



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΗ ΘΕΟΔΩΡΑ



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

Αθήνα, 2016

Στον πατέρα μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπον της παρούσας εργασίας, κ. Αστέριο Μπακόλα, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την ευκαιρία που μου προσέφερε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, καθώς και για την σημαντική καθοδήγηση και υποστήριξη που μου προσέφερε, όποτε και αν αυτό χρειάστηκε.

Επίσης οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Δρ. μέλος ΕΔΙΠ ΕΜΠ Μαρία Καρόγλου. Χωρίς την δική της διαρκή υποστήριξη, συνέπεια και μεθοδικότητα, δεν θα ήταν εφικτή η πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Μιχάλη Δουλγερίδη, Προϊστάμενο Διεύθυνσης Συντήρησης και Αποκατάστασης Έργων Τέχνης της Εθνικής Πινακοθήκης - Μουσείο Αλεξάνδρου Σούτσου, την Δρ. Μαρία Κλιάφα, Υπεύθυνη του Τμήματος συντήρησης Γλυπτών έργων Τέχνης, τον συντηρητή Γιώργο Μαργαρίτη, καθώς επίσης και το υπόλοιπο επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία και τις πολύτιμες υποδείξεις τους καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Ε.Μ.Π., κ. Δ. Παντελή, την Θ. Τσιούρβα μέλος Ε.Τ.Ε.Π. και τον υποψήφιο Δρ. Α. Παπαδάκη από την Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Ένα τελευταίο, αλλά μεγάλο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου, συμφοιτητές και φίλους μου, που στέκονταν δίπλα μου με υπομονή σε όλες τις στιγμές της φοιτητικής μου πορείας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη μεθοδολογίας για την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των υπαίθριων γλυπτών με τίτλο: Πόλις, Ομάδα με Πέντε Μορφές και Μπουκέτο της Εθνικής Γλυπτοθήκης κυρίως με μη-καταστρεπτικές τεχνικές. Επιπλέον, σκοπός της εργασίας είναι και η αποτίμηση των εφαρμοζόμενων διαδικασιών καθαρισμού και συντήρησης. Σημειώνεται ότι το γλυπτό «Πόλις» μελετήθηκε πριν και μετά τις επεμβάσεις καθαρισμού και συντήρησης στο εργαστήριο της Εθνικής Γλυπτοθήκης, ενώ τα γλυπτά «Ομάδα με Πέντε Μορφές και Μπουκέτο» μελετήθηκαν στον υπαίθριο χώρο έκθεσης τους.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μακροσκοπικές παρατηρήσεις και φωτογραφική τεκμηρίωση στις επιφάνειες των μπρούντζινων έργων. Για μια πιο απλή απεικόνιση της κατάστασης διατήρησης των έργων, δημιουργήθηκαν τρισδιάστατα μοντέλα μέσω του προγράμματος 123D-Catch (Autodesk).

Με χρήση φορητού ψηφιακού οπτικού μικροσκοπίου έγινε η εξέταση των διαφόρων επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης σε επιλεγμένα σημεία. Διαπιστώθηκε ότι υπάρχει διαφορετική μορφολογία μεταξύ των επικαθίσεων και προϊόντων διάβρωσης σύμφωνα με το χρώμα, την εμφάνιση, την υφή και το είδος της πρόσφυσης. Επίσης, από την εξέταση με μικροσκόπιο δεν ανιχνεύθηκαν ίχνη από υπολείμματα προστατευτικού κεριού ακόμη και σε αναμενόμενες περιοχές (σχετικά προστατευμένες από περιβάλλον περιοχές).

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε θερμογραφικός έλεγχος της επιφάνειας των γλυπτών, με τη μέθοδο της ενεργητικής και της παθητικής θερμογραφίας υπερύθρου. Παρατηρήθηκαν μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των τύπων των επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης από περιοχή σε περιοχή, ακόμη και σε περιοχές οπτικά καθαρές. Θερμοκρασιακές διαβαθμίσεις διαπιστώθηκαν, μεταξύ των όψεων των γλυπτών ανάλογα με τον προσανατολισμό τους.

Η σύσταση του κράματος κατασκευής των γλυπτών ταυτοποιήθηκε με χρήση φορητού οργάνου φθορισμού ακτίνων Χ. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι το υλικό κατασκευής των γλυπτών Πόλις, Ομάδα με Πέντε Μορφές είναι ίδιο –μπρούντζος (κρατέρωμα), και το έργο Μπουκέτο είναι κατασκευασμένο από κράμα ορείχαλκου.

Εφαρμόστηκε η τεχνική των υπερήχων για τον προσδιορισμό και την αποτύπωση του πάχους αλλά και της κατανομής του υλικού σε όλη την επιφάνεια των γλυπτών. Διαπιστώθηκε ελαφρώς ανομοιόμορφη κατανομή του πάχους κράματος, είτε λόγω κάποιας απώλειας υλικού είτε λόγω ανομοιομορφίας των γλυπτών κατά την χύτευση.

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

ABSTRACT

The presented diploma thesis concerns the development of a methodology for assessing the conservation status of outdoor sculptures “Polis”, “Group with Five Figures (from Figure II)” and “Bouquet” of the National Sculpture Gallery mainly by the use of non-destructive techniques. Furthermore, the purpose of this study is the valuation of the applied cleaning and maintenance procedures. It has to be noted that the sculpture "Polis" was studied before and after its cleaning and conservation process in the National Sculpture Gallery workshop, while the sculptures “Group with Five Figures (from Figure II)” and “Bouquet” were studied in their outdoor exhibition area.

Firstly, a visual observation and a photographic survey on the surfaces of bronze sculptures were performed. In order to have a simpler portraiture of the maintenance situation of the sculptures, 3D-models of the sculptures were also created within the program 123D-Catch (Autodesk).

By the use of a portable digital optical microscope, the various deposits and corrosion products at selected points were examined. It was found that there is a different morphology between the deposits and the corrosion products according to the color, the appearance, the texture and the type of grip. Additionally, it wasn't found any of the protective wax left, even in expected areas (almost protected areas of the environment).

Afterwards, thermographic control of the sculpture surfaces was applied by using active and passive infrared thermography. Small differences were observed between the types of deposits-corrosion products from area to area, even in visually clean areas. With the use of and also temperature gradients were detected between the sculptures sides depending on their orientation.

The composition of the construction alloy of the sculptures was identified by using a portable X-ray fluorescence instrument. It showed that the two sculptures “Polis” and “Group with five figures (from Figure II)” were made of the same material-bronze-with small deviations in the rates of the dominant components, and the “Bouquet” is made of brass alloy.

The technique of ultrasound was applied in order to determine and map the thickness and the material distribution around the surfaces of the sculptures. Uneven distribution of the alloy of the sculptures was found, either due to a material loss or due to a dissimilarity of the sculptures during the casting process.

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

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	V
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	VII
ABSTRACT.....	IX
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	XI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	XV
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	XVII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	XXI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	XXIII
1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	23
1.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	23
1.2 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ.....	26
1.2.1 Χαλκός.....	26
1.2.2 Συνήθη κράματα χαλκού.....	28
1.2.2.1 Μπρούντζος (κρατέρωμα).....	29
1.2.2.2 Ορείχαλκος.....	32
1.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	38
1.3.1 Είδη διάβρωσης.....	38
1.3.2 Βασικές αρχές ηλεκτροχημικής διάβρωσης.....	41
1.3.3 Θερμοδυναμική προδιάθεση των υλικών.....	42
1.3.4 ΡΗ-δυναμικού διαγράμματα	43
1.3.5 Κινητική της διάβρωσης	45
1.3.6 Διάβρωση στα κράματα χαλκού	46
1.3.7 Πάτινα και προϊόντα διάβρωσης.....	49
1.3.8 Αντιδράσεις σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης.....	61
1.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΑΙΘΡΙΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ.....	63
1.4.1 Φυσικά-Εγγενή προβλήματα.....	63
1.4.1.1 Χύτευση	63
1.4.1.2 Η κατασκευή μπρούντζινων αγαλμάτων.....	65
1.4.2 Προβλήματα λόγω άμεσης έκθεσης σε κοινό και ζώα (περιττώματα, βανδαλισμοί, κ.ά.).....	71
1.4.3 Προβλήματα λόγω έκθεσης στην επίδραση του περιβάλλοντος και των μεταβολών του	73
1.4.3.1 Έδαφος.....	74

1.4.3.2	Νερό.....	76
1.4.3.3	Ατμόσφαιρα	78
1.4.3.4	Λοιποί παράγοντες διάβρωσης λόγω επαφής με φυσικό περιβάλλον.....	81
1.5	ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ	82
1.5.1	Οργάνωση της πληροφορίας της τεκμηρίωσης των εργασιών συντήρησης.	83
1.5.2	Προληπτικά μέτρα καλής συντήρησης γλυπτών	84
1.5.3	Επεμβάσεις καθαρισμού και προστασίας γλυπτών.....	85
1.5.3.1	Μηχανικές Μέθοδοι Καθαρισμού	86
1.5.3.2	Χημικές Μέθοδοι Καθαρισμού.....	86
1.5.3.3	Προστατευτικά Επικαλυπτικά.....	87
2	ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	93
2.1	Η ΕΘΝΙΚΗ ΓΛΥΠΤΟΘΗΚΗ.....	93
2.2	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΚΑΛΛΙΤΕΧΝΕΣ ΚΑΙ ΤΟ ΕΡΓΟ ΤΟΥΣ.....	93
2.3	ΜΙΚΡΟΚΛΙΜΑ ΤΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ ΤΗΣ ΕΘΝΙΚΗΣ ΓΛΥΠΤΟΘΗΚΗΣ.....	97
2.4	ΜΑΚΡΟΚΛΙΜΑ ΤΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ ΤΗΣ ΕΘΝΙΚΗΣ ΓΛΥΠΤΟΘΗΚΗΣ... ..	99
2.5	ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ ΦΘΟΡΑΣ	101
3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	102
3.1	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ - ΣΚΟΠΟΣ.....	102
3.2	ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ	103
3.2.1	Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία.....	103
3.2.2	Θερμογραφία Υπερύθρου	104
3.2.3	Φθορισμός Ακτίνων Χ	105
3.2.4	Υπερηχοσκόπηση.....	106
3.2.5	Φασματοσκοπία Raman	107
3.3	ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ 3D-ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ.....	108
3.4	ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ 2D-ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ.....	114
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	127
4.1	ΦΟΡΗΤΗ ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ	127
4.1.1	Έργο: «Πόλις»	127
4.1.2	Έργο: «Ομάδα με Πέντε μορφές».....	144
4.1.3	Έργο: «Μπουκέτο»	152
4.2	ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ.....	156
4.2.1	Έργο: «Πόλις».....	156
4.2.2	Έργο: «Ομάδα με Πέντε Μορφές»	162

4.2.3	Έργο: «Μπουκέτο»	167
4.3	ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ ΦΟΡΗΤΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	173
4.3.1	Έργο: «Πόλις».....	174
4.3.2	Έργο: «Ομάδα με πέντε μορφές».....	179
4.3.3	Έργο: «Μπουκέτο»	181
4.4	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΧΟΥΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	184
4.4.1	Έργο: «Πόλις».....	184
4.4.2	Έργο: «Ομάδα με πέντε μορφές».....	191
4.4.3	Έργο: «Μπουκέτο»	192
4.5	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ μ- RAMAN	194
4.5.1	Έργο: «Πόλις».....	194
4.5.2	Έργο: «Ομάδα με πέντε μορφές».....	201
4.5.3	Έργο «Μπουκέτο»	204
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	209
6	ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	211
7	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	212
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α - ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ.....	218

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 Διμερές διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του συστήματος Cu-Sn (<i>google</i>)	30
Διάγραμμα 2 Διμερές διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του συστήματος Cu-Zn (<i>google</i>)	33
Διάγραμμα 3 Διάγραμμα Pourbaix [15]	44
Διάγραμμα 4 Απλό διάγραμμα Pourbaix για τον χαλκό σε επαφή με υδατικό διάλυμα χωρίς ιόντα- συμπλοκοποιητές στους 25°C	44
Διάγραμμα 5 Έκθεση χάλκινου κράματος G - CuSn7ZnPb (RG7) για 1,2,4, και 8 χρόνια. Το υλικό εκτεθειμένο σε 12 ευρωπαϊκές χώρες και στις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά (<i>Stöckle et al, 1993</i>)	79
Διάγραμμα 6 Εκπομπές του διοξειδίου του θείου στην Ευρώπη μεταξύ του 1980 και 1990[10]	79
Διάγραμμα 7 Έρευνα για τις επιθυμητές ιδιότητες ενός επικαλυπτικού [43]	90
Διάγραμμα 8 Τα είδη κεριών και τη συχνότητα χρήσης τους από συντηρητές [43]	90
Διάγραμμα 9 Προδιαγραφές του χρόνου ζωής ενός επικαλυπτικού [43]	91
Διάγραμμα 10 Σύσταση κράματος έργου «Πόλις» πριν τον καθαρισμό	177
Διάγραμμα 11 Σύσταση κράματος έργου «Πόλις» μετά τον καθαρισμό	177
Διάγραμμα 12 Σύσταση κράματος έργου «Ομάδα με πέντε μορφές»	180
Διάγραμμα 13 Σύσταση κράματος έργου «Μπουκέτο»	182
Διάγραμμα 14 Δείγμα 1, επικάθιση - προϊόν διάβρωσης λευκού χρώματος	196
Διάγραμμα 15 Δείγμα 6, επικάθιση - προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος	197
Διάγραμμα 16 Δείγμα 4, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος	198
Διάγραμμα 17 Δείγμα 4, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος	198
Διάγραμμα 18 Δείγμα 5, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος	199
Διάγραμμα 19 Δείγμα 7, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης καφέ μαύρου χρώματος	200
Διάγραμμα 20 Δείγμα 1, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος	202
Διάγραμμα 21 Δείγμα 3, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος	203
Διάγραμμα 22 Δείγμα 1, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου-μπλε χρώματος	205
Διάγραμμα 23 Δείγμα 2, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος	206
Διάγραμμα 24 Δείγμα 3, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης υπόλευκου χρώματος	207

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Βασικά κρυσταλλικά πλέγματα (<i>google</i>)	24
Εικόνα 2 Πορεία στερεοποίησης μετάλλου [2]	25
Εικόνα 3 Ορυκτά χαλκού (<i>earthobservatory.nasa.gov</i>).....	26
Εικόνα 4 (α) Μικρογραφία μονοφασικού α-ορείχαλκου (67% Cu-33% Zn) και (β) μικρογραφία διφασικού α+β-ορείχαλκου (60% Cu-40% Zn). (Μεγέθυνση X100).....	32
Εικόνα 5 Ποικιλία χρωμάτων κραμάτων χαλκού (<i>google</i>).....	35
Εικόνα 6 Τυπικά προϊόντα διάβρωσης σε επιφάνεια υπαίθριου μπρούντζινου γλυπτού (<i>width: 0.6 mm</i>) [20]	48
Εικόνα 7 Αποψευδαργύρωση ορείχαλκου (<i>CCQ, Jérôme R. Morissette</i>)[21].....	48
Εικόνα 8 Κυπρίτης (Cu ₂ O)- καφέ χρώμα έως ροζ, διατηρεί λεπτομέρειες της αυθεντικής επιφάνειας	55
Εικόνα 9 Ασθένεια του χαλκού (<i>Εργαστήριο Συντήρησης Μεταλλικών Αντικειμένων-TEI ΑΘΗΝΑΣ</i>).....	60
Εικόνα 10 Το Έργο “The Hope Hippo” των Allora & Calzadilla, στον υπαίθριο χώρο του Γαλλικού Ινστιτούτου Αθηνών, (<i>E. Vourloumis for N.Y. Times</i>) και το γλυπτό I Amsterdam, στο μουσείο Rijksmuseum (Netherlands)	71
Εικόνα 11 Η μικρή γοργόνα (<i>originally published by Spiegel_online photo:AP Photo/Kristoffer Eriksen</i>).....	72
Εικόνα 12 Η μικρή γοργόνα (<i>originally published by DR/photo:Brian Bergman</i>).....	72
Εικόνα 13 Πόλις_I.Αβραμίδης [45,46]	94
Εικόνα 14 Ομάδα με πέντε μορφές (από την Μορφή II) [45, 46]	95
Εικόνα 15 Μπουκέτο, Γ. Παρμακέλης [45, 46]	96
Εικόνα 16 Εθνική Γλυπτοθήκη-Υπαίθριος χώρος της γλυπτικής συλλογής (<i>google map</i>)	97
Εικόνα 17 Έκταση της Εθνικής Γλυπτοθήκης 3D απεικόνιση (<i>Google</i>).....	98
Εικόνα 18 Πότισμα υπαίθριου χώρου και Έργο “Πόλις” (<i>φωτογραφικό αρχείο Ε.Γλυπτοθήκης</i>)	98
Εικόνα 19 Πότισμα υπαίθριου χώρου και Έργο “Πόλις” (<i>φωτογραφικό αρχείο Ε.Γλυπτοθήκης</i>)	99
Εικόνα 20 Συσκευή φασματοσκοπίας μ-Raman που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση....	107
Εικόνα 21 Διαφορετικά σημεία που χρησιμοποιήθηκαν στην φωτογράφιση του γλυπτού «Ομάδα με πέντε μορφές»	110
Εικόνα 22 Το μοντέλο του έργου “Ομάδα με πέντε μορφές” σε αρχικό στάδιο επεξεργασίας του	111
Εικόνα 23 Χειροκίνητη αντιστοίχιση των κοινών σημείων των φωτογραφιών που δεν έχουν επεξεργασθεί (μοντέλο του έργου “Ομάδα με πέντε μορφές”).....	112
Εικόνα 24 Τελική απεικόνιση 3D του έργου “Ομάδα με πέντε μορφές”	113
Εικόνα 25 Μακροσκοπική απεικόνιση «Πόλις».....	114
Εικόνα 26 Τμήματα περιοχών της βάσης του έργου «Πόλις»	115
Εικόνα 27 Αντιπροσωπευτικές εικόνες διαφορετικών αποχρώσεων	116
Εικόνα 28 Νότια όψη του έργου «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό (πριν την επικάλυψη με κερί).....	118
Εικόνα 29 Χρωματικές διαφοροποιήσεις του έργου «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό (πριν την επικάλυψη με κερί).....	119
Εικόνα 30 Τμήμα ανατολικής όψης του έργου «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό	119
Εικόνα 31 Περιοχή της βάσης του έργου «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό (πριν την επικάλυψη με κερί)	120
Εικόνα 32 Έργο “Πόλις” μετά την τελική συντήρηση (επίστρωση με κερί).....	121
Εικόνα 33 Μακροσκοπική απεικόνιση «Ομάδα με πέντε Μορφές».....	122
Εικόνα 34 Χρωματικές διαφοροποιήσεις στην περιοχή της βάσης του έργου “Ομάδα με πέντε μορφές”	123
Εικόνα 35 Μακροσκοπική απεικόνιση «Μπουκέτο»_1.....	124
Εικόνα 36 Μακροσκοπική απεικόνιση «Μπουκέτο»_2.....	124

Εικόνα 37	Λεπτομέρειες επιφανειών στο έργο «Μπουκέτο»	125
Εικόνα 38	Κατάσταση της βάσης του έργου «Μπουκέτο».....	126
Εικόνα 39	Μπροστινή όψη - ζώνες μετρήσεων	127
Εικόνα 40	Πίσω όψη - ζώνες μετρήσεων	128
Εικόνα 41	Σημεία στη Ζώνη 1	128
Εικόνα 42	Σημεία στη Ζώνη 2	129
Εικόνα 43	Σημεία στη Ζώνη 3	129
Εικόνα 44	Σημεία στη Ζώνη 4	130
Εικόνα 45	Σημεία στη Ζώνη 4 Βάση	130
Εικόνα 46	Σημεία στη Ζώνη 3	132
Εικόνα 47	Σημεία στη Ζώνη 2	132
Εικόνα 48	Σημεία στη Ζώνη 1	132
Εικόνα 49	Σημεία στη Ζώνη 4	133
Εικόνα 50	Σημεία Μετρήσεις στη Ζώνη 5.....	133
Εικόνα 51	Σημεία παρατήρησης με μικροσκόπιο του έργου «Πόλις» [νότια όψη].....	134
Εικόνα 52	Σημεία παρατήρησης με μικροσκόπιο του έργου «Πόλις» [βάση νότιας όψης] ..	134
Εικόνα 53	Σημεία παρατήρησης με μικροσκόπιο του έργου «Πόλις» [βορινή όψη]	135
Εικόνα 54	Δείγμα B_1_3_1 από οπτικά καθαρή περιοχή (μη πολωμένο φως).....	135
Εικόνα 55	Δείγμα F_1_2_Δ1 από περιοχή μπλε-πράσινης απόχρωσης (μη πολωμένο φως)	136
Εικόνα 56	Δείγμα F_4_2_Δ2 από περιοχή μπλε-πράσινης απόχρωσης (πολωμένο φως)	136
Εικόνα 57	Δείγμα F_1_1_Δ1 από περιοχή πράσινης απόχρωσης (μη πολωμένο φως)	137
Εικόνα 58	Δείγμα F_4_2_Δ1 από περιοχή καφέ απόχρωσης (πολωμένο φως)	137
Εικόνα 59	Δείγμα F_2_1_Δ1 από περιοχή σκούρας-μαύρης απόχρωσης(πολωμένο φως) ..	137
Εικόνα 60	Δείγμα F_1_3_Δ1 ρωγμή (πολωμένο φως)	138
Εικόνα 61	Δείγμα F_4_2_Δ5 από υπόλευκη περιοχή (πολωμένο φως).....	138
Εικόνα 62	Δείγμα F_4_2_Δ6 από υπόλευκη περιοχή (πολωμένο φως).....	139
Εικόνα 63	Δείγμα F_4_2_Δ7 από υπόλευκη-μπλε κηλιδωτή περιοχή (μη πολωμένο φως) ..	139
Εικόνα 64	Κατανομή υπόλευκης επικάλυψης στην μεταλλική επιφάνεια_1 α) Λεπτή στρώση λευκής με καλή επικαλυπτικότητα, β) παχιά στρώση λευκής κρούστας με μικρή συνεκτικότητα (κηλίδες)	140
Εικόνα 65	Επικαλυπτικότητα λευκής επικάλυψης στην μεταλλική επιφάνεια_2 α) Αποκόλληση παχιάς λευκής κρούστας, και μπλε σημάδια στα λεπτά στρώματα αυτής, β) μπλε αποχρώσεις σε εξασθετισμένες λευκές κηλίδες.....	140
Εικόνα 67	Δείγμα F_3_1_Δ2 από υπόλευκη περιοχή με πορτοκαλί αποχρώσεις (πολωμένο φως).....	141
Εικόνα 66	Δείγμα F_4_1_Δ3 από υπόλευκη περιοχή με πορτοκαλί αποχρώσεις (πολωμένο φως).....	141
Εικόνα 68	Δείγμα F_4_1_Δ4 από υπόλευκη περιοχή με πορτοκαλί αποχρώσεις (μη πολωμένο φως).....	141
Εικόνα 69	Δείγμα F_4_1_Δ5 από υπόλευκη-πράσινη περιοχή με πορτοκαλί αποχρώσεις..	142
Εικόνα 70	Δείγμα B_5_1 από περιοχή διαφορετικής υφής της μεταλλικής επιφάνειας (μη πολωμένο φως).....	142
Εικόνα 71	Δείγμα F_3_1_2 από καθαρή περιοχή με στιλπνότητα (μη πολωμένο φως)	143
Εικόνα 72	Δείγμα B_5_1 από περιοχή πράσινου χρώματος (πολωμένο φως).....	143
Εικόνα 73	Δείγμα B_2_1_1 από περιοχή πρασινωπού χρώματος (πολωμένο φως)	143
Εικόνα 74	Σημεία παρατήρησης με φορητό μικροσκόπιο στο έργο « Ομάδα με Πέντε Μορφές» (ανατολική όψη).....	144
Εικόνα 75	Σημεία παρατήρησης με φορητό μικροσκόπιο στο έργο « Ομάδα με Πέντε Μορφές» (δυτική όψη).....	145
Εικόνα 76	Καθαρή επιφάνεια στο έργο « Ομάδα με Πέντε Μορφές».....	147
Εικόνα 77	Δείγμα από οπτικά καθαρή περιοχή (μη πολωμένο φως)	147
Εικόνα 78	Δείγμα A_3_8 από κηλιδωτή λευκή περιοχή (μη πολωμένο φως)	148
Εικόνα 79	Δείγμα από περιοχή με υπόλευκο-μπλε και υπόλευκο χρώμα (μη πολωμένο φως)	

