO<sub>3</sub>), γύψου (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), συγγενίτη (K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) και άλλων αλάτων. Το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) δεν διεισδύει στο εσωτερικό του γυαλιού αλλά επιταχύνει την ενυδάτωσή του. Ομοίως συμπεριφέρεται και το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>). Δύναται επίσης να πραγματοποιηθεί αντίδραση με χλωριούχα ή θειούχα αέρια τα οποία έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια.

Συνοπτικά, η διάβρωση του γυαλιού με συμπύκνωση και εξάτμιση πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο το νερό αντιδρά με το γυαλί και παράγονται υδροξείδια. Τα υδροξείδια αυτά στη συνέχεια αντιδρούν με διοξείδιο του άνθρακα και παράγον ανθρακικά άλατα. Τέλος, τα ανθρακικά άλατα αντιδρούν με το διοξείδιο του θείου και δίνουν τα θειικά άλατα.

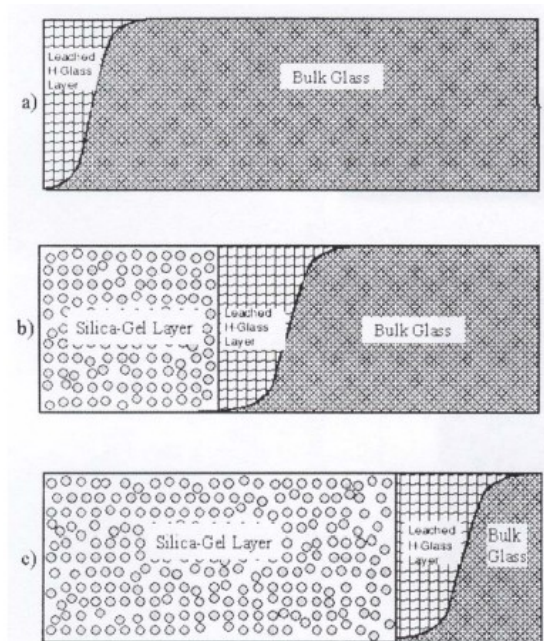
Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία είναι η σχετική υγρασία του περιβάλλοντα χώρου, καθώς και το αν οι συνθήκες του περιβάλλοντα χώρου είναι εναλλασσόμενες ή στατικές. Σύμφωνα με τους Walters και Adams, η φθορά του γυαλιού είναι μικρότερη σε εναλλασσόμενες συνθήκες και σε μέτρια υγρασία. Πολλές φορές μάλιστα, η φθορά που προκαλεί η σχετική

υγρασία μπορεί να είναι μεγαλύτερη και από αυτή που θα προκαλείτο αν το γυαλί ήταν βυθισμένο σε νερό.

### **Συμπύκνωση – απόπλυση**

Η υγρασία συμπυκνώνεται στην επιφάνεια του γυαλιού και αντιδρά με αυτό. Στη συνέχεια η βροχή συμπαρασύρει αυτές τις σταγόνες και μαζί και τα προϊόντα των αντιδράσεων. Όταν νερό έρχεται σε επαφή με τη γυάλινη επιφάνεια, τότε αρχικά αντιδρά με αυτό απομακρύνοντας τα αλκάλια. Έτσι το pH του νερού ανεβαίνει με αποτέλεσμα να προσβάλλει το πυριτικό πλέγμα του γυαλιού. Πιο αναλυτικά, η διεργασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια.

- Αρχικά, το νερό διαχέεται εντός του γυαλιού και προσκολλάται σε αγεφύρωτα οξυγόνα τα οποία είναι συνδεδεμένα με αλκάλια και αλκαλικές γαίες.
- Στη συνέχεια, το νερό εκπλένει τα αλκαλοκατιόντα και τα υπόλοιπα προϊόντα σχηματίζουν ένα στρώμα πάνω από το γυαλί το οποίο καλείται ενυδατωμένο γυαλί (στη διεθνή βιβλιογραφία θα συναντήσει κανείς αυτόν τον όρο με τις εξής ονομασίες: hydrogen glass, hydrated glass, hydration layer, silica rich glass, alkali deficient glass, leached glass και ion exchange zone). Το στρώμα αυτό έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
  - (α)** Παρουσιάζει συνεχείς ανακατατάξεις ιόντων και μορίων νερού με αποτέλεσμα να έχει αυξημένη δραστηριότητα.
  - (β)** Δε διακρίνεται από το υπόλοιπο γυαλί με γυμνό οφθαλμό.
  - (γ)** Τα αλκαλοκατιόντα που εκπλένονται αντικαθίστανται από πρωτόνια, τα οποία έχουν μικρότερο όγκο. Άρα το ενυδατωμένο γυαλί αποκτά μικρότερο όγκο από το κανονικό με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μικρορηγματώσεις.
- Παράλληλα, με την έκπλυση το pH του διαλύματος που έρχεται σε επαφή με τη γυάλινη επιφάνεια γίνεται ανώτερο του 9, προκαλώντας την αποδόμηση του πυριτικού πλέγματος.
- Τέλος, το ενυδατωμένο γυαλί σχηματίζει πήκτωμα πυριτίας λόγω φαινομένων υδρόλυσης και συμπύκνωσης.



**Εικόνα 2.4.1:** Σχηματική εξέλιξη διάβρωσης: (α) σχηματισμός στρώματος ενυδάτωσης, (β) μετατροπή του στρώματος σε πήκτωμα πυριτίου, (γ) εξέλιξη του φαινομένου [110]

### Βιοδιάβρωση

Η βιοδιάβρωση αναφέρεται στη φθορά που προκαλούν διάφοροι μικροοργανισμοί όπως βακτήρια, μύκητες, άλγη, πρωτόζωα και βρυόζωα. Αυτοί εγκαθίστανται πάνω στο γυαλί και καθώς αναπτύσσονται, το διαβρώνουν με τα μεταβολικά τους προϊόντα. Πρόκειται για ουσίες όπως:

- Οργανικά οξέα (οξαλικό, κιτρικό, σουξινικό, φουμαρικό, γλυκονικό, κητογλουταρικό) τα οποία παράγονται από βακτήρια και μύκητες.
- Θεικό οξύ από θειοξειδωτικά βακτήρια σε αερόβιες συνθήκες.
- Στοιχειακό θείο, υδρόθειο, μερκαπτάνια και αμμωνία.
- Θειώδη από αναγωγή θεικών από αναερόβια και ετεροτροφικά θειοαναγωγικά βακτήρια.

Μία άλλη μορφή βιοδιάβρωσης είναι τα βρύα και οι λειχήνες τα οποία αναπτύσσονται στη γυάλινη επιφάνεια και συγκρατούν υγρασία.

Η διάβρωση εμφανίζεται είτε τοπικά με τη μορφή μαύρων κηλίδων στην επιφάνεια του υλικού, είτε ομοιόμορφα με τη μορφή αλλοίωσης του χρώματος ή σχηματισμού κρούστας (από ασβεστίτη, απατίτη, γουεγουελίτη, γουεντελίτη και γύψο) σε όλη την έκταση της επιφάνειας.

## **Παράγοντες φυσικής και μηχανικής φθοράς υπαίθριων γυάλινων κατασκευών.**

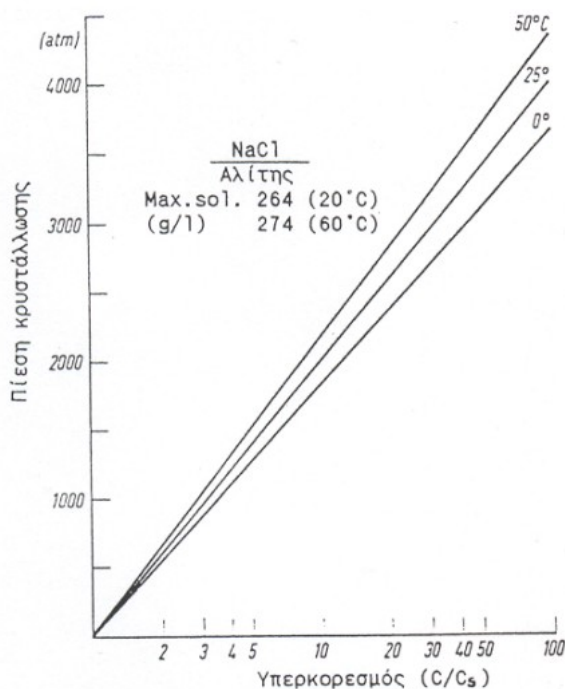
Πρόκειται για γυάλινες κατασκευές οι οποίες βρίσκονται εκτεθειμένες στο εξωτερικό περιβάλλον και τις μεταβολές των συνθηκών του. Ανάλογα με το σημείο εγκατάστασης και το μικροκλίμα της περιοχής και τη σφοδρότητα των φαινομένων, ποικίλει και ο βαθμός διάβρωσης του γυάλινου έργου. Τα αίτια που προκαλούν τη φθορά είναι:

**(1) Στατικά ή δυναμικά φορτία και η καταπόνηση που προκαλούν:** Το γυαλί μπορεί να αντέξει χωρίς να σπάσει, εφελκυστικές τάσεις το πολύ ως 10 MPa. Μάλιστα η συμπεριφορά του στις καταπονήσεις είναι διαφορετική σε σχέση με τα κεραμικά. Υφίσταται κυρίως ελαστική παραμόρφωση ενώ παραμορφώνεται πλαστικά με τη μορφή της ιξώδους ροής, η οποία είναι τόσο περιορισμένη που δεν γίνεται αντιληπτή και το γυαλί φαίνεται να θραύεται ψαθυρά. Η πλαστική αυτή παραμόρφωση εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο φορτίο, τη σύσταση του γυαλιού, τη δομή του υλικού και τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Σύμφωνα με κάποιες θεωρίες, ορισμένοι τύποι γυαλιών μπορεί να υποστούν παραμόρφωση προϊόντος του χρόνου.

**(2) Τάσεις ανόπτωσης:** Αφού το γυαλί παραχθεί με θέρμανση, πρέπει να αφεθεί για να κρυώσει ώστε να αποκτήσει μια υαλώδη μορφή. Η ψύξη αυτή δε γίνεται υπό κανονικές συνθήκες καθώς τότε η εξωτερική επιφάνεια θα κρυώσει πιο γρήγορα σε σχέση με το κέντρο του γυαλιού, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν εσωτερικές τάσεις οι οποίες στο μέλλον μπορεί να οδηγήσουν σε ρηγμάτωση και θραύση του υλικού. Για το λόγο αυτό, το γυαλί ψύχεται αρχικά σε σταθερή θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία ανόπτωσης και στη συνέχεια, η ψύξη προχωρά με ελεγχόμενα μειούμενη θερμοκρασία. Σε περίπτωση που η διαδικασία αυτή δεν πραγματοποιηθεί σωστά, τότε η αντοχή του γυαλιού θα είναι σημαντικά χαμηλότερη λόγω ανάπτυξης εσωτερικών τάσεων.

**(3) Κρυστάλλωση και ενυδάτωση αλάτων:** Το γυαλί στη συνηθισμένη του μορφή δεν είναι πορώδες υλικό και συνεπώς δεν κινδυνεύει από τη διείσδυση αλάτων στο εσωτερικό του. Όταν όμως το γυαλί μετατρέπεται σε πήκτωμα, αποκτά μια πορώδη μορφή η οποία είναι ευάλωτη σε προσβολή από άλατα. Υγρασία με διαλυμένα στο εσωτερικό της άλατα εισέρχεται στους πόρους του υλικού. Όταν η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος είναι υψηλή και ξεπερνά την υγρασία ισορροπίας του διαλύματος, τα άλατα παραμένου διαλυμένα σε αυτό. Αντίθετα, όταν η σχετική υγρασία πέσει κάτω από την υγρασία ισορροπίας του διαλύματος, τα άλατα κρυσταλλώνονται,

καταβυθίζονται και ασκούν τάσεις στους πόρους του υλικού. Μάλιστα, τα άλατα αυτά μπορεί να απορροφήσουν σχετική υγρασία και να ενυδατωθούν ασκώντας επιπλέον τάσεις οι οποίες ονομάζονται τάσεις ενυδάτωσης. Η επιδράση των τάσεων ενυδάτωσης είναι διαφορετική για κάθε είδος άλατος ενώ μίγματα αλάτων έχουν διαφορετική επίδραση από τα ίδια τα άλατα μεμονωμένα.



**Εικόνα 2.4.2:** Διάγραμμα τάσεων που αναπτύσσονται από κρυστάλλωση χλωριούχου νατρίου (NaCl) συναρτήσει του βαθμού κορεσμού του διαλύματος στους 0, 25 και 50 °C [109].

**(4) Πάγος:** Η μετατροπή του νερού από υγρό σε πάγο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου του. Όταν αυτό συμβαίνει εντός ρηγματώσεων του γυαλιού ή στους πόρους του όταν αυτό βρίσκεται σε μορφή πακτώματος, αναπτύσσονται τάσεις οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν στην αστοχία του.

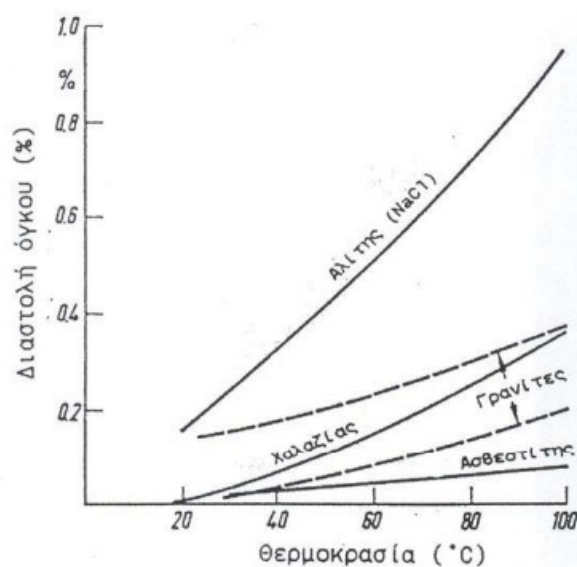
**(5) Ακτινοβολία:** Ορισμένες αντιδράσεις μεταξύ συστατικών του γυαλιού πραγματοποιούνται υπό την επίδραση της ακτινοβολίας. Αυτές είναι:

- η εμφάνιση ιώδους απόχρωσης λόγω μετατροπής τριοξειδίου του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) σε μονοξείδιο του σιδήρου ( $\text{FeO}$ ) και μονοξειδίου του μαγγανίου ( $\text{MnO}$ ) σε τριοξείδιο του μαγγανίου ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ).



- τοπική αμαύρωση του υλικού λόγω παγίδευσης του ηλεκτρονίων υπό την επίδραση ακτίνων Χ και γ.
- μείωση του κυανού χρώματος του κοβαλτίου (Co) λόγω ραδιενέργειας

**(6) Μεταβολή θερμοκρασίας:** Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί διαστολή των αλάτων στο εσωτερικό του υλικού με αποτέλεσμα αυτά να ασκούν τάσεις οι οποίες μειώνουν τις αντοχές και κατ' επέκταση μπορεί να οδηγήσουν σε αστοχία του υλικού. Η μέγιστη θερμοκρασιακή διαφορά για την οποία δεν προκαλείται αστοχία του υλικού ονομάζεται αντοχή σε θερμικό αιφνιδιασμό και διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του άλατος.



**Εικόνα 2.4.3:** Διάγραμμα διαστολής του αλίτη (NaCl), του χαλαζία (SiO<sub>2</sub>), του γρανίτη (SiO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και του ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>) συναρτήσει της θερμοκρασίας [109].

**(7) Φθορά και τριβή:** Η τριβή της επιφάνειας του γυαλιού, κυρίως λόγω του αέρα και των σωματιδίων που αυτός μεταφέρει, ή και λόγω της πτώσης των σταγόνων της βροχής στην επιφάνειά του. Πραγματοποιείται απώλεια υλικού και η επιφάνεια γίνεται πιο τραχιά.

**(8) Δονήσεις:** Δονήσεις από σεισμό, από πτήσεις υπερηχητικών αεροπλάνων ή κάθε άλλος δυνατός θόρυβος που κάνει το γυαλί να ταλαντώνεται σε συχνότητα κοντά στην ιδιοσυχνότητά του.

## **Παράγοντες χημικής διάβρωσης υπαίθριων γυάλινων κατασκευών.**

Πέρα από τις φυσικές και μηχανικές φθορές και καταπονήσεις που δέχεται το γυαλί ενός υπαίθριου γλυπτού, σημαντική είναι επίσης και η χημική διάβρωση που αυτό υφίσταται. Ο βαθμός εξέλιξης αυτού του είδους διάβρωσης καθώς και τα αποτελέσματα στο μνημείο, εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία και για το λόγο αυτό διαχωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: τους εξωγενείς ή περιβαλλοντικούς παράγοντες, τους φυσικούς παράγοντες και τους ενδογενείς παράγοντες που σχετίζονται με την κατάσταση του γυαλιού.

### **Εξωγενείς παράγοντες**

**(1) Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά τη χημική κινητική και το ρυθμό των αντιδράσεων που συμβαίνουν στην επιφάνεια του γυαλιού. Συγκεκριμένα επηρεάζει το μηχανισμό μετατροπής της επιφάνειας του γυαλιού σε ενυδατωμένο γυαλί καθώς η ποσότητα των εκπλενόμενων αλκαλίων διπλασιάζεται για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας από 8 ως 15 °C. Αυτό συμβαίνει μέχρι τους 30 °C όπου ευνοείται η έκπλυση. Σε θερμοκρασίες πάνω από 80 °C ευνοείται η διαλυτοποίηση. Επιπλέον, συνδυασμός έκπλυσης και διαλυτοποίησης προκαλούν μεγαλύτερη προσβολή στο γυαλί απ' ό,τι κάθε μία διεργασία ξεχωριστά. Τέλος, η θερμοκρασία επηρεάζει και τις ηλεκτροχημικές δράσεις που συμβαίνουν στο γυαλί, στις οποίες είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με την περίπτωση της χημικής προσβολής.

**(2) Χρόνος έκθεσης:** Όσο μεγαλύτερο το χρονικό διάστημα στο οποίο το γυαλί εκτίθεται στους διαβρωτικούς παράγοντες, τόσο πιο έντονα θα είναι τα αποτελέσματα της διάβρωσης. Σημασία έχει επίσης αν η έκθεση είναι συνεχής ή διακοπτόμενη.

**(3) ΡΗ διαλύματος:** Το pH του διαλύματος αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες διάβρωσης καθώς καθορίζει το μηχανισμό διάβρωσης του γυαλιού. Σε pH μικρότερο από 9 το γυαλί διαβρώνεται με ιοντοανταλλαγή ενώ σε pH μεγαλύτερο του 9 ευνοείται η καταστροφή του πυριτικού πλέγματος. Γενικά, όλα τα πυριτικά γυαλιά είναι ευαίσθητα σε pH μεγαλύτερο από 9 ή 10. Το pH επηρεάζεται με τη σειρά του από τη δυναμική ή τη στατική διάβρωση που υφίσταται το γυαλί, την εκτεθειμένη επιφάνεια του γυαλιού προς τον όγκο του διαλύματος, τη συχνότητα ανανέωσης του διαλύματος και άλλους παράγοντες.

**(4) Παρουσία αναστολέων στο διαβρωτικό διάλυμα:** Πρόκειται για το αλουμίνιο (Al), τον ψευδάργυρο (Zn), το βηρύλιο (Be), το ασβέστιο (Ca), το στρόντιο (Sr) και το μολυβδένιο (Mo) τα οποία όταν βρίσκονται σε συγκέντρωση 0,1 N, προσροφώνται στην επιφάνεια του γυαλιού σχηματίζοντας δυσδιάλυτα άλατα πυριτίου. Έτσι, αναστέλλουν την αλκαλική διάβρωση του γυαλιού.

**(6) Σύσταση διαλύματος:** Ουσίες οι οποίες περιέχονται στο διάλυμα με το οποίο έρχεται το γυαλί σε επαφή μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση. Τέτοιες είναι ιόντα στοιχείων, το αιθυλοδιαμικροτετραοξικό οξύ (EDTA), η ζάχαρη που επιταχύνει την έκπλυση ασβεστίου από το γυαλί, καθώς και οι αλκοόλες. Από τις αλκοόλες, ιδιαίτερη μνεία πρέπει να δοθεί στην αιθυλική αλκοόλη η οποία πραγματοποιεί διάβρωση και ταυτόχρονα προστασία του γυαλιού: αρχικά διαλυτοποιεί το μόλυβδο παράγοντας σύμπλοκο αιθυλικού μολύβδου και στη συνέχεια αντιδρά με το πυρίτιο και παράγει πυριτικό αιθύλιο το οποίο σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα αδιάλυτο στο νερό.

**(7) Λοιποί εξωγενείς παράγοντες:** Άλλοι εξωγενείς παράγοντες διάβρωσης των οποίων η δράση αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2 είναι οι εξωτερικές μηχανικές τάσεις και η σχετική υγρασία του αέρα.

#### **Ενδογενείς παράγοντες**

**(1) Σύσταση κύριου όγκου γυαλιού:** Η χημική σύσταση του κύριου όγκου του γυαλιού καθορίζει και την ανθεκτικότητά του σε χημική προσβολή. Η ανθεκτικότητα καθορίζεται κυρίως από την παρουσία οξειδίων και συγκεκριμένα από τη θερμότητα ενυδάτωσής τους, την οπτική τους διάθλαση και το βαθμό ιονικότητας του δεσμού μέταλλο – οξυγόνο. Ειδικότερα, η προστασία από χημική διάβρωση είναι μεγάλη για χαμηλή θερμοκρασία ενυδάτωσης, υψηλή ατομική διάθλαση ή ισοδύναμα υψηλή πτητικότητα οξειδίου και μικρό βαθμό ιονικότητας (άρα μεγάλο βαθμό ομοιοπολικότητας) δεσμού μέταλλο – οξυγόνο. Σημειώνεται ότι η περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) δεν πρέπει να γίνεται μικρότερη από 66,7% κατά mol και ο λόγος αλκαλίων προς διοξείδιο του πυριτίου να είναι χαμηλός.

**(2) Θερμική ιστορία γυαλιού:** Σημασία έχει η θερμική κατεργασία που έχει υποστεί το γυαλί αλλά και η περαιτέρω έκθεσή του σε θερμικές καταπονήσεις.

**(3) Μορφολογία και σύσταση της επιφάνειας:** Η φυσική επιφάνεια του γυαλιού είναι πιο ανθεκτική από μια νέα επιφάνεια του γυαλιού. Μάλιστα θερμικές και μηχανικές επεμβάσεις στην επιφάνεια, μειώνουν την αντοχή τους.

**(4) Άλλοι ενδογενείς παράγοντες:** Άλλοι ενδογενείς παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή του γυαλιού σε χημική προσβολή είναι ο βαθμός ανόπτησης, το ποσοστό κρυστάλλωσης, η ομοιογένεια του γυαλιού, τυχόν επιφανειακή κατεργασία του καθώς και η παρουσία δευτερογενών φάσεων.

### Τύποι διάβρωσης γυαλιού

**(1) Θόλωμα:** Το γυαλί παύει να είναι διαυγές και σταδιακά αποκτά μια θαμπή όψη, γίνεται αδιαφανές. Οφείλεται σε διαχωρισμούς φάσης ή σε σχηματισμό λεπτοκρυστάλλων στο γυαλί και απώλεια της υαλώδους μορφής (αφυάλωση - devitrification) και διαφέρει από το θάμπωμα λόγω λεκέδων ή γρατζουνιών [3], [24].

**(2) Δάκρυσμα:** Ανθρακικά άλατα τα οποία απορροφούν νερό και κυλούν στην επιφάνεια θυμίζοντας δάκρυα. Η παραγωγή αυτών των ανθρακικών αλάτων ακολουθεί τα ακόλουθα βήματα:

1. Γίνεται ιοντοανταλλαγή μεταξύ των ιόντων νατρίου ( $\text{Na}^+$ ) και καλίου ( $\text{K}^+$ ) του γυαλιού και των ιόντων υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ) του νερού. Τα ιόντα υδρογόνου έχουν μικρότερο όγκο από τα ιόντα νατρίου και καλίου που αντικαθιστούν με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται πόροι στο υλικό.
2. Τα αλκαλοϊόντα της γυάλινης επιφάνειας αντιδρούν με υδροξύλια του νερού ( $\text{OH}^-$ ) και παράγεται υδροξείδιο του καλίου ( $\text{KOH}$ ) και υδροξείδιο του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ).
3. Τα οξείδια του νατρίου και του καλίου αντιδρούν με το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) δίνοντας τα αντίστοιχα ανθρακικά άλατα.

Την ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθούν το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) και τα οξείδια του πυριτίου ( $\text{NO}_x$ ) δίνοντας τα αντίστοιχα θειικά και νιτρικά άλατα. Η ποσότητα των απομακρυνόμενων ιόντων ( $Q$ ) εξαρτάται από το χρόνο ( $t$ ) και δίνεται από τη σχέση:

$$Q = 2 \cdot N_0 \cdot (D \cdot t / \pi)^{1/2}$$

όπου  $N_0$  η αρχική συγκέντρωση ιόντων νατρίου στο γυαλί και  $D$  ο συντελεστής διάχυσης.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ποσότητα των ιόντων που απομακρύνονται μεταβάλλεται γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο [3], [24].

**(3) Ρηγματώσεις:** Δημιουργία ρηγματώσεων γίνεται από άσκηση τάσεων στο υλικό είτε αυθόρμητα (spontaneous fracturing). Συμβαίνει συνήθως για μικρή περιεκτικότητα οξειδίου του ασβεστίου (CaO) από 0,3 ως 4,7% και μεγάλες ποσότητες αλκαλίων (Na, K) [3], [24].

**(4) Αλοιώση χρώματος:** Μεταβολή του χρώματος λόγω οξείδωσης και έκπλυσης μεταλλικών ιόντων που δίνουν χρώμα στο γυαλί. Συνήθως συμβαίνει με οξείδωση του οξειδίου δισθενούς σιδήρου (FeO) που δίνει πράσινο χρώμα στα μπουκάλια, σε οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) που έχει καφέ χρώμα [3], [24].

**(5) Βελονισμοί:** Δημιουργούνται από τη βιολογική δράση μικροοργανισμών και την εναπόθεση διαβρωτικών ουσιών στην επιφάνεια του γυαλιού. Δημιουργείται μικροπορώδες στην επιφάνεια του γυαλιού και ανάλογα με τη μέση διάμετρο των πόρων διακρίνεται σε μικροβελονισμούς (μέσο μέγεθος πόρων περίπου 0,2 mm), μικρούς βελονισμούς (μέσο μέγεθος πόρων περίπου 0,5 - 2 mm), μεγάλους βελονισμούς (μέσο μέγεθος πόρων περίπου 2 - 4 mm) και πολύ μεγάλους βελονισμούς (μέσο μέγεθος πόρων πάνω από 4 mm) [3], [24].

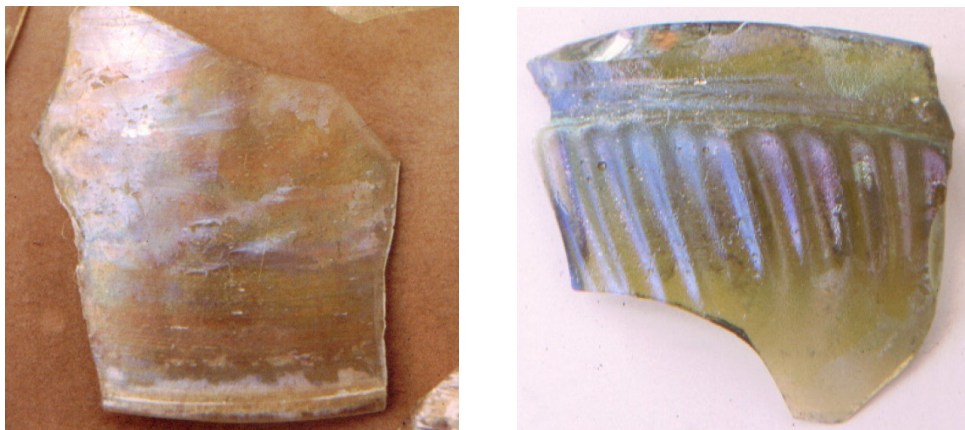
**(6) Σχηματισμός κρούστας:** κρούστα δημιουργείται όταν η περιεκτικότητα του γυαλιού σε διοξείδιο του πυριτίου είναι μικρότερη από 66%. Διακρίνεται σε ενδογενή που προκαλείται από έκπλυση πυριτίου και ασβεστίου, και σε εξωγενή που προκαλείται από επικαθίσεις από το περιβάλλον και αδιάλυτα άλατα από το έδαφος. Οι κρούστες συνδέονται άμεσα με την εμφάνιση βελονισμών [3], [24].

**(7) Φυλλώδης διάβρωση:** λόγω της δράσης της υγρασίας δημιουργούνται αλλεπάλληλα στρώματα με κυματιστή μορφή. Σε συνθήκες απότομης ξήρανσης πραγματοποιείται και απολέπιση των στρωμάτων [3], [24].

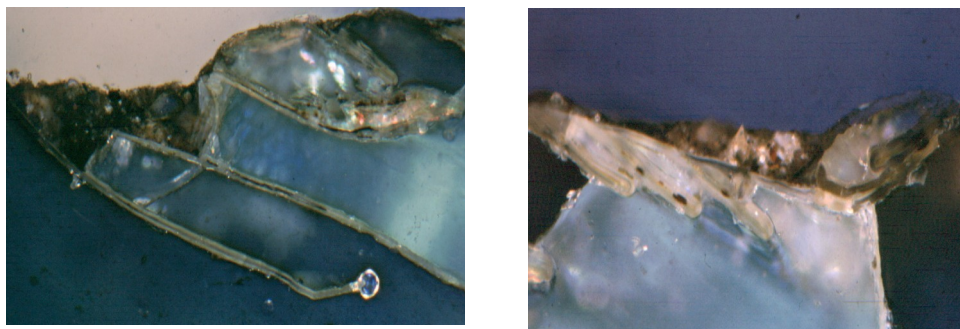
**(8) Ιριδισμοί:** λόγω της δράσης του νερού δημιουργούνται αλλεπάλληλα στρώματα υλικού μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται αέρας. Έτσι ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται και δημιουργούνται ιριδίζουσες περιοχές [3], [24].

**(9) Γαλακτώδης διάβρωση:** σχηματίζονται αρχικά λευκές και στη συνέχεια μαύρες κηλίδες μαζί με ιριδίζοντες βελονισμούς [3], [24].

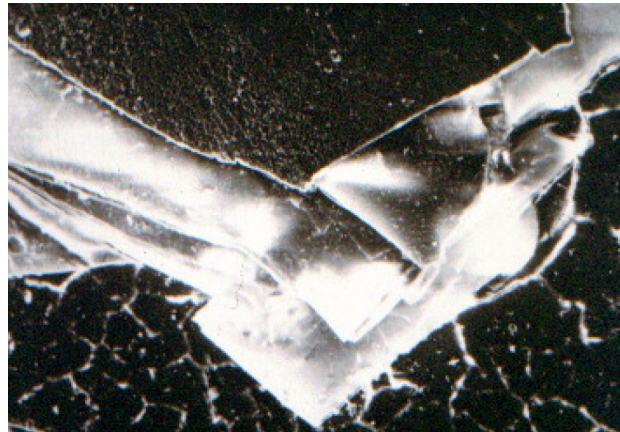
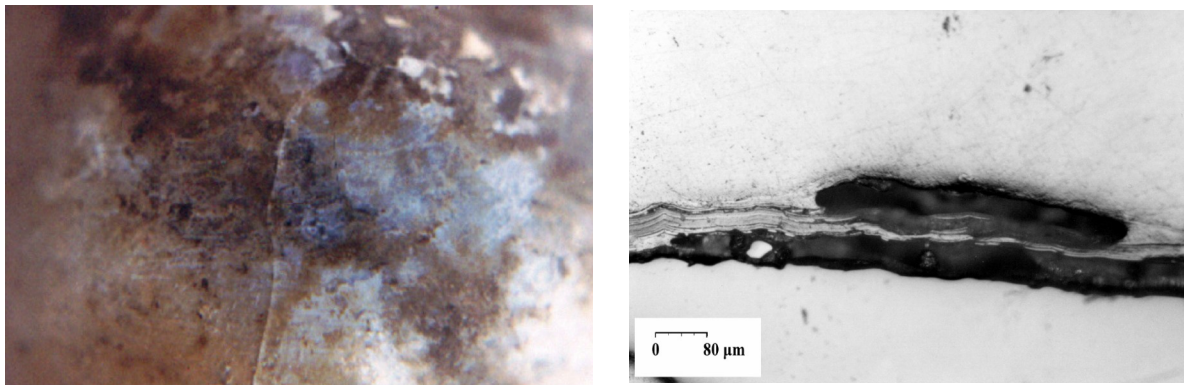
**(10) Απώλεια υαλώδους φάσης:** είναι η έσχατη μορφή διάβρωσης. Το γυαλί μετατρέπεται σε μια άμορφη μάζα ζελέ διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) [3], [24].



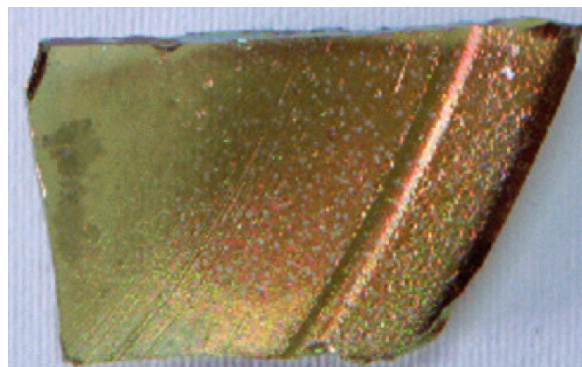
**Εικόνα 2.4.4:** Φωτογραφίες από θολωμένο γυαλί [3]



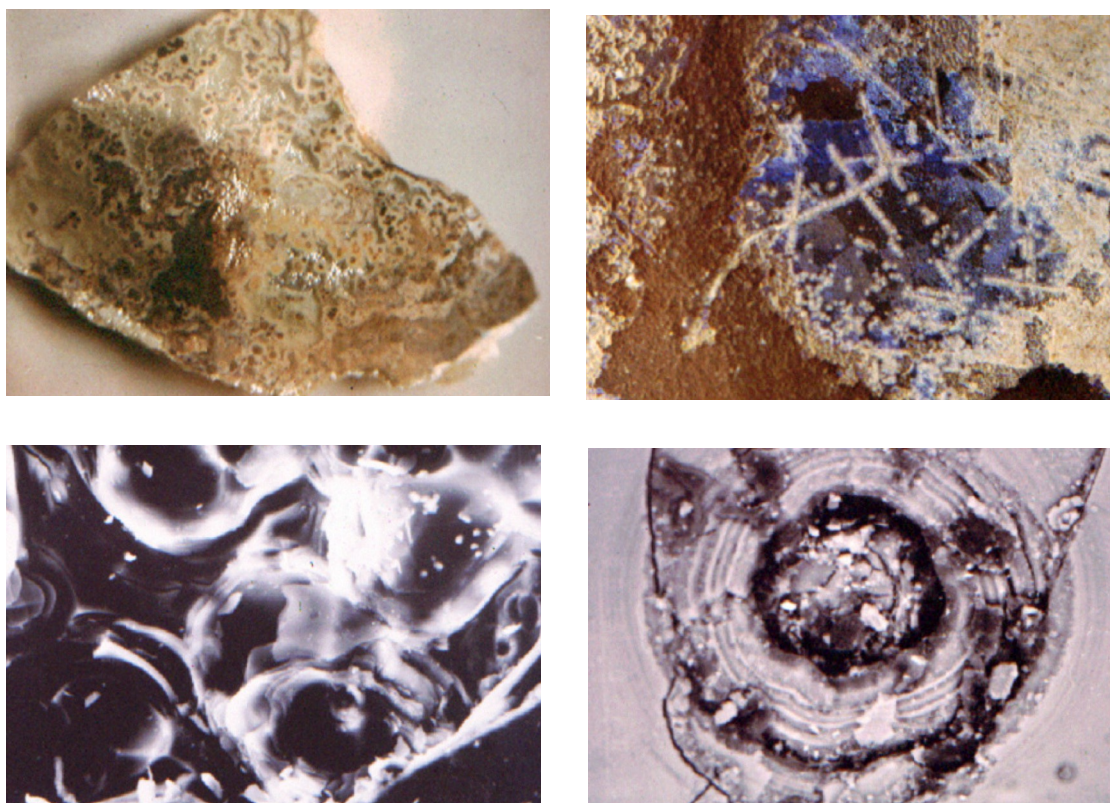
**Εικόνα 2.4.5:** Φωτογραφίες από στερεομικροσκόπιο γυαλιού με δάκρυσμα [3]



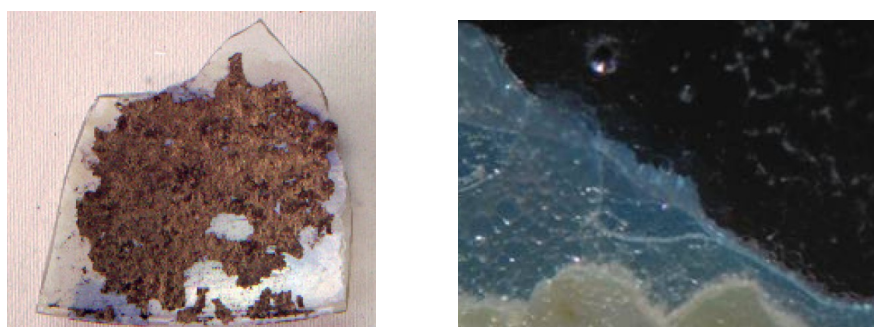
**Εικόνα 2.4.6:** Ρηγματώσεις σε γυαλί. Φωτογραφία από κάμερα (πάνω αριστερά), από πολωτικό μικροσκόπιο (πάνω δεξιά) και από SEM (κάτω φωτογραφία) [3]



**Εικόνα 2.4.7:** Φωτογραφία γυαλιού που έχει υποστεί αλλοίωση χρώματος [3]

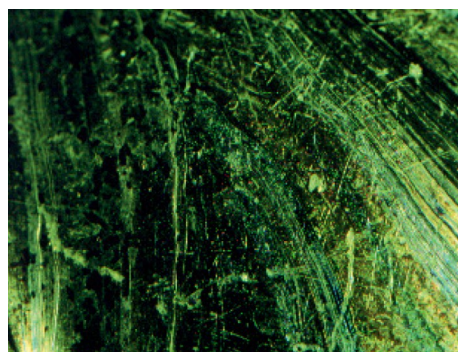


*Εικόνα 2.4.8: Φωτογραφίες γυαλιού με βελονισμούς. Φωτογραφίες από κάμερα (πάνω) και φωτογραφία από SEM (κάτω) [3]*



*Εικόνα 2.4.9: Φωτογραφία κρούστας σε γυαλί από κάμερα και από στερεομικροσκόπιο [3].*





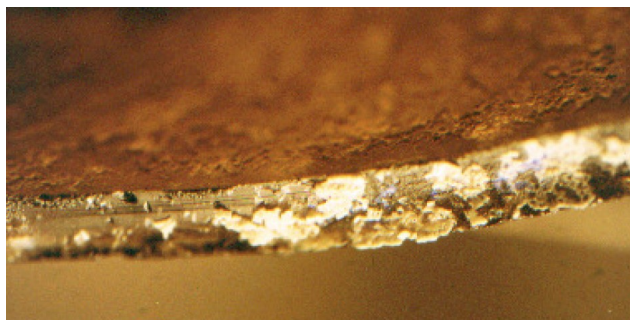
*Εικόνα 2.4.10: Φωτογραφίες γυαλιού με φυλλώδη διάβρωση [3].*



*Εικόνα 2.4.11: Φωτογραφίες ιριδισμών σε γυαλί [3]*



*Εικόνα 2.4.12: Γαλακτώδης διάβρωση [3]*



**Εικόνα 2.4.13:** Απώλεια υαλώδους φάσης [3]

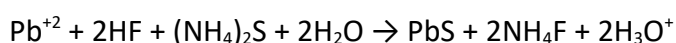
### (2.5) Μέθοδοι για τον προσδιορισμό του γυαλιού.

Η ανάλυση ενός γυάλινου δείγματος πραγματοποιείται είτε με χρήση φυσικοχημικών μεθόδων, καθώς και με χρήση εξειδικευμένων τεχνικών για την ανίχνευση μολύβδου, ανθρακικών, χλωριούχων και θειικών αλάτων στο γυαλί.

#### Προσδιορισμός μολύβδου, ανθρακικών, χλωριούχων και θειικών αλάτων στο γυαλί.

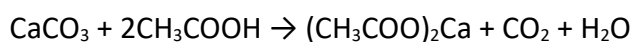
Η ανίχνευση μολύβδου, ανθρακικών αλάτων, χλωριούχων αλάτων και θειικών αλάτων στο γυαλί πραγματοποιείται με τις ακόλουθες μεθόδους:

- **Ανίχνευση μολύβδου:** αρχικά, μια πρώτη ένδειξη για την ύπαρξη μολύβδου (Pb) στο γυαλί αποτελεί το βάρος του. Το γυαλί που περιέχει μόλυβδο είναι πιο βαρύ σε σχέση με τα κοινά γυαλιά. Ωστόσο η πειραματική ανίχνευση του μολύβδου στο γυαλί γίνεται με απόθεση στην επιφάνειά του μιας σταγόνας υδροφθορικού οξέος (HF) και μιας σταγόνας θειούχου αμμωνίου ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S). Στην περίπτωση που όντως το γυαλί έχει μόλυβδο πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση:

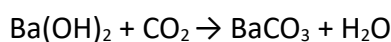


Ο σχηματιζόμενος θειούχος μόλυβδος καταβυθίζεται ως ίζημα και δίνει στην κηλίδα που έχει σχηματιστεί από τις δύο σταγόνες που αποτέθηκαν στην επιφάνειά του, ένα χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα.

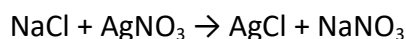
- **Ανίχνευση ανθρακικών αλάτων:** για την ανίχνευση των ανθρακικών αλάτων, δείγμα γυαλιού λειοτριβείται σε γουδί από αχάτη μέχρι σχηματισμού σκόνης. Το προϊόν αυτό της κατεργασίας αναμειγνύεται με κατάλληλο διαλύτη σχηματίζοντας διάλυμα στο οποίο προστίθενται σταγόνες αραιού διαλύματος οξικού οξέος (CH<sub>3</sub>COOH). Η αντίδραση που πραγματοποιείται έχει την ακόλουθη μορφή:



Η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη και συνοδεύεται από έκλυση διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), φαινόμενο το οποίο αποτελεί και την ταυτοποίηση της ύπαρξης ανθρακικών αλάτων στο γυαλί. Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η έκλυσή του, το CO<sub>2</sub> διαβιβάζεται σε διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου Ba(OH)<sub>2</sub> προς σχηματισμό ανθρακικού βαρίου (BaCO<sub>3</sub>) το οποίο καταβυθίζεται ως λευκό ίζημα. Αυτό φαίνεται και στην ακόλουθη αντίδραση:

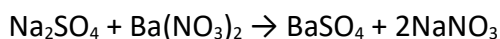


- **Ανίχνευση χλωριούχων αλάτων:** η ταυτοποίηση της ύπαρξης χλωριούχων αλάτων γίνεται με προσθήκη σταγόνων αραιού διαλύματος νιτρικού αργύρου (Ag<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) σε διάλυμα σκόνης γυαλιού, οπότε και πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση.



Το αποτέλεσμα είναι η καταβύθιση λευκού ιζήματος χλωριούχου αργύρου (AgCl), η οποία επιβεβαιώνει και την ύπαρξη χλωριούχων αλάτων στο γυαλί. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον και γι' αυτό προστίθεται στο σύστημα και μια σταγόνα πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>).

- **Ανίχνευση θειικών αλάτων:** το γυαλί γίνεται σκόνη και διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη σχηματίζοντας διάλυμα στο οποίο προστίθενται σταγόνες αραιού διαλύματος νιτρικού βαρίου. Προστίθενται επίσης μερικές σταγόνες αραιού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl) ώστε να μειωθεί το pH και πραγματοποιείται η αντίδραση:



Το αποτέλεσμα είναι η καταβύθιση λευκού ιζήματος θειικού βαρίου απ' όπου και διαπιστώνεται η ύπαρξη θειικών αλάτων στο γυαλί.

### Φυσικοχημικές μέθοδοι προσδιορισμού

Καθώς το γυαλί είναι ένα σύνθετο υλικό με ιδιαίζουσα συμπεριφορά, η χρήση αυτών των τεχνικών ανάλυσης κρίνεται απαραίτητη. Αναλυτικότερα, προσδιορίζονται:

- Κύρια και δευτερεύοντα συστατικά καθώς και ιχνοστοιχεία στη γυάλινη μάζα
- Η χρήση χρωστικών, αδιαφανοποιητών ή αποχρωματιστών κατά την παρασκευή του γυαλιού
- Ένα ευρύ σύνολο από αντικείμενα υαλοποιίας όπως σκωρίες, δοχεία τήξης, υαλοποιημένο υλικό, υπολείμματα από κατεργασίες διαμόρφωσης γυαλιού, βώλοι υάλου και χρωστικές

- Η σχέση αρχαιολογικών ευρημάτων αντικειμένων υαλουργίας αρχαιολογικού ενδιαφέροντος με σημαντικά κέντρα της αρχαιότητας
- Η χρήση ιδιαίτερων πρώτων υλών και εξειδικευμένων τεχνικών για την παρασκευή του αντικειμένου
- Η ύπαρξη αποθέσεων ρύπων και άλλων ουσιών ή ενώσεων στην επιφάνεια του γυάλινου αντικειμένου τα οποία δύνανται να προκαλέσουν φθορά

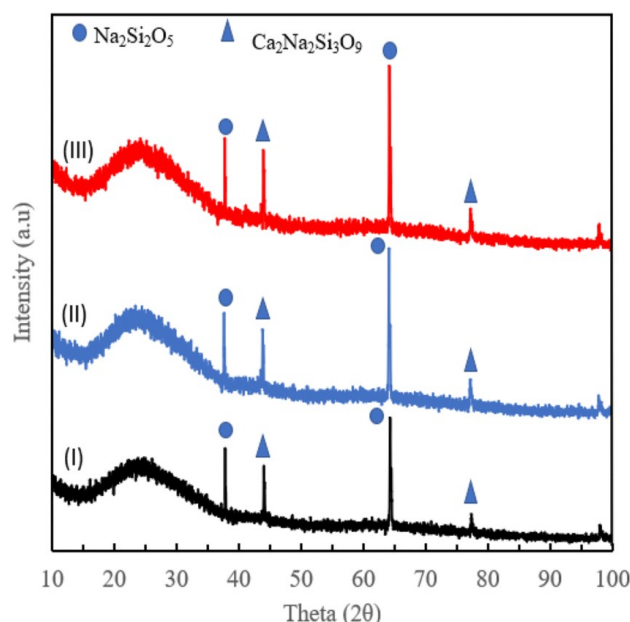
Αξίζει να σημειωθεί πως τα περισσότερα από τα στοιχεία που συλλέγονται και αφορούν αντικείμενα αρχαιολογικού ενδιαφέροντος, συμβάλλουν στη δημιουργία μιας ξεκάθαρης εικόνας σε σχέση με την εξέλιξη της τεχνολογίας παραγωγής αρχαίου γυαλιού καθώς και της διακίνησής του στο μεσογειακό και ευρωπαϊκό χώρο.

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση του γυαλιού είναι η περίθλαση ακτίνων Χ (X – ray diffraction), το φορητό μικροσκόπιο LED, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope), ο ηλεκτρονικός μικροαναλυτής δέσμης (Electron microprobe analyzer), ο φθορισμός ακτίνων Χ (X – ray fluorescence) [3], η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry), η φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος υδρογόνου (Ion Coupled Plasma Spectrometry), η φασματοσκοπία μ-Raman και η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV - Vis) [31].

Συγκεκριμένα:

- **Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM):** Η συσκευή αποτελείται από μια πηγή δέσμης ηλεκτρονίων και τρεις ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, το φακό συμπύκνωσης (condenser), τον αντικειμενικό φακό (objective) και τον προβολικό φακό (projector). Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στον φακό συμπύκνωσης και τον αντικειμενικό φακό. Δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από την πηγή και κατευθύνεται προς τον συμπυκνωτή ώστε να μην υποστεί περίθλαση αλλά να κατευθυνθεί όλη προς το δείγμα. Περνώντας από το δείγμα, η ακτινοβολία υφίσταται περίθλαση εκ νέου αλλά χάρη στον αντικειμενικό φακό κατευθύνεται στον προβολικό φακό και το είδωλο αποτυπώνεται σε μια φθορίζουσα επιφάνεια [57]. Με χρήση του TEM [54]:
  - λαμβάνεται λεπτομερέστατη εικόνα του γυάλινου δείγματος (ακόμα και αν πρόκειται για αντικείμενο με νανοδιαστάσεις)
  - προσδιορίζονται τα κύρια στοιχεία του γυαλιού όπως πυρίτιο, αργίλιο, μαγνήσιο, κάλιο και ασβέστιο

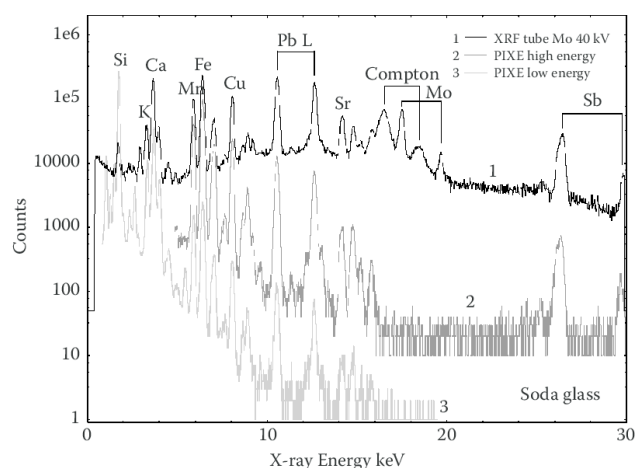
- ανιχνεύεται μαγγάνιο, σίδηρος, τιτάνιο, θείο και χρώμιο. Η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας μαγγανίου υποδεικνύει χρήση στάχτης φυτών κατά την παραγωγή του γυαλιού ως τροποποιητές πλέγματος ή χρωστικές.
  - ανιχνεύονται οξειδία ασβεστίου και σιδήρου τα οποία χρησιμοποιούνται ως χρωστικές
- Με **περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)** γίνεται ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής του υλικού καθώς και ακριβής εντοπισμός των ενώσεων που περιέχει. Από μια πηγή εκπέμπονται στο δείγμα ακτίνες Χ. Αυτές προσπίπτουν στα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του υλικού και περιθλώνται με ένταση ακτινοβολίας η οποία εξαρτάται από την ατομική δομή του δείγματος. Το γυαλί αποτελείται κατά βάση από μικροκρυσταλίτες οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας άμορφης περιοχής. Με την τεχνική XRD μπορούν να προσδιοριστούν ποιοτικά και ημιποσοτικά αυτές οι κρυσταλλικές περιοχές [51]. Επίσης μελετώνται οι άμορφες περιοχές δίνοντας σημασία στις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων. Τέλος, από το μοντέλο περίθλασης που δίνει το σύστημα ως έξοδο, μπορεί να προσδιοριστεί ο βαθμός διάβρωσης του υλικού. Αν στην έξοδο εμφανίζονται ένας ή περισσότεροι δακτύλιοι, αυτό σημαίνει πως δεν υπάρχουν στο γυαλί προϊόντα απουαλοποίησης [52].



**Διάγραμμα 2.5.1:** Φάσματα XRD ράβδων γυαλιού σόδα – ασβέστη (*soda lime glass*) το οποίο δεν έχει υποστεί επεξεργασία (I), *soda lime glass* που έχει υποστεί στην επιφάνειά του κατεργασία με *laser* (II) και *soda lime glass* το οποίο έχει υποστεί κατεργασία με *laser* στην επιφάνειά του και

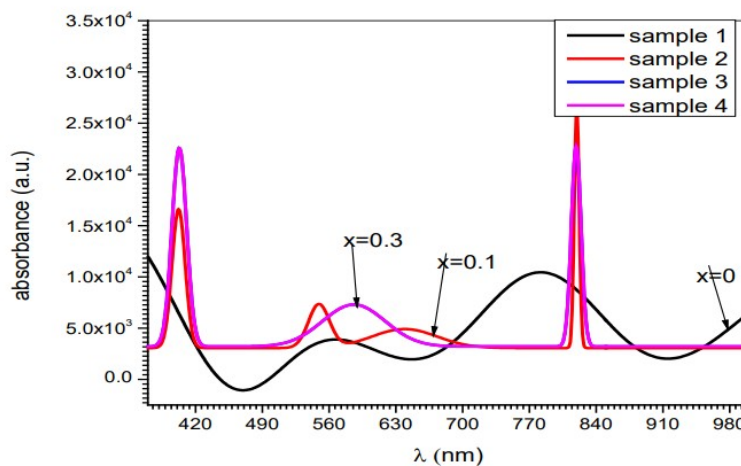
κατόπιν θερμική επεξεργασία. Στόχος της κατεργασίας με laser ήταν η αύξηση της υδροφοβικότητας της επιφάνειας [45].

- Με **φθορισμό ακτίνων Χ (XRF)**, πρωτογενείς ακτίνες Χ κατευθύνονται στο δείγμα, το οποίο στη συνέχεια εκπέμπει δευτερογενείς ακτίνες Χ. Οι ακτίνες αυτές εξαρτώνται από τη χημική σύσταση του υλικού. Το αποτέλεσμα εμφανίζεται στο χρήστη με τη μορφή διαγράμματος κορυφών. Από τη θέση κάθε κορυφής προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων που περιέχει το υλικό (ποιοτική ανάλυση) και από το ύψος κάθε κορυφής προσδιορίζεται η συγκέντρωσή τους (ποσοτική ανάλυση) [53]. Το δείγμα τοποθετείται σε κατάλληλο φορέα και μπορεί να είναι είτε στερεό, είτε υγρό. Η μέθοδος αυτή συγκαταλέγεται στις μη καταστρεπτικές τεχνικές για τους περισσότερους τύπους γυαλιών, με εξαίρεση κάποια που περιέχουν μόλυβδο και παρουσιάζουν αλλαγή του χρώματός τους προς το σκουρότερο λόγω της επίδρασης των ακτίνων Χ. Σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι το γεγονός ότι επιτρέπει τη διεξαγωγή μεγάλης ταχύτητας μετρήσεων με φορητές και μη φορητές συσκευές. Τέλος, στα αποτελέσματα, τα στοιχεία που προσδιορίζονται διαχωρίζονται ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους στο δείγμα σε κύρια (περιεκτικότητας πάνω από 1% κατά βάρος), σε μικροστοιχεία (περιεκτικότητα κάτω από 1% κατά βάρος) και σε ιχνοστοιχεία (κάτω από 0,01% κατά βάρος). Η διάκριση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ανάλυση μεγάλων δειγμάτων με χρήση της φορητής συσκευής καθώς οι ακτίνες Χ απορροφώνται από τον αέρα [54].



**Διάγραμμα 2.5.2:** Φάσματα XRF γυαλιού σόδα-ασβέστη (*soda lime glass*) (διάγραμμα 1). Το παραπάνω φάσμα καταγράφηκε με χρήση κινητού εξοπλισμού με σωλήνα μολύβδου ο οποίος λειτουργεί στα 40kV [46].

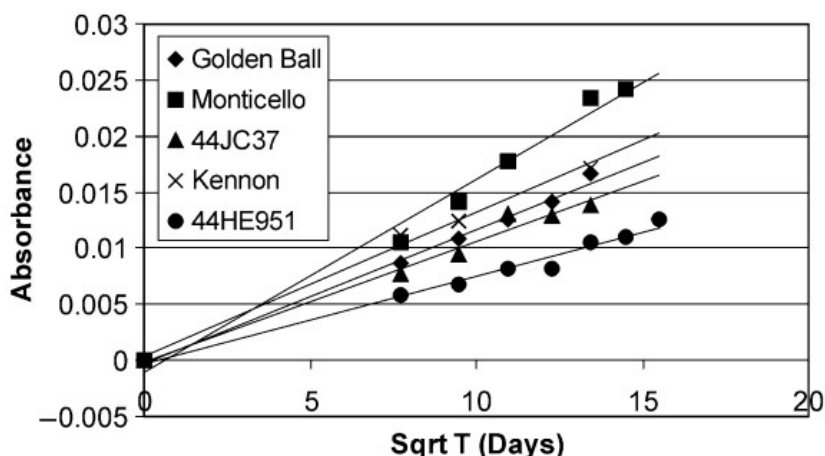
- Η **φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV – Vis)** βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους και του ορατού η οποία προκαλεί μεταπτώσεις μορίων σε άλλα μοριακά τροχιακά. Από τη μέτρηση της απορροφώμενης ακτινοβολίας προσδιορίζονται ομάδες ατόμων και όχι μόρια στο σύνολό τους. Με τη μέθοδο αυτή γίνεται ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός του γυαλιού. Παράλληλα, προσδιορίζονται οι οπτικές του ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της απορροφητικότητας και της διαπερατότητας του [34].



**Διάγραμμα 2.5.3:** Αποτελέσματα ανάλυσης UV-Vis σε 4 δείγματα γυαλιού σόδα – ασβέστη (*soda lime glass*), καθένα από τα οποία περιέχει σε διαφορετικό ποσοστό οξείδιο του χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Το δείγμα 1 (*sample 1*) δεν περιέχει καθόλου οξείδιο. Από τις θέσεις των κορυφών, διαπιστώνεται ότι παρουσία του χαλκού, το γυαλί αποκτά πράσινο – μπλε χρώμα. Η ένταση απορρόφησης ποικίλει ανάλογα με την περιεκτικότητα σε οξείδιο του χαλκού.

- Με **ηλεκτρονικό μικροαναλυτή δέσμης**, το δείγμα ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων και εκπέμπει δευτερογενείς ακτίνες X των οποίων το μήκος κύματος είναι συνάρτηση της χημικής σύστασης του υλικού. Συνεπώς γίνεται ποιοτικός προσδιορισμός της σύστασης του δείγματος μέσω των μηκών κύματος στις οποίες εμφανίζονται κορυφές, αλλά και ποσοτικός προσδιορισμός με βάση το ύψος των κορυφών. Συγκεκριμένα:
  - ανιχνεύονται κύρια στοιχεία και μικροστοιχεία (*major/ minor elements*) στη σύσταση του υλικού. Δεν ανιχνεύονται ιχνοστοιχεία (συγκέντρωση κάτω από 0,01% κατά βάρος)
  - τα αποτελέσματα εξάγονται ως τιμές των λόγων συγκεντρώσεων Na/Mg, Ca/K, Mg/Al, Ca/Na και Na/Al

- ο προσδιορίζονται οι κρυσταλλικές περιοχές του υλικού
- Στη **φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)** το δείγμα θερμαίνεται με χρήση ηλεκτρικής ή θερμικής ενέργειας και μετατρέπεται στην αέρια φάση. Η θέρμανση γίνεται σε τέτοιο βαθμό ώστε τα μόριά του να διασπαστούν σε άτομα. Το αέριο αυτό μπορεί να απορροφά χαρακτηριστική μονοχρωματική ακτινοβολία [33]. Η τεχνική χρησιμοποιείται για ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό του δείγματος είτε σε ατομικό επίπεδο, είτε σε επίπεδο ενώσεων (π.χ, αναγνώριση οξειδίων) [35].