.....	148
Εικόνα 80 Δείγμα A_3_3 από περιοχή με λευκές γραμμώσεις (πολωμένο φως)	149
Εικόνα 81 Δείγμα A_3_6 από περιοχή λευκού χρώματος με πράσινα σημάδια (μη πολωμένο φως).....	149
Εικόνα 82 Δείγμα A_3_7 από περιοχή λευκού χρώματος με πράσινο-μπλε σημάδια (μη πολωμένο φως).....	149
Εικόνα 83 Δείγμα A_1_1 από περιοχή λευκό-πρασινό-κίτρινου χρώματος (πολωμένο φως)	150
Εικόνα 84 Δείγμα Δ_B_2 από περιοχή μπλε-πράσινου χρώματος (πολωμένο φως)	150
Εικόνα 85 Δείγμα A_B_5 από περιοχή σκούρου πράσινου χρώματος με έντονο ανάγλυφο (πολωμένο φως)	150
Εικόνα 86 Δείγμα A_B_2 από περιοχή σκούρου πράσινου χρώματος (πολωμένο φως).....	151
Εικόνα 87 Δείγμα Δ_B_3 από περιοχή κιτρινο-καφέ χρώματος (πολωμένο φως)	151
Εικόνα 88 Σημεία παρατήρησης με μικροσκόπιο στο έργο « Μπουκέτο».....	152
Εικόνα 89 Δείγμα R_1_7 από καθαρή σκούρα περιοχή πλήρως εκτεθειμένη στις καιρικές συνθήκες (μη πολωμένο φως)	153
Εικόνα 90 Δείγμα F_1_1 από υπόλευκη περιοχή (μη πολωμένο φως)	153
Εικόνα 91 Δείγμα B_2_1 από περιοχή ποικίλων χρωμάτων (μη πολωμένο φως)	153
Εικόνα 92 Δείγμα B_1_1 από περιοχή με λευκά-μπλε προϊόντα διάβρωσης-επικαθίσεις (μη πολωμένο φως).....	154
Εικόνα 93 Δείγμα R_2_1 ρωγμής και πράσινο-μπλε προϊόντων διάβρωσης-επικαθίσεων (πολωμένο φως)	154
Εικόνα 94 Δείγμα F_1_1 από περιοχή έντονα πράσινων προϊόντων διάβρωσης-επικαθίσεις (πολωμένο φως)	154
Εικόνα 95 Δείμα L_V_1 και F_V_2 από περιοχή της βάσης (καθαρού και μη τμήματος) (πολωμένο φως)	155
Εικόνα 96 Θέσεις μετρήσεων με φορητό XRF στο έργο «Πόλις», κατά τη διάρκεια του καθαρισμού του.....	174
Εικόνα 97 Σημεία μετρήσεων με φορητό XRF στο έργο «Πόλις», μετά τον καθαρισμό (πριν την εφαρμογή κεριού)	176
Εικόνα 98 Σημεία μετρήσεων με φορητό XRF στο έργο «Ομάδα με πέντε μορφές»	179
Εικόνα 99 Σημεία μετρήσεων με φορητό XRF στο έργο «Μπουκέτο».....	181
Εικόνα 100 Βαθμονόμηση οργάνου σε περιοχή κοντά στην βάση, όπου ήταν δυνατή η μέτρηση με μηχανικά μέσα	184
Εικόνα 101 Μπροστινή όψη έργου «Πόλις», σημεία μετρήσεων για προσδιορισμό του πάχους κελύφους.....	183
Εικόνα 102 Πίσω όψη έργου «Πόλις», σημεία μετρήσεων για προσδιορισμό του πάχους κελύφους	183
Εικόνα 103 Πλάγια όψη έργου «Πόλις», σημεία μετρήσεων για προσδιορισμό του πάχους κελύφους	183
Εικόνα 104 Προσδιορισμός του πάχους κελύφους με υπέρηχους,	190
Εικόνα 105 Πλάγια όψη έργου «Ομάδα με Πέντε Μορφές», σημεία μετρήσεων για προσδιορισμό του πάχους κελύφους (α) Νότια όψη, (β) Βόρεια όψη	191
Εικόνα 106 Σημεία μετρήσεων για προσδιορισμό του πάχους κελύφους στο έργο «Μπουκέτο».....	192
Εικόνα 107 Επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης υπόλευκης απόχρωσης [α] Δείγμα 1, [β] Δείγμα 2, [γ] Δείγμα 3.....	194
Εικόνα 108 Επικαθίσεις- προϊόντα διάβρωσης πράσινης απόχρωσης [α] Δείγμα 4, [β] Δείγμα 5, [γ] Δείγμα 6.....	195
Εικόνα 109 Επικαθίσεις- προϊόντα διάβρωσης μαύρου χρώματος, Δείγμα 7.....	195
Εικόνα 110 Δείγμα 1 (υπόλευκο).....	196
Εικόνα 111 Δείγμα 6 (πράσινο)	197
Εικόνα 112 Δείγμα 7 (σκούρο καφέ-μαύρο).....	199
Εικόνα 113 Επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης [1] δείγμα_1, [2] δείγμα_2, [3] δείγμα_3 ...	201

Εικόνα 114 Δείγμα 1 (πράσινο)	201
Εικόνα 115 Δείγμα 3 (πράσινο)	202
Εικόνα 116 Δειγματοληψία Επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης [1] δείγμα_1, [2] δείγμα_2, [3] δείγμα_3	204
Εικόνα 117 Δείγμα 1 (γαλαζιο- πράσινο)	204
Εικόνα 118 Δείγμα 2 (πράσινο)	205
Εικόνα 119 Δείγμα 3 (λευκό).....	206

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1	Κύριες ιδιότητες χαλκού [5].....	27
Πίνακας 2	Σχετική ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα των μεταλλικών στοιχείων [5].....	28
Πίνακας 3	Τύποι κραμάτων χαλκού και οι διαφορετικές περιεκτικότητές τους [10].....	31
Πίνακας 4	Κύριες ιδιότητες του μπρούντζου και του ορείχαλκου [11].....	34
Πίνακας 5	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χαλκού και κραμάτων του [12].....	36
Πίνακας 6	Σύσταση ενός τυπικού κράματος μπρούντζου, που υποβλήθη σε δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης [22].....	50
Πίνακας 7	Κύρια προϊόντα διάβρωσης [23, 24].....	51
Πίνακας 8	Απώλεια μάζας και υπολογισμένη διείσδυση σε δείγματα από χαλκό και μπρούντζο (Rg7) που εκτέθηκαν σε 39 τοποθεσίες σε 14 χώρες μετά από 1 ή 4 έτη αντίστοιχα, (Stöckle et al, 1993).....	57
Πίνακας 9	Μέθοδοι χύτευσης στη γλυπτική [29].....	66
Πίνακας 10	Σταθερότητα προϊόντων διάβρωσης του χαλκού σε περιβάλλοντα με διαφορετική Οξύτητα [33].....	76
Πίνακας 11	Μεταβολή του όξινου χαρακτήρα (PH) της βροχής μεταξύ 1957 και 1970 [10].....	77
Πίνακας 12	Δεδομένα Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών [47].....	100
Πίνακας 13	Μέσες τιμές επιφανειακής βροχόπτωσης στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής για το μήνα Μάρτιο [48].....	100
Πίνακας 14	Μετρήσεις με XRF για το έργο «Πόλις» κατά τη διάρκεια του μηχανικού καθαρισμού.....	175
Πίνακας 15	Μετρήσεις με XRF για το έργο «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό.....	176
Πίνακας 16	Μετρήσεις με XRF για το έργο «Ομάδα με πέντε μορφές».....	180
Πίνακας 17	Μετρήσεις με XRF για το έργο «Μπουκέτο».....	182
Πίνακας 18	Μετρήσεις με XRF για το σύρμα του έργου «Μπουκέτο».....	182
Πίνακας 19	Μετρούμενο πάχος στην μπροστινή, Νότια όψη του «Πόλις».....	190
Πίνακας 20	Μετρούμενο πάχος στην πίσω, Βόρεια όψη του «Πόλις».....	190
Πίνακας 21	Μετρούμενο πάχος στην πλάγια, Ανατολική όψη του «Πόλις».....	190
Πίνακας 22	Μετρούμενο πάχος στη Βόρεια όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» (β).....	192
Πίνακας 23	Μετρούμενο πάχος στην Νότια όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» (α).....	192
Πίνακας 24	Μετρούμενο πάχος στο «Μπουκέτο».....	192

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην μεταλλική επιφάνεια [10]	41
Σχήμα 2 Γαλβανικό στοιχείο κατά Wagner	43
Σχήμα 3 Στρώματα διάβρωσης υπαίθριων μπρούντζινων μνημείων [26]	56
Σχήμα 4 Διατομές των χαρακτηριστικών στρωμάτων της πάτινας σε υπαίθρια γλυπτά Strandberg, 1997c. [10].....	59
Σχήμα 5 Σχηματική παράσταση της χύτευσης με τη άμεση μέθοδο του χαμένου κεριού (Hodges 1970) [3]	68
Σχήμα 6 Διαδικασία χύτευση χαλκού σε άμμο με κοίλο εσωτερικό, <i>Leipzig ~1902</i> [10].....	70
Σχήμα 7 Μηχανισμός διάβρωσης χάλκινων γλυπτών στον περιβάλλοντα χώρο [3].....	80

1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Η ομορφιά και η συμμετρία των κρυστάλλων, ιδιαίτερα των πολύτιμων και των ημιπολύτιμων λίθων, εντυπωσίαζε από τα πολύ παλιά χρόνια τους ανθρώπους και η κανονικότητά τους αποτελούσε μυστήριο για τους επιστήμονες για αρκετούς αιώνες. Η λέξη κρύσταλλος αναφέρεται στους Αρχαίους Έλληνες φιλοσόφους και προέρχεται από τις λέξεις κρύος και στέλλομαι.

Μέταλλα και κρυσταλλική δομή

Οι ιδιότητες των κρυσταλλικών στερεών δεν εξαρτώνται μόνον από τη σύστασή τους και τις εξωτερικές συνθήκες, όπως συμβαίνει με τα υγρά και τα αέρια, αλλά και από την εσωτερική τους οργάνωση και δομή. Τα κρυσταλλικά στερεά αποτελούνται από κρυστάλλους με εντελώς καθορισμένο γεωμετρικό σχήμα και έχουν σαφή θερμοκρασία μετάβασης από τη στερεά στην υγρή κατάσταση (σημείο τήξης). Η κρυσταλλική δομή των μετάλλων έχει μεγάλη σημασία για τη μελέτη τους.

Κρυσταλλικά πλέγματα

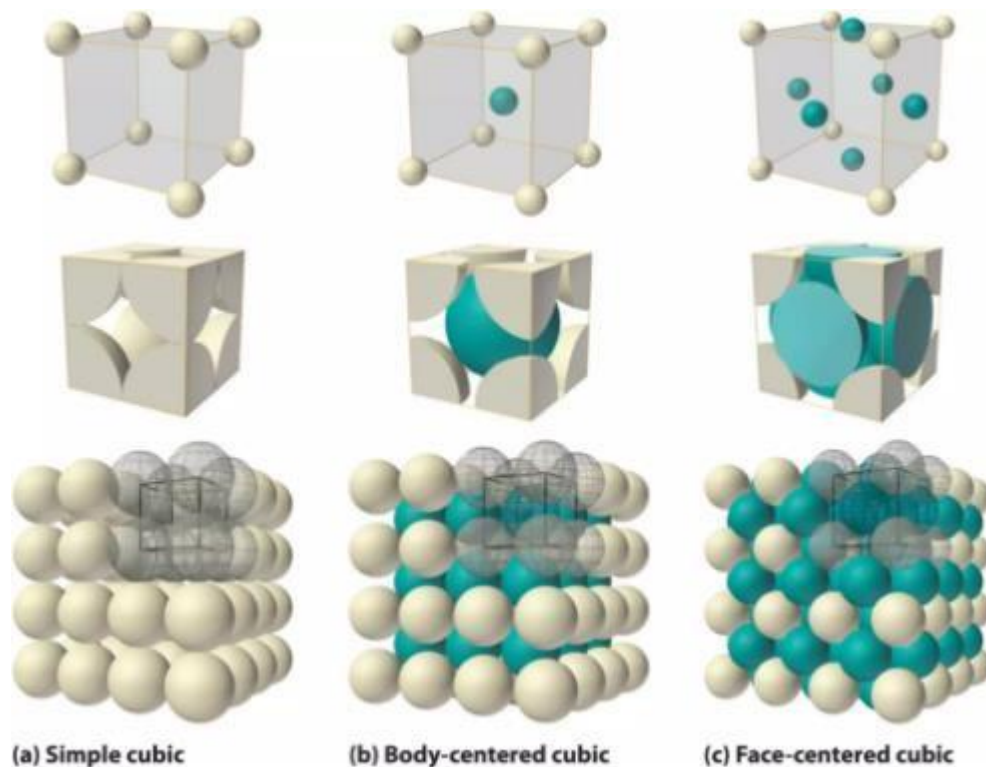
Τα μέταλλα έχουν κρυσταλλική δομή και αυτό αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα τους. Στα κρυσταλλικά σώματα τα άτομα (ή καλύτερα τα θετικά ιόντα για τα μέταλλα) διατάσσονται στο χώρο έτσι, ώστε να ακολουθούν ορισμένη κανονική γεωμετρική μορφή. Η διάταξη αυτή των ατόμων των κρυσταλλικών σωμάτων δεν είναι η ίδια, αλλά ποικίλλει ανάλογα με το είδος του σώματος. Η διάταξη των ατόμων των κρυσταλλικών σωμάτων στο χώρο αποτελεί αυτό που ονομάζουμε κρυσταλλικό πλέγμα.

Οι κρύσταλλοι ταξινομούνται κατά διάφορους τρόπους, ανάλογα με τα κριτήρια κατάταξης. Στην κρυσταλλογραφία η ταξινόμηση γίνεται με βάση το γεωμετρικό στερεό που σχηματίζουν στο χώρο τα συστατικά (άτομα, μόρια ή ιόντα).

Η συστηματική μελέτη αυτής της ταξινόμησης απέδωσε 230 τύπους που ομαδοποιούνται σε επτά κρυσταλλικά συστήματα. Τα περισσότερα όμως από τα μέταλλα κρυσταλλώνονται σε δύο απλά και με μεγάλη συμμετρία κρυσταλλικά πλέγματα που είναι τα εξής:

α) Το χωροκεντρωμένο κυβικό (BCC). Στο πλέγμα αυτό τα κέντρα βάρους των ατόμων (σφαιρών) καταλαμβάνουν τις κορυφές και το γεωμετρικό κέντρο του στοιχειώδους κύβου του πλέγματος.

β) Το ενδοκεντρωμένο κυβικό (FCC). Στο πλέγμα αυτό τα κέντρα βάρους των ατόμων καταλαμβάνουν τις κορυφές και τα γεωμετρικά κέντρα των εδρών του στοιχειώδους κύβου του πλέγματος. [1]



Εικόνα 1 Βασικά κρυσταλλικά πλέγματα (*google*)

Όταν μελετάμε τα κρυσταλλικά αυτά πλέγματα, θεωρούμε ότι τα άτομα είναι στερεές σφαίρες, χωρίς να λαμβάνουμε υπόψη μας την υπόλοιπη ατομική δομή, δηλαδή τα ηλεκτρόνια.

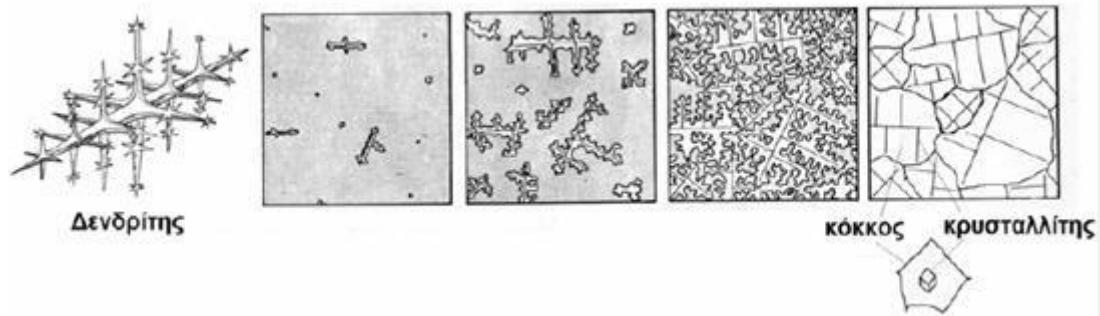
Σχηματισμός κρυσταλλικής δομής κατά την απόψυξη μετάλλου

Όταν ένα καθαρό μέταλλο βρίσκεται στην υγρή του φάση (τήγμα) και αποψύχεται, τότε αρχίζει να στερεοποιείται και αρχίζει ο σχηματισμός της κρυσταλλικής του δομής.

Όταν αρχίσει το τήγμα να αποψύχεται (με αφαίρεση θερμότητας) και αποκτήσει ορισμένη θερμοκρασία που είναι χαρακτηριστική για κάθε καθαρό μέταλλο (σημείο πήξεως ή τήξεως, γιατί και η μια και η άλλη γίνονται στην ίδια θερμοκρασία), τότε αρχίζει η στερεοποίηση του. Αρχικά σχηματίζεται στη μάζα του τήγματος μικροσκοπικός κρύσταλλος, αμέσως δε μετά, αφού συνεχίζουμε την απόψυξη, σχηματίζονται και άλλοι μικροσκοπικοί κρύσταλλοι σε τυχαίες θέσεις, οι οποίοι ονομάζονται *φύτρα* ή *κέντρα κρυσταλλώσεως*.

Στις θέσεις που έχουν δημιουργηθεί φύτρα, αρχίζει ο σχηματισμός της κρυσταλλικής δομής με προσθήκη ατόμων σε θέσεις που καθορίζονται επακριβώς από το είδος του κρυσταλλικού πλέγματος του συγκεκριμένου μετάλλου.

Εφόσον η στερεοποίηση συνεχίζεται, στα φύτρα προσθέτονται και άλλα άτομα, αρχίζουν δε να σχηματίζονται κρύσταλλοι, ενώ στις άλλες νέες τυχαίες θέσεις δημιουργούνται νέα φύτρα, των οποίων ο αριθμός περιορίζεται, καθώς η απόψυξη προχωρεί. Οι κρύσταλλοι αυτοί έχουν μορφή *δενδριτών*, δηλαδή κρυσταλλικών σκελετών από τη σπονδυλική στήλη των οποίων εκφύονται κλάδοι. Από αυτούς τους κλάδους φυτρώνουν άλλοι δευτερεύοντες κλάδοι και ούτω καθ' εξής (εικ. 2).



Εικόνα 2 Πορεία στερεοποίησης μετάλλου [2]

Οι κλάδοι των δενδριτών συνεχίζουν να αναπτύσσονται, ώσπου να καταληφθεί ο χώρος μεταξύ τους από στερεοποιημένο μέταλλο.

Εν τω μεταξύ οι εξωτερικοί κλάδοι των δενδριτών κατά την ανάπτυξη τους εφάπτονται με κλάδους άλλων γειτονικών δενδριτών, που έχουν αναπτυχθεί ανεξάρτητα από άλλα φύτρα. Έτσι, στις θέσεις επαφής των κλάδων διαφορετικών δενδριτών εμποδίζεται η περαιτέρω ανάπτυξη. Ο τρόπος αυτός της δημιουργίας των κρυστάλλων κατά τη στερεοποίηση μετάλλων εξηγεί το ακανόνιστο γενικά σχήμα τους.

Όταν συμπληρωθεί η στερεοποίηση, το μέταλλο αποτελείται από κόκκους ή κρυσταλλίτες. Το μέταλλο δηλαδή δεν απαρτίζεται από συνεχές κρυσταλλικό πλέγμα (μονοκρύσταλλος), αλλά από πολλούς κρυσταλλίτες, που σχηματίζονται, όπως προαναφέρθηκε, κατά τη στερεοποίηση με ιδιαίτερο όμως ο καθένας προσανατολισμό. Οι επιφάνειες επαφής των δενδριτών αποτελούν τα «όρια των κόκκων». Τα μέταλλα τα οποία στερεοποιούνται με τον τρόπο που αναφέρθηκε, ονομάζονται πολυκρυσταλλικά.

Τα μέταλλα δεν είναι συνήθως απόλυτα καθαρά, αλλά περιέχουν διάφορες ακαθαρσίες, όπως είναι το θειάφι, ο φωσφόρος και άλλες. Οι ακαθαρσίες αυτές καταλαμβάνουν τα όρια των κόκκων, γιατί έχουν την τάση να παραμένουν στο μέταλλο, που στερεοποιείται τελευταίο. Η παρουσία των ακαθαρσιών επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του μετάλλου. Επειδή είναι διαφορετικός ο προσανατολισμός των ατόμων του μετάλλου σε κάθε κόκκο, είναι φανερό ότι τα άτομα του δεν διατάσσονται στα όρια των κόκκων σύμφωνα με το κανονικό πλέγμα του μετάλλου. Συνεπώς οι κόκκοι θα πρέπει να έχουν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες από εκείνες που έχουν τα όρια των κόκκων.

Έχει διαπιστωθεί ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες τα όρια των κόκκων έχουν μεγαλύτερη αντοχή από τους κόκκους, ενώ συμβαίνει το αντίθετο σε υψηλές θερμοκρασίες. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε ότι ο λεπτόκοκκος κρυσταλλικός ιστός έχει μεγαλύτερη αντοχή σε χαμηλές θερμοκρασίες, γιατί παρουσιάζει εκτεταμένα όρια κόκκων. Αντίθετα ο χονδρόκοκκος έχει μεγαλύτερη αντοχή σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τελικά, το μέγεθος των κόκκων έχει μεγάλη σημασία κατά τη διάρκεια των μηχανικών και θερμικών κατεργασιών των μετάλλων και κραμάτων.

Στην πράξη η ταχύτητα αποψύξεως του τήγματος (δηλ. ο αριθμός των βαθμών πτώσεως της θερμοκρασίας στη μονάδα του χρόνου) είναι τόσο υψηλή, ώστε αυτό αποκτά συνήθως μέσα σε λίγο χρόνο θερμοκρασία κατώτερη από το σημείο τήξεως, προτού αρχίσει η στερεοποίηση (υπόψυξη του τήγματος). Στην περίπτωση αυτή δημιουργούνται πολλά φύτρα και μάλιστα τόσο περισσότερα, όσο η υπόψυξη είναι μεγαλύτερη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία λεπτόκοκκου κρυσταλλικού ιστού, γιατί η ανάπτυξη κάθε δενδρίτη περιορίζεται από την ανάπτυξη των γειτονικών του δενδριτών και έτσι ελαττώνεται το μέγεθος των κόκκων. [2]

1.2 Ο ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ

1.2.1 Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο σχετικά ανθεκτικό στη διάβρωση. Ως καθαρό μέταλλο έχει κόκκινο χρώμα, κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα και λιώνει στους 1083°C. Η πυκνότητά του είναι 8,96 g/cm³, και ο συντελεστής γραμμικής διαστολής του $(16,8-20) \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, στην περιοχή μεταξύ 20 και 100°C. Ο χαλκός έχει αυξημένη μηχανική αντοχή, τουλάχιστο 2 MPa για τον ανοπτημένο χαλκό και 3 MPa για τον ανακρυσταλλωμένο χαλκό. Ο χαλκός είναι εύπλαστο μέταλλο και εν γένει ευκατέργαστο. [3]

Ο χαλκός μπορεί να βρεθεί σε ορυκτά, τα συνηθέστερα των οποίων είναι: ο χαλκοπυρίτης, ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης, ο αζουρίτης, ο μπορνίτης, και ο χαλκοσίτης. Οι χημικές ενώσεις του συνήθως είναι άλατα του δισθενούς χαλκού, οι οποίες προσδίδουν συχνά στα ορυκτά κυανά ή πράσινα χρώματα, όπως είναι ο αζουρίτης και το τυρκουάζ, τα οποία είναι τεκμηριωμένο ιστορικά ότι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως χρωστικές (εικ. 3). [4]



Εικόνα 3 Ορυκτά χαλκού (earthobservatory.nasa.gov)

Πίνακας 1 Κύριες ιδιότητες χαλκού [5]

Γενικές ιδιότητες	
Σύμβολο, Ατομικός αριθμός	Cu, 29
Κατηγορία στοιχείου	Μέταλλο μετάπτωσης
Ομάδα, Περίοδος, Κατηγορία	11, 4, d
Ατομικό Βάρος	63.546 g*mol ⁻¹
Ηλεκτρονιακή Διαμόρφωση	{Ar}3d ¹⁰ 4s ¹
Ηλεκτρόνια κατά στοιβάδα	2, 8, 18, 1
Φυσικές ιδιότητες	
Φάση (σε ΚΣ)	στερεά
Πυκνότητα	8,94 g*cm ⁻³
Σημείο τήξης	1084, 62°C
Σημείο βρασμού	2562°C
Θερμοκρασία σύντηξη	13,26 kJ*mol ⁻¹
Θερμότητα της εξάτμισης	300,4 kJ*mol ⁻¹
Ειδική θερμοχωρητικότητα	(25°C) 24.440 J*mol ⁻¹ *K ⁻¹
Ατομικές ιδιότητες	
Αριθμός οξείδωσης	+1,+2,+3,+4 (Ηπίως βασικό οξείδιο)
Ηλεκτραρνητικότητα	1,90 (κλίμακα Pauling)
Ενέργειες ιονισμού	1η: 745,5 kJ*mol ⁻¹ 2η: 1957,9 kJ*mol ⁻¹ 3η: 3555 kJ*mol ⁻¹
Ακτίνα Ατόμου	128 pm
Διάφορα Μεγέθη	
Κρυσταλλική δομή	Κυβικό Εδροκεντρωμένο (Face-Centered Cubic)
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση	(20°C) 16,78 nΩ*m
Θερμική αγωγιμότητα	(300 K) 401 W*m ⁻¹ K ⁻¹
Θερμική διαστολή	(25 C) 16,5 μm*m ⁻¹ *K ⁻¹
Μέτρο του Young	110-128 GPa
Μέτρο διάτμησης	48 GPa
Λόγος Poisson	0,34
Σκληρότητα Mohs	3.0
Σκληρότητα Vickers	369 MPa
Σκληρότητα κατά Brinell	874 MPa

Προσθήκη στοιχείων στον καθαρό χαλκό

Ο «καθαρός χαλκός» κραματοποιείται με πολλά στοιχεία για να προσδώσουν μικρές αλλαγές στις ιδιότητές του: S και Pb προστίθενται για τη βελτίωση της κατεργασιμότητας, Cr, Zr, Cd, και Sn προστίθεται για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Ο Ag έχει εξαιρετική διαλυτότητα στον χαλκό και παραμένει κατά τη διάρκεια του καθαρισμού ή εξευγενισμού (refining) για την παραγωγή «καθαρού χαλκού» που περιέχει Ag, για να βελτιώσει την αντοχή στη θερμότητα σε σχέση με άλλους τύπους χαλκού. Συνήθως οι προσμίξεις στον «καθαρό

χαλκό» είναι συνήθως λιγότερο από 1%. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του χαλκού μειώνεται σημαντικά παρουσία τυχόν προσμίξεων. [5]

Πίνακας 2 Σχετική ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα των μεταλλικών στοιχείων [5]

Μέταλλο	Σχετική ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα	
	Ηλεκτρική	Θερμική
Ag	106	108
Cu	100	100
Au	72	76
Al	62	56
Mg	39	41
Be	38	40
Zn	29	29
Ni	25	15
Cd	23	24
Co	18	17
Fe	17	17
Sn	15	17
Pb	8	9
Sb	4.5	11
Zr	3.9	5.4
K	3.6	26
Na	2.4	16.2

1.2.2 Συνήθη κράματα χαλκού

Ο χαλκός είναι ένα από τα παλαιότερα μέταλλα μηχανικής. Έχει χρησιμοποιηθεί για χιλιετίες, όπως σκεύη μαγειρικής και σε άλλες εφαρμογές όπου η πλαστικότητα κρινόταν υποχρεωτική για τη διαμόρφωση χρήσιμων αντικειμένων. Μερικά από τα κράματα χαλκού παρουσιάζονται παρακάτω:

Μερικά κράματα χαλκού:

- Ορείχαλκος - χαλκός + ψευδάργυρος
- Cartridge ορείχαλκος - 30% ψευδάργυρος
- Μολυβδούχος ορείχαλκος - χαλκός, ψευδάργυρος, μόλυβδος
- Ορείχαλκος με κασσίτερο - χαλκός, ψευδάργυρος, κασσίτερος
- Μπρούντζος - χαλκός + κασσίτερος ή αλουμίνιο
- Χαλκός - νικέλιο
- Νικελιούχος άργυρος - χαλκός, νικέλιο, ψευδάργυρος
- Χαλκός - βηρύλλιο [6]

Μολονότι τα κράματα αυτά είναι σχετικά ακριβά, έχουν αξιόλογες τεχνολογικές ιδιότητες, καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή αντίσταση στη διάβρωση και έλλειψη τοξικότητας. Οι μηχανικές ιδιότητες και η ρευστότητα των κραμάτων εξαρτώνται από τη φύση του κραματικού στοιχείου. Τα κράματα αυτά έχουν μέτρια έως καλή ευχυτότητα. Ο

χαλκός ως κύριο συστατικό των κραμάτων που χρησιμοποιούνται στην γλυπτική, είναι το συνηθέστερο μέταλλο καθότι το χαμηλό (σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα) σημείο τήξης του, τον κάνει ιδιαίτερα εύχρηστο στην χύτευση και δεν απαιτεί ιδιαίτερη κατανάλωση ενέργειας για να ρευστοποιηθεί. Η καλή ρεολογική συμπεριφορά σε τήξη των κραμάτων χαλκού είναι ένα πρόσθετο στοιχείο. [3, 7]

Από την πληθώρα κραμάτων χαλκού, παρουσιάζονται οι δύο κυριότερες κατηγορίες: ο **μπρούντζος** (ή *κρατέρωμα*) και ο **ορείχαλκος**, οι οποίες είναι με διαφορά οι πιο διαδεδομένες απ' όλες τις υπόλοιπες.

1.2.2.1 Μπρούντζος (κρατέρωμα)

Η χύτευση ενός έργου σε χαλκό, γίνεται συνήθως με το κράμα του χαλκού – κρατέρωμα - ευρύτερα γνωστό και ως μπρούντζος. Ο μπρούντζος είναι ένα κράμα χαλκού και κασσίτερου που μερικές φορές περιέχει μικρές ποσότητες ψευδαργύρου, μολύβδου, αργύρου, αλουμινίου, ή φωσφόρου. Συνήθως πρόκειται για μονοφασικά κράματα α-φάσης (κυβικού εδροκεντρωμένου πλέγματος), εφόσον η περιεκτικότητα σε κασσίτερο δεν ξεπερνά το 14%.

Το χρώμα του μετάλλου είναι συνήθως ένα κιτρινωπό (χρυσοαφί) χρώμα, εκτός εάν η συγκέντρωση του χαλκού είναι μεγαλύτερη από 95%, τότε το χρώμα τείνει να είναι κοκκινωπό. Ο μπρούντζος με υψηλές συγκεντρώσεις κασσίτερου (20-25%) είναι σκληρός, εύθραυστος, και χρώματος του χάλυβα. Τα κράματα του χαλκού χρησιμοποιούνται στη γλυπτική, λόγω του καλού αισθητικού αποτελέσματος. [8]

Τα κράματα του χαλκού παρουσιάζουν μεγάλο ιστορικό ενδιαφέρον καθότι τα ποσοστά συμμετοχής του χαλκού κυμαίνονται από 67 έως 95% σε διάφορες ιστορικές περιόδους. Ένα χειρόγραφο του 11^{ου} αιώνα της βιβλιοθήκης του Αγίου Μάρκου στην Βενετία, ελληνικής προέλευσης, περιγράφει ένα κράμα από χαλκό με περιεκτικότητα 80% και κασσίτερο 20%. Η αναλογία αυτή εξακολούθησε να εφαρμόζεται και σε μεταγενέστερους χρόνους. Στην διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ότι βέλτιστο κράμα χαλκού χύτευσης είναι ο χαλκός με πυρίτιο. [3]

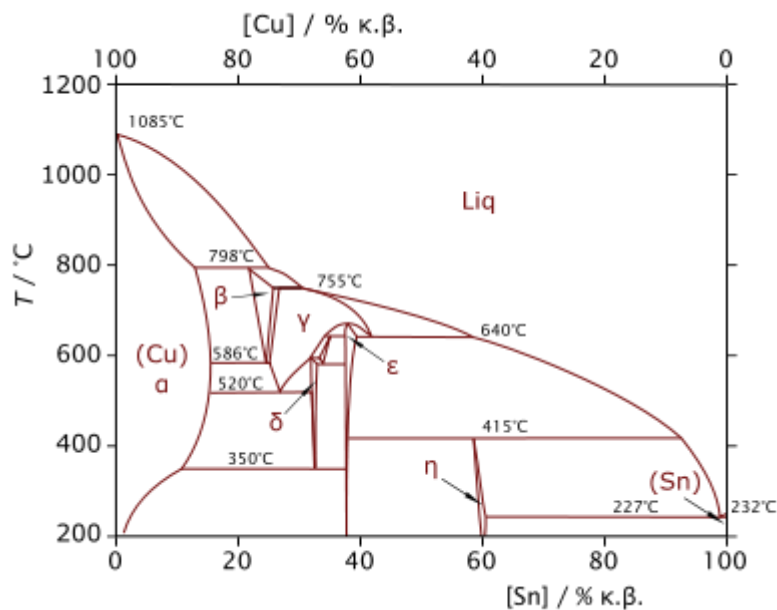
Διάφοροι τύποι μπρούντζων

Οι ποικιλίες στα μπρούντζινα κράματα (τόσο κατ' αναλογία όσο και κατά στοιχειακή σύνθεση) μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα χαρακτηριστικά του υλικού. "Αληθινός" μπρούντζος είναι ένας συνδυασμός από περίπου 90% χαλκό (Cu) και 10% κασσίτερο (Sn). Ωστόσο υπάρχουν τρεις μεγάλες κατηγορίες - τύποι μπρούντζων που χρησιμοποιούνται στη γλυπτική και σε κατασκευές. Αυτοί είναι:

- Μπρούντζος για αγάλματα: Αποτελείται από περίπου 97% χαλκό (Cu), 2% κασσίτερο (Sn) και 1% ψευδάργυρο (Zn). Αυτή η σύνθεση προσεγγίζει τον "αληθινό" μπρούντζο.
- Αρχιτεκτονικός μπρούντζος: Στην πραγματικότητα πρόκειται για «ορείχαλκο με μολύβδο» (leaded brass), συνήθως αποτελείται από περίπου 57% του χαλκού (Cu), το 40% του ψευδαργύρου (Zn) και το 3% του μολύβδου (Pb).
- Εμπορικός μπρούντζος: Αποτελείται από περίπου 90% χαλκό (Cu) και 10% ψευδαργύρο (Zn). [68]

Άλλα βασικά είδη μπρούντζου, που ποικίλουν ανάλογα με πρόσθετα στοιχεία, είναι τα ακόλουθα:

- Μπρούντζος φωσφόρου. Ο φωσφόρος αποτελεί στοιχείο αποξειδωσης πριν από τη χύτευση. Επιπλέον, αυξάνει την αντοχή σε διάβρωση, τη μηχανική αντοχή και την αντοχή σε τριβή μέσω της δημιουργίας της ένωσης Cu_3P (ποσοστό φωσφόρου 0,1-1%). Από χυτό μπρούντζο φωσφόρου κατασκευάζονται έδρανα και κουζινέτα και γενικά στοιχεία που καταπονούνται σε τριβή.
- Μπρούντζος ψευδαργύρου. Περιέχει μικρές ποσότητες ψευδαργύρου (2-3%) προς αντικατάσταση του κασσιτέρου, κυρίως για λόγους οικονομίας. Επιπλέον ο ψευδάργυρος δρα ως αποξειδωτικό στοιχείο στα κράματα χύτευσης. Χυτοί μπρούντζοι ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται στην κατασκευή πυροβόλων (88Cu-10Sn-2Zn), αλλά και νομισμάτων (95,5Cu-3Sn-1,5Zn).
- Μπρούντζος μολύβδου. Η προσθήκη μολύβδου (έως 3%) βελτιώνει την κατεργασιμότητα στην κοπή. Επίσης, το συγκεκριμένο είδος μπρούντζου χρησιμοποιείται στην αυτοκινητοβιομηχανία και αεροναυπηγική, καθώς και στην κατασκευή εδράνων υψηλών απαιτήσεων, που δέχονται μεγάλα φορτία ή/και η λίπανση είναι ανεπαρκής. [2]



Διάγραμμα 1 Διμερές διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του συστήματος Cu-Sn (google)

Από την μελέτη του διμερούς διαγράμματος ισορροπίας των φάσεων του συστήματος Cu-Sn (Διάγραμμα 1) προκύπτει ότι για ποσοστά μικρότερα του 13,5% σε Sn υπάρχει μόνο η φάση α, μετά από στερεοποίηση. Για μεγαλύτερα ποσοστά σε κασσίτερο, κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης, εμφανίζεται η φάση β που μετατρέπεται σε φάση γ και, εν συνεχεία, σε φάση δ. Ο μετασχηματισμός της δ σε φάση ε και η κατακρήμνιση της ε, στη μάζα της φάσης α, δεν πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 350°C, διότι οι ταχύτητες των μετασχηματισμών είναι πολύ μικρές. Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα κράματα Cu-Sn είναι μονοφασικά, φάσης α, για περιεκτικότητα Sn μικρότερη του 10% και διφασικά, φάσεων

α+δ, για περιεκτικότητες Sn μεγαλύτερες του 10%. Συνήθως η περιεκτικότητα του κασσιτέρου δεν υπερβαίνει το 16%. [9]

Τυποποίηση

Η τυποποιημένη κατά UNS αρίθμηση των κρατερωμάτων είναι:

- C5xxxx: Cu–Sn–P
- C60600–C64200: Cu–Al
- C64700–C66100: Cu–Si
- C7xxxx: Cu–Ni

Χυτό κράμα μπρούντζου

Τα κρατερώματα χυτεύσεως περιέχουν Sn>8%. Όταν η περιεκτικότητα του Sn είναι μεταξύ 8-11% δεν υπάρχει η φάση δ, σε περίπτωση όμως ταχείας πήξης του κράματος υπάρχει λόγω μικροδιαφορισμού και η φάση δ.

Ανω του 11% Sn η βραδεία απόψυξη δίνει φάση δ. Η φάση δ είναι σκληρή. Έτσι η σκληρότητα αυξάνει συναρτήσει της περιεκτικότητας Sn. Τα κράματα με περιεκτικότητα >20%, έχουν πολύ μικρή κατεργασιμότητα και μεγάλη ευθραυστότητα και γι' αυτό το λόγο δεν χρησιμοποιούνται. [5]

Ο χαλκός και κασσίτερος μπορεί εύκολα να αναμιχθεί με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες σε αναλογία μάζας που είναι τυπικό για χαλκό. Κατά τη διάρκεια της ψύξης των κραμάτων χαλκού μετά τη χύτευση του μίγματος χαλκού - κασσιτέρου σκληραίνει πρώτα σε μεικτούς κρυστάλλους. Ο μόλυβδος είναι πλήρως αδιάλυτος σε αυτούς τους μεικτούς κρυστάλλους και παραμένει υγρός για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα λόγω του χαμηλότερου σημείου τήξης του. Έτσι ο μόλυβδος σκληραίνει τελευταίος μεταξύ των κρυστάλλων χαλκού - κασσιτέρου και γεμίζει ακόμα και τα μικρότερα κενά μεταξύ του μετάλλου και του κράματος που δημιουργείται.

Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει ορισμένους τύπους κραμάτων χαλκού καθώς και τις διαφορετικές περιεκτικότητές τους. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι μπρούντζων: ο ένας ονομάζεται κόκκινο ορείχαλκος (Rg-red brass) και ο άλλος πρόκειται για μπρούντζο με κασσίτερο (Tin bronze). Τα μπρούντζινα με κασσίτερο περιέχουν χαλκό και κασσίτερο μόνο, ενώ τα κόκκινα κράματα ορείχαλκου περιέχουν επίσης μικρές ποσότητες ψευδαργύρου και μολύβδου. [10]

Πίνακας 3 Τύποι κραμάτων χαλκού και οι διαφορετικές περιεκτικότητές τους [10]

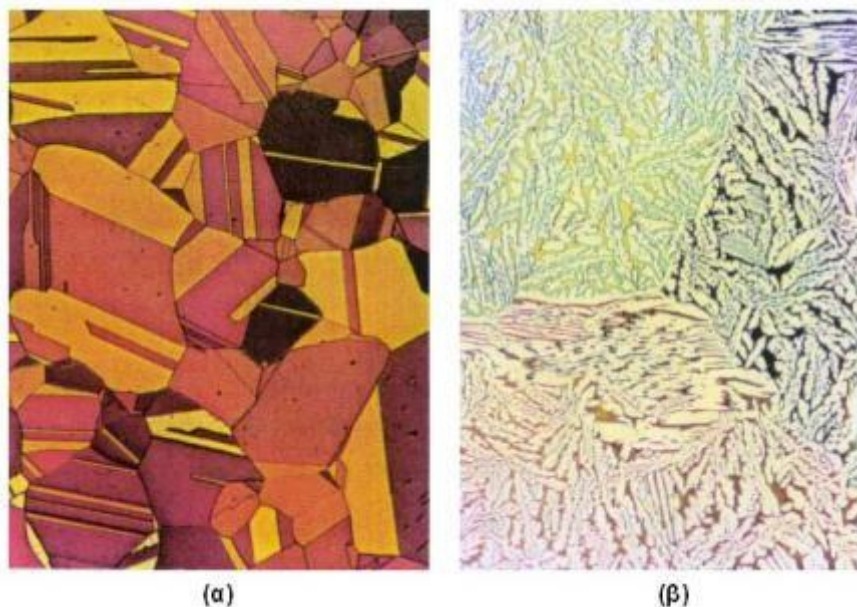
Type of copper alloy	Cu [weight %]	Sn [weight %]	Zn [weight %]	Pb [weight %]
Rg A	84	5	7	4
G-CuSn4ZnPb (Rg 4)	93	4	2	1
G-CuSn5ZnPb (Rg 5)	85	5	7	3
G-CuSn7ZnPb (Rg 7)	83	7	4	6
G-CuSn8Zn (Rg 8)	82	8	10	-
G-CuSn9Zn (Rg 9)	85	9	6	-
G-CuSn10Zn (Rg 10)	86	10	4	-
G-CuSn10	90	10	-	-
G-CuSn12	88	12	-	-
G-CuSn14	86	14	-	-

1.2.2.2 Ορείχαλκος

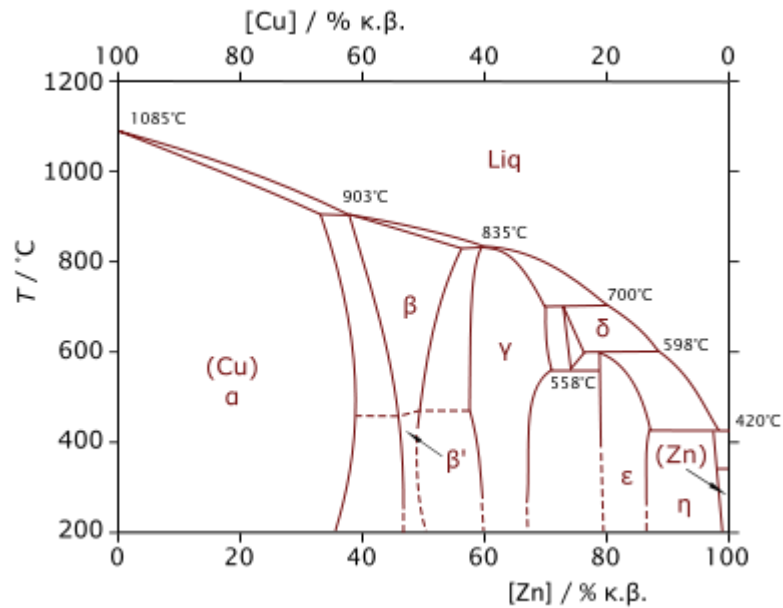
Οι ορείχαλκοι είναι δυνατόν να χυτευτούν με κάθε περιεκτικότητα σε Zn, όμως προτιμούνται συνθέσεις φάσεως $\alpha+\beta$ καλής ευχητότητας, οι οποίες δίνουν συμπαγή τεμάχια. Συνήθως προστίθενται μικρές περιεκτικότητες Ti, B, Zr για την εκλέπτυνση των κόκκων. Με αναλογία ψευδαργύρου 0-39% δημιουργείται μονοφασικό κράμα φάσης α , κυβικού εδροκεντρωμένου πλέγματος (α -ορείχαλκοι). Όταν ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε ποσοστό 40-45%, τότε το κράμα είναι διφασικό, δηλαδή περιέχει δύο διαφορετικές φάσεις α και β' ($\alpha+\beta$ ορείχαλκοι). Το ποσοστό του ψευδαργύρου δεν πρέπει να ξεπερνά το 45%, διότι σε μεγάλη αναλογία οδηγεί στο σχηματισμό εύθραυστων φάσεων και στην ψαθυροποίηση του υλικού.

Στην πράξη δηλαδή χρησιμοποιούνται δύο βασικά είδη ορείχαλκου :

- οι α -ορείχαλκοι ή μονοφασικοί ορείχαλκοι ($Zn < 39\%$),
- οι $\alpha+\beta$ ορείχαλκοι ή διφασικοί ορείχαλκοι ($Zn > 39\%$), βλ. σχήμα α, β ,



Εικόνα 4 (α) Μικρογραφία μονοφασικού α -ορείχαλκου (67% Cu-33% Zn) και (β) μικρογραφία διφασικού $\alpha+\beta$ -ορείχαλκου (60% Cu-40% Zn). (Μεγέθυνση X100)



Διάγραμμα 2 Διμερές διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του συστήματος Cu-Zn (google)

Οι μονοφασικοί α - ορείχαλκοι διαμορφώνονται ευκολότερα εν ψυχρώ, ενώ οι διφασικοί α + β ορείχαλκοι διαμορφώνονται ευκολότερα εν θερμώ. Αυτό συμβαίνει, γιατί η β' φάση είναι σκληρή και εύθραυστη και μόνο με θέρμανση πάνω από τους 450ο C μετατρέπεται στη β-φάση, η οποία είναι όλκιμη. Η σκληρότητα των ορειχάλκων ανάλογα με την κατεργασία (ανόπτηση, ψυχρή παραμόρφωση) κυμαίνεται από 60-180 HV. [5, 30]

Οι ορείχαλκοι με Zn < 35% κ.β. (ορείχαλκοι α) παρουσιάζουν καλή μηχανική αντοχή και καλή αντοχή στην διάβρωση. Οι ορείχαλκοι με 32% κ.β. < Zn < 39% κ.β. (ορείχαλκοι α+β) έχουν ακόμα καλύτερη μηχανική αντοχή, μεγαλύτερη ελαστικότητα και μεγαλύτερη όλκιμότητα, αλλά κάπως μειωμένη αντοχή στην διάβρωση σε σύγκριση με τους ορείχαλκους α. Οι ορείχαλκοι με Zn > 39% κ.β. (ορείχαλκοι β) παρουσιάζουν μεγάλη μηχανική αντοχή, αλλά είναι ευκατέργαστοι μόνον εν θερμώ• σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουν μικρή όλκιμότητα.

Οι πιο κοινοί ορείχαλκοι είναι οι εξής:

- ορείχαλκος επιχρύσωσης Zn = 5,0% κ.β.
- εμπορικός μπρούντζος Zn = 10,0% κ.β.
- μπρούντζος κοσμηματοποιίας Zn = 12,5% κ.β.
- ερυθρός ορείχαλκος Zn = 15,0% κ.β.
- ορείχαλκος καλύκων Zn = 30,0% κ.β.
- μέταλλο Muntz Zn = 40,0% κ.β.

Τυποποίηση

Η τυποποιημένη κατά UNS αρίθμηση των ορείχαλκων είναι C1xxxx–C4xxxx και C66400–C69800.

Σύγκριση των κραμάτων Cu-Sn & Cu-Zn

Τα φωσφοριούχα κράματα διαμόρφωσης Cu-Sn, που περιέχουν 1,25-10% Sn, είναι μονοφασικά και μπορούν να σκληρυνθούν με ενδοτράχυνση. Παρουσιάζουν καλύτερη μηχανική αντοχή και αντοχή σε θαλάσσια διάβρωση από τα κράματα Cu-Zn, ωστόσο είναι ακριβότερα, διότι ο Sn στοιχίζει πιο ακριβά από τον Zn. Όταν η περιεκτικότητα του Sn υπερβεί το 10%, τα κράματα Cu-Sn είναι αδύνατο να μορφοποιηθούν με πλαστική παραμόρφωση, λόγω της παρουσίας της σκληρής και εύθραυστης δ φάσης. Τέτοια κράματα με Sn έως 16%, παρασκευάζονται με χύτευση, η οποία διευκολύνεται από την καλή τους εύροια, η οποία διατηρείται ακόμη και παρουσία προσθηκών Zn και Pb. Ο ορείχαλκος διαφέρει από το κρατέρωμα και δεν συνηθίζεται η χρήση του για την χύτευση γλυπτών. [3, 9]

Οι κύριες ιδιότητες του μπρούντζου και του ορείχαλκου συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4 Κύριες ιδιότητες του μπρούντζου και του ορείχαλκου [11]

Είδος	Σύσταση %	Ειδικό βάρος g/cm ³	Μηχανικές Ιδιότητες (N/mm ²) Αντοχή	Συντελεστής θερμικής διαστολής /°K
			Εφελκυσμός/ Μέτρο ελαστικότητας	
Μπρούντζος	-94-93 Cu + 6-7 Sn -85,5 Cu+14,5 Sn -82-80Cu+18-20 Sn -Και με Pb	8,35-8,9	232-587/(101-126)10 ³	(18-21) 10 ⁻⁶
Ορείχαλκος	-97-73 Cu + 3-27 Zn παλαιότερα -50 Cu + 50 Zn -80-85Cu+20-25 Zn συνήθως	8,4	100,6 10 ³	(17,7-20,2)10 ⁻⁶

Τα κράματα του χαλκού παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία χρωμάτων (εικόνα 5)



Εικόνα 5 Ποικιλία χρωμάτων κραμάτων χαλκού (google)

C11000: Χαλκός Cu 99,9%.

C22000: Εμπορικός μπρούντζος, 90% (Cu 90%, Zn 10%).

C23000: Ερυθρός ορείχαλκος, 85% (Cu 85%, Zn 15%).

C26000: Ορείχαλκος καλύκων, 70% (Cu 70%, Zn 30%).

C28000: Μέταλλο Muntz, 60% (Cu 60%, Zn 40%).

C38500: Αρχιτεκτονικός μπρούντζος (Cu 57%, Pb 3%, Zn 40%).

C65500 Μπρούντζος υψηλού πυριτίου A (Cu 97%, Si 3%).

C74500: «Άργυρος» νικελίου 65-10 (Cu 65%, Ni 10%, Zn 25%).

C70600: Χαλκονικέλιο (Cu 90%, Ni 10%).

Πίνακας 5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χαλκού και κραμάτων του [12]

Πλεονεκτήματα	Περιορισμοί
<p>Η υψηλή αγωγιμότητα των ηλεκτρικών βαθμών είναι υψηλότερη για όλα τα άλλα μέταλλα εκτός του αργύρου σε μονάδα όγκου και του αλουμινίου σε μονάδα βάρους.</p>	<p>Υψηλό κόστος σχετικά με άλλα κοινά μέταλλα.</p>
<p>Υψηλή θερμική αγωγιμότητα.</p>	<p>Η αγωγιμότητα μειώνεται από μικρές ποσότητες άλλων στοιχείων.</p>
<p>Εξαιρετικά εύπλαστο που επιτρέπει τον εύκολο χειρισμό του.</p>	<p>Υψηλές θερμοκρασίες χύτευσης του μετάλλου και των κραμάτων του.</p>
<p>Ευρύ φάσμα κραμάτων βάσεως χαλκού, οι περισσότεροι τύποι είναι εύπλαστοι και σφυρηλατήσιμοι σε συνθήκες διαπυράκτωσης και είναι ειδικά κατάλληλοι για διαμόρφωση σωλήνα, διαμόρφωση εν θερμώ, νηματουργία, βαθιά κοίλανση, κτλ.</p>	<p>Οι υψηλές θερμοκρασιακές ιδιότητες του μετάλλου επιβάλλουν περιορισμούς στη χρήση του.</p>
<p>Οι μηχανικές ιδιότητες της ισχύς του χαλκού, αντίσταση ερπυσμού και απόδοση κόπωσης βελτιώνονται με κραμάτωση (αλλά η αγωγιμότητα μειώνεται)</p>	<p>Η δυνατότητα αντίδρασης του χαλκού με οξυγόνο απαιτεί προφύλαξη όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 700 ° C.</p>
<p>Καλή αντίσταση διάβρωσης στο πόσιμο νερό και σε ατμοσφαιρικό και θαλάσσιο περιβάλλον, μπορεί να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο με κραμάτωση.</p>	<p>Λόγω της τοξικότητας του δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε επαφή με προϊόντα διατροφής (πχ. φαγητό, μονάδα επεξεργασίας).</p>
<p>Χρήσιμες βιοκτόνες ιδιότητες του μετάλλου και των αλάτων.</p>	<p>Μερικά κράματα είναι επιρρεπή σε έντονη διάβρωση και άλλους τύπους προσβολών (πχ αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου).</p>
<p>Ευρύ φάσμα κραμάτων με ειδικές ιδιότητες (πχ πολύ υψηλή ικανότητα απόσβεσης).</p>	

Μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες διατηρούνται σε κρυογονικές θερμοκρασίες.	
Καλή ικανότητα συγκόλλησης των κραμάτων μέσω κατάλληλης επεξεργασίας.	
Μη μαγνητικό, εκτός κάποιων κραμάτων Cu-Ni.	

1.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ορισμός διάβρωσης

Ο γενικός ορισμός της διάβρωσης των τεχνητών υλικών 1,2 και των φυσικών υλικών, όπως προκύπτει από τον συνδυασμό των ορισμών που δόθηκαν στα πλαίσια του Διεθνούς Συμβουλίου για την Διάβρωση (International Corrosion Council), της Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης (European Federation of Corrosion), των RILEM, ICOMOS, UNESCO, IPAC, COIPM, είναι ο ακόλουθος:

«Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας (εξωτερικής και εσωτερικής πόροι) των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικού.»

Τα αίτια της διάβρωσης των μετάλλων είναι μηχανικά, χημικά, ηλεκτροχημικά και βιολογικά. Στην περίπτωση των μνημείων οι διεργασίες διάβρωσης (μέταλλα, πέτρες) είναι κυρίως ηλεκτροχημικές, ακολουθούν οι χημικές δράσεις, οι μηχανικές και η βιολογική διάβρωση.