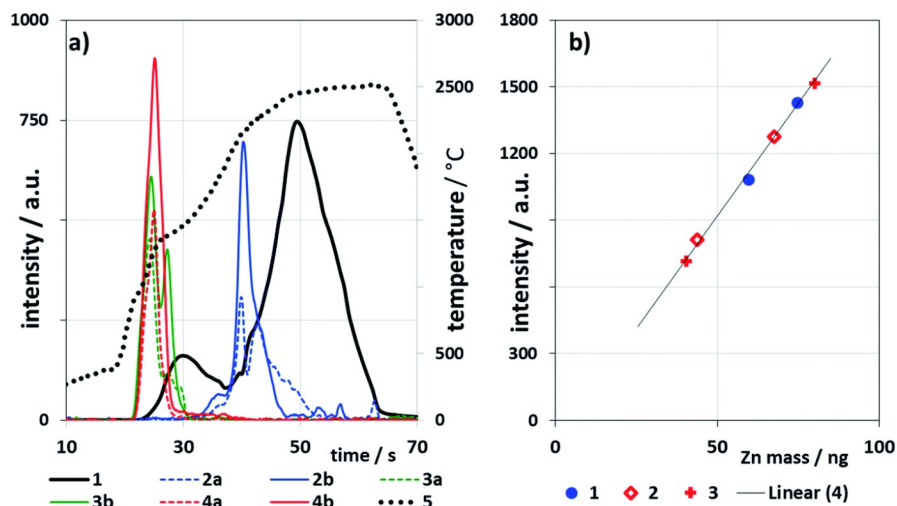


**Διάγραμμα 2.5.4:** Στο πείραμα δείγματα γυαλιού τοποθετήθηκαν σε νερό για μία ώρα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε στο δείγμα νερού φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό τροποποιητών πλέγματος έχει μεταφερθεί σε αυτό. Έτσι προσδιορίζεται η κινητική υδρόλυσης της επιφάνειας του γυαλιού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μεγαλύτερη ανθεκτικότητα παρουσιάζουν τα γυαλιά με χαμηλή περιεκτικότητα αλκαλίων και υψηλή περιεκτικότητα αλούμινας [49].

- Στη **φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES)** το δείγμα μετατρέπεται σε αέριο, σε τέτοιο βαθμό ώστε τα μόριά του να διασπαστούν σε άτομα. Στη συνέχεια το αέριο αυτό διεγείρεται με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια των ατόμων να απορροφούν ενέργεια, να μεταπηδούν σε ανώτερες τροχιές στο άτομο και στη συνέχεια να επιστρέφουν στην αρχική τους τροχιά εκπέμποντας ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας. Η ένταση της ακτινοβολίας μεταφράζεται σε συγκέντρωση στοιχείου ή ένωσης, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη μέθοδος να κάνει και ποιοτική και ποσοτική ανάλυση [33]. Έτσι μπορεί να πραγματοποιηθεί έλεγχος τόσο των μηχανικών όσο και των δομικών



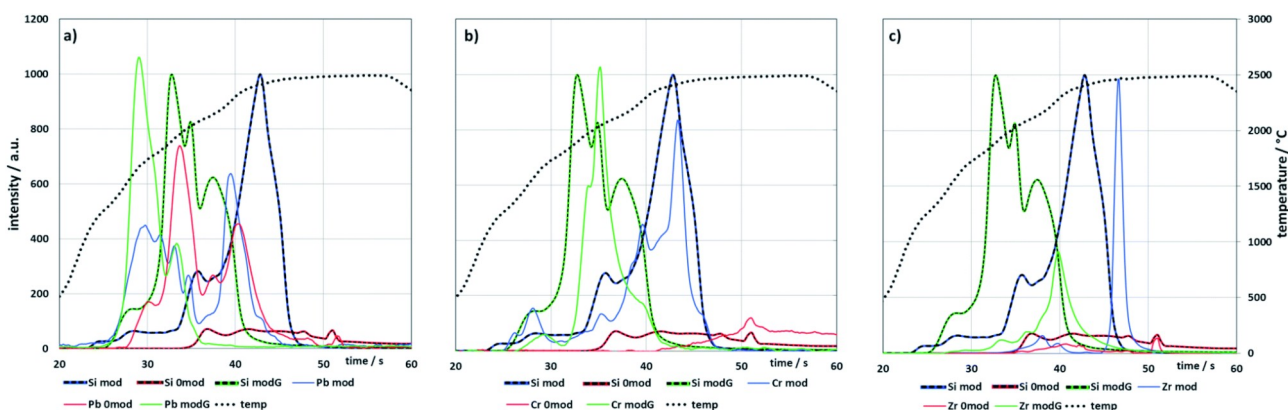
χαρακτηριστικών του υλικού με χρήση μικρής ποσότητας δείγματος. Η μέθοδος μπορεί να συνδυαστεί και με μια μονάδα ηλεκτροθερμικής εξάτμισης (ETV) προκειμένου να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονη εξέταση υγρού και στερεού δείγματος [48].



**Διάγραμμα 2.5.5:**

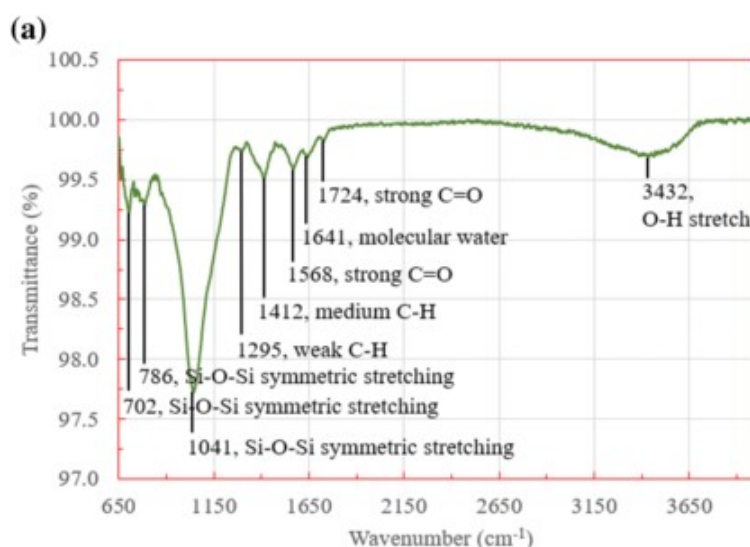
**Διάγραμμα α:** Φάσματα ICP - OES πυριτίου (διάγραμμα 1), ψευδαργύρου (διαγράμματα 2, 3) και διαλύματος ψευδαργύρου (διάγραμμα 4) σε χαμηλή και σε υψηλή μάζα αναλύτη.

**Διάγραμμα β:** διάγραμμα βαθμονόμησης για τον ψευδάργυρο με βάση τα αποτελέσματα τις καμπύλες 2, 3 και 4 [48]



**Διάγραμμα 2.5.6:** Φάσματα ICP - OES πυριτίου (α), μόλυβδου υψηλής πτητικότητας (β), χρωμίου μέσης πτητικότητας και ζirkονίου (c). Σε κάθε διάγραμμα η ένδειξη mod αντιστοιχεί στην ύπαρξη τροποποιητή στο δείγμα, η ένδειξη 0mod αντιστοιχεί στη μη ύπαρξη τροποποιητή στο δείγμα και η ένδειξη mod G αντιστοιχεί στην ύπαρξη τροποποιητή και κόκκων γραφίτη στο δείγμα. [48]

- Η **φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)** βασίζεται στο γεγονός ότι κάθε δεσμός μεταξύ ατόμων απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία ίσης συχνότητας με τη συχνότητα ταλάντωσής του. Έτσι το όργανο κατευθύνει στο δείγμα υπέρυθρη ακτινοβολία σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων με αποτέλεσμα αυτή να απορροφάται από τα διάφορα είδη δεσμών, παράγοντας ένα φάσμα το οποίο αποτελεί και το αποτύπωμα της ένωσης που προσδιορίζεται. Ωστόσο, δεν πραγματοποιείται μόνο ποιοτικός αλλά και ποσοτικός έλεγχος καθώς η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται του δείγματος είναι μικρότερη από αυτή της ακτινοβολίας που εισέρχεται σε αυτό. Έτσι σχηματίζονται στο φάσμα κορυφές και από την ένταση της κάθε μίας μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση ορισμένων ουσιών. Με την τεχνική FT - IR στο γυαλί [33], [34], [55]:
  - προσδιορίζεται η χημική σύσταση του υλικού και η παρουσία συγκεκριμένων δομικών ομάδων
  - προσδιορίζονται επικαθίσεις στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό του λόγω αλλαγών στο χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης
  - ανιχνεύονται υπολείμματα που παρέμειναν ύστερα από αποκόλληση του γυαλιού από πολυμερική μήτρα με την οποία ήταν τυχόν συνδεδεμένη
  - αναγνωρίζονται προϊόντα οξείδωσης ή αποουλοποίησης
  - πραγματοποιείται χημική ανάλυση από πολύ μεγάλες περιοχές ως και μικροσκοπικά μόρια (10 – 50  $\mu\text{m}$ ) [48]



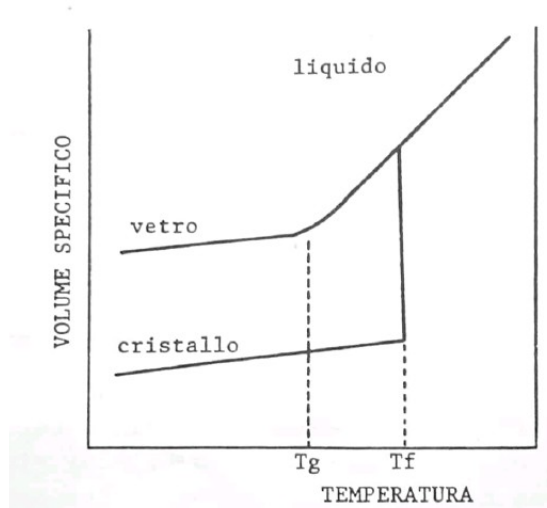
**Διάγραμμα 2.5.7:** Φάσμα FT-IR σε γυαλί σόδα-ασβέστη (soda lime glass) [56]

Το φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο (ODM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης συζευγμένη με χημική μικροανάλυση (SEM-EDAX), η φασματοσκοπία υπερύθρου (ATR - FTIR), η θερμογραφία υπερύθρου και η φασματοσκοπία μ-μ-Raman θα αναλυθούν στο πειραματικό μέρος.

### **Θερμική ανάλυση (DTA-TG)**

Το γυαλί είναι προϊόν ανάμιξης οξειδίων υπό μορφή τήγματος. Τα οξείδια διακρίνονται σε σχηματιστές του πλέγματος (*formatori di reticolo*) οι οποίοι σχηματίζουν το βασικό σκελετό του γυαλιού, και σε τροποποιητές (*modificatori*) οι οποίοι διαρρηγνύουν τις γεφυρώσεις οξυγόνου, απελευθερώνοντας ιόντα οξυγόνου τα οποία σχηματίζουν ενώσεις ιονικού τύπου. Το τήγμα στη συνέχεια αφήνεται να πήξει και να μετατραπεί σε στερεό. Ωστόσο, μεταβολή από υγρό σε στερεό δεν πραγματοποιείται απλώς με το πέρασμα από μία μόνο θερμοκρασιακή τιμή (θερμοκρασία πήξης), αλλά από μία θερμοκρασιακή περιοχή η οποία οριοθετείται μεταξύ του σημείου τήξης και του σημείου υαλώδους μετάπτωσης. Όταν η θερμοκρασία του τήγματος γίνει μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης αρχίζει η κρυστάλλωση του, ενώ όταν η θερμοκρασία του τήγματος γίνει μικρότερη και από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (η οποία είναι πάντα μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης), το υλικό αποκτά τις ιδιότητες του γυαλιού. Λόγω αυτής της ιδιαιτερότητας, καθίσταται σημαντική η χρήση θερμικών τεχνικών για την ανάλυση των γυάλινων δειγμάτων. Συγκεκριμένα μπορούν να γίνουν οι ακόλουθοι προσδιορισμοί [30]:

- Πραγματοποιείται **θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG)** σε δείγμα γυαλιού προκειμένου να γίνει εκτίμηση των ουσιών που περιέχει αλλά και να βρεθεί το εύρος κατεργασίας του κατά τη διαδικασία παρασκευής του [31].
- Καταstrώνεται το **διάγραμμα μεταβολής του ειδικού όγκου του γυαλιού** συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας. Εδώ φαίνονται οι μεταβολές του υλικού από τήγμα σε κρυσταλλικό υλικό και τελικά σε γυαλί.



**Διάγραμμα 2.5.8:** Διάγραμμα μεταβολής του ειδικού όγκου του γυαλιού συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας. Εδώ φαίνονται η θερμοκρασία τήξης του γυαλιού  $T_f$  και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ .

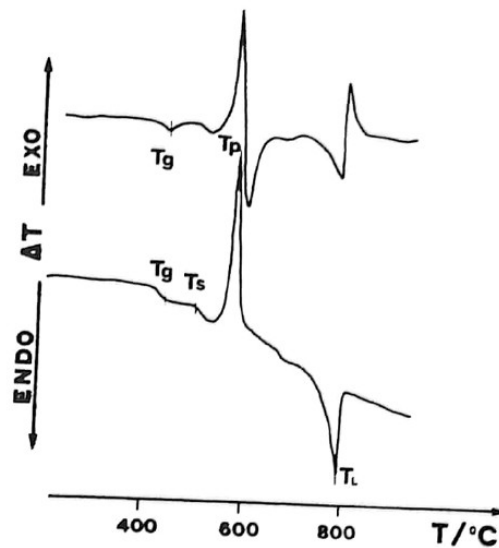
- Πραγματοποιείται **διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)**. Ουσιαστικά με αυτή την τεχνική, προσδίδεται θερμότητα σε κατάλληλα διαμορφωμένο χώρο στον οποίο έχει τοποθετηθεί το υπό μελέτη δείγμα και ένα δείγμα αναφοράς και καταγράφεται σε κατάλληλο διάγραμμα η μεταβολή της διαφοράς θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ) μεταξύ των δύο δειγμάτων για το ίδιο εισερχόμενο ποσό θερμότητας. Έτσι μπορούν να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, αποουαλοποίησης και τήξης του υλικού, καθώς επίσης και να εκτιμηθεί η κινητική της αποουαλοποίησης. Συγκεκριμένα, η κινητική δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$-\ln(1 - \alpha) = (A \cdot N / \theta^m) \cdot \exp(-m \cdot E_c / (R \cdot T))$$

όπου:

- $\alpha$  είναι το κλάσμα όγκου που κρυσταλλώθηκε στη θερμοκρασία  $T$
- $\theta$  είναι η ταχύτητα θέρμανσης του δείγματος
- $A$  είναι μια σταθερά, χαρακτηριστική κάθε τύπου γυαλιού
- $N$  είναι ο αριθμός των σχηματισμένων πυρήνων
- $E_c$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την ανάπτυξη των κρυστάλλων
- $m$  είναι ο εκθέτης Avrami του οποίου η τιμή είναι συνάρτηση του μηχανισμού αποουαλοποίησης και της μορφολογίας της ανάπτυξης των κρυστάλλων. Η τιμή του είναι 1 αν πρόκειται για ανάπτυξη κρυστάλλων στην επιφάνεια του υλικού και ίση με 3

ανάπτυξη στον τρισδιάστατο χώρο. Αν η ανάπτυξη των κρυστάλλων ελέγχεται από τη διάχυση, οι τιμή του κυμαίνεται από 0,5 ως 1,5.



**Διάγραμμα 2.5.9:** Θερμοδιαφορική καμπύλη δείγματος γυαλιού

Αξίζει ωστόσο να σημειωθούν τα εξής:

- Στη θερμοκρασία απουαλοποίησης, ο βαθμός κρυστάλλωσης παραμένει σταθερός ανεξάρτητα από την ταχύτητα απουαλοποίησης, ενώ η αντίστοιχη κορυφή φαίνεται να παρουσιάζει μετατόπιση με μεταβολή του συντελεστή β. Η μεταβολή αυτή εκφράζεται με την παρακάτω σχέση.

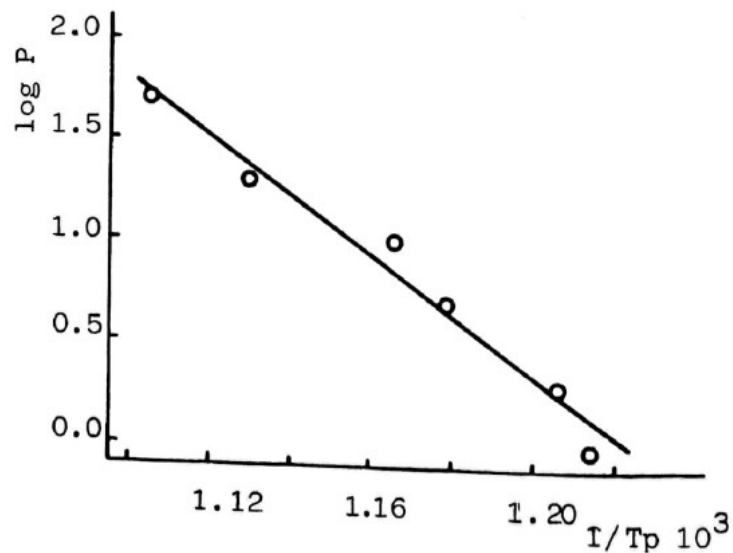
$$\ln \beta = -(E_c / (R \cdot T_p)) + \text{const}$$

όπου  $T_p$  η θερμοκρασία απουαλοποίησης

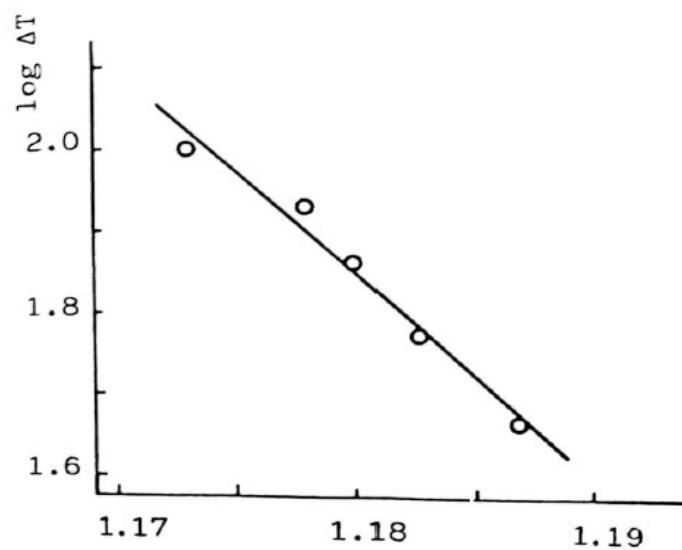
- Κατά τη φάση της κρυστάλλωσης του υλικού, η διαφορά θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ) μεταξύ δείγματος αναφοράς και υπό μελέτη δείγματος εξαρτάται κυρίως από το βαθμό κρυστάλλωσης α σύμφωνα με τη σχέση:

$$\ln \Delta T = -(n \cdot E_c / (R \cdot T)) + \text{const}$$

Λαμβάνοντας υπόψιν τις παραπάνω διαπιστώσεις, με τη χρήση πειραματικών δεδομένων και καταστρώνοντας τις ευθείες  $\ln \beta - 1/T_p$  και  $\ln \Delta T - 1/T$ , υπολογίζονται από τις κλίσεις τους η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_c$  και ο εκθέτης Avrami για την κρυστάλλωση του υαλώδους τήγματος.



**Διάγραμμα 2.5.10:** Γραφική παράσταση του λογαρίθμου της ταχύτητας θέρμανσης του δείγματος  $ln\beta$  συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας απουαλοποίησης ( $1/T_p$ ) για δείγμα γυαλιού  $Li_2O \cdot 2SiO_2$



**Διάγραμμα 2.5.11:** Γραφική παράσταση του λογαρίθμου της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος αναφοράς και υπό μελέτη δείγματος συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ( $1/T$ ) για δείγμα γυαλιού  $Li_2O \cdot 2SiO_2$

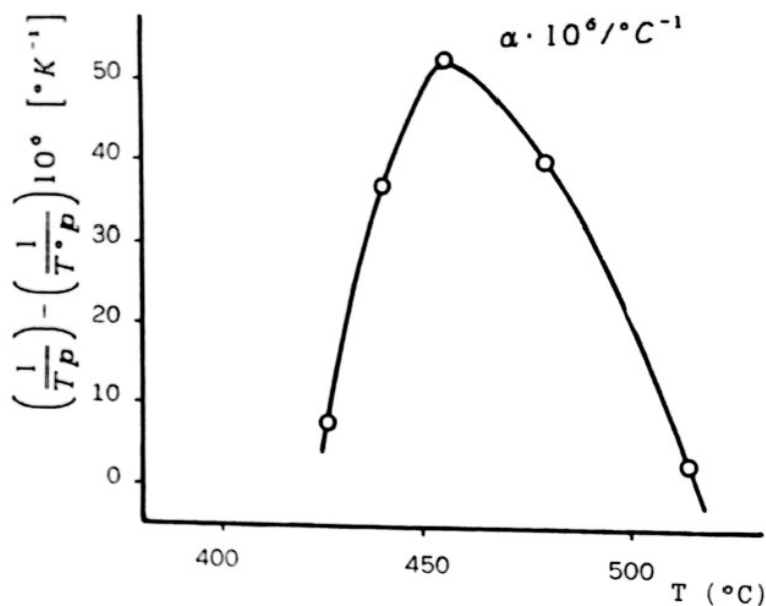
Τέλος, αν το δείγμα έχει υποστεί ήδη θέρμανση πριν την διεξαγωγή της μέτρησης ικανή για το σχηματισμό κρυστάλλων, η θερμοκρασία απουαλοποίησης θα είναι διαφορετική σε σχέση με ένα δείγμα το οποίο δεν έχει υποστεί καθόλου προηγούμενη θερμική

καταπόνηση. Επίσης μεταβάλλεται και ο αριθμός των σχηματιζόμενων πυρήνων σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\ln(N/N_0) = (m \cdot E_c / R) \cdot [(1/T_p) - (1/T_{p0})]$$

όπου:

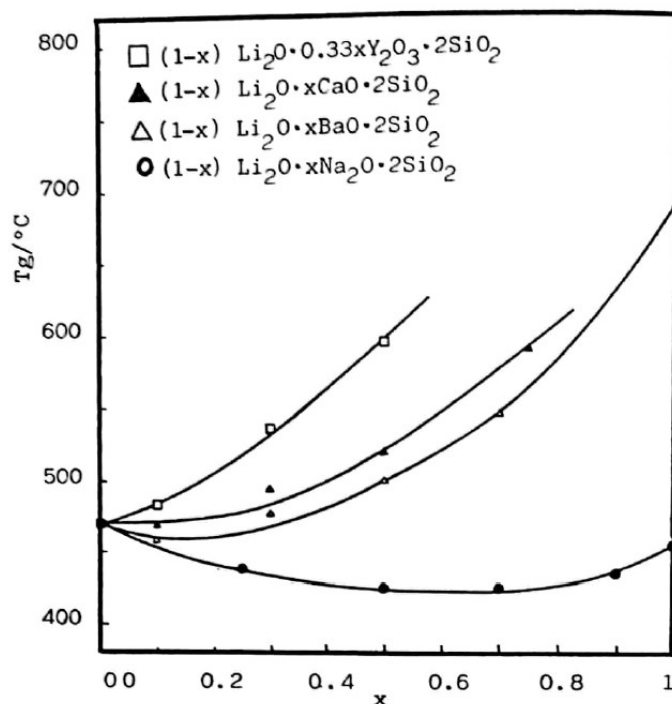
- $N$  ο αριθμός σχηματισμένων πυρήνων στο γυαλί που έχει υποστεί προηγούμενη θερμική επεξεργασία
- $N_0$  ο αριθμός σχηματισμένων πυρήνων στο γυαλί που δεν έχει υποστεί προηγούμενη θερμική επεξεργασία
- $T_p$  η θερμοκρασία απουαλοποίησης του γυαλιού που έχει υποστεί προηγούμενη θερμική επεξεργασία
- $T_{p0}$  η θερμοκρασία απουαλοποίησης του γυαλιού που δεν έχει υποστεί προηγούμενη θερμική επεξεργασία



**Διάγραμμα 2.5.12:** Ταχύτητα πυρηνοποίησης δείγματος  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  για δείγματα τα οποία έχουν ήδη υποστεί προηγούμενη θερμική καταπόνηση σε διάφορες θερμοκρασίες

- Με **δοκιμές θερμικής διαστολής** της υάλου και εξαγωγής της σχετικής καμπύλης, εκτιμάται ο γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής ο οποίος σχετίζεται με τη δομή του γυαλιού. Συγκεκριμένα:

- Διαφορετική περιεκτικότητα ορισμένου υποκατάστατη στη δομή του γυαλιού, υποδηλώνει διαφορετική δομή, διαφορετική σύνδεση των ατόμων και συνεπώς διαφορετική συμπεριφορά σε δοκιμές θερμικής διαστολής.
- Διαφορετικοί υποκαταστάτες στη δομή του γυαλιού έχουν διαφορετική τιμή αριθμού συντονισμού με αποτέλεσμα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του γυαλιού να είναι διαφορετική. Επίσης, ο διαφορετικός αριθμός συντονισμού ορισμένων υποκαταστατών προκαλεί μεταβολή του συντελεστή θερμικής διαστολής του υλικού.
- Τέλος, από τη μορφή του διαγράμματος θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει της περιεκτικότητας σε οξειδία, μπορεί να διαπιστωθεί η ύπαρξη ιοντικών δεσμών εντός της δομής του υλικού. Αν η συσχέτιση των δύο αυτών μεγεθών είναι γραμμική, οι δεσμοί είναι ιδιαίτερα ιονικοί. Αν η συσχέτιση δεν είναι γραμμική αλλά δεν παρουσιάζει επίσης ελάχιστο, τότε οι δεσμοί είναι ιονικοί αλλά με μικρότερο βαθμό ιονικότητας. Αν η συσχέτιση όμως δεν είναι γραμμική και επιπλέον παρουσιάζει ελάχιστο, τότε ο βαθμός ιονικότητας είναι πολύ χαμηλός [30].



**Διάγραμμα 2.5.13:** Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του ποσοστού του οξειδίου που έχει αντικατασταθεί από την ένωση  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

## (2.6) Συντήρηση και προστασία γυάλινων κατασκευών

Όπως φάνηκε παραπάνω, οι μηχανισμοί με τους οποίους διαβρώνονται τα γυάλινα αντικείμενα είναι πολυάριθμοι και η επίδρασή τους στο υλικό είναι συνάρτηση πολλών



παραγόντων. Προκειμένου αυτά τα αντικείμενα να προστατευθούν και να παραμείνουν όσο το δυνατόν αναλλοίωτα στο πέρασμα του χρόνου, υφίστανται κατάλληλες επεμβάσεις. Ο συντηρητής, πρέπει να δρα με βάση ορισμένες βασικές αρχές:

1. Πρέπει τα υλικά που χρησιμοποιεί για τη συντήρηση να είναι συμβατά με το γυαλί και να μην πραγματοποιούν χημικές ή άλλες μεταβολές οι οποίες αλλοιώνουν τη μορφή του ή υποβαθμίζουν τις ιδιότητές του.
2. Πρέπει τα αποτελέσματα εφαρμογής οποιασδήποτε ουσίας πάνω στο γυαλί να είναι αντιστρέψιμα.
3. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες εκτίθεται το γυάλινο κατασκεύασμα καθώς και οι διαστάσεις του.
4. Πρέπει να υπάρχει αναλυτική περιγραφή προηγούμενων επεμβάσεων τις οποίες έχει υποστεί το αντικείμενο, όπως και κάθε νέας επέμβασης που πραγματοποιείται. Με αυτό τον τρόπο, μελλοντικοί συντηρητές θα μπορούν να έχουν σαφή εικόνα της “ιστορίας” του αντικειμένου, όπως και την εμπειρία από τυχόν σφάλματα προηγούμενων συντηρητών τα οποία πρέπει να διορθωθούν. Απαραίτητη είναι επίσης προς αυτή την κατεύθυνση και η λήψη φωτογραφιών του αντικειμένου.
5. Πρέπει πριν από οποιαδήποτε επέμβαση να πραγματοποιείται εξέταση και ανάλυση του υλικού του αντικειμένου ώστε να είναι σαφείς οι ιδιότητές του.
6. Οι εργασίες συντήρησης πρέπει να περιλαμβάνουν καθαρισμό, στερέωση, συγκόλληση, συμπλήρωση και αισθητική αποκατάσταση του γυάλινου αντικειμένου.
7. Πρέπει το αντικείμενο να φυλάσσεται σε κατάλληλες συνθήκες οι οποίες περιορίζουν στο ελάχιστο την επίδραση των φθοροποιών παραγόντων στο υλικό.

Η διαδικασία ολοκληρωμένης συντήρησης ενός γυάλινου αντικειμένου πρέπει οπωσδήποτε να ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

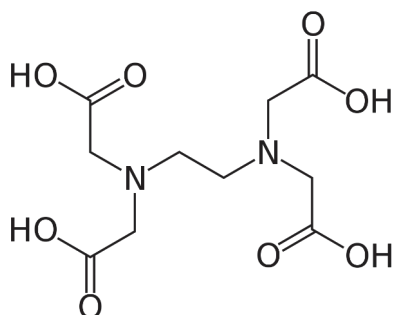
1. Προσεκτική μεταφορά του αντικειμένου ή τμήματος αυτού στο σημείο όπου θα πραγματοποιηθεί ο έλεγχος (εκτός αν γίνεται μόνο επιτόπιος έλεγχος με μη καταστρεπτικές τεχνικές).
2. Το αντικείμενο εξετάζεται προσεκτικά και αναγνωρίζονται οι μηχανισμοί διάβρωσης.
3. Γίνεται καθαρισμός και απομακρύνονται τυχόν επικαθίσεις.
4. Γίνεται στερέωση της σαθρής επιφάνειας.
5. Αν υπάρχουν τυχόν θραύσματα από την κατασκευή, αυτά συλλέγονται και συγκολλούνται.

6. Αν παρόλα αυτά ορισμένα τμήματα του αντικειμένου λείπουν, τότε πρέπει να συμπληρωθούν με νέο υλικό.
7. Τέλος, ο συντηρητής φροντίζει για την αισθητική αποκατάσταση του γυάλινου αντικειμένου, η μορφή του δηλαδή να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στην αρχική του.

Αξίζει εδώ να σημειωθεί πως στην περίπτωση των χρωματιστών γυαλιών οι τεχνικές συντήρησης είναι πολυάριθμες και διαφέρουν από εκείνες για τα άχρωμα γυαλιά.

### Καθαρισμός γυάλινων αντικειμένων

Αρχικά γίνεται ξέπλυμα με απιονισμένο νερό προκειμένου να απομακρυνθούν οι ευδιάλυτες επικαθίσεις στο υλικό. Αυτό ωστόσο δεν αρκεί για να απομακρυνθούν οι δυσδιάλυτες επικαλύψεις οι οποίες σχηματίζουν πορώδη και σκληρή κρούστα πάνω στο γυαλί. Αυτές είναι το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ), το θεικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ), πυριτικά άλατα ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) καθώς και οξειδία του χαλκού (Cu) και του σιδήρου (Fe) τα οποία προκαλούν διάβρωση του γυαλιού. Έτσι όταν απομακρυνθούν, οι γυάλινη επιφάνεια δεν ξεχωρίζει από μια οποιαδήποτε κρούστα. Συνήθως για την απομάκρυνση των ιόντων ασβεστίου χρησιμοποιείται EDTA ενώ για την απομάκρυνση του διοξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιείται η catechol ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ).



**Εικόνα 2.6.1:** Συντακτικός τύπος του EDTA. Απομακρύνει τις κρούστες που περιέχουν μεταλλικά ιόντα σχηματίζοντας χειλικά σύμπλοκα με τα ιόντα του ασβεστίου, μαγνησίου και σιδήρου. Συναντάται στα σκευάσματα πάστα Μογα (2,5 g ανά 100 ml H<sub>2</sub>O), πάστα EDTA (3 g ανά 100 ml H<sub>2</sub>O) και πάστα AB57 (2,5 g ανά 100 ml H<sub>2</sub>O) [111].

Στη συνέχεια πρέπει να γίνει απομάκρυνση του νερού από το γυαλί. Και εδώ πρέπει να δοθεί προσοχή καθώς το περιεχόμενο νερό στο γυαλί είναι αυτό που συγκρατεί ενωμένες τις διαβρωμένες στοιβάδες και με απομάκρυνση αυτού, το γυαλί γίνεται θαμπό και χάνει μάζα (αποφλοίωση και συρρίκνωση). Πιο συγκεκριμένα:

- Σε **ζεστές περιοχές** και ξηρά κλίματα το γυαλί είναι μερικώς ή πλήρως αφυδατωμένο όπως συμβαίνει στην περίπτωση γυάλινων αντικειμένων που έχουν βρεθεί σε τάφους στην έρημο.
- Αντίθετα, **αντικείμενα που βρίσκονται κοντά ή μέσα στη θάλασσα και σε λίμνες**, απευθείας απομάκρυνση του νερού θα προκαλέσει κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων στους πόρους και συνεπώς πρέπει να αποφεύγεται. Το γυαλί πρέπει να σκεπάζεται με βρεγμένη κομπρέσα και στη συνέχεια με φύλλο πολυαιθυλενίου ώστε να μην εξατμίζεται το νερό. Επίσης δεν γίνεται επί τόπου καθαρισμός ώστε να μην υπάρξουν απώλειες σε λεπτομέρειες του αντικειμένου. Το γυαλί πρέπει να αποθηκεύεται σε δροσερό μέρος ή σε ψυγείο ή να εφαρμόζεται σε αυτό ουδέτερο διάλυμα βιοκτόνου και να μην έρχεται σε επαφή με οργανικά υλικά. Έτσι εμποδίζεται η ανάπτυξη βιολογικής δραστηριότητας στην επιφάνειά του.
- **Γυαλί που βρίσκεται σε περιβάλλον με υψηλές τιμές pH** πρέπει να προστατεύεται από την υδρόλυση. Για το σκοπό αυτό φυλάσσεται εντός ψυγείου και όταν αυτό δεν είναι εφικτό, γίνεται στερέωσή τους με εμποτισμό με κατάλληλο στερεωτικό διάλυμα που επιτρέπει στο αντικείμενο να στεγνώσει, αλλά δεν επιτρέπει την είσοδο υγρασίας στη διαβρωμένη κρούστα. Πιο συγκεκριμένα το αντικείμενο βυθίζεται πρώτα σε υδατικό διάλυμα με περιεκτικότητα 50% σε αλκοόλη και στη συνέχεια εμβαπτίζεται διαδοχικά σε διάλυμα με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε στερεωτικό.

Όσον αφορά τα διαλυτά άλατα, αυτά απομακρύνονται με εμβάπτιση του αντικειμένου σε νερό του οποίου μειώνεται σταδιακά η περιεκτικότητα σε άλατα. Ο έλεγχος του νερού γίνεται με ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος, της περιεκτικότητας σε χλωρίοντα ( $\text{Cl}^-$ ) και της περιεκτικότητας σε νιτρικά ιόντα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Για τον έλεγχο των χλωριόντων χρησιμοποιείται νιτρικός άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ) και για τον έλεγχο των θεικών χρησιμοποιείται νιτρικό βάριο ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ).

Μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας, το αντικείμενο εμβαπτίζεται σε απιονισμένο νερό προσωρινά και στη συνέχεια σε διάλυμα με περιεκτικότητα 70% σε αλκοόλη. Έτσι εμποδίζεται η ανάπτυξη βιολογικών επικαθίσεων αλλά διατηρούνται οι μικροοργανισμοί που διαβιούν πάνω στο γυαλί, στην περίπτωση που πρόκειται να γίνει βιολογική και αναλυτική εξέταση. Ο βιολογικός καθαρισμός του γυαλιού, η απομάκρυνση δηλαδή βιολογικών επικαθίσεων, πραγματοποιείται με χρήση βιοκτόνων (Desogen, Dowcide I, Prevantol, φορμαλδεΐδη, Vancide 51 κ.α), παστών καθαρισμού και με τρίψιμο με μαλακή βούρτσα,

προσέχοντας να μη δημιουργηθούν λεκέδες. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί διάλυμα perhydrol (διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 – 30 %) με ελαφρό τρίψιμο.

Τέλος, αφαιρούνται τα υπολείμματα από προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης με βούρτσα ή νυστέρι και χρήση κατάλληλου διαλύτη, ανάλογα με τον τύπο του υλικού. Για την επιλογή κατάλληλου καθαριστικού, μπορεί να χρειαστεί να πραγματοποιηθούν δοκιμές σε ξεχωριστό δείγμα.

### **Στερέωση γυάλινων αντικειμένων**

Αφού ολοκληρωθεί ο καθαρισμός του γυάλινου αντικειμένου, πρέπει να πραγματοποιηθεί στερέωσή του. Αυτή γίνεται με κατάλληλα υλικά όπως οξικό πολυβινύλιο (Vivanil, Mowilith), μεθακρυλικές ρητίνες (Paraloid B72), εποξειδικές ρητίνες (HXTAL NYL-1), ακρυλικά γαλακτώματα (PriamI AC33), Carbowax 600 με θερμοκρασία εφαρμογής 80 °C, πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG 4000), διάφορες οργανικές λάκκες κ.α. Η εφαρμογή τους γίνεται είτε με εμβάπτιση του αντικειμένου σε αυτές, υπό την προϋπόθεση ότι το αντικείμενο είναι μικρό και σε σχετικά καλή κατάσταση, είτε με επάλειψη της επιφάνειάς του, είτε με κομπρέσα εμποτισμένη με το στερεωτικό, είτε με ψεκασμό, είτε με εφαρμογή στη γυάλινη επιφάνεια σε κενό αέρος.

Γενικά, διακρίνονται τρεις μέθοδοι στερέωσης των γυάλινων αντικειμένων: η ολοκληρωτική συμπλήρωση κενών που αποτελεί και την πιο παλιά μέθοδο, η εσωτερική υποστήριξη του γυαλιού όπως αναπτύχθηκε από τους Fisher και Norman το 1987 και η υποστήριξη ή συμπλήρωση των διαφόρων θραυσμάτων σε “στρατηγικά” σημεία όπως αναπτύχθηκε από τη L. Hogan το 1993.

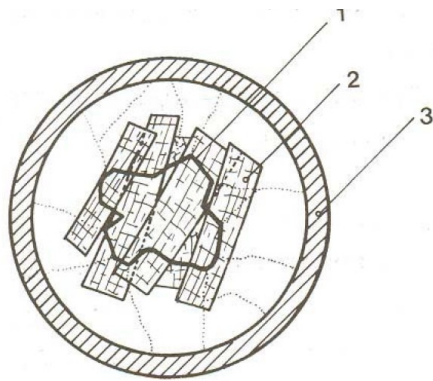
Ο τύπος των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν διαφέρει ανάλογα με την παθολογία του γυαλιού και τον τύπο της φθοράς. Συγκεκριμένα:

- Για τη **στερέωση των ρηγματώσεων** μπορεί να χρησιμοποιηθούν υλικά μικρότερης αντοχής όπως ακρυλικά τα οποία είναι ακατάλληλα για τη συγκόλληση σπασμένων τμημάτων. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε λεπτές ρωγμές κόλλα με μικρότερη αντοχή στο κιτρίνισμα. Τέλος, είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί θέρμανση του γυαλιού προκειμένου να εισχωρήσει πιο εύκολα το στερεωτικό, πάντα με προσοχή ώστε να μη διαδοθεί η ρωγμή.
- Μεγάλο κεφάλαιο αποτελεί και η **συγκόλληση σπασμένου γυαλιού**, η οποία πραγματοποιείται με ειδικές κόλλες όπως εποξειδικές ρητίνες (Ablebond 342-1, Araldite, HXTAL NYL-1), κυανοακρυλικές ρητίνες (LOCTITE GLASS BOND, UHU INSTANT), νιτρικές

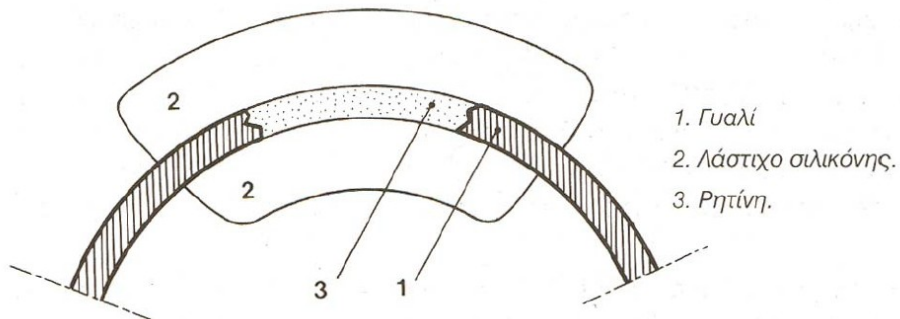
ακρυλικές ρητίνες (UHU HART) και ακρυλικές ρητίνες (HMG). Εδώ πρέπει να τονιστεί πως συνήθως οι κυανοακρυλικές ρητίνες δε χρησιμοποιούνται μόνες τους για τη συγκόλληση καθώς δεν προσφέρουν αντοχή στο χρόνο, αλλά εφαρμόζεται μια σταγόνα από αυτές πριν την εφαρμογή δεύτερου συγκολλητικού. Προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι όταν η κόλλα στεγνώνει και στερεοποιείται, τα κομμάτια μπορεί να μετακινηθούν λίγο από τις αρχικές τους θέσεις. Τέλος, έχει μεγάλη σημασία η καλή εφαρμογή των κομματιών σε επίπεδο γυαλί όπως οι υαλοπίνακες ή ελαφρώς κυρτό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται και εξέταση του αντικειμένου με ανάκλαση φθορισμού όπου το σωστά συνδεδεμένο γυαλί θα φαίνεται λείο και ακέραιο.

Κατά τη στερεοποίηση της, η κόλλα στα όρια των κομματιών και στις ρωγμές μπορεί να διαρρεύσει σε μικρή ποσότητα και να δημιουργήσει γραμμές που θα διακόπτουν το συνεχές της επιφάνειας του γυαλιού. Για να αποφευχθεί αυτό με χρήση του film Melinex, φιλμ πολυτερεφθαλικού οξέος πάνω στο οποίο γίνεται η συγκόλληση. Το φιλμ εμποδίζει τη ρητίνη να διαρρεύσει και μόλις ολοκληρωθεί η σκλήρυνση απομακρύνεται. Η τεχνική αυτή βρίσκει ευρεία εφαρμογή αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί πάντα γιατί ορισμένες συγκολλητικές ουσίες όπως η εποξειδική ρητίνη HXTAL NYL-1 αντιδρούν και σχηματίζουν πολύ ισχυρούς δεσμούς με το Melinex.

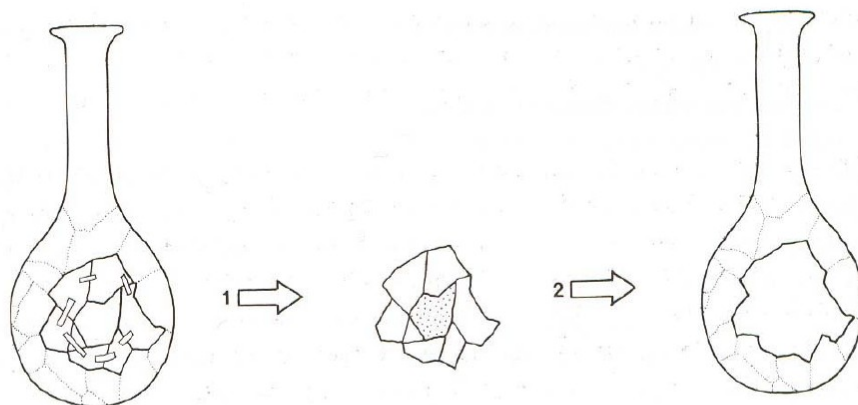
Πέρα από τα παραπάνω, για την επιλογή του κατάλληλου συγκολλητικού πρέπει να ληφθεί υπόψη ο τρόπος παρασκευής, ο τρόπος εφαρμογής, το χρώμα μετά από τη σκλήρυνση, το ιξώδες, ο χρόνος σκλήρυνσης, η πρόσφυση στο γυαλί, η επίδραση των υπεριώδων ακτίνων, η επίδραση της θερμοκρασίας, η επίδραση της υγρασίας, η αντιστρεψιμότητα, ο δείκτης διάθλασης και η αποτελεσματικότητα συναρτήσει του χρόνου.



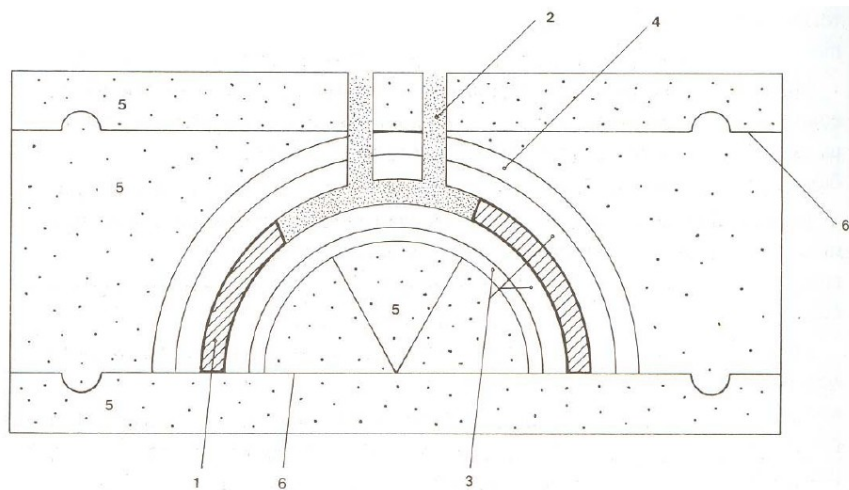
**Εικόνα 2.6.2: Συμπλήρωση με προσωρινά συγκρατημένα θραύσματα:** Εδώ είναι σπασμένη η βάση του αγγείου (1) και έχουν τοποθετηθεί προσωρινά πάνω από το κενό υαλοπιλήματα εμποτισμένα με συγκολλητική ουσία (3) [3].



**Εικόνα 2.6.3: Συμπλήρωση με κλειστό καλούπι:** Γύρω από το σπασμένο τμήμα του γυαλιού, τοποθετήθηκε λαστιχένιο καλούπι (2) και στο εσωτερικό του έγινε έγχυση της ρητίνης [3].



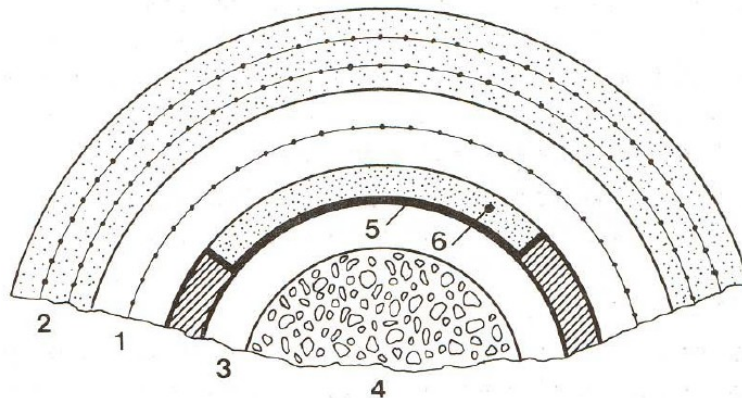
**Εικόνα 2.6.4: Συμπλήρωση σε κενό θραυσμάτων μακριά από το αντικείμενο:** τα κολλημένα με χαρτοταινία θραύσματα απομακρύνονται από το αντικείμενο, στερεώνονται με ρητίνη και επανατοποθετούνται στην αρχική τους θέση [3].



1. Γυαλί.
2. Πηλός.
3. Λάστιχο σιλικόνης.

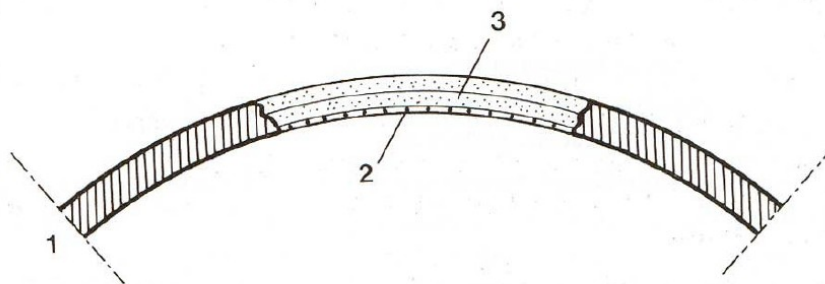
4. Λάστιχο σιλικόνης με αδρανές υλικό.
5. Γύψος.
6. Μέσο μόνωσης τής γύψου.

**Εικόνα 2.6.5: Συμπλήρωση με χρήση καλουπιού που αντιγράφει μια περιοχή και συγκρατεί θραύσματα:** Τα δύο θραύσματα τοποθετούνται σε λαστιχένιο καλούπι και στην περιοχή μεταξύ τους χύνεται πηλός ο οποίος στη συνέχεια θα λειτουργήσει ως καλούπι για την παραγωγή του κομματιού που λείπει [3]



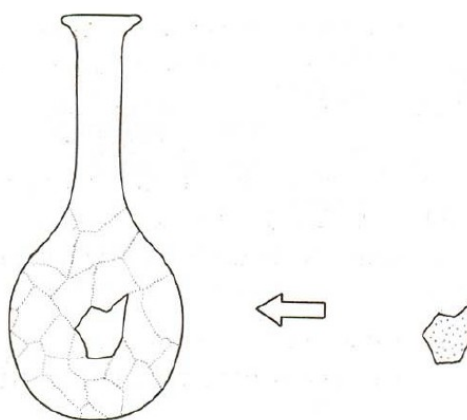
1. Λάστιχο σιλικόνης ενισχυμένο με ίνες γυαλιού.
2. Εσάρπα πολυεστερικής ρητίνης ενισχυμένη με ίνες γυαλιού.
3. Λάστιχο σιλικόνης Rhodorsil.
4. Βερμικουλίτης.
5. Πολυεστερική επίστρωση.
6. Συμπλήρωση με πολυεστερική ρητίνη.

**Εικόνα 2.6.7: Συμπλήρωση με χρήση εξωτερικού καλουπιού [3]**

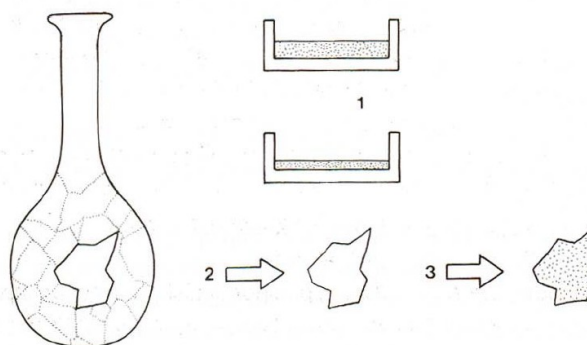


1. Γυαλί.
2. Γαλοπίλημα.
3. Ρητίνη σε στρώσεις.

**Εικόνα 2.6.8:** Συμπλήρωση εύθραυστου αντικειμένου με λεπτά τοιχώματα [3]



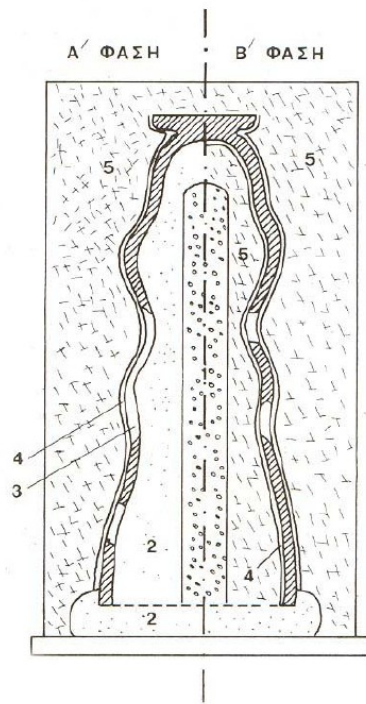
**Εικόνα 2.6.9:** Συμπλήρωση με προσαρμογή ακρυλικού φύλλου [3]



1. Χύτευση ρητίνης σε καλούπι από φύλλο Melinex.
2. Αποτύπωση του προς συμπλήρωση κενού, σε φύλλο Melinex.
3. Μεταφορά του σχήματος σε φύλλο ρητίνης.

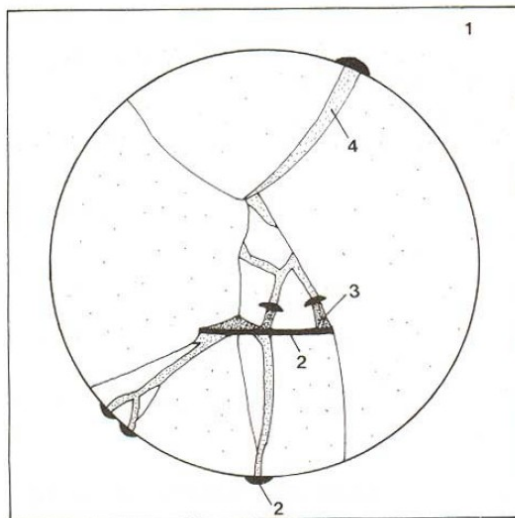
**Εικόνα 2.6.10:** Συμπλήρωση με χύτευση της ρητίνης μακριά από το αντικείμενο [3]





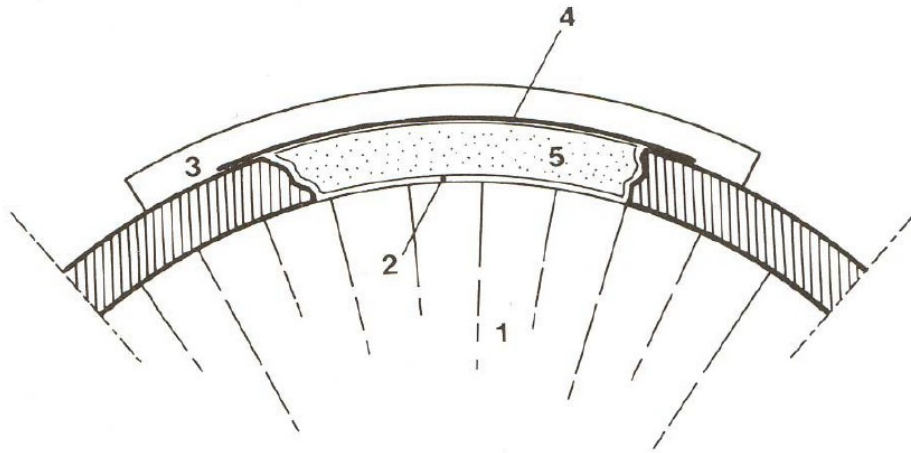
1. Κώνος πηλού.
2. Πλαστελίνη.
3. Φύλλο Melinex.
4. Μονωτικό μέσο.
5. Γύψος.

**Εικόνα 2.6.11:** Συμπλήρωση με χρήση φυσητού γυαλιού [3]



1. Φύλλο Melinex.
2. Φράγματα από Ortosil.
3. Χρωματισμένη ρητίνη.
4. Διαυγής ρητίνη.

**Εικόνα 2.6.12:** Συμπλήρωση με περιοχές διαφορετικών χρωμάτων [3]



1. Μπαλόνι.
2. Μονωτικό μέσο:
  - α. Rhodorsil ή
  - β. Spray σιλικόνης ή
  - γ. Ζελατίνη διαφανής (εμπορίου).
3. Φύλλο Melinex.
4. Μονωτικό μέσο του Melinex (Paraloid).
5. Πολυεστερική ρητίνη.

**Εικόνα 2.6.13:** Συμπλήρωση με χρήση μπαλονιού [3]

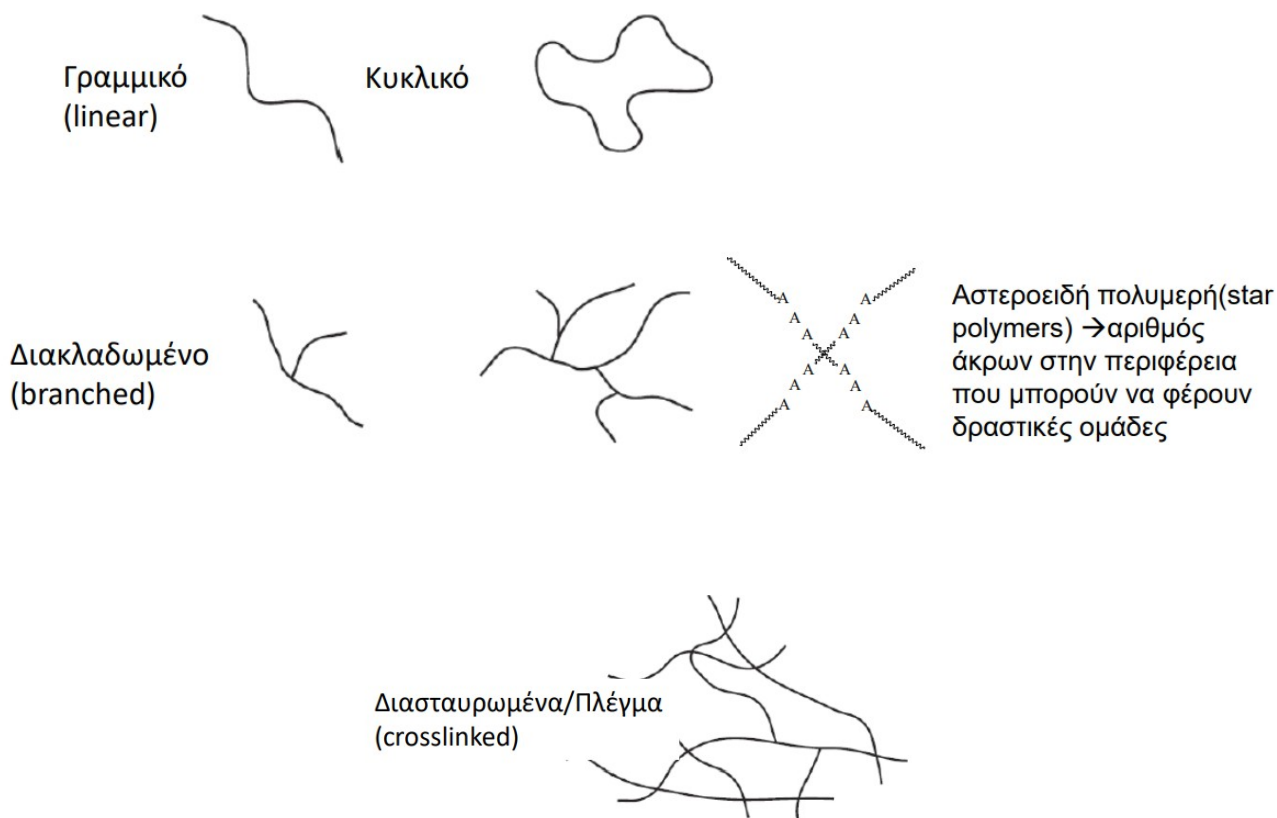
### Κεφάλαιο 3: Πολυμερικά υλικά – σιλικόνη

Πέρα από το γυαλί που αποτελεί το κύριο υλικό του Δρομέα, ιδιαίτερη μνεία πρέπει να δοθεί και στη σιλικόνη την οποία χρησιμοποίησε ο Κώστας Βαρώτσος για να κολλήσει μεταξύ τους τις πολυάριθμες γυάλινες πλάκες που συνθέτουν το γλυπτό. Πρόκειται για ένα αδρανές πολυμερικό υλικό το οποίο βρίσκει μια πληθώρα εφαρμογών.

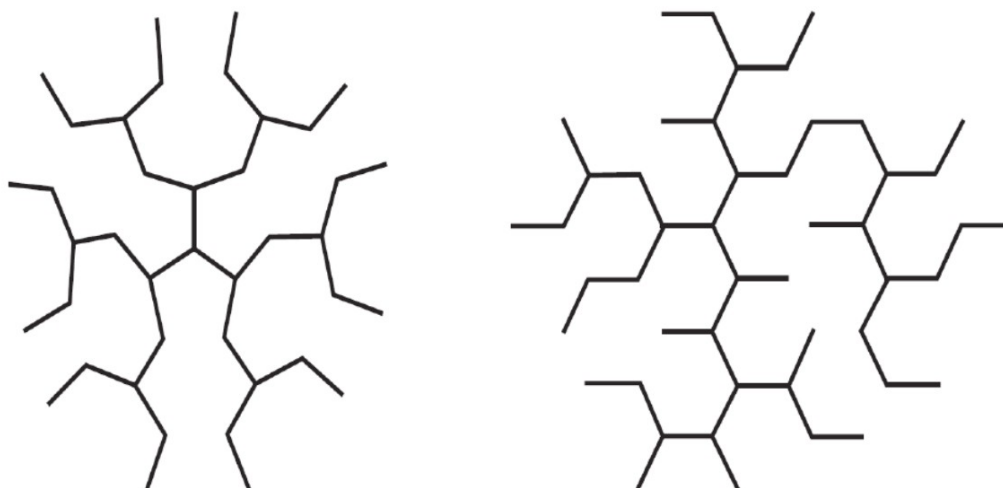
#### (3.1) Πολυμερικά υλικά

Πολυμερικά ονομάζονται τα υλικά που αποτελούνται από πολυμερή, μεγάλα μακρομόρια δηλαδή που προκύπτουν από τη συνένωση πολλών δομικών μονάδων. Οι δομικές αυτές μονάδες ονομάζονται μονομερή ή μονομερικά στοιχεία και ως προς τον αριθμό των ατόμων που τα απαρτίζουν και τον τρόπο με τον οποίο αυτά συνδέονται για να τα σχηματίσουν. Αν μια αλυσίδα περιέχει ως δέκα μονομερή, ονομάζεται ολιγομερές. Τα πολυμερικά μακρομόρια μπορεί να είναι γραμμικά, κυκλικά, αστεροειδή, διακλαδωμένα ή διασταυρωμένα. Η έρευνα τα τελευταία χρόνια έχει δώσει μόρια με νέες δομές και συγκεκριμένα τα δενδριμερή και τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή.