Δηλ. από άποψη του ποσοστού φθοράς ισχύει:

Ηλεκτροχημικές > Χημικές > Μηχανικές > Βιολογικές

Από άποψη της ταχύτητας ισχύει:

Μηχανικές > Χημικές > Ηλεκτροχημικές > Βιολογικές

Από άποψη συχρότητας ισχύει:

Ηλεκτροχημικές > Μηχανικές > Χημικές > Βιολογικές και:
--

Διάβρωση με βελονισμούς \geq Ομοιόμορφη διάβρωση > Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση \geq Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση. [11]
--

Εδώ σημειώνεται ότι, τα περισσότερα υπαίθρια μπρούντζινα έχουν ανεγερθεί από ένα χυτήριο, όπου εφαρμόζεται πάτινα κάποιου τύπου, η οποία περιέχει πολλά διαφορετικά συστατικά, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα να αντιδρούν με διαφορετικό τρόπο με το περιβάλλον. Γενικότερα, λόγω της ανομοιογένειας της επιφάνειας αλλά και της κυρίως μάζας του υλικού λόγω προσμείξεων ή/και λόγω κατεργασίας κατά την παρασκευή και πήξη τους, έχουμε διαφορετική ταχύτητα τοπικής προσβολής από το διαβρωτικό περιβάλλον, διαβρωτική μικροδομή των προϊόντων διάβρωσης και διαφορετικό συντελεστή θερμικής διαστολής. Αυτό έχει ως συνέπεια την ευκολότερη ρηγμάτωση των υλικών από μηχανική καταπόνηση ή κόπωση. Έτσι κάνουν την εμφάνισή τους διάφορα είδη και ποσοστά διάβρωσης. [13]

1.3.1 Είδη διάβρωσης

Η κατηγοριοποίηση της διάβρωσης γίνεται με διάφορα κριτήρια, τα οποία οδηγούν σε διαφορετικές κατηγοριοποιήσεις. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το υλικό και το περιβάλλον διάβρωσης ή το διαβρωτικό μέσο θεωρούνται και εξετάζονται ως ένα ενιαίο σύστημα. Το σημαντικό στοιχείο, όσων αφορά την κατηγοριοποίηση των διαφόρων ειδών διάβρωσης, είναι ότι η κατηγοριοποίηση αυτή καθορίζει τον τρόπο διερεύνησης και παρουσίασης των αιτιών που προκαλούν των αιτιών που προκαλούν τη διάβρωση, καθώς και των προϊόντων που

προκύπτουν. [14, 15]

Τα κριτήρια για τις κατηγοριοποιήσεις των ειδών διάβρωσης είναι τα εξής:

- i. Τη μορφή και τα αποτελέσματα
- ii. Το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος
- iii. Τη μετανάστευση ιόντων

i. Είδη διάβρωσης με κριτήριο τη μορφή και τα αποτελέσματα

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

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

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

Χαρακτηριστικό παράδειγμα: Η δημιουργία εσοχής στην επιφάνεια ενός τμήματος ή μηχανικής κατασκευής που καταπονείται μηχανικά, όπως είναι οι γέφυρες, οι κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα ή οι πρόβολοι ανυψωτικών μηχανημάτων (εξαιτίας της διάβρωσης με βελονισμού ή μηχανικές κακώσεις), μπορεί να οδηγήσει σε ψαθυρή θραύση ολόκληρου του τμήματος (ακόμα και στην περίπτωση όπου οι εφελκυστικές τάσεις είναι μικρότερες του 10% του φορτίου θραύσης του τμήματος αυτού).

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

ii) Είδη διάβρωσης με κριτήριο το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος

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

- α) Διάβρωση στον αέρα (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο)
- β) Διάβρωση πάνω ή μέσα στο έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο)
- γ) Διάβρωση σε γλυκό νερό (μέσα, πάνω ή στο κοντινό χώρο, καθαρό ή ρυπασμένο)
- δ) Διάβρωση σε θαλασσινό νερό (μέσα, πάνω ή στο κοντινό χώρο, καθαρό ή ρυπασμένο) ε)

Διάβρωση με καυσαέρια ή θερμά αέρια (ξηρά ή με υγρασία)

στ) Χημική διάβρωση, με χημικά μέσα (Χαρακτηριστικό αποτέλεσμα της οποίας είναι συνήθως η ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου)

ζ) Πυρηνική διάβρωση (σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον) [67]

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

Επιπλέον, ένας πρόσθετος τύπος διάβρωσης, η βιολογική διάβρωση συνοδεύει και εντείνει τους τύπους διάβρωσης β, γ και δ (συγκεκριμένα, η διάβρωση εντείνεται από τις όξινες εκκρίσεις των ρυπαινόντων οργανισμών. Τέλος, η διάβρωση εντείνεται στους τύπους γ και δ, εξαιτίας της προσκόλλησης και ανάπτυξης μικροοργανισμών (φυτικής και ζωικής προέλευσης) και ζώων. [16]

iii) Είδη διάβρωσης με κριτήριο τη μετανάστευση ιόντων

Αυτή η κατηγοριοποίηση προτάθηκε από τον L. Robbiola [15] ως βασική αρχή για την ανάλυση της διάβρωσης των μπρούτζινων αντικειμένων. Τα είδη διάβρωσης είναι :

α) Διάβρωση ελεγχόμενη από κατιόντα

β) Διάβρωση ελεγχόμενη από ανιόντα

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

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

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

α) Επιταξία

β) Τοποταξία

γ) Ανάπλαση - Αναδόμηση

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

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

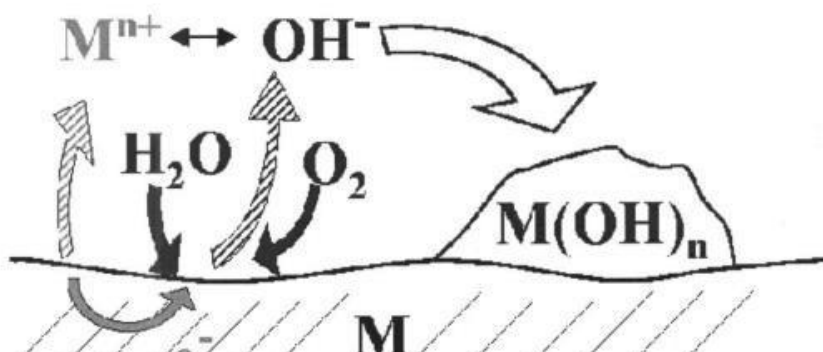
Τέλος, η τρίτη κατηγορία, η ανάπλαση – αναδόμηση, αφορά τη διάλυση ή τη χημική μετατροπή των αρχικών προϊόντων διάβρωσης σε νέα εντελώς διαφορετικά προϊόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάλυση του κυπρίτη που επιφέρει την εναπόθεση του μεταλλικού χαλκού στη θέση του κυπρίτη. Αυτή η διεργασία γίνεται σε χημικό διάλυμα που χαρακτηρίζεται από χαμηλή τιμή pH και χαμηλή σχετική πίεση οξυγόνου. [15]

1.3.2 Βασικές αρχές ηλεκτροχημικής διάβρωσης

Ο μηχανισμός δημιουργίας των στρωμάτων διάβρωσης είναι μία περίπλοκη και σύνθετη διεργασία και δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Η διάβρωση παίρνει μέρος σε ατομικό επίπεδο και περιλαμβάνει όχι μόνο το ίδιο μέταλλο αλλά και το περιβάλλον (ποσοστό υγρασίας, παρουσία οξυγόνου και άλλων αερίων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα).

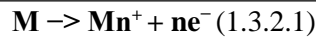
Όσον αφορά τη διάβρωση των κραμάτων του χαλκού οι περισσότερες διεργασίες διάβρωσης χαρακτηρίζονται από ηλεκτροχημικές δράσεις (που περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου μέσω ενός αγωγού (ηλεκτρολύτη)) που συνδέει τις ανοδικές με τις καθοδικές περιοχές και όχι χημικές (που περιλαμβάνουν μεταφορά φορτίου μεταξύ ατόμων-τοπικά).

Πιο συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις που εμφανίζονται κατά τη διάβρωση είναι ηλεκτροχημικής φύσεως γιατί εμπεριέχουν μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός μετάλλου (ηλεκτρονικός αγωγός, M), που στη συγκεκριμένη περίπτωση αποτελεί το μέταλλο του χαλκού και ενός ιοντικού αγωγού (διαβρωτικό περιβάλλον-ηλεκτρολύτης) π.χ. H^+ ή O_2 , που συνεπάγεται την οξείδωση (διάβρωση του μετάλλου) και την αναγωγή του οξειδωτικού σύμφωνα με το Σχήμα 1: [17]

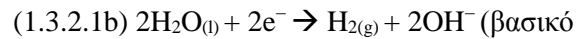
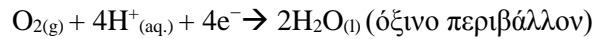
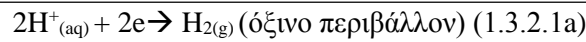


Σχήμα 1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην μεταλλική επιφάνεια [10]

Οξειδωση M:



Πιθανές αναγωγικές δράσεις:



Τα μεταλλικά ιόντα, όπως παρατηρείται σε διαβρωμένα αντικείμενα, σε γενικές γραμμές, είναι ως επί το πλείστον ενυδατωμένα, διαλυμένα, σχηματίζουν ιοντικά σύμπλοκα ή αδιάλυτες μεταλλικές ενώσεις. [19]

1.3.3 Θερμοδυναμική προδιάθεση των υλικών

Αν οι μητρικές ύλες υποστούν επεξεργασίες και μετατραπούν σε δομικά υλικά για την κατασκευή μνημείων και αγαλμάτων, τα δομικά αυτά υλικά είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα. Με τη συμβολή του νέου επιθετικού περιβάλλοντος, όπου τοποθετούνται, δημιουργούνται οι προϋποθέσεις για την αφύπνιση και την προδιάθεσή τους για φυσικές (μηχανικές) και χημικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές μεταβολές, δηλ. για την διάβρωση (φθορά) τους. Αυτό πραγματοποιείται εξαιτίας της επιταγής του αμείλικτου 2^{ου} θερμοδυναμικού νόμου, που καθορίζει την αυθόρμητη ροή των φαινομένων προς μικρότερη ελεύθερη ενέργεια (F), ελεύθερη ενθαλπία(G), χημικό δυναμικό (μ) και μεγαλύτερη εντροπία (S):

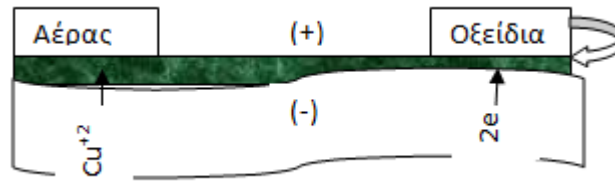
$$\Delta F < 0, \Delta G < 0, \Delta \mu < 0, \Delta S > 0$$

Οι διεργασίες αυτές οδηγούν σε ενεργειακή υποβάθμιση των υλικών και, όπου είναι δυνατό, σε επάνοδο στην αρχική κατάστασή τους, στην κατάσταση της σταθερότερης μητρικής πρώτης ύλης. Αν αυτό δεν είναι δυνατό, γιατί το νέο περιβάλλον δεν περιέχει τα κατάλληλα χημικά στοιχεία, τότε μετατρέπονται σε σταθερότερες ενώσεις ($\Delta \mu < 0$)

Όσο πιο έντονη είναι η κατεργασία της μητρικής πρώτης ύλης για την παρασκευή των δομικών υλικών και όσο αυτά διαφέρουν περισσότερο από τη μητρική πρώτη ύλη, λ.χ. μετάλλευμα->μέταλλο (μεγάλη διαφορά), τόσο πιο βίαιες είναι οι μεταβολές των δομικών υλικών στο ίδιο περιβάλλον, τόσο πιο έντονες οι φθορές τους

Σύμφωνα με τον Wagner, μεταξύ οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος και όλων των μετάλλων και των κραμάτων δημιουργείται αυθόρμητα γαλβανικό στοιχείο με ηλεκτρολύτη τα προϊόντα της διάβρωσης.

Εφόσον στο μέταλλο ή στο κράμα γίνονται οξειδώσεις, αυτό θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλ την άνοδο (οξειδωτική), και το διαβρωτικό περιβάλλον θα αποτελεί τον θετικό πόλο του, δηλ. την κάθοδο (αναγωγική) (Σχήμα 2). [11]



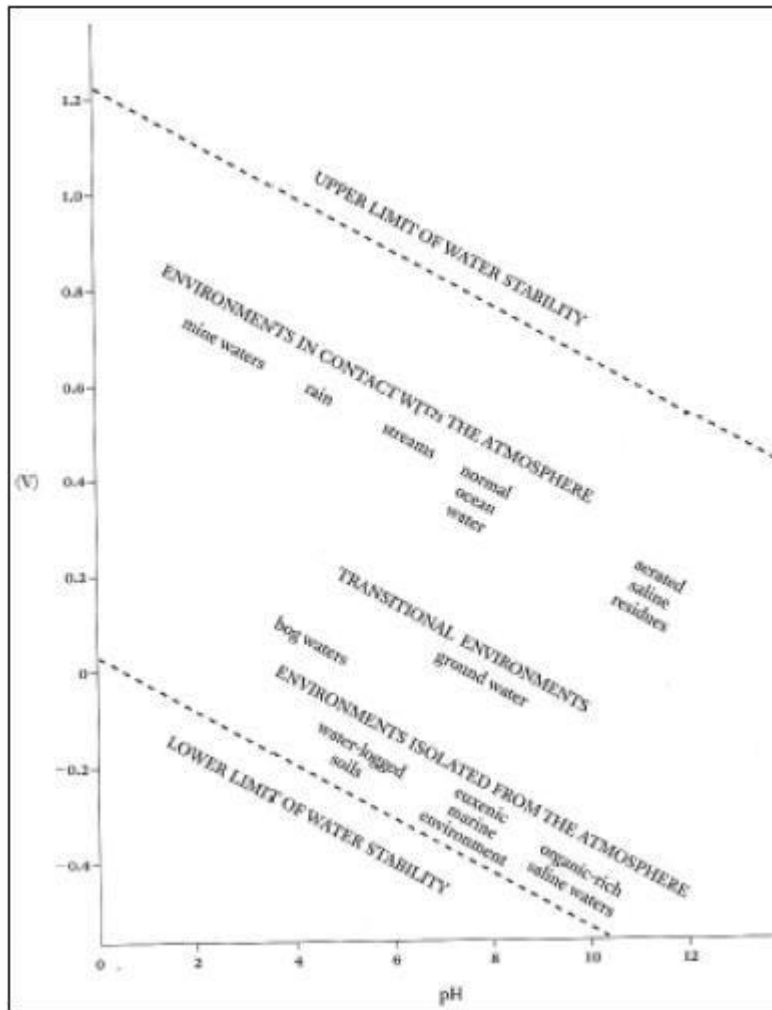
Σχήμα 2 Γαλβανικό στοιχείο κατά Wagner

Μια θερμοδυναμική προσέγγιση της διάβρωσης, ωστόσο, δείχνει μόνο εάν υπάρχει τάση για διάβρωση. Μία κλαστική μέθοδος για να παρουσιάσει την πιθανή διαβρωτική συμπεριφορά ενός μετάλλου είναι η αξιοποίηση των δυνατοτήτων των pH – διαγραμμάτων, η οποία αναλύεται στην επόμενη ενότητα.

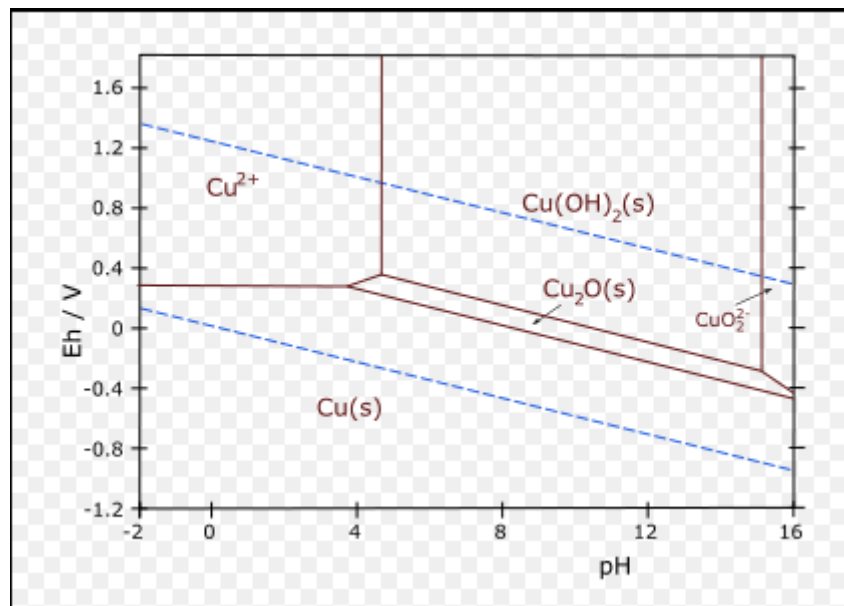
1.3.4 PH-δυναμικού διαγράμματα

Προκειμένου να εκτιμηθεί η θερμοδυναμική σταθερότητα των ηλεκτροδίων στα υδατικά διαλύματα και να γίνει πιθανή πρόβλεψη μη προσβολής διάβρωσης ή παθητικοποίησης του μετάλλου, χρησιμοποιούνται συχνά διαγράμματα δυναμικού-PH ή όπως χαρακτηριστικά ονομάζονται διαγράμματα *Pourbaix*. Ένα διάγραμμα *Pourbaix* μπορεί να παρομοιαστεί με ενός είδους χάρτη, που δείχνει πόσο οξειδωτικό ή αναγωγικό, όξινο ή αλκαλικό ένα περιβάλλον μπορεί να είναι. [15]

Τα διαγράμματα αυτά κατασκευάζονται συνήθως για διάφορες συγκεντρώσεις διαλυμένου μετάλλου με την 10^{-6} g-atoms/l ως ελάχιστη τιμή στην οποία θεωρείται ότι εμφανίζεται διάβρωση (οξείδωση του μετάλλου), για θερμοκρασία 25°C και μερικές πιέσεις υδρογόνου και οξυγόνου ίσες με 1atm.



Διάγραμμα 3 Διάγραμμα Pourbaix [15]



Διάγραμμα 4 Απλό διάγραμμα Pourbaix για τον χαλκό σε επαφή με υδατικό διάλυμα χωρίς ιόντα-συμπλοκοποιητές στους 25°C. Η περιοχή ανάμεσα στις δύο παράλληλες γαλάζιες διακεκομμένες γραμμές είναι η περιοχή σταθερότητας του νερού. Συγκέντρωση ιόντων 0,001 mol/kg νερού.

Η συμπεριφορά των δυναμικών ορισμένων μετάλλων συναρτήσει του pH μας επιτρέπει να αξιολογήσουμε την αντοχή τους στη διάβρωση. Πρόκειται για γραφική παράσταση του δυναμικού του μετάλλου σε σχέση με το pH του διαλύματος στο οποίο έχει εμβαπτισθεί. Ανάλογα με τα σχετικά μεγέθη των παραμέτρων αυτών, το μέταλλο μπορεί να διαβρώνεται, να προστατεύεται καθοδικά ή και να καλύπτεται από στοιβάδα οξειδίων η οποία προκαλεί ανάσχεση της διάβρωσης (υπό την προϋπόθεση ότι απουσιάζουν ουσίες οι οποίες καταστρέφουν τη στοιβάδα δηλαδή αποπαθητικοποιούν την επιφάνεια (*depassivation*, *Depassivierung*). Κατ' αυτόν τον τρόπο στο διάγραμμα δημιουργούνται πεδία διάβρωσης (corrosion, Korrosion), αντοχής στη διάβρωση (*immunity*, *Immunität*) και παθητικότητας (*passivity*, *Passivität*). Στο ίδιο σχήμα δίνονται οι ευθείες των δυναμικών για τα ηλεκτρόδια οξυγόνου και υδρογόνου οι οποίες επιτρέπουν τη πρόβλεψη του μηχανισμού της διάβρωσης με καθοδική δράση την αναγωγή H^+ ή την αναγωγή του O_2 καθώς και τα προϊόντα διάβρωσης (στη περίπτωση αυτή το δυναμικό των ανοδικών θέσεων δηλαδή του διαβρωμένου μετάλλου πρέπει να είναι αρνητικότερο του αντίστοιχου της καθοδικής δράσης). Είναι δυνατόν να ληφθούν υπ' όψιν τέσσερις τύποι αντιδράσεων με βάση την εμπλοκή ηλεκτρονίων (e) ή/ και υδρογονοκατιόντων (H^+).

- I. Στην αντίδραση δεν εμπλέκονται ούτε H^+ ούτε ηλεκτρόνια e
- II. Στην αντίδραση εμπλέκονται H^+ όχι όμως ηλεκτρόνια e
- III. Στην αντίδραση εμπλέκονται ηλεκτρόνια e όχι όμως H^+
- IV. Στην αντίδραση εμπλέκονται H^+ και ηλεκτρόνια e

Από τις ως άνω αντιδράσεις η [II] θα εξαρτάται από το pH, η [III] από το δυναμικό και η [IV] από το δυναμικό και το pH.

Εδώ πρέπει να τονισθεί ότι λόγω του θερμοδυναμικού χαρακτήρα των διαγραμμάτων Pourbaix οι προβλέψεις δεν είναι ασφαλείς και για τον ίδιο λόγο δεν μπορούν να υπολογισθούν ρυθμοί διάβρωσης. Ισχύουν για το περιβάλλον με βάση το οποίο έχουν κατασκευασθεί. Δεν λαμβάνεται υπ' όψιν η παρουσία συμπλοκοποιητών ή και αλάτων. [14]

1.3.5 Κινητική της διάβρωσης

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

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

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

- *Μηχανισμός κατά Wagner*: περιγράφει τη διάχυση ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός χαρακτηρίζεται ως γενικής ισχύος αφού ισχύει για όλες τις διαβρώσεις ηλεκτροχημικής φύσης και για μερικές διαβρώσεις μικτές δηλαδή ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης.
- *Μηχανισμός χημικής διάλυσης*.

- *Μηχανισμός διάχυσης ιόντων* στην εγκοπή κατά μήκος του ενεργού δρόμου, για τις περιπτώσεις ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.
- *Μηχανισμός εξάχνωσης* μόνο για τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση [15]

1.3.6 Διάβρωση στα κράματα χαλκού

Πολλά από τα εγγενή προβλήματα σχετίζονται με τη φυσιολογική διεργασία που υπόκειται ο μπρούντζος λόγω “επιστροφής στη φύση”, σε πιο σταθερές καταστάσεις των συστατικών του. Οπότε, μπορεί να θεωρηθεί ότι ο μπρούντζος, όπως και κάθε τεχνητό κράμα, τείνει να διαβρωθεί από την φύση του, γιατί προέρχονται από σταθερά συστατικά, τα οποία πρέπει να επιστρέψουν στην αρχική τους κατάσταση.

[α] Διάβρωση χαλκού

Γενικά, ο χαλκός παρουσιάζει αντίσταση στη διάβρωση (περίπου 80-90 χρόνια) αλλά η διάρκεια ζωής μπορεί να ποικίλει σημαντικά, μεταξύ 5 και 100 χρόνια λόγω διάφορων παραγόντων (μηχανικές καταπονήσεις του υλικού, ατέλειες κατασκευής, διαβρωτικό περιβάλλον κ.ά. [19])

Οι ρυθμοί διάβρωσης του χαλκού είναι συνήθως λιγότερο από 25μm ανά έτος. Η υπερβολική ταχύτητα του νερού θα μπορούσε να προκαλέσει ρευστομηχανική διάβρωση (erosion), αλλά αν η ταχύτητα του νερού παραμένει κάτω από περίπου 2m/s, δεν θα συμβεί ρευστομηχανική διάβρωση. Ο χαλκός είναι ανθεκτικός στο θαλασσινό νερό, αρκεί η ταχύτητα ρευστομηχανικής διάβρωσης να είναι μικρότερη από ~0,92m/s. Η μόνη αλλοίωση που προκαλείται στα περισσότερα περιβάλλοντα είναι ο σχηματισμός πράσινης πάτινας. Ο χρωματισμός οφείλεται κυρίως στις ενώσεις θείου που υπάρχουν στον αέρα. Η πάτινα είναι ένας συνδυασμός ενώσεων του χαλκού, κυρίως όμως θειικά άλατα. Γενικά η απώλεια υλικού είναι συνήθως μικρότερη από μερικά μm ανά αιώνα, αλλά η διάβρωση με βελονισμούς (από αερομεταφερόμενες χημικές ουσίες) ή αστοχίες συγκολλήσεων μπορεί να κάνει αυτές τις κατασκευές να απαιτούν επισκευή γρήγορα.

Ο καθαρός χαλκός δεν είναι επιρρεπής στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Ωστόσο, οξειδώνεται εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες σε οξειδωτικά περιβάλλοντα. Μπορεί να σχηματισθούν μεγάλα στρώματα οξειδίων και να συμβεί εσωτερική οξείδωση. Σε θερμοκρασίες άνω των 800°C, τα στρώματα των οξειδίων δεν προσφύονται καλά και σημαντικό ποσοστό του υλικού φθείρεται λόγω τριβής. Η ανάπτυξη των οξειδίων είναι ασήμαντη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από περίπου 260 °C.

Η αντίσταση σε αλκαλικά διαλύματα είναι καλή, με εξαίρεση το υδροξείδιο του αμμωνίου. Η αντοχή στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες είναι συνήθως αποδεκτή. Στη γαλβανική σειρά, ο χαλκός κατατάσσεται κοντά στους ανοξειδωτους χάλυβες. Τα κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε χαλκό είναι ευγενή και δεν πρέπει να συνδυάζονται με χάλυβες, Al, ή άλλα ενεργά μέταλλα.

Μία από τις πιο χρήσιμες ιδιότητες των κραμάτων υψηλής περιεκτικότητας χαλκού σε υδατικά περιβάλλοντα είναι η αντοχή τους σε βιολογική διάβρωση. Π.χ. το πλοίο στο οποίο υπογράφηκε το σύνταγμα των ΗΠΑ έχει χάλκινη καρίνα. Μετά από 200 χρόνια ακόμη είναι εν πλω, και ποτέ δεν βγήκε στην ξηρά για καθαρισμό της καρίνας. Το κέλυφος του χαλκού

εμποδίζει τη δημιουργία ακαθαρσιών από θαλάσσιους οργανισμούς. Χάλκινες επιφάνειες βυθισμένες σε νερό διαβρώνονται αργά και απελευθερώνουν ιόντα Cu^+ . Αυτά τα ιόντα με τη σειρά τους δηλητηριάζουν τους «δυσάρεστους» οργανισμούς που έχουν την τάση να αναπτύσσονται σε οποιοδήποτε αντικείμενο βυθίζεται σε αλμυρό ή γλυκό νερό. Οι καθαροί χαλκοί έχουν καλύτερες αντιρρυπαντικές ιδιότητες, αλλά και τα περισσότερα κράματα υψηλής περιεκτικότητας χαλκού είναι ανώτερα από όλα τα άλλα μέταλλα στον τομέα αυτό. [5]

[β] Διάβρωση μπρούντζου

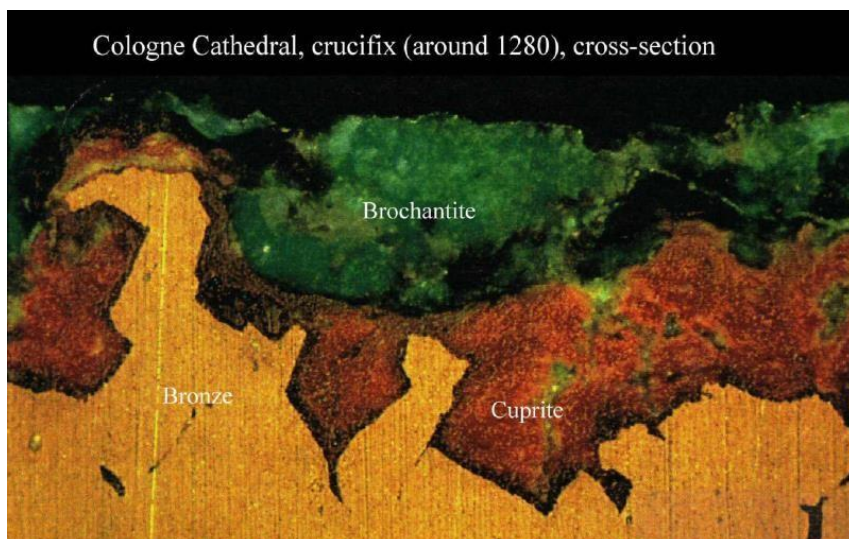
Οι μηχανισμοί διάβρωσης του μπρούντζου των υπαίθριων αγαλμάτων ποικίλουν και είναι περίπλοκοι λόγω των διαρκώς μεταβαλλόμενων συνθηκών του περιβάλλοντος και επιπλέον της δυσκολίας μελέτης των φαινομένων αυτών λόγω της επιλογής κυρίως επιτόπιων μεθόδων διάγνωσης της φθοράς. Είναι ευρέως γνωστό, ότι κύριος παράγοντας διάβρωσης των υπαίθριων μπρούντζινων γλυπτών αποτελεί η ατμοσφαιρική ρύπανση. Αυτό σε συνδυασμό με τις μεταβολές της θερμοκρασίας και της παρουσίας υγρασίας, επιτείνουν αλλά και κάνουν το πρόβλημα πιο περίπλοκο. Γενικά, οι διαφορές στο διαβρωτικό περιβάλλον οδηγούν σε ποσοτικές διαφορές από άποψη ταχύτητας διάβρωσης και σε ορισμένες περιπτώσεις σε αλλαγές μηχανισμού, είδους και αποτελεσμάτων διάβρωσης. [14]

Οι μπρούντζοι με $\text{Sn} > 5\%$ είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί στη ρευστομηχανική διάβρωση σε σύγκριση με τον καθαρό χαλκό, ενώ η αντοχή τους στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι καλύτερη από εκείνη των ορείχαλκων. Επίσης έχουν καλή αντοχή στη διάβρωση στο νερό.

Οι μπρούντζοι αλουμινίου είναι πιο ανθεκτικοί στην οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες από τα περισσότερα μέταλλα χαλκού. Η αντοχή τους στη ρευστομηχανική διάβρωση είναι επίσης καλύτερη από εκείνη των ορείχαλκων.

Συχνά τα μπρούντζινα αντικείμενα καλύπτονται από πάτινα. Η έννοια της «πάτινας» χρησιμοποιείται για να περιγράψει ζωηρόχρωμα και συνεχή, λεπτά διαβρωτικά στρώματα που σχηματίζονται στην επιφάνεια του χαλκού και των κραμάτων του. Κατά βάση, πρόκειται για λεπτή επιφανειακή πρασινωπή στοιβάδα οξειδίων/υδροξειδίου του χαλκού στον μπρούντζο. Οι πάτινες, κάτω από κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, είναι δυνατόν να παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα, σκληρότητα και χαμηλό πορώδες, συμβάλλοντας καθοριστικά στην προστασία και διατήρηση του σχήματος και λεπτομερειών του αντικειμένου.

Συνήθως ο μπρούντζος διαβρώνεται ήπια (ατμοσφαιρική διάβρωση, ενταφιασμός σε χώμα) συνήθως σχηματίζεται ένα ομοιογενές στρώμα κυπρίτη (Cu_2O) στην επιφάνεια του μετάλλου επικαλυμμένου με μαλαχίτη ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), αλλά το πώς οι διεργασίες διάβρωσης είναι δυνατόν να διαφέρουν τόσο έντονα ανάλογα με το περιβάλλον είναι συχνά ασαφές. Στην εικόνα 6 φαίνονται τα στρώματα των προϊόντων διάβρωσης του μπρούντζου:



Εικόνα 6 Τυπικά προϊόντα διάβρωσης σε επιφάνεια υπαίθριου μπρούντζινου γλυπτού (*width: 0.6 mm*) [20]

[γ] Διάβρωση ορείχαλκου

Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα συστάσεων κραμάτων ορείχαλκου, γενικά όμως τα κράματα με $Zn < 15\%$ έχουν διαβρωτικά χαρακτηριστικά παρόμοια με εκείνα του καθαρού χαλκού. Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε $Zn > 15\%$, αυξάνει η τάση προς αποψευδαργύρωση (Dezincification) και στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Η χρήση των κραμάτων ορείχαλκου όπως C44300 και C46400 μπορεί, ωστόσο, την πρόληψη του προβλήματος. Η αποψευδαργύρωση είναι μία από τις πιο ύπουλες μορφές διάβρωσης στον ορείχαλκο.

Οι ορείχαλκοι με $Zn < 15\%$ δεν αποψευδαργυρώνονται. Κράματα με $Zn > 15\%$ είναι ευάλωτα σε αποψευδαργύρωση και β ή α - β ορείχαλκοι με $Zn > 37\%$ είναι πολύ επιρρεπείς σε αποψευδαργύρωση, ιδιαίτερα σε θαλάσσιο νερό. Εκτός από την δυνατότητα αποψευδαργύρωσης, οι ορείχαλκοι υψηλής περιεκτικότητας σε Zn είναι επιρρεπείς σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε διάφορα περιβάλλοντα (εργοδιάβρωση). Τα περιβάλλοντα με αμμωνία, αμίνες και υδράργυρο είναι γνωστό ότι προκαλούν ψαθυρή θραύση με μηχανική καταπόνηση κυρίως σε κίτρινους ορείχαλκούς. [5,21]

Μολονότι ο μηχανισμός της αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου δεν έχει γίνει πλήρως κατανοητός, έχει διαπιστευθεί ότι χλωροϊόντα και θειικά ιόντα επηρεάζουν τον βαθμό αποψευδαργύρωσης και πιθανώς να παίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό ενώσεων χαλκού. [19]



Εικόνα 7 Αποψευδαργύρωση ορείχαλκου (CCQ, Jérôme R. Morissette)[21]

1.3.7 Πάτινα και προϊόντα διάβρωσης

1.3.7.1 Πάτινα

“Πατινάρισμα” λέγεται η διαδικασία χρωματισμού των μετάλλων. Αυτά τα χρώματα προκύπτουν από την χημική αντίδραση μεταξύ των στοιχείων του μετάλλου και με διάφορα χημικά. Σημαντικό είναι να σημειώσουμε ότι η πάτινα δεν είναι χρώμα επικάλυψης, αλλά ένα πολύ λεπτού πάχους επικαλυπτικό στην επιφάνεια του μπρούντζου. Ειδικότερα στην γλυπτική με χαλκό, η πάτινα αναφέρεται στην επιφάνεια του χαλκού η οποία συχνά μεταλλάσσεται από τους γλύπτες με οξέα ή την χρήση άλλων χημικών μέσων. Η πάτινα είναι αναπόσπαστο κομμάτι της κατασκευής ενός έργου αφού αυτή θα ορίσει τις ανακλάσεις που θα έχει το έργο από το φως και το περιβάλλον του.

Πάτινα χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Κινέζους την 2η χιλιετία π. Χ. από τότε που άρχισαν την παραγωγή έργων από χαλκό. Οι αρχαίοι Έλληνες και οι Ρωμαίοι επάλειφαν τα χάλκινα έργα με αντιοξειδωτικές ρητίνες και διάλειμμα κεριού (διαδικασία που χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα για την προστασία των έργων) χωρίς να αλλάζουν την μορφή της επιφανείας του έργου. Η πάτινα ξαναεμφανίζεται στην Αναγέννηση, στην Ιταλία και την Γαλλία. Εκεί επιδιώκεται η αλλαγή της μορφής των υλικών και δημιουργείται πάτινα που χαρακτηρίζει την μορφή του έργου σχεδόν αλλοιώνοντας την. Έτσι, δίδεται διαφορετικός χρωματικός τόνος σε επιφάνεια που περιγράφει ρούχο (καφέ σκούρα πάτινα) και διαφορετικός χρωματικός τόνος σε επιφάνεια που περιγράφει ανθρώπινο σώμα (στιλβωμένο έργο).

Η πάτινα είναι καθοριστικό στάδιο στην τελική εμφάνιση του έργου. Έργα που έχουν διαφορετική πάτινα πάνω στον ίδιο όγκο καταλήγουν να έχουν την έκφραση ζωγραφισμένου όγκου. Αυτό αδυνατίζει τον χαρακτήρα του γλυπτού και γίνεται ένα είδος ζωγραφικής πάνω στο ίδιο το έργο. Για τον λόγο αυτό σήμερα, οι περισσότεροι γλύπτες αποφεύγουν την διαφορετική πάτινα πάνω στο ίδιο έργο. Έτσι, όταν γίνεται πάτινα στα έργα ακολουθείται συνήθως η ίδια απόχρωση σε ολόκληρο τον όγκο του έργου. [3]

Σύμφωνα με τον D.A. Scott [15], η πάτινα και η διάβρωση είναι στην ουσία διαφορετικές εκφάνσεις του ίδιου φαινομένου, δηλ αλλοίωση της επιφανείας ενός υλικού με την πάροδο του χρόνου. Ο όρος πάτινα σύμφωνα με τον ίδιο χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα λείο, συνεχές επιφανειακό στρώμα, που αναπτύσσεται στα μεταλλικά (χάλκινα) αντικείμενα, το οποίο διατηρεί τις λεπτομέρειες και το αρχικό σχήμα του αντικειμένου. Αντίθετα ο όρος διάβρωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει ορυκτές αποθέσεις που δεν σχηματίζουν ένα λείο, συνεχές σχήμα. Ένα τρίτο είδος επιφανειακού στρώματος αποτελεί η συσσώρευση στην επιφάνεια κίρσογενών υλικών όπως κάρβουνο, ξύλο, υφάσματα η/και άλλων συστατικών, τα οποία προσαρτώνται στα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού ή σε μερικές περιπτώσεις, αντικαθίστανται από αυτά. Η διάβρωση ορίζεται ως η διαδικασία χημικής προσβολής ενός υλικού εξαιτίας της έκθεσής του στο περιβάλλον, ενώ η πάτινα ορίζεται ως η συσσώρευση των προϊόντων διάβρωσης και διαφόρων συστατικών από το περιβάλλον. Παρ’ όλα αυτά υπάρχει αμφισημία στους όρους αυτούς και μπορεί να τους δούμε να χρησιμοποιούνται διαφορετικά. Πολλά αρχαιολογικά αντικείμενα είναι καλυμμένα με προϊόντα διάβρωσης, τα οποία προέρχονται είτε από την κατασκευή τους (π.χ. το αντικείμενο μπορεί να έχει πατιναριστεί για αισθητικούς ή άλλους λόγους κατά την κατασκευή του), είτε από τη διάβρωση του αντικειμένου με την πάροδο του χρόνου και ανάλογα με τις συνθήκες που μεσολάβησαν πριν την ανάκτησή του από το έδαφος, τη θάλασσα ή την ατμόσφαιρα. [15]

Οι όροι λοιπόν για την διάβρωση και την πάτινα, μπορούν να αντικατασταθούν από τους όρους φυσική και τεχνητή πάτινα, αντίστοιχα.

Οι τεχνητές πάτινες έχουν πράσινο ή μαύρο χρώμα ανάλογα με την επιθυμία του καλλιτέχνη, προστατεύουν το μέταλλο από τη διάβρωση και η απομάκρυνσή τους δεν είναι επιθυμητή. Βέβαια, με την πάροδο του χρόνου και την παρατεταμένη έκθεση του μνημείου στο εξωτερικό περιβάλλον, το μέταλλο διαβρώνεται και τα προϊόντα διάβρωσης αλλοιώνουν την τεχνητή πάτινα, αλλάζοντας το χρώμα και την επιφανειακή της υφή. Τώρα η πάτινα μετατρέπεται σε ένα στρώμα φυσικής προέλευσης, το οποίο μπορεί να δρα ή να μη δρα προστατευτικά, ανάλογα με τη διαλυτότητα των προϊόντων διάβρωσης. [13]

Σε εργασία [22] που σχετίζεται με το κατά πόσο η τεχνητή πάτινα παθητικοποιεί το μέταλλο ή όχι, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι διαφορές μεταξύ του ρυθμού διάβρωσης της μπρούντζινης επιφάνειας προστατευμένης από την τεχνητή πάτινα και εκείνη της ακάλυπτης επιφάνειας, δεν είναι σημαντικές. Πιο συγκεκριμένα, έγιναν δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε περιβάλλον που προσομοιώνεται η όξινη βροχή, σε ένα σύγχρονο μπρούντζινο αντικείμενο (του οποίου το κράμα πρόκειται για ένα τυπικό κράμα μπρούντζου, πίνακας 6), το οποίο καλύπτονταν με διαφορετικές τεχνητές πάτωνες, αποκάλυψε ότι οι πάτωνες που ερευνήθηκαν έχουν περιορισμένη επίδραση στην προστασία από τη διάβρωση, και αυτό για τον λόγο του ότι, τα στρώματα της πάτινας δεν ήταν αρκετά συμπαγή και ομοιόμορφα.

Πίνακας 6 Σύσταση ενός τυπικού κράματος μπρούντζου, που υποβλήθη σε δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης [22]

Alloy	Cu [%]	Sn [%]	Impurities, [%] max										
			Zn	Pb	Sb	Fe	Al	S	Bi	Mg	As	Mn	Ni
CuSn8	rest	7-9	0,8	1,0	0,1	0,2	0,02	0,1	0,01	0,01	0,15	0,2	1,0

Επιπλέον, μερικοί υποστηρίζουν ότι προτιμούν να διακρίνουν "εξωτερική πάτωνα" και "εσωτερική πάτωνα", με εξωτερική πάτωνα που κυριαρχείται από βασικά θειικά άλατα χαλκού με χρώμα πράσινο και εσωτερική πάτωνα την καφέ στρώση του κυπρίτη. [20]

Υπάρχουν πάρα πολλά είδη πάτινας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τελική εμφάνιση του έργου σε χαλκό. Η πάτινα μπορεί να είναι είτε θερμή είτε ψυχρή:

Ψυχρή πάτινα είναι η πάτινα στην οποία η αντίδραση των οξειδωτικών μπορεί να γίνει όταν ο χαλκός βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για την αντίδραση του μετάλλου σε ψυχρή πάτινα το μέταλλο πρέπει να είναι καθαρό. Συνήθης ψυχρή και εύχρηστη πάτινα του χαλκού γίνεται με εμβάπτιση του έργου σε τριθειούχο κάλιο (K_2S_3) ακολούθως σε υδροχλωρικό οξύ (HCl) και ακολούθως σε νερό. Μετά την επανάληψη της διαδικασίας αυτής για πέντε έως δέκα φορές το έργο θα αποκτήσει καφεκόκκινο χρώμα. Άλλη συνήθης και εύχρηστη πάτινα του χαλκού είναι η αμμωνία η οποία δίνει καφεπράσινο χρώμα στο έργο. Οι ψυχρές πάτινες δημιουργούν μια λεπτή επιφανειακή αλλαγή χρώματος στο έργο και για τον λόγο αυτό δεν θεωρούνται αξιόπιστες γιατί καταστρέφονται εύκολα.

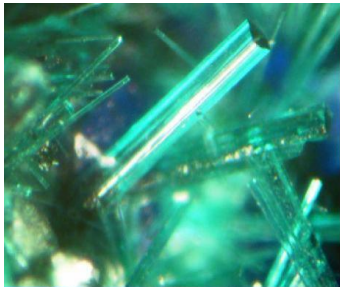



Θερμές πάτινες είναι οι πάτινες στις οποίες η αντίδραση των οξειδωτικών μπορεί να γίνει μόνο μετά από θέρμανση του χαλκού. Οι πάτινες αυτές θεωρούνται πλέον αξιόπιστες γιατί επηρεάζουν σε βάθος το υλικό. [3]

1.3.7.2. Προϊόντα διάβρωσης και «ασθένεια του χαλκού»



Ο σχηματισμός των διάφορων προϊόντων διάβρωσης εξαρτάται από την σύσταση του κράματος, την έκθεση και τον προσανατολισμό της επιφάνειας και τους αέριους ρυπαντές (περιλαμβάνονται και τα θαλάσσια σωματίδια). Σημειώνεται ότι διάβρωση παρουσιάζεται σε τεχνητή πάτινα είτε οι μεταλλικές επιφάνειες έχουν επικάλυψη (κερί) ή όχι.

Τα κύρια προϊόντα είναι τα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα 7:

Πίνακας 7 Κύρια προϊόντα διάβρωσης [23, 24]

Προϊόντα διάβρωσης	Χημικός τύπος	Χρώμα	
Βροχαντίτης - brochantite	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Πράσινο-μπλε	
Προσνιακίτης - prosnjakite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$	Μπλε προς σκούρο μπλε	
Αντλερίτης - Antlerite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$	Σκούρο πράσινο	
Χαλκαντίτης - Chalcantite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Πράσινο-μπλε	

Αγγλεσίτης - Anglesite	$PbSO_4$	Άχρωμο- λευκό	
Διοξειδίου του κασσιτέρου (κασσιτερίτης)- Tin Dioxide (cassiterite)	SnO_2		
Κυπρίτης- Cuprite	Cu_2O	Μοβ κόκκινο	
Ατακαμίτης - Atacamite	$Cu_2(OH)_3Cl$	Πράσινο προς κίτρινο-πράσινο	
Παρακαταμίτης - Paratacamite	$Cu_2(OH)_3Cl$	Σκούρο πράσινο προς πρασινο - μαύρο	
Μαλαχίτης- Malachite	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Πράσινο-σκούρο πράσινο	

Αζουρίτης- Azurite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Κυανό μπλε- μπλε	
Γεραρντίτης - Gerhardtite	$\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$	Πράσινο-σκούρο πράσινο	

Πάτινα και θειικά άλατα

Ο βροχαντίτης και ο αντλερίτης είναι θειικά άλατα των οποίων η εμφάνιση είναι πιο συχνή, και οφείλεται στην αντίδραση μεταξύ της πάτινα και του διοξειδίου του θείου. Ο μηχανισμός της δημιουργίας αυτών των θεικών αλάτων δεν έχει μελετηθεί πλήρως. Ο αντλερίτης (λιγότερο προστατευτικός από τον βροχαντίτη), για παράδειγμα σύμφωνα με μερικές μελέτες, προκύπτει από την αλλοίωση του βροχαντίτη λόγω της επίδρασης όξινης βροχής. Η κρυσταλλική αυτή μορφή του αντλερίτη, δηλ. μπορεί να εμφανιστεί σε πιο όξινες συνθήκες απ' ότι ο βροχαντίτης. Το ποσοστό του βροχαντίτη αυξάνεται με τον χρόνο έκθεσης και σχηματίζει ένα πρασινο-μπλε στρώμα πάτινας. Ακόμη και πριν την εκβιομηχάνισή του, υπάρχει αρκετό υδρόθειο και διοξείδιο του θείου στον αέρα για να βοηθήσει στην δημιουργία του. Ο προσνιακίτης (που διαφέρει πολύ λίγο από τον βροχαντίτη) αποτελεί το πρώτο στάδιο του βροχαντίτη και βρίσκεται σε «νέες» πάτινες. Ο προσνιακίτης ξεπλένεται ή καλύπτεται από τον βροχαντίτη μετά από μεγάλη έκθεση. [23, 24]

Πάτινα και χλωριούχα άλατα

Τα χλωριούχα άλατα είναι πιο συχνά συνδεδεμένα με θαλάσσιο περιβάλλον, λόγω της παρουσίας του χλωριούχου νατρίου (NaCl) στην ατμόσφαιρα. Το χλωριούχο νάτριο μπορεί να παρίσταται επίσης και εκτός από τις παράκτιες περιοχές (αλάτισμα των δρόμων, αλατονέφωση). Σημειώνεται ότι η μέση ταχύτητα απόθεσης είναι περίπου $5\text{-}500 \text{ mg NaCl/m}^2$ *ημέρα αλλά κοντά στην θάλασσα μπορεί να φτάσει τα 1500 mg NaCl/m^2 *ημέρα. Τα πιο συχνά εμφανιζόμενα άλατα τέτοιου είδους στα γλυπτά είναι τα τριυδροξείχλωρίδια του χαλκού: ο ατακαμίτης και ο παρακαταμίτης.

Ο ατακαμίτης είναι ευδιάλυτος σε ασθενή οξέα και πρόκειται για άλας σε μεγαλύτερη ποσότητα από τον βροχαντίτη στην πάτινα που βρίσκεται κοντά σε θάλασσα, λόγω της επίδρασης της αλατονέφωσης. Δεν έχει βρεθεί σε δοκίμια που εκτέθηκαν για μικρά χρονικά διαστήματα. Το ορυκτό έχει παρατηρηθεί ως συνεχή επίστρωση σκουροπράσινων γυαλιστερών κρυστάλλων μεγέθους ζάχαρης σε πολλά μπρούντζινα αντικείμενα της

Αιγύπτου και της Μεσοποταμίας.

Ο ατακαμίτης είναι χρώματος σμαραγδί έως και μαυριδερό πράσινο. Συνταγές για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας με βάση το χλωριούχο νάτριο, ή το αραιωμένο υδροχλωρικό οξύ, έχουν ως αποτέλεσμα ένα στρώμα ατακαμίτη στην επιφάνεια του μετάλλου, αλλά σε μια αυθεντική πάτινα ο ατακαμίτης δεν αποτελεί ενιαίο στρώμα και μάλιστα σε επαφή με το κυρίως μέταλλο.

Ο παρακαταμίτης εμφανίζεται προσωρινά και μετατρέπεται τελικά σε ατακαμίτη. Δεν έχει βρεθεί σε πάτινα που εκτίθεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Εάν ο χαλκός εκτίθεται σε διάλυμα CuCl_2 συνήθως εμφανίζεται μια λεπτή κρούστα κυπρίτη, που υπερκαλύπτεται από λεπτό πράσινο χρώμα παρακαταμίτη (ασθένεια του μπρούντζου)

Ο Ναντοκίτης (CuCl) έχει ανοιχτόχρωμο γκρίζο και διάφανο με κηροειδή υφή, γνωστό ως ασθένεια του χαλκού. [5, 23, 24, 25]

Οξειδία του χαλκού

Ο κυπρίτης πρόκειται για ένα συχνά εμφανιζόμενο προϊόν διάβρωσης σε διάφορα περιβάλλοντα αλλά συχνά αποτελεί και επιθυμητό προϊόν τεχνητής διάβρωσης. Η παρουσία του είναι πολύ σημαντική καθώς πρόκειται για το πρώτο στρώμα διάβρωσης πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, το οποίο μειώνει το ρυθμό της περαιτέρω οξειδωσης και έχει την ιδιότητα να διατηρεί πολλές σημαντικές λεπτομέρειες από την επιφάνεια του έργου παρά τις ατέλειες που περιέχει. Η απομάκρυνσή του λοιπόν καθίσταται δύσκολη.

Ο σχηματισμός του οφείλεται στην αντίδραση του μετάλλου με τον αέρα, τα οξειδία του μετάλλου είναι οι πρώτες ενώσεις που σχηματίζονται, δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ ή ένα παχύ στρώμα πάνω στην επιφάνεια. Στη διάρκεια της ανάπτυξης του στρώματος των οξειδίων του χαλκού, άτομα του οξυγόνου μεταναστεύουν στο εσωτερικό και άτομα του μετάλλου μεταναστεύουν στο εξωτερικό. Τη διαδικασία αυτή της μετανάστευσης διευκολύνουν οι ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν στο πλέγμα των οξειδίων. Στο πλέγμα, τα άτομα του οξυγόνου βρίσκονται σε στοιχειομετρία, ενώ τα άτομα του χαλκού (όντας αριθμητικά λιγότερα) παρουσιάζουν κενές θέσεις χαλκού στο πλέγμα. Η ύπαρξη των κενών θέσεων και η ανάγκη για ηλεκτρική ουδετερότητα του οξειδίου, έχουν σαν αποτέλεσμα την προσθήκη ιόντων του δισθενή χαλκού στο πλέγμα, γεγονός που καθιστά τον κυπρίτη οξείδιο με ελαττωματική δομή, αλλά και ταυτόχρονα αγωγό ηλεκτρονίων.

Σε όξινα περιβάλλοντα, ο κυπρίτης μετατρέπεται σε ασταθή ένωση και τείνει να μετατραπεί. Αν και το διοξείδιο του θείου από μόνο του δεν μοιάζει να έχει αντίκτυπο, η παρουσία του σε συνδυασμό με το όζον μετατρέπει τον κυπρίτη σε υδροξυ -θειικό χαλκό (σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ δηλ. σε βροχαντίτη. Ο κυπρίτης είναι αδιάλυτος στο νερό και ελαφρώς διαλυτός σε οξύ.