- Τα **γραμμικά πολυμερή** αποτελούνται από μακριά αλυσίδα ατόμων με υποκαταστάτες. Διαλύονται σε διαλύτες και έχουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά.
- Τα **διακλαδωμένα πολυμερή** είναι γραμμικά πολυμερή με κλάδους της ίδιας σύστασης. Εξαιτίας αυτής τους της δομής οι αλυσίδες βρίσκονται πιο απομακρυσμένες η μία από την άλλη, είναι λιγότερο διαλυτά σε διαλύτες, είναι πιο δύσκολη η κρυστάλλωση τους, έχουν διαφορετικό ιξώδες από τα γραμμικά και σκεδάζουν το φως με διαφορετικό τρόπο.
- Τα **αστεροειδή πολυμερή** αποτελούνται από γραμμικά πολυμερή που είναι συνδεδεμένα στο ένα άκρο τους. Είναι διαλυτά σε διαλύτες και έχουν μεγαλύτερο ιξώδες.
- Τα **διασταυρωμένα πολυμερή** είναι γραμμικά πολυμερή τα οποία συνδέονται μεταξύ τους και στα δύο τους άκρα. Δεν διαλύονται σε διαλύτες αλλά διογκώνονται, είναι σκληρά στερεά αν είναι υψηλού βαθμού διασταύρωσης ή ελαστομερή αν είναι χαμηλού βαθμού διασταύρωσης.
- Τα **δενδριμερή** είναι μόρια με σφαιρική συμμετρία, έναν κεντρικό πυρήνα και χαρακτηριστικές ομάδες στην εξωτερική επιφάνεια.
- Τα **υπερδιακλαδωμένα πολυμερή** έχουν και αυτά πολλούς κλάδους αλλά όχι πυρήνα.



**Εικόνα 3.1.1:** Συνήθεις δομές πολυμερικών μορίων [69]



**Εικόνα 3.1.2:** Νέες δομές πολυμερικών μορίων: δενδριμερή (αριστερά) και υπερδιακλαδωμένα (δεξιά) [69]

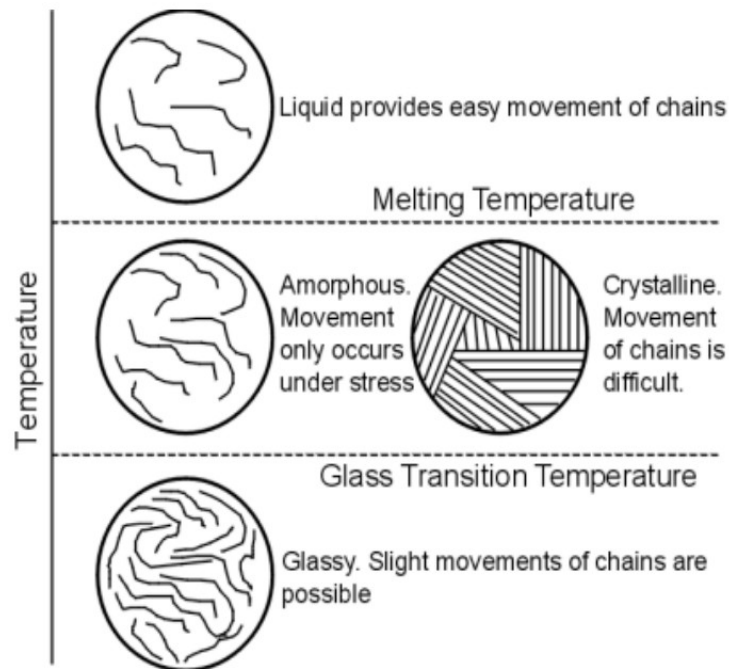
Ανάλογα με τη συμπεριφορά που επιδεικνύουν τα πολυμερή κατά τη θέρμανση, διακρίνονται σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή. Τα θερμοπλαστικά με αύξηση θερμοκρασίας και πίεσης λιώνουν και επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση με αντίστοιχη επαναφορά των αρχικών συνθηκών. Επίσης έχουν την ικανότητα να διαλύονται σε διαλύτες. Αντίθετα τα θερμοσκληρυνόμενα υπό την επίδραση της θερμοκρασίας σχηματίζουν περισσότερες διασταυρώσεις και δεν δύνανται να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση. Είναι πολύ σκληρά, δε διαλύονται και δε λιώνουν. Τέλος, τα ελαστομερή είναι πολυμερή με δομή αραιού πλέγματος τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση όταν εφελκύνονται, αλλά επανέρχονται αμέσως στην αρχική τους κατάσταση όταν πάψουν οι εφελκυστικές τάσεις.

Μεγάλη σημασία για τη θερμική συμπεριφορά του πολυμερούς έχει η ύπαρξη ή μη κρυσταλλικότητας στην περίπτωση των στερεών πολυμερών. Τα μακρομόρια μπορεί να είναι πλήρως άμορφα, μερικώς κρυσταλλικά (ημικρυσταλλικά) ή σχεδόν τέλεια κρυσταλλικά (εύτακτη κατάσταση):

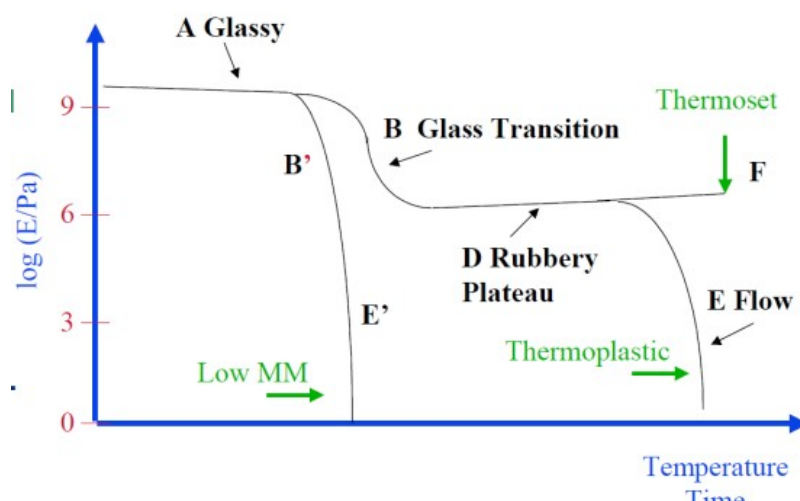
- Στην περίπτωση **πλήρως άμορφων πολυμερών**, το υλικό μπορεί να βρεθεί σε δύο καταστάσεις ανάλογα με τη θερμοκρασία του. Η θερμοκρασία μετάβασης ανάμεσα σε αυτές τις δύο καταστάσεις ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ). Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία, το υλικό συμπεριφέρεται είναι στερεό και συμπεριφέρεται σα γυαλί, είναι δηλαδή σκληρό και άκαμπτο.
- Στα **ημικρυσταλλικά πολυμερή**, ορίζεται η θερμοκρασία τήξης. Αυτή η θερμοκρασία, μαζί με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης καθορίζουν την κατάσταση του πολυμερούς. Κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T < T_g$ ) το υλικό συμπεριφέρεται σα γυαλί. Πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και κάτω από τη θερμοκρασία τήξης ( $T_g < T < T_m$ ) στις άμορφες περιοχές η κίνηση των αλυσίδων είναι σχετικά εύκολη, ενώ στις κρυσταλλικές περιοχές η κίνηση των αλυσίδων είναι πολύ περιορισμένη. Τέλος, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης ( $T > T_m$ ) το υλικό είναι σε μορφή τήγματος και η κίνηση των αλυσίδων είναι εύκολη παντού.
- Τέλος, τα σχεδόν **τελείως κρυσταλλικά πολυμερή** παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή και μειωμένη διαφάνεια.

Η θερμοκρασία καθορίζει επίσης και τη μηχανική συμπεριφορά του πολυμερούς. Τα θερμοπλαστικά έχουν χαμηλή ελαστικότητα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και υψηλή ελαστικότητα σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτό. Ομοίως

συμβαίνει και με τα θερμοσκληρυνόμενα τα οποία όμως δεν παρουσιάζουν σε καμία περίπτωση συμπεριφορά τήγματος. Τέλος, η θερμοκρασία καθορίζει και την ψαθυρότητα ή ολκιμότητα του πολυμερούς. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα πολυμερή είναι ψαθυρά. Ωστόσο η εφαρμογή τάσης σε υψηλές θερμοκρασίες ευθυγραμμίζει τις πολυμερικές αλυσίδες στην κατεύθυνση της τάσης κάνοντας το υλικό 8 φορές πιο σκληρό και ανθεκτικό [69].



**Εικόνα 3.1.3:** Συμπεριφορά άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών σε μεταβολές της θερμοκρασίας [69]



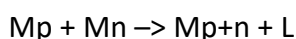
**Διάγραμμα 3.1.1:** Διάγραμμα μεταβολής της ελαστικότητας του πολυμερούς συναρτήσει της θερμοκρασίας [69].

Η διαδικασία συνένωσης των μονομερών προς σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων ονομάζεται πολυμερισμός, ενώ η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται αποπολυμερισμός. Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με δύο διακριτούς μηχανισμούς: το σταδιακό και τον αλυσωτό πολυμερισμό. Με την ταξινόμηση αυτή ασχολήθηκαν οι Carothers και Flory:

- Στον **αλυσωτό πολυμερισμό (*free radical polymerization*)**, το πολυμερές σχηματίζεται γρήγορα με σύνδεση των μονομερών μέσω αντιδράσεων κατιόντων, ανιόντων και ελευθέρων ριζών. Η αντίδραση ξεκινάει με τη δημιουργία ενός ενεργού κέντρου πάνω στο οποίο προστίθενται μονομερή. Ανάλογα με το είδος του ενεργού κέντρου συμβαίνει πολυμερισμός ανιονικός, κατιονικός ή ελευθέρων ριζών). Ο πιο σημαντικός είναι ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών όπου το ενεργό κέντρο είναι ένα ανεξάρτητο χημικό είδος που φέρει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και έχει μεγάλη δραστικότητα. Η αντίδραση περιλαμβάνει τρία στάδια, το στάδιο της έναρξης, το στάδιο της προόδου και το στάδιο του τερματισμού:
  - Κατά την **έναρξη (*initiation*)**, σχηματίζεται η ελεύθερη ρίζα και ενώνεται με το πρώτο μονομερές. Ο σχηματισμός της ελεύθερης ρίζας γίνεται μέσω διάσπασης λόγω αυξημένης θερμοκρασίας (**θερμική διάσπαση**), μέσω διάσπασης λόγω της επίδρασης της υπεριώδους ακτινοβολίας σε υπεροξείδια και αζωενώσεις (**φωτοχημική διάσπαση**) σε χαμηλή θερμοκρασία, ή με προσθήκη **αναγωγικού αντιδραστήριου** όπως  $Fe^{+2}$  ή  $Cu^{+2}$  σε υπεροξείδια σε χαμηλή θερμοκρασία.
  - Στο στάδιο της **προόδου (*propagation*)** αναπτύσσεται ταχύτητα η πολυμερική αλυσίδα. Το στάδιο αυτό καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης. Το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας του μονομερούς καταναλώνεται σε αυτό το στάδιο.
  - Ο **τερματισμός (*termination*)** της αντίδρασης έρχεται με την αναντίστροπτη καταστροφή των ενεργών κέντρων των πολυμερών. Αυτή γίνεται είτε με αντιδράσεις **συνδυασμού (*combination*)** όπου τα ενεργά κέντρα δύο μακρομορίων ενώνονται σχηματίζοντας ένα μακρομόριο (κυρίως στον πολυμερισμό βυνιλικών πολυμερών), είτε με αντιδράσεις **διαφοροποίησης (*disproportionation*)** όπου η ελεύθερη ρίζα υποκαθίσταται.

Η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται με χαμηλούς ρυθμούς και παράγονται πολυμερικές αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους σε σύντομο χρονικό διάστημα. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης τα μονομερή διατηρούν το μοριακό βάρος που είχαν πριν προσδεθούν στην αλυσίδα.

- Αντίθετα στο **σταδιακό πολυμερισμό (step growth polymerization)**, τα μονομερή συνδέονται με αντιδράσεις δραστικών ομάδων, σχηματίζοντας έτσι το πολυμερές με πιο αργό ρυθμό. Ο μηχανισμός αυτός σύνδεσης των μονομερών, καθιστά το μοριακό τους βάρος μικρότερο σε σχέση με αυτό της δομικής μονάδας. Η αντίδραση φαίνεται παρακάτω και η κινητική της δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ολιγομερών αλλά από τις συγκεντρώσεις των ακραίων δραστικών ομάδων (των οποίων οι δραστικότητες θεωρούνται ανεξάρτητες του μεγέθους των μακρομορίων – αρχή της ίσης δραστικότητας του Flory).



όπου  $M_p$ ,  $M_n$  μακρομοριακές αλυσίδες διαφορετικού μήκους ή βαθμού πολυμερισμού και  $L$  το σχηματιζόμενο παραπροϊόν

Η παραπάνω αντίδραση είναι αμφίδρομη, πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον και η ταχύτητά του γίνεται μεγαλύτερη σε αυξημένη θερμοκρασία ή παρουσία κατάλληλων παραγόντων οξέων. Η γεωμετρία των παραγόμενων πολυμερικών αλυσίδων εξαρτάται από τη δραστικότητα των μονομερών. Μονομερή δραστικότητας ίσης με 2 (ευθύγραμμο μόρια) δίνουν γραμμικές αλυσίδες ενώ μονομερή ανώτερης δραστικότητας (διακλαδωμένα μόρια) δίνουν διακλαδωμένες αλυσίδες. Η αντίδραση τερματίζεται για τους ακόλουθους λόγους:

- όταν μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωση των αντιδρώντων
- όταν αυξάνεται το ιξώδες του μέσου αντίδρασης
- όταν τα μονομερή δραστικότητας ίσης με 2 δε βρίσκονται σε στοιχειομετρικές αναλογίες
- όταν έχουν συμβεί παράπλευρες αντιδράσεις οι οποίες αδρανοποιούν τις δραστικές ομάδες
- όταν το σύστημα φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας

Ο πολυμερισμός γίνεται με τέσσερις διαφορετικές τεχνικές: την τεχνική μάζας, την τεχνική αιωρήματος, την τεχνική γαλακτώματος και την τεχνική διαλύματος. Ειδικότερα [69]:

- Ο **πολυμερισμός μάζας** είναι η απλούστερη τεχνική πολυμερισμού. Εισάγονται απευθείας στον αντιδραστήρα τα μονομερή μαζί με τον εκκινητή ή τον καταλύτη και πραγματοποιείται η αντίδραση. Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι ότι δίνει καθαρό προϊόν, αυξημένο ρυθμό αντίδρασης και μεγάλο βαθμό πολυμερισμού λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης μονομερών στο σύστημα. Στην τεχνική αυτή ανήκουν ο



πολυμερισμός τήγματος, ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης και ο πολυμερισμός αέριας φάσης.

- Στον **πολυμερισμό διαλύματος**, εισάγεται στον αντιδραστήρα διάλυμα των μονομερών και προστίθεται ο εκκινητής ή και ο καταλύτης σε μορφή διαλυτή ή μη στο διάλυμα των μονομερών. Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι ότι το σύστημα έχει χαμηλότερο ιξώδες σε όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού, η απαγωγή θερμότητας από το σύστημα είναι ευκολότερη και τα μακρομόρια έχουν καλύτερη κινητικότητα. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι λόγω διάλυσης μειώνεται η αρχική συγκέντρωση του μονομερούς και άρα μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης και ο βαθμός πολυμερισμού, ενώ πραγματοποιούνται αντιδράσεις μεταφοράς στο διαλύτη με αποτέλεσμα να σχηματίζονται αλυσίδες χαμηλού μοριακού βάρους. Το παραγόμενο πολυμερές μπορεί να είναι είτε διαλυτό, είτε αδιάλυτο στο διαλύτη. Σε κάθε περίπτωση, για την παραλαβή του απαιτείται καταβύθισή του, διήθηση και ξήρανση.
- Στον **πολυμερισμό αιωρήματος**, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε σταγόνες μονομερούς – πολυμερούς οι οποίες αιωρούνται σε νερό ή άλλο μέσο διασποράς. Κάθε σταγόνα αποτελεί και έναν μικροαντιδραστήρα. Σε αυτή την περίπτωση το μονομερές είναι οργανική ένωση, ο εκκινητής είναι διαλυτός στο μονομερές ενώ το παραγόμενο πολυμερές είναι αδιάλυτο στο νερό. Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι το χαμηλό ιξώδες του συστήματος, η επίτευξη υψηλής μετατροπής αν το μονομερές είναι αέριο και η ευκολότερη απαγωγή θερμότητας.
- Στον **πολυμερισμό γαλακτώματος**, αντίδραση πραγματοποιείται σε αιωρούμενες σταγόνες (μηκύλια) μονομερών οι οποίες συγκρατούνται στο μίγμα με τη βοήθεια γαλακτοματοποιητή. Και εδώ κάθε μηκύλιο αποτελεί έναν μικροαντιδραστήρα ενώ η κινητική του αλυσωτού πολυμερισμού ελευθέρων ριζών διαφέρει σημαντικά σε σχέση με αυτή σε άλλες τεχνικές. Η τεχνική περιλαμβάνει τρία στάδια: την **πυρήνωση** όπου σχηματίζονται πυρήνες που θα εξελιχθούν σε μηκύλια, την **ανάπτυξη των σωματιδίων** του πολυμερούς και τέλος την **εξάντληση του μονομερούς**. Πρόκειται για μια τεχνική όμοια με τον πολυμερισμό αιωρήματος η οποία διαφέρει όμως στα εξής στοιχεία:
  - ο εκκινητής είναι διαλυτός στην υδατική φάση και όχι στο μονομερές
  - τα σωματίδια έχουν πολύ μικρότερο μέγεθος (0,5 ως 5  $\mu\text{m}$ ) σε σχέση με αυτά στον πολυμερισμό αιωρήματος (4 ως 1000  $\mu\text{m}$ )

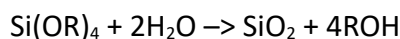
- το τελικό προϊόν δε διαχωρίζεται εύκολα και γι' αυτό χρησιμοποιείται ως έχει σε κόλλες, πλαστικές επικαλύψεις κ.α.
- δεν υπάρχει μεγάλο εύρος τιμών μοριακού βάρους μακρομορίων
- η κινητική της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή η οποία καθορίζει το μέγεθος των σωματιδίων

### (3.2) Σιλικόνη

Πρόκειται για μικτό πολυμερές που περιέχει πυρίτιο (Si) ενωμένο με άνθρακα (C), υδρογόνο (H) και οξυγόνο (O). Στην αγορά συναντάται ως λάδι, γράσο, μαστίχα, ρητίνη ή και στεγανοποιητικό.

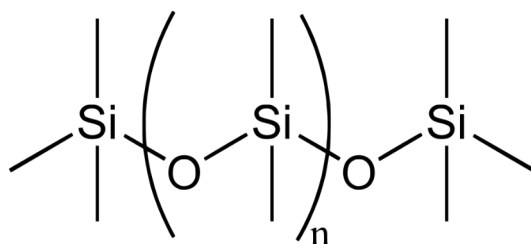
Δομείται από οργανικές και ανόργανες ουσίες. Οι σιλικόνες που έχουν ενδιαφέρον στη συντήρηση διακρίνονται δύο κατηγορίες:

- **σε εκείνες που αφήνουν στερεό υπόλειμμα διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) μέσα στους πόρους του υλικού.** Πρόκειται για εστέρες που παράγονται από ορθοπυριτικό οξύ (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ή Si(OH)<sub>4</sub>) και έχουν τύπο Si(OR)<sub>4</sub>, όπου R είναι μια οργανική ρίζα. Οι αλκοόλες αντιδρούν με το νερό και δίνουν διοξείδιο του πυριτίου και αλκοόλη σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



- **σε εκείνες που αφήνουν στερεό ή υγρό υπόλειμμα που περιέχει κάποιο οργανικό μέρος ενωμένο με πυρίτιο.** Πρόκειται για μακρομόρια των οποίων η δομή αποτελείται από μια αλυσίδα πυριτίου – οξυγόνου (-Si-O-Si-) με δύο διακλαδώσεις ανά άτομο πυριτίου (καθώς το πυρίτιο είναι τετρασθενές) οι οποίες χρησιμεύουν είτε για την πρόσδεση πλευρικών ομάδων όπως οι προαναφερθείσες, είτε για τη σύνδεση αλυσίδων μεταξύ τους. Σε παλαιότερη βιβλιογραφία (από το 1890 μέχρι το 1940) οι ενώσεις αυτές δεν αντιμετωπιζόνταν ως πολυμερή, αλλά ως εστέρες οργανοπυριτικών ενώσεων με χημικό τύπο [R<sub>2</sub>SiO], όπου το R συμβολίζει μια οργανική ομάδα, όπως μεθυλομάδες (-CH<sub>3</sub>), αιθυλομάδες (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), φαινυλομάδες (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) κ.ο.κ. [130] Επειδή αυτού του είδους οι σιλικόνες αφήνουν στερεό ή υγρό υπόλειμμα στην επιφάνεια του υλικού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για υδροφοβίωση η και στερέωση. Ωστόσο, η μακρόχρονη έκθεση σε όξινους ρύπους της ατμόσφαιρας μπορεί να προκαλέσει φθορά του υλικού.

Είναι φανερό συνεπώς, πως η δομή της σιλικόνης μπορεί να λάβει πολλές μορφές, πράγμα το οποίο οδηγεί και σε διαφορετικών ιδιοτήτων υλικά, ανάλογα με το μήκος των αλυσίδων πυριτίου – οξυγόνου και την υποκατάσταση των πλευρικών τους ομάδων. Οι τρεις βασικές κατηγορίες προϊόντων σιλικόνης είναι τα υγρά σιλικόνης, το γράσο σιλικόνης που παράγεται με ανάμιξη υγρών σιλικόνης με ενισχυτικούς παράγοντες, τα ελαστομερή από σιλικόνη και οι ρητίνες σιλικόνης (σχηματίζονται με διακλάδωση και κλωβοειδή ολιγοσιλοξάνια) [68].

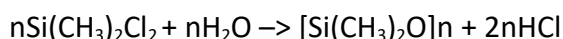


**Εικόνα 3.2.1:** Δομή πολυμερικής αλυσίδας σιλικόνης [112]



**Εικόνα 3.2.2:** Σιλικόνη που χρησιμοποιείται σε γωνίες για να εμποδίζει την είσοδο στην υγρασία [112]

Η παραγωγή της σιλικόνης πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει το σχηματισμό διμεθυλοχλωροσιλανίου με απευθείας αντίδραση πυριτίου και χλωρομεθανίου. Στη συνέχεια πραγματοποιείται υδρόλυση του διμεθυλοχλωροσιλανίου όποτε και πραγματοποιείται πολυμερισμός προς σχηματισμό κυκλικών και γραμμικών σιλοξάνιων. Η αντίδραση πολυμερισμού είναι η ακόλουθη:



Μόλις ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός, το προϊόν υφίσταται επεξεργασία ώστε να αυξηθεί η αντοχή του. Οι τρεις μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η πολυπροσθήκη (poliaddizione), ο βουλκανισμός υπεροξειδίου (vulcanizzazione perossidica) και το crosslinking με υπεριώδη ακτινοβολία [66]:

- Ο **βουλκανισμός με πολυπροσθήκη** χρησιμοποιείται κατά κόρον στα ελαστομερή LSR και HTV σε διάφορες συνθήκες, ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με καταλύτη πλατίνα (ο οποίος δηλητηριάζεται αν έρθει σε επαφή με βαρέα μέταλλα ή άλλες ουσίες). Πρόκειται για πολύ γρήγορη τεχνική με απόδοση σχεδόν 100%.
- Ο **βουλκανισμός υπεροξειδίου** χρησιμοποιείται στα ελαστομερή HTV και σε ορισμένους τύπους βιομηχανικών σιλικονών οι οποίες έχουν την ικανότητα να συγκολλούνται ισχυρά σε ορισμένα υποστρώματα. Ως παράγοντες βουλκανισμού χρησιμοποιούνται οργανικά υπεροξείδια τα οποία καθώς αποσυντίθενται σε υψηλή θερμοκρασία δημιουργούν γέφυρες αιθυλενίου που συνδέουν τις πολυμερικές αλυσίδες. Οι σιλικόνες αυτές είναι γενικά υψηλότερης καθαρότητας και γι' αυτό χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές.
- **Σκλήρυνση** του πολυμερούς μπορεί να γίνει **καταλυόμενη από την ακτινοβολία UV** χωρίς να απαιτούνται συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Αυτό επιτυγχάνεται με δύο μεθόδους. Η μία περιλαμβάνει μια γρήγορη αντίδραση σκλήρυνσης σε ακριλικές συνήθως σιλικόνες η οποία πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα αζώτου. Η δεύτερη μέθοδος εφαρμόζεται σε εποξυ-σιλικόνες και ο βουλκανισμός επιτυγχάνεται παρουσία κατιονικών εκκινητών και δεν απαιτεί ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου. Ωστόσο είναι πιο αργή και παρουσιάζει φαινόμενα μεταπολυμερισμού, ενώ είναι πιθανό να δηλητηριαστεί ο καταλύτης από αλκαλικούς παράγοντες του συστήματος.

Η χημική δομή της σιλικόνης καθορίζει και τις ιδιότητές της. Συγκεκριμένα [67]:

- Στα **υγρά σιλικόνης** οι μεθυλομάδες πάλλονται γύρω από τον άξονα του δεσμού πυρίτιο – οξυγόνο και εξαιτίας αυτής της κίνησης, τα άτομα του υδρογόνου καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο. Ως αποτέλεσμα, οι διαμοριακές δυνάμεις, οι οποίες είναι ανάλογες του αντιστρόφου της έκτης δύναμης της απόστασης μεταξύ μορίων, μειώνονται σημαντικά σε σχέση με τα υπόλοιπα υγρά υδρογονανθράκων, μειώνοντας έτσι το σημείο βρασμού και το ιξώδες της ένωσης. Επίσης, οι ομάδες  $(\text{CH}_3)\text{Si}$  έχουν την ιδιότητα να μετακινούνται ως προς τον άξονα  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , πράγμα το οποίο επιτρέπει στις αλυσίδες να αναδιπλώνονται και να ξεδιπλώνονται χωρίς την ανάγκη για παροχή θερμότητας. Έτσι, το ιξώδες αυτών των υγρών δε μεταβάλλεται με μεταβολή της θερμοκρασίας. Τέλος, τα υγρά σιλικόνης χαρακτηρίζονται από σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλή υδατοαπωθητικότητα και καλή λίπανση.
- Τα **ελαστομερή σιλικόνης** αποτελούνται από μακριές πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες μετά τη βουλκανοποίηση ενώνονται μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς και σχηματίζουν

σπιδράλ. Έτσι το υλικό αποκτά μεγαλύτερη αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις, καθώς υπό την επίδραση τάσεων δε σπάει, αλλά επιμηκύνεται. Όταν μάλιστα, κατά την παραγωγή του υλικού προστεθούν παράγοντες ενίσχυσης (agenti rinforzanti), τότε η αντοχή του μπορεί να αυξηθεί ως και 40 φορές. Ο βουλκανισμός πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις, γίνεται και σε θερμοκρασία δωματίου (Room Temperature Vulcanizing). Στην τεχνική αυτή, παράγοντας βουλκανισμού είναι η υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα η οποία επιδρά στις υδρολυόμενες ομάδες του ολιγομερούς. Τα πολυμερή αυτά είναι πιο αδύναμα σε σχέση με τα συνήθη, αλλά μπορούν αν επιμηκυνθούν ως και 200% πριν διαρραγούν. Είναι επίσης ανθεκτικά στη θερμότητα και στα λιπαντικά έλαια.

- Οι **ρητίνες σιλικόνης** παρουσιάζουν αυξημένη σκληρότητα λόγω του μεγάλου αριθμού δεσμών μεταξύ των πολυμερικών τους αλυσίδων. Είναι επίσης ανθεκτικές στη θερμότητα και την οξείδωση, ενώ οι ιδιότητές τους μεταβάλλονται με μεταβολή της θερμοκρασίας. Στο εμπόριο συναντώνται κυρίως συμπακνωμένες, αλλά υπάρχουν και μη συμπακνωμένες ή ημι-συμπακνωμένες. Το ποσοστό υγρασίας ρυθμίζεται κατά το σχηματισμό από τη θερμοκρασία ή την προσθήκη καταλύτη, και επηρεάζει τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Τέλος, οι ρητίνες σιλικόνης μπορούν να ενισχυθούν με προσθήκη υαλονημάτων στο σωστό προσανατολισμό.

Συνολικά, οι ιδιότητες των σιλικονών είναι οι ακόλουθες:

- Έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα.
- Έχουν χαμηλή χημική δραστηριότητα.
- Έχουν χαμηλή τοξικότητα.
- Οι ιδιότητές τους παρουσιάζουν σταθερότητα σε εύρος θερμοκρασιών από -100 ως 250 °C.
- Απομακρύνουν το νερό και γι' αυτό είναι κατάλληλες για μονώσεις.
- Δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά τους.
- Είναι ανθεκτικές στην προσβολή από οξυγόνο, όζον και στον αποπολυμερισμό από την υπεριώδη ακτινοβολία. Το πλεονέκτημά τους αυτό τις καθιστά ιδιαίτερα διαδεδομένες στον κατασκευαστικό τομέα όπου χρησιμοποιούνται ως επίστρωση, αντιπυρικό ή μονωτικό τζαμιών, και στη βιομηχανία παραγωγής αυτοκινήτων όπου χρησιμοποιούνται σε εξωτερικά παρεμβύσματα και στο στολισμό.

- Δεν είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και γι' αυτό χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα ηλεκτρικών εφαρμογών.
- Ορισμένοι τύποι σιλικόνης, όπως η μαστίχα σιλικόνης, επιτρέπουν υψηλή διείσδυση αερίου και συνεπώς κρίνονται κατάλληλοι για χρήση σε ιατρικές εφαρμογές όπου επιθυμείται αυξημένος αερισμός.
- Δεν παρουσιάζει καλή συγκόλληση με αρκετά υλικά ενώ με άλλα παρουσιάζει πολύ καλή συγκόλληση, όπως το γυαλί.
- Διατίθενται σε μορφή διαλύματος διάφανου ή υποκίτρινου χρώματος συγκέντρωσης 60% ή περισσότερο. Εξάιρεση αποτελούν τα σιλικονικά ελαστικά τα οποία διατίθενται σε λευκές πάστες χωρίς διαλύτη σε συσκευασίες του ενός ή των δύο συστατικών.
- Η διάρκεια ζωής τους σε σφραγισμένο δοχείο και σε θερμοκρασία 20 °C κυμαίνεται γύρω στους 6 μήνες ή 6 ως 12 μήνες για τα σιλικονικά ελαστομερή.χ
- Η θερμοκρασία εργασίας και ο χρόνος σκλήρυνσης ποικίλουν ανάλογα με το είδος της σιλικόνης και της εφαρμογής:
  - τα πολυμερή που ενεργοποιούνται με πίεση, πρέπει να διαχωριστούν από το διαλύτη πριν εφαρμοστούν στην επιφάνεια. Αυτό γίνεται με ξήρανση στους 70 με 100 °C για 15 με 30 λεπτά
  - λεπτά φιλμ πολυμερούς σιλικόνης απλά εφαρμόζονται πάνω στην επιφάνεια
  - για ισχυρότερη συγκόλληση απαιτείται προηγούμενη κατεργασία του συγκολλητικού και περιορισμός της διάχυσης της κόλλας στο υλικό (π.χ. χρήση διαλύματος 2% τιτανικού τετραβοτύλιου σε white spirit το οποίο αφού απλωθεί, υδρολυθεί και στεγνωθεί αποτελεί ένα πολύ καλό απωθητικό. Ακολουθεί θέρμανση για 5 λεπτά στους 125 °C ή στους 250 °C)
  - Ειδικά για τα σιλικονικά ελαστικά, η στερεοποίηση λεπτών φιλμ πάχους 0 ως 6 χιλιοστών απαιτεί 90 λεπτά και η στερεοποίηση φιλμ πάχους 13 χιλιοστών απαιτούν 7 ημέρες. Η στερεοποίηση απαιτεί την παρουσία καταλύτη, η συγκέντρωση του οποίου μαζί με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, καθορίζουν το ρυθμό της διεργασίας. Με αναλογία καταλύτη – ρητίνης 1% η σιλικόνη μπορεί να δουλευτεί επί 10 ώρες, στερεοποιείται 65 ώρες μετά την εφαρμογή και αποκτά τις επιθυμητές ιδιότητες σε μια εβδομάδα. Αντίθετα, με αναλογία καταλύτη – ρητίνης 5%, η σιλικόνη μπορεί να δουλευτεί επί 3 ώρες, στερεοποιείται 22 ώρες μετά την εφαρμογή και αποκτά τις επιθυμητές ιδιότητες σε μια εβδομάδα. Γενικά, όσο μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη ή

σιλικόνης, και όσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία περιβάλλοντος, τόσο πιο γρήγορη είναι η σκλήρυνση του υλικού.

## Κεφάλαιο 4: Μέταλλο

### (4.1) Δομικά μέταλλα

Παρόλο που ο Δρομέας φαίνεται να αποτελείται κατά κύριο λόγο από πλάκες γυαλιού κολλημένες μεταξύ τους με σιλικόνη, ένα τέτοιο κατασκεύασμα δε θα μπορούσε να σταθεί χωρίς την παρουσία ενός μεταλλικού σκελετού.

Ο άνθρωπος από πολύ νωρίς κατανόησε τη χρησιμότητα των μετάλλων και άρχισε να τα χρησιμοποιεί σε μια πληθώρα εφαρμογών όπως η κατασκευή όπλων, εργαλείων, οικιακών σκευών και διακοσμητικών στοιχείων. Δεν είναι τυχαίο που ολόκληρες περιόδους της ανθρώπινης ιστορίας έχουν λάβει το όνομά τους από μέταλλα, ήτοι η εποχή του χαλκού και η εποχή του σιδήρου που τη διαδέχτηκε. Στο σημείο αυτό βέβαια πρέπει να τονιστεί, πως ενώ τα μέταλλα χρησιμοποιούνται ευρύτατα από την αρχαιότητα, η εξέλιξη της τεχνολογίας αυτής ήταν πολύ αργή και η κυριαρχία τους επήλθε περίπου το 19ο αιώνα χάρη στην εκμετάλλευση των δυνατοτήτων του ατμού και στην ανάπτυξη εξειδικευμένων μηχανημάτων.

Η ανάγκη για κατασκευή πιο σύνθετων έργων σε χαμηλότερες τιμές ήταν αυτή που γενίκευσε τη χρήση των μετάλλων στη δομική. Αρχικά, κατασκευάστηκαν κάποια δομικά έργα από χυτοσίδηρο όπως γέφυρες, δοκοί και στύλοι για στέγες διαφόρων κτιρίων. Η πρώτη μεταλλική γέφυρα κατασκευάζεται στην Αγγλία από χυτοσίδηρο το 1779. Αποτελείτο από 5 ημικυκλικά παράλληλα τόξα ανοίγματος 30,5 m και ένα κατάστρωμα από χυτοσίδηρες πλάκες μήκους 7,5 m. Το συνολικό της βάρος ήταν 378,5 τόνοι. Ακολούθησε ο Πύργος του Άιφελ το 1887 ο οποίος κατασκευάστηκε από χάλυβα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν και κατασκευές άλλων γεφυρών από χάλυβα υψηλής αντοχής, κράματα αλουμινίου, φύλλα ανοξειδωτού χάλυβα, ώσπου τελικά το πρώτο διαστημόπλοιο κατασκευάστηκε από χαλύβδινα δικτυώματα και φύλλα αλουμινίου. Άλλες δομικές κατασκευές όπου χρησιμοποιήθηκαν και χρησιμοποιούνται ακόμα μέταλλα είναι:

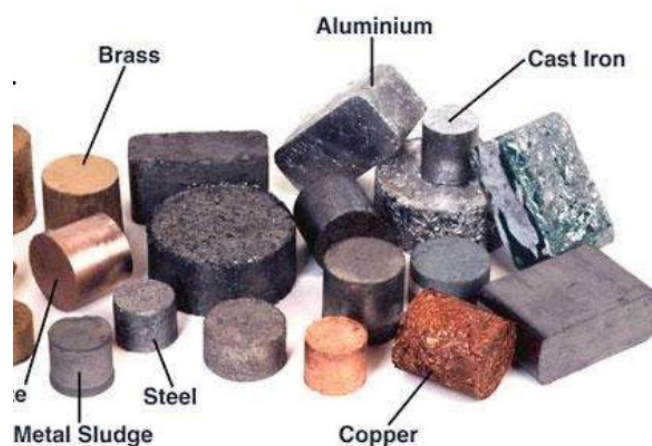
- χώροι με μεγάλα ανοίγματα από σίδηρο και αλουμίνιο όπως μεγάλες στέγες και υπόστεγα
- πολώροφα κτίρια από χάλυβα και γυαλί
- παράθυρα και πόρτες από σίδηρο και αλουμίνιο
- σωλήνες από σίδηρο, αλουμίνιο, χαλκό και μόλυβδο
- σύρματα μεταφοράς ενέργειας από χαλκό και αλουμίνιο
- σύρματα και συρματόσχοινα πρόσδεσης από χάλυβα
- το οπλισμένο και το προεντεταμένο σκυρόδεμα



Σήμερα, τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στις δομικές κατασκευές είναι ο σίδηρος, το αλουμίνιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και λιγότερο το νικέλιο, το χρώμιο, ο κασσίτερος και το βολφράμιο. Ωστόσο, τα μέταλλα αυτά δε χρησιμοποιούνται συνήθως αυτούσια αλλά ενωμένα με άλλα μέταλλα ή αμέταλλα στοιχεία, σε κράματα τα οποία έχουν νέες ανώτερες ιδιότητες. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κράματα είναι κράματα σιδήρου και άνθρακα (χυτοσίδηρος ή χάλυβας), κράματα σιδήρου, χρωμίου και νικελίου (νικελιούχος και χρωμιούχος χάλυβας), κράματα αλουμινίου, κράματα χαλκού και κασσίτερου (μπρούτζος) καθώς και κράματα χαλκού και ψευδάργυρου (ορείχαλκος) [71].



**Εικόνα 4.1.1:** Η πρώτη μεταλλική γέφυρα που κατασκευάστηκε στην Αγγλία. Αποτελείται από 5 ημικυκλικά παράλληλα τόξα ανοίγματος 30,5 m και ένα κατάστρωμα από χυτοσίδηρες πλάκες μήκους 7,5 m. Το βάρος της κατασκευής είναι ίσο με 378,5 τόνους [113].



**Εικόνα 4.1.2:** Μερικά από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μέταλλα: ορείχαλκος (brass), χάλυβας (steel), αργίλιο (aluminium), χυτοσίδηρος (cast iron) [114].

Αυτό που καθιστά αυτά τα υλικά κυρίαρχα στον κατασκευαστικό τομέα είναι τα πολύ καλά χαρακτηριστικά τους. Ειδικότερα [70]:

- παρουσιάζουν μεγάλη μηχανική αντοχή σε οποιοδήποτε ύψος καταπόνησης
- μπορούν να αντέχουν μεγάλα φορτία χωρίς να υφίστανται μόνιμη παραμόρφωση
- είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού
- είναι ελατά και όλκιμα, μπορούν δηλαδή να μετατρέπονται με έλαση ή σφυρηλάτηση σε ελάσματα και με έλξη σε σύρματα
- έχουν την ικανότητα να λιώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να επανέρχονται με ψύξη στη στερεή κατάσταση
- όταν θερμανθούν και στη συνέχεια ψυχθούν απότομα, αυξάνεται η σκληρότητα της επιφάνειάς τους καθώς και η αντοχή τους

Οι ιδιότητες των μετάλλων διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- τις **φυσικοχημικές** οι οποίες περιλαμβάνουν το ειδικό βάρος, τη θερμοκρασία τήξης, τη δυνατότητα των μετάλλων να σχηματίζουν ενώσεις με άλλα στοιχεία και την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα

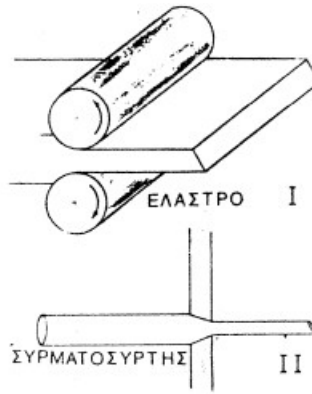
**Πίνακας 4.1.1:** Φυσικές ιδιότητες των περισσότερων δομικών μετάλλων

Μέταλλο ή κράμα	Ειδικό βάρος	Φαινόμενο βάρος $\text{kp/m}^3$	σημείο τήξεως $^{\circ}\text{C}$	Συντελεστής γραμμικής διαστολής $\alpha$ (ανά $^{\circ}\text{C}$ μέτρα τους 100 $^{\circ}\text{C}$ )	Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας $\lambda$ $\text{kcal/m.h.}^{\circ}\text{C}$
Αλουμίνιο	2,69	2 690	650	0,000025	191,00
Αλουμινίου κράματα (ντουραλουμίνιο)	2,85	2 850	655	0,000020	104,00
Κασσίτερος	7,30	7 300	232	0,000023	—
Μαγνήσιο	1,75	1 750	650	0,000027	104,00
Μόλυβδος	11,40	11 400	327	0,000029	31,00
Μπρούντζος (μέσες τιμές)	8,00	8 000	980	0,000017	59,00
Μπρούντζος μαγγανιούχος	8,50	8 500	950	0,000017	59,00
Μονέλ	8,80	8 800	1 350	0,000014	—
Νικέλιο	8,50	8 500	1 452	0,000013	—
Ορείχαλκος	8,50	8 500	890	0,000020	103,00
Σιδήρος	7,86	7 860	1 535	0,000012	—
Χαλκός	8,91	8 910	1 084	0,000017	331,00
Χάλυβας (0,12% άνθρακας)	7,86	7 860	1 550	0,000012	44,00
Χάλυβας (0,40% άνθρακας)	7,85	7 850	1 450	0,000014	44,00
Χάλυβας ανοξειδωτός	7,91	7 910	1 460	0,000018	14,00
Χυτοσίδηρος τεφρός	7,22	7 220	1 260	0,000010	40,00
Χυτοσίδηρος ειδικός	7,72	7 720	1 500	0,000012	28,00
Ψευδάργυρος	7,20	7 200	419	0,000029	95,00

- τις **μηχανικές ιδιότητες** οι οποίες αναφέρονται στη συμπεριφορά τους υπό την επίδραση κάποιας εξωτερικής δύναμης. Αυτές είναι η σκληρότητα, η μηχανική αντοχή, η ελαστικότητα, η πλαστικότητα, η ευθραυστότητα και η αντοχή σε μηχανικές φορτίσεις [68].
  - Η **σκληρότητα** εκφράζει την αντίσταση ενός σώματος στη χάραξή του από άλλο σώμα. Τα μέταλλα έχουν τιμή σκληρότητας μεταξύ των ορυκτών τους που χαράσσουν και των ορυκτών τους από τα οποία χαράσσονται.
  - Η **μηχανική αντοχή** είναι η αντοχή ενός σώματος στην παραμόρφωσή του υπό την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων και προσδιορίζεται από το μέτρο των εσωτερικών τάσεων του σώματος πριν τη θραύση. Τα μέταλλα είναι γενικά ανθεκτικά σε όλα τα είδη καταπονήσεων, αλλά αυτό που ενδιαφέρει κυρίως είναι η αντοχή σε εφελκυσμό.
  - Η **ελαστικότητα** και η πλαστικότητα ενός σώματος εκφράζει τον τρόπο με τον οποίο αυτό παραμορφώνεται υπό την επίδραση εξωτερικής τάσης.
  - Η **ευθραυστότητα** ενός σώματος είναι η αντοχή του σε κρούση. Αυτή η ιδιότητα ενδιαφέρει κυρίως τη χρήση μετάλλων που χρησιμοποιούνται σε μηχανολογικές κατασκευές οι οποίες υφίστανται συνεχώς κρουστικές δυνάμεις, και λιγότερο στη χρήση μετάλλων σε δομικές κατασκευές όπου οι κρουστικές φορτίσεις είναι σπάνιες.
  - Η **αντοχή σε δυναμικές φορτίσεις** των μετάλλων είναι μεγάλη και προσδιορίζεται με ειδικές δοκιμές όπου μεταλλικό σώμα υφίσταται δυνάμεις εναλλασσόμενης φοράς.
- τις **τεχνολογικές ιδιότητες** οι οποίες αναφέρονται στη συμπεριφορά των μετάλλων σε μηχανικές και θερμικές κατεργασίες. Αυτές είναι η ελατότητα, η ολκιμότητα, το εύχυτο και το συγκολλητό [68].
  - Η **ελατότητα** αντιστοιχεί στην ικανότητα ενός μετάλλου να αλλάζει το σχήμα και τη μορφή του υπό την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων χωρίς όμως να δημιουργούνται ρηγματώσεις και χωρίς να μεταβάλλονται οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητές του. Η κατεργασία του υλικού μπορεί να γίνει είτε εν ψυχρώ, δηλαδή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είτε εν θερμώ, δηλαδή με θέρμανση σε θερμοκρασία τέτοια ώστε το μέταλλο να αποκτήσει ένα ερυθρό χρώμα. Οι τεχνικές επεξεργασίας που σχετίζονται με την ελατότητα είναι η **έλαση** (μετατροπή του μετάλλου σε φύλλα, σωλήνες και άλλα είδη), η **εξέλαση** (μετατροπή λεπτών επιπέδων φύλλων σε κοίλα ή κυρτά αντικείμενα διαφόρων μορφών), η **εξέγκυση** (παραγωγή ελασμάτων με διέλευση του υλικού μέσω ειδικών καλουπιών), η **σφυρηλάτιση** (διαμόρφωση του μετάλλου με χρήση σφυριών ή

και πρέσας) και η **τύπωση** (η αποτύπωση πάνω στο υλικό διαφόρων σχημάτων). Το πιο ελατό μέταλλο είναι ο χρυσός ο οποίος μπορεί να μετατραπεί σε φύλλα πάχους ως και  $10^{-6}$  m.

- Η **ολκιμότητα** εκφράζει την ικανότητα ενός μετάλλου να μετατραπεί σε σύρματα κατά την άσκηση εφελκυστικής τάσης με χρήση ειδικής συσκευής που ονομάζεται συρματοσύρτης. Η ολκιμότητα ενός υλικού μετράται σε μέτρα σύρματος που μπορεί να δώσει κυλινδρικό δοκίμιο ορισμένου βάρους του υλικού. Το πιο όλκιμο υλικό είναι ο χρυσός του οποίου ποσότητα 1 g μπορεί να δώσει σύρμα μήκους 3000 μέτρων. Ακολουθούν το αλουμίνιο, το νικέλιο, ο σίδηρος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος και ο μόλυβδος [68].
- Το **εύχυτο** εκφράζει την ικανότητα των μετάλλων να σχηματίζουν χυτά ή χυτευθέντα αντικείμενα, δηλαδή αντικείμενα τα οποία σχηματίζονται με ψύξη τήγματος μετάλλου σε ειδικό καλούπι. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι δεν είναι όλα τα μέταλλα κατάλληλα για χύτευση, καθώς τα χυτά τους μπορεί να είναι πορώδη υλικά τα οποία δεν υιοθετούν απολύτως το σχήμα του καλουπιού και έχουν μικρότερη αντοχή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο χαλκός ο οποίος έχει χαμηλότερο σημείο τήξης σε σχέση με το χάλυβα και το χυτοσίδηρο αλλά δίνει χυτά αντικείμενα πορώδη και ασθενή. Εν αντιθέσει, τα δύο του αυτά κράματα, δίνουν χυτά αντικείμενα πιο ανθεκτικά [68].
- Το **συγκολλητό**, είναι η ικανότητα δύο τμημάτων του ίδιου μετάλλου να συγκολούνται μεταξύ τους με κατάλληλη θερμική επεξεργασία. Αυτό γίνεται με δύο τρόπους: είτε δύο πλάκες θερμαίνονται, τοποθετείται το άκρο της μίας πάνω στο άκρο της άλλης και συγκολλούνται με σφυρηλάτιση, είτε με τη βοήθεια φλόγας ή ηλεκτρικού τόξου λιώνουν τα άκρα των κομματιών και καθώς το λιωμένο υλικό στερεοποιείται, επέρχεται πλήρης συγκόλληση. Ο βαθμός του συγκολλητού ενός μετάλλου προσδιορίζεται από την αντοχή σε εφελκυσμό της περιοχής της ένωσης [68].



**Εικόνα 4.1.3:** Με το έλαστρο τα μέταλλα δίνουν ελάσματα (I) και με το συρματοσύρτη (II) σύρματα [115]

#### (4.2) Ο σίδηρος στις δομικές κατασκευές

Ο σίδηρος είναι μέταλλο αργυρωπού χρώματος το οποίο χαράσσεται από τη λεπίδα του μαχαιριού. Στη φύση συνήθως συναντάται ενωμένος με διάφορα άλλα στοιχεία όπως οξυγόνο, υδρογόνο, άνθρακα και θείο σε μεταλλεύματα τα οποία, όταν η περιεκτικότητα του σιδήρου είναι αρκετή ώστε να κρίνεται σκόπιμη η εξαγωγή τους, ονομάζονται σιδηρομεταλλεύματα. Τα λεγόμενα σιδηρούχα υλικά περιλαμβάνουν τον καθαρό σίδηρο (Fe), τον μαγνητικό σιδηρόλιθο ή μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), τον ερυθρό σιδηρόλιθο ή αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και τον ανθρακικό σιδηρόλιθο ή σιδηρίτη ( $\text{FeCO}_3$ ) [70].



**Μαγνητίτης**

**Αιματίτης**

**Σιδηρίτης**

**Εικόνα 4.2.1:** Σιδηρούχα υλικά [116]

Ο καθαρός σίδηρος δε χρησιμοποιείται σχεδόν ποτέ σε εφαρμογές γιατί αφενός είναι πολύ μαλακός και αφετέρου είναι πολύ ακριβή η απομόνωσή του από άλλες ουσίες με τις οποίες συναντάται ενωμένος στη φύση. Έτσι χρησιμοποιείται αναμειγμένος με άνθρακα και διάφορα

μέταλλα υπό τη μορφή κράματος. Τα κράματα του σιδήρου είναι ο χυτοσίδηρος (μαντέμι), ο χάλυβας (σίδηρο), ο ειδικός χάλυβας (ασάλι) και το ανοξείδωτο ασάλι [68].

- Ο **χυτοσίδηρος (μαντέμι)** είναι κράμα σιδήρου – άνθρακα με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 1% ως 7%. Περιέχει επίσης πυρίτιο (1,5 – 3,5%), μαγγάνιο (0,5 – 1%), φώσφορο (0,07 – 0,7%) και θείο (0,05 – 0,15%). Όσον αφορά τις ιδιότητές του:
  - Το θείο και ο φώσφορος καθιστούν το υλικό πιο σκληρό, εύθραυστο και λιγότερο ανθεκτικό. Ωστόσο, κάνουν το χυτοσίδηρο πιο λεπτόρρευστο και διευκολύνουν τη χύτευσή του σε πολύπλοκα σχήματα.
  - Μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα μειώνει το ιξώδες και καθιστά το υλικό πιο ρευστό.
  - Είναι υλικό αρκετά σκληρό με χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό, υψηλή αντοχή σε θλίψη, πολύ μικρή ελαστικότητα και μικρή αντοχή σε κρούση.
  - Δεν είναι ελατός ή όλκιμος, συγκολλείται δύσκολα και μόνο με ειδικά μέσα ενώ συμπεριφέρεται πολύ καλά κατά τη χύτευση.
  - Έχει χαμηλό κόστος παραγωγής, χαμηλό σημείο τήξης (1140 – 1200 °C) και υψηλή ικανότητα απορρόφησης κραδασμών.
- Ο **χάλυβας (σίδηρο)** είναι επίσης κράμα σιδήρου – άνθρακα με περιεκτικότητα σε άνθρακα μέχρι 1,7%. Παράγεται από το χυτοσίδηρο με αφαίρεση άνθρακα. Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του υλικού σε άνθρακα, τόσο μικρότερη είναι η ελατότητα του, η όλκιμότητά του και η ικανότητά του να συγκολλείται, ενώ μεγαλύτερη είναι η ικανότητά του να υφίσταται χύτευση. Η βελτίωση των μηχανικών του, κυρίως, ιδιοτήτων γίνεται με διάφορα είδη κατεργασιών:
  - Με θερμική κατεργασία αυξάνεται η αντοχή σε εφελκυσμό και η σκληρότητα, ενώ παράλληλα ελαττώνεται η ελαστικότητα και η αντοχή του χάλυβα σε κρούση.
  - Με εν ψυχρώ κατεργασία αυξάνεται η αντοχή του. Με αυτή τη μέθοδο κατασκευάζονται ράβδοι υψηλών αντοχών οι οποίες χρησιμοποιούνται στο προεντεταμένο σκυρόδεμα.
  - Με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 450 °C μειώνεται σημαντικά η αντοχή του χάλυβα ενώ παράλληλα το υλικό υφίσταται σημαντική θερμική διαστολή.
  - Σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, το εξωτερικό στρώμα του υλικού αντιδρά με το νερό και το οξυγόνο προς σχηματισμό σκουριάς, η οποία στη συνέχεια απομακρύνεται από τον κύριο όγκο του υλικού λόγω μικρής συνοχής, αφήνοντας ελεύθερη την από κάτω

επιφάνεια του υλικού. Το αποτέλεσμα είναι η διαδικασία αυτή να επαναλαμβάνεται πολλές φορές μέχρι την ολοκληρωτική καταστροφή του υλικού.

- Η αντοχή σε εφελκυσμό του χάλυβα είναι ίση με την αντοχή σε θλίψη. Με βάση αυτή, κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες εφαρμογών.
- Ο **ειδικός χάλυβας (ατσάλι)** είναι κράμα χάλυβα και άλλων μετάλλων τα οποία βελτιώνουν τις ιδιότητές του ή σίδηρος με περιεκτικότητα άνθρακα ως 0,6%. Τα μέταλλα που συνδυάζονται με το χάλυβα είναι συνήθως νικέλιο, χρώμιο, μαγγάνιο και χαλκός.
- Το **ανοξειδωτο ατσάλι** είναι κράμα χάλυβα, χρωμίου σε περιεκτικότητα 10% ως 18% και νικέλιο σε περιεκτικότητα 0 ως 12%. Παρουσιάζει πολύ αργή ταχύτητα οξείδωσης, πάντα ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος.

**Πίνακας 4.2.1:** Κατηγορίες επεξεργασμένων χαλύβων

Τύπος	Χημική σύσταση			Μηχανικές ιδιότητες		
	Ανθρακας %	P + s %	Mn %	Αντοχή σε εφέλ- κυσμό kp/mm <sup>2</sup>	Επιμή- κυνση με ανα- γωγή %	Σκληρό- τητα κατά Brinell %
1) Εξαιρετικά μαλακοί	0,08	0,06	0,40	33 - 38	32	-
2) Πολύ μαλακοί	0,10 - 0,20	0,06	0,40	40 - 60	10 - 30	-
3) Μαλακοί	0,20 - 0,30	0,06	0,40	45 - 70	27 - 20	180
4) Ημιμαλακοί	0,30 - 0,40	0,09	0,40	50 - 80	23 - 16	195
5) Ημισκληροί	0,40 - 0,50	0,09	0,50	60 - 90	19 - 13	225
6) Σκληροί	0,50 - 0,60	0,09	0,60	70 - 100	15 - 10	238
7) Πολύ σκληροί	0,60 - 0,70	0,09	0,70	85 - 105	10 - 8	251
8) Εξαιρετικά σκληροί	0,70 - 0,85	0,09	0,80	90 - 140	8 - 1	270
9) Εργαλείων κοπής	0,85 - 1,10					Σκληρότητα κατά Rockwell 63-65

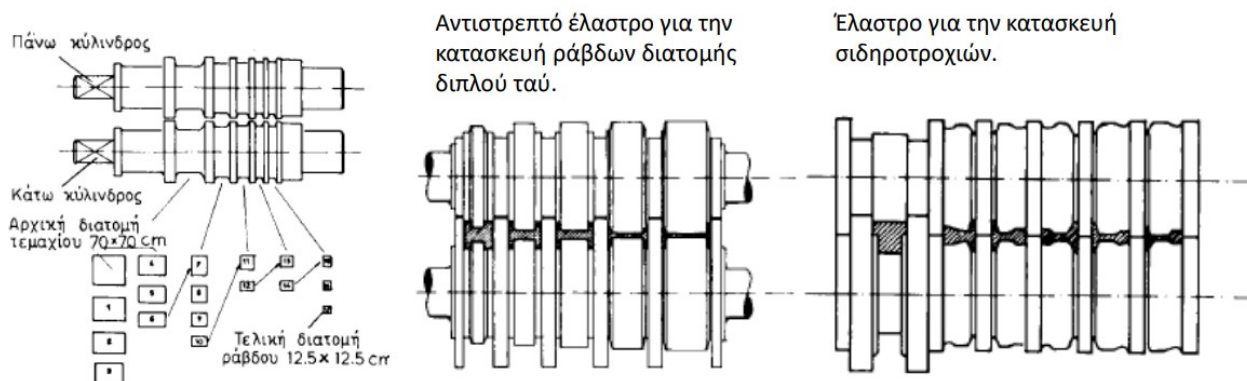
Ο σίδηρος αφού υποστεί μια σειρά από διεργασίες, εξέρχεται ως τελικό προϊόν σε μορφή πρισματική ή κόλουρης πυραμίδας, οι οποίες είναι εντελώς ακατάλληλες για δομική ή βιομηχανική χρήση. Για το λόγο αυτό υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία ώστε να πάρει την τελική του μορφή. Αυτή μπορεί να είναι χύτευση, σφυρηλάτηση, τύπωση, κυλίνδρωση ή έλαση και έλξη. Συγκεκριμένα [68]:

- **Χύτευση και σφυρηλάτηση** χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατασκευή μηχανολογικών εξαρτημάτων και δευτερευόντως για την κατασκευή δομικών υλικών όπως εξαρτήματα σωληνωτών δικτύων, σωλήνες αποχετεύσεων κ.α. Ειδικά στην περίπτωση του χυτοσιδήρου και του χυτοχάλυβα παρασκευάζονται τα εξής:

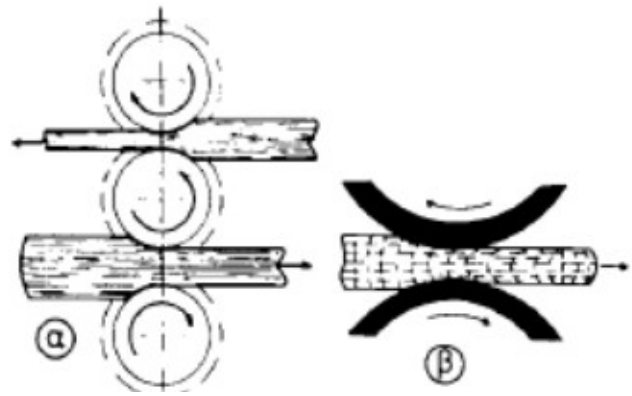
- Δομικά υλικά τα οποία εντός της κατασκευής θα υφίστανται μόνο θλιπτικές τάσεις όπως βάσεις στυλών, εφένδρανα κ.α. Αυτό γιατί ο χάλυβας έχει μεγάλη αντοχή σε θλίψη αλλά μικρή αντοχή σε εφελκυσμό.
- Υλικά δικτύων μεταφοράς υγρών καθώς ο χυτοσίδηρος είναι ανθεκτικός στην προσβολή από υγρασία.
- Διακοσμητικά υλικά με διάφορα μοτίβα, ο σχηματισμός των οποίων χάρη στη χύτευση, καθίσταται πολύ εύκολος. Τέτοια είναι κιγκλιδώματα, καφασωτά παραθύρων, ελαφρά χωρίσματα βεραντών κ.α.
- Με **κυλίνδρωση ή έλαση** παράγονται κυρίως δομικά υλικά. Το υλικό διέρχεται ανάμεσα από δύο αντίθετα περιστρεφόμενους κύλινδρους. Στην περίπτωση της έλασης οι κύλινδροι είναι λείοι, ενώ αντίθετα στην περίπτωση της παραγωγής ράβδων, οι κύλινδροι έχουν κατάλληλα αυλάκια, ανάλογα με το σχήμα των ράβδων στις οποίες θα κοπεί το υλικό [71].
- Ειδικότερα, με τη μέθοδο αυτή παράγονται:
  - **Ράβδοι:** επιμήκη σώματα με ευθύγραμμο άξονα και διαστάσεις διατομής πολύ μικρότερες σε σχέση με το μήκος του. Διακρίνονται σε τετραγωνικές, ορθογώνιες, πολυγωνικές και κυλινδρικές.
  - **Τυποποιημένες δοκοί και ελάσματα:** είδη με ευθύγραμμο άξονα και διατομές σχήματος L, T, διπλό T και C. Αποτελούν υλικό κατασκευής για σιδερένιες γέφυρες, στέγες, ικριώματα και άλλα μεταλλικά έργα. Συνήθως χρησιμοποιούνται περισσότερες της μίας δοκοί διαφορετικών διατομών.
  - **Χαλυβδόφυλλα (λαμαρίνες):** πρόκειται για σιδερένια φύλλα των οποίων το μήκος και το πλάτος είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με το πάχος τους. Αν το πάχος υπερβαίνει τα 5 mm ονομάζονται πλάκες και μπορεί να φτάσουν μέχρι και τα 30 mm. Αντίθετα αν το πάχος τους είναι κάτω από 5 mm ονομάζονται φύλλα και μπορεί να φτάσουν και τα 0,25 mm. Ανάλογα με τη μορφή της επιφάνειας τα φύλλα διακρίνονται σε επίπεδα με ομαλή επιφάνεια, κυματοειδή φύλλα (αυλακωτές ή κυματοειδείς λαμαρίνες) και ραβδωτά ή ανάγλυφα φύλλα (μπακλαβαδωτές λαμαρίνες). Τα επίπεδα φύλλα πωλούνται στο εμπόριο είτε καλυμμένα με ψευδάργυρο για να μην οξειδώνονται (γαλβανισμένα) είτε χωρίς επικάλυψη (μαύρα). Τα κυματοειδή είναι γαλβανισμένα φύλλα τα οποία με πίεση έλαβαν τη συγκεκριμένη μορφή. Τα ραβδωτά είναι επίπεδα φύλλα τα οποία πάνω στην επιφάνειά τους έχουν διαταυρωμένες ραβδώσεις ή άλλες προεξοχές.



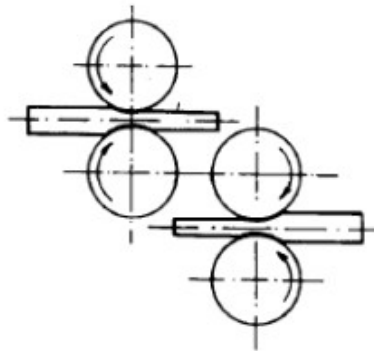
- **Σύρματα από χάλυβα:** πρόκειται για λεπτές ράβδους μεγάλου μήκους με διάμετρο μικρότερη από 5 mm. Περιλαμβάνει συρματόσχοινα διαφόρων τύπων για ανάρτηση βαρών, αγκυρώσεις τεχνικών έργων, καλώδια των κρεμαστών γεφυρών, καθώς και καρφιά, ξυλόβιδες, κοχλίες, καρφοβελόνες και διάφορα άλλα μικρουλικά.
- **Σωλήνες:** πρόκειται για είδη με διάμετρο από λίγα εκατοστά ως μερικά μέτρα. Χρησιμοποιούνται στα συστήματα διανομής και αποθήκευσης νερού, στις αποχετεύσεις, στην προστασία ηλεκτρικών καλωδίων από μηχανικές επιρροές και στην κατασκευή φερόντων στοιχείων σε βοηθητικές ή κύριες κατασκευές.
- Πέρα από τα προαναφερθέντα, χάλυβας χρησιμοποιείται και για πλήθος άλλων αντικειμένων για πάσης φύσεως τεχνικών έργων.
- Κατά την **έλξη ή εξέλιξη**, ράβδος επιμηκύνεται υπό την επίδραση εφελκυστικής δύναμης ώστε να μετατραπεί σε λεπτότερη ράβδος ή ακόμα σύρμα. Προκειμένου να γίνει αυτό, η ράβδος διέρχεται εν ψυχρώ από οπές σταδιακά μικρότερης διαμέτρου με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης, έως ότου αποκτήσει την επιθυμητή διάμετρο. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι τελικές ράβδοι έχουν λεία επιφάνεια χωρίς λέπια και σκουριές, επιτυγχάνονται διαστάσεις με πολύ μικρές ανοχές, παράγονται σύρματα οποιασδήποτε διαμέτρου και τέλος, μπορούν να κατασκευαστούν σωλήνες χωρίς ραφή [71].



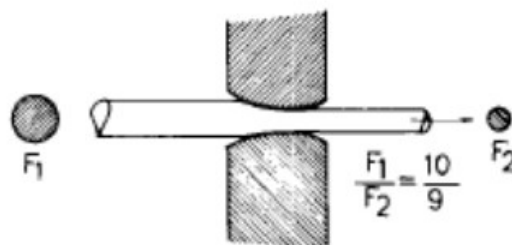
**Εικόνα 4.2.2:** Διάφοροι τύποι ελαστρων για παραγωγή ράβδων [117]



**Εικόνα 4.2.3:** Έλαστρο με τρεις κυλίνδρους για παραγωγή ράβδων τετραγωνικής διατομής: διεύθυνση ελάσεως (εικόνα α), πλαστικές παραμορφώσεις κατά την έλαση (εικόνα β) [117]



**Εικόνα 4.2.4:** Διάταξη κάθετου ελάστρου με δύο ζεύγη κυλίνδρου [117]



**Εικόνα 4.2.5:** Επεξεργασία χαλύβδινων ράβδων με τη μέθοδο της έλξης [117]

## **Κεφάλαιο 5: Σύγχρονα έργα τέχνης από γυαλί – ο Δρομέας του Κώστα Βαρώτσου**

### **(5.1) Το γυαλί στη σύγχρονη τέχνη – Modern Art Glass**

Όπως αναλύθηκε και στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας, η υαλουργία γνώρισε από την αρχαιότητα τεράστια ανάπτυξη στον ευρωπαϊκό χώρο δίνοντας πραγματικά αριστουργήματα τέχνης. Ωστόσο τα αντικείμενα αυτά, είχαν ως κύριο σκοπό την κάλυψη χρηστικών αναγκών των ανθρώπων της εποχής και δευτερευόντως την τέρψη και την καλλιτεχνική έκφραση. Στη σύγχρονη εποχή ωστόσο τα πράγματα έχουν αλλάξει αρκετά. Ο όρος Art Glass εισήχθη για να περιγράψει τη σύγχρονη καλλιτεχνική υαλουργία περιλαμβάνοντας:

- τα βιτρώ,
- την τεχνική του λιωμένου – φυσητού γυαλιού,
- την τεχνική του σκαλίσματος και της χαρακτηριστικής σε γυαλί,
- την τεχνική του αναγλύφου και της αμμοβολής,
- τη γλυπτική με γυαλί

Πιο γνωστός εκφραστής της Art Glass παγκοσμίως θεωρείται ο Dale Chihuly ο οποίος συνεργάζεται με εξειδικευμένους τεχνίτες και δημιουργεί πολύχρωμα έργα από γυαλί. Η ελληνική Art Glass έχει να επιδείξει το έργο “Δρομέας” του Κώστα Βαρώτσου καθώς και πολυποίκιλα έργα του Notis [28], [29].

### **Ιστορική αναδρομή**

Οι απαρχές του κινήματος ανάγονται στο 19ο αιώνα όταν διάφοροι τύποι γυαλιού με εκλεπτυσμένη επεξεργασία άρχισαν να χρησιμοποιούνται για την παρασκευή διακοσμητικών αντικειμένων. Μεγάλη τάση ήταν η αναβίωση του γυαλιού Cameo από τα ρωμαϊκά χρόνια, δηλαδή γυάλινων επιφανειών στις οποίες με σκάλισμα και χρήση πολλαπλών στρωμάτων έγχρωμου γυαλιού, δημιουργούνται λευκές φιγούρες σε μαύρο φόντο. Σημαντικοί Γάλλοι εκπρόσωποι της Art Nouveaux που έκαναν χρήση του γυαλιού αυτού είναι οι René Lalique, Émile Gallé και Daum of Nancy. Την ίδια εποχή, ο Louis Comfort Tiffany στην Αμερική άρχισε να χρησιμοποιεί την υαλογραφία για την κατασκευή μεγάλων επιφανειών και στις λάμπες φωτισμού.

Έτσι τον 20ο αιώνα ορισμένοι καλλιτέχνες γυαλιού άρχισαν να αποκαλούν τους εαυτούς τους γλύπτες. Εκείνη την περίοδο η παραγωγή του γυαλιού γινόταν μαζικά σε μεγάλους φούρνους στα εργοστάσια με αποτέλεσμα αρκετοί υαλουργοί να παράγουν εκεί τα έργα τους.

Με την κυριαρχία του Μοντερνισμού στις τέχνες, άρχισαν να χρησιμοποιούνται νέα μέσα και υλικά στην καλλιτεχνική δημιουργία. Ήδη εκείνη την περίοδο, το γυαλί ήταν μέρος του προγράμματος σπουδών σε σχολές καλών τεχνών όπως το Bauhaus. Ο Frank Lloyd Wright παρήγαγε γυάλινα παράθυρα που θεωρούνται από ορισμένους ως αριστουργήματα όχι μόνο σχεδιασμού, αλλά και ζωγραφικής σύνθεσης.

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1950, τα ατελιέ όπου εργάζονταν κεραμικά και άλλα υλικά στις ΗΠΑ άρχισαν να αποκτούν δημοτικότητα και σημασία, και οι Αμερικανοί καλλιτέχνες που ενδιαφέρονταν για το γυαλί αναζήτησαν νέα μονοπάτια έξω από τη βιομηχανία. Ο Harvey Littleton, που συχνά αναφέρεται ως ο «πατέρας Studio Glass Movement» στηρήχθηκε σε τεχνικές υαλουργίας που εφαρμόστηκαν στην Ιταλία, τη Σουηδία και πολλά άλλα μέρη, καθώς και στην πρωτοποριακή δουλειά στην κεραμική του Ελληνοαμερικανού αγγειοπλάστη Πέτρου Βούλκου.

Αργότερα, οι Harvey Littleton και ο Dominick Labino ίδρυσαν το διάσημο πλέον εργαστήριο γυαλιού στο Μουσείο Τέχνης του Τολέδο το 1962. Ο στόχος ήταν να λιώσουν το γυαλί σε έναν μικρό φούρνο, ώστε να μην είναι απαραίτητη η εργασία του καλλιτέχνη στο εργοστάσιο αλλά στο δικό του προσωπικό χώρο [3], [28], [29].

### **Τεχνικές που χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα ατελιέ.**

Οι πιο συνηθισμένη τεχνική που χρησιμοποιείται από τους καλλιτέχνες του Art Glass είναι η τεχνική του φουσητού γυαλιού. Το γυαλί θερμαίνεται σε φούρνο και με φύσημα και κατάλληλα μεταλλικά εργαλεία, ο καλλιτέχνης δίνει το επιθυμητό σχήμα στο υλικό. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τα περισσότερα κούφια στο εσωτερικό αντικείμενα και δίνει μεγάλη ελευθερία διαμόρφωσης.

Μια άλλη τεχνική είναι ο καλλιτέχνης να θερμαίνει γυάλινες ράβδους σε κατάλληλους φούρνους και καθώς αυτό λιώνει να αποκτά την επιθυμητή μορφή. Η τεχνική αυτή δεν επιτρέπει το σχηματισμό αντικειμένων μεγάλου μεγέθους αλλά δίνει τη δυνατότητα να επιτευχθεί εξαιρετική λεπτομέρεια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα έργα του Paul Stankard.

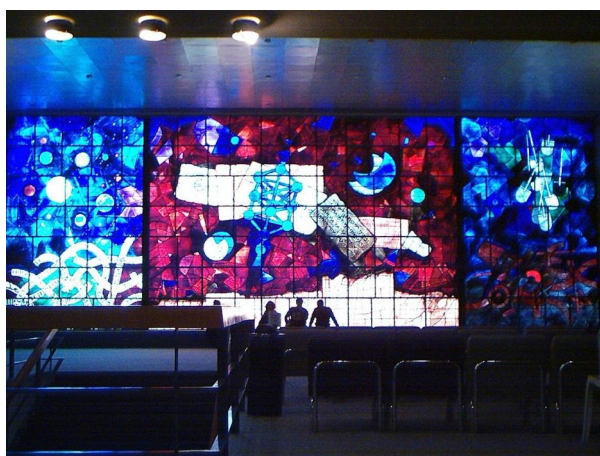


**Εικόνα 5.1.1:** Βαρίδι χαρτιών από γυαλί, μουσείο γυαλιού Corning, Νέα Υόρκη [119].

Πολλοί καλλιτέχνες επίσης κατασκευάζουν καλούπια από άμμο ή γύψο και πυρίτιο με τη μορφή του έργου και εντός αυτού γίνεται χύτευση του γυαλιού. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την κατασκευή μεγάλων αντικειμένων. Τα μέρη του αντικειμένου χυτεύονται ξεχωριστά και μετά λόγω της θερμοκρασίας του γυαλιού, συγκολλούνται χωρίς τη χρήση κόλλας.

Το βιτρό επίσης έχει δώσει πληθώρα δημιουργιών αυτού του κινήματος. Τα βιτρό (vitrail – vitraux στα Γαλλικά) ή οι υαλογραφίες, είναι συνθέσεις από έγχρωμα κομμάτια γυαλιού τοποθετημένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργούν μορφές και σχήματα. Πρόκειται για μια πολύ παλιά τεχνική η οποία έχει τις ρίζες της στην αρχαία Αίγυπτο. Ήταν πολύ διάσημη στον αραβικό κόσμο, απ' όπου το κληρονόμησαν οι Δυτικοί Ευρωπαίοι την περίοδο των Σταυροφοριών. Αρχικά η σύνδεση των κομματιών γινόταν με γύψο ενισχυμένο με φυτικές ίνες και σίδηρο, αλλά επειδή το πάχος του δεν επέτρεπε τη δημιουργία κομψών συνθέσεων, αντικαταστάθηκε με μόλυβδο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της καλλιτεχνικής δημιουργίας εκείνης της περιόδου αποτελούν ο καθεδρικός ναός της Σάτρ και ο καθεδρικός ναός της Ρενς, και οι δύο στη Γαλλία. Μετά το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο η υαλογραφία εντάχθηκε στο χώρο της Art Glass, καθώς άρχισε να χρησιμοποιεί και άλλα υλικά όπως χάλυβας, μπετόν, ξύλο, πλέξιγκλας και φάιμπεργκλάς. Το γυαλί κόβεται σε κομμάτια τα οποία στη συνέχεια θερμαίνονται και συγκολλούνται μεταξύ τους, προκειμένου να δώσουν μια ολοκληρωμένη σύνθεση. Επίσης, με θερμική κατεργασία, μπορεί να αλλαχθεί το σχήμα των κομματιών γυαλιού αλλά και να σχεδιαστούν σε αυτό νέα σχέδια.

Άλλες τεχνικές είναι η χάραξη του γυαλιού με ειδικά διαβρωτικά οξέα ή αμμοβολή, αλλά και η επεξεργασία του γυαλιού εν ψυχρώ [3], [28], [29].



**Εικόνα 5.1.2:** Υαλογραφίες σε παράθυρα της βιβλιοθήκης του Εθνικού Εβραϊκού Πανεπιστημίου στην Ιερουσαλήμ [118]



**Εικόνα 5.1.3:**

Αριστερά: Υπαίθριο γλυπτό ύψους 4 μέτρων από γυαλί του Dale Chihuly για μια έκθεση στους κήπους Kew του Λονδίνου το 2005 [120].

Δεξιά: Γυάλινο γλυπτό του David Patchen από μια παρουσίαση στο Σαν Φρανσίσκο. Για την κατασκευή του χρησιμοποιήθηκε ύφασμα από υαλονήματα [121].

## (5.2) Σύνθετα έργα τέχνης

Το γλυπτό του Κωνσταντίνου Βαρώτσου “Ο Δρομέας”, παρόλο που είναι κατασκευασμένο κυρίως από γυαλί, δε θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί χωρίς τη χρήση ενός μεταλλικού σκελετού και σιλικόνης. Πρόκειται συνεπώς για σύνθετο έργο τέχνης (mixed media statue). Η σύνθετη τέχνη (mixed media art) είναι κλάδος των εικαστικών τεχνών στον οποίο τα έργα κατασκευάζονται από περισσότερα από ένα είδη υλικών όπως χρώμα, ύφασμα, χαρτί ξύλο και άλλα υλικά τα οποία ξεφεύγουν από τα συμβατικά (objets trounees στα γαλλικά). Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η μορφή αυτή τέχνης είναι διαφορετική από την πολυμεσική τέχνη (multimedia art) η οποία συνδυάζει τις εικαστικές τέχνες με μη οπτικά στοιχεία όπως ο καταγεγραμμένος ήχος, η λογοτεχνία, το θέατρο, ο χορός, τα γραφικά κίνησης, η μουσική ή ακόμα και η διάδραση.

Το πρώτο έργο αυτού του κινήματος, θεωρείται πως είναι ένα κολάζ που φιλοτέχνησε ο Πάμπλο Πικάσο το 1912 με τίτλο “Still Life with Chair Caning). Για τη σύνθεσή του αυτή, ο Πικάσο χρησιμοποίησε χαρτί, ύφασμα, χρώμα και σκοινί για να δημιουργήσει την ψευδαίσθηση τρισδιάστατου έργου. Το κίνημα επηρεάστηκε από άλλα ρεύματα όπως ο Κυβισμός και το κίνημα Dada ενώ βρήκε έκφραση στη διάρκεια του 20ου αιώνα μέσα από το έργο σπουδαίων

καλλιτεχνών όπως ο Henri Matisse, ο Joseph Dubuffet και ο Ellsworth Kelly. Σήμερα το κίνημα συνεχίζει δυναμικά με τους καλλιτέχνες να πειραματίζονται με νέες τεχνικές όπως υγρά μέσα και διάφορα σήματα.

Διακρίνονται πέντε κύρια είδη αυτής της τέχνης:

- **Το κολάζ:** συνδυάζονται διαφορετικά υλικά όπως κορδέλες, αποκόμματα εφημερίδων και φωτογραφίες προς σχηματισμό μιας νέας ενότητας. Πρόκειται για μια τεχνική η οποία εφαρμοζόταν σποραδικά στην αρχαιότητα, αλλά έγινε συστατικό μέρος της σύγχρονης τέχνης στις αρχές του 20ου αιώνα χάρη στις προσπάθειες του Braque και του Picasso. Συγκεκριμένα, προδρομικές μορφές αυτής της τέχνης συναντάμε στη διακόσμηση αιογραφιών και ζωγραφικών έργων καθώς και πολύτιμων αντικειμένων με πολύτιμους λίθους και χρυσό ή ασήμι. Ωστόσο, το κολάζ με τη σύγχρονή του έννοια περιλαμβάνει τη χρήση κυρίως κομματιών χάρτου με μοναδικό σχέδιο το καθένα τα οποία συνδυάζονται μεταξύ τους προκειμένου να προκύψει ένα όμορφο σύνολο. Ορισμένοι καλλιτέχνες χρησιμοποιούν και το ξύλο, ενώ άλλοι καταφεύγουν ακόμα και στις νέες τεχνολογίες όπου με ειδικά προγράμματα αποκόπτονται από επί μέρους εικόνες μορφές και τις επικολλούν σε νέο αρχείο με σκοπό τη δημιουργία μιας νέας εικόνας.
- **Η συναρμολόγηση (assemblage):** Πρόκειται για τρισδιάστατη παραλλαγή του κολάζ. Κάθε έργο αποτελείται από ένα υπόστρωμα από το οποίο ξεπηδούν προς διάφορες κατευθύνσεις στοιχεία ή πρόκειται για μια εξ ολοκλήρου τρισδιάστατη κατασκευή από αντικείμενα, ακόμα και από γλυπτά. Ξεκίνησε στις αρχές του 20ου αιώνα με σημαντικούς εκπροσώπους της τους Pablo Picasso ο οποίος έθεσε τις βάσεις πάνω στις οποίες αναπτύχθηκε το κίνημα φτιάχνοντας έργα από μεταλλικά άχρηστα αντικείμενα, τον Jean Dubuffet, τον Marcel Duchamp, τον Vladimir Tatlin, την Elsa von Freytag – Loringhoven η οποία ήταν η πρώτη γυναίκα που ασχολήθηκε με τη συναρμολόγηση και τον Armando Reveron ο οποίος δημιουργούσε τα έργα του με μπαμπού, σύρματα και σκληρό χαρτί.
- **Η τέχνη των μη συμβατικών αντικειμένων (found object art):** Πρόκειται για αντικείμενα, θεωρητικά μηδενικής καλλιτεχνικής αξίας, τα οποία όμως ο καλλιτέχνης ενσωματώνει στο έργο του, προσφέροντας τους έτσι καλλιτεχνική αξία σύμφωνα με τη δική του αντίληψη. Σημαντικό ρόλο επίσης διαδραματίζει και η αφορμή η οποία συνετέλεσε στη δημιουργία του έργου καθώς και το πώς τα διάφορα μέρη του, κατά τα άλλα κυρίως χρηστικά αντικείμενα, σχετίζονται με την πραγματικότητα και τα γεγονότα της περιόδου. Αυτό το είδος τέχνης θεμελιώθηκε και έγινε γνωστό χάρη στο έργο του καλλιτέχνη Marcel

Duchamp. Πέρα από αντικείμενα καθημερινής χρήσης, ορισμένοι καλλιτέχνες δε διστάζουν να χρησιμοποιήσουν ακόμα και απορρίμματα, εντασσόμενοι στο επονομαζόμενο ρεύμα trash art. Σημαντικοί καλλιτέχνες του είδους θεωρούνται οι Man Ray, Francis Picabia, Michael Craig-Martin, Jeff Koons, Haim Steinbach και Marina DeBris.

- **Η τέχνη των αλωιωμένων/τροποποιημένων βιβλίων (Altered book arts):** Σ' αυτό τον κλάδο της mixed media art, ο καλλιτέχνης χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη βιβλία τα οποία τροποποιεί με οποιοδήποτε τρόπο (με κόψιμο, σκίσιμο, δίπλωμα ή επικόλληση άλλων αντικειμένων), ή ακόμα και διαλύει, ώστε να δημιουργήσει μια νέα σύνθεση. Ο βαθμός επεξεργασίας του βιβλίου ποικίλει από ένα απλό σχέδιο πάνω στο βιβλίο, μέχρι και συγκόλληση βιβλίων σε ένα ολόκληρο γλυπτό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της τεχνικής είναι τα χάρτινα γλυπτά που εντοπίζονται σε διάφορους πολιτιστικούς χώρους στην περιοχή της Σκωτίας, όπως αυτά στην Ποιητική Βιβλιοθήκη της Σκωτίας και στην Εθνική Βιβλιοθήκη της Σκωτίας.
- **Τα υγρά και ξηρά μέσα:** Πρόκειται για συνδυασμό υγρών μέσων όπως το χρώμα ή το μελάνι μαζί με ξηρά μέσα όπως μολύβια, κάρβουνο και ξυλομπογιές.
- Καινοτομία στον τομέα της συνδυαστικής τέχνης αποτελεί και η χρήση υλικών μαζί με ηλεκτρική ή άλλης μορφής ενέργεια για τη δημιουργία μιας σύνθεσης. Κύριος εκφραστής αυτής της τάσης αποτελεί **το γλυπτό “Επέκταση (Expansion)” της Paige Bradley**. Πρόκειται για ένα γλυπτό από μπρούτζο το οποίο φωτίζεται έσωθεν με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας.



**Εικόνα 5.2.1:** Έργο κολάζ του Kurt Schwitters με τίτλο “Das Unbild” στην κρατική γκαλερί της Στουτγκάρδης [122]





*Εικόνα 5.2.2: Έργο συναρμολόγησης (Assemblage) του John Chamberlain με τίτλο “1959” το οποίο φυλάσσεται στο Hirshborn Museum and Sculpture Garden στις ΗΠΑ [123].*

### **(5.3) Ο Κώστας Βαρώτσος**



*Εικόνα 5.3.1: Φωτογραφία του Κώστα Βαρώτσου [124]*

Ο Κωνσταντίνος Βαρώτσος είναι Έλληνας γλύπτης. Γεννήθηκε στην Αθήνα το 1955 όπου και ολοκλήρωσε τις εγκύκλιες σπουδές του. Αποφοίτησε το 1976 από την Ακαδημία Καλών Τεχνών στη Ρώμη έχοντας ειδίκευση στη ζωγραφική (Pittura) και το 1977 αποφοίτησε από το Πανεπιστήμιο της Πεσκάρα όπου σπούδασε Αρχιτεκτονική. Συνέχισε τις σπουδές του στη Νέα Υόρκη το ακαδημαϊκό έτος 1990 – 1991 με υποτροφία του ιδρύματος Fullbright. Το γνωστικό του αντικείμενο είναι οι εικαστικές τέχνες (Visual Arts) με επιστημονική ειδίκευση στις καλές τέχνες. Διετέλεσε καθηγητής στο τμήμα Αρχιτεκτονικής της Πολυτεχνικής Σχολής του Αριστοτελείου

Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης την περίοδο 1999 – 2022 ενώ έχει εργαστεί και ως επισκέπτης καθηγητής στο εργαστήριο Urban glass – Experiment glass workshop and materials of art. Είναι επίσης μέλος της Ακαδημίας Engelberg στην Ελβετία.

Τα έργα του βρίσκονται σε δημόσιους χώρους σε Ελλάδα, Κύπρο, Ιταλία, Ελβετία, Ισπανία, Αίγυπτο και στις ΗΠΑ. Κύρια επιθυμία του είναι τα έργα του να συνδέονται άμεσα με το φυσικό περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται αναζητώντας πάντα έναν τρόπο όσμωσης με τον χώρο. Έχει πραγματοποιήσει πολυάριθμες ατομικές και ομαδικές εκθέσεις στην Ελλάδα και το εξωτερικό. Πιο συγκεκριμένα, έχει συμμετάσχει τρεις φορές και στην Μπιενάλε της Βενετίας (1993, 1995, 1999), του Σάο Πάολο (1997) και στην Documenta Kassel (2017). Το 2014 τιμήθηκε από τον Πρόεδρο της Ιταλικής Δημοκρατίας με το βραβείο Cavaliere de la Repubblica Italiana για την προσφορά του στις ιταλικές τέχνες. Το 2017 τιμήθηκε με το Μετάλλιο του Ταξιάρχου του Τάγματος της Αξίας από τον Πρόεδρο της Ελληνικής Δημοκρατίας κο Παυλόπουλο Προκόπιο [25], [26].

Τα κυριότερα έργα του με χρονολογική σειρά είναι τα ακόλουθα [27]:

- Μαύρη Αφροδίτη 1982 – Αίθουσα τέχνης Δεσμός (Αθήνα) - 1982
- Ποιητής – Λευκωσία (Κύπρος) – 1983
- Δρομέας – Πλατεία Ομονοίας (Αθήνα) – 1988
- Πυραμίδα 1989, Κολώνα 1989 – Αίθουσα τέχνης Arco di Arab – Ρώμη (Ιταλία)
- Ορίζων – Πλατεία Αριστοτέλους (Θεσσαλονίκη) - 1990
- Ανέλιξις – Πλατεία Interamerican – Αθήνα (Ελλάδα) - 1992
- Paesagio con rovine – Τζιμπελίνα (Ιταλία) - 1992
- Σταγόνες - Αίθουσα τέχνης Leiman – Νέα Υόρκη (ΗΠΑ) - 1992
- Κλεψύδρα – Ευρωπαϊκό πολιτιστικό κέντρο Δελφών – 1994
- Υδρόγειος – Μουσείο σύγχρονης τέχνης της Νίκαιας (Γαλλία) – 1994
- Πυραμίδα – Μουσείο σύγχρονης τέχνης της Νίκαιας (Γαλλία) – 1994
- Υδρόγειος – Διεθνής Αερολιμένας Θεσσαλονίκης – Θεσσαλονίκη (Ελλάδα) - 1995
- Ανέλιξις II – Λευκωσία (Ελλάδα) – 1995
- Ορίζοντες – Biennale της Βενετίας – Βενετία (Ιταλία) - 1995
- Ορίζων – Σάνη – Χαλκιδική (Ελλάδα) - 1996
- La Morgia – Αμπρούζο (Ιταλία) - 1997
- Ποιητής – Καζακαλέντα (Ιταλία) - 1997
- 4 Λαβύρινθοι – Μουσείο Σύγχρονης Τέχνης – Αμβέρσα (Βέλγιο) - 1998
- Σπείρα - Μουσείο Σύγχρονης Τέχνης – Αμβέρσα (Βέλγιο) - 1998

- Επικίνδυνη Χορεύτρια – Castello di Roccascalegna – Ροκασκακλένια (Ιταλία) - 1998
- Συρίκνωσις – Αίθουσα τέχνης Giorgio Persano – Μιλάνο (Ιταλία) - 1998
- Κύμα – Αίθουσα τέχνης Giorgio Persano – Μιλάνο (Ιταλία) - 1998
- Συγκοινωνούντα Δοχεία - Δημαρχείο του Palm Beach Gardens – Φλόριντα (ΗΠΑ) – 2003
- Φεγγάρι - πάρκο γλυπτικής της Villa Casilina – Ρώμη (Ιταλία) – 2003
- Λαβύρινθος – Περίπτερο του Υπουργείου Πολιτισμού (Διεθνής Έκθεση Θεσσαλονίκης) – 2004
- Horizon / Geraki 2007 – Έργο στο δημόσιο χώρο – Σπάρτη (Ελλάδα) – 2007

Ο Κώστας Βαρώτσος έχει πραγματοποιήσει επίσης ορισμένες επεμβάσεις σε κτίρια μεγάλης σημασίας. Οι κυριότερες παρατίθενται παρακάτω [27]:

- Επέμβαση στην όψη του Washington’s Convention Center – Ουάσινγκτον (ΗΠΑ) – 2001
- Επέμβαση στην πόλη των Συρακουσών – Σικελία (Ιταλία)
- Επέμβαση στην πλατεία Augusto Emperatore σε συνεργασία με τον αρχιτέκτονα Μ. Χρυσομαλλίδη) – Ρώμη (Ιταλία)



**Εικόνα 5.3.2:** Έργα του Κώστα Βαρώτσου.

Πάνω αριστερά: Ο ποιητής – Λευκωσία (Κύπρος) [125],

Πάνω δεξιά: Ορίζοντες [126],

Κάτω: Μαύρη Αφροδίτη [127]

#### **(5.4) Ο Δρομέας**

Ένα από τα πιο γνωστά γλυπτά από γυαλί του Κώστα Βαρώτσου είναι και ο Δρομέας, ο οποίος βρίσκεται στο επίκεντρο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Φιλοτεχνήθηκε το 1988 στα πλαίσια των καλλιτεχνικών δράσεων του Δήμου Αθηναίων, που οργανώθηκαν επί δημαρχίας του Μιλτιάδη Έβερτ και αντιδημαρχίας Σταύρου Ξαρχάκου. Η αρχική θέση του γλυπτού ήταν η κορυφή του πυραμιδωτού σιντριβανιού στην πλατεία Ομονοίας και παρόλο που το αρχικό πλάνο ήταν να παραμείνει εκεί μόνο όσο διαρκούσαν τα δρώμενα, με παρέμβαση της Μελίνας Μερκούρη – τότε υπουργού πολιτισμού – παρέμεινε εκεί για αρκετά χρόνια. Το 1993 η κατασκευή του μετρό, ανάγκασε τον καλλιτέχνη να αποσυνθέσει το έργο του και να το επανασυνθέσει σε μικρότερες διαστάσεις στην πλατεία Μεγάλης του Γένους Σχολής, απέναντι από το Χίλτον, όπου και το επανασυναρμολόγησε το 1994. Το γλυπτό βρίσκεται από τότε στο σημείο αυτό. Παρόλο που είχε προταθεί το 2020 στα πλαίσια της συμφωνίας των Πρεσπών, να μεταφερθεί στα Σκόπια για να αντικαταστήσει το γλυπτό του Μεγάλου Αλεξάνδρου, η πρόταση αυτή απορρίφθηκε από τον καλλιτέχνη.

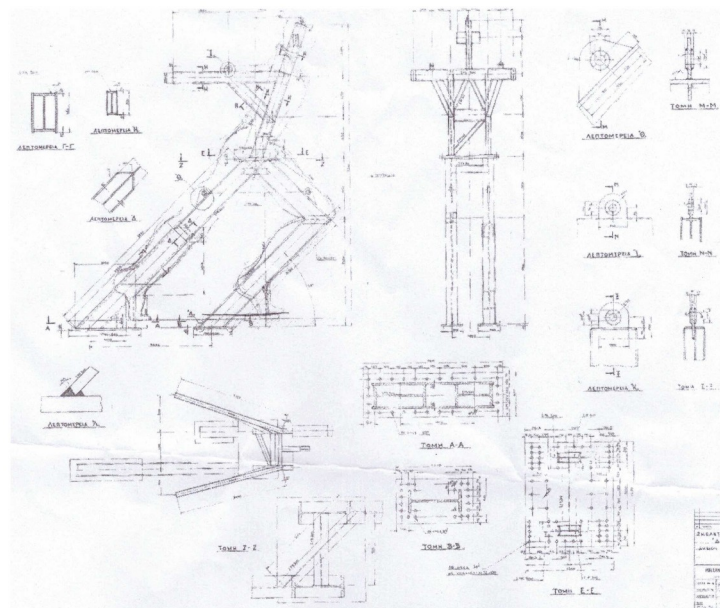
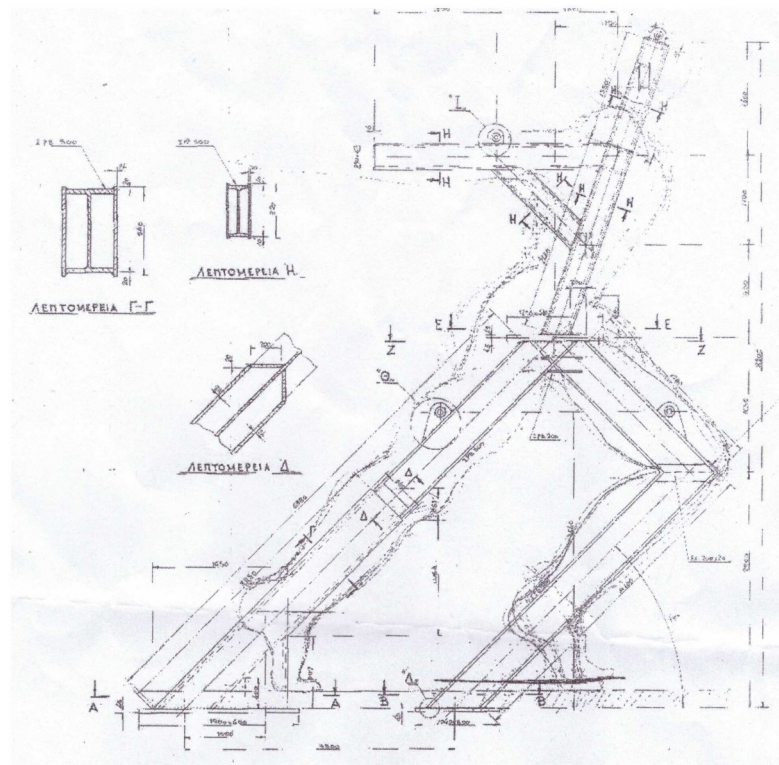
Το γλυπτό συμβολίζει τον τεράστιο αριθμό ανθρώπων που διασχίζουν καθημερινά την πλατεία Ομονοίας, ένα από τα πιο κεντρικά σημεία της πόλης των Αθηνών, η οποία φιλοξενεί περί τα 4 εκατομμύρια κατοίκους. Για το λόγο αυτό, ο καλλιτέχνης το ονόμασε αρχικά “Ξένος”, αλλά η ονομασία “Δρομέας” έμελλε να επικρατήσει καθώς έτσι το αποκαλούσαν οι περισσότεροι Αθηναίοι. Τα συναισθήματα των κατοίκων για το έργο αυτό είναι ανάμικτα, με αρκετούς να είναι σκεπτικοί λόγω του μεγάλου του ύψους (περίπου 8 μέτρα) και της ιδιαίτερης μορφής του. Κάποιοι μάλιστα έφτασαν να του αποδώσουν πολιτική σημασία υπέρ του Έβερτ και της δεξιάς παράταξης. Ωστόσο, αρκετοί είναι και εκείνοι που τάσσονται υπέρ του γλυπτού και το θεωρούν ορόσημο της περιοχής.



*Εικόνα 5.4.1: Φωτογραφία του “Δρομέα” φωτισμένου τη νύχτα, τοποθετημένου στην κορυφή του πυραμιδωτού σιντριβανιού της πλατείας Ομοιοίας [128].*



*Εικόνα 5.4.2: Φωτογραφία του “Δρομέα” φωτισμένου τη νύχτα, τοποθετημένου στη σημερινή του θέση μπροστά από το Χίλτον [129].*



**Εικόνα 5.4.3:** Τεχνικά σχέδια για την κατασκευή του δρομέα. Στην πάνω εικόνα διακρίνεται ο μεταλλικός σκελετός του γλυπτού

### (5.5) Επεμβάσεις καθαρισμού του Δρομέα

Από το 2003 η εταιρεία Kaercher σε συνεργασία με το Ελληνικό Κράτος και την περιβαλλοντική οργάνωση “Ελλάδα Καθαρή”, ξεκίνησε ένα πρόγραμμα καθαρισμού μνημείων και έργων σύγχρονης τέχνης στην Αθήνα και τον Πειραιά. Οι δράσεις αυτές συνεχίζονται μέχρι και σήμερα και περιλαμβάνουν τους τέσσερις καθαρισμούς του γλυπτού του Κώστα Βαρώτσου “Δρομέας” τα έτη 2003, 2008, 2012 και 2021 [38].

Ο τελευταίος καθαρισμός της Kaercher έλαβε χώρα στις 30 Οκτωβρίου 2021. Παρά τις τρεις προηγούμενες επεμβάσεις καθαρισμού, το γλυπτό είχε και πάλι συγκεντρώσει μεγάλη ποσότητα αποθέσεων ακαθαρσιών οι οποίες αποτελούνταν από αιθάλη, ελαιώδεις ουσίες και σκόνη ασβεστίου. Καθώς το γλυπτό είναι κατασκευασμένο από πολυάριθμες γυάλινες πλάκες οι οποίες είναι εξαιρετικά εύθραυστες, ο καθαρισμός του δι’ επαφής ήταν αδύνατος. Έτσι ακολουθήθηκε η ακόλουθη πορεία [37]:

- Αρχικά το γλυπτό ψεκάστηκε με αφρογόνο απορρυπαντικό για περισσότερες από 4 ώρες. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στη διατήρηση της υγρασίας στην επιφάνεια του γυαλιού ώστε να μη στεγνώσει ο αφρός και διακοπεί έτσι ο καθαρισμός.
- Στη συνέχεια, το καθαριστικό ξεπλύθηκε με ψεκασμό με νερό θερμοκρασίας 60 °C και πίεσης 100 – 150 bar, ώστε να μην προκληθούν ζημιές στο γυαλί. Η έκπλυση διήρκεσε αρκετές ώρες λόγω της ιδιαίτερης μορφολογίας του γλυπτού η οποία καθιστά δύσκολη την εισχώρηση του νερού μονομιάς σε όλη την επιφάνειά του.
- Τέλος, το γλυπτό ξεπλύθηκε εκ νέου με απιονισμένο νερό ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός αλάτων και άλλων αποθέσεων λόγω της εξάτμισης του νερού στους 60 °C.





**Εικόνα 5.5.1:** Στιγμιότυπα από τις εργασίες καθαρισμού του “Δρομέα”. Εικονίζονται ο ψεκασμός με καθαριστικό του γλυπτού (τέλος πίσω σελίδα αριστερά), η έκπλυση του καθαριστικού με νερό 60 °C (τέλος πίσω σελίδας δεξιά) και η τελική έκπλυση με απιονισμένο νερό (παρούσα σελίδα) [37].

Η Kaercher χρησιμοποίησε για τον καθαρισμό του γλυπτού, το προϊόν της Extra RM 31 το οποίο προέκυψε ύστερα από μελέτες του Πανεπιστημίου της Στουτγάρδης (Universitaet Stuttgart) στη Γερμανία.

Στο τεχνικό δελτίο του προϊόντος δεν αναφέρεται τίποτα σχετικά με τη χημική του σύσταση. Έτσι, από το φυλλάδιο δεδομένων ασφαλείας του προϊόντος, διαπιστώνεται ότι η σύνθεσή του αποτελείται από:

- **υδροξείδιο του νατρίου συγκέντρωσης 5 – 10% (CAS1310-73-2 | 106467) [41].**
  - συναντάται ως υγρό άχρωμο, άοσμο
  - έχει σημείο ζέσεως ανώτερο των 100 °C το οποίο αλλάζει ανάλογα με τη σύσταση του διαλύματος. Για διάλυμα 10% γίνεται ίσο με 105 °C, για διάλυμα 30% γίνεται ίσο με 115 °C και για διάλυμα 50% γίνεται ίσο με 140 °C
  - δεν αναφλέγεται
  - σε υδατικό διάλυμα σχηματίζει βασικό pH (τιμή pH 14 σε υδατικό διάλυμα 4 mol/lit θερμοκρασίας 20 °C)
  - είναι χημικά σταθερό
  - αντιδρά και διαβρώνει τα μέταλλα, πραγματοποιεί εξώθερμη αντίδραση με οξέα, ενώ μπορεί να αντιδράσει με αργίλιο, ενώσεις τεταρτογενούς αμμωνίου, νιτρίλια, ένωση νιτρικών αλάτων, οργανικές ουσίες και φαινόλες.
  - δεν είναι συμβατό με πλαστικά, μέταλλα, αργίλιο, ψευδάργυρο και κασσίτερο [13]



- **πολυκαρβοξυλικές ενώσεις (CAS Number 27599-56-0) σε συγκέντρωση μικρότερη από 5% [41]:** πρόκειται για γραμμικά πολυμερή με υψηλό μοριακό βάρος (ως 100000) και πολλές καρβοξυλικές ομάδες. Είναι πολυμερή ακρυλικού οξέος ή συμπολυμερή ακρυλικού και μαλικού οξέος. Χρησιμοποιούνται κατά κόρον στα απορρυπαντικά καθώς ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, εναποτίθενται στην καθαριζόμενη επιφάνεια και εμποδίζουν την ανάπτυξη κρυστάλλων ασβεστίτη. Τα πολυκαρβοξυλικά είναι ελάχιστα βιοαποδομήσιμα αλλά έχουν χαμηλή οικοτοξικότητα καθώς σε καθαρισμούς υδάτων διαχωρίζονται και απομακρύνονται εύκολα.
- **ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες σε συγκέντρωση μικρότερη από 5% [41]:** Είναι επιφανειοδραστικές ουσίες που όταν αναμιχθούν με το νερό, το βασικό τμήμα του μορίου τους φορτίζεται αρνητικά. Η αρνητικά φορτισμένη ομάδα είναι και η υδρόφιλη περιοχή στο μόριό τους. Έτσι, σε ένα σύστημα μη αναμίξιμων υγρών, μεταβάλλουν τη συμπεριφορά των μορίων στη διεπιφάνεια. Χρησιμοποιούνται περισσότερο από τις άλλες κατηγορίες των τασιενεργών γιατί δεν είναι τοξικές, έχουν πολύ καλή καθαριστική δράση στα υφάσματα, τα μαλλιά, το δέρμα και γενικά τις επιφάνειες, κάνουν καλό αφρισμό, είναι βιοδιασπώμενες και έχουν χαμηλό κόστος. Αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των επιφανειοδραστικών που παράγονται. Τα βασικά συστατικά των σαπουνιών που είναι οι σάπωνες, ανήκουν σε αυτή την κατηγορία. Τα ανιονικά τασιενεργά που χρησιμοποιούνται για τις πολύ καλές τους καθαριστικές ιδιότητες είναι συνήθως τα σουλφουρωμένα παράγωγα των παραφινών όπως είναι το Sodium Lauryl Sulfate καθώς δεν είναι τοξικά. Χρησιμοποιείται για τη διασπορά φαρμάκων στο νερό. Επίσης είναι πολύ αποτελεσματικό στον καθαρισμό (απορρυπαντικό), όμως ερεθίζει τα μάτια και το δέρμα αν δεν ξεπλυθεί καλά. Από τα ανιονικά τασιενεργά το Sodium Laureth Sulfate (θειικό λαουρικό νάτριο ή SLES) είναι αυτό που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη συντριπτική πλειοψηφία των προϊόντων προσωπικής υγιεινής καθώς ερεθίζει λιγότερο από το προηγούμενο [14].
- **χειλικούς παράγοντες (chelating effects) [41]:** χημικές ενώσεις που δεσμεύουν ιόντα μετάλλων σχηματίζοντας χημικά σύμπλοκα ώστε να τα εμποδίσουν από το να συσσωρευτούν στην επιφάνεια που καθαρίζεται. Ο σχηματισμός συμπλόκων βοηθάει τον καθαρισμό. Μερικοί συνήθεις χημικοί παράγοντες είναι το EDTA (αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ) και το NTA (νιτριλοτριοξικό οξύ). Οι χημικοί παράγοντες είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι σε εφαρμογές καθαρισμού όπου η σκληρότητα του νερού μπορεί να προκαλέσει προβλήματα.

Σύμφωνα με το φυλλάδιο τεχνικών χαρακτηριστικών της εταιρείας, το προϊόν αυτό:

- χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ελαίων, λιπών, πίσσας, αιθάλης και ρητίνης καπνού
- εφαρμόζεται σε συνθήκες υψηλής πίεσης και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες 140 °C, η περιεκτικότητα του μίγματος καθαριστικού – νερού δεν πρέπει να γίνεται λιγότερη από 4% σε καθαριστικό
- το προϊόν χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό με δείκτη pH 13
- είναι κατάλληλο για αγροτικές εργασίες όπως ο καθαρισμός στάβλων ή γεωργικών μηχανημάτων, για το εμπόριο αυτοκινήτων όπου χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των οχημάτων και των εξαρτημάτων τους, στις κατασκευές και στη βιομηχανία για την απολίπανση των επιφανειών
- για την εφαρμογή του απαιτείται η χρήση μηχανημάτων καθαρισμού υψηλής πίεσης ή ψεκασμού σπρέι
- η χρήση του απαιτεί προσοχή καθώς μπορεί να προκαλέσει διάβρωση σε μεταλλικές κατασκευές
- δεν πρέπει να γίνεται χρήση του προϊόντος σε βαμμένες επιφάνειες
- το προϊόν πρέπει να αποθηκεύεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες

Πριν τον καθαρισμό με μηχανήμα υψηλής πίεσης, το προϊόν αναμειγνύεται με νερό σχηματίζοντας μίγμα περιεκτικότητας στο καθαριστικό από 1,5 ως 10%. Το μηχανήμα ψεκασμού πρέπει να έχει καθαριστεί και να έχει ρυθμιστεί στην επιθυμητή θερμοκρασία χρήσης. Μετά την εφαρμογή, γίνεται ξέπλυμα με καθαρό νερό ή πόσιμο νερό αν πρόκειται για καθαρισμό σε βιομηχανίες τροφίμων.

Αν ο καθαρισμός γίνεται με μηχανήμα σπρέι, πρέπει το μίγμα νερού – καθαριστικού που θα εφαρμοστεί να έχει περιεκτικότητα στο προϊόν ίση με 25%. Επίσης, πρέπει το μίγμα να αφεθεί για 10 με 15 λεπτά τον ψεκασμό επάνω στο ρύπο και στη συνέχεια να ξεπλυθεί με καθαρό νερό ή πόσιμο νερό αν πρόκειται για βιομηχανίες τροφίμων.

**Πίνακας 5.5.1:** Πίνακας φυσικοχημικών ιδιοτήτων προϊόντος Extra RM 31

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>
Φυσική κατάσταση	ρευστό
Χρώμα	κίτρινο
Σημείο τήξης - πήξης	-14 °C

Σημείο ζέσης	100 °C
Οξύτητα (pH) στους 20°C	13,5
Πυκνότητα στους 20°C	1,14 g/cm <sup>3</sup>
Περιεκτικότητα σε στερεά υλικά	19,6%
Δυναμικό ιξώδες στους 20°C (mPa)	5



**Εικόνα 5.5.2:** Το προϊόν Extra RM 31 της Kaercher με το οποίο πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός του “Δρομέα” [39]

## Κεφάλαιο 6: Πειραματική διαδικασία

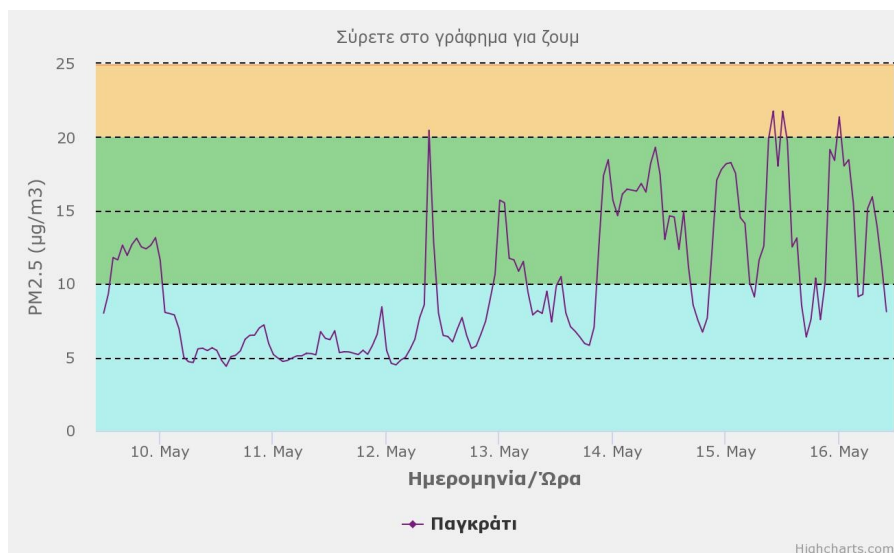
Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν ο χαρακτηρισμός των υλικών που συνθέτουν το γλυπτό “ο Δρομέας” του Κώστα Βαρώτσου καθώς και η αποτίμηση της κατάστασης διατήρησής τους καθώς και της κατάστασης διατήρησης του γλυπτού. Η διαγνωστική αυτή μελέτη περιελάμβανε εξέταση με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο δειγμάτων από γυάλινες πλάκες που είχαν αφαιρεθεί από το γλυπτό κατά τη διάρκεια προηγούμενου καθαρισμού, εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης συζευγμένη με χημική μικροανάλυση γυάλινου δείγματος από τις προαναφερθείσες πλάκες, εξέταση του γλυπτού με επιτόπου λήψη θερμογραφημάτων υπέρυθρου, εξέταση δύο δειγμάτων επικαθίσεων και δύο δειγμάτων σιλικόνης - ένα από την πάνω και ένα από την κάτω πλευρά γυάλινων πλακών - από τις προαναφερθείσες γυάλινες πλάκες με υπέρυθρη φασματοσκοπία, εξέταση δύο δειγμάτων σιλικόνης - ένα από την πάνω και ένα από την κάτω πλευρά γυάλινων πλακών - με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και εξέταση δείγματος γυαλιού με φασματοσκοπία  $\mu$ -Raman.

### (6.1) Καταγραφή περιβαλλοντικών ρύπων κοντά στην τοποθεσία του γλυπτού

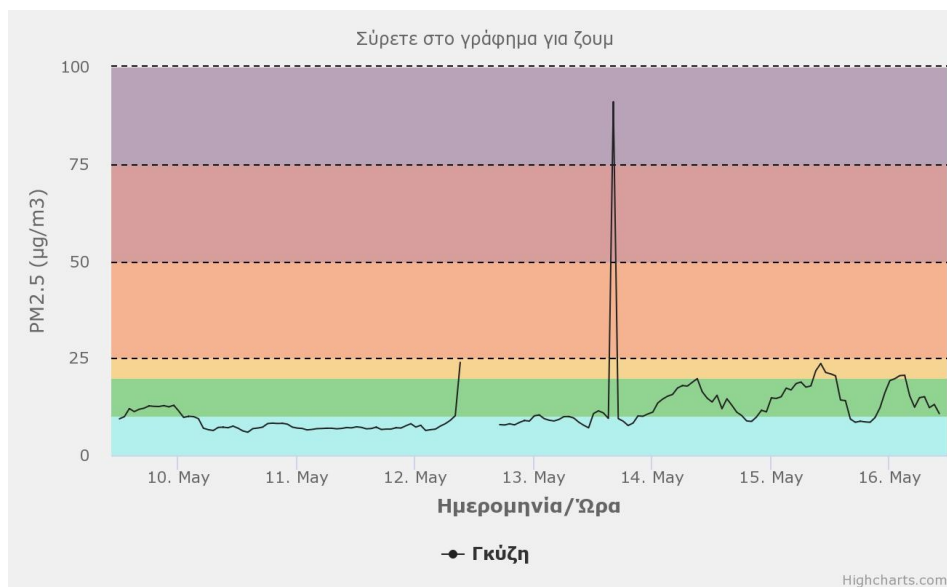
Ο Δρομέας εγκαταστάθηκε στην Αθήνα για πρώτη φορά το 1988, σε ένα από τα κεντρικότερα σημεία της πόλεως, την πλατεία Ομονοίας. Λίγα χρόνια αργότερα μεταφέρθηκε μπροστά από το Χίλτον όπου και παραμένει μέχρι σήμερα. Το πλήθος των διερχόμενων αυτοκινήτων, καθώς και οι εκπομπές από τη θέρμανση των γύρω κτιρίων καθιστούν την ατμόσφαιρα της περιοχής έντονα ρυπασμένη, κάτι που επιταχύνει την απόθεση ξένων σωμάτων στην επιφάνεια του γλυπτού και συνεπώς, τη συνεπακόλουθη φθορά του [22]. Για το λόγο αυτό, κρίθηκε σκόπιμη στην παρούσα εργασία η συλλογή δεδομένων σχετικών με την ατμοσφαιρική ρύπανση στην περιοχή αναφορικά με την περιεκτικότητα σε ρυπαντές και σε αιωρούμενα μικροσωματίδια. Οι τιμές και τα διαγράμματα προέκυψαν από τις εργασίες της Ομάδας Αστικής Περιβαλλοντικής Βιωσιμότητας (UESG) του Ινστιτούτου Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών [40] Η ομάδα αυτή έχει ως σκοπό την ανάπτυξη και διαχείριση της χαρτογραφημένης βάσης δεδομένων εκπομπών ανθρωπογενών ρύπων σε εθνικό και τοπικό επίπεδο με όνομα “Flexible Emission Inventory for Greece and the greatest Athens Area (FEI - GREGAA).

Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις πραγματοποιούνται χάρη στη λειτουργία κατάλληλα διαμορφωμένων σταθμών σε συγκεκριμένα σημεία της πόλης των Αθηνών. Για τους σκοπούς της

παρούσας ανάλυσης, δεδομένα χορηγήθηκαν από τους σταθμούς που είναι εγκατεστημένοι στο Γκύζη και στο Παγκράτι, περιοχές οι οποίες βρίσκονται σε κοντινή απόσταση από το γλυπτό (περίπου 1 χιλιόμετρο) και συνεπώς οι μετρήσεις τους είναι αρκετά αντιπροσωπευτικές [11].



**Διάγραμμα 6.1.1:** Προσδιορισμός συγκέντρωσης σωματιδίων διαστάσεων μικρότερων από 2,5  $\mu\text{m}$  το χρονικό διάστημα 10 – 16 Μαΐου 2023 στην περιοχή του Παγκρατίου [40]



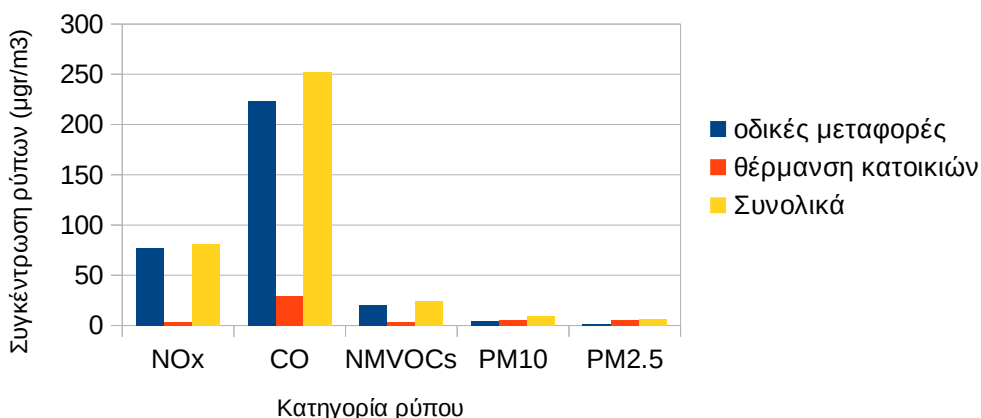
**Διάγραμμα 6.1.2:** Προσδιορισμός συγκέντρωσης σωματιδίων διαστάσεων μικρότερων από 2,5  $\mu\text{m}$  το χρονικό διάστημα 10 – 16 Μαΐου 2023 στην περιοχή του Γκύζη [40]

Επίσης, τα μέλη της ομάδας UES του Ινστιτούτου ερευνών περιβάλλοντος και βιώσιμης ανάπτυξης του εθνικού αστεροσκοπείου Αθηνών φρόντισαν για την αποστολή δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε τετραγωνική περιοχή πλευράς 1 km με κέντρο το γλυπτό “Δρομέας” για το έτος 2018. Τα δεδομένα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα σε τιμές συγκέντρωσης ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Οι ρύποι που εντοπίστηκαν είναι μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οξείδια του αζώτου (NOx), πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds) πέραν του μεθανίου (NMVOCs), σωματίδια διαστάσεων μικρότερων των 2,5  $\mu\text{m}$  και σωματίδια διαστάσεων μικρότερων των 10  $\mu\text{m}$ . Μεταξύ αυτών κυριαρχεί το μονοξείδιο του άνθρακα του οποίου η συγκέντρωση έφτασε το 2018 τα 223,253  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  λόγω των οδικών μεταφορών και τα 29,56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  λόγω της θέρμανσης των γύρω κατοικιών. Ακολουθούν τα οξείδια του αζώτου των οποίων η συγκέντρωση έφτασε το 2018 τα 77,383  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  λόγω των οδικών μεταφορών και τα 3,363  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  λόγω της θέρμανσης των γύρω κατοικιών. Τέλος, φαίνεται πως το μεγαλύτερο μέρος των ρύπων προέρχεται από τις οδικές μεταφορές και αντιπροσωπεύει το 87,39% των ρύπων, ενώ οι ρύποι που προέρχονται από τη θέρμανση των γύρω κατοικιών αποτελούν το 12,61%.