Το χρώμα του είναι συνήθως κόκκινο προς πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα και μερικές φορές έχει αδαμάντινη λάμψη, ενώ αν είναι σε μορφή λεπτών κρυστάλλων, μπορεί να έχει κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα. Στην πραγματικότητα, ο κυπρίτης μπορεί να παρουσιάσει μια σειρά από

χρώματα: κίτρινο, πορτοκαλί, κόκκινο ή σκούρο καφέ, ανάλογα με τις προσμίξεις, και το μέγεθος των σωματιδίων τους: [5,15,23,24]



Εικόνα 8 Κυπρίτης (Cu_2O)- καφέ χρώμα έως ροζ, διατηρεί λεπτομέρειες της αυθεντικής επιφάνειας (Εργαστήριο Συντήρησης Μεταλλικών Αντικειμένων-ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ)

Πάτινα και ανθρακικά άλατα

Οι ατμοσφαιρικές συνθήκες δεν ευνοούν τον σχηματισμό τέτοιων ανθρακικών αλάτων όπως ο μαλαχίτης, αλλά μερικές φορές εμφανίζεται σαν προϊόν στην πράξη. Το χρώμα του είναι πράσινο ως πολύ σκούρο πράσινο. Ο μαλαχίτης συνήθως σχηματίζεται πάνω από το αρχικό στρώμα του κυπρίτη. Η «όμορφη» πάτινα που φαίνεται σε πολλές μπρούντζινες αρχαιότητες οφείλεται στην ομοιόμορφη ανάπτυξη αυτού του τύπου της διάβρωσης. Ο αζουρίτης είναι ασταθής στην ύπαιθρο συγκριτικά με τον μαλαχίτη, αλλά συχνά αντικαθίσταται πολεομορφικά από τον τελευταίο. Η μετατροπή αυτή γίνεται παρουσία υγρασίας, μέσω απώλειας CO_2

Τόσο ο μαλαχίτης όσο και ο αζουρίτης σχηματίζονται ως προϊόντα διάβρωσης κυρίως όταν τα κράματα του χαλκού έρχονται σε επαφή με νερό του εδάφους και περιέχει πολύ CO_2 .

Μεικτά ανθρακικά άλατα Cu-Zn στη διάβρωση

Στα ορειχάλκινα κράματα, αν και ο ψευδάργυρος διαβρώνεται επιλεκτικά (selective leaching), με την διεργασία της αποψευδαργύρωσης με αποτέλεσμα σοβαρές βλάβες, εντούτοις είναι δυνατός ο σχηματισμός μεικτών ορυκτών κατά τη διάρκεια της διάβρωσης των χάλκινων αντικειμένων που περιέχουν Zn. Ένα από τα ορυκτά είναι ο ροζασίτης $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ με χρώμα γαλάζιο προς γαλαζιοπράσινο. Άλλα μεικτά ανθρακικά άλατα Cu-Zn που υπάρχουν είναι ο ορειχαλκίτης $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ και ο κλαρίτης $(\text{Cu,Zn})_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ο ορειχαλκίτης έχει χαρακτηριστεί συχνότερα ως προϊόν διάβρωσης και εμφανίζεται με τη μορφή λεπτών βελονοειδών κρυστάλλων, οι οποίοι είναι πολύ μαλακοί. Τα παραπάνω μεικτά βασικά ανθρακικά ορυκτά προκύπτουν από την υποκατάσταση κάποιων ατόμων χαλκού στο κρυσταλλικό πλέγμα με ψευδάργυρο. [5,23,24]

Πάτινα και νιτρικά άλατα

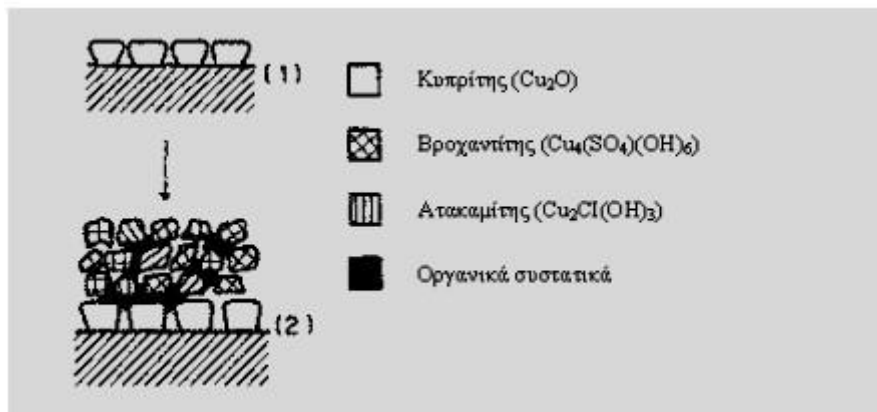
Επίσης, σε κάποιες τοποθεσίες εμφανίζεται και ο γεραρντίτης. Το χρώμα του πράσινο έως πολύ σκούρο πράσινο. [24]

Εξωγενή προϊόντα

Τέλος, αναφέρονται τα εξωγενή προϊόντα. Τα προϊόντα αυτά προέρχονται στο μεγαλύτερο μέρος τους από την ατμοσφαιρική σκόνη. Εκτός από την αισθητική αλλοίωση, τα έργα υφίστανται και αλλοιώσεις λόγω τριβής καθώς ο αέρας εμπεριέχει σκληρά υλικά, μέταλλα και μεταλλοειδή για παράδειγμα.

Στην επιφάνεια των γλυπτών συναντάται συχνά γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Χρεώνουμε την παρουσία του στην ατμοσφαιρική ρύπανση, αλλά μελέτες έδειξαν ότι προέρχεται από τον γύψο που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του καλουπιού και παραμένει στο εσωτερικό του γλυπτού. Τέλος, ο γύψος έπεται της μετατροπής του ανθρακικού ασβεστίου λόγω τωνθεικών ιόντων. Σύμφωνα με μερικές μελέτες όχι ακόμη εξακριβωμένες, ο γύψος μπορεί να προκαλέσει φθορά στο έργο λόγω της επέκτασης του ανθρακικού ασβεστίου. [23,24]

Συμπερασματικά, παρόλο που τα στρώματα διάβρωσης δεν έχουν απλή δομή, σύσταση και μικρομορφολογία είναι γνωστό ότι τα συνηθέστερα προϊόντα διάβρωσης στο δεύτερο στρώμα διάβρωσης πάνω από τον κυπρίτη είναι: ο βροχαντίτης, με το χαρακτηριστικό πράσινο, ο ατακαμίτης που κυριαρχεί σε παραθαλάσσια περιβάλλοντα, τα ανθρακικά άλατα του χαλκού, τα σωματίδια που επικάθονται από την ατμόσφαιρα (χαλαζιάς, ανθρακικό ασβέστιο κλπ) καθώς και οργανικής προέλευσης συστατικά που δρουν ως συνδετικό υλικό των υπόλοιπων συστατικών (Σχήμα 3).



Σχήμα 3 Στρώματα διάβρωσης υπαίθριων μπρούντζινων μνημείων [26]

Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στην επιφάνεια ενός μπρούντζινου μνημείου μπορεί να είναι αδιάλυτα ή διαλυτά στο νερό. Αν τα αδιάλυτα προϊόντα διάβρωσης σχηματίζουν ομοιόμορφο στρώμα, με καλή πρόσφυση στο μέταλλο, παρέχουν προστασία και «παθητικοποιούν» την επιφάνεια, δηλαδή εμποδίζουν την περαιτέρω διάβρωσή της, δημιουργώντας ένα φράγμα μεταξύ του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του μεταλλικού υποστρώματος. Τα διαλυτά προϊόντα διάβρωσης, όμως, εκπλένονται από την επιφάνεια του μετάλλου και με αυτόν τον τρόπο χάνονται οι αρχικές λεπτομέρειες της επιφάνειας του μνημείου.

Σε σχετική μελέτη [10] που έγινε σε διάφορα αγάλματα στο Göteborg της Σουηδίας καταγράφηκαν τα ποσοστά διάβρωσης σε εκτιθέμενα δοκίμια από χαλκό και μπρούντζο σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Το γενικό ποσοστό είναι υψηλότερο στον χαλκό απ' ό τι στον μπρούντζο και είναι ελαφρώς υψηλότερο στα εκτεθειμένα δείγματα απ' ό τι στα προφυλαγμένα (πίνακας 8).

Πίνακας 8 Απώλεια μάζας και υπολογισμένη διείδωση σε δείγματα από χαλκό και μπρούντζο (Rg7) που εκτέθηκαν σε 39 τοποθεσίες σε 14 χώρες μετά από 1 ή 4 έτη αντίστοιχα, (Stöckle et al,1993)

	Μάζα η οποία χάνεται μετά από 1 έτος (mg/cm ² *έτος)	Μάζα η οποία χάνεται μετά από 4 έτη (mg/cm ² *έτος)	Διάβρωση που παρατηρείται μετά απ 4 έτη (μm/έτος)
Στιλβωμένος χαλκός	0,1-1,7	0,1-1,4	0,1-1,6
Μη στιλβωμένος χαλκός	0,3-2,8	0,5-2,0	0,6-2,2
Στιλβωμένο κράμα χαλκού	0.1-0.7	0.1-1.0	0,1-1,1
Μη στιλβωμένο κράμα χαλκού	0,3-1,5	0,2-1,6	0,2-1,8

Στην παραπάνω επίσης μελέτη [10], περιγράφηκαν και κατηγοριοποιήθηκαν διάφορες χαρακτηριστικές μορφές της πάτινας. Οι περιοχές περιγράφηκαν σε αναλογία με την οπτική εμφάνισή τους, την σύσταση της φάσης τους και την μορφολογία του στρώματος της πάτινας. Τα αποτελέσματα του εγχειρήματος βρίσκονται περιληπτικά ακολούθως:

Όταν εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των στρωμάτων διάβρωσης, τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις παρατηρούνται συνήθως (Σχήμα 4):

- σκούρες λείες περιοχές με πράσινες ή καφέ αποχρώσεις σε προστατευμένες περιοχές από την βροχή. Συνήθως αυτές οι περιοχές αντιστοιχούν στην αρχική επιφάνεια, καθώς αποτελούν περιοχές που φαίνονται στην καλύτερη κατάσταση. Μπορεί να προσδιοριστεί στρώμα οξειδίου (κυπρίτη Cu₂O) σε συνδυασμό με σωματίδια αιθάλης και χλωριούχων ειδών (Ατακαμίτης Cu₂(OH)₃Cl). Το σκούρο χρώμα οφείλεται στον κυπρίτη, σε ένα μίγμα κυπρίτη και πράσινα προϊόντα διάβρωσης, ή σωματίδια αιθάλης εναποτιθέμενα

στην επιφάνεια. Έχει προταθεί στο παρελθόν ότι οι μαύρες περιοχές στα υπαίθρια μπρούντζινα αποτελούνται από σουλφίδια χαλκού, αλλά αυτό δεν έχει τεκμηριωθεί. Δεδομένου σουλφίδια έχουν συνήθως ανεπαρκή κρυσταλλική δομή, είναι δύσκολη η ανίχνευσή τους με XRD (Σχ. 4α).

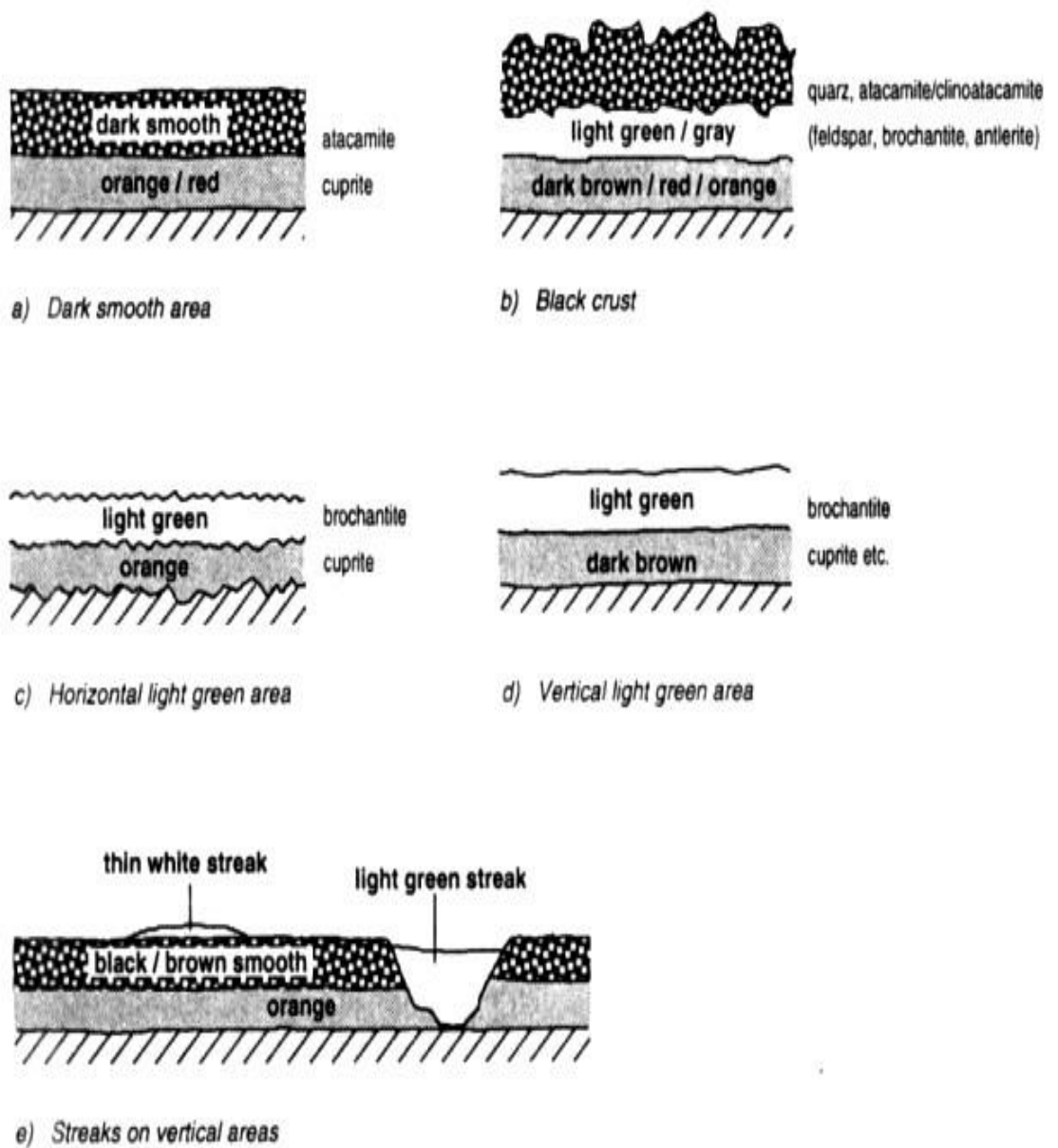
- *Μαύρη κρούστα που βρέθηκε σε περιοχές που είναι προστατευμένες από την βροχή και σε μνημεία που είναι εκτεθειμένα για πάνω από τέσσερις δεκαετίες.* Αυτή η κρούστα είναι τραχιά και σκληρή και αποφλοιώνεται. Επίσης περιέχει πάντα χαλαζία και ατακαμίτη ή/και κλινοατακαμίτη. Εκτός από τις παραπάνω ενώσεις, βρέθηκαν και θειικά άλατα του χαλκού (βροχαντίτης $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ και αντλερίτης $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$) (Σχ. 4b).

- *Καφέ και πορτοκαλί περιοχές που αποτελούνται από κυπρίτη.* Καφέ πάτινα παρατηρείται σε πιο πρόσφατα γλυπτά. Μερικά γλυπτά από τη δεκαετία του 1950 δείχνουν να διαθέτουν πορτοκαλί χρώματος κάθετες περιοχές, υποδεικνύοντας πως τα πράσινα προϊόντα διάβρωσης αποπλένονται από τη βροχή. Φαίνεται ότι αυτές οι περιοχές ήταν προηγουμένως σκούρες, αλλά ύστερα έχουν αποκτήσει πορτοκαλί απόχρωση αποκαλύπτοντας υποκείμενη στρώση κυπρίτη (Σχ. 4c).

- *Μαύρες νησίδες (“black islands”)* έχουν παρατηρηθεί να περιβάλλονται από ανοιχτού πράσινου περιοχές που ήταν πιο βαθιά χαραγμένα στο μέταλλο. Οι κηλίδες είναι διαμέτρου μερικών χιλιοστών, πολύ σκληρά και πολύ προσκολλημένες στην επιφάνεια. Περιστασιακά, αυτές οι μαύρες νησίδες έχουν αντιστοιχηθεί με θειούχο χαλκό. Μαύρα σωματίδια από ελαστικά καουτσούκ οχημάτων έχουν επίσης βρεθεί σε πάτινες μπρούντζινων

- *Ανοιχτοπράσινες περιοχές σε οριζόντιες ή κεκλιμένες περιοχές που εκτίθενται στη βροχή.* Η έκθεση στη βροχή προκαλεί τη διάλυση των στρωμάτων διάβρωσης, με αποτέλεσμα μερικές φορές να αποκαλύπτεται υποκείμενο στρώμα κυπρίτη. Οι οριζόντιες περιοχές (Σχ. 4c) είναι χαραγμένες και τραχιές και η πάτινα αποτελείται μόνο από βροχαντίτη, και μερικές φορές από κυπρίτη από μία υποκείμενη πορτοκαλί στιβάδα. Σε ορισμένα γλυπτά έχει βρεθεί ότι η επιφάνεια είναι κατά πολύ χαραγμένη και το γυμνό μέταλλο ορατό. Οι κάθετες επιφάνειες (Σχ. 4d) είναι εκτεθειμένες σε ισχυρούς ανέμους και ήταν επίσης ανοιχτές πράσινες, αλλά περιείχαν άλλα προϊόντα διάβρωσης κι αυτές. Οι περιοχές αυτές δεν ήταν τόσο βαθιά χαραγμένες, αλλά κατά καιρούς είχαν ομαλό σκούρο στρώμα κοντά στο μέταλλο. Αυτό μπορεί να υποδεικνύει την μετατροπή μιας ήδη σκουρόχρωμης περιοχής σε πράσινες ενώσεις του χαλκού υπό την επίδραση για παράδειγμα του SO_2 και χλωριδίων του περιβάλλοντος. Σε παλαιότερα γλυπτά, οι κάθετες πράσινες περιοχές βρέθηκαν ότι ήταν παχιές και λείες σε ορισμένες περιπτώσεις.

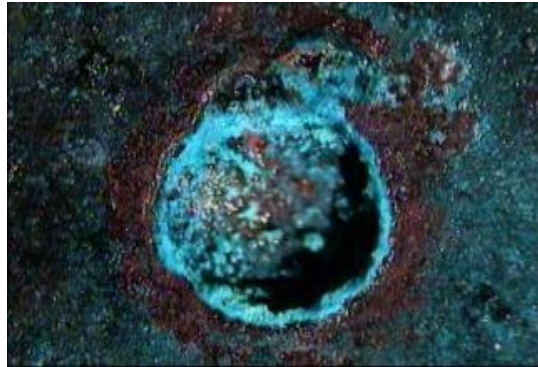
- *Ανοιχτοπράσινου χρώματος κάθετες ραβδώσεις σε σκουρόχρωμες περιοχές που φαίνονται να έχουν λευκό, γκρι ή ανοιχτό πράσινο χρώμα.* Λευκές γραμμές παρατηρήθηκαν να είναι λεπτές και φαίνεται να βρίσκονταν πάνω από την λεία σκούρα πάτινα. Ανοιχτοπράσινες ραβδώσεις παρατηρήθηκαν να είναι περισσότερο χαραγμένες στην πάτινα και ένα τραχύ λεπτό πορτοκαλί στρώμα ή το γυμνό μέταλλο παρατηρήθηκε από κάτω (Σχ. 4e).



Σχήμα 4 Διατομές των χαρακτηριστικών στρωμάτων της πάτινας σε υπαίθρια γλυπτά Strandberg, 1997c. [10]

1.3.7.2 “Ασθένεια του χαλκού”

Η “ασθένεια του χαλκού” είναι η διάβρωση με ιόντα χλωρίου χαλκούχων αντικειμένων (βάση κράμα χαλκού). Δεν εμφανίζεται μόνο σε αρχαία αντικείμενα, αλλά μπορεί να προσβάλλει και σύγχρονα κράματα μετάλλων, όπως τα σύγχρονα νομίσματα κράματος χαλκού-νικελίου.



Εικόνα 9 Ασθένεια του χαλκού (Εργαστήριο Συντήρησης Μεταλλικών Αντικειμένων-ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ)

Η «ασθένεια του χαλκού» εμφανίζεται με προϊόντα έντονου προς αχνού πράσινου χρώματος. Εμφανίζεται με όλες τις αποχρώσεις, λόγω της σειράς των αντιδράσεων που την προκαλούν και μπορεί να παρουσιάσει ακόμη και μικροσκοπικούς πιθανώς κυανόχρωμους κρυστάλλους.

Η «ασθένεια του χαλκού» συνήθως προσβάλλει μεμονωμένες περιοχές του αντικειμένου με ανωμαλίες και σε σοβαρές περιπτώσεις είναι ένα ορατό και αισθητό με την αφή εξάνθημα μικροσκοπικών κρυστάλλων ή σχετίζεται επίσης με την παρουσία βελονισμών.

Αναστολή της «ασθένειας του χαλκού»

- Η διαδικασία προσβολής σχετίζεται με την παρουσία ιόντων χλωρίου, νερού και οξυγόνου, συνεπώς η απουσία ενός εκ των τριών σταματά την πρόοδο της προσβολής, και όποια ζημιά έχει εκδηλωθεί είναι μη αναστρέψιμη.
- Η όποια επέμβαση τυπικά περιλαμβάνει την απομάκρυνση των χλωριόντων, χημική ή ηλεκτροχημική, και στη συνέχεια την απομόνωση του αντικειμένου από το οξυγόνο, το νερό και τη μόλυνση από τα ιόντα χλωρίου στο μέλλον, χρησιμοποιώντας ένα αεροστεγές δοχείο αποθήκευσης ή μία επικάλυψη με κερί.
- Αυτές οι επεμβάσεις μπορεί να αφαιρέσουν την πάτινα, η απώλεια της οποίας δεν είναι επιθυμητή για τους συλλέκτες και τους συντηρητές, αλλά είναι προτιμότερο από την απώλεια του αντικειμένου.

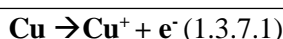
Η “ασθένεια του χαλκού” είναι συνηθισμένη ή και παρούσα πάντα σε αντικείμενα που ανασύρονται από το ενάλιο περιβάλλον, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου στη θάλασσα. Οι παράκτιες περιοχές είναι επικίνδυνες, λόγω των αερομεταφερόμενων αλάτων καθώς και της υγρασίας.

Μηχανισμός διάβρωσης από ιόντα χλωρίου

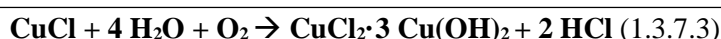
Τα ιόντα χλωρίου μπορεί να βρεθούν μέσα ή επάνω στο μέταλλο, λόγω της προσβολής από το έδαφος, το νερό (ειδικά το ενάλιο νερό), την ατμόσφαιρα, τον ανθρώπινο ιδρώτα, ή να υπάρχουν ως ακαθαρσίες από την κατασκευή του αντικειμένου.

Όπως παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις, τα ιόντα χλωρίου μπορεί να είναι παρόντα στο εσωτερικό του αντικειμένου με συνέπεια την επανεκδήλωση της “ασθένειας”, αν το αντικείμενο δεν απομονωθεί από το νερό και/ή το οξυγόνο. [27]

Αρχικά στην ηλεκτροχημική διάβρωση του χαλκού και των κραμάτων του έχουμε παραγωγή Cu^+ ιόντα. Απ’ την άλλη το μονοσθενές ιόν του χαλκού αντιδρά με το ιόν χλωρίου σε αλατόνερο προς σχηματισμό χλωριούχου χαλκού σαν το κύριο συστατικό του διαβρωτικού στρώματος:



Ο χλωριούχος χαλκός είναι πολύ ασταθής σαν άλας. Όταν τα χάλκινα αντικείμενα που περιέχουν χλωριούχο χαλκό αντιδρούν με την ατμόσφαιρα και συνεχίζουν να διαβρώνουν χημικά σε μια αντίδραση υδρόλυσης όπου ο χλωριούχος χαλκός παρουσία υγρασίας και οξυγόνου προς σχηματισμό υδροχλωρικού οξέος και βασικές ενώσεις χλωριούχου χαλκού:



Τώρα το υδροχλωρικό οξύ με τη σειρά του επιτίθεται στο υγιές μέταλλο για να σχηματίσει περισσότερες ενώσεις χλωριούχου χαλκού:



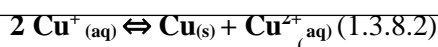
Οι αντιδράσεις συνεχίζουν έως ότι να μην παραμείνει καθόλου μέταλλο. [28]

1.3.8 Αντιδράσεις σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης

Παρουσία ανιόντων (εκτός των υδροξυλίων), το διάγραμμα δυναμικού-PH διάγραμμα του συστήματος νερού-χαλκού θα αλλάξει ριζικά. Για παράδειγμα, παρουσία αλογονοϊόντων, δηλαδή χλωρίδια, τα ιόντα χαλκού σχηματίζουν ένα σταθερό σύμπλοκο, ενώ αυτό κατιόν δεν είναι σταθερό σε σύστημα Cu-νερού. Πράγματι, το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας του Cu / Cu^+ είναι:

$$E_0(\text{Cu}/\text{Cu}^+) = 0.52 \text{ V}_{\text{NHE}} \quad (1.3.8.1)$$

Το δυναμικό αυτό είναι πιο θετικό, για μια λιγότερο οξειδωμένη κατάσταση, από τα ιόντα χαλκού. Έτσι, η ακόλουθη δυσανάλογη αντίδραση θα λάβει μέρος:



Το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας μεταξύ χαλκού και ιόντων δισθενούς χαλκού, έχει ως εξής:

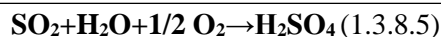
$$E_0(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.17 \text{ V}_{\text{NHE}} \text{ (1.3.8.3)}$$

Με την εφαρμογή του δυναμικού ισορροπίας Nernst, προκύπτει εύκολα:

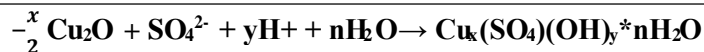
$$\text{pK} = -\log(\text{K}) = \frac{0,52+0,17}{0,06} = 11,50 \text{ (1.3.8.4)}$$

Ως εκ τούτου, η γραμμομοριακή αναλογία $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+} = 3.2 \cdot 10^{-12}$. Όταν το σύμπλοκο, με Cl^- για παράδειγμα, διαμορφώνεται, η τελευταία εξίσωση έχει εντελώς αλλάξει, και τα Cu^+ γίνονται σταθερά.

Όπως αναφέρεται ανωτέρω, ο κυπρίτης είναι γενικά το πρώτο προϊόν της διάβρωσης που σχηματίζονται ανεξάρτητα από τις συνθήκες έκθεσης, και έτσι είναι πάντα παρών στην επιφάνεια του χαλκού. Όταν τα SO_2 είναι παρούσα στην ατμόσφαιρα, ως αστικός ή βιομηχανικός ρύπος, θα οξειδώνεται σε θειικά ανιόντα σύμφωνα με:

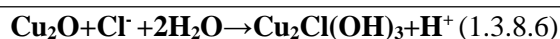


Και τότε, ο κυπρίτης θα αντιδράσει με τα ιόντα θειικού άλατος.

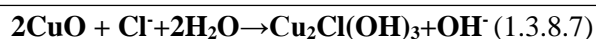


Προσγιακίτης, βροχαντίτης,

Τα ιόντα χαλκού αντιδρούν αργά με ρύπους, όπως Cl^- και SO_4 , προς σχηματισμό βασικών αλάτων χαλκού, υπό την προϋπόθεση ότι η τιμή του pH της υγρασίας στην επιφάνεια είναι αρκετά υψηλή. Στις αστικές, βιομηχανικές και αγροτικές ατμόσφαιρες τα βασικά θειικά άλατα είναι τα κυρίαρχα συστατικά, ενώ σε θαλάσσιες ατμόσφαιρες είναι τα χλωριούχα:



Παρακαταμίτης, Ατακαμίτης



Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα όταν παρουσιάζεται η «ασθένεια του χαλκού» έχει ήδη αναφερθεί ανωτέρω. [24]

1.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΑΙΘΡΙΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ

Τα προβλήματα διάβρωσης των μπρούντζινων υπαίθριων αγαλμάτων, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα εξής προβλήματα:

- Α) φυσικά- εγγενή προβλήματα (λόγω σύνθεσης του κράματος, εφαρμογή πατιναρίσματος κτλ),
- Β) προβλήματα λόγω άμεσης έκθεσής τους στο κοινό και ζώα (βανδαλισμοί, περιπτώματα κ.ά.),
- Γ) προβλήματα λόγω έκθεσής τους στην επίδραση του περιβάλλοντος και των μεταβολών του.

1.4.1 Φυσικά-Εγγενή προβλήματα

Η σύσταση του μεταλλικού κράματος από το οποίο είναι κατασκευασμένο το γλυπτό μπορεί να ευνοήσει την έναρξη διάβρωσης. Η προσθήκη των διάφορων στοιχείων επηρεάζουν τον ρυθμό διάβρωσης του κράματος το οποίο με την προσθήκη των διάφορων αυτών στοιχείων να οδηγηθούμε σε ένα σκληρό και ανθεκτικό κράμα, δηλαδή να έχει ικανοποιητική αντοχή, χημική αδράνεια και μορφοποιείται εύκολα με χύτευση ή με σφυρηλάτηση. Για παράδειγμα, το κράμα με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε κασσίτερο, έχει ως αποτέλεσμα η σύσταση του να μην θεωρείται ιδιαίτερα ανθεκτική σε έντονες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Απ' την άλλη μεριά, επιβάλλεται να απομακρυνθούν ουσίες όπως διαφορά αέρια π.χ. υδρογόνο, άζωτο οξυγόνο και διάφορες άλλες ουσίες π.χ. οξείδια που εισήλθαν κατά τη διάρκεια της τήξης, από το τηγμένο μέταλλο ώστε η διαδικασία να οδηγήσει δε ένα ικανοποιητικό τελικό αποτέλεσμα.

Επιπλέον, ατέλειες του κράματος, όπως η παρουσία ακαθαρσιών, πόρων ή ρωγμών (λόγω χύτευσης), μπορεί να επηρεάσουν τη συνολική ανθεκτικότητα του κράματος και να διευκολύνουν την έναρξη διάβρωσης. Αν όμως οι επιφάνειες των μπρούντζινων γλυπτών έχουν υποστεί κατεργασία μετά τη χύτευση (λάξευση και στίλβωση), οι τελικές επιφάνειες είναι απαλλαγμένες από τέτοιου είδους ατέλειες και κατά συνέπεια πιο ανθεκτικές. [7]

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σημαντικό να διασαφηνιστεί η διαδικασία που ακολουθούν τα γλυπτά για να δημιουργηθούν. Σε αυτή την υποενότητα θα δοθούν κάποια γενικά στοιχεία πιο αναλυτικά για την περίπτωση των χυτεύσιμων αντικειμένων καθώς και την κατασκευή αγαλμάτων.

1.4.1.1 Χύτευση

Η χύτευση είναι μία από τις πιο παλιές μεθόδους διαμόρφωσης που ανακάλυψε ο άνθρωπος. Πιο συγκεκριμένα, η χύτευση πρωτοεμφανίστηκε γύρω στο 3.500 π.Χ. στη Μεσοποταμία και χρησιμοποιήθηκε για παραγωγή χάλκινων εξαρτημάτων, κυρίως επίπεδων, με καλούπια από πέτρα ή ψημένο πηλό. Γύρω στο 2.000 π.Χ. η χύτευση εξελίχθηκε περισσότερο. Για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκαν πυρήνες από ψημένο πηλό (αντίστοιχες με τις σημερινές «καρδιές»), για να φτιάχνονται εσωτερικές κοιλότητες μέσα στα χυτά. Η τεχνολογία της χύτευσης εξελίχθηκε στη συνέχεια από τους Κινέζους γύρω στο 1.500 π.Χ.. Οι Κινέζοι, παρά το ότι δεν είχαν χρησιμοποιήσει μέχρι τότε τη χύτευση, την υιοθέτησαν και την ανέπτυξαν, ιδιαίτερα στον τομέα του καλουπιού. Η αρχαιολογική σκαπάνη έχει ανακαλύψει καλούπια κατασκευασμένα με ξεχωριστή τέχνη. Οι Κινέζοι χρησιμοποιούσαν διαιρετά καλούπια με

πολλά εξαρτήματα που προσδένονταν μεταξύ τους (μέχρι και τριάντα). Εκτός από τους Κινέζους, ιδιαίτερη τέχνη στη χύτευση παρουσίασαν και οι Ινδοί, που χύτευαν χαλκό και μπρούντζο για εργαλεία, όπλα, σκεύη κ.λπ.. Τέλος, η χύτευση του σιδήρου πρωτοεμφανίστηκε γύρω στα 1000 π.Χ. στη Συρία και στην Περσία. Οι διαδικασίες χύτευσης έχουν βελτιωθεί με το πέρασμα των αιώνων στην Ευρώπη, αλλά ακόμη οι ικανότητες των αρχαίων κινέζικων χυτηρίων είναι αξεπέραστες. [3, 29]

Διαδικασία Χύτευσης

Ο χαλκός ως κύριο συστατικό των κραμάτων που χρησιμοποιούνται στην γλυπτική, είναι το συνηθέστερο μέταλλο καθότι το χαμηλό (σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα) σημείο τήξης του, τον κάνει ιδιαίτερα εύχρηστο στην χύτευση και δεν απαιτεί ιδιαίτερη κατανάλωση ενέργειας για να ρευστοποιηθεί. Η καλή ρεολογική συμπεριφορά σε τήξη των κραμάτων χαλκού είναι ένα πρόσθετο στοιχείο.

Κατά την χύτευση, το λιωμένο μέταλλο χύνεται σε ένα καλούπι, το οποίο συνήθως είναι φτιαγμένο από άμμο ή από μέταλλο με κοιλότητα ενός συγκεκριμένου σχήματος. Όταν το υλικό είναι στο εκμαγείο, κατά την διάρκεια της χύτευσης ο χαλκός έχει διασταλεί. Όταν ο χαλκός ψυχθεί, συστέλλεται και μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα από το εκμαγείο και έτσι δημιουργείται το χυτό προϊόν. Μια ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα του κρατερώματος είναι η καλή συμπεριφορά του στις συγκολλήσεις. Ο χαλκός για να συγκολληθεί πρέπει να θερμανθεί στους 430°C. [3]

Μία κατηγοριοποίηση της διαδικασίας της χύτευσης, βασίζεται στο είδος του καλουπιού. Έτσι, έχουμε διάκριση σε :

- Χύτευση σε καλούπια μίας χρήσης (χύτευση σε άμμο, γύψο, κεραμικό καλούπι κ.λπ.). Τα καλούπια σε αυτού του τύπου τη χύτευση καταστρέφονται προκειμένου να αποκαλυφθεί το χυτό.
- Χύτευση σε καλούπια πολλαπλών χρήσεων (χύτευση με βαρύτητα, υπό πίεση, φυγοκεντρική χύτευση κ.λπ.). Τα καλούπια σε αυτού του τύπου τη χύτευση χρησιμοποιούνται για πολλές συνεχόμενες χυτεύσεις. [29]

Ο σκοπός της παραγωγής χυτών μεταλλικών υλικών ικανοποιείται σε μεγάλο βαθμό αν αυτά δεν περιέχουν εγκλείσματα, ρωγμές και πόρους. Η ποιότητα ενός χυτού υλικού θεωρείται ικανοποιητική αν πληρούνται οι ακόλουθοι λόγοι:

- το χυτό μεταλλικό υλικό ικανοποιεί την απαιτούμενη χημική σύσταση
- το χυτό μεταλλικό υλικό περιέχει ελάχιστο ποσοστό αερίων και εγκλεισμάτων
- χρησιμοποιήθηκε η σωστή θερμοκρασία για την τήξη του. Όλες αυτές οι απαιτήσεις μπορούν να ικανοποιηθούν χρησιμοποιώντας τις σωστές τεχνικές και τα σωστά μηχανήματα.

Σημαντική είναι η αποφυγή ρωγμάτωσης στο υλικό. Κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης ενός μεταλλικού υλικού ή μετά το πέρας αυτής, παρατηρούνται πολλές φορές μικρορωγμές στο υλικό. Αυτές οι μικρορωγμές είναι το αποτέλεσμα μεγάλων εφελκυστικών ή διατμητικών τάσεων στο στερεοποιούμενο υλικό. Οι ρωγμές αυτές είναι δύο τύπων:

- Εξωτερικές ρωγμές που αρχίζουν από την επιφάνεια του χυτού μεταλλικού υλικού και κινούνται προς το εσωτερικό του. Αυτές οι ρωγμές εμφανίζονται σε επιφανειακά σημεία του υλικού, τα οποία έχουν υψηλή συγκέντρωση μηχανικών τάσεων π.χ. επιφανειακές ανωμαλίες, απότομες γωνίες.

- Εσωτερικές ρωγμές, οι οποίες εμφανίζονται σε περιοχές του χυτού υλικού, που στερεοποιήθηκαν τελευταίες. Η κύρια αιτία εμφάνισης αυτών των ρωγμών είναι μη- τέλεια πλήρωση του καλουπιού με το χυτό μεταλλικό υλικό.

Σημειώνεται ότι μετά την κατασκευή του χυτού προϊόντος, υπάρχουν και παραμένουσες μηχανικές τάσεις, δηλ. τάσεις που εμφανίζονται σε ένα μεταλλικό υλικό χωρίς την παρουσία εξωτερικών δυνάμεων. Η επίδραση των παραμενουσών μηχανικών τάσεων στη συμπεριφορά των χυτών μεταλλικών υλικών μπορεί να έχει πολλές και διάφορες συνέπειες: αναπτύσσονται εύκολα ρωγμές, οπότε μειώνεται η μηχανική των αντοχή, οι διαστάσεις των καθίστανται ασταθείς, κατά τη διάρκεια της χρήσης των υφίστανται εύκολα οξείδωση, διάβρωση και εργοδιάβρωση καθώς επίσης η ευλυγισία των μειώνεται δραστικά. [7]

Οι τεχνικές κατασκευής του μνημείου επίσης, όπως και η τελική κατεργασία της επιφάνειας επηρεάζουν την ανθεκτικότητα του μπρούντζου στη διάβρωση. Μια από τις πιο γνωστές, από την αρχαιότητα, τεχνικές χύτευσης είναι «η μέθοδος του χαμένου κεριού». Παρακάτω αναλύονται οι κύριες τεχνικές κατασκευής των αγαλμάτων:

1.4.1.2 Η κατασκευή μπρούντζινων αγαλμάτων

Εκμαγεία

Τα εκμαγεία χωρίζονται γενικά σε δύο κατηγορίες. Τα εκμαγεία που χρησιμοποιούνται για να προκύψει το αντίγραφο του προπλάσματος σε κεριό (στην έμμεση μέθοδος χύτευσης) και τα εκμαγεία στα οποία γίνεται η χύτευση του μετάλλου.

Το εκμαγείο από το οποίο προκύπτει το αντίγραφο του προπλάσματος σε κεριό δεν απαιτεί ιδιαίτερη αντοχή και μπορεί να κατασκευαστεί από γύψο, πηλό ή και άλλα υλικά. Τα εκμαγεία όμως στα οποία χυτεύεται το μέταλλο πρέπει να αντέχουν στις θερμικές καταπονήσεις του μετάλλου και να μην δημιουργούν προβλήματα κατά τη χύτευση. Τα προβλήματα που δημιουργούνται μπορεί να είναι πολλών και διαφόρων μορφών. Για παράδειγμα είναι δυνατόν να χυτεύεται το μέταλλο με παρουσία υγρασίας στο εκμαγείο. Από την επαφή υγρασίας και μετάλλου θα δημιουργηθούν φυσαλίδες και οπές στην επιφάνεια του μετάλλου. Επίσης όταν υπάρχουν άλλα οργανικά στοιχεία στο εκμαγείο με την επαφή τους με το μέταλλο προκύπτουν φυσαλίδες και οπές στο μέταλλο.

Κατά την αρχαιότητα, το εκμαγείο χυτεύσεως κατασκευαζόταν από πηλό ενώ σήμερα κατασκευάζεται από άλλα, πλέον σύνθετα υλικά. Παράλληλα, σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως ελαστικά για την κατασκευή των εκμαγείων. Οι μέθοδοι χύτευσης που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι πολλές και εμφανίζονται με πολλές παραλλαγές (πίνακας 9). [3]

Πίνακας 9 Μέθοδοι χύτευσης στη γλυπτική [29]

Χύτευση		Περιγραφή	Υλικά	Σύνηθες μέγεθος
Νέα χρήση του μοντέλου και καταστροφή του καλουπιού σε...	... άμμο	Το καλούπι κατασκευάζεται από άμμο γύρω από ξύλινο ή μεταλλικό μοντέλο	Όλα τα κοινά υλικά	Από μικρά κομμάτια έως εξαιρετικά μεγάλα
	... κέλυφος	Το καλούπι κατασκευάζεται από άμμο και ρητίνη που σκληραίνει τοπικά γύρω από θερμαινόμενο μοντέλο	Κυρίως σιδηρούχα υλικά, χαλκός και αλουμίνιο	Μικρά κομμάτια έως 45 Kg
	... γύψο	Το καλούπι γίνεται με εμβάπτιση σε γύψο. Το καλούπι ψήνεται, αφού βγει το μοντέλο	Κυρίως αλουμίνιο και χαλκός	Μικρά κομμάτια έως 45 Kg
	... κεραμικό καλούπι	Το καλούπι γίνεται με εμβάπτιση σε πυρίμαχα υλικά	Όλα τα κοινά υλικά	Από μικρά κομμάτια έως εξαιρετικά μεγάλα
Νέα χρήση του καλουπιού...	... σε μήτρα	Το καλούπι είναι μεταλλικό. Το λιωμένο μέταλλο συμπιέζεται σε μήτρα με μεγάλη πίεση	Κυρίως ψευδάργυρος, μαγνήσιο, αλουμίνιο και μερικοί χάλυβες	μικρά κομμάτια έως περίπου 23 Kg
	... με χαμηλή πίεση	Το λιωμένο μέταλλο ρέει μέσα στο καλούπι με χαμηλή πίεση	Κυρίως αλουμίνιο	μικρά κομμάτια έως περίπου 23 Kg

	... σε μόνιμο καλούπι	Το καλούπι είναι μεταλλικό και χωρισμένο σε δύο τμήματα. Το λιωμένο μέταλλο ρέει στο καλούπι με τη βαρύτητα	Κυρίως μη σιδηρούχα υλικά	0.5-23 Kg
	... φυγοκεντρική	Η χύτευση γίνεται σε περιστρεφόμενο καλούπι μέσω της φυγόκεντρης δύναμης	Τα περισσότερα μέταλλα	Μεγάλα, πάνω από 45 Kg
	... σφυρηλάτησης	Το λιωμένο μέταλλο συμπιέζεται με μίτρα από ένα έμβολο, όπως στη σφυρηλάτηση	Κυρίως μη σιδηρούχα υλικά	Μέχρι 4 Kg
Καταστροφή του καλουπιού και καταστροφή του μοντέλου	... με την τεχνική του χαμένου κεριού	Το μοντέλο κατασκευάζεται από κερί ή πλαστικό και λιώνει δημιουργώντας το καλούπι	Χάλυβες, μη σιδηρούχα μέταλλα	Πολύ μικρά, περίπου 2 Kg
	... με εξατμιζόμενο μοντέλο	Το μοντέλο κατασκευάζεται από πολυστυρένιο και εξατμίζεται, όταν έρθει σε επαφή με το λιωμένο μέταλλο	Όλα τα μέταλλα, κυρίως σίδηρος	Πολύ μικρά, 2 Kg και πάνω

Κύριες μέθοδοι δημιουργίας μπρούντζινων αγαλμάτων

Στις περισσότερες χώρες, η λεγόμενη διεργασία χαμένου κεριού ήταν η πρώτη προσπάθεια για την επίλυση σύνθετων εργασιών χύτευσης. Τον 19ο αιώνα οι διάφορες παραλλαγές της χύτευσης σε εκμαγείο άμμου έγιναν γνωστές, ιδίως για τις πολύ μεγάλα μνημεία, αλλά δεν αντικατέστησε πλήρως τη διεργασία χαμένου κεριού. Μία περαιτέρω μέθοδος, με την οποία δημιουργήθηκαν μεταλλικά γλυπτά, ιδρύθηκε στα μέσα του 19ου αιώνα: ονομαζόταν διαδικασία ηλεκτρογαλβανισμού (διαδικασία η οποία σχηματίζει ένα μεταλλικό στρώμα με τη βοήθεια γαλβανικής απόθεσης). Τυπικά γλυπτά ηλεκτροτυπικό αποτελούνται από ένα στρώμα καθαρού χαλκού που έχει παρόμοια εξωτερική εμφάνιση με ένα μπρούντζινο. [10]

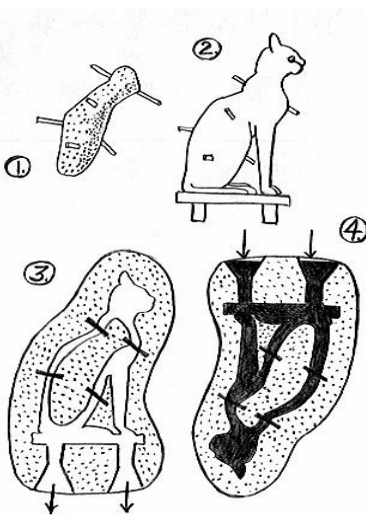
1) Η άμεση μέθοδος χύτευσης με την τεχνική του «χαμένου κεριού»

Αρχικά τα χάλκινα χυτά δεν είχαν κοίλο εσωτερικό. Για την κατασκευή τους δημιουργούνταν ένα συμπαγές πρόπλασμα από κερί που το περιέβαλαν με πηλό. Μετά την όπτηση του πηλού και αφού έλειωνε το κερί, χυτεύονταν μέταλλο στο εσωτερικό του. Η μέθοδος αυτή επικρατεί στην Ελλάδα μέχρι τον 7ο αιώνα π.Χ., όπου επινοείται, το χάλκινο χυτό με κοίλο εσωτερικό. Από το 700 π.Χ. και μετά μεγαλύτερα θέματα άρχισαν να βρίσκουνε εφαρμογή με τη χρήση

της τεχνικής του χαμένου κεριού με κοίλο εσωτερικό (Σχήμα 5). Η διαδικασία βασίζεται σε μια αρνητική μορφή του αρχικού γλυπτικής.

Για την εφαρμογή της μεθόδου:

Κατασκευάζεται ένας πήλινος πυρήνας «καρδιά» με το βασικό σχήμα του γλυπτού. Η «καρδιά» είναι λίγο μικρότερη από το τελικό έργο. Ακολούθως η «καρδιά» καλύπτεται με κερί στο οποίο σχεδιάζονται οι λεπτομέρειες του έργου και έτσι το έργο παίρνει την τελική του μορφή. Βέλτιστη χύτευση επιτυγχάνεται όταν το πάχος του κεριού είναι 4-7 mm ενώ η διαφορά πάχους μεταξύ διαφόρων σημείων πρέπει να είναι μικρότερη των 3 mm. Μετά την ολοκλήρωση του κέρινου προπλάσματος τοποθετούνται καρφίδες στο έργο. Με το κερί δημιουργείται ένα δίκτυο αγωγών εισόδου του μετάλλου και εξόδου του αέρα. Δίοδοι εισαγωγής μετάλλου από κερί (μπουκαδούρες) επικολλούνται στο πρόπλασμα έτσι ώστε όταν λειώσει το κερί να μπει το λιωμένο μέταλλο. Έξοδοι από κερί επικολλούνται στο πρόπλασμα για να βγει ο αέρας που εγκλωβίζεται με την χύτευση του μετάλλου. Το κέρινο πρόπλασμα με τις «μπουκαδούρες» και τους «αέρηδες» αρχικά επαλείφεται με λεπτό στρώμα πηλού. Ακολούθως καλύπτετε πλήρως με πηλό. Το πήλινο εκμαγείο υφίσταται όπτηση με αποτέλεσμα να λειώσει το κερί και μετά υφίσταται όπτηση σε υψηλή θερμοκρασία για να αποκτήσει αντοχή πηλού «κεραμικό». Στα κενά που μένουν στο πήλινο εκμαγείο από το λειωμένο κερί χυτεύεται χαλκός μέσα από την ειδική διάταξη των αγωγών χύτευσης. Όταν ο χαλκός κρυώσει το κεραμικό κέλυφος αφαιρείται από το έργο και προκύπτει το χάλκινο αντικείμενο. Οι καρφίδες, και οι αγωγοί εισόδου και εξόδου του μετάλλου αφαιρούνται έντεχνα από το αντικείμενο. Οι ατέλειες που έμεναν από τον εγκλωβισμό αέρα και εμφανίζονται σαν πόροι στο γλυπτό λαξιώνταν πρισματικά με ορθογωνική βάση στην οποία τοποθετούνταν σφήνες από το ίδιο κράμα υλικού. Κατά την κλασσική αρχαιότητα, ακόμα και πόροι διαμέτρου ενός χιλιοστού επισκευάζοντουσαν με τον τρόπο αυτό. [3,10]



Σχήμα 5 Σχηματική παράσταση της χύτευσης με τη άμεση μέθοδο του χαμένου κεριού (Hodges 1970) [3]

1. Κατασκευάζεται ο πυρήνας του έργου.
2. Ο πυρήνας επικαλύπτεται με κερί που εικονίζει όλες τις λεπτομέρειες του έργου και έχει πάχος 4-5 mm. Αυτό είναι το πρόπλασμα της χύτευσης.
3. Το έργο καλύπτεται με πηλό και ψήνεται (μένει το αρνητικό του έργου μέσα στον πηλό),
4. Στο αρνητικό αυτό χυτεύεται το μέταλλο.

Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι το κάθε αντικείμενο είναι μοναδικό και μπορούσε να παραχθεί μόνο μία φορά. Η διαδικασία επίσης είναι δαπανηρή, επίπονη και επικίνδυνη. Ένα μικρό ελάττωμα στην κατασκευή του καλουπιού θα μπορούσε να θέσει σε κίνδυνο την όλη διαδικασία [3]

II) Η έμμεση μέθοδος χύτευσης με την τεχνική του «χαμένου κεριού»

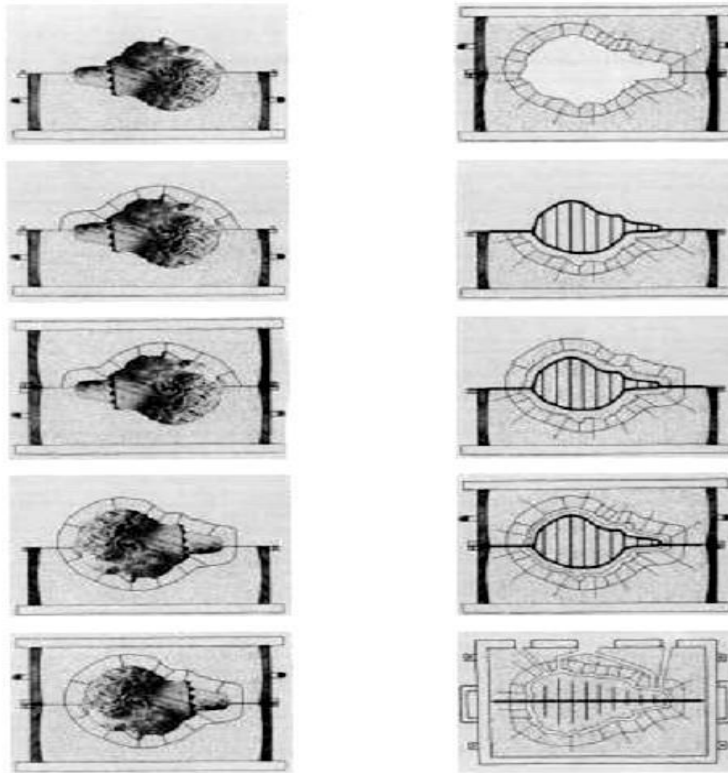
Στην έμμεση μέθοδο χύτευσης ο καλλιτέχνης έφτιαχνε το πρωτότυπο σε τελική μορφή, χρησιμοποιώντας ένα εύπλαστο υλικό (π.χ. πηλό, ξύλο, σκληρό κεριό κλπ.). Αυτό αποτελούσε το θετικό πρόπλασμα από το οποίο προέκυπτε αρνητικό αποτύπωμα σε πηλό. Μετά την απομάκρυνση του πρωτοτύπου ο καλλιτέχνης τοποθετούσε στην εσωτερική πλευρά του εκμαγείου στρώση κεριού. Το πάχος του κεριού ήταν όσο πάχος ήθελε να είναι το πάχος του χαλλκού του χυτού. Το κεριό τοποθετούνταν σε ρευστή κατάσταση και σε αλληπάλληλα στρώματα. Μετά τη στερεοποίηση του κεριού ο καλλιτέχνης κατασκεύαζε πυρήνα από πηλό. Ακολούθως απομακρύνονταν το αρχικό εκμαγείο πηλού και ελεγχόταν η επιφάνεια του κεριού. Έτσι ο καλλιτέχνης κατασκεύαζε κέρινο ομοίωμα του αρχικού έργου χωρίς να χαλάσει το πρωτότυπο. Από το στάδιο αυτό ακολουθούσαν η ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε και στην άμεση μέθοδο χύτευσης με χαμένο κεριό.