**Πίνακας 6.1.1:** Πίνακας συγκεντρώσεων ρύπων των λόγω οδικών μεταφορών και της θέρμανσης των κατοικιών (σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) σε τετραγωνική περιοχή πλευράς 1  $\text{km}^2$  με κέντρο το Δρομέα [40]

Ρύπος	Πηγή		Συνολικά	Ποσοστό
	οδικές μεταφορές	θέρμανση κατοικιών		
NOx	77,383	3,363	80,746	21,57%
CO	223,253	29,56	252,813	67,55%
NMVOCs	20,184	3,826	24,01	6,42%
PM10	4,501	5,29	9,791	2,62%
PM2.5	1,732	5,167	6,899	1,84%
<b>Σύνολο</b>	<b>327,053</b>	<b>47,206</b>	<b>374,259</b>	
<b>Ποσοστό</b>	<b>87,39%</b>	<b>12,61%</b>		

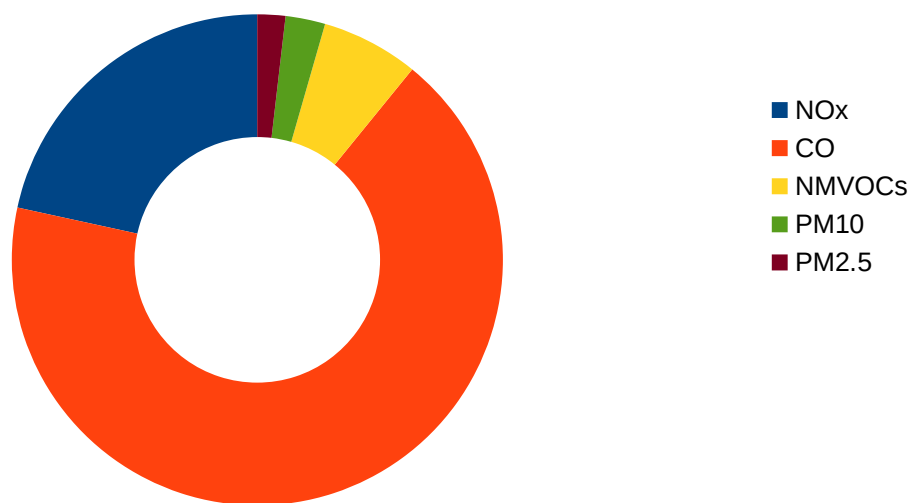
### Συγκέντρωση ρύπων σε περιοχή 1x1 km<sup>2</sup> γύρω από το άγαλμα



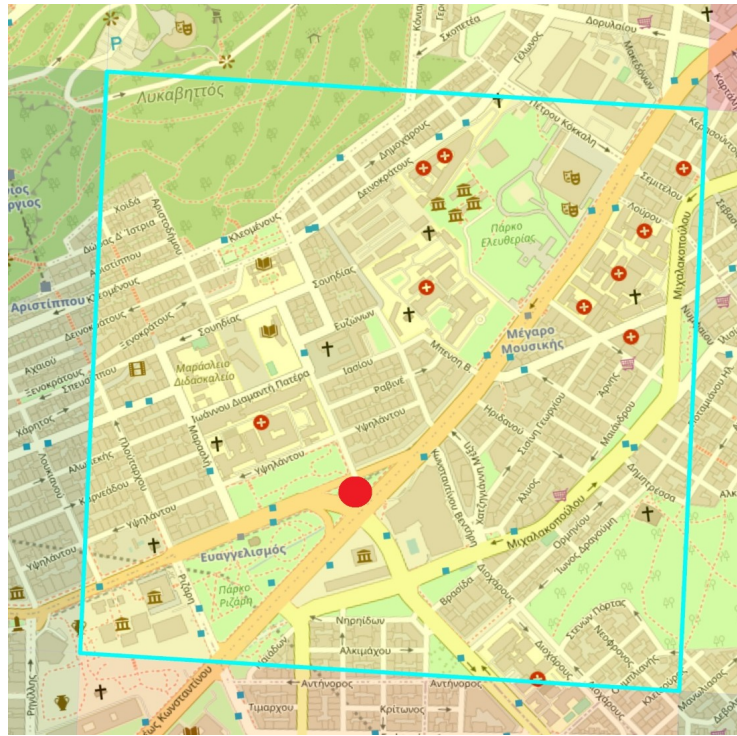
**Διάγραμμα 6.1.3:** Διάγραμμα συγκεντρώσεων ρύπων των λόγω οδικών μεταφορών και της θέρμανσης των κατοικιών (σε µg/m<sup>3</sup>) σε τετραγωνική περιοχή πλευράς 1 km<sup>2</sup> με κέντρο το δρομέα

### Συνολικές συγκεντρώσεις ρύπων

(από οδικές μεταφορές και θέρμανση κατοικιών)



**Διάγραμμα 6.1.4:** Συγκριτικό διάγραμμα ποσοστιαίων συγκεντρώσεων ρύπων των λόγω οδικών μεταφορών και της θέρμανσης των κατοικιών σε τετραγωνική περιοχή πλευράς 1 km<sup>2</sup> με κέντρο το δρομέα



**Εικόνα 6.1.1:** Οριοθέτηση (μπλε τετράγωνο) στο χάρτη της περιοχής από την οποία συλλέχθηκαν στοιχεία ποιότητας του αέρα. Με κόκκινη κουκίδα φαίνεται η θέση του γλυπτού [40].

## **Τεχνικές που εφαρμόστηκαν στη Διπλωματική Εργασία.**

### **(6.2) Φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο (ODM)**

Με το φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο LED λαμβάνονται πληροφορίες για τη φύση του υλικού σε περιγραφικό και ποιοτικό επίπεδο. Το όργανο προσφέρει δυνατότητα μεγέθυνσης ως 400 φορές, ενώ διαθέτει αισθητήρα LED για πιο λεπτομερείς εικόνες. Συγκεκριμένα παρατηρούνται [54]:

- φαινόμενα διάβρωσης που δεν είναι ορατά δια γυμνού οφθαλμού
- φαινόμενα διάβρωσης που οφείλονται σε υγρασία ή στη δράση μικροοργανισμών, σε γυάλινα αντικείμενα που φυλάσσονταν σε περιβάλλον έντονης υγρασίας ή βρέθηκαν στο χώμα
- φαινόμενα διάβρωσης όπως ιριδισμοί, μικρορηγματώσεις λόγω υγρασίας, γαλακτώδης διάβρωση, βελονισμοί, αλλοίωση χρώματος λόγω οξειδωσης μεταλλικών στοιχείων ή και συγκέντρωσης αλκαλίων στην εξωτερική επιφάνεια του αντικειμένου
- αντικείμενα που των οποίων η μεταφορά από το χώρο φύλαξης είναι αδύνατη



φαινόμενα απώλειας υαλώδους φάσης τα οποία εμφανίζονται σε συνθήκες πλήρους αφυδάτωσης του υλικού και το κάνουν να αποκτά την υφή πλαστικού αντικειμένου. Όταν συμβαίνει αυτό, δεν υπάρχει λόγος να πραγματοποιηθεί χημική ανάλυση.

Η εξέταση έγινε σε μεγέθυνση x30, x50 και x120 ώστε να γίνει εντοπισμός των επικαθίσεων ρύπων και σωματιδίων στην επιφάνεια του γυαλιού καθώς και μια πρώτη διαπίστωση σχετικά με τις επιπτώσεις που έχει η δράση τους στο υλικό. . Επιλέχθηκε η χρήση του φορητού μικροσκοπίου καθώς επρόκειτο για μεγάλες γυάλινες επιφάνειες οι οποίες ήταν δύσκολες στο χειρισμό και έτσι ήταν επιθυμητή η ευελιξία που προσέφερε. Επιπλέον, η συσκευή επέτρεπε επίσης τη λειτουργία LED η οποία σε ορισμένες περιπτώσεις προσφέρει πιο λεπτομερείς και φωτεινές εικόνες.

Η εξέταση του γυαλιού πραγματοποιήθηκε με το φορητό ψηφιακό μικροσκόπιο I-Score Moritex με φακούς μεγέθυνσης x30, x50 και x120. Στη λειτουργία σε μεγέθυνση x30 και x50 δίνεται η δυνατότητα χρήσης φίλτρων που μειώνουν την ανάκλαση.



*Εικόνα 6.2.1: Τμήματα από τις γυάλινες πλάκες του γλυπτού τα οποία μελετήθηκαν στο εργαστήριο με φορητό μικροσκόπιο*

### **(6.3) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης συζευγμένη με χημική μικροανάλυση (SEM - EDAX)**

Μια πιο λεπτομερής τεχνική για την εξέταση του δείγματος είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Η συσκευή αποτελείται από δύο φακούς, τον φακό συμπύκνωσης ο οποίος δεν επιτρέπει την περίθλαση της δέσμης ηλεκτρονίων όταν αυτή εξέρχεται από την πηγή και τον αντικειμενικό φακό ο οποίος κατευθύνει τη δέσμη προς το δείγμα. Το δείγμα είναι καλυμμένο από βαριά μέταλλα όπως χρυσός, πλατίνα, ιρίδιο, χρώμιο ή βολφράμιο. Τα μέταλλα αυτά επιτρέπουν τη σκέδαση ορισμένων ηλεκτρονίων τα οποία συλλαμβάνονται από τους ανιχνευτές και δίνουν στην οθόνη μια καθαρή εικόνα του αντικειμένου [57]. Με το ηλεκτρονικό

μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ο μελετητής μπορεί να παρατηρήσει τις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις του υλικού, όπως θα έκανε και με το οπτικό μικροσκόπιο, με τη διαφορά ότι η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται με το SEM μπορεί να φτάσει τις 200000 φορές. Παράλληλα, μπορούν να προστεθούν στο όργανο φασματομέτρα και απαριθμητές σπινθηρισμού κάνοντάς το να λειτουργεί σαν ένα μικροαναλυτή ακτίνων Χ, παρέχοντας έτσι δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο χρήστη με τη μορφή εικόνων του υπό μελέτη αντικειμένου, αλλά και διαγραμμάτων έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας, με βάση τα οποία πραγματοποιείται η στοιχειακή ανάλυση. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτή η τεχνική πρέπει το δοκίμιο να μην περιέχει υγρασία, να έχει κατάλληλες διαστάσεις ώστε να τοποθετείται σωστά στις βάσεις και στην τράπεζα του οργάνου, να είναι σε σταθερή θέση, να έχει επίπεδη επιφάνεια (γ' αυτό λειαίνεται, καθαρίζεται και εγκιβωτίζεται μέσα σε ρητίνη) και να είναι ανθεκτικό σε συνθήκες υψηλού κενού.

Πραγματοποιήθηκε εξέταση δειγμάτων του γυαλιού με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης ώστε να προσδιοριστεί η μορφολογία και η σύσταση της επιφάνειάς τους. Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Quanta 200 Fei για το SEM μαζί με συσκευή EDAX Genesis. Τα δείγματα αποχωρίστηκαν από τον κύριο όγκο του γυαλιού με μηχανικές μεθόδους και έπρεπε να είναι μικρών διαστάσεων και κατά τέτοιο τρόπο διαμορφωμένα ώστε όλα τα σημεία της υπό εξέταση επιφάνειας να βρίσκονται στο ίδιο ύψος. Μελετήθηκαν δείγματα, εκ των οποίων μερικά είχαν καθαριστεί πριν τη μέτρηση με ακετόνη ώστε να προσδιοριστεί μέσω της χημικής μικροανάλυσης (EDAX) η σύσταση του γυαλιού, ενώ άλλα δεν είχαν υποστεί κάποιο πρότερο καθαρισμό ώστε να μελετηθούν οι επικαθίσεις ρυπαντών στην επιφάνειά του.



**Εικόνα 6.3.1:** Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης SEM - EDAX

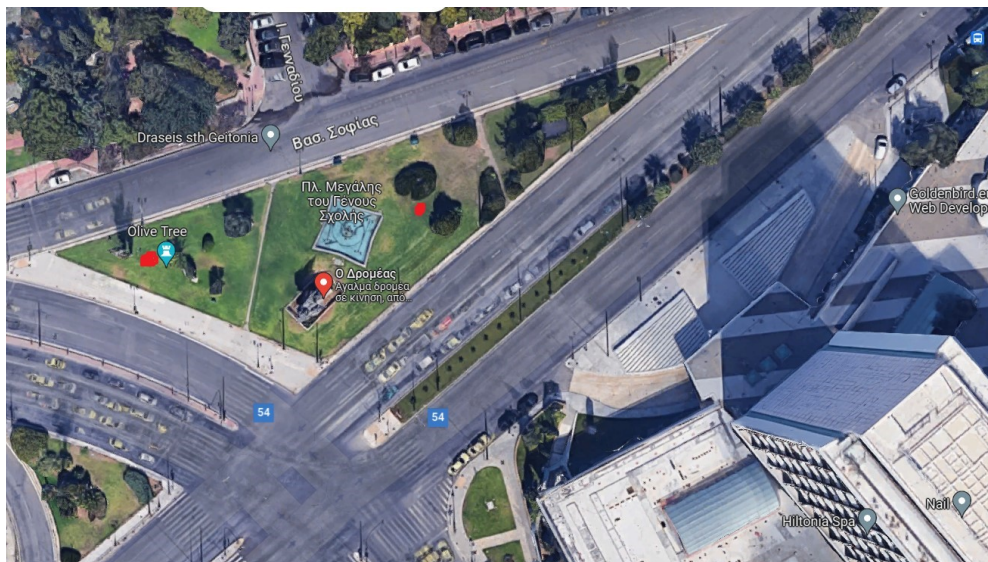
#### (6.4) Θερμογραφία υπερύθρου

Πραγματοποιήθηκε ακόμα επί τόπου εξέταση του Δρομέα με θερμογραφία υπερύθρου. Πρόκειται για μια μη καταστρεπτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την εξέταση υλικών τόσο σε συνθήκες περιβάλλοντος όσο και σε συνθήκες εργαστηρίου. Όταν σε ένα σώμα προσπίπτει ακτινοβολία, ένα μέρος της απορροφάται, ένα άλλο ανακλάται και ένα άλλο το διαπερνά. Σύμφωνα με το νόμο του Kirchhoff, η ισχύς της απορροφώμενης ενέργειας από ένα σώμα είναι ίση με την ισχύ της εκπεμπόμενης ενέργειας. Η συσκευή ανιχνεύει αυτήν την εκπεμπόμενη υπέρυθη ακτινοβολία (μήκους κύματος από 0,75 ως 1000  $\mu\text{m}$ ) και παράγει ένα θερμογράφημα στο οποίο φαίνονται οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις στην επιφάνεια του υλικού. Ουσιαστικά, μόλις η ακτινοβολία περάσει μέσα από το φακό της κάμερας, περνάει από τον ανιχνευτή υπερύθρων και μετατρέπεται σε σήμα το οποίο κατευθύνεται στους ηλεκτρονικούς αισθητήρες. Εκεί σχηματίζεται η έγχρωμη θερμική εικόνα η οποία τέλος προβάλλεται στην ειδική οθόνη υγρών κρυστάλλων της κάμερας. Στην εικόνα αυτή, κάθε περιοχή ανάλογα με τη θερμοκρασία της απεικονίζεται με διαφορετικό χρωματικό τόνο. Χάρη σε αυτά τα γραφήματα, ο μελετητής μπορεί να μετρήσει τη θερμοκρασία σε διάφορα σημεία του υλικού. Παράλληλα, μέσα από τις θερμοκρασιακές διαφορές, μπορεί να εντοπίσει εσωτερικές φθορές στο υλικό, μεταβολές στο πάχος του, τυχόν παρουσία ρύπων στην επιφάνειά του, τυχόν απορροφούμενη υγρασία και να σχηματίσει μια γενική εικόνα για την κατάσταση διατήρησης του υλικού [62]. Προκειμένου ένα θερμογράφημα να είναι αξιόπιστο πρέπει να ληφθούν υπόψη οι συνθήκες του περιβάλλοντος (σκόνη, υγρασία, εκπομπή αερίων, ατμοί, ταχύτητα ανέμων αν η μέτρηση γίνεται σε εξωτερικούς χώρους), οι ιδιότητες της επιφάνειας του μετρούμενου σώματος, ο συντελεστής εκπομπής και η ατμοσφαιρική απορρόφηση (συμβαίνει για ορισμένες περιοχές μόνο μηκών κύματος και επιτρέπει στο μελετητή να δει μόνο σε μικρά μήκη κύματος, μήκη κύματος 3 ως 5  $\mu\text{m}$  και σε μεγάλα μήκη κύματος 8 ως 14  $\mu\text{m}$ ). Η θερμογραφία μπορεί να είναι παθητική ή ενεργητική. Στην παθητική θερμογραφία εξετάζονται αντικείμενα τα οποία είτε βρίσκονται σε λειτουργία, είτε γενικά σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή του περιβάλλοντος. Αντίθετα, στην ενεργητική θερμογραφία, είναι απαραίτητη η χρήση εξωτερικής πηγής θερμότητας για να διαπιστωθούν ή όχι ασυνέχειες στην κατανομή της θερμοκρασίας [72].

Η θερμογραφία υπερύθρου είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική για τη μελέτη της θερμότητας που εκπέμπεται από ένα σώμα. Για τη λήψη των θερμογραφημάτων απαιτείται απλά μια κάμερα και ένα πρόγραμμα επεξεργασίας των θερμογραφημάτων εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η απλότητα του απαιτούμενου εξοπλισμού καθιστά δυνατή τη μελέτη

αντικειμένων στο φυσικό τους χώρο, χωρίς την ανάγκη μεταφοράς δειγμάτων ή ολόκληρου του υλικού στο εργαστήριο. Ειδικά στην περίπτωση που το υπό μελέτη αντικείμενο είναι πολύ μεγάλο, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση το γλυπτό “ο Δρομέας”, πραγματοποιούνται εύκολα μετρήσεις σε διάφορες ώρες της ημέρας. Η καταγραφή της θερμοκρασίας του υλικού, επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την κατάσταση φθοράς του καθώς τυχόν επικαθίσεις, ρηγματώσεις ή άλλα είδη φθοράς προκαλούν διαφοροποιήσεις στη θερμοκρασία του υλικού. Ένα θερμογράφημα συνεπώς, μπορεί να δημιουργήσει στο μελετητή ερωτήματα και να του δημιουργήσει ερωτήματα τα οποία στη συνέχεια θα προσπαθήσει να διαλευκάνει με διάφορους τρόπους. Τέλος, δεν πραγματοποιείται καταστροφή του δείγματος κατά τη μέτρηση, παρέχοντας τη δυνατότητα λήψης όσων μετρήσεων ο παρατηρητής θέλει.

Για τρεις ημέρες (Παρασκευή 2/6/2023, Τρίτη 6/6/2023 και Τετάρτη 7/6/2023) παρελήφθησαν θερμογραφήματα του γλυπτού και τμημάτων αυτού. Λήψεις θερμογραφημάτων πραγματοποιήθηκαν το πρωί (περίπου στις 11 πμ), το μεσημέρι (κατά τις 2 μμ) και το απόγευμα (κατά τις 4 μμ). Εξαιρέση αποτελεί η Παρασκευή οπότε λόγω δυσμενών καιρικών συνθηκών δεν κατέστη δυνατή η διεξαγωγή μετρήσεων το μεσημέρι και το απόγευμα. Πριν από κάθε σετ μετρήσεων γινόταν καταγραφή της θερμοκρασίας και της υγρασίας στην περιοχή. Η θερμοκρασία ανάκλασης οριζόταν πάντα 1 βαθμό χαμηλότερη από εκείνη του περιβάλλοντος. Τέλος, ο συντελεστής εκπομπής (emission coefficient) στη βιβλιογραφία δείχνει να κυμαίνεται για το γυαλί από 0,92 ως 0,96. Συνεπώς επιλέχθηκε μια μέση τιμή, ήτοι 0,94 [65]. Προσοχή δόθηκε ώστε κατά τη διάρκεια της λήψης του θερμογραφήματος η κυκλοφορία των οχημάτων να είναι η ελάχιστη δυνατή. Για το λόγο αυτό τα θερμογραφήματα παρελήφθησαν, όσο αυτό ήταν δυνατό, όταν τα αυτοκίνητα ήταν σταματημένα λόγω κόκκινου σηματοδότη. Η λήψη των θερμογραφημάτων έγινε με χρήση της θερμοκάμερας FLIR B200, η επεξεργασία τους έγινε με το πρόγραμμα FLIR Tools και η μέτρηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας της περιοχής έγινε με χρήση της συσκευής MR77 της εταιρείας Meterlink.



**Εικόνα 6.4.1:** Εικόνα της τοποθεσίας όπου διεξήχθησαν οι μετρήσεις. Το γλυπτό βρίσκεται σε μικρό πάρκο το οποίο διατρέχεται από τη λεωφόρο Βασιλίσσης Σοφίας. Από τη μία πλευρά του γλυπτού βρίσκεται το ξενοδοχείο Χίλτον και πιο δίπλα η Εθνική Πινακοθήκη. Τα σημεία λήψης των θερμογραφημάτων σημειώνονται με κόκκινα σημεία στο χάρτη.



**Εικόνα 6.4.2:** Στιγμιότυπο από τη διαδικασία λήψης των θερμογραφημάτων.

### (6.5) Υπέρυθρη φασματοσκοπία (ATR – FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) βασίζεται στο γεγονός ότι κάθε δεσμός μεταξύ ατόμων απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία ίσης συχνότητας με τη συχνότητα ταλάντωσής του. Έτσι το όργανο κατευθύνει στο δείγμα υπέρυθρη ακτινοβολία σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων με αποτέλεσμα αυτή να απορροφάται από τα διάφορα είδη δεσμών, παράγοντας ένα φάσμα το οποίο αποτελεί και το αποτύπωμα της ένωσης που προσδιορίζεται. Ωστόσο, δεν πραγματοποιείται μόνο ποιοτικός αλλά και ποσοτικός έλεγχος καθώς η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται του δείγματος είναι μικρότερη από αυτή της ακτινοβολίας που εισέρχεται σε αυτό. Έτσι σχηματίζονται στο φάσμα κορυφές και από την ένταση της κάθε μίας μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση ορισμένων ουσιών. Με την τεχνική FT - IR στο γυαλί [33], [34], [55]:

- προσδιορίζεται η χημική σύσταση του υλικού και η παρουσία συγκεκριμένων δομικών ομάδων
- προσδιορίζονται ρύποι στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό του λόγω αλλαγών στο χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης
- ανιχνεύονται υπολείμματα που παρέμειναν ύστερα από αποκόλληση του γυαλιού από πολυμερική μήτρα με την οποία ήταν τυχόν συνδεδεμένη
- αναγνωρίζονται προϊόντα οξείδωσης ή αποουλοποίησης
- πραγματοποιείται χημική ανάλυση από πολύ μεγάλες περιοχές ως και μικροσκοπικά μόρια (10 – 50 μm) [48]

Εξετάστηκαν δείγματα σιλικόνης από το άνω μέρος του γλυπτού που εκτίθενται πιο άμεσα στην υπεριώδη ακτινοβολία και δείγματα σιλικόνης από το κάτω μέρος του γλυπτού που είναι προστατευμένα από την υπεριώδη ακτινοβολία. Επίσης εξετάστηκαν και δείγματα επικαθίσεων πάνω στις επιφάνειες του γυαλιού.

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με το όργανο ALPHA 2 της Brucker συνδυασμένο με ATR της εταιρείας Diamond. Το όργανο επιτρέπει τη διεξαγωγή μετρήσεων σε ένα εύρος από 4000 ως 400  $\text{cm}^{-1}$  με 16 σαρώσεις ανά μέτρηση και ανάλυση (resolution) ίση με 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### (6.6) Θερμική ανάλυση (DTA – TG)

Πραγματοποιείται **θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG)** σε δείγμα γυαλιού προκειμένου να γίνει εκτίμηση των ουσιών που περιέχει αλλά και να βρεθεί το εύρος κατεργασίας του κατά τη διαδικασία παρασκευής του. Συγκεκριμένα, το δείγμα θερμαίνεται σε συνθήκες αυξανόμενης

θερμοκρασίας με αποτέλεσμα σταδιακά, συστατικά του δείγματος μετατρέπονται από στερεά σε αέρια και απομακρύνονται. Συνήθως, στην αρχή απομακρύνεται το φυσικά δεσμευμένο νερό και στη συνέχεια τα κρυσταλλικά νερά. Όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το δείγμα θα μετατραπεί σε κρυσταλλικό στερεό (αφυάλωση). Αυτό θα συμβαίνει μέχρι η θερμοκρασία του να υπερβεί τη θερμοκρασία τήξης οπότε και αυτό θα αρχίσει να λιώνει. Στο σημείο αυτό μπορεί να προσδιοριστεί το εύρος κατεργασίας του, καθώς πάνω από αυτή τη θερμοκρασία το υλικό είναι υγρό [31].

Πραγματοποιείται **διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)**. Ουσιαστικά με αυτή την τεχνική, προσδίδεται θερμότητα σε κατάλληλα διαμορφωμένο χώρο στον οποίο έχει τοποθετηθεί το υπό μελέτη δείγμα και ένα δείγμα αναφοράς και καταγράφεται σε κατάλληλο διάγραμμα η μεταβολή της διαφοράς θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ) μεταξύ των δύο δειγμάτων για το ίδιο εισερχόμενο ποσό θερμότητας. Έτσι μπορούν να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, απουαλοποίησης και τήξης του υλικού, καθώς επίσης και να εκτιμηθεί η κινητική της απουαλοποίησης.

Με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) εξετάστηκαν δείγματα σιλικόνης από το άνω μέρος του γλυπτού που εκτίθενται πιο άμεσα στην υπεριώδη ακτινοβολία και δείγματα σιλικόνης από το κάτω μέρος του γλυπτού που είναι προστατευμένα από την υπεριώδη ακτινοβολία. Στόχος της παρούσας ανάλυσης είναι να μελετηθεί η χημική σταθερότητα των δειγμάτων σιλικόνης που βρίσκονται στο πάνω και στο κάτω μέρος του γλυπτού, καθώς και να καθοριστούν τυχόν αποκλίσεις που οφείλονται στο διαφορετικό βαθμό γήρανσής τους λόγω διαφορετικού βαθμού έκθεσης στον ήλιο.

### **(6.7) Φασματοσκοπία $\mu$ -Raman**

Η φασματοσκοπία  $\mu$ -Raman βασίζεται στην πρόσπτωση ορατής ακτινοβολίας στα μόρια του δείγματος. Η ακτινοβολία αυτή δίνει ενέργεια στα ηλεκτρόνια κάθε μορίου να κινηθούν προς υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Στο 99% των περιπτώσεων, τα ηλεκτρόνια θα αποβάλλουν όλη την ενέργεια που προσέλαβαν και θα επιστρέψουν στην αρχική τους ενεργειακή στάθμη. Αντίθετα, στο 1% των περιπτώσεων, τα ηλεκτρόνια θα επιστρέψουν σε ενεργειακή στάθμη υψηλότερης ή χαμηλότερης ενέργειας από την αρχική και έτσι θα απορροφήσουν ή θα αποβάλλουν ενέργεια αντίστοιχα. Με βάση αυτό το φαινόμενο, προκύπτει το διάγραμμα έντασης ακτινοβολίας που συλλαμβάνει ο ανιχνευτής του οργάνου σε συνάρτηση με τη συχνότητα της ακτινοβολίας, υπό μορφή Stokes και anti-Stokes κορυφών. Με βάση τη θέση των κορυφών γίνεται

αναγνώριση μεμονωμένων μορίων (ποιοτική ανάλυση του δείγματος) και με βάση το ύψος κάθε κορυφής προσδιορίζεται η ποσότητα αυτού του στοιχείου ή της ένωσης στο δείγμα (ποσοτική ανάλυση του δείγματος) [36]. Πιο συγκεκριμένα, παρέχονται πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά των γυαλιών καθώς και για την εξάρτησή τους από τη σύσταση του υλικού και τη θερμική καταπόνηση που υφίσταται. Η τεχνική αυτή έρχεται να καλύψει το έλλειμμα των άλλων τεχνικών οι οποίες προορίζονται κυρίως για ανάλυση κρυσταλλικών στερεών, με αποτέλεσμα να υστερούν στην ανάλυση άμορφων υλικών όπως το γυαλί. Επιπλέον [53]:

- προσδιορίζεται η σύσταση του γυαλιού και οι δονήσεις δομικών του ομάδων (glass vibrational modes)
- δύναται να προσδιοριστεί η αύξηση θερμοκρασίας λόγω τριβής του γυαλιού (flash temperature) με βάση το λόγο bending mode / stretching mode για το δεσμό Si – O.
- προσδιορίζεται τυχόν χρώμα στο γυάλινο δείγμα του καθώς η παρουσία του εκεί προκαλεί αλλαγή στο φάσμα
- αναγνωρίζονται προϊόντα φθοράς του γυαλιού καθώς και ανακατατάξεις στο πυριτικό πλέγμα λόγω έκπλυσης
- δύναται να γίνει αναγνώριση του τρόπου παρασκευής του αντικειμένου με βάση τα διαφορετικά σύμπλοκα που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια

Εξετάστηκαν δείγματα από το Δρομέα: για το χαρακτηρισμό του γυαλιού, των επικαθίσεων και δειγμάτων σιλικόνης από το άνω (που εκτίθενται πιο άμεσα στην υπεριώδη ακτινοβολία) και το κάτω μέρος του γλυπτού (που είναι προστατευμένα από την υπεριώδη ακτινοβολία). Τα χαρακτηριστικά της ανάλυσης ήταν τα ακόλουθα:

- εστίαση x5 στο δείγμα
- σάρωση ως κυματαριθμό  $2000 \text{ cm}^{-1}$
- ισχύς του laser 1% ή 5%
- για την παραλαβή μέτρησης πραγματοποιείται σάρωση του δείγματος τρεις φορές (accumulation = 3)
- η έκθεση του δείγματος στην ακτινοβολία για την παραλαβή μέτρησης διαρκεί 10 δευτερόλεπτα
- το laser εκπέμπει ακτινοβολία μήκους κύματος 785 nm για την εξέταση των δειγμάτων σιλικόνης και επικαθίσεων, και ακτινοβολία μήκους κύματος 532 nm για την εξέταση των δειγμάτων γυαλιού

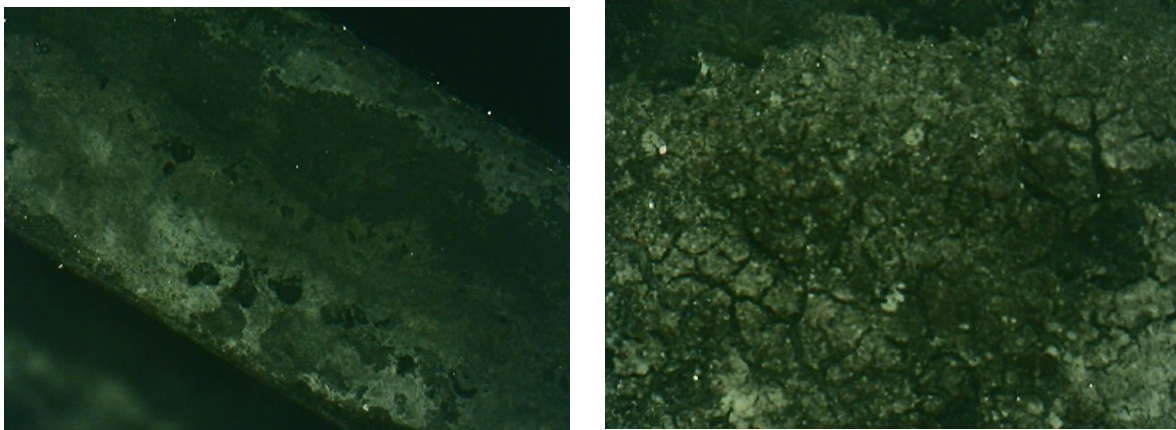
Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με φασματόμετρο μ-Raman: Renishaw inVia μ-Raman Microscope.



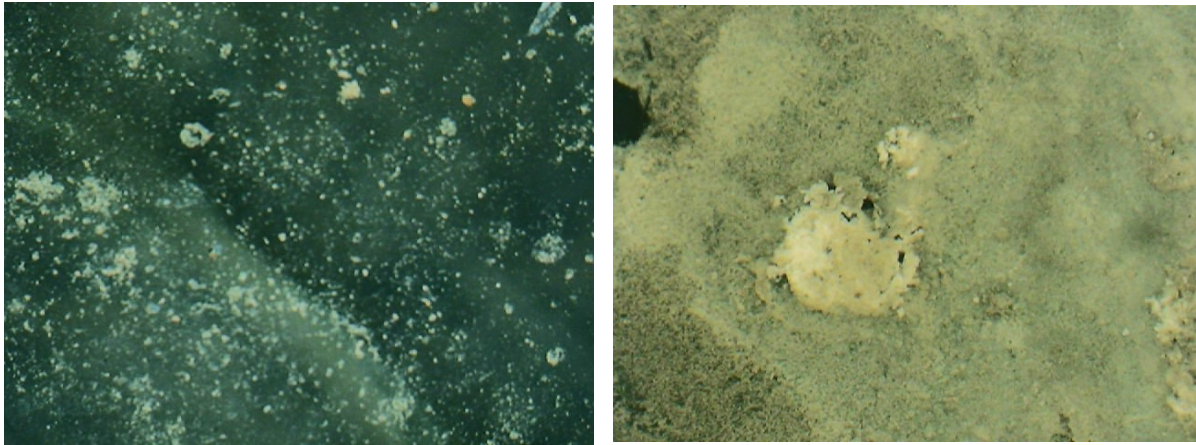
## Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα - Συζήτηση αποτελεσμάτων

### (7.1) Φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο (ODM)

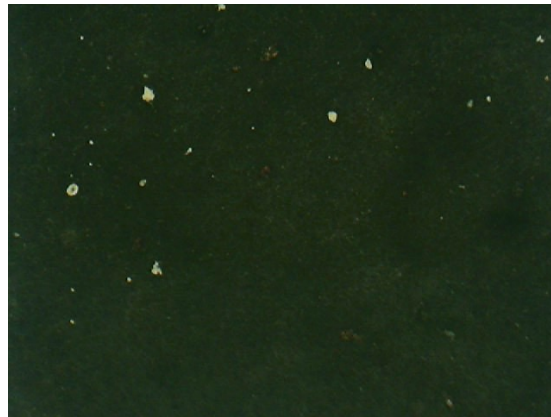
Στα τμήματα γυαλιού που παρατηρήθηκαν με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο, εντοπίστηκαν αποθέσεις στην επιφάνειά τους. Οι αποθέσεις αυτές ήταν λευκού, υπόλευκου, μαύρου και καφέ χρώματος και δεν ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένες. Υπήρχαν περιοχές στις οποίες κυριαρχούσαν αποθέσεις συγκεκριμένου χρώματος αλλά και άλλες στις οποίες η επιφάνεια του γυαλιού ήταν καθαρότερη. Έχουν κυκλικό σχεδόν σχήμα και διαφορετική υφή. Είναι διατεταγμένες σε στρώματα στην επιφάνεια του γυαλιού με τα ανώτερα να απομακρύνονται εύκολα με μηχανικό τρόπο, ενώ τα κατώτερα μόνο με χρήση αλκοόλης. Οι αποθέσεις αυτές, οφείλονται εν μέρη στην επικάθιση ρύπων στην επιφάνεια του υλικού (αποθέσεις σκούρου χρώματος), σε υπολείμματα υγρού καθαρισμού τα οποία δεν απομακρύνθηκαν κατά την έκπλυση του γλυπτού με νερό (αποθέσεις λευκού χρώματος), και σε υπολείμματα σιλικόνης η οποία ήταν κολλημένη στην επιφάνεια του γυαλιού.



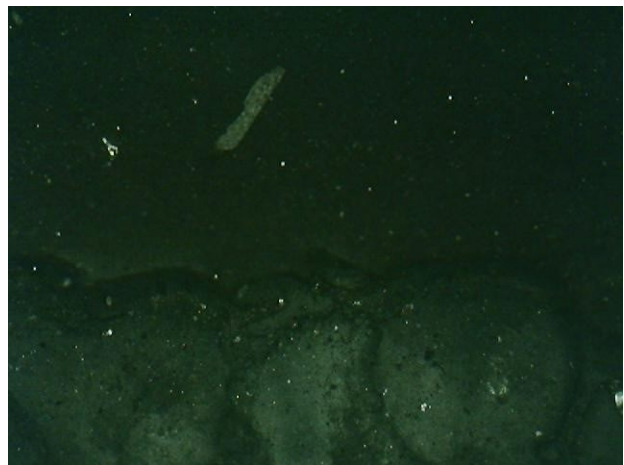
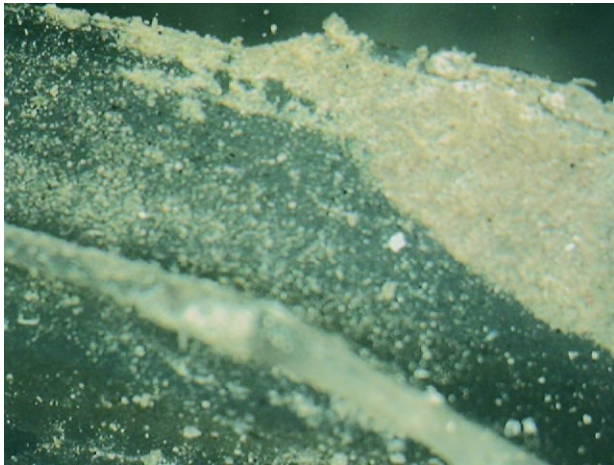
**Εικόνα 7.1.1:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο αποθέσεων λευκού και υπόλευκου χρώματος στην επιφάνεια του γυαλιού (**x30**) (αριστερά) και (**x50**) (δεξιά)



**Εικόνα 7.1.2:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο αποθέσεων λευκού και υπόλευκου χρώματος στην επιφάνεια του γυαλιού (**x50**) (αριστερά) και (**x120**) (δεξιά).



**Εικόνα 7.1.3:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο αποθέσεων λευκού και υπόλευκου χρώματος στην επιφάνεια του γυαλιού (**x120**).



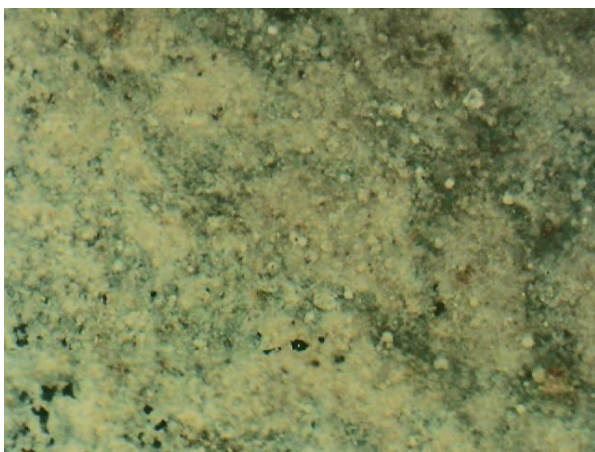
**Εικόνα 7.1.4:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο λευκών επικαθίσεων και υπολειμμάτων σιλικόνης στη γυάλινη επιφάνεια (**x50**) (αριστερά) και καφέ επικαθίσεων και σιλικόνης κολλημένης στο κάτω μέρος της επιφάνειας (**x30**) (δεξιά)



**Εικόνα 7.1.5:**

Αριστερά: Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο γυάλινης επιφάνειας πάνω στην οποία ήταν κολλημένη σιλικόνη την οποία απομακρύναμε με μηχανικές μεθόδους στο εργαστήριο (**x50**)

Δεξιά: Φωτογραφία γυαλιού με σιλικόνη να καλύπτει ένα μέρος της επιφάνειάς του (η σιλικόνη βρίσκεται κάτω από την κόκκινη επισήμανση) (**x50**)

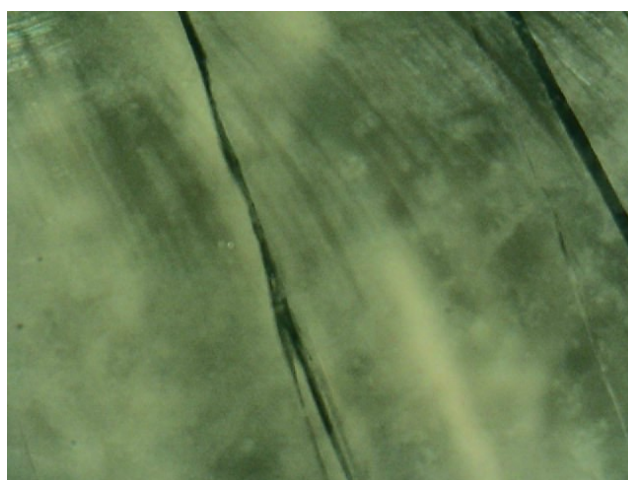


**Εικόνα 7.1.6:**

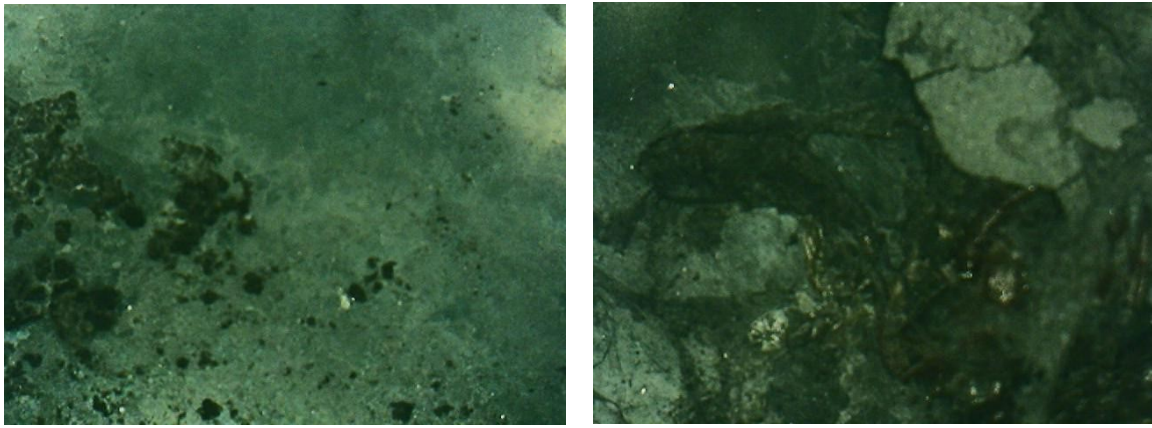
Αριστερά: Γυάλινη επιφάνεια ύστερα από τη μηχανική αποκόλληση σιλικόνης από αυτήν (x120)

Δεξιά: Τμήμα σιλικόνης που αποκολλήθηκε από τη γυάλινη επιφάνεια (x120)

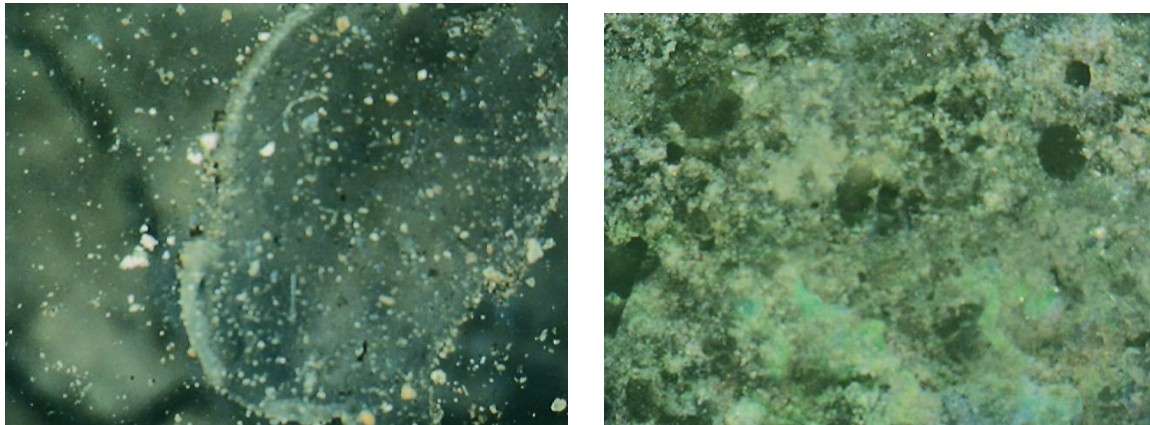
Παρατηρήθηκαν, ακόμα, μικρορηγματώσεις στο γυαλί οι οποίες μπορεί να οφείλονται στην επίδραση των επικαθίσεων που έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνειά του, σε καταπόνηση των δειγμάτων κατά τη μεταφορά τους από το σημείο λήψης στο εργαστήριο, αλλά και σε κακό χειρισμό τους κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.



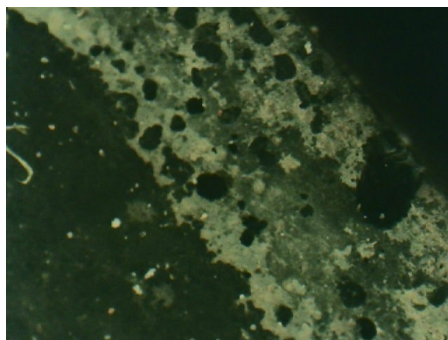
**Εικόνα 7.1.7:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο μικρορηγματώσεων στο γυαλί (x30)



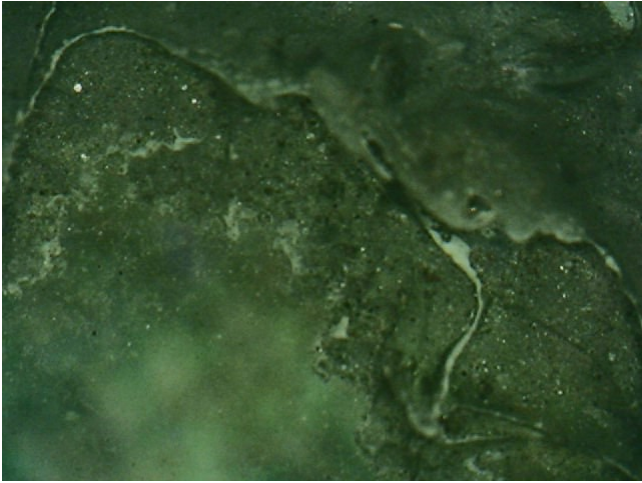
***Εικόνα 7.1.8:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο επικαθίσεων λευκού και μαύρου χρώματος στη γυάλινη επιφάνεια (x30)*



***Εικόνα 7.1.9:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο επικαθίσεων λευκού, μαύρου και πράσινου χρώματος στη γυάλινη επιφάνεια (x50)*

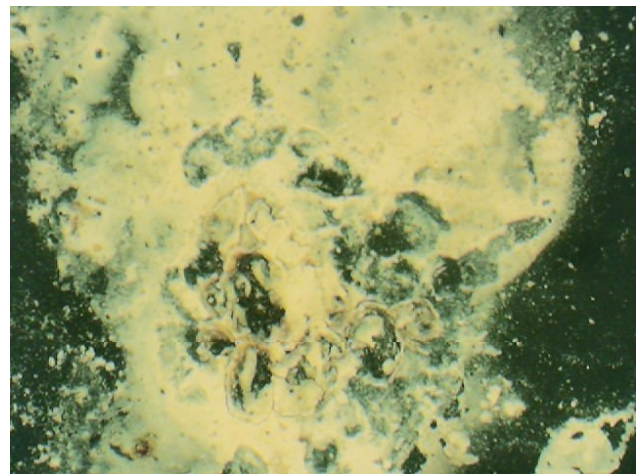
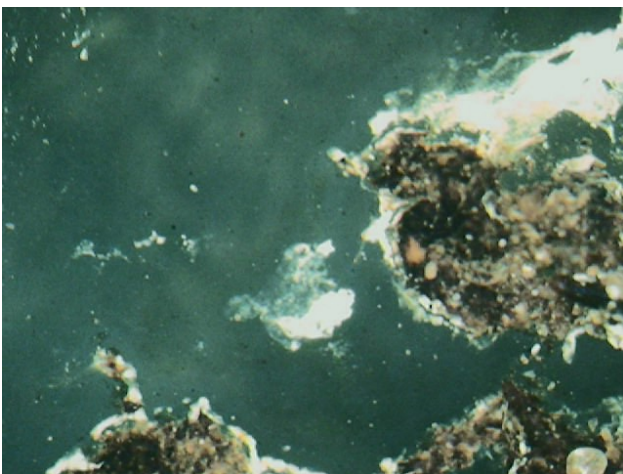


***Εικόνα 7.1.10:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο επικαθίσεων λευκού και μαύρου χρώματος στη γυάλινη επιφάνεια (x120)*



**Εικόνα 7.1.11:** Λήψη με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο μικρορηγματώσεων στο γυαλί μαζί με αποθέσεις καφέ – μαύρου χρώματος (αριστερά) και αποθέσεις λευκού χρώματος (δεξιά) (**x50**).

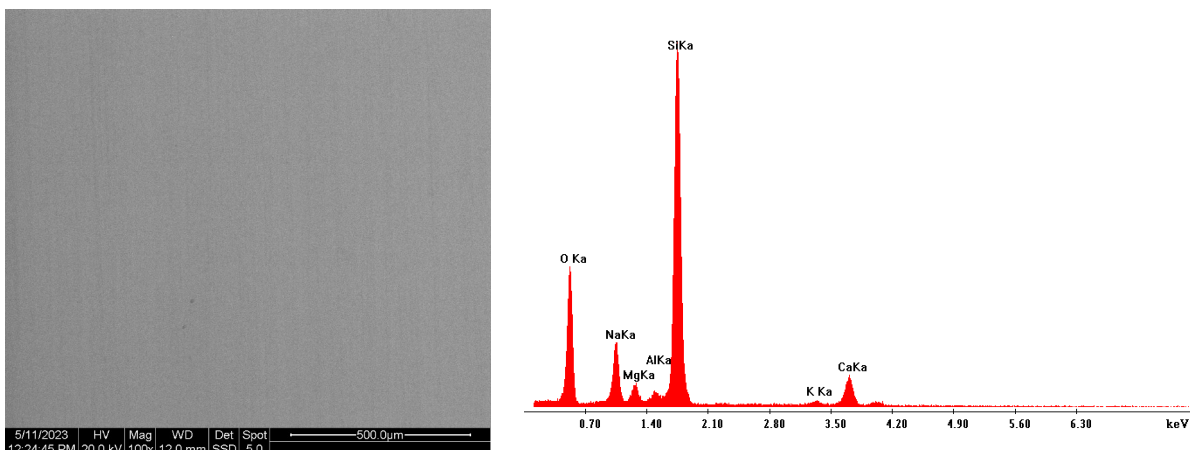
Τέλος, στην επιφάνεια του γυαλιού εντοπίστηκαν περιττώματα, πιθανότατα από διερχόμενα από την περιοχή του γλυπτού πτηνά, τα οποία αποτελούν εστία βιολογικής διάβρωσης του γυαλιού.



**Εικόνα 7.1.12:** Περιττώματα στην επιφάνεια του γυαλιού. Φωτογραφία με φορητό ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο (**x50**) (αριστερά) και (**x120**) (δεξιά)

## (7.2) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης συζευγμένη με χημική μικροανάλυση (SEM - EDAX)

**(1) Δείγμα γυαλιού χωρίς επικαθίσεις:** Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM για το δείγμα γυαλιού χωρίς επικαθίσεις δίνει την εικόνα μιας καθαρής επιφάνειας χωρίς την παρουσία επικαθίσεων. Από τα αποτελέσματα του EDAX φαίνεται ότι το στοιχείο με τη μεγαλύτερη κατά βάρος περιεκτικότητα στο γυαλί είναι το πυρίτιο, πράγμα φυσιολογικό δεδομένου ότι η πρώτη ύλη για την παραγωγή του γυαλιού είναι η άμμος. Ακολουθεί το οξυγόνο του οποίου η μεγάλη ποσότητα δικαιολογείται ότι το πλέγμα του γυαλιού δομείται από δεσμούς Si – O – Si, ενώ μεγάλο μέρος των συστατικών του βρίσκεται σε αυτό υπό μορφή οξειδίων, όπως το ασβέστιο, το νάτριο, το μαγνήσιο και το πυρίτιο. Μετά το οξυγόνο, ακολουθεί το νάτριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το αργίλιο ενώ τελευταίο έρχεται το κάλιο. Από την κατά βάρος σύσταση του γυαλιού, διαπιστώνει κανείς πως πρόκειται για γυαλί σόδα – ασβέστη (soda lime glass) του οποίου η περιεκτικότητα κατά βάρος σε οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) είναι ίση με 70 - 75% , σε οξείδιο του νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ίση με 12 - 16% και σε οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) ίση με 10 - 15% [74]. Άρα η περιεκτικότητα του γυαλιού σόδα – ασβέστη (soda lime glass) σε πυρίτιο κυμαίνεται από **32,7% ως 35% κατά βάρος**, η περιεκτικότητα σε ασβέστιο κυμαίνεται από **7,14% ως 10,71% κατά βάρος** και η περιεκτικότητα του γυαλιού σε νάτριο κυμαίνεται από **4,45% ως 5,94% κατά βάρος**. Οι τιμές αυτές είναι κοντινές με τις τιμές που έδωσε το EDAX για το υπό εξέταση δείγμα. Συνεπώς, το γυαλί αυτό που χρησιμοποιήθηκε στο “Δρομέα” είναι γυαλί σόδα – ασβέστη (soda lime glass).



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	39.19	52.88	0.1117	1.0299	0.2765	1.0006
NaK	8.97	8.43	0.0395	0.9638	0.4543	1.0051
MgK	2.44	2.17	0.0128	0.9881	0.5249	1.0092
AlK	1.25	1.00	0.0079	0.9590	0.6455	1.0170
SiK	41.66	32.02	0.3107	0.9870	0.7550	1.0008
K K	0.76	0.42	0.0062	0.9362	0.8711	1.0077
CaK	5.72	3.08	0.0498	0.9583	0.9087	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Εικόνα 7.2.1:** Αποτελέσματα SEM – EDAX για δείγμα γυαλιού χωρίς επικαθίσεις

**(2) Μελέτη επικαθίσεων πάνω στο γυαλί:** Σε δείγματα με επικαθίσεις, χάρη στο μικροσκόπιο SEM, εξετάστηκε η επιφάνεια τους σε όλο το μήκος της και μελετήθηκαν: περιοχή με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων, περιοχή με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων, κόκκος επικαθίσεων (spot analysis), δεύτερη περιοχή με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων, δεύτερη περιοχή με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων, μαύρο στίγμα στη γυάλινη επιφάνεια, περιοχή με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων και σωματίδια μαύρου χρώματος και τέλος, τρίτη περιοχή με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων περιμετρικά περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων.

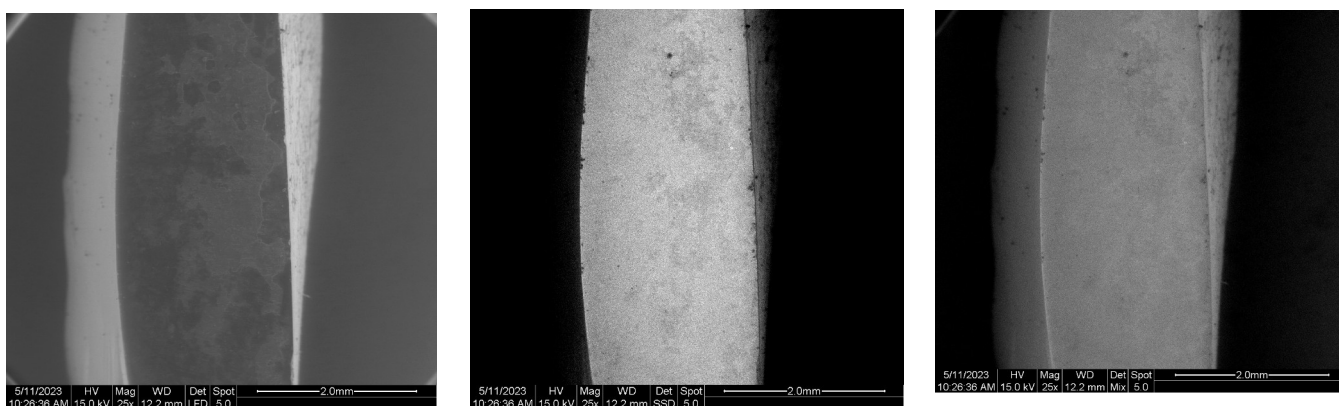
**(2α) Περιοχές με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων:**

Με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM αποτυπώθηκε τμήμα της επιφάνειας του δείγματος στο οποίο υπήρχε υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων. Φαίνεται ότι οι επικαθίσεις σχηματίζουν στρώμα ορισμένου πάχους πάνω από την επιφάνεια από σφαιρικά σωματίδια τα οποία έχουν την τάση να συσσωματώνονται σχηματίζοντας μεγαλύτερες δομές ακανόνιστου σχήματος (**εικόνες 7.2.2, 7.2.3, 7.2.4, 7.2.7, 7.2.8, 7.2.10, 7.2.11**). Μαζί με τις επικαθίσεις εντοπίζονται και ορισμένες μικρορηγματώσεις της επιφάνειας οι οποίες πιθανότατα είναι αποτέλεσμα της φθοροποιού τους δράσης (**εικόνα 7.2.6**).

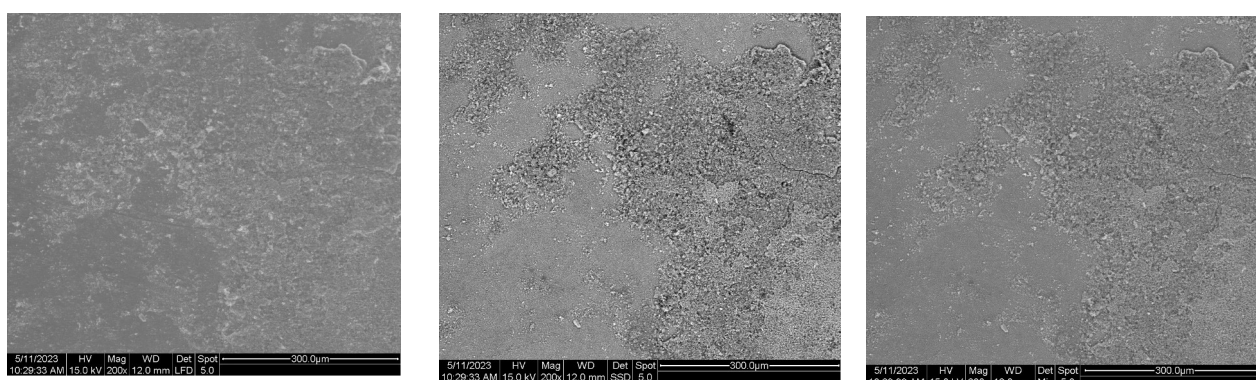
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης με το EDAX (**εικόνα 7.2.5, εικόνα 7.2.9, εικόνα 7.2.12**) αναφέρουν την παρουσία κι άλλων στοιχείων (όπως άνθρακας, θείο, σίδηρος και μόλυβδος), πέρα από αυτά που εντοπίστηκαν κατά την ανάλυση του γυαλιού χωρίς επικαθίσεις (Si, Na, Ca, Al, Mg, O, K). Σε μεγαλύτερη αφθονία στην περιοχή βρίσκεται το οξυγόνο το οποίο συναντάται στο γυαλί ως βασικό συστατικό του πλέγματος στο δεσμό Si – O – Si, σε οξειδία ενωμένο με άλλα μέταλλα ή αμέταλλα (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, CO) αλλά και ως υγρασία από το περιβάλλον στην επιφάνεια του γυαλιού. Ακολουθεί ο άνθρακας ο οποίος συναντάται σε διάφορους ατμοσφαιρικούς ρύπους (υδρογονάνθρακες, CO<sub>2</sub>, CO, VOCs) ως προϊόν της καύσης στους



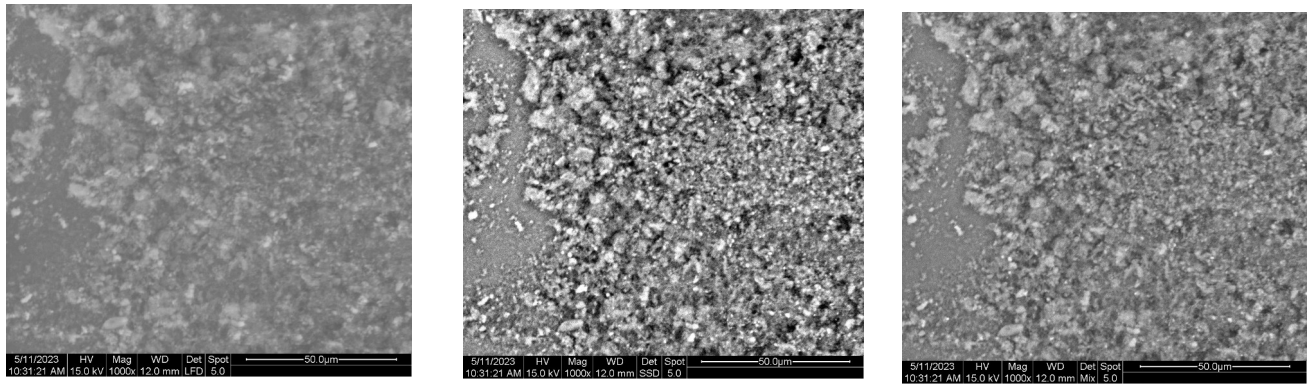
κινητήρες των αυτοκινήτων αλλά και της θέρμανσης των γύρω κτιρίων. Σε υψηλά ποσοστά βρίσκεται και το πυρίτιο το οποίο είναι το κύριο συστατικό του γυαλιού. Εντοπίζεται ακόμα μεγάλη ποσότητα ασβεστίου η οποία επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες SEM στις οποίες οι επικαθίσεις έχουν σχεδόν λευκό χρώμα και λαμπερή όψη, κάτι που αποτελεί ένδειξη για υψηλή συγκέντρωση μετάλλων. Ακολουθεί το νάτριο, το μαγνήσιο, το κάλλιο, το ασβέστιο και η άργιλος ως συστατικά του γυαλιού. Το νάτριο, μάλιστα, είναι πιθανό να προέρχεται και από υπολείμματα από το υγρό καθαρισμού που χρησιμοποιήθηκε στο Δρομέα και δεν ξεβγάλθηκε πλήρως. Τελευταία συναντώνται το θείο και το χλώριο. Το μεν θείο προέρχεται από την καύση στους κινητήρες των αυτοκινήτων ενώ το χλώριο από τα αερολύματα της θάλασσας.