III) Χύτευση σε εκμαγείο άμμου

Η δυσκολία της εφαρμογής της μεθόδου έγκειται στη κατανόηση των ιδιαιτεροτήτων του κάθε έργου (εφόσον έχουμε να κάνουμε με διαφορετικό αντικείμενο κάθε φορά). Κάθε αντικείμενο απαιτεί δικό του και ξεχωριστό τρόπο κατασκευής εκμαγείων αντιγράφου, εκμαγείων χύτευσης, τοποθέτησης αγωγών χύτευσης.

Σημαντικά προβλήματα προκύπτουν και από την συμπεριφορά του κονιάματος χύτευσης στο δευτερογενές εκμαγείο. Το δευτερογενές εκμαγείο, αφού υποστεί όπτηση, χάνει μεγάλο μέρος της συνοχής του. Λόγω αυτού, είναι σύνηθες το φαινόμενο της αστοχίας του κατά την χύτευση και της ρηγματώσής του. Στην περίπτωση της αστοχίας το μέταλλο εισδύει εντός της ρωγμής. Αν η αστοχία είναι μικρή η χύτευση δεν αποτυγχάνει αλλά αλλοιώνεται η μορφή του γλυπτού. Υπάρχουν περιπτώσεις όμως στις οποίες το εκμαγείο καταστρέφεται κατά την χύτευση και η χύτευση αποτυγχάνει στο σύνολό της.

Σε μεγάλα έργα στα οποία απαιτείται εσωτερικός σκελετός στηρίξεως είναι απαραίτητο να προηγηθεί η στατική μελέτη του έργου. [3,10]



Σχήμα 6 Διαδικασία χύτευση χαλκού σε άμμο με κοίλο εσωτερικό, *Leipzig ~1902*[10]

Τα περισσότερα υπαίθρια γλυπτά κατασκευάζονται με χύτευση σε εκμαγείο άμμου. Είναι πιο εύκολος ο έλεγχος και περιλαμβάνει λιγότερο επικίνδυνα βήματα. Ωστόσο, αυτή η τεχνική απαιτεί περισσότερη εργασία για την τελειοποίηση του γλυπτού.

Η αρχή της χύτευσης με άμμο είναι σχετικά απλή. Το πρόπλασμα αφήνει το αποτύπωμά του πάνω στην άμμο. Το έργο αφαιρείται από το αποτύπωμα και παραμένει το αρνητικό στο εκμαγείο. Σε δεύτερο εκμαγείο αποτυπώνεται το υπόλοιπο μέρος του έργου που δεν έχει αποτυπωθεί στο αρχικό εκμαγείο. Στο αποτύπωμα αυτό σχεδιάζονται οι αγωγοί της εισόδου και της εξόδου του μετάλλου. Τα εκμαγεία ενώνονται και χυτεύεται το μέταλλο. Η διαδικασία είναι σαφώς απλούστερη από την χύτευση των έργων με χαμένο κερί, όμως δεν δίνει έργα μεγάλης ακρίβειας και πολλές λεπτομέρειες χάνονται με τη διαδικασία αυτή.

Τα έργα που μπορούν να χυτευθούν είναι μικρού όγκου ενώ δύσκολα φυτεύονται έργα με κοίλο εσωτερικό. Τα εκμαγεία χωρίς κοίλο εσωτερικό δέχονται μεγάλες πιέσεις κατά την χύτευση. Γι αυτό σε εκμαγεία από άμμο δεν είναι εύκολο να φυτευτούνε μεγάλα έργα αλλά κυρίως επιφάνειες και έργα χαμηλού ανάγλυφου. Γενικά αποφεύγεται η χύτευση ολόγλυφων γλυπτών σε εκμαγεία από άμμο γιατί στα εκμαγεία αυτά δεν είναι εύκολο να αποτυπωθούν ολόγλυφα αντικείμενα.

Σημαντικό μειονέκτημα που παρουσιάζεται στη χύτευση χαλκού σε εκμαγεία άμμου είναι οι ατέλειες που εμφανίζονται στο χάλκινο γλυπτό στην ένωση των εκμαγείων χύτευσης. Στην ένωση των εκμαγείων χύτευσης εμφανίζονται ραφές (γρέζια) τα οποία είναι ιδιαίτερα δύσκολο να καθαριστούν έτσι ώστε το έργο να διατηρήσει αναλλοίωτη την αρχική του μορφή.

Η μέθοδος αυτή δεν προτιμάται στην κατασκευή γλυπτών έργων τέχνης, παρ' όλα αυτά όμως αποτελεί μία φτηνή λύση για την κατασκευή μικρών έργων, ενώ συνήθως με την τεχνική αυτή κατασκευάζονται έργα χαμηλού ανάγλυφου. [3,10]

1.4.2 Προβλήματα λόγω άμεσης έκθεσης σε κοινό και ζώα (περιττώματα, βανδαλισμοί, κ.ά.)

Η θέση του μνημείου είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την κατάσταση φθοράς του. Πολλά έργα έχουν τοποθετηθεί σε μέρη που είναι πολύ προσβιβάσιμα από το κοινό, και που αγγίζονται συχνά από τον άνθρωπο. Επίσης μετατρέπονται σε παιχνίδι μικρών και μεγάλων, χάνοντας πολλές φορές την καλλιτεχνική τους υπόσταση. Από την άλλη πλευρά μερικοί σύγχρονοι καλλιτέχνες όχι μόνο εκτιμούν τέτοιου είδους προσεγγίσεις των έργων τους αλλά και είναι γι' αυτούς σκόπιμο, ώστε η τέχνη τους να αποκτήσει έναν ζωντανό, διαδραστικό ρόλο. Ωστόσο, μερικές φορές οι καλλιτέχνες έχουν αλλάξει τη γνώμη τους, όταν η σημάδια κόπωσης και φθοράς του υλικού γίνουν εμφανή.



Εικόνα 10 Το Έργο “The Hope Hippo” των Allora & Calzadilla, στον υπαίθριο χώρο του Γαλλικού Ινστιτούτου Αθηνών,(*E.Vourloumis for N.Y.Times*) και το γλυπτό I Amsterdam, στο μουσεί Rijksmuseum (Netherlands)

Πολλά γλυπτά έχουν επίσης μια πρακτική λειτουργία για τα ζώα. Τα περιττώματα πτηνών (ιδιαίτερα των περιστεριών) αλλά και λοιπών ζώων, όχι μόνο επεμβαίνουν στην αισθητική εικόνα του έργου, αλλά μπορεί να προκαλέσουν διάβρωση στις επιφάνειες λόγω των όξινων ουσιών που περιέχουν, διαλύοντας ενώσεις της πάτινας. Σχηματίζονται πρασινωπές αλλοιωτικές αποθέσεις και ραβδώσεις που υποδεικνύουν ότι ο χαλκός είναι εμπλεκόμενος. Αυτό το φαινόμενο της διάβρωσης παραμένει να μελετηθεί για μελλοντική έρευνα. Έχει διαπιστωθεί ότι τα περιττώματα περιστεριών, από όλα τα υπόλοιπα περιττώματα άλλων πουλιών, είναι τα πιο όξινα και επιτίθενται στα μεταλλικά αντικείμενα, επιταχύνοντας τον ρυθμό διάβρωσης και φθοράς. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ουρικό οξύ, το κύριο συστατικό των ούρων των περιστεριών, το οποίο επιδρά σε χαλκό ή μπρούντζο, αλλά η πραγματική χημική επίδραση σε μεταλλικές επιφάνειες παραμένει θέμα που δεν έχει μελετηθεί πλήρως. [13,14,30]

Μια ακόμη συχνή αιτία φθοράς των υπαίθριων έργων είναι ο βανδαλισμός τους από το κοινό. Ο βανδαλισμός μπορεί να πάρει τη μορφή γραφής συνθημάτων, γκράφιτι, αλλά και της

μηχανικής καταστροφής του μνημείου ή και της πυρκαγιάς. Από το σύνολο των υπαίθριων μπρούντζινων μνημείων της Αθήνας, το 20% παρουσιάζει αλλοίωση της επιφάνειας με γκράφιτι στο μεταλλικό τμήμα του γλυπτού, ενώ στο 15% η αλλοίωση λόγω γκράφιτι εντοπίζεται στη μαρμάρινη βάση του γλυπτού. Οι βαφές, είτε με τη μορφή γκράφιτι είτε με τη μορφή συνθημάτων, επειδή ενσωματώνονται στην πάτινα του μεταλλικού κράματος και για την αφαίρεσή τους πρέπει να καταστραφεί η ίδια η πάτινα, πρέπει να αφαιρούνται εντός μικρού χρονικού διαστήματος.

Ένα από τα πιο γνωστά παραδείγματα βανδαλισμού παγκοσμίως είναι η περίπτωση της μικρής γοργόνας (*Den lille Havfrue, Edvard Eriksen, 1913*) “τοκόσημο” της πόλης της Κοπεγχάγης, η οποία έχει πέσει θύμα βανδαλισμού περισσότερες φορές από οποιοδήποτε άλλο μνημείο σε ολόκληρο τον κόσμο (εικ. 11, 12):



Εικόνα 11 Η μικρή γοργόνα (*originally published by Spiegel_online photo:AP Photo/Kristoffer Eriksen*)



Εικόνα 12 Η μικρή γοργόνα (*originally published by DR/photo:Brian Bergman*)

1.4.3 Προβλήματα λόγω έκθεσης στην επίδραση του περιβάλλοντος και των μεταβολών του

Ένα από τα κλειδιά των παραγόντων που επηρεάζουν οποιαδήποτε διαβρωτική κατάσταση του χαλκού και των κραμάτων του αποτελεί το περιβάλλον (καθώς και η μεταβλητότά του). Η διασαφήνιση και τα χαρακτηριστικά αυτού του παράγοντα μπορεί να αποβούν αρκετά πολύπλοκη, λόγω της συνεχόμενης αλλαγής του περιβάλλοντος με τον χρόνο και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Πρέπει να αναφερθεί ότι το περιβάλλον που στην πραγματικότητα επηρεάζει ένα μέταλλο, είναι εκείνο που ανταποκρίνεται σε ένα περιβάλλον μικροκλίματος, ένα τοπικό περιβάλλον δηλαδή που η μεταλλική επιφάνεια αληθινά “βλέπει”. Βέβαια και οι γενικότερες μεταβολές στο μακροκλίμα (ακόμη και ολόκληρης της υδρογείου) έχουν σοβαρό έμμεσο αντίκτυπο στη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς, λόγω της αύξησης της ρύπανσης, ανύψωση της θερμοκρασίας κ.ά. Το μικροκλίμα είναι εκείνο πράγματι που θα παίζει αποφασιστικό ρόλο στην πραγματική διάβρωση του μετάλλου. Ταυτόχρονα, μια διερεύνηση μονάχα των γενικών περιβαλλοντικών συνθηκών χωρίς να ληφθεί υπόψη πιο μικροσκοπικά χαρακτηριστικά όπως η ροή, τα PH κελιά και τα γαλβανικά φαινόμενα κάνουν μια πρόβλεψη διάβρωσης πολύ βραχυπρόθεσμη.

Το μικροκλίμα των γλυπτών έχει πρωτεύουσα σημασία. Η έκθεση μακριά από δρόμους βαριάς κυκλοφορίας, βιομηχανίες και ιδιαίτερα η έκθεση σε άλση, πάρκα ή υπαίθριους χώρους αναψυχής μακριά από τη θάλασσα προστατεύει το μνημείο από φαινόμενα ταχείας διάβρωσης. Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι η παρουσία χλωριόντων στην ατμόσφαιρα δεν περιορίζεται στις περιοχές πολύ κοντά στη θάλασσα. Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 10μm που προέρχονται από τη θάλασσα ταξιδεύουν με τον άνεμο μέχρι και δεκάδες χιλιόμετρα μέχρι να αποθεθούν. Η πιο έντονη διάβρωση βέβαια εμφανίζεται σε μνημεία με οπτική επαφή με τη θάλασσα και με την πρόσοψή τους προσανατολισμένη κατά τη διεύθυνση των κατά τόπους θαλάσσιων ανέμων. Στην επιφάνεια των μπρούντζινων γλυπτών που διαβρέχονται συνεχώς από νερό, όπως αυτά που βρίσκονται σε σιντριβάνια, αναπτύσσεται συχνά παχύ στρώμα ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου που υπάρχουν στο τρεχούμενο νερό. Παρ’ όλο που η αισθητική αλλοίωση που προκαλείται με αυτόν τον τρόπο είναι πολύ σημαντική, το στρώμα αυτό του ιζήματος μπορεί να παίζει προστατευτικό ρόλο για την αρχική πάτινα του γλυπτού. Ωστόσο, τα τμήματα του γλυπτού που δεν διαβρέχονται συνεχώς βρίσκονται σε περιβάλλον πολύ υψηλής υγρασίας, το οποίο είναι κρίσιμο για τη διάβρωσή τους. Στην επιφάνεια μνημείων σε σιντριβάνια αναπτύσσεται επίσης υδρόβια χλωρίδα, η οποία προκαλεί τόσο αισθητική αλλοίωση όσο και καταστροφή της αρχικής πάτινας του γλυπτού.

Ευρύτερα, έχουμε και το μακροκλίμα του μέρους που είναι τοποθετημένο ένα έργο (περιοχή, πόλη, χώρα, ήπειρος) το οποίο μπορεί να δημιουργήσει δευτερεύοντα προβλήματα φθοράς αλλά σίγουρα όχι αμελητέα.

Το μικροκλίμα μπορεί να προστατεύσει (ή όχι) μνημεία και ιστορικούς χώρους ανεξάρτητα από το μακροκλίμα. Για παράδειγμα στο Μεξικό στις βόρειες πεδιάδες του Γιουκατάν έχουν διαφορετικό κλίμα από το μικροκλίμα πολλών ιστορικών τοποθεσιών των Μάγιας στο Bonampak, και αυτό γιατί υπήρχε ανέκαθεν προστασία από τις πλαγιές του βουνού και μια τυπική δασική κάλυψη. [31]

Αρχικά παρατίθενται διάφοροι παράγοντες που διαμορφώνουν τον διαβρωτικό χαρακτήρα του περιβάλλοντος:

I) Έδαφος

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαβρωτικότητα του εδάφους είναι η υγρασία, η οξύτητα/αλκαλικότητα, διαπερατότητα του νερού και αέρα, το οξυγόνο, τα άλατα (κυρίως χλωριόντα και θειικά), τα ρεύματα διαφυγής και οι βιολογικοί οργανισμοί.

II) Νερό (Φυσικό και θαλασσινό)

Φυσικό νερό: Τα φυσικά νερά περιέχουν πάντοτε διαλυμένα αέρια (O_2 , N_2 , CO_2), μεταλλικά κατιόντα (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Fe^{+3} , Mn^{+2}), ανιόντα (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , OH^-) καθώς και οργανικές ουσίες που μπορεί να προκαλέσουν χημική προσβολή των μετάλλων. Όλες αυτές οι ουσίες είναι παρούσες σε ελάχιστες ποσότητες (ppm) αλλά επηρεάζουν αποφασιστικά την συμπεριφορά του νερού ως προς την διάβρωση των μετάλλων που έρχονται σε επαφή με αυτό. Επίσης πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν το pH, η σκληρότητα, η θερμοκρασία και η ταχύτητα ροής του.

III) Αέρας

Ο αέρας (πυκνότητας $1172 \text{ g}\cdot\text{m}^3$ σε θερμοκρασία 10°C και πίεση 1 atm) περιέχει περίπου % at τα παρακάτω:

N_2 : 77 %, O_2 : 21%, Ar : 1 %, H_2O : 1-2 %, CO_2 : 0,03%

Από τα συστατικά αυτά από άποψη διάβρωσης το N_2 και το Ar δεν θεωρούνται ενοχλητικά, όμως μπορεί να θεωρηθούν ίχνη άλλων στοιχείων ή ενώσεων που συχνά περιέχει όπως το SO_2 , τα Cl^- και στερεά σωματίδια (σκόνη, αιθάλη κλπ.). Το ποσοστό των διαβρωτικών συστατικών ποικίλει από περιοχή σε περιοχή. [25]

Παρακάτω αναλύονται διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση των κραμάτων χαλκού.

1.4.3.1 Έδαφος

Οι ιδιότητες του χώματος παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάβρωση των αρχαιολογικών αντικειμένων. Οι παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται κατά την ανασκαφή ενός αντικειμένου είναι:

- *Επίδραση από επαφή με άλλα υλικά.* Αν ένα θαμμένο μεταλλικό αντικείμενο βρίσκεται σε απευθείας επαφή με κάποιο άλλο μέταλλο, τότε ο ρυθμός διάβρωσής του θα επηρεαστεί. Η επαφή με ένα πιο ευγενές μέταλλο θα αυξήσει το ρυθμό διάβρωσης ενώ η επαφή με ένα λιγότερο ευγενές θα μειώσει το ρυθμό διάβρωσης.
- *Επίδραση του νερού στο έδαφος.* Το νερό λειτουργεί σαν ηλεκτρολύτης για τη διαμόρφωση του κελιού διάβρωσης. Η διάβρωση επηρεάζεται από την κυκλοφορία νερού στο έδαφος. Το τρεχούμενο νερό μπορεί να μεταφέρει οξυγόνο προς τα αντικείμενα που βρίσκονται θαμμένα και να απομακρύνει προϊόντα διάβρωσης από την επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης.
- *Επίδραση του αερισμού του εδάφους.* Η παροχή οξυγόνου, είναι απαραίτητη προκειμένου να λάβει χώρα η καθοδική αντίδραση στο κελί διάβρωσης και επομένως

επιηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης. Σε μεγάλο βαθμό, το οξυγόνο μεταφέρεται στο κορεσμένα με νερό εδάφη μέσω της διάχυσης, η οποία είναι εξαιρετικά αργή διαδικασία. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός διάβρωσης σε αυτά τα εδάφη είναι μικρός.

- *Επίδραση της οξύτητας του χώματος.* Η διάβρωση των περισσότερων κοινών μετάλλων εξαρτάται από το PH του χώματος. Το έδαφος γενικά θεωρείται ότι δεν είναι διαβρωτικό μέσα στο εύρος των τιμών PH 4.0-8.5. Η αύξηση της οξύτητας του εδάφους προκαλείται από την απόθεση ανθρωπογενών αέριων ρυπαντών, κυρίως θεικού ή νιτρικού οξέος, καθώς και από την ανάπτυξη των φυτών. Επίσης κατά την αποσάθρωση των φυτικών υπολειμμάτων απελευθερώνονται οργανικά οξέα. Παρ' όλα αυτά οι παραπάνω διεργασίες δεν προκαλούν πτώση του PH κάτω από 5. Στο έδαφος όμως υπάρχουν ρυθμιστικοί παράγοντες που καταναλώνουν τα υδρογονοκατιόντα και ανεβάζουν το PH προς την ουδέτερη περιοχή. Όταν αυτοί οι ρυθμιστικοί παράγοντες εξαντληθούν τότε θα έχουμε μείωση του PH. Παρόλα αυτά το κάθε ρυθμιστικό σύστημα είναι αποτελεσματικό σε κάποιο συγκεκριμένο εύρος PH.
- *Επίδραση αγωγιμότητας του εδάφους.* Η αγωγιμότητα του εδάφους επιηρεάζει το ρεύμα που διέρχεται μέσα από το κελί διάβρωσης και παίζει σημαντικό ρόλο για τη διάβρωση όταν η απόσταση ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο είναι αρκετά μεγάλη, όπως στην περίπτωση μεγάλων αντικειμένων.
- *Επίδραση των χλωριόντων.* Τα χλωριόντα προκαλούν τη διάτρηση των προστατευτικών παθητικών στρωμάτων που έχουν αναπτυχθεί πάνω στο μέταλλο με αποτέλεσμα την τοπική διάβρωση. Επίσης το χλωριόντα αυξάνουν την αγωγιμότητα του εδάφους. Το ποσοστό των χλωριόντων εξαρτάται από την απόσταση από τη θάλασσα από την βροχόπτωση και από την εξάτμιση του εδάφους. Πηγές χλωριόντων αποτελούν τα λιπάσματα, όπως το KCl, ή ρίψη άλατος στους χιονισμένους δρόμους.
- *Επίδραση των φωσφορικών αλάτων.* Τα φωσφορικά άλατα αποτελούν ενδογενή συστατικά του εδάφους. Η παρουσία φωσφορικών αλάτων στο περιβάλλον ταφής είναι ανάμεσα στους πιο σημαντικούς παράγοντες που ευθύνονται για την επιταχυνόμενη διάβρωση των κραμάτων χαλκού.
- *Επίδραση των αμμωνιακών συστατικών.* Η αμμωνία σχηματίζει ευδιάλυτα σύμπλοκα με το χαλκό σε μέσες ή υψηλές τιμές PH και ως εκ τούτου τα αμμωνιακά είδη οξύνουν την διάβρωση του χαλκού. Τα αμμωνιακά είδη εισέρχονται στο έδαφος μέσω των λιπασμάτων, ενώ μπορεί να σχηματιστούν κατά την αποσύνθεση των πρωτεϊνών (οικιστικές περιοχές, τάφοι).
- *Επίδραση μικροβιακής δραστηριότητας.* Η διάβρωση από μικροοργανισμούς αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην αποσάθρωση των μεταλλικών αντικειμένων. Τα βακτήρια αποικούν στην επιφάνεια του μετάλλου και σχηματίζουν ένα βιοφίλμ. Οι μικροοργανισμοί μέσα στο βιοφίλμ δημιουργούν συνθήκες εντελώς διαφορετικές απ' αυτές που επικρατούν στο εξωτερικό περιβάλλον, όσον αφορά στο PH, στο διαλυμένο οξυγόνο και στην παρουσία διαφόρων οργανικών και ανόργανων συστατικών.

Τέλος, αναφέρεται ότι διάφοροι οργανισμοί όπως το National Bureau of Standards των ΗΠΑ, NBS και ο British non-Ferrous Metals Research Association, BNFMR (δεν υπάρχει σήμερα) έχουν δημοσιοποιήσει έρευνες σχετικά με τη συμπεριφορά στη διάβρωση του καθαρού (μη κραματοποιημένου) χαλκού σε όρους ρυθμού διάβρωσης για τους διάφορους τύπους εδαφών και για διαφορετικά χρονικά διαστήματα παραμονής δοκιμίων στο έδαφος. Ο μέσος ρυθμός για τους περισσότερους τύπους εδαφών ήταν 0.05-3.9μm/year, ενώ για τα πιο διαβρωτικά εδάφη καταγράφηκαν ρυθμοί διάβρωσης μέχρι και 35μm/year. [32]

1.4.3.2 Νερό

Οι περισσότεροι ατμοσφαιρικοί μηχανισμοί διάβρωσης είναι ηλεκτροχημικής φύσεως και περιλαμβάνουν την αλληλεπίδραση της απορρόφησης της υγρασίας με διάφορα άλλα περιέχοντα στην ατμόσφαιρα, αέρια στην μεταλλική επιφάνεια. Η διεργασία της διάβρωσης του μπρούντζου οφείλεται κυρίως στην παρουσία νερού στην επιφάνειά του. Το νερό αυτό, είτε επικάθεται (βροχή, χιόνι, ομίχλη, κ.ά.) είτε συμπυκνώνεται στην μεταλλική επιφάνεια. Εν απουσία βροχοπτώσεων, η επιφάνεια του νερού μπορεί να εξομοιωθεί με ένα φιλμ ηλεκτρολύτη, του οποίου η σύνθεση και το pH εξαρτάται από ενώσεις του περιβάλλοντος και από την διαλυτότητα των προϊόντων διάβρωσης. Η ατμοσφαιρική διάβρωση μπορεί να θεωρηθεί μια διεργασία διάβρωσης κάτω από αυτό το ηλεκτρολυτικό φιλμ. Σε σύγκριση με χάλκινα μερικώς βυθισμένα σε ένα υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη, δύο αρχές υπενθυμίζονται: Πρώτον, τα ανοδικά διαλυτά προϊόντα, που δεν μπορούν να διαφύγουν από την επιφάνεια, μπορεί εύκολα να προκαλέσουν τη δημιουργία επικάθισης στην επιφάνεια. Αυτή η επικάθιση, μπορεί να έχει προστατευτικό χαρακτήρα, εάν τα προϊόντα είναι μη διαλυτά και ομογενή, ή μπορεί να έχει επιθετικό χαρακτήρα, εάν είναι διαλυτά και υγροσκοπικά (π.χ. πορώδη). Δεύτερον, ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό του συνήθη υδατικού ηλεκτρολύτη στο αρχικό στάδιο της διάβρωσης. [71]

Κυριότερη παράμετρος η οποία αλλοιώνει την υφή του υλικού είναι η όξινη βροχή η οποία πρακτικά αλλοιώνει την δομή των υλικών. [3]

Το pH της βροχής ή της υγρασίας του περιβάλλοντος αποτελεί κρίσιμο παράγοντα, αφού η μεταβολή του μεταβάλλει επίσης και τη διαλυτότητα των σχηματιζόμενων προϊόντων διάβρωσης. Ό,τι δηλαδή αποτελεί κάποια στιγμιαία αδιάλυτο προϊόν διάβρωσης, μπορεί να μεταβληθεί σε ευδιάλυτο, σε περίπτωση όξινης βροχής ή και όξινης υγρασίας (Πίνακας 10). Εφόσον η όξινη βροχή οφείλεται στην παρουσία διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα, καταλαβαίνουμε ότι η μόλυνση της ατμόσφαιρας επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διατήρηση της αρχικής μορφής των υπαίθριων μπρούντζινων μνημείων. [33]

Πίνακας 10 Σταθερότητα προϊόντων διάβρωσης του χαλκού σε περιβάλλοντα με διαφορετική Οξύτητα

[33]

Προϊόν διάβρωσης	Χημικός τύπος	Εύρος pH
Κυπρίτης	Cu_2O	>4
Βροχαντίτης	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$	3,5 – 6,5
Αντλερίτης	$Cu_3(SO_4)(OH)_4$	2,8 - 3,5
Ατακαμίτης	$Cu_2Cl