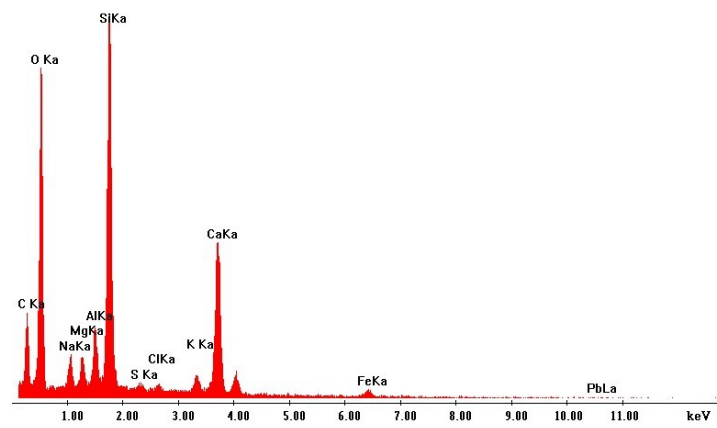
**Εικόνα 7.2.2:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (x25), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)



**Εικόνα 7.2.3:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (x200), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)

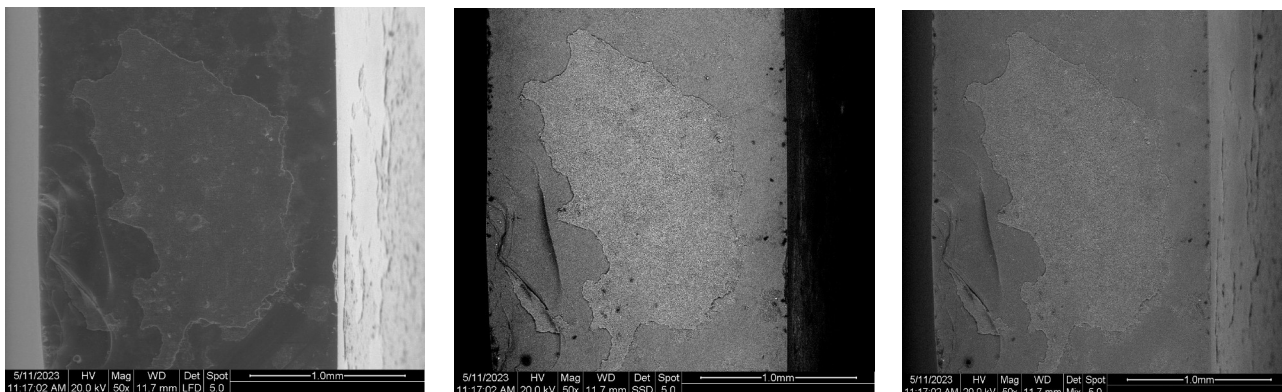


**Εικόνα 7.2.4:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (x1000), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)

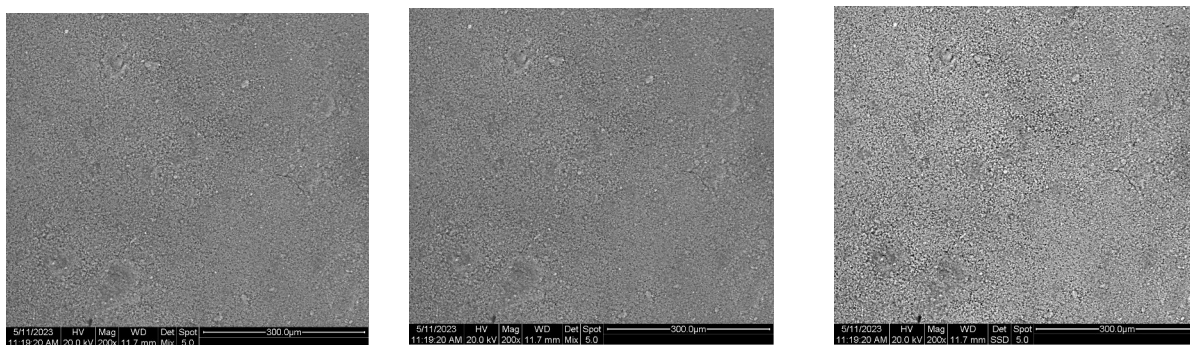


Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	15.81	30.67	0.0402	1.0933	0.2324	1.0003
O K	28.62	41.68	0.0741	1.0722	0.2414	1.0002
NaK	1.29	1.31	0.0062	0.9999	0.4769	1.0016
MgK	1.05	1.00	0.0066	1.0238	0.6097	1.0030
AlK	2.06	1.78	0.0149	0.9979	0.7231	1.0050
SiK	14.14	11.73	0.1173	1.0313	0.8030	1.0013
S K	0.31	0.22	0.0027	1.0140	0.8582	1.0036
ClK	0.37	0.24	0.0029	0.9674	0.8121	1.0050
K K	1.23	0.73	0.0107	0.9701	0.8892	1.0121
CaK	13.08	7.61	0.1184	0.9920	0.9121	1.0004
FeK	1.78	0.74	0.0158	0.9040	0.9807	1.0012
PbL	20.27	2.28	0.1218	0.5975	1.0063	1.0000
Total	100.00	100.00				

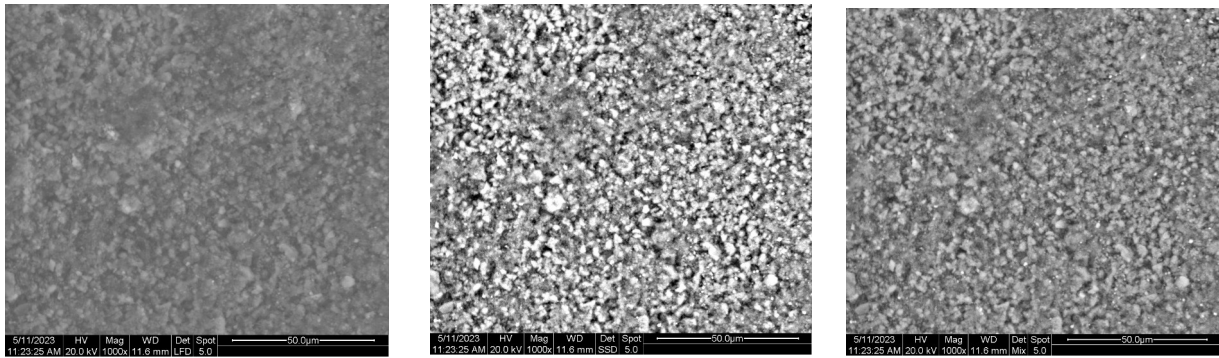
**Εικόνα 7.2.5:** Αποτελέσματα EDAX περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων



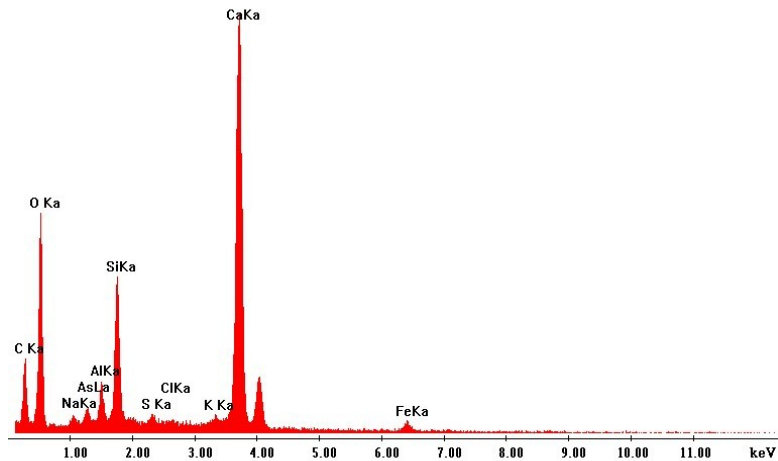
**Εικόνα 7.2.6:** Εικόνα SEM της επιφάνειας δεύτερης περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (x50), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)



**Εικόνα 7.2.7:** Εικόνα SEM της επιφάνειας δεύτερης περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (x200), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)

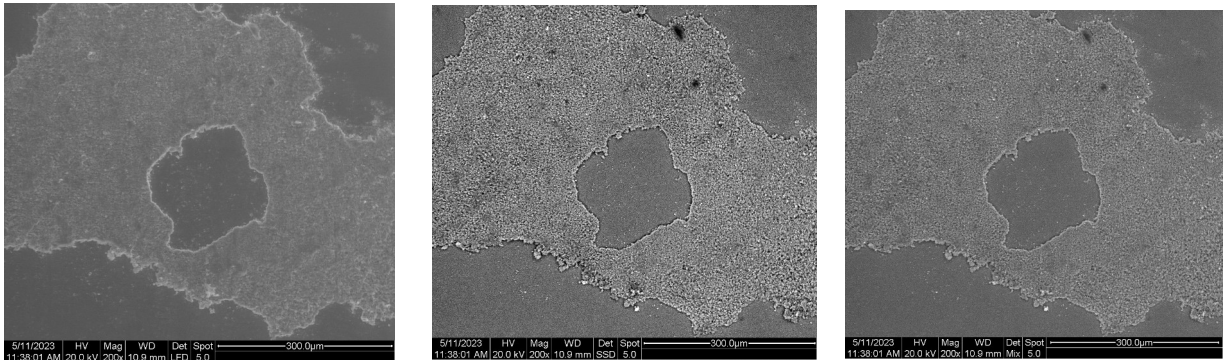


**Εικόνα 7.2.8:** Εικόνα SEM της επιφάνειας δεύτερης περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (x1000), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (πάνω δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (πάνω αριστερά) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (κάτω)

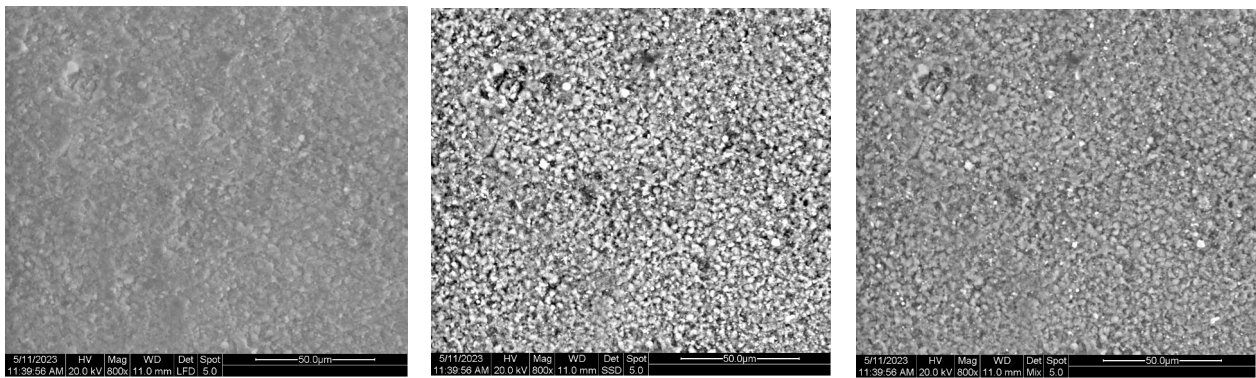


Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	18.37	29.96	0.0528	1.0433	0.2754	1.0006
O K	38.83	47.54	0.0632	1.0257	0.1586	1.0002
Na K	0.75	0.64	0.0025	0.9599	0.3428	1.0015
As L	1.52	0.40	0.0087	0.8225	0.6904	1.0029
Al K	1.80	1.30	0.0107	0.9551	0.6176	1.0048
Si K	6.50	4.53	0.0465	0.9830	0.7247	1.0047
S K	0.61	0.37	0.0051	0.9687	0.8482	1.0146
Cl K	0.37	0.20	0.0032	0.9264	0.9025	1.0249
K K	0.75	0.37	0.0072	0.9327	0.9697	1.0670
Ca K	28.81	14.08	0.2710	0.9547	0.9846	1.0009
Fe K	1.70	0.59	0.0144	0.8676	0.9800	1.0010
Total	100.00	100.00				

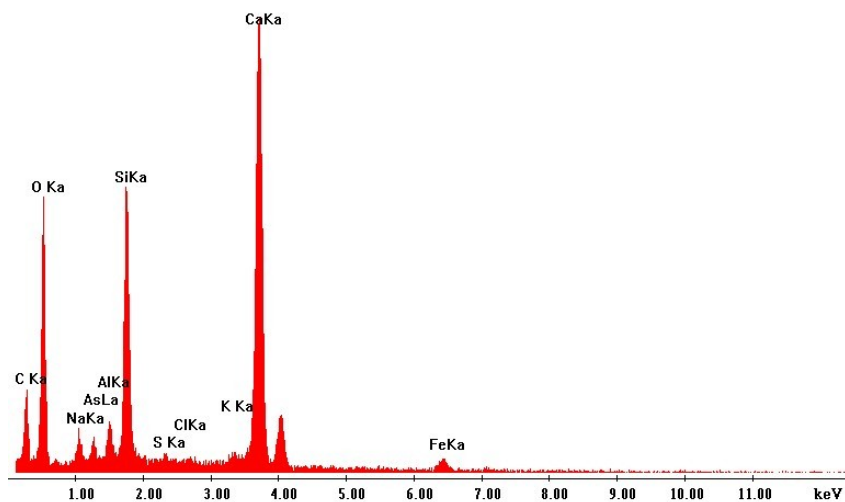
**Εικόνα 7.2.9:** Αποτελέσματα EDAX δεύτερης περιοχής με υψηλή συγκέντρωση επικαθίσεων



**Εικόνα 7.2.10:** Εικόνα SEM της επιφάνειας (x200), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)



**Εικόνα 7.2.11:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 εστιασμένη στην περιοχή που είναι καλυμμένη με επικαθίσεις, από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)



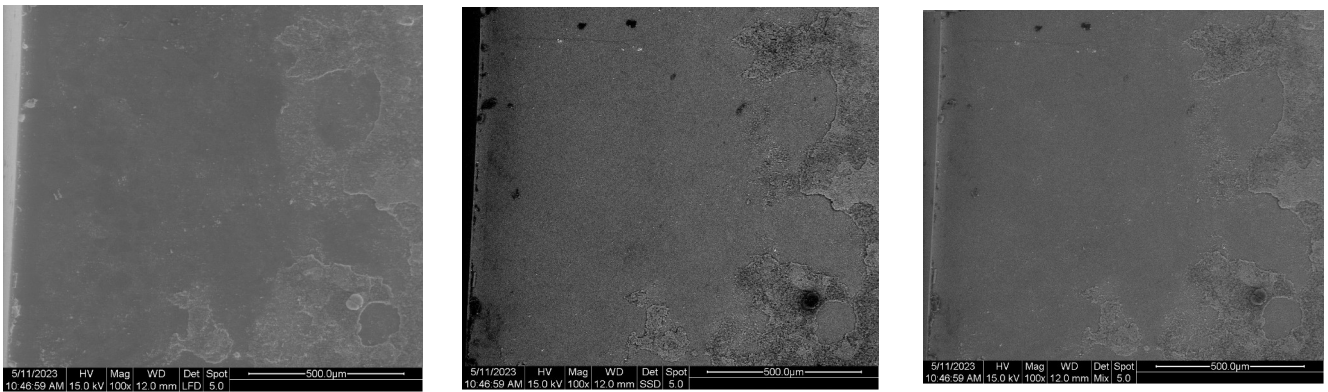
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	18.06	29.44	0.0475	1.0430	0.2522	1.0006
O K	38.10	46.63	0.0639	1.0254	0.1634	1.0002
NaK	1.57	1.34	0.0052	0.9597	0.3467	1.0017
AsL	1.12	0.29	0.0064	0.8223	0.6900	1.0034
AlK	1.42	1.03	0.0085	0.9549	0.6202	1.0059
SiK	9.98	6.96	0.0720	0.9827	0.7314	1.0042
S K	0.37	0.22	0.0030	0.9683	0.8271	1.0126
ClK	0.21	0.11	0.0017	0.9260	0.8878	1.0217
K K	0.67	0.34	0.0064	0.9323	0.9621	1.0584
CaK	26.44	12.92	0.2474	0.9543	0.9793	1.0010
FeK	2.05	0.72	0.0175	0.8672	0.9816	1.0007
Total	100.00	100.00				

**Εικόνα 7.2.12:** Αποτελέσματα EDAX για περιοχή της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 που είναι καλυμμένη με αποθέσεις.

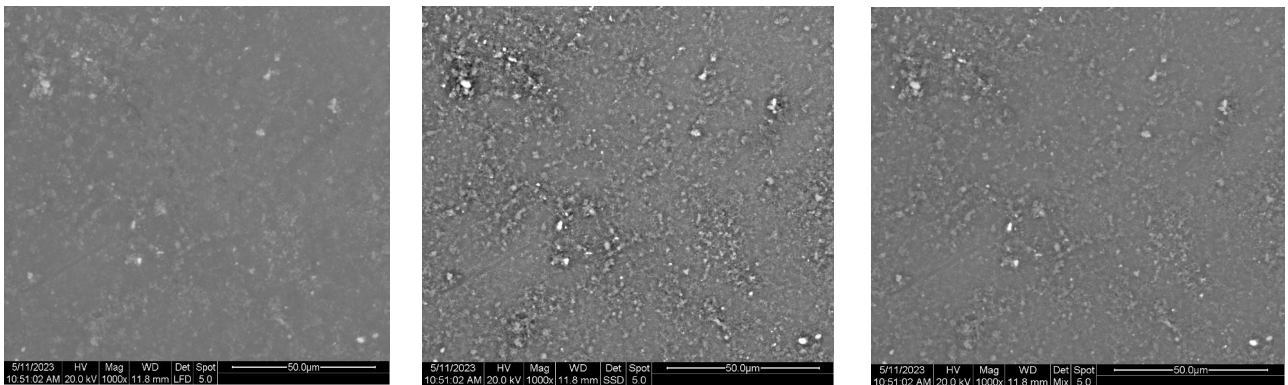
**(26) Περιοχές με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων:**

Οι εικόνες SEM (**εικόνες 7.2.13, 7.2.14, 7.2.16, 7.2.19, 7.2.21**) δείχνουν ότι το συγκεκριμένο τμήμα της γυάλινης επιφάνειας δεν έχει καλυφθεί με επικαθίσεις. Αντίθετα εντοπίζονται μόνο ορισμένες μαύρες κηλίδες και μικρές περιοχές καλυμμένες με άλλες ενώσεις. Τα σωματίδια είναι σφαιρικά και έχουν την τάση να συσσωματώνονται σχηματίζοντας νέα ακανόνιστα σχήματα. Σε ορισμένες περιοχές φαίνεται τα σωματίδια να έχουν έντονο λευκό χρώμα, κάτι που υποδηλώνει την παρουσία μετάλλων στα σημεία αυτά.

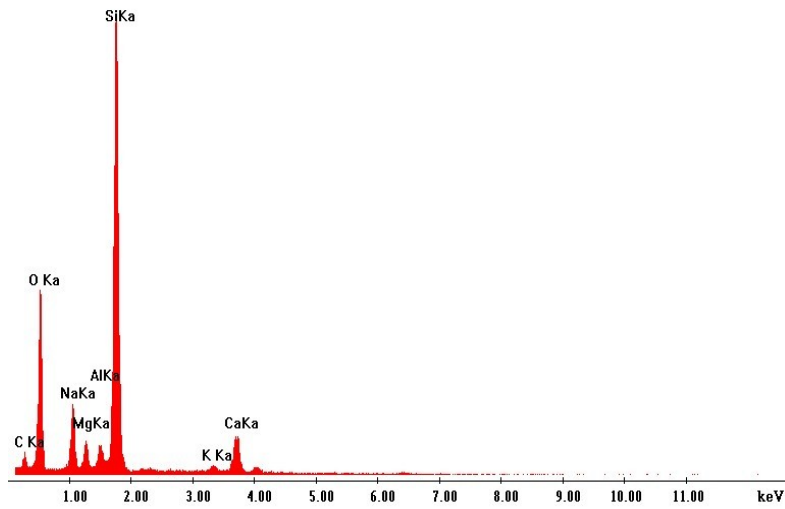
Η στοιχειακή ανάλυση (**εικόνες 7.2.15, 7.2.17, 7.2.18, 7.2.22**) έδειξε ότι το στοιχείο που βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα είναι το οξυγόνο καθώς αποτελεί τόσο συστατικό του πυριτικού πλέγματος του γυαλιού, όσο και των οξειδίων του αλλά και των επικαθίσεων (ατμοσφαιρικοί ρύποι, υπολείμματα προηγούμενων καθαρισμών). Ακολουθεί το πυρίτιο το οποίο είναι επίσης συστατικό του γυαλιού και στη συνέχεια ο άνθρακας ο οποίος προέρχεται κυρίως από τις επικαθίσεις. Εντοπίζονται επίσης σε μικρότερες ποσότητες ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο, κάλιο και αργίλιο, των οποίων τα οξείδια αποτελούν συστατικά του γυαλιού. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως μέρος του άνθρακα, του οξυγόνου και του νατρίου είναι πιθανό να είναι ενωμένα σε μόρια ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ως υπόλειμμα από τον τελευταίο καθαρισμό του γλυπτού.



**Εικόνα 7.2.13:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (x100), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)

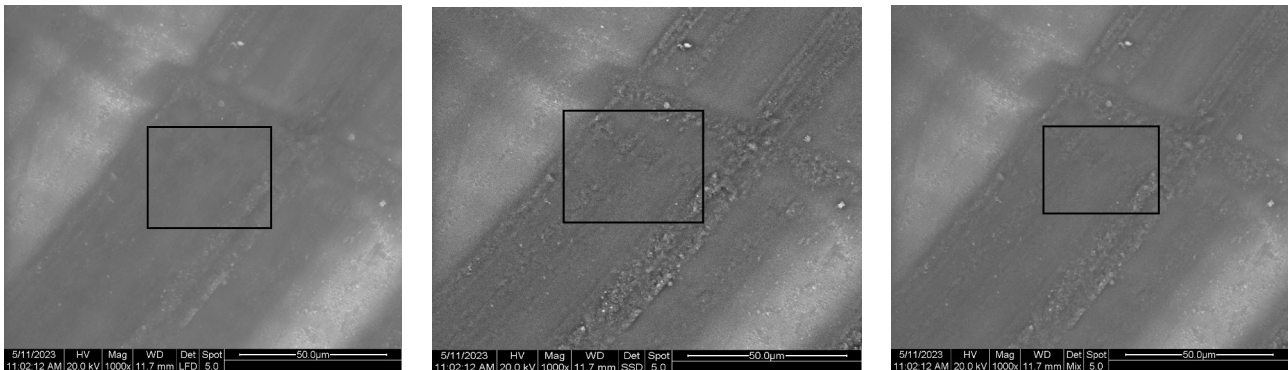


**Εικόνα 7.2.14:** Εικόνα SEM της επιφάνειας περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (x1000), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)



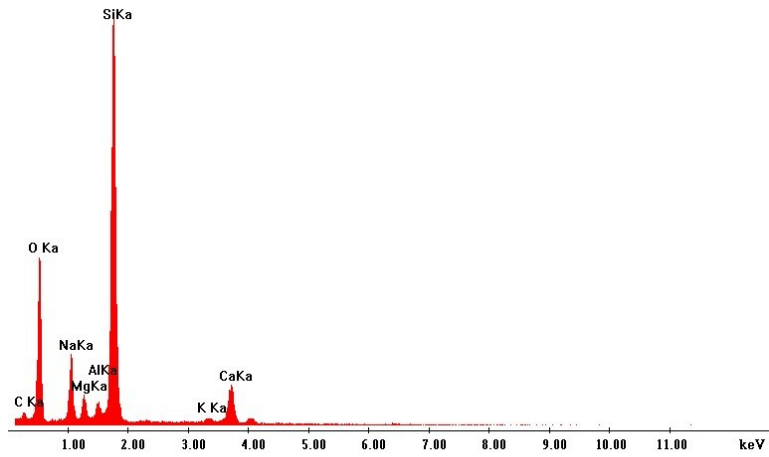
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	15.10	23.90	0.0228	1.0382	0.1455	1.0004
O K	36.52	43.39	0.0909	1.0208	0.2438	1.0005
NaK	5.98	4.94	0.0259	0.9554	0.4514	1.0043
MgK	2.03	1.59	0.0111	0.9795	0.5516	1.0079
AlK	1.67	1.17	0.0108	0.9507	0.6752	1.0142
SiK	32.81	22.21	0.2495	0.9785	0.7764	1.0008
K K	0.80	0.39	0.0067	0.9273	0.9021	1.0079
CaK	5.09	2.42	0.0451	0.9493	0.9327	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Εικόνα 7.2.15:** Αποτελέσματα EDAX περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων



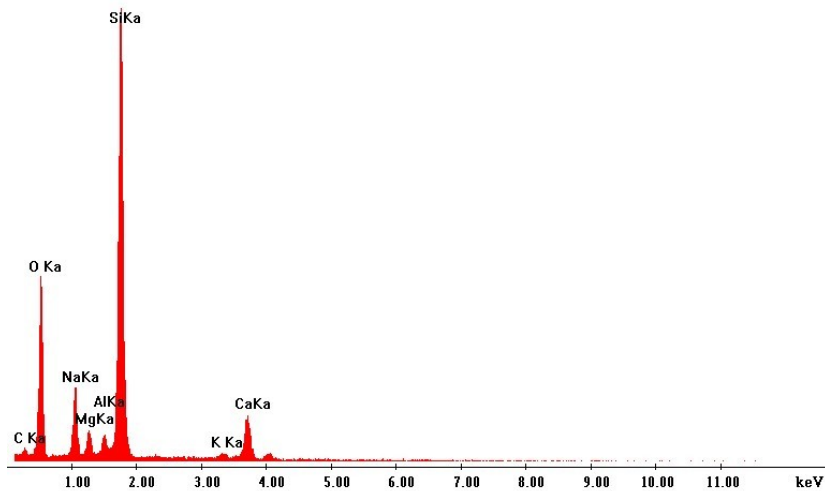
**Εικόνα 7.2.16:** Εικόνα SEM δεύτερης περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων, από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)





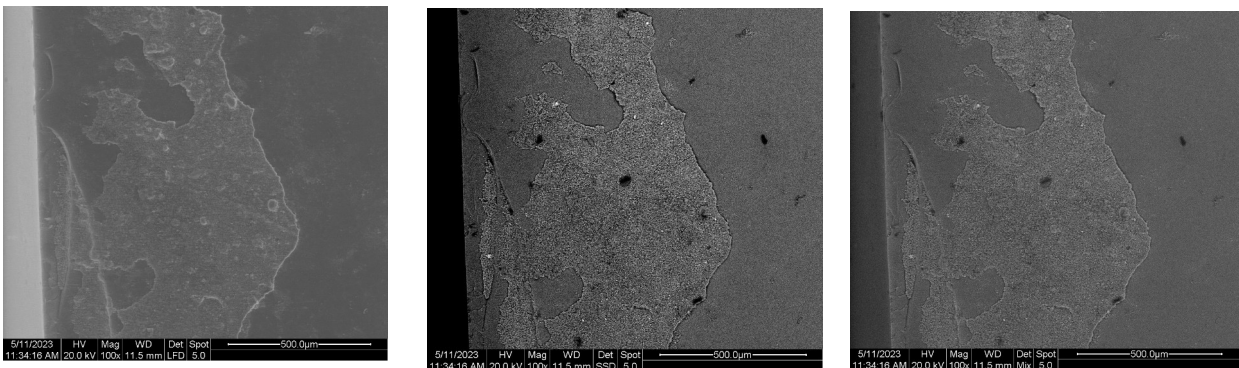
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	11.05	18.03	0.0161	1.0405	0.1397	1.0004
O K	37.74	46.24	0.0967	1.0231	0.2503	1.0005
NaK	6.86	5.85	0.0295	0.9575	0.4474	1.0044
MgK	2.05	1.65	0.0109	0.9816	0.5391	1.0080
AlK	1.50	1.09	0.0096	0.9528	0.6634	1.0146
SiK	34.37	23.99	0.2592	0.9806	0.7683	1.0008
K K	0.70	0.35	0.0058	0.9295	0.8954	1.0086
CaK	5.74	2.81	0.0507	0.9516	0.9280	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Εικόνα 7.2.17:** Αποτελέσματα EDAX από ανάλυση δεύτερης περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων (τμήμα επιφάνειας εντός μαύρου πλαισίου).

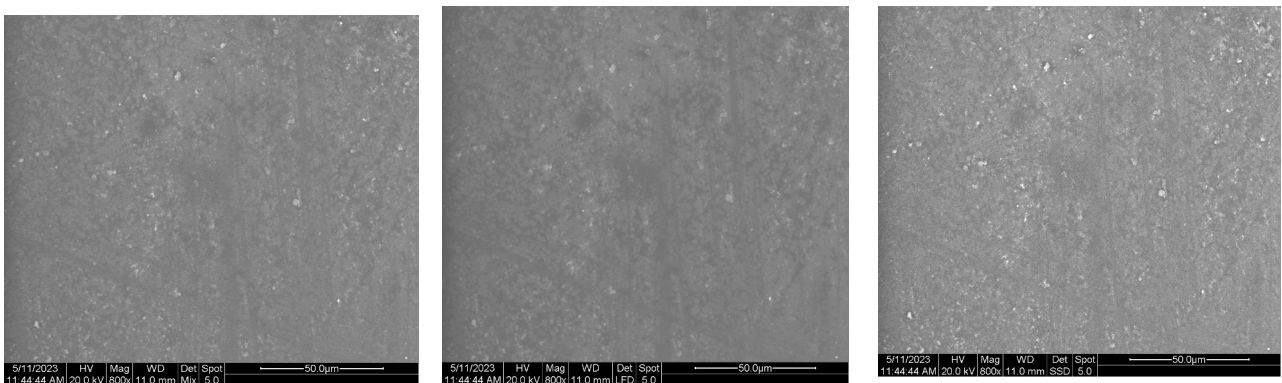


Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	9.99	16.47	0.0144	1.0413	0.1384	1.0004
O K	37.84	46.81	0.0972	1.0238	0.2507	1.0005
NaK	6.99	6.02	0.0300	0.9582	0.4467	1.0044
MgK	2.21	1.80	0.0118	0.9823	0.5372	1.0080
AlK	1.61	1.18	0.0103	0.9535	0.6599	1.0146
SiK	34.58	24.37	0.2595	0.9813	0.7642	1.0009
K K	0.81	0.41	0.0068	0.9303	0.8938	1.0089
CaK	5.98	2.95	0.0527	0.9523	0.9263	1.0000
Total	100.00	100.00				

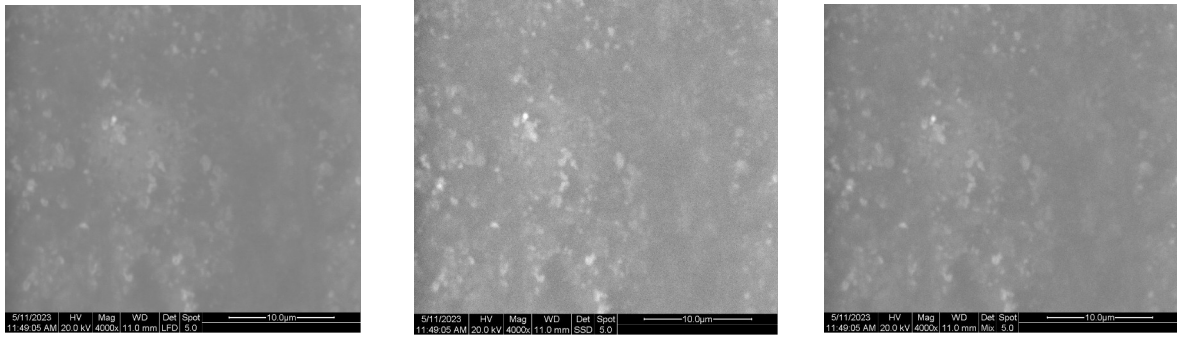
**Εικόνα 7.2.18:** Αποτελέσματα EDAX από ανάλυση ολόκληρης της δεύτερης περιοχής με χαμηλή συγκέντρωση επικαθίσεων.



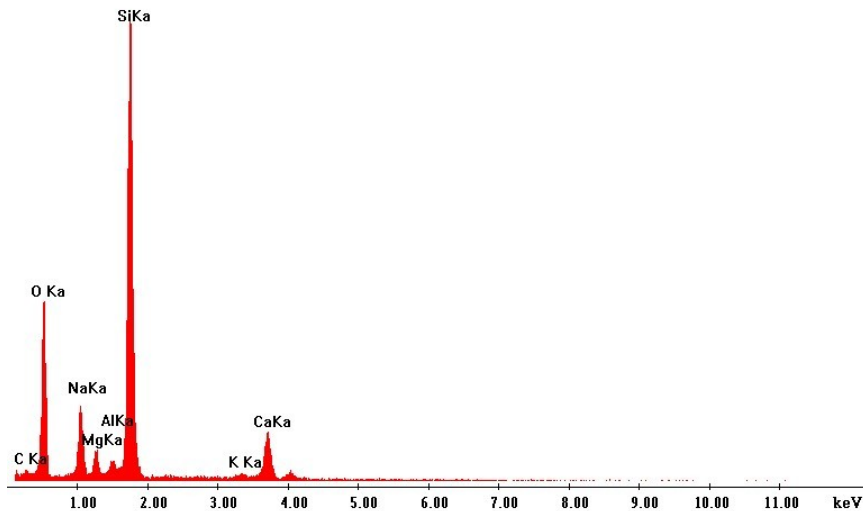
**Εικόνα 7.2.19:** Εικόνα SEM περιοχής γυαλιού με επικαθίσεις και μαύρα στίγματα (x100), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)



**Εικόνα 7.2.20:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 εστιασμένη στην περιοχή στο κέντρο όπου η συγκέντρωση ρύπων είναι χαμηλή (x800), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)



**Εικόνα 7.2.21:** Εικόνα SEM της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 εστιασμένη στην περιοχή στο κέντρο όπου η συγκέντρωση ρύπων είναι χαμηλή (**x4000**), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (κέντρο) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)



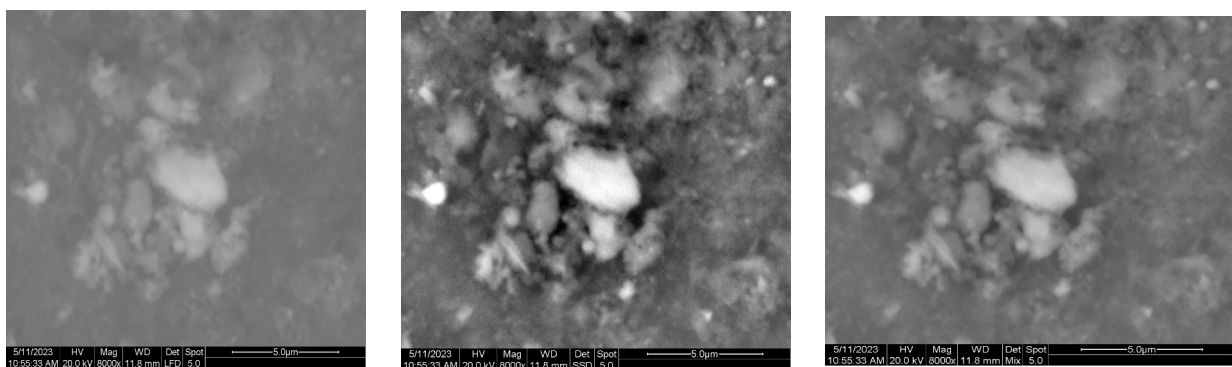
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	9.24	15.28	0.0133	1.0414	0.1377	1.0004
O K	38.53	47.82	0.0994	1.0239	0.2517	1.0005
NaK	7.36	6.36	0.0312	0.9583	0.4409	1.0044
MgK	2.07	1.69	0.0108	0.9824	0.5280	1.0079
AlK	1.12	0.83	0.0071	0.9535	0.6530	1.0147
SiK	34.88	24.66	0.2616	0.9814	0.7637	1.0009
K K	0.58	0.29	0.0048	0.9304	0.8921	1.0092
CaK	6.22	3.08	0.0548	0.9524	0.9261	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Εικόνα 7.2.22:** Αποτελέσματα EDAX για περιοχή της επιφάνειας της εικόνας 7.2.10 στο κέντρο η οποία δεν έχει καλυφθεί με αποθέσεις.

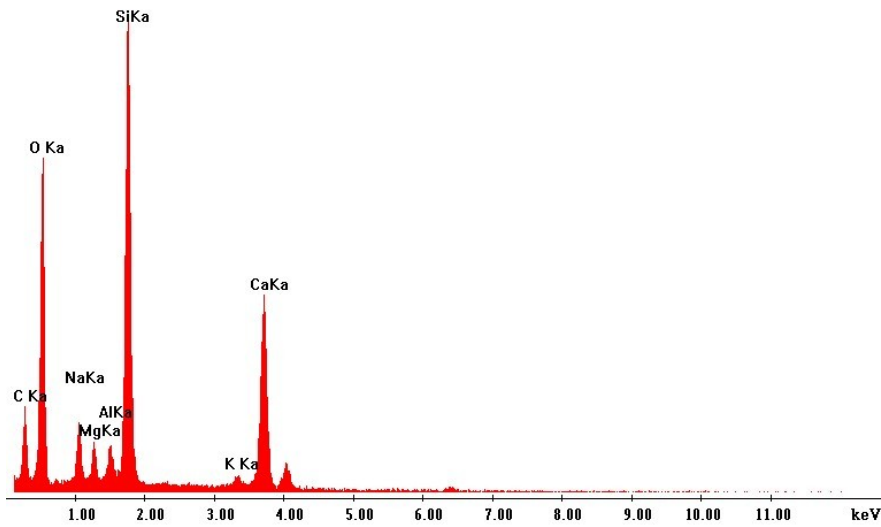
**(2γ) Spot analysis σε συσσωματώματα – κόκκους επικαθίσεων:**

Οι **εικόνα 7.2.23** ελήφθη με εστίαση σε μια περιοχή στην οποία οι επικαθίσεις είχαν συσσωματωθεί σε μεγάλο βαθμό σχηματίζοντας μεγάλους κόκκους. Ορισμένοι από αυτούς είναι σκουρόχρωμοι ενώ άλλοι έχουν έντονο λευκό χρώμα. Από αυτούς επιλέχθηκε ο μεγαλύτερος (κόκκος στο κέντρο) και πραγματοποιήθηκε spot analysis. Το χρώμα του είναι έντονο λευκό, ένδειξη ότι προέρχεται από βαρέα στοιχεία, κυρίως μέταλλα. Η στοιχειακή ανάλυση (**εικόνα 7.2.24**) έδωσε ότι αποτελείται κυρίως από οξυγόνο και άνθρακα, επομένως είναι πολύ πιθανό ο κόκκος να προέρχεται από αέριους ρυπαντές. Εντοπίζεται επίσης πυρίτιο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες νάτριο, μαγνήσιο, κάλιο, πυρίτιο και ασβέστιο τα οποία σχετίζονται με το γυαλί πάνω στο οποίο βρίσκεται ο κόκκος.

Οι **εικόνα 7.2.25** ελήφθησαν με εστίαση σε μια περιοχή μαύρου χρώματος η οποία περιτριγυρίζεται από πυκνές αποθέσεις στη γυάλινη επιφάνεια. Τα γύρω σωματίδια έχουν έντονο λευκό χρώμα, ενώ ο μαύρος αυτός κόκκος φαίνεται να εξέχει προς τα πάνω. Κάνοντας spot analysis στο κέντρο της μαύρης περιοχής, η στοιχειακή ανάλυση (**εικόνα 7.2.26**) δίνει πως αποτελείται κατά κύριο λόγο από άνθρακα και οξυγόνο. Ακολουθούν το πυρίτιο που σχετίζεται με την επιφάνεια γυαλιού πάνω στην οποία βρίσκονται οι αποθέσεις, ενώ σε πολύ μικρά ποσοστά εντοπίζονται μέταλλα όπως ασβέστιο, κάλλιο, νάτριο και σίδηρος. Τέλος, εντοπίζονται σε πολύ μικρές ποσότητες θείο και χλώριο. Πρόκειται συνεπώς για συσσωμάτωμα ρυπαντών της ατμόσφαιρας, κυρίως ενώσεων του άνθρακα που εκλύονται από τα διερχόμενα αυτοκίνητα μαζί με θείο και χλώριο το οποίο μεταφέρεται με τα αερολύματα της θάλασσας.

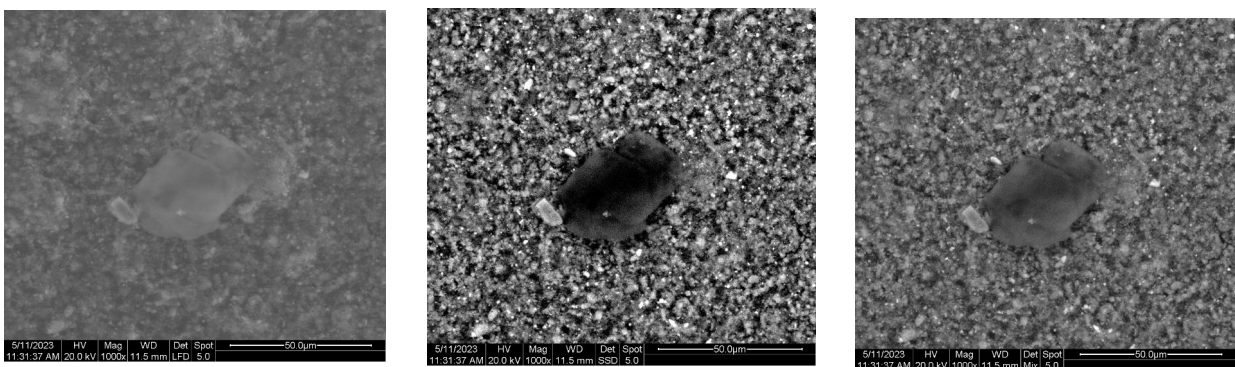


**Εικόνα 7.2.23:** Εικόνα SEM του λευκού κόκκου, από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (κέντρο), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (δεξιά) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (αριστερά)

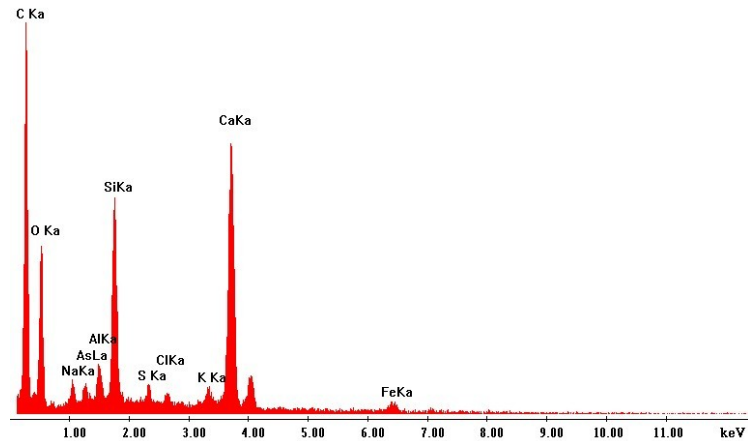


Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	22.93	33.79	0.0508	1.0322	0.2145	1.0005
O K	40.81	45.14	0.0864	1.0149	0.2085	1.0003
Na K	3.26	2.51	0.0124	0.9499	0.4009	1.0025
Mg K	1.50	1.09	0.0078	0.9738	0.5298	1.0045
Al K	1.38	0.91	0.0087	0.9453	0.6625	1.0081
Si K	17.28	10.89	0.1297	0.9729	0.7701	1.0019
K K	0.74	0.34	0.0066	0.9217	0.9505	1.0246
Ca K	12.10	5.34	0.1107	0.9436	0.9702	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Εικόνα 7.2.24:** Αποτελέσματα EDAX για spot analysis σε λευκό κόκκο



**Εικόνα 7.2.25:** Εικόνα SEM μαύρου στίγματος (x1000), από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) (πάνω δεξιά), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) (πάνω αριστερά) και συνδυασμού οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (κάτω)



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	53.82	68.63	0.1972	1.0235	0.3579	1.0003
O K	21.96	21.02	0.0343	1.0064	0.1550	1.0001
NaK	0.80	0.53	0.0032	0.9421	0.4214	1.0012
AsL	0.74	0.15	0.0049	0.8073	0.8143	1.0024
AlK	0.99	0.56	0.0067	0.9375	0.7133	1.0040
SiK	5.54	3.02	0.0437	0.9650	0.8152	1.0029
S K	0.51	0.24	0.0044	0.9467	0.9075	1.0088
ClK	0.44	0.19	0.0038	0.9058	0.9485	1.0145
K K	0.82	0.32	0.0077	0.9134	0.9954	1.0378
CaK	12.86	4.91	0.1208	0.9352	1.0035	1.0011
FeK	1.52	0.42	0.0129	0.8489	1.0027	1.0008
Total	100.00	100.00				

**Εικόνα 7.2.26:** Αποτελέσματα SEM για spot analysis σε μαύρο στίγμα

### (7.3) Θερμογραφία υπερύθρου

- Η **πρώτη λήψη** πραγματοποιήθηκε την Παρασκευή 2/6/2023.
  - Το πρωί, η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 27 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 37%. Ο καιρός ήταν συννεφιασμένος. Η λήψη ξεκίνησε στις 11.05 πμ.
  - Το μεσημέρι, η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 24,4 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 49%. Ο καιρός ήταν συννεφιασμένος και μετά από λίγη ώρα από την αρχή των εργασιών στο γλυπτό ξεκίνησε να ψιχαλίζει. Η λήψη ξεκίνησε στις 14.00 μμ.
- Η **δεύτερη λήψη** πραγματοποιήθηκε τη Δευτέρα 6/6/2023.
  - Το πρωί, η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 28 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 35%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η λήψη ξεκίνησε στις 11.15 πμ.

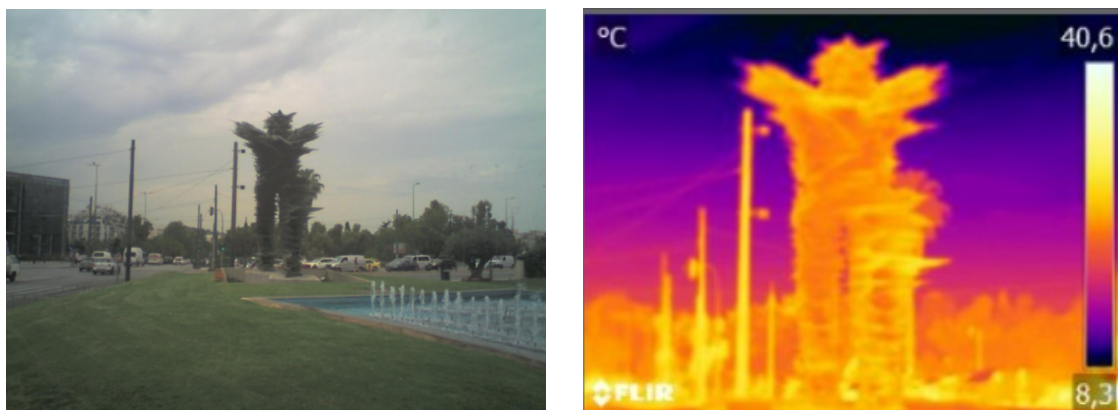
- Το μεσημέρι, η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 28,4 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 31%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η λήψη ξεκίνησε στις 13.41 μμ.
- Το απόγευμα, η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 32,5 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 39,5%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η λήψη ξεκίνησε στις 16.15 μμ.
- Η **τρίτη λήψη** πραγματοποιήθηκε την Τρίτη 7/6/2023.
  - Το πρωί, η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 31 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 36%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η λήψη ξεκίνησε στις 11 πμ.
  - Το μεσημέρι, η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 35,5 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 33%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η λήψη ξεκίνησε στις 13.36 μμ.
  - Το απόγευμα, η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 34,8 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 37%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η λήψη ξεκίνησε στις 16.15 μμ.

### Πρώτη μέρα λήψης: Παρασκευή 2/6/2023

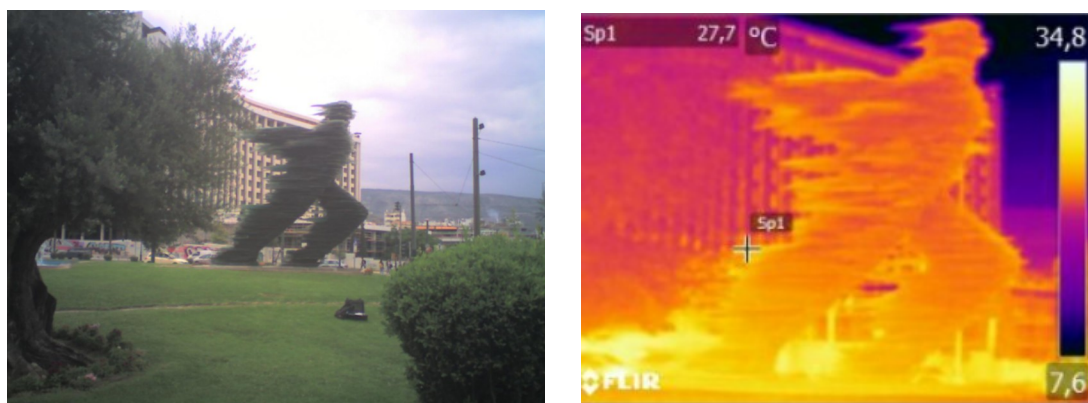
Πρώτη μέρα μελέτης του γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου ήταν η Παρασκευή 2/6/2023. Σκοπός ήταν να παρατηρηθεί η κατανομή της θερμοκρασίας του γυαλιού του γλυπτού στη διάρκεια μιας συννεφιασμένης ημέρας. Πραγματοποιήθηκαν δύο φάσεις μετρήσεων: μία το πρωί στις 11.05 πμ και μία στις 2.00 μμ.

- **Πρωινή λήψη:** η θερμοκρασία στο σημείο του γλυπτού μετρήθηκε ίση με 27 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 37%. Ο καιρός ήταν συννεφιασμένος. Παρατηρείται ότι πιο θερμή είναι η νοτιοανατολική πλευρά του γλυπτού (**εικόνα 7.3.3**) καθώς δέχεται το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας του ήλιου καθώς αυτός ανατέλλει. Η μέση θερμοκρασία αυτής της όψης προσδιορίστηκε κατά ένα βαθμό μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία των υπόλοιπων όψεων, ήτοι 26,6 °C έναντι 25,2 °C για τη βορειοανατολική (**εικόνα 7.3.1**) και τη βορειοδυτική πλευρά (**εικόνα 7.3.2**). Παρατηρείται μάλιστα πως οι μέγιστες θερμοκρασίες, και στις τρεις παρακάτω περιπτώσεις, εντοπίζονται σε προεξέχοντα του κύριου όγκου του γλυπτού γυάλινα τμήματα, των οποίων η θερμοκρασία διαφέρει ακόμα και κατά 3 °C από τη μέση θερμοκρασία του γλυπτού. Αυξημένη θερμοκρασία παρουσιάζουν επίσης και οι βάσεις των ποδιών του γλυπτού, πιθανότατα

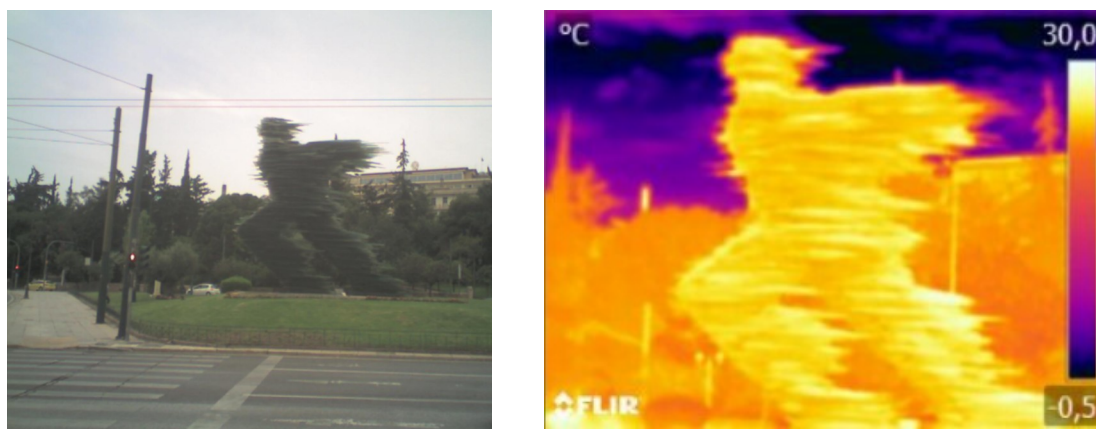
λόγω της θέσης του ηλίου αλλά και των προϊόντων των εξατμίσεων των διερχόμενων αυτοκινήτων οι οποίες έχουν αυξημένη θερμοκρασία με αποτέλεσμα να θερμαίνουν την περιοχή σε χαμηλά ύψη.



*Εικόνα 7.3.1: Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού.*



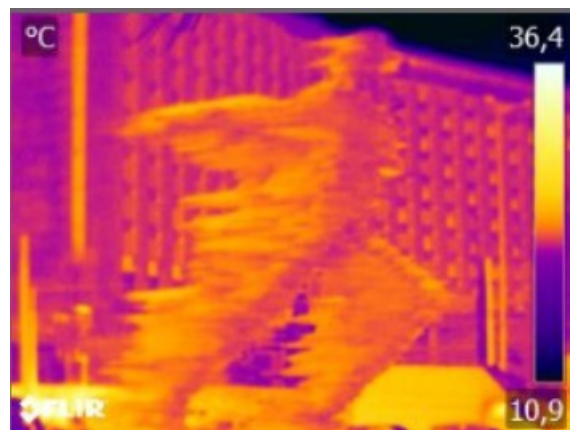
*Εικόνα 7.3.2 Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού*



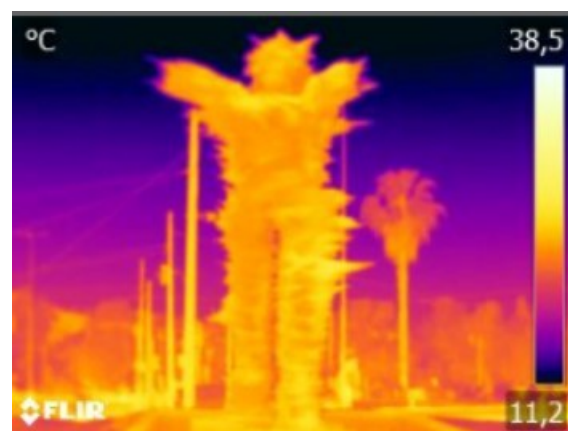
*Εικόνα 7.3.3: Νοτιοανατολική (πλάγια) πλευρά γλυπτού*



- **Μεσημεριανή λήψη:** η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 24,4 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 49%. Ο καιρός ήταν συννεφιασμένος και μετά από λίγη ώρα από την αρχή των εργασιών στο γλυπτό ξεκίνησε να ψιχαλίζει. Παρατηρείται πως η βορειοανατολική πλευρά (**εικόνα 7.3.5**) είναι κατά ένα βαθμό περίπου θερμότερη από τη βορειοδυτική πλευρά (**εικόνα 7.3.4**). Συγκεκριμένα η μέση θερμοκρασία της βορειοανατολικής πλευράς είναι ίση με 24,9 °C ενώ η μέση θερμοκρασία της βορειοδυτικής πλευράς είναι ίση με 24 °C. Το μεγαλύτερο μέρος των θερμών περιοχών είναι συγκεντρωμένο στο πάνω μέρος της πλάτης, σε όλη τη βορειοανατολική πλευρά του πίσω ποδιού και στο πάνω μέρος του έμπροσθεν ποδιού. Αυτό είναι λογικό αφού η λήψη γίνεται μεσημέρι που ο ήλιος “βλέπει” κάθετα προς το έδαφος. Αξίζει να σημειωθεί πως η θερμοκρασίες πρωινής και μεσημεριανής λήψης δε διαφέρουν σημαντικά αφού ο ουρανός ήταν συννεφιασμένος καθ’ όλη τη διάρκεια της ημέρας.



**Εικόνα 7.3.4:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού

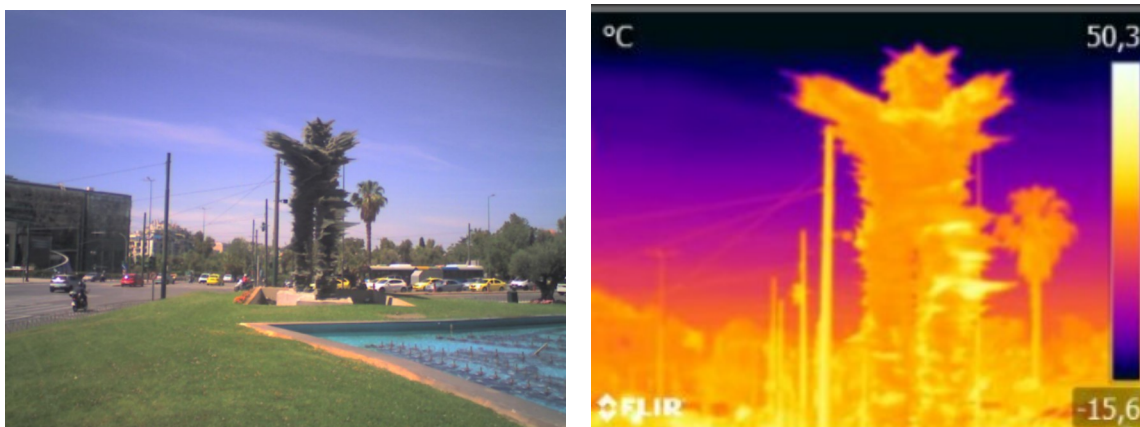


**Εικόνα 7.3.5:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού

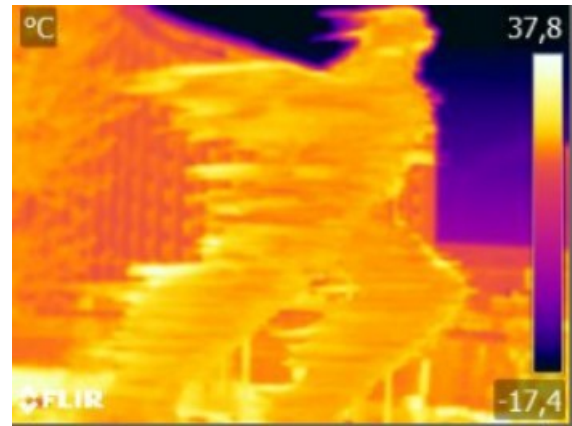
## Δεύτερη ημέρα λήψης: Τρίτη 6/6/2023

Δεύτερη μέρα μελέτης του γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου ήταν η Τρίτη 6/6/2023. Πραγματοποιήθηκαν τρεις φάσεις μετρήσεων: μία το πρωί στις 11.15 πμ, μία στις 1.41 μμ, και μία στις 4.15 μμ.

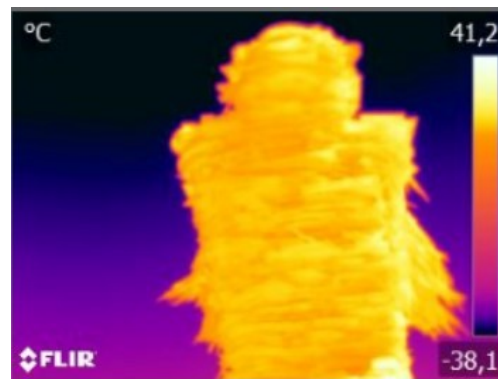
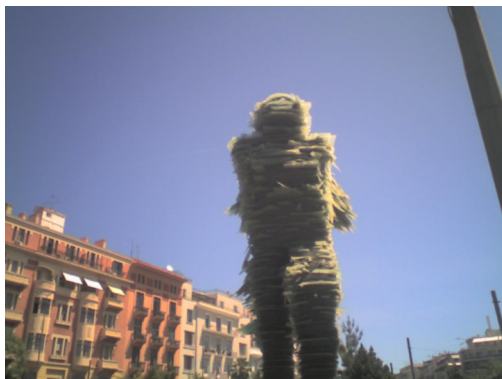
- **Πρωινή λήψη:** η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 28 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 35%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία του γυαλιού είναι αυξημένη κατά 4 με 5 °C σε σχέση με τις πρωινές μετρήσεις της Παρασκευής 2/6/2023 που ο καιρός ήταν συννεφιασμένος και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που έφτανε στο γλυπτό ήταν μικρότερη. Μεγαλύτερη θερμοκρασία έχει η βορειοανατολική πλευρά (**εικόνα 7.3.6**) καθώς είναι εκείνη που “βλέπει” ο ήλιος όταν ανατέλλει. Η μέση θερμοκρασία της βορειοανατολικής πλευράς βρέθηκε ίση με 32,3 °C, της βορειοδυτικής πλευράς (**εικόνα 7.3.7**) ίση με 30,1 °C και της νοτιοδυτικής πλευράς (**εικόνα 7.3.8**) ίση με 31,1 °C. Μέγιστες θερμοκρασίες που φτάνουν ακόμα και τους 40,5 °C, θερμοκρασία δηλαδή μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος κατά 12,5 °C, εντοπίζονται σε τμήματα των γυάλινων πλακών τα οποία προεξέχουν του κυρίου όγκου του γλυπτού καθώς και σε σημεία της πίσω πλευράς του ποδιού.



**Εικόνα 7.3.6:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού.

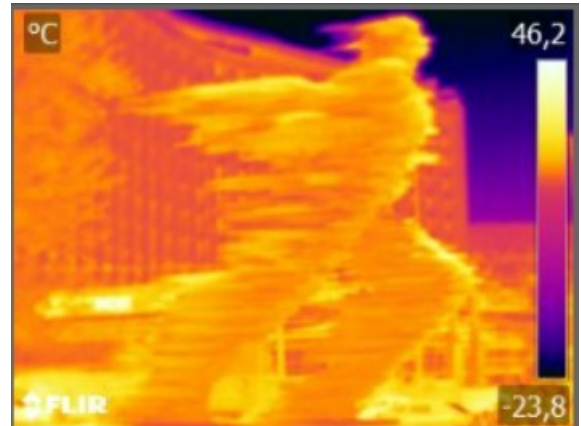


*Εικόνα 7.3.7: Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού*

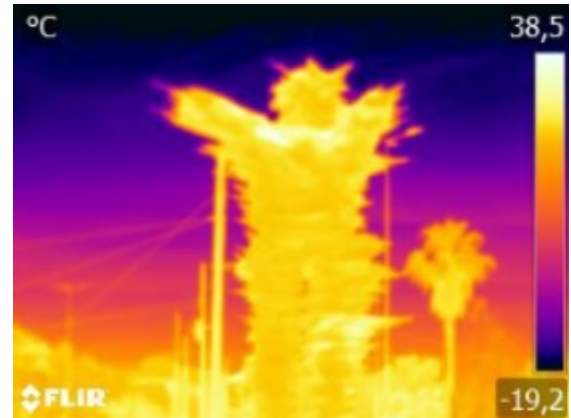


*Εικόνα 7.3.8: Νοτιοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού*

- **Μεσημεριανή λήψη:** η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 28,4 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 31%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η θερμοκρασία του γυαλιού το μεσημέρι σε σχέση με εκείνη που είχε το πρωί, φαίνεται υψηλότερη κατά 2 ως πέντε °C. Η μέση θερμοκρασία του γλυπτού βρέθηκε ίση με 35,3 °C για τη βορειοδυτική πλευρά (**εικόνα 7.3.9**) και ίση με 32,35 °C για τη βορειοανατολική πλευρά (**εικόνα 7.3.10**). Οι περιοχές με την υψηλότερη θερμοκρασία εντοπίζονται στο πάνω μέρος της πλάτης του γλυπτού, ενώ αρκετά θερμές περιοχές εντοπίζονται σε όλη την έκταση της βορειοανατολικής πλευράς καθώς και περιμετρικά της βορειοδυτικής πλευράς.

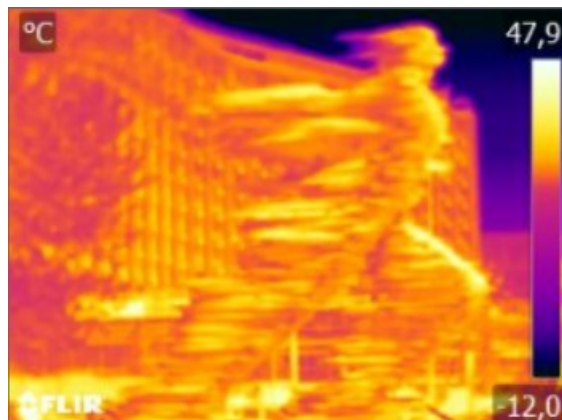
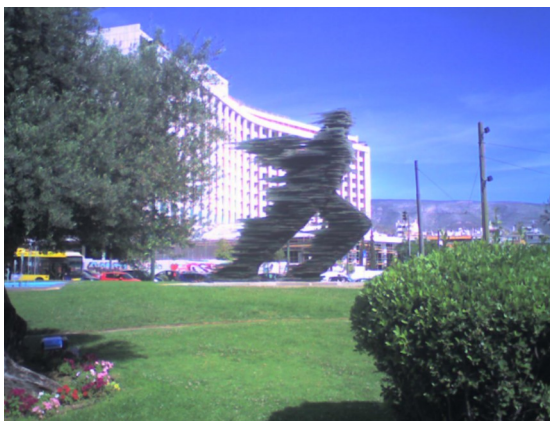


*Εικόνα 7.3.9: Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού*

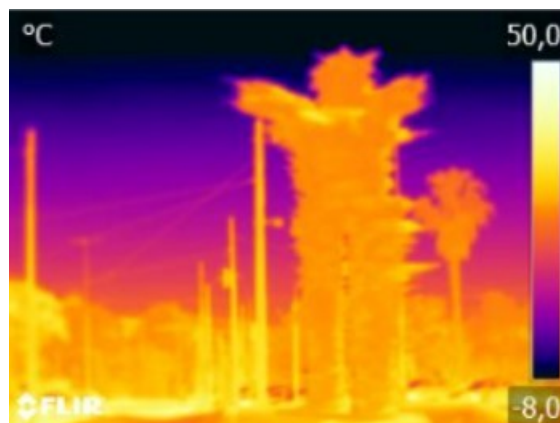


*Εικόνα 7.3.10: Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού.*

- **Απογευματινή λήψη:** η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 32,5 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 39,5%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Το απόγευμα, η μεγαλύτερη συγκέντρωση πολύ θερμών περιοχών είναι στη βορειοδυτική πλευρά (**εικόνα 7.3.11**) του γλυπτού όπου η μέση θερμοκρασία είναι ίση με 36,7 °C, και μάλιστα εντοπίζονται σε όλη της την έκταση. Η βορειοανατολική πλευρά (**εικόνα 7.3.12**) είναι ψυχρότερη με μέση θερμοκρασία ίση με 29,35 °C και λίγες μόνο πολύ θερμές περιοχές στην πάνω πλευρά της πλάτης, στην αριστερή πλευρά του πίσω ποδιού και σε τμήματα των γυάλινων πλακών που εξέχουν του κυρίου όγκου του γλυπτού.



*Εικόνα 7.3.11: Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού*

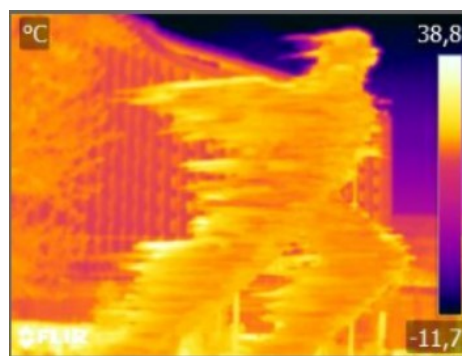


*Εικόνα 7.3.12: Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού*

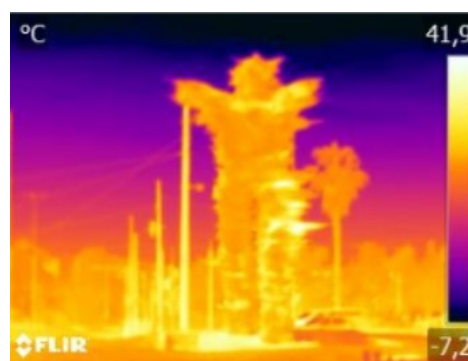
### Τρίτη ημέρα λήψης: Τετάρτη 7/6/2023

Τρίτη μέρα μελέτης του γλυπτού με θερμογραφία υπερύθρου ήταν η Τετάρτη 7/6/2023. Πραγματοποιήθηκαν τρεις φάσεις μετρήσεων: μία το πρωί στις 11.00 πμ, μία στις 1.36 μμ, και μία στις 4.15 μμ.

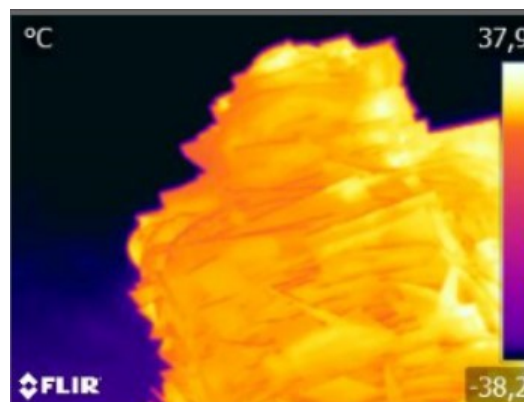
- **Πρωινή λήψη:** η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 31 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 36%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η μέση θερμοκρασία του γλυπτού βρέθηκε ίση με 30,65 °C στη βορειοδυτική πλευρά (**εικόνα 7.3.13**) και 32,5 °C στη βορειοανατολική πλευρά (**εικόνα 7.3.14**), τιμές περίπου ίδιες με εκείνες της πρωινής μέτρησης της Τρίτης. Περιοχές υψηλής θερμοκρασίας στο γλυπτό εντοπίζονται συγκεντρωμένες στη βορειοανατολική πλευρά, στο πάνω μέρος του πίσω ποδιού καθώς και σε ορισμένα τμήματα των γυάλινων πλακών τα οποία εξέχουν του κύριου όγκου του γλυπτού.



**Εικόνα 7.3.13:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού



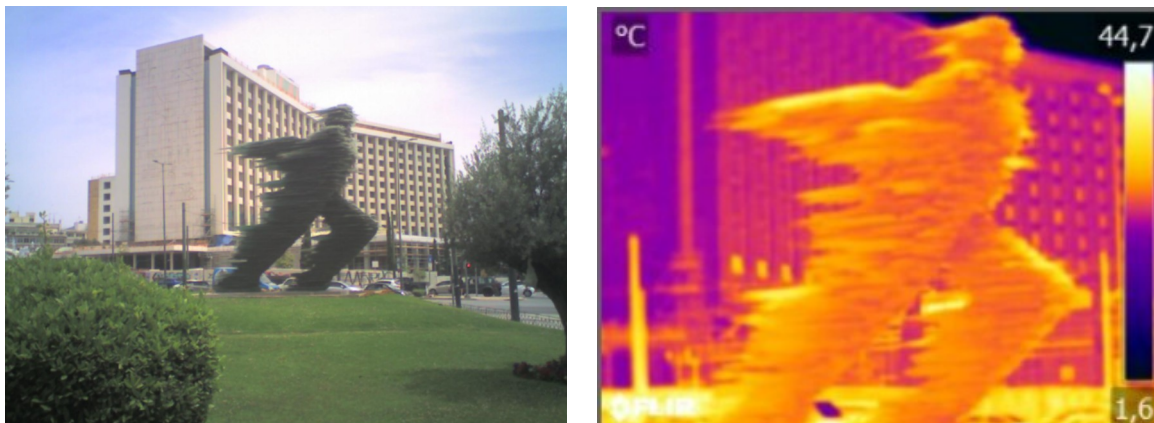
**Εικόνα 7.3.14:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού



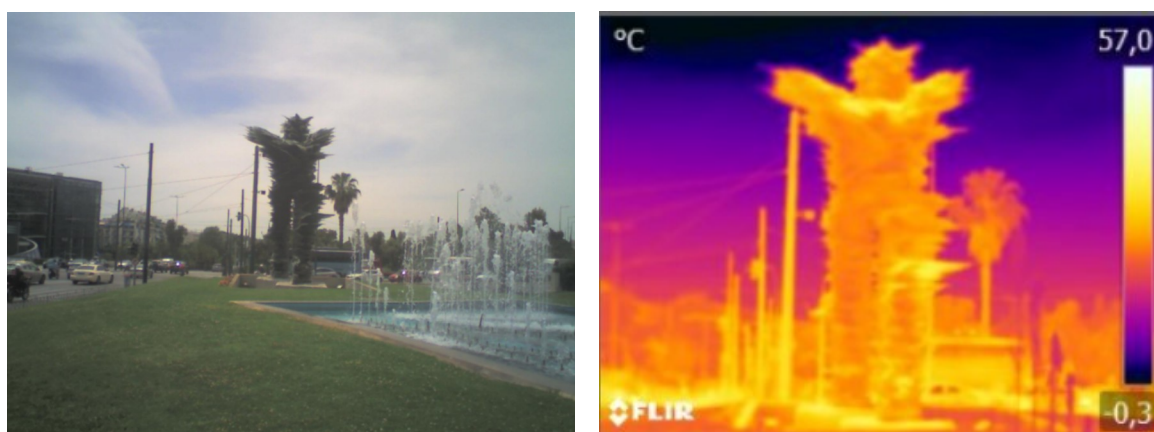
**Εικόνα 7.3.15:** Νοτιοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού

- **Μεσημεριανή λήψη:** η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 35,5 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 33%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η μέση θερμοκρασία του γλυπτού μετρήθηκε ίση με 35,5 °C και στη βορειοδυτική (**εικόνα 7.3.16**) και στη βορειοανατολική πλευρά (**εικόνα 7.3.17**). Εντοπίζονται περιοχές πολύ υψηλής θερμοκρασίας στο πάνω μέρος των χεριών, στο πάνω μέρος της πλάτης, στο πίσω μέρος

του πίσω ποδιού και σε ορισμένα τμήματα γυαλιού που εξέχουν από τον κύριο όγκο του γλυπτού. Η θερμοκρασία στις περιοχές αυτές μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 40,2 °C.

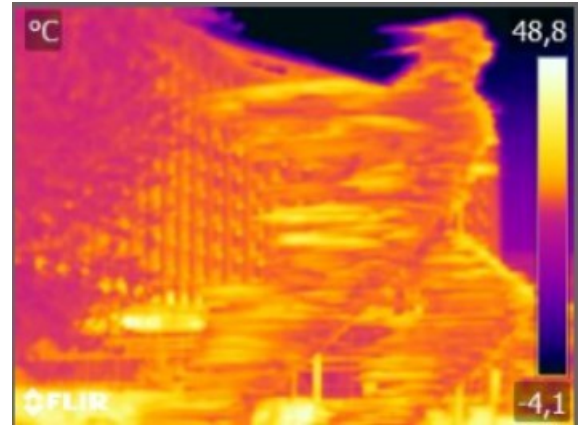


**Εικόνα 7.3.16:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού

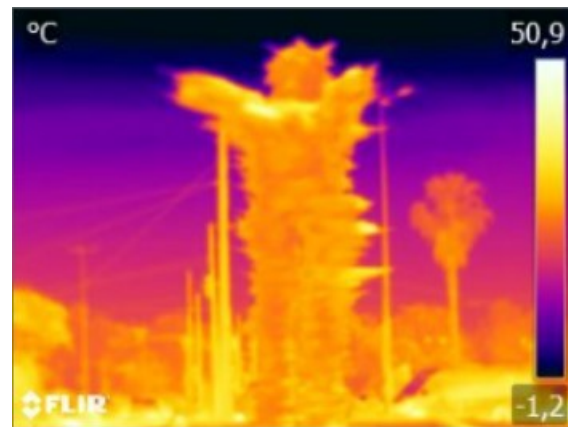


**Εικόνα 7.3.17:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού

- **Απογευματινή λήψη:** η θερμοκρασία στο σημείο μετρήθηκε ίση με 34,8 °C και η σχετική υγρασία (%RH) μετρήθηκε ίση με 37%. Ο καιρός ήταν ηλιόλουστος. Η μέση θερμοκρασία του γλυπτού μετρήθηκε ίση με 34 °C στη βορειοδυτική πλευρά (**εικόνα 7.3.18**) και 35,85 °C στη βορειοανατολική πλευρά (**εικόνα 7.3.19**). Παρατηρείται ότι υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση περιοχών πολύ υψηλής θερμοκρασίας σε όλη την έκταση της βορειοδυτικής πλευράς του γλυπτού, καθώς και στη βορειοανατολική πλευρά στο πάνω μέρος της πλάτης και σε ορισμένα τμήματα γυαλιού τα οποία προεξείχαν του κύριου κορμού του γλυπτού. Στις περιοχές αυτές η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει και μέχρι τους 44,6 °C.



**Εικόνα 7.3.18:** Βορειοδυτική (πλάγια) πλευρά γλυπτού



**Εικόνα 7.3.19:** Βορειοανατολική (πίσω) πλευρά γλυπτού

### Συνολική αποτίμηση θερμοκρασίας

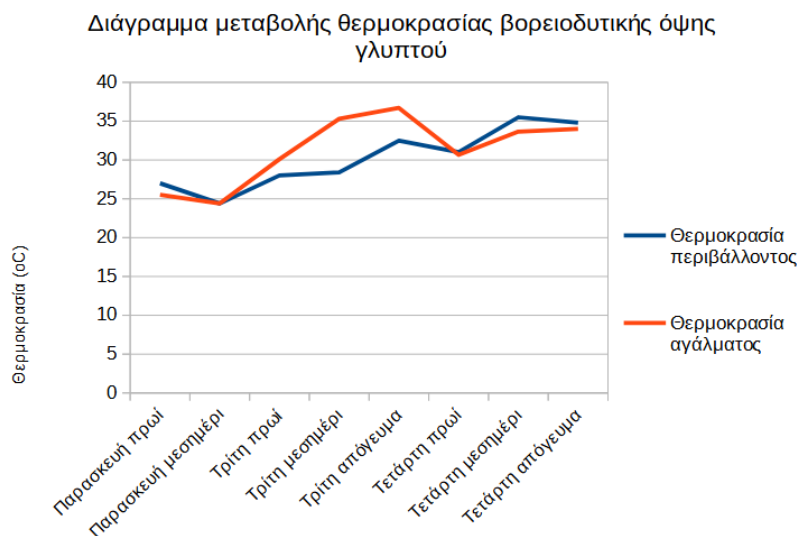
Εκτιμώντας συνολικά τα αποτελέσματα και των τριών ημερών που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με θερμογραφία υπερύθρου στο γλυπτό, φαίνεται ότι η θερμοκρασία του γυαλιού στη βορειοδυτική όψη του γλυπτού είναι χαμηλή το πρωί, αυξάνεται στη διάρκεια της ημέρας μέχρι το απόγευμα όπου φτάνει τη μέγιστη τιμή της, την ώρα δηλαδή που και ο ήλιος δύει με αποτέλεσμα οι ακτίνες του να πέφτουν σχεδόν κάθετα στη δυτική πλευρά του γλυπτού. Στη συνέχεια μειώνεται το βράδυ για να επαναληφθεί το φαινόμενο την επόμενη ημέρα. Η διαπίστωση αυτή ισχύει για τις μετρήσεις της Τρίτης και της Τετάρτης, αλλά όχι για τις μετρήσεις της Παρασκευής, όπου το μεσημέρι η θερμοκρασία και του περιβάλλοντος και του γλυπτού είναι μικρότερες από αυτές του πρωινού. Αυτό γιατί ο καιρός την Παρασκευή ήταν συννεφιασμένος και το μεσημέρι άρχισε να ψιχαλίζει με αποτέλεσμα να πέσει η θερμοκρασία. Γενικά όμως το υλικό υφίσταται ένα είδος κυκλικής θερμικής καταπόνησης. Στις τρεις αυτές ημέρες μέτρησης, η



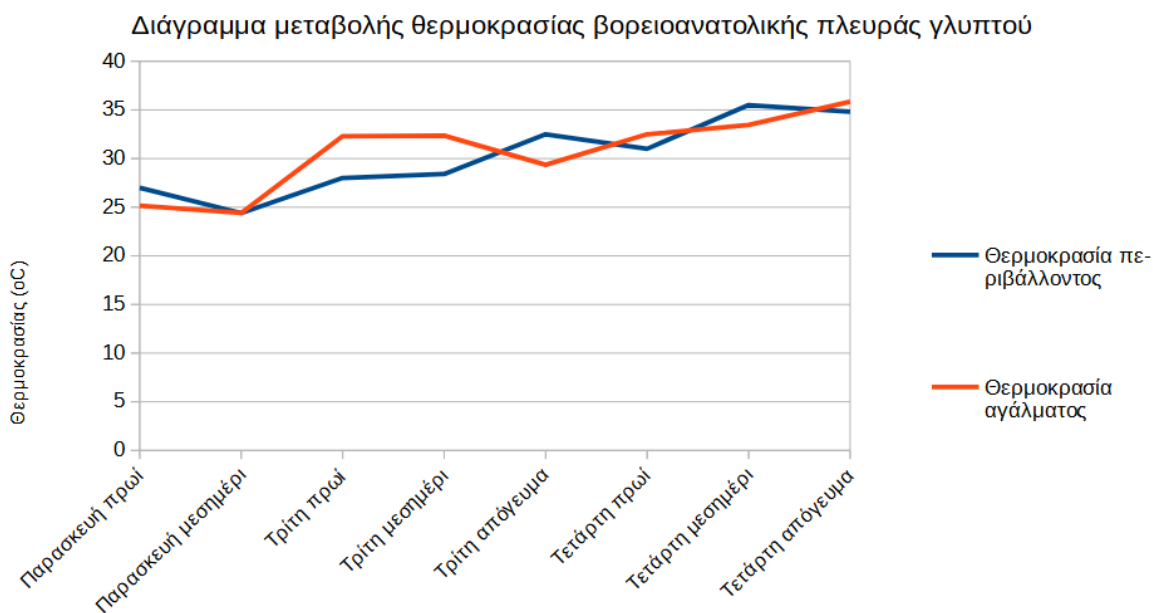
μέγιστη θερμοκρασία που έφτασε το υλικό ήταν περίπου στους 36 °C την Τρίτη 6/6/2023 το απόγευμα. Η ελάχιστη θερμοκρασία που απέκτησε το γυαλί ήταν ίση με 25 °C περίπου η οποία μετρήθηκε την Παρασκευή 2/6/2023 το μεσημέρι.

Ομοίως συμβαίνει και με την περίπτωση της βορειοανατολικής πλευράς (πίσω πλευράς του γλυπτού) της οποίας η θερμοκρασία γίνεται μέγιστη το πρωί (όταν ο ήλιος ανατέλλει. και οι ακτινοβολία είναι πιο έντονη προς τις ανατολικές πλευρές του γλυπτού) και ελάχιστη στη διάρκεια της νύκτας καθώς η ηλιακή ακτινοβολία είναι μηδενική. Σε αντίθεση ωστόσο με τη βορειοδυτική όψη του γλυπτού, η θερμοκρασία της βορειοανατολικής πλευράς του είναι σε ορισμένες περιπτώσεις μεγαλύτερη και σε άλλες μικρότερη από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Οι παραπάνω διαπιστώσεις επιβεβαιώνονται και από τα ακόλουθα διαγράμματα όπου φαίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του γυαλιού στη βορειοδυτική και βορειοανατολική όψη του γλυπτού μαζί με τη μεταβολή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος στη διάρκεια των τριών ημερών που διεξήχθησαν οι μετρήσεις.



**Διάγραμμα 7.3.1:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας του γυαλιού της βορειοδυτικής όψης του γλυπτού στη διάρκεια των τριών ημερών που πραγματοποιήθηκε η λήψη θερμογραφημάτων από το γλυπτό.

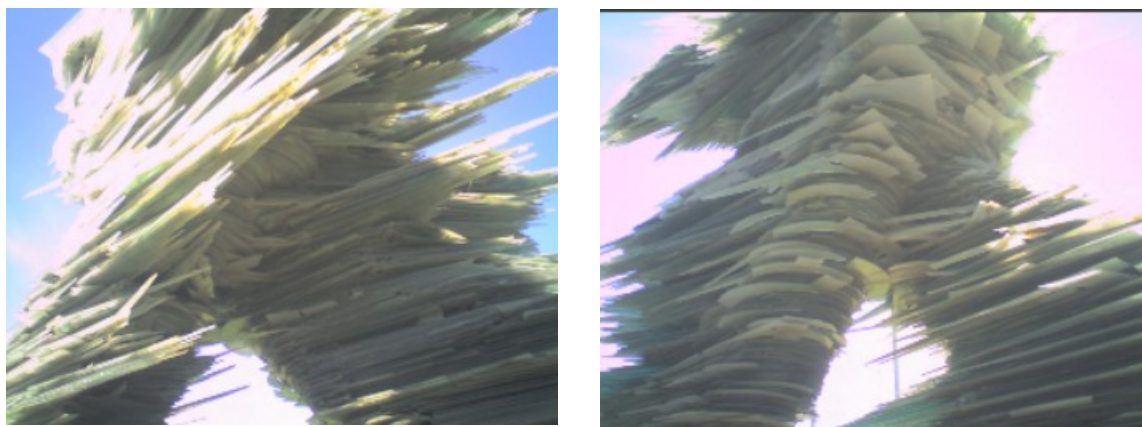


**Διάγραμμα 7.3.2:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας του γυαλιού της βορειοανατολικής όψης του γλυπτού στη διάρκεια των τριών ημερών που πραγματοποιήθηκε η λήψη θερμογραφημάτων από το γλυπτό.

### Μελέτη ειδικών περιοχών του γλυπτού

Υπέρυθρη φωτογραμμετρία χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη μελέτη ειδικών περιοχών στο γλυπτό οι οποίες παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω της θέσης τους. Οι περιοχές αυτές είναι: η περιοχή ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού, οι βάσεις των ποδιών του γλυπτού, και το κάθε πόδι ξεχωριστά. Συγκεκριμένα:

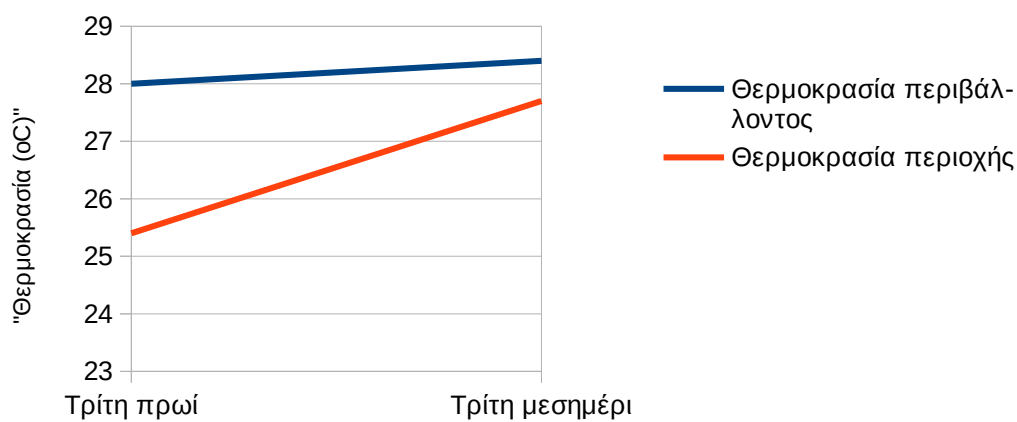
- Περιοχή ανάμεσα στα πόδια:** η μέση θερμοκρασία του σημείου αυτού κυμάνθηκε στις τρεις αυτές ημέρες των μετρήσεων από 25,4 ως 28,5 °C με μέγιστη θερμοκρασία να μετράται το μεσημέρι της Τετάρτης 7/6/2023. Κατά τη διάρκεια της Τρίτης και της Τετάρτης, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία αυξάνεται χωρίς ποτέ να υπερβαίνει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μεταβολή της θερμοκρασίας της περιοχής στη διάρκεια της Τρίτης και της Τετάρτης που παρελήφθησαν θερμογραφήματά του, φαίνεται παρακάτω.



**Εικόνα 7.3.20:** Φωτογραφία της περιοχής ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού από την πίσω μεριά του γλυπτού (αριστερά) και τη μπροστινή πλευρά του γλυπτού (δεξιά)

### Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας περιοχής ανάμεσα στα πόδια

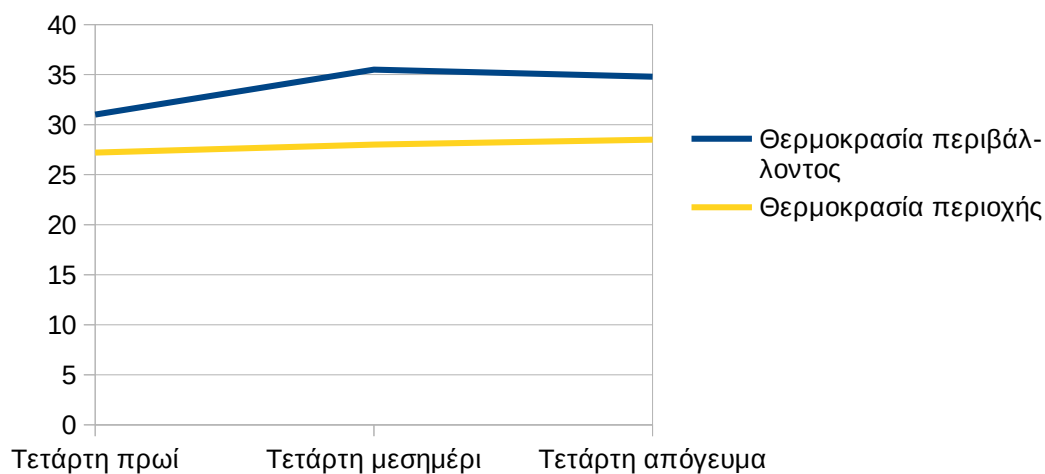
(Μετρήσεις Τρίτης 6/6/2023)



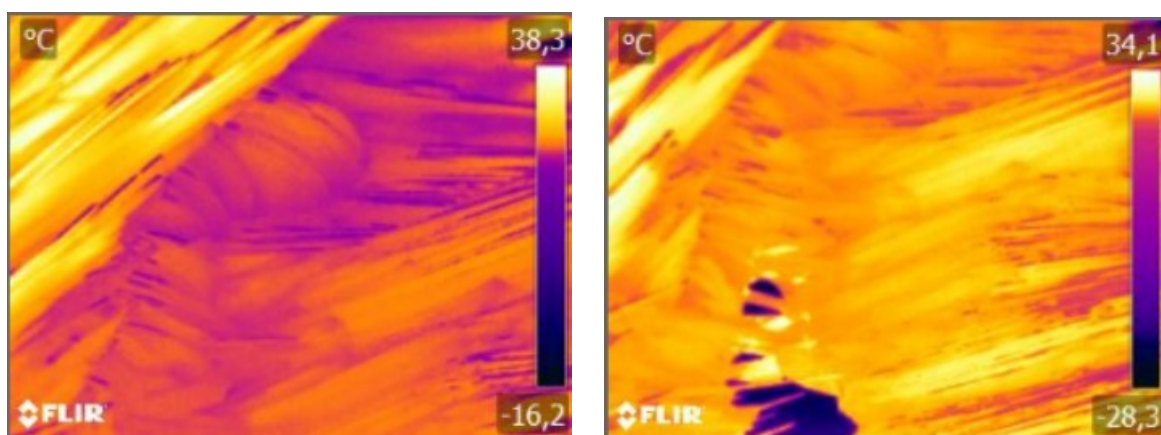
**Διάγραμμα 7.3.3:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της περιοχής ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού την Τρίτη 6/6/2023

## Μεταβολή θερμοκρασίας περιοχής ανάμεσα στα πόδια

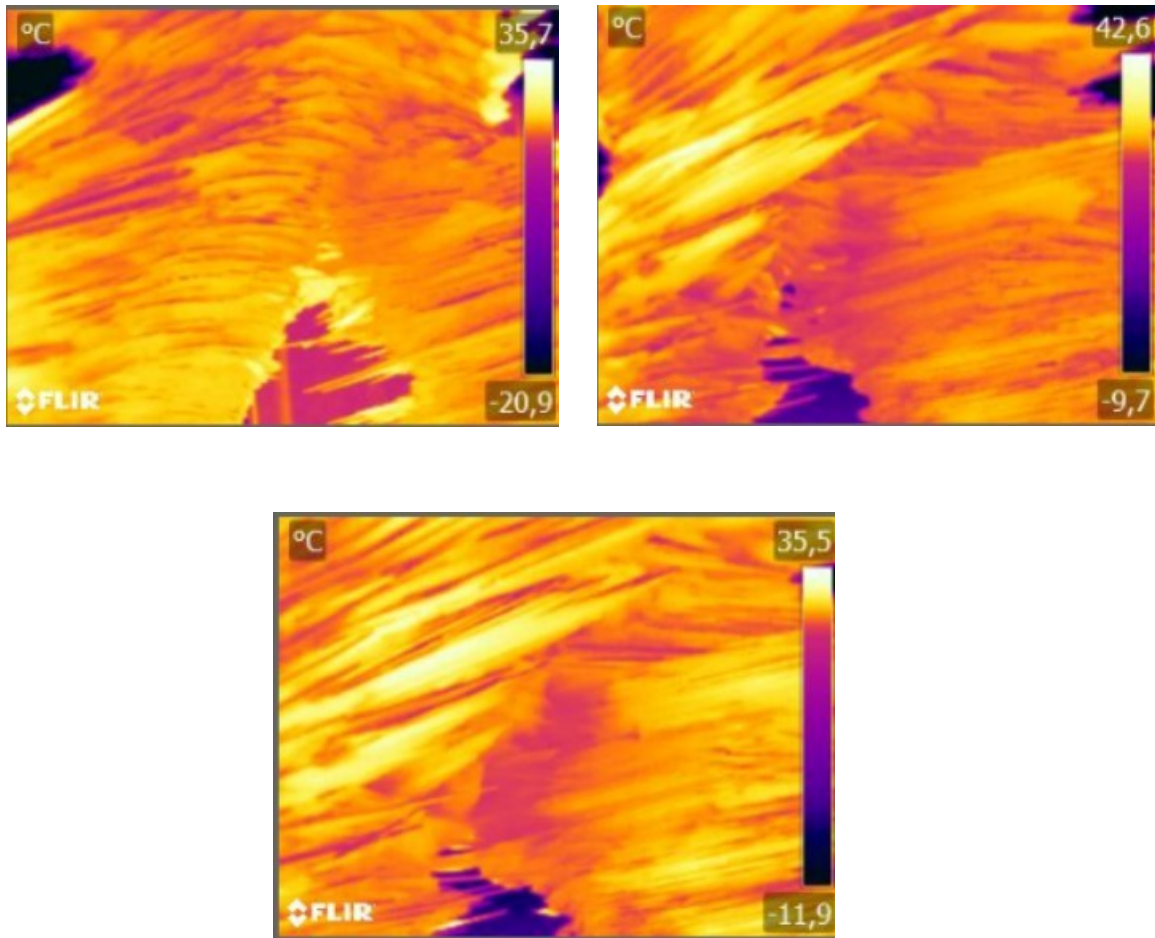
(Μετρήσεις Τετάρτης 7/6/2023)



**Διάγραμμα 7.3.4:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της περιοχής ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού την Τετάρτη 7/6/2023



**Εικόνα 7.3.21:** Περιοχή ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού το πρωί (αριστερά) και το μεσημέρι (δεξιά) της Τρίτης 6/6/2023

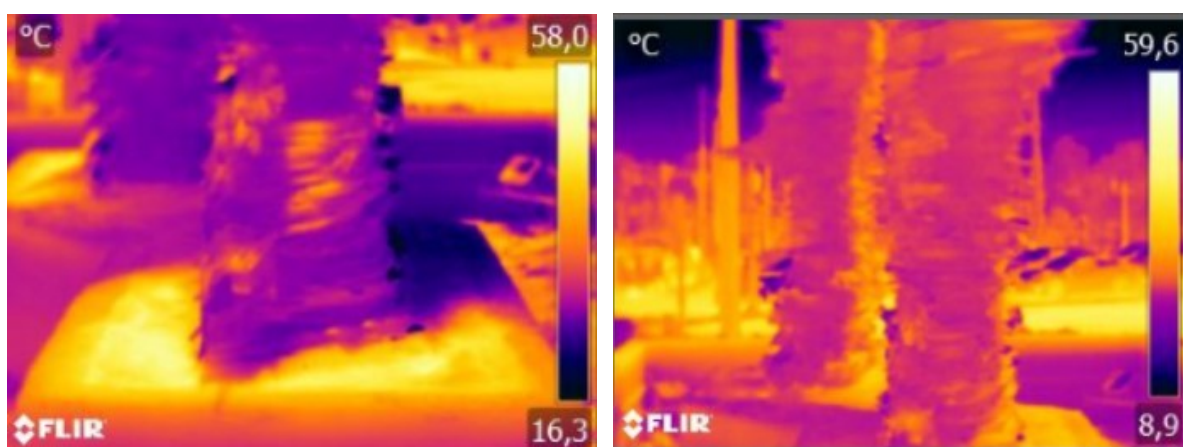


*Εικόνα 7.3.22: Περιοχή ανάμεσα στα πόδια του γλυπτού το πρωί (πάνω αριστερά) και το μεσημέρι (πάνω δεξιά) και το απόγευμα (κάτω) της Τετάρτης 7/6/2023*

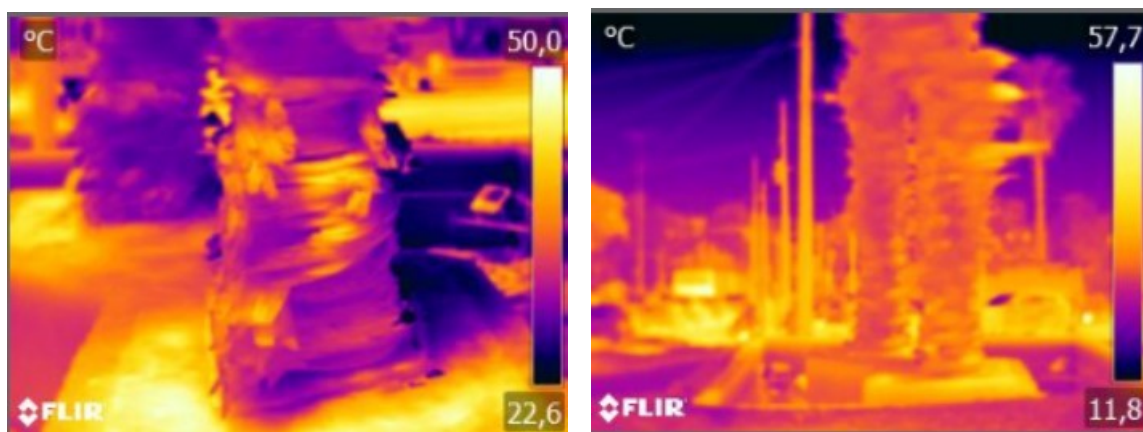
- Κάτω μέρος ποδιών γλυπτού – βάσεις γλυπτού:** Σημείο ειδικού ενδιαφέροντος αποτελούν επίσης τα κάτω μέρη των ποδιών του γλυπτού, καθώς αυτά δέχονται μεγάλο μέρος του βάρους της κατασκευής. Παρατηρείται πως την Τρίτη 6/6/2023 η θερμοκρασία της περιοχής μειώθηκε κατά περίπου 4 °C από το μεσημέρι ως το απόγευμα (από τους 33,45 °C το μεσημέρι μειώθηκε στους 29,1 °C το απόγευμα). Αντίθετα, την Τετάρτη 7/6/2023 η θερμοκρασία αυξήθηκε κατά περίπου μισό βαθμό Κελσίου (από τους 36,1 °C το μεσημέρι αυξήθηκε στους 36,45 °C το απόγευμα, δηλαδή παρέμεινε περίπου σταθερή). Την Τρίτη μάλιστα, η θερμοκρασία του γυαλιού το μεσημέρι ήταν μεγαλύτερη από του περιβάλλοντος και το απόγευμα βρέθηκε μικρότερη. Τα παραπάνω φαίνονται στα ακόλουθα διαγράμματα καθώς και στα θερμογραφήματα που παρελήφθησαν.



**Εικόνα 7.3.23:** Κάτω μέρος ποδιών του γλυπτού (βορειοανατολική πλευρά γλυπτού)



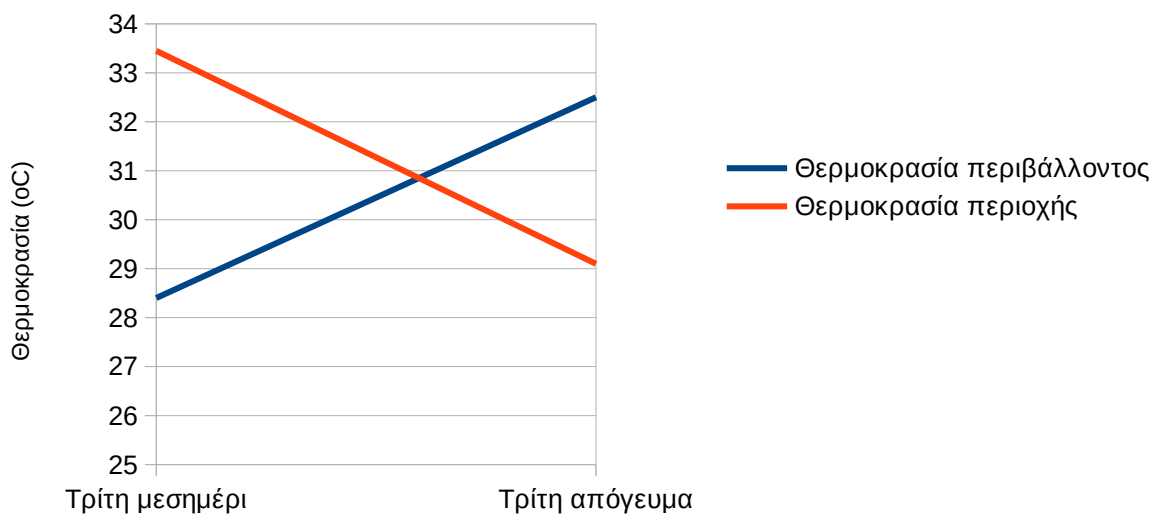
**Εικόνα 7.3.24:** Κάτω μέρος ποδιών του γλυπτού (βορειοανατολική πλευρά γλυπτού) το μεσημέρι (αριστερά) και το απόγευμα (δεξιά) της Τρίτης 6/6/2023



**Εικόνα 7.3.25:** Κάτω μέρος ποδιών του γλυπτού (βορειοανατολική πλευρά γλυπτού) το μεσημέρι (αριστερά) και το απόγευμα (δεξιά) της Τετάρτης 7/6/2023

### Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας βάσεων αγάλματος

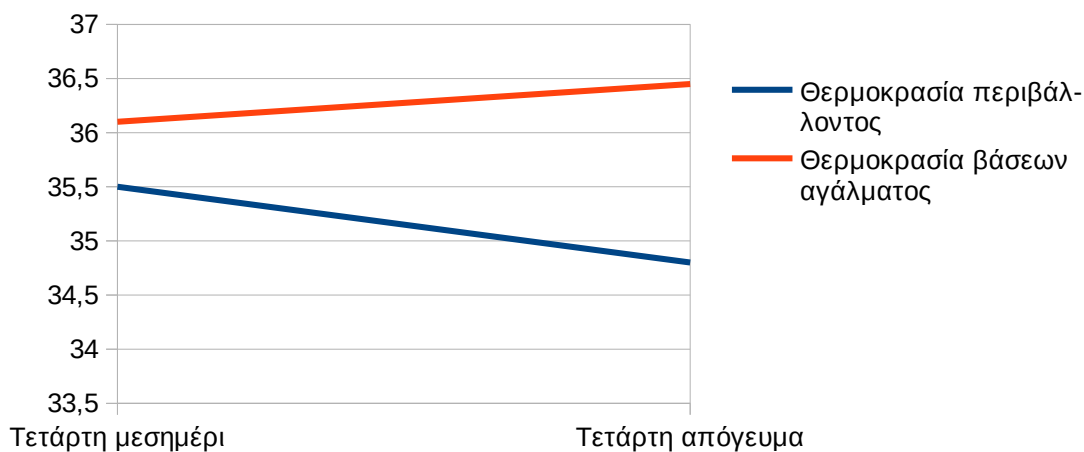
(Μετρήσεις Τρίτης 6/6/2023)



**Διάγραμμα 7.3.5:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της περιοχής των βάσεων του γλυπτού την Τρίτη 6/6/2023

### Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας περιοχής βάσεων αγάλματος

{Μετρήσεις Τετάρτης 7/6/2023}



**Διάγραμμα 7.3.6:** Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της περιοχής των βάσεων του γλυπτού την Τετάρτη 7/6/2023

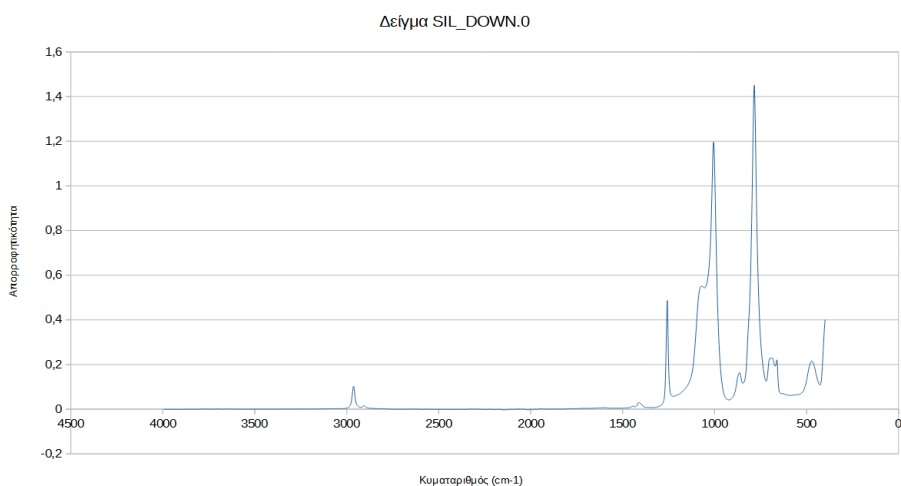
## (7.4) Φασματοσκοπία υπεράυθρου (ATR - FTIR)

- **Αποτελέσματα εξέτασης δειγμάτων σιλικόνης από το κάτω μέρος του γλυπτού (SIL\_DOWN):** Το δείγμα είναι από σιλικόνη, ένα πολυμερές με συντακτικό τύπο  $[R_2SiO]_n$  όπου R μια μεθυλομάδα, αιθυλομάδα ή μεγαλύτερης τάξης ομάδα. Παρατηρείται ότι εμφανίζονται κορυφές περίπου στα  $3000\text{ cm}^{-1}$ , περίπου στα  $1450\text{ cm}^{-1}$ , περίπου στα  $1300\text{ cm}^{-1}$ , περίπου στα  $1000\text{ cm}^{-1}$  καθώς και τρεις κορυφές περίπου στα  $700 - 800\text{ cm}^{-1}$ . Με βάση πίνακα στον οποίο αντιστοιχίζονται τιμές του κυματηριθμού με συγκεκριμένες δονήσεις δεσμών και συνεπώς με συγκεκριμένες ουσίες [63], εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα [132]:

- Η κορυφή στα  $3000\text{ cm}^{-1}$  περίπου αντιστοιχεί στην ύπαρξη μεθυλομάδας ( $\text{CH}_3$ -) και είναι δόνηση ασυμμετρικής τάσης (asymmetric stretch).
- Η κορυφή στα  $1450\text{ cm}^{-1}$  περίπου αντιστοιχεί στην ύπαρξη ομάδας  $-\text{CH}_2-$  και είναι δόνηση ασυμμετρικής κάμψης (asymmetric bending).
- Η κορυφή στα  $1300\text{ cm}^{-1}$  περίπου αντιστοιχεί στην ύπαρξη δεσμού  $\text{Si}-\text{CH}_3$  και είναι δόνηση κάμψης (bending).
- Η κορυφή στα  $1200\text{ cm}^{-1}$  περίπου αντιστοιχεί στην ύπαρξη δεσμού  $\text{Si} - \text{C}$  και είναι δόνηση τάσης (stretch).
- Η κορυφή στα  $1000\text{ cm}^{-1}$  περίπου αντιστοιχεί στην ύπαρξη  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  και είναι δόνηση ασύμμετρης τάσης (assymetric stretch).
- Η κορυφή στα  $796\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην ύπαρξη δεσμού  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  και είναι δόνηση κάμψης (bending).

Διαπιστώνεται συνεπώς πως η σιλικόνη αυτή είναι πολυσιλοξάνη και αποτελείται από μακρομόρια των οποίων ο κύριος σκελετός είναι  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  με πλευρικές ομάδες μέθυλομάδες, αιθυλομάδες ή μεγαλύτερες υδρογονανθρακικές αλυσίδες.



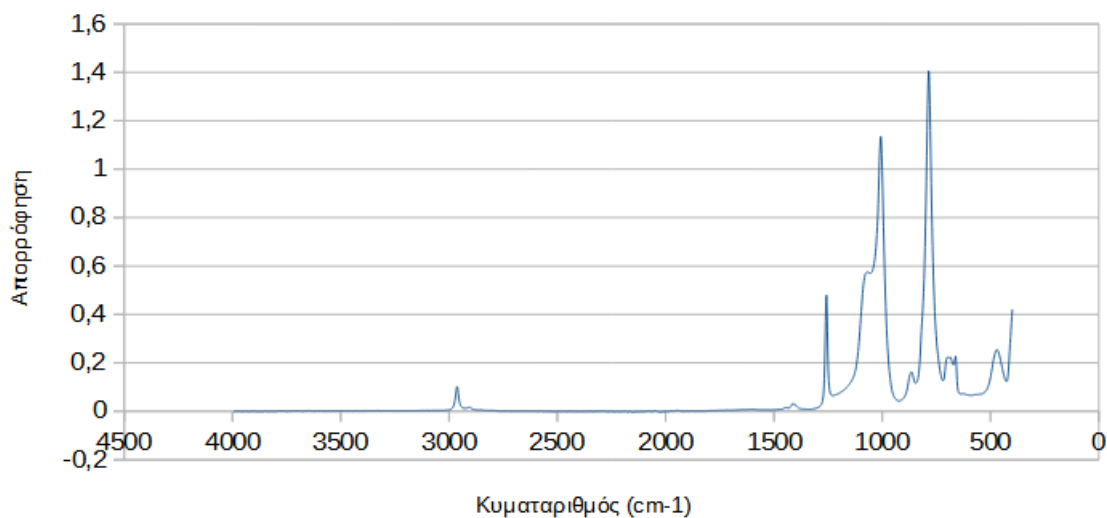


**Διάγραμμα 7.4.1:** Φάσμα ATR – FTIR για το δείγμα σιλικόνης (SIL\_DOWN).

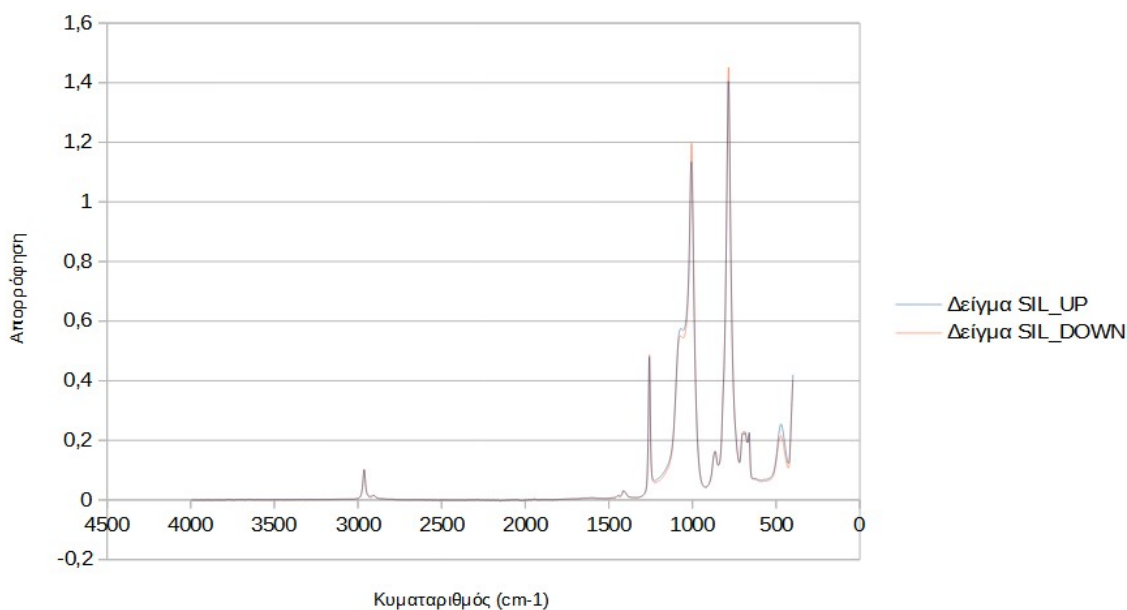
- Αποτελέσματα εξέτασης δειγμάτων σιλικόνης από το πάνω μέρος του γλυπτού (SIL\_UP):**

Το δείγμα αυτό είναι επίσης από πολυσιλοξάνη και επομένως αναμένεται να εντοπιστούν δεσμοί πυριτίου και οξυγόνου που απαρτίζουν και τον κύριο κορμό του μορίου, μαζί με ενώσεις του άνθρακα με το υδρογόνο. Συγκεκριμένα οι κορυφές που εντοπίστηκαν, τοποθετούνται περίπου στις ίδιες τιμές κυματαριθμού με εκείνες του δείγματος SIL\_DOWN, αλλά ελαφρώς μετατοπισμένες, κάτι που υποδεικνύει πως πρόκειται για το ίδιο υλικό, αλλά η πολυσιλοξάνη SIL\_UP έχει υποστεί γήρανση λόγω άμεσης έκθεσης στην UV ακτινοβολία. Διαφορές εντοπίζονται κυρίως στις κορυφές στα  $1000\text{cm}^{-1}$ ,  $1200\text{cm}^{-1}$  και στις κορυφές  $650 - 900\text{cm}^{-1}$  οι οποίοι αντιστοιχούν σε δεσμούς Si-O-Si, Si-C και Si-O-C. Αυτό φαίνεται και στο κοινό διάγραμμα για τα δύο δείγματα (**Διάγραμμα 7.4.3**). Πιθανότατα η ακτινοβολία UV έχει καταφέρει να διασπάσει τέτοιους δεσμούς εντός της σιλικόνης και να υποβαθμίσει την αντοχή της.

Δείγμα SIL\_UP.0



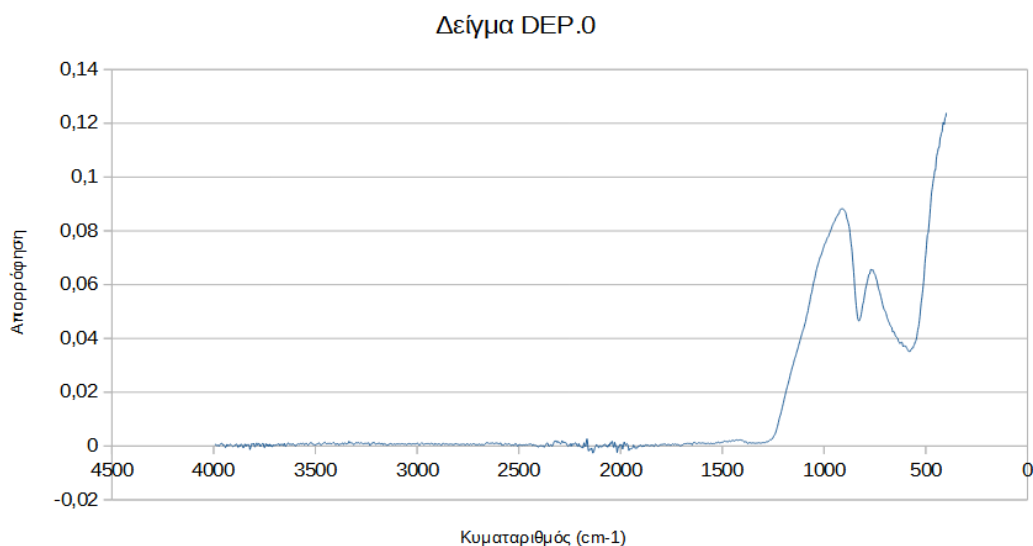
**Διάγραμμα 7.4.2:** Φάσμα ATR – FTIR για το δείγμα σιλικόνης (SIL\_UP).



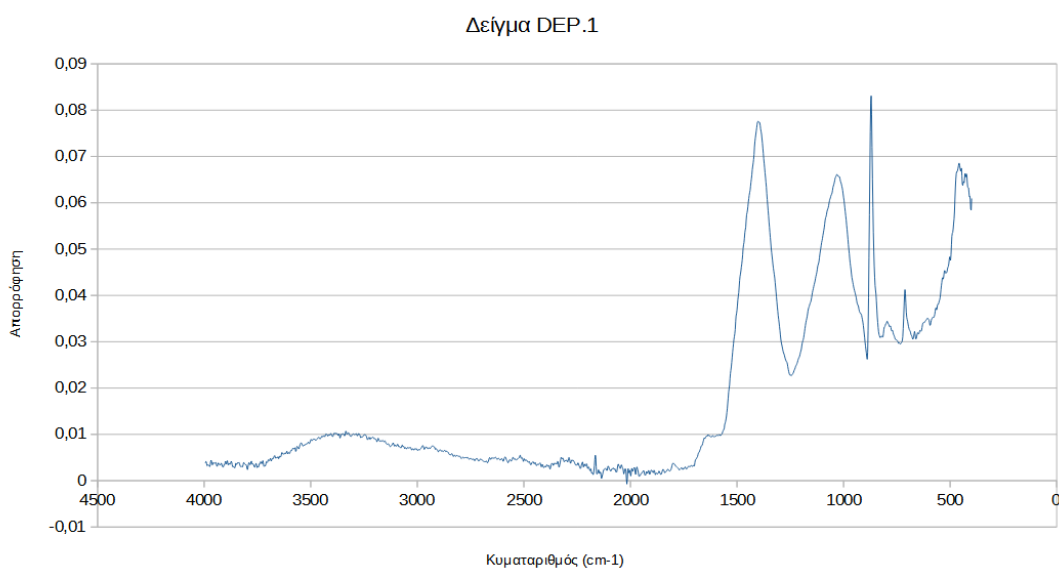
**Διάγραμμα 7.4.3:** Κοινό φάσμα ATR-FTIR για τα δύο δείγματα σιλικόνης, SIL\_UP και SIL\_DOWN.

- **Εξέταση επικαθίσεων:** Παρατηρώντας προσεκτικά τα φάσματα των δειγμάτων DEP.0 (**Διάγραμμα 7.4.4**) και DEP.1 (**Διάγραμμα 7.4.5**) εντοπίζονται κορυφές σε τιμές κυματαριθμού  $1440\text{ cm}^{-1}$  (αντισυμμετρική τάση – antisymmetric stretching),  $875\text{ cm}^{-1}$  (αντισυμμετρική τάση – antisymmetric stretching) και  $715\text{ cm}^{-1}$  (κάμψη στο επίπεδο – in-plane bending) οι οποίες αντιστοιχούν στην ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ) και αργιλοπυριτικών ενώσεων [131]. Η παρουσία ατόμων που συνθέτουν αυτές τις ενώσεις

επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση SEM-EDAX στο οποίο φαινόταν αυξημένη συγκέντρωση άνθρακα, οξυγόνου ασβεστίου, αργιλίου και πυριτίου στις περιοχές με επικαθίσεις. Το ασβέστιο, το αργίλιο και το πυρίτιο είναι ενώσεις που μεταφέρονται από το χώμα με τον αέρα ενώ ο άνθρακας και το οξυγόνο εντοπίζονται ενωμένοι σε ρύπους της ατμόσφαιρας (CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, VOCs).



**Διάγραμμα 7.4.4:** Φάσμα ATR – FTIR για το δείγμα DEP.0.



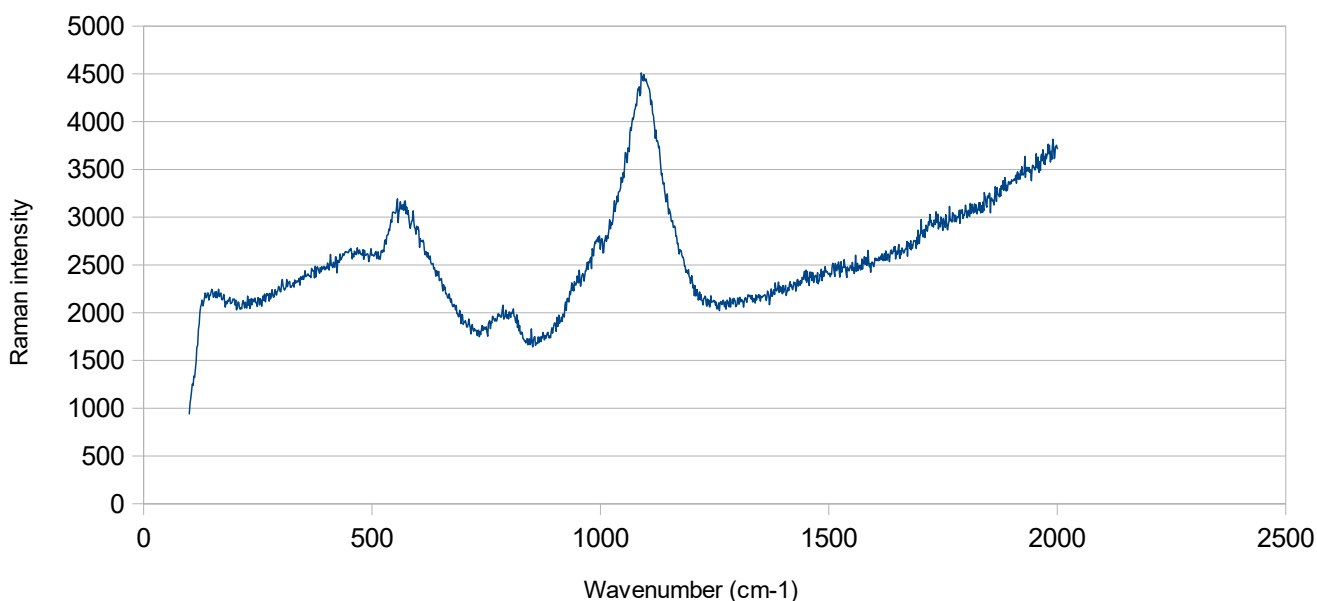
**Διάγραμμα 7.4.5:** Φάσμα ATR – FTIR για το δείγμα DEP.1.

### (7.5) Φασματοσκοπία μ-Raman.

Η ανάλυση των δειγμάτων καθαρού γυαλιού, γυαλιού με επικαθίσεις, σιλικόνης και επικαθίσεων του γυαλιού έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

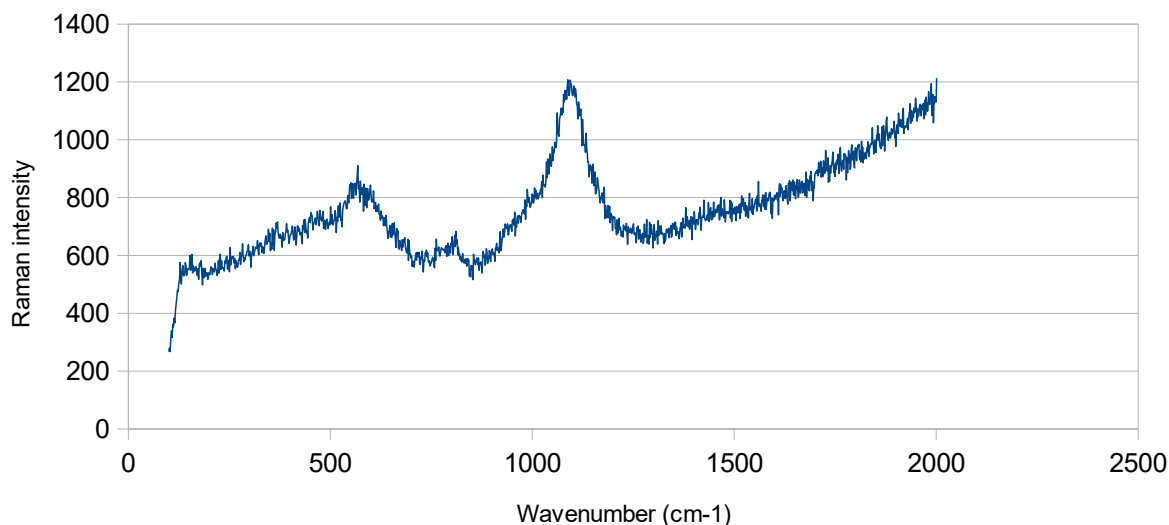
- Ανάλυση δειγμάτων καθαρού γυαλιού:** Από την ανάλυση του δείγματος γυαλιού το οποίο είχε προηγουμένως καθαριστεί με αλκοόλη προέκυψαν τα εξής φάσματα. Σε αυτά εντοπίζονται δύο μεγάλες κορυφές σε κυματαριθμούς  $580 - 600 \text{ cm}^{-1}$  και  $1100 \text{ cm}^{-1}$  οι οποίες αντιστοιχούν σε διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) ή δεσμό  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  και οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) και οξείδιο του νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Μικρότερες κορυφές εντοπίζονται επίσης σε κυματαριθμούς  $100 \text{ cm}^{-1}$  υποδηλώνοντας την παρουσία  $\text{SiO}_4$  και  $700 \text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί σε δεσμούς  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . Η μεγαλύτερη σε ένταση ακτινοβολία του laser στο δεύτερο φάσμα καθιστά τις κορυφές πιο ευδιάκριτες. Από την ένταση των κορυφών διαπιστώνεται ότι η ένταση της κορυφής στα  $1100 \text{ cm}^{-1}$  (που αντιστοιχεί στους δεσμούς πυριτίου) είναι 5 φορές μεγαλύτερη από την ένταση της κορυφής στα  $580 - 600 \text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στο οξείδιο του νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι το γυαλί είναι γυαλί σόδα – ασβέστη (soda lime glass).

Φάσμα Raman δείγματος καθαρού γυαλιού  
(εστίαση x5 και ένταση ακτινοβολίας laser 5%)



**Διάγραμμα 7.5.1:** Φάσμα  $\mu$ -Raman εξέτασης δείγματος καθαρού γυαλιού (εστίαση x5 και 5% ένταση ακτινοβολίας laser)

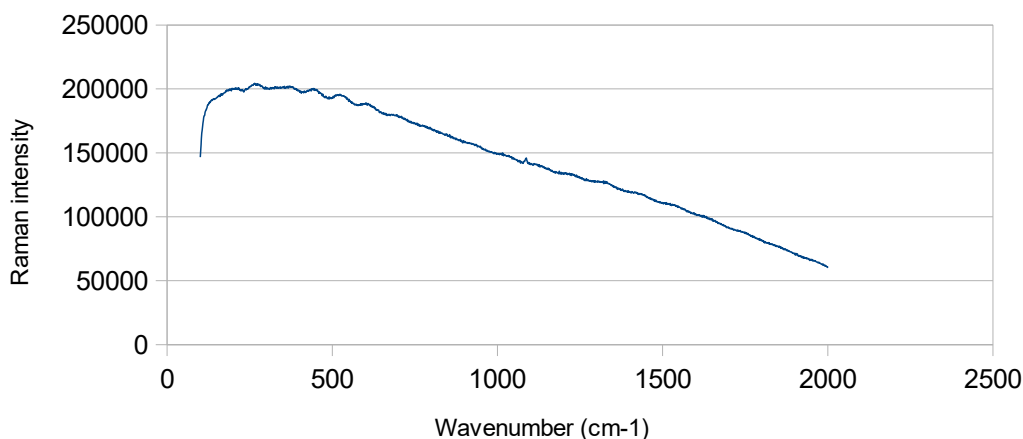
Φάσμα Raman δείγματος καθαρού γυαλιού  
(εστίαση x5 και ένταση ακτινοβολίας laser 1%)



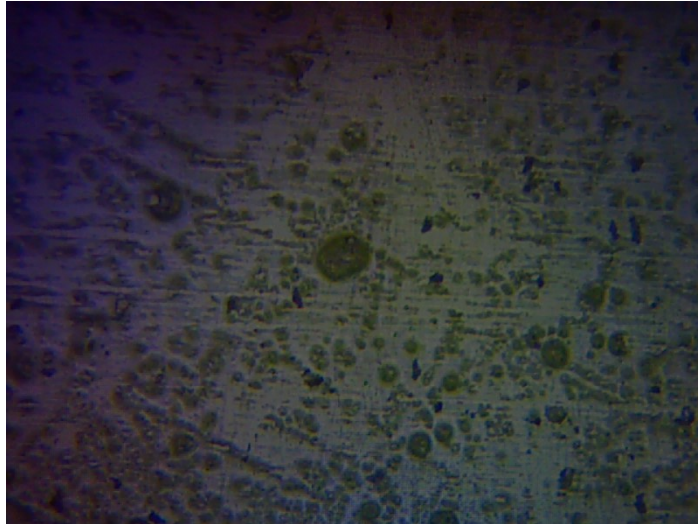
**Διάγραμμα 7.5.2:** Φάσμα μ-Raman εξέτασης δείγματος καθαρού γυαλιού (εστίαση x5 και 1% ένταση ακτινοβολίας laser)

- **Εξέταση επικαθίσεων στην επιφάνεια του γυαλιού:** Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση δείγματος από επικαθίσεις στην επιφάνεια του γυαλιού. Στο φάσμα που προέκυψε εντοπίζεται κορυφή στα 1083 cm<sup>-1</sup> η οποία αντιστοιχεί σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>). Η ύπαρξη του ανθρακικού ασβεστίου στις επικαθίσεις επιβεβαιώνεται και από τη φασματοσκοπία υπερύθρου (ATR-FTIR).

Φάσμα Raman δείγματος επικαθίσεων στη γυάλινη  
επιφάνεια

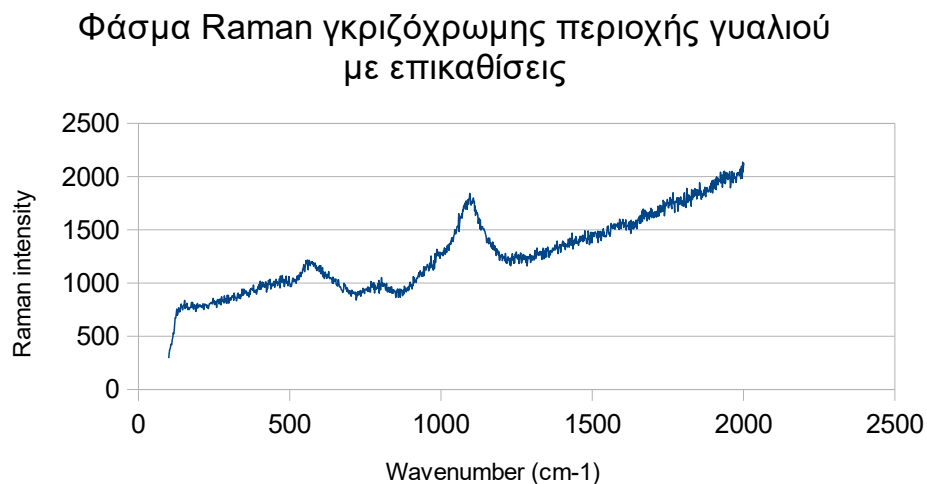


**Διάγραμμα 7.5.3:** Φάσμα μ-Raman εξέτασης δείγματος επικαθίσεων στην επιφάνεια του γυαλιού (εστίαση x5 και 1% ένταση ακτινοβολίας laser)

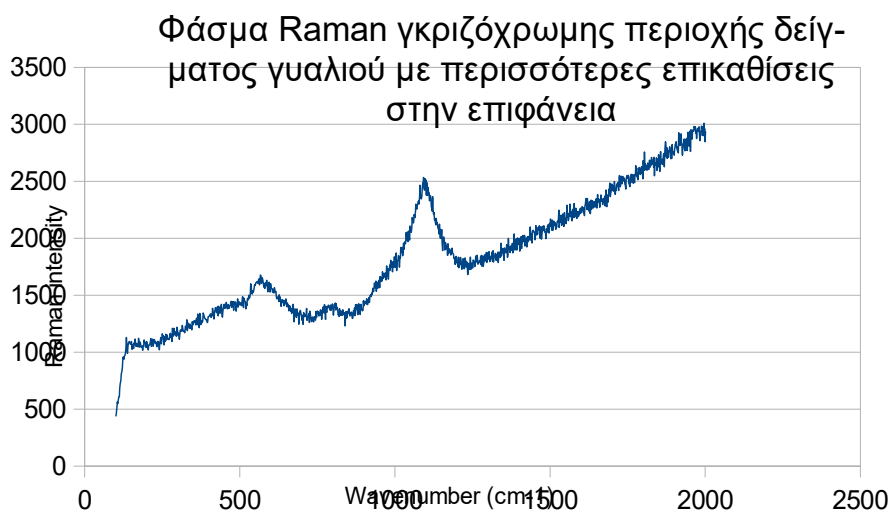


**Εικόνα 7.5.1:** Φωτογραφία επικαθίσεων πράσινου χρώματος στη γυάλινη επιφάνεια (Λήψη με κάμερα μικροσκοπίου οργάνου ανάλυσης μ-Raman)

- **Ανάλυση περιοχών της γυάλινης επιφάνειας, γκριζου χρώματος με επικαθίσεις:** Πραγματοποιήθηκε ανάλυση δείγματος γυαλιού με επικαθίσεις στην επιφάνειά του. Το δείγμα εξετάστηκε σε δύο διαφορετικές περιοχές. Το χρώμα και των δύο ήταν γκριζο και υπήρχε μεγάλη ποσότητα επικαθίσεων στην επιφάνεια. Τα φάσματα που προέκυψαν είναι ίδια με εκείνα που προέκυψαν για το καθαρό γυαλί και δε διακρίνεται κάποια επικαθίση.



**Διάγραμμα 7.5.4:** Φάσμα μ-Raman εξέτασης γκριζόχρωμης περιοχής γυαλιού με επικαθίσεις στην επιφάνεια



**Διάγραμμα 7.5.5:** Φάσμα  $\mu$ -Raman εξέτασης γκριζόχρωμης περιοχής γυαλιού με ακόμα περισσότερες επικαθίσεις στην επιφάνεια

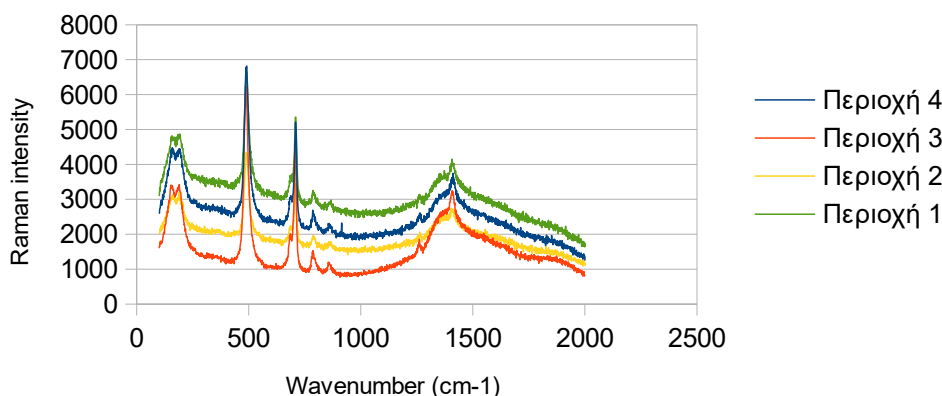
- **Ανάλυση δειγμάτων σιλικόνης από την πάνω πλευρά και τη βάση του γλυπτού:**  
 Πραγματοποιήθηκε επίσης ανάλυση δύο δειγμάτων σιλικόνης, ενός από την κάτω και ενός από την πάνω πλευρά του γλυπτού. Στην περίπτωση της κάτω σιλικόνης εξετάστηκαν τέσσερις περιοχές του δείγματος ενώ στην περίπτωση της πάνω σιλικόνης εξετάστηκαν δύο περιοχές. Και στα δύο δείγματα, σε όλες τις περιοχές εξέτασης, εντοπίστηκαν κορυφές στις ίδιες τιμές κυματαριθμού. Αυτές είναι:
  - μια κορυφή κοντά στα  $1400$  με  $1500\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στην ύπαρξη δεσμού με αρωματικό δακτύλιο.
  - μια κορυφή κοντά στα  $1300\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στην παρουσία αλάτων καρβοξυλικών οξέων.
  - δύο κορυφές κοντά στην περιοχή από  $800$  ως  $900\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στην ύπαρξη δεσμών με αρωματικό δακτύλιο.
  - μία κορυφή κοντά στα  $700\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στην ύπαρξη δεσμών C-C ή και δεσμών C=S.
  - μία κορυφή κοντά στην περιοχή από  $500$  ως  $550\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στην ύπαρξη δεσμών Si – O – Si. Η κορυφή αυτή έχει και τη μεγαλύτερη ένταση από όλες, κάτι που επιβεβαιώνει την παρούσα υπόθεση μιας και το πυρίτιο είναι το στοιχείο που βρίσκεται σε αφθονία στη σιλικόνη.

- Δύο κορυφές στην περιοχή από 200 ως 300  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες αντιστοιχούν στην ένωση μετάλλου με οξυγόνο, πράγμα φυσιολογικό δεδομένου ότι η σιλικόνη περιέχει μέταλλα όπως ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg) και πυρίτιο (Si).

Η παρουσία των παραπάνω ουσιών και ενώσεων στη σιλικόνη επιβεβαιώνεται και από στοιχειακές αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στο υλικό [73]. Πρόκειται συνεπώς για πολυσιλοξάνη καθώς αποτελείται από μακρομόρια των οποίων ο κύριος κορμός δομείται από δεσμούς  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  και τα άτομα πυριτίου συνδέονται οργανικές πλευρικές ομάδες (κυρίως υδρογονανθρακικές αλυσίδες). Τα παραπάνω συμφωνούν και με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Παρατηρώντας το κοινό διάγραμμα σιλικόνης πάνω και κάτω μέρους γλυπτού, εντοπίζεται μια μικρή διαφορά στις θέσεις των κορυφών ανάμεσα στα δείγματα της πάνω και της κάτω σιλικόνης. Αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της φασματομετρίας υπερύθρου, όπου υποστηρίχθηκε ότι η πάνω σιλικόνη είναι πιο υποβαθμισμένη λόγω αμεσότερης και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα έκθεση στη UV ακτινοβολία.

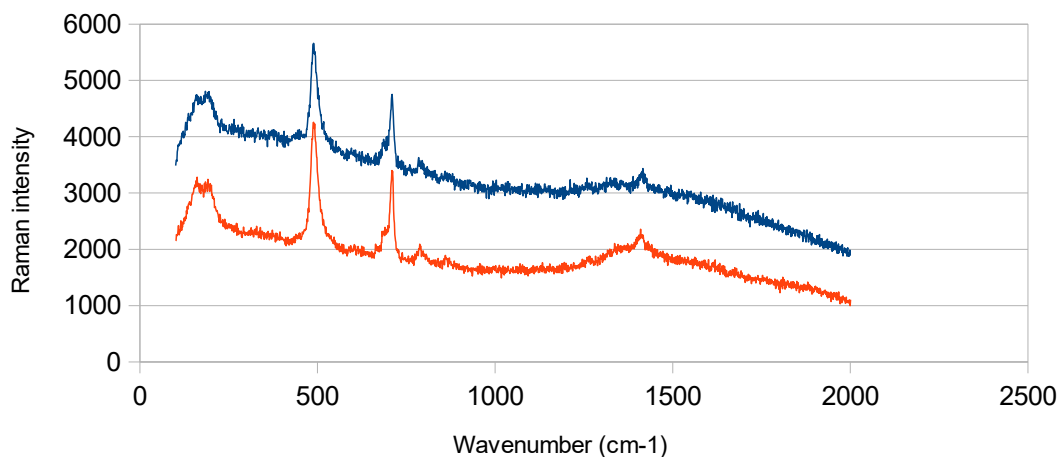
#### Φάσμα Raman δείγματος σιλικόνης από τη βάση του γλυπτού



**Διάγραμμα 7.5.6:** Φάσμα  $\mu$ -Raman δείγματος σιλικόνης από τη βάση του γλυπτού – συνολική παρουσίαση και των τεσσάρων περιοχών εξέτασης

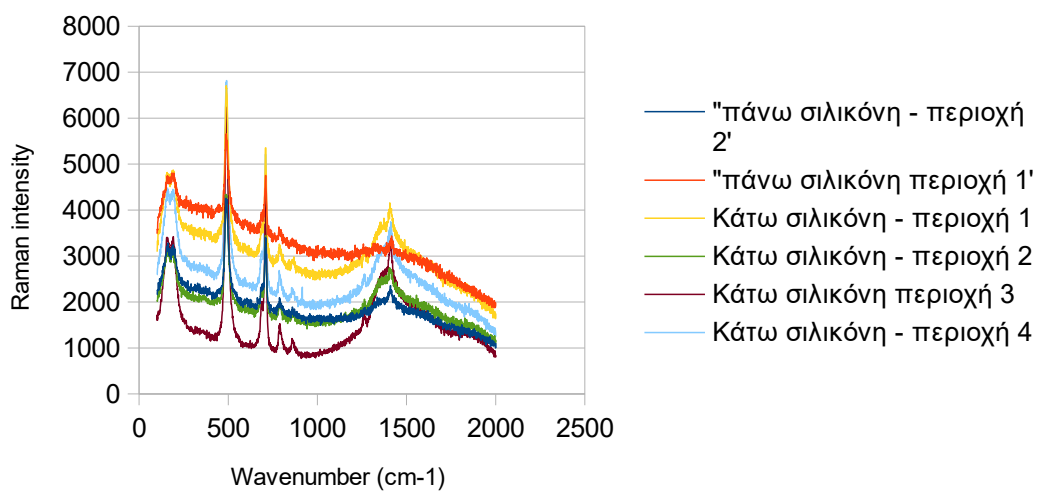


### Φάσμα Raman εξέτασης δείγματος σιλικόνης από το πάνω μέρος του γλυπτού



**Διάγραμμα 7.5.7:** Φάσμα  $\mu$ -Raman δείγματος σιλικόνης από το πάνω μέρος του γλυπτού – συνολική παρουσίαση και των δύο περιοχών εξέτασης

### Φάσμα Raman δειγμάτων πάνω και κάτω σιλικόνης



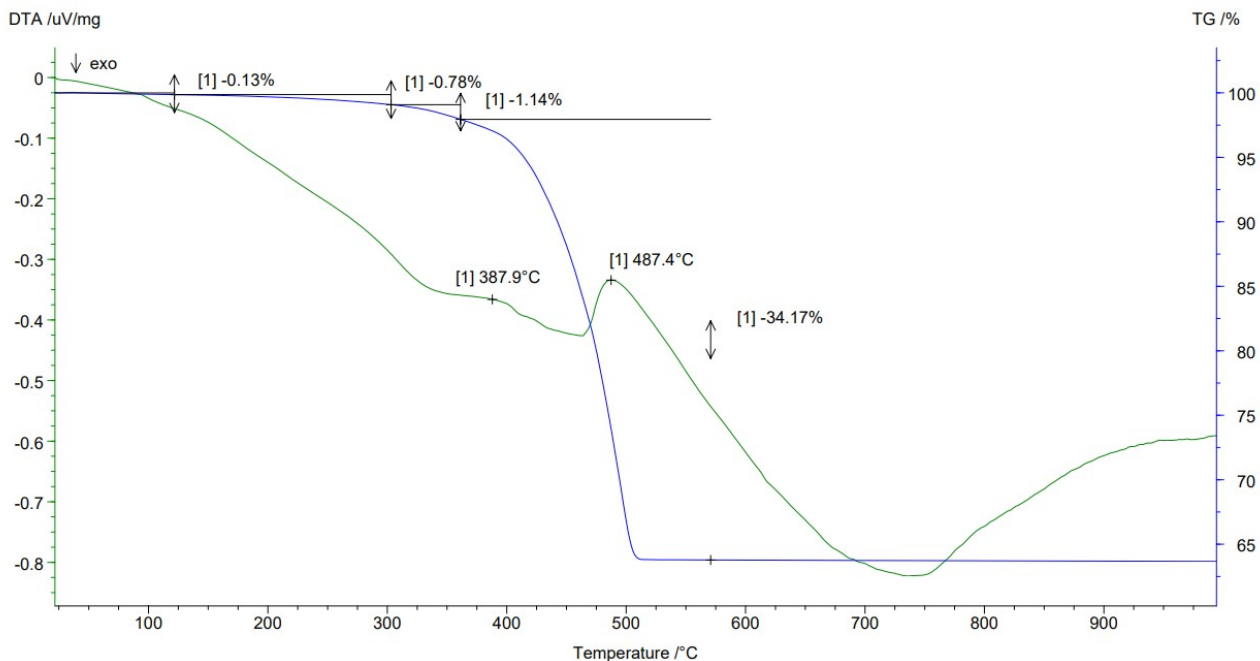
**Διάγραμμα 7.5.8:** Φάσμα *μ-Raman* δειγμάτων σιλικόνης από το πάνω μέρος και από τη βάση του γλυπτού

**(7.6) Θερμική ανάλυση (DTA - TG)**

Πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση (DTA – TG) σε δύο δείγματα πολυσιλοξάνης, ένα από τη βάση του Δρομέα και ένα από την πάνω πλευρά του γλυπτού.

- **Στο δείγμα *drom\_down*:** Πραγματοποιείται απώλεια μάζας:
  - στην περιοχή κοντά στους 100 °C, η απώλεια μάζας οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα.
  - στην περιοχή 150 ως 400 °C η οποία αντιστοιχεί σε κορυφή ενδόθερμης μεταβολής στο διάγραμμα θερμοδιαφορικής ανάλυσης (πράσινη καμπύλη) και οφείλεται στη διάσπαση δεσμών μεταξύ πυριτίου και υδροξυλίου (Si – OH) και δεσμών μεταξύ πυριτίου και οξυγόνου ενωμένου με ανθρακική αλυσίδα R (Si – OR).
  - στην περιοχή από 400 ως 525 °C και οφείλεται στην αποσύνθεση οργανικών ομάδων και σε αντίδραση συμπύκνωσης ανάμεσα σε Si-OH, Si-CH<sub>3</sub> και Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Η μεταβολή αυτή παρουσιάζεται και ως κορυφή ενδόθερμης διεργασίας στο διάγραμμα θερμοδιαφορικής ανάλυσης.

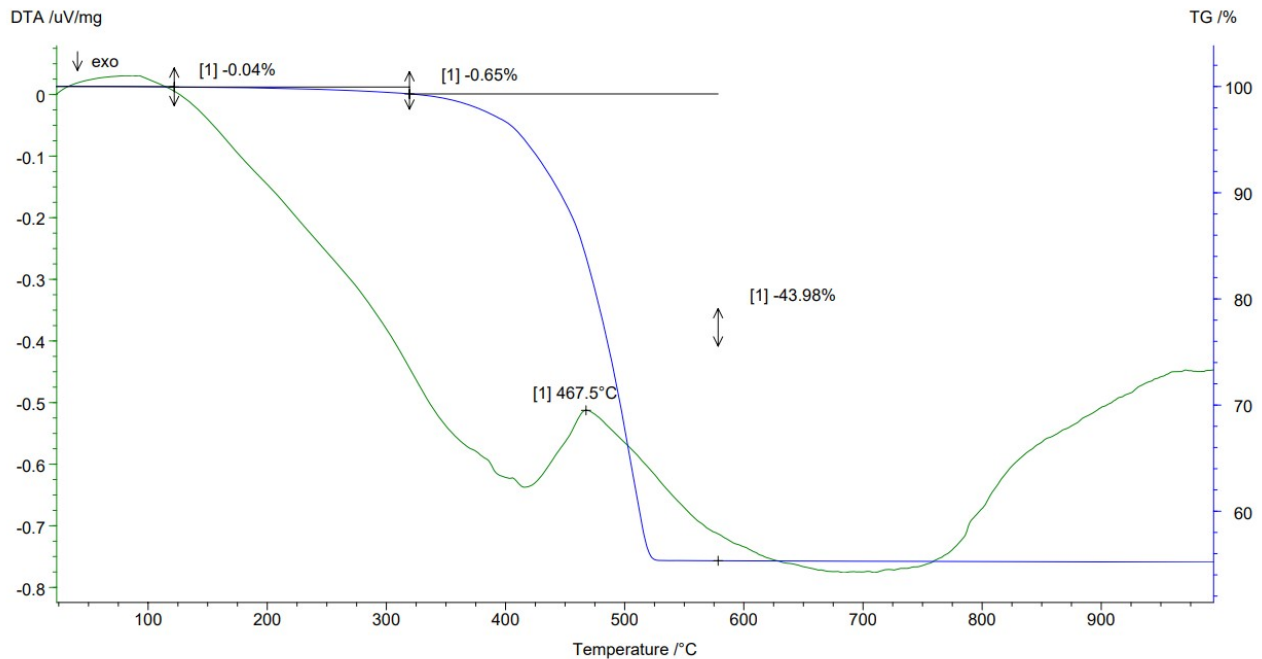
Τέλος, ο ρυθμός απώλειας μάζας πάνω από τους 525 °C μειώνεται σημαντικά λόγω διάσπασης ομοιοπολικών δεσμών Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> και Si-CH<sub>3</sub>.



**Διάγραμμα 7.7.1:** Αποτελέσματα θερμοβαρυσμετρικής TG (μπλε καμπύλη) και θερμοδιαφορικής ανάλυσης DTA (πράσινη καμπύλη) δείγματος *drom\_down* σιλικόνης

- **Όσον αφορά τη θερμική συμπεριφορά του δείγματος *drom\_up*:** Η συμπεριφορά του δείγματος είναι περίπου ίδια με εκείνη του δείγματος *drom\_down*. Πραγματοποιείται απώλεια μάζας:
  - κοντά στους 100 °C που αντιστοιχεί σε απώλεια υγρασίας
  - στην περιοχή από 100 ως 425 °C που αντιστοιχεί στη διάσπαση δεσμών μεταξύ πυριτίου και υδροξυλίου (Si – OH) και δεσμών μεταξύ πυριτίου και οξυγόνου ενωμένου με ανθρακική αλυσίδα R (Si – OR).
  - στην περιοχή από 425 ως 525 °C που αντιστοιχεί στην αποσύνθεση οργανικών ομάδων και σε αντίδραση συμπύκνωσης ανάμεσα σε Si-OH, Si-CH<sub>3</sub> και Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Η αποσύνθεση αυτή εμφανίζεται και υπό μορφή μεγίστου που αντιστοιχεί σε ενδόθερμη διεργασία.
  - στην περιοχή μετά τους 525 °C όπου η αποσύνθεση επιβραδύνεται λόγω της διάσπασης ομοιοπολικών δεσμών Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> και Si-CH<sub>3</sub>
- **Σύγκριση των δύο διαγραμμάτων (για το δείγμα *drom\_up* και το δείγμα *drom\_down*):** Φαίνεται πως τα δύο αυτά διαγράμματα δεν είναι ίδια, αλλά οι θερμικές διασπάσεις για το δείγμα *drom\_up* συμβαίνουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τις αντίστοιχες για το δείγμα *drom\_down*. Παράλληλα, το ποσοστό απώλειας μάζας σε κάθε διάσπαση

είναι μεγαλύτερο για το δείγμα drom\_up σε σχέση με το δείγμα drom\_down. Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι η σιλικόνη από το πάνω μέρος του γλυπτού παρουσιάζει μειωμένη αντοχή σε θερμική καταπόνηση και μειωμένη χημική σταθερότητα, πράγμα το οποίο οφείλεται σε μεγαλύτερη έκθεση στη φθοροποιό επίδραση της UV ακτινοβολίας σε σχέση με τη σιλικόνη του κάτω μέρους του γλυπτού.



**Διάγραμμα 7.7.2:** Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής (μπλε καμπύλη) και θερμοδιαφορικής ανάλυσης (πράσινη καμπύλη) δείγματος drom\_up σιλικόνης

## Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα - Προοπτικές

Το γλυπτό “Ο Δρομέας” του Κώστα Βαρώτσου είναι ένα σύνθετο έργο τέχνης από πλάκες γυαλιού κολλημένες μεταξύ τους με σιλικόνη και στερεωμένες σε χαλύβδινο σκελετό. Όπως έδειξε η ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία συζευγμένη με χημική μικροανάλυση (SEM-EDAX), η φασματοσκοπία υπερύθρου και η φασματοσκοπία Raman, χρησιμοποιήθηκε γυαλί σόδα – ασβέστης (soda lime glass). Η σιλικόνη, είναι πολυσιλοξάνη, πολυμερικό υλικό που αποτελείται από μακρομόρια Si-O-Si με οργανικές πλευρικές ομάδες (κυρίως αλυσίδες υδρογονανθράκων).

Πάνω στη γυάλινη επιφάνεια εντοπίστηκαν επικαθίσεις σωματιδίων ποικίλης γεωμετρίας, χρώματος και υφής. Οι αποθέσεις αυτές σε κάποια σημεία είναι πιο πυκνές και σε άλλα λιγότερο. Όπως φάνηκε από την εξέταση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο συζευγμένο με χημική μικροανάλυση (SEM-EDAX) και με φασματοσκοπία υπερύθρου (ATR – FTIR), πρόκειται για  $\text{CaCO}_3$  και αργιλοπυριτικές ενώσεις οι οποίες προέρχονται από το έδαφος και μεταφέρονται με τον αέρα, ενώσεις του άνθρακα ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , υδρογονάνθρακες) οι οποίοι προέρχονται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων και τη θέρμανση των γύρω κατοικιών, χλώριο το οποίο μεταφέρεται με τα αερολύματα της θάλασσας, θειούχες ενώσεις (ως μέρος των ρυπαντών της ατμόσφαιρας) καθώς και ενώσεις άλλων στοιχείων.

Μέρος των επικαθίσεων αποτελεί υπολείμματα προηγούμενων καθαρισμών. Πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον καθαρισμό ώστε να μην προκαλεί φθορές στο γλυπτό, κυρίως όσον αφορά την εφαρμογή υψηλών πιέσεων κατά τον ψεκασμό με καθαριστικό και το ξέβγαλμα.

Τα προβλήματα φθοράς της κατασκευής είναι **χημικά** όσον αφορά προηγούμενους καθαρισμούς και την επίδραση του περιβάλλοντος και **μηχανικά** όσον αφορά τις δονήσεις που προκαλεί η διέλευση του μετρό από κοντινούς σταθμούς. Ακόμη, προβλήματα εντοπίστηκαν στο βάθρο στήριξης του έργου, στους οπλισμούς οι οποίοι έχουν οξειδωθεί σε ένα βαθμό, στην ανάπτυξη βλάστησης στη γύρω περιοχή και στη συσσώρευση υδάτων κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων. Φθορά παρουσιάζει, τέλος, η σιλικόνη η οποία υφίσταται κύκλους γήρανσης σε καθημερινή βάση λόγω της υπερϊώδους ακτινοβολίας. Σοβαρότερη είναι η φθορά στη σιλικόνη στο πάνω μέρος του αγάλματος όπου η έκθεση στην ακτινοβολία είναι πιο άμεση και διαρκεί περισσότερο.

Τα δεδομένα της παρούσας μελέτης θα χρησιμεύσουν σε μελλοντικές επεμβάσεις συντήρησης και προστασίας του γλυπτού. Προοπτικές για περαιτέρω έρευνα αποτελούν η διάγνωση της κατάστασης φθοράς του μεταλλικού σκελετού, η χρήση αισθητήρων καταγραφής θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας και κραδασμών και τέλος, η λήψη μέτρων προστασίας.

## Βιβλιογραφία

1. Julian Henderson, "Ancient Glass", Cambridge University Press, Cambridge 2013
2. Βασιλική Αργυροπούλου, Αικατερίνη Μαλέα, Γεώργιος Παναγιάρης, Αγγελική Στασινού, "Τεχνολογία Υλικών – Συντήρηση Έργων Τέχνης – Αποκατάσταση", Παιδαγωγικό Ινστιτούτο, 1999
3. Ελένη Κοντού, Δέσποινα Κοτζαμάνη, Βασίλειος Λαμπρόπουλος, "Γυαλί – Τεχνολογία, Διάβρωση και Συντήρηση", Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 1995
4. Αναστάσιος Αντωνάρας, Γεώργιος Κόρδας, "Ιστορία και Τεχνολογία Αρχαίου Γυαλιού", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Απρίλιος 2022
5. Holt, E., & Perra, M. (2021). Progetto Pran'e Siddi: Preliminary Report of Excavations at Nuraghe Sa Conca 'e sa Cresia (Siddi SU). *Layers, Archeologia Territorio Contesti*, 49-74.
6. "Enciclopedia Universale UNEDI", Volume 14, SCODE Edizioni, 1981
7. Marco Beretta, Giovanni di Pasquale, "Vitrum. Il Vetro fra Arte e Scienza nel Mondo Romano", Giunti Edizioni, Firenze 2004
8. Πλίνιος, "Φυσική Ιστορία (Historia Naturalis)", εκδόσεις ΑΓΡΑ, Αθήνα 2009
9. Newton R. G., "The Durability of Glass: A review", *Glass Technology*, v. 26 p. 21-38
10. Paolo Mazzoldi, Lezione "Scienza e Tecnologia dei Materiali", Appunti Didattiche "Storia e Leggenda del Vetro", Università di Padova
11. Bloch – Dermant, "The Art of French Glass (1860 – 1914)", The Vendome Press Editions, 1980
12. "Stained Glass in Medieval Europe", Department of Medieval Art, The Metropolitan Museum of Art (**ιστότοπος:** [https://www.metmuseum.org/toah/hd/glas/hd\\_glas.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/glas/hd_glas.htm))
13. Brigitte Kurmann – Schwarz, Elisabeth Pastan, "Investigations in Medieval Stained Glass. Materials, Methods and Expressions", BRILL Editions, 2019
14. Martinez Diez, "Alfonso VIII, Rey de Castilla y Toledo (1158 – 1214)", Trea Ediciones, 2007
15. Christopher Lightfoot, "Luxury Arts of Rome", The Metropolitan Museum of Art (**ιστότοπος:** [https://www.metmuseum.org/toah/hd/luxu/hd\\_luxu.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/luxu/hd_luxu.htm))
16. Rosemary Trentinella, "Roman Cameo Glass", The Metropolitan Museum of Art (**ιστότοπος:** [https://www.metmuseum.org/toah/hd/rcam/hd\\_rcam.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/rcam/hd_rcam.htm))
17. Cesare Brisi, "Chimica Applicata", Terza Edizione, Editrice Levotro & Bella, Torino 1997
18. Δημήτρης Παντελής, "Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά", εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2008

19. James Shelby, "Introduction to Glass Science and Technology", Royal Society of Chemistry, New York 2005
20. "Il Vetro come Elemento dell' Involucro Architettonico", Archivio delle Tecniche e dei Materiali per l' Architettura, Istituto Universitario di Architettura di Venezia (ιστότοπος: <http://materioteca.iuav.it/SitoRel0/vetro/proprieta03.html>)
21. L. D. Pye, H. J. Stevens, W. C. LaCourse, "Introduction to Glass Science", Conference Proceedings, New York State University, εκδόσεις Springer, 1970
22. "Il Vetro e l' Isolamento Acustico", (ιστότοπος: <http://www.esiglass.it/wp-content/uploads/2014/09/Il-vetro-e-lisolamento-acustico.pdf>)
23. Μιχαήλ Καρακασίδη, "Τεχνολογία Υλικών και Υαλοκεραμικών", εκδόσεις Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2015
24. Στυλιανός Λιοδάκης, "Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία", Εκδόσεις Παρισιανού, Αθήνα 2003
25. Βιογραφία Κώστα Βαρώτσου, ιστότοπος Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης: (ιστότοπος: <https://architecture.web.auth.gr/en/varotsos-costas/>)
26. Βιογραφία Κώστα Βαρώτσου, ιστότοπος Μονάδας Διασφάλισης Ποιότητας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης: (ιστότοπος: <https://qa.auth.gr/el/cv/kvarotso>)
27. Βιογραφία Κώστα Βαρώτσου, ιστότοπος Ινστιτούτου Σύγχρονης Ελληνικής Τέχνης: (ιστότοπος: <http://dp.iset.gr/en/artist/view.html?id=10>)
28. Ιστότοπος Μουσείου Corning Museum of Glass: (ιστότοπος: <https://web.archive.org/web/20080112004034/http://www.cmog.org/index.asp?pagelid=1276>)
29. <https://www.bonhams.com/auction/20976/20th-century-decorative-arts/>
30. A. Buri, "I metodi di analisi termica e lo studio dei vetri", Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Produzione, Università di Napoli, 1990
31. Παύλος Τριανταφυλλίδης, "Ροδιακή Υαλουργία", Αθήνα 2000
- 32.
33. Α. Παππά, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης", Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2019
34. Φ. Τσόπελας, Μάθημα "Ενόργανη Χημική Ανάλυση" 3ου εξαμήνου τμήματος Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Συμπληρωματικές σημειώσεις μαθήματος, Αθήνα 2018
35. A. H. Jones, "Analysis of Glass and Ceramic Frit by Atomic Absorption Spectrometry", Anal. Chem. 1965, v. 37, 13, p. 1761–1762

36. Ε. Α. Παυλάτου, Ν. Παπαδοπούλου - Φέρμελη, Ν. Λαγοπάτη, Π. Γύφτου, Μάθημα “Νανουλικά και Νανοτεχνολογία” 10ου εξαμήνου τμήματος Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Σημειώσεις εργαστηριακού μέρους μαθήματος – Άσκηση 2β (“Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων τιτανίας – Δυναμική σκέδαση φωτός – φασματοσκοπία microRaman”), Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2019
37. Επίσημος ιστότοπος Kaercher – Καθαρισμός “Δρομέα” 2021  
(<https://www.kaercher.com/gr/sto-esoteriko-tis-kaercher/karcher-news/kaercher-stories/katharismos-dromea-2021.html>)
38. Επίσημος ιστότοπος Kaercher – Καθαρισμός “Δρομέα” 2012  
(<https://www.kaercher.com/gr/sto-esoteriko-tis-kaercher/chorigies/politistikes-chorigies/katharismos-dromea-athina-ellada.html>)
39. Καθαριστικό λαδιών και γράσων Extra RM 31, Φυλλάδιο τεχνικών χαρακτηριστικών, Kaercher
40. Ομάσα UES Ινστιτούτου Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης, Τιμές εκπομπών CO, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub> και PM<sub>2,5</sub>, Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών
41. Καθαριστικό λαδιών και γράσων Extra RM 31, δελτίο δεδομένων ασφαλείας, Kaercher
42. Πρότυπο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 4 mol/lit – 4N, δελτίο δεδομένων ασφαλείας, Roth
43. P. W. Atkins, Φυσικοχημεία Τόμος 1, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1998
44. “Polycarboxylates”, The Soap and Detergent Association, 1996
45. Dinh, TH., Ngo, CV. & Chun, DM. Direct laser patterning for transparent superhydrophobic glass surfaces without any chemical coatings. Appl. Phys. A 126, 462 (2020).
46. Thomas Calligaro, Jean – Claude Dran, Art and Archaeology Applications, Ion Beam Analysis - Fundamentals and Applications, Chapter 13, CRC Press Editions
47. Daniell R. Neuville, “Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts”, Chemical Geology, vol. 229, issue 1-3, pp. 28-41
48. C. Hommel, J. Hassler, R. Matschat, T. Vogt, A. K. Detcheva, S. Recknagel, “A fast and robust direct solid sampling method for the determination of 27 trace, main and minor elements in soda-lime glass based on ETV-ICP OES and using a gaseous halogenating modifier”, J. Anal. At. Spectrom., 2021,36, 1683-1693



49. C. Stevenson, M. D. Glascock, S. W. Novak, "A new dating method for high – calcium archaeological glasses based upon surfa – water diffusion: Preliminary calibration and procedures", *J. Archaeometry*, v.49, pp. 153 – 177, February 2007
50. Aguilar, J.O., Rodríguez-Lelis, J.M. & Arjona, M.J. Iron oxide coating films in soda-lime glass by triboadhesion. *J Mech Sci Technol* 23, 1169–1174 (2009)
51. A. Licciulli, Lezione "Scienza e Ingegneria dei Materiali" terza semestre, Scuola d' Ingegneria dell' Inovazione, Universita di Salento, Appunti didattiche, Salerno Italia 2022
52. M. Costa, A. M. Arruda, L. Dias, R. Barbarosa, J. Mirao, P. Vandenabeele, "The combined use of Raman and micro-X-Ray diffraction analysis in the study of archaeological glass beads", *J. Raman Spectroscopy*, v.50, pp. 250 – 261, February 2019
53. S. Ceola, N. Favaro, "Definizione di una metodica standard per la determinazione del contenuto di materiale inorganico nella sabbia di vetro", *Stazione Sperimentale del Vetro*, Murano Italia 2019
54. Μ. Παπαγεωργίου, "Αρχαιολογική και αρχαιομετρική ανάλυση γυάλινων αντικειμένων από τη δυτική Πελοπόννησο", Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Ιστορίας και Αρχαιολογίας ΕΚΠΑ, Αθήνα 2014
55. <https://www.gasmet.com/products/technology/ftir-fourier-transform-infrared/>
56. T. H. Dinh, C. V. Ngo, D. M. Chun, "Direct laser patterning for tarnsparent superhydrophobic glass sufaces without any chemical coatings", *Applied Physics A* 126, Article number: 462, 2020
57. Ε. Παυλάτου, Κ. Χαριτίδης, Κ. Κορδάτος, Μάθημα "Νανοϋλικά και Νανοτεχνολογία" 10ου εξαμήνου τμήματος Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Διδακτικές σημειώσεις μαθήματος
58. Μ. Λεφτσενκο, "Ιστορία της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας" , Εκδόσεις Πολικός 1955
59. Ν. Γκιολές, "Παλαιοχριστιανική τέχνη – Μνημειακή ζωγραφική (π. 300 – 726)", Αθήνα 1991
60. Π. Ανδρουλίδης, "Βυζαντινή αρχαιολογία και τέχνη", Εκδόσεις Μπαρμπουνάκη, Αθήνα 2018
61. S. Carboni, D. Whitehouse, "Η υαλουργία των σουλτάνων", Εκδόσεις Μουσείου Μπενάκη, Αθήνα 2002
62. Α. Μοροπούλου, Μ. Κουή, Γ. Μπατής, Α. Μπακόλας, Μ. Κροκίδα, Μάθημα "Δομικά και Κεραμικά Υλικά" 9ου εξαμήνου του τμήματος Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Εργαστηριακός οδηγός μαθήματος, Αθήνα 2020

63. <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
64. Σ. Λιοδάκης, Δ. Γάκης, Δ. Θεοδωρόπουλος, Π. Θεοδωρόπουλος, Α. Κάλλης, “Χημεία Β΄ Λυκείου”, Ινστιτούτο Τεχνολογίας Υπολογιστών και Εκδόσεων “Διόφαντος”, Αθήνα 2020
65. C. Parente, M. Pepe, “Benefit of the integration of visible and thermal infrared images for the survey and energy efficiency analysis on the construction field”, *Journal of Applied Engineering Sciences*, v.17, article number 4, December 2019
66. H. H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner, “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley – VCH Editions, 2000
67. Prof. Luca Goglio, Ing. Fiorenza di Sciallo, Flavia Dimilito, “Valutazione del comportamento di siliconi innovativi all’ invecchiamento in fluidi di impiego per il vano motore”, Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino, Torino 2018
68. W. D. Callister, JR and D.G. Rethwisch “Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών” 9η Εκδ. Τζιόλα, 2016
69. Στ. Βουγιούκα, Μάθημα “Μηχανική Πολυμερών” 6ου εξαμήνου τμήματος Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Διδακτικές σημειώσεις μαθήματος, Αθήνα 2022
70. Ε. Α. Παυλάτου, Κ. Α. Χαριτίδης, Μάθημα “Επιστήμη και Τεχνική Μεταλλικών Υλικών” 9ου εξαμήνου του τμήματος Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, διδακτικές σημειώσεις μαθήματος Αθήνα 2021
71. M. F. Ashby, D. R. H. Jones, “Engineering Material”, Pergamon Press 2009
72. Ι. Αγαπάκης, “Ανάπτυξη μεθοδολογίας για την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των υπαίθριων γλυπτών Πόλις, Ολύμπειο και Ομάδα με τέσσερις μορφές της Εθνικής Γλυπτοθήκης με μη – καταστρεπτικές τεχνικές”, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2016
73. E. Tesser, F. Antonelli, L. Sperti, R. Ganzerla, N. P. Maravelaki, “Study of the stability of siloxane stone strengthening agents”, *Polymer Degradation and Stability Journal*, Volume 110, pp. 232 – 240, September 2014
74. S. M. Karazi, I. U. Ahad, K. Y. Benyounis, “Laser Micromachining for Transparent Materials”, University Dublin City, Dublin 2017
75. Μουσείο Κυκλαδικής Τέχνης: <https://cycladic.gr>
76. Χ. Σ. Παπαδοπούλου, “Αρχαιομετρική διερεύνηση με φορητή φασματοσκοπία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF) γυάλινων αντικειμένων αρχαϊκής και κλασσικής εποχής, Διπλωματική

Εργασία ΠΜΣ “Εφαρμοσμένες αρχαιολογικές επιστήμες”, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Ιανουάριος 2018

77. Μουσείο Βυζαντινού Πολιτισμού Θεσσαλονίκη: <https://www.mbp.gr/>
78. Διαδικτυακή εγκυκλοπαίδεια αρχαίας ιστορίας Livius: <https://www.livius.org/pictures/greece/derveni/derveni-tomb-a-alabastra/>
79. Birmingham Bloomfield Art Center: <https://bbartcenter.org/2020-bbac-current-student-works-competition/scherer-priscilla-royal-oak-ancient-jar/>
80. Global Egyptian Museum: <http://www.globalegyptianmuseum.org/detail.aspx?id=1028>
81. Amigos de la Egiptologia: <https://egiptologia.com/vidrio-antiguo-egipto-amuleto-magico-segunda-parte/4/>
82. The British Muesum: [https://www.britishmuseum.org/collection/object/G\\_1869-0624-16](https://www.britishmuseum.org/collection/object/G_1869-0624-16)
83. <https://ancientglass.wordpress.com/2020/12/08/ancient-glass-that-imitates-rock-crystal-from-the-book-glass-5000-years-by-hugh-tait/>
84. <https://www.mixanitouxronou.gr/ta-gyalina-aggeia-quot-ton-chilion-loyloydion-quot-i-archaia-techniki-poy-chathike-sto-mesaiona-kai-epinoithike-xana-ton-19o-aiona/>
85. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Roman\\_-\\_Pyxis\\_-\\_Walters\\_4776\\_-\\_View\\_A.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Roman_-_Pyxis_-_Walters_4776_-_View_A.jpg)
86. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%94%CE%B1%CE%B2%CE%AF%CE%B4>
87. [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%BF%CE%BD%CE%AE\\_%CE%9F%CF%83%CE%AF%CE%BF%CF%85\\_%CE%9B%CE%BF%CF%85%CE%BA%CE%AC](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%BF%CE%BD%CE%AE_%CE%9F%CF%83%CE%AF%CE%BF%CF%85_%CE%9B%CE%BF%CF%85%CE%BA%CE%AC)
88. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CE%BD%CE%BF%CE%BC%CE%B1%CF%87%CE%AF%CE%B1>
89. [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%93%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CE%B8%CE%BB%CE%B9%CE%BF%CE%BD\\_%CF%84%CE%B7%CF%82\\_%CE%9A%CF%89%CE%BD%CF%83%CF%84%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%B9%CE%BD%CE%BF%CF%8D%CF%80%CE%BF%CE%BB%CE%B7%CF%82](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%93%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CE%B8%CE%BB%CE%B9%CE%BF%CE%BD_%CF%84%CE%B7%CF%82_%CE%9A%CF%89%CE%BD%CF%83%CF%84%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%B9%CE%BD%CE%BF%CF%8D%CF%80%CE%BF%CE%BB%CE%B7%CF%82)
90. Hofman, Corinne L., and Floris W. M. Keehnen, editors. *Material Encounters and Indigenous Transformations in the Early Colonial Americas: Archaeological Case Studies*. Brill, 2019.
91. <https://ancientglass.wordpress.com/2021/02/01/vetro-a-reticello-glass-vessels/>
92. <https://allaboutglass.cmog.org/definition/vetro-retorti>
93. <https://www.evelynmeynard.com/essays/the-broader-context-of-the-cartography-engraved-roemer-at-the-metropolitan-museum-of-art>

94. [https://el.m.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%BF:Diatreta\\_from\\_Komini\\_II\\_Pljevlja\\_-\\_Montenegro\\_-\\_4th\\_century.png](https://el.m.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%BF:Diatreta_from_Komini_II_Pljevlja_-_Montenegro_-_4th_century.png)
95. <https://scottishantiques.com/Josef-Lenhardt>
96. <https://www.ioniarafina.gr/diakosmisi/kristalla/krestallino-koep-me-pothi-antique-25ek-bohemia.html?sort=p.price&order=DESC>
97. <https://www.exhibitantiques.com/articles/antique-drinking-glasses--identification-of-english-air-twist-stems>
98. [https://islamicart.museumwnf.org/database\\_item.php?id=object;ISL;uk;Mus01;23;en](https://islamicart.museumwnf.org/database_item.php?id=object;ISL;uk;Mus01;23;en)
99. [https://en.wikipedia.org/wiki/Islamic\\_glass](https://en.wikipedia.org/wiki/Islamic_glass)
100. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Drawing2.gif>
101. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Petit\\_vase\\_craquel%C3%A9.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Petit_vase_craquel%C3%A9.jpg)
102. <https://www.researchgate.net/profile/Johannis-Tsoumas>
103. [https://www.wikiwand.com/en/Art\\_Nouveau\\_glass](https://www.wikiwand.com/en/Art_Nouveau_glass)
104. <https://www.islingtonantiques.com.au/product-category/glassware/victorian/>
105. <https://www.architectural-review.com/essays/facing-up-to-the-future-prince-charles-on-21st-century-architecture>
106. <https://www.britannica.com/art/cameo-glass>
107. <https://imperiumromanum.pl/en/curiosities/beautiful-roman-glass-amphora/>
108. <https://en.wikipedia.org/wiki/Glass#/media/File:Silica.svg>
109. Λαγουδάκης Γ., “Τεχνολογία γυαλιού (Glass Technology)”, Πτυχιακή εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΤΕΙ Κρήτης, 2006
110. C. G. Pantano, “Glass Surfaces and Coatings for Biotechnology”, Department of Materials Science and Engineering – Pensilvania State University, Kyoto – Japan 2008
111. [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%B9%CE%B8%CF%85%CE%BB%CE%B5%CE%BD%CE%BF%CE%B4%CE%B9%CE%B1%CE%BC%CE%B9%CE%BD%CE%BF%CF%84%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B1%CE%BF%CE%BE%CE%B9%CE%BA%CF%8C\\_%CE%BF%CE%BE%CF%8D](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%B9%CE%B8%CF%85%CE%BB%CE%B5%CE%BD%CE%BF%CE%B4%CE%B9%CE%B1%CE%BC%CE%B9%CE%BD%CE%BF%CF%84%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B1%CE%BF%CE%BE%CE%B9%CE%BA%CF%8C_%CE%BF%CE%BE%CF%8D)
112. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A3%CE%B9%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CE%BD%CE%B7>
113. <https://www.gettyimages.in/detail/news-photo/the-iron-bridge-ironbridge-shropshire-1945-1980-the-news-photo/464415201>
114. <https://www.agora-scrap.gr/>

115. Θ. Φρασσάρης, Π. Δρούκα – Λιαπάτη, Χημεία Γ' Γυμνασίου, 2η έκδοση, ΟΕΔΒ 1982
116. Β. Μέλφος, Π. Βουδούρης, “Κοιτάσματα της Ελλάδας” Εκδόσεις Κάλλιπος, Θεσσαλονίκη 2022
117. Ι. Στεργίου, Κ. Στεργίου, “Τεχνολογία Κατεργασίας Μετάλλων”, Εκδόσεις Σύγχρονη Εκδοτική, Αθήνα 2009
118. [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CE%B8%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE\\_%CE%92%CE%B9%CE%B2%CE%BB%CE%B9%CE%BF%CE%B8%CE%AE%CE%BA%CE%B7\\_%CF%84%CE%BF%CF%85\\_%CE%99%CF%83%CF%81%CE%B1%CE%AE%CE%BB](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CE%B8%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%92%CE%B9%CE%B2%CE%BB%CE%B9%CE%BF%CE%B8%CE%AE%CE%BA%CE%B7_%CF%84%CE%BF%CF%85_%CE%99%CF%83%CF%81%CE%B1%CE%AE%CE%BB)
119. [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Paperweight,\\_Corning\\_Museum\\_of\\_Glass.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Paperweight,_Corning_Museum_of_Glass.jpg)
120. <https://www.alamy.com/stock-photo-a-glass-sculpture-the-sun-at-the-gardens-of-glass-exhibition-in-kew-41937004.html>
121. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Davidpatchen\\_murrine\\_resistenza\\_1.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Davidpatchen_murrine_resistenza_1.jpg)
122. Biele, Cezary & Kopacz, Agata & Krejtz, Krzysztof. (2013). Shall we care about the user's feelings? Influence of affect and engagement on visual attention. ACM International Conference Proceeding Series
123. <https://www.theguardian.com/artanddesign/2012/jan/02/john-chamberlain>
124. <https://www.whoiswhogreece.com/barotsos-konstantinos/>
125. [http://andreaskandreu.blogspot.com/2019/05/blog-post\\_23.html](http://andreaskandreu.blogspot.com/2019/05/blog-post_23.html)
126. <https://www.portofsyros.gr/about/cultural-heritage/o%CF%81%CE%B9%CE%B6%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%B5%CF%83-%CF%84%CE%BF%CF%85-%CE%BA%CF%8E%CF%83%CF%84%CE%B1-%CE%B2%CE%B1%CF%81%CF%8E%CF%84%CF%83%CE%BF%CF%85/>
127. <https://www.tovima.gr/2012/09/10/afieromata/open-house/>
128. <https://www.mixanitouxronou.gr/i-peripetia-tou-dromea-to-entiposiako-glipto-tou-varotsou-pou-topothetithike-stin-omonias-epi-evert-ke-dichase-tin-kini-gnomi-kontepse-na-katedafisti-exetias-ton-ergon-tou-metro-alla-telika-me/>
129. <https://www.grtimes.gr/ellada/o-dromeas-ametakinitos-stin-athina>
130. Παπαχρήστου Ευαγγελία, “Η επίδραση της τιτανίας και θερμοχρωμικής χρωστικής στις λειτουργικές ιδιότητες πολυσιλοξάνης γν αθοπροσωπικής προσθετικής, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2017

131. Guo-Bin Cai, Shao-Feng Chen, Lei Liu, Jun Jiang, Hong – Bin Yao, An-Wu Xu, Shu-Hong Yu, "1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: nucleation, transformation and crystal growth", CrystEngComm, 2010,12, pp. 234-241
132. Hofmann, J. "IR Spectroscopic Method for Determination of Silicone Cross-Linking." Pressure Sensitive Tape Council: Chicago, IL, USA (2016): 1-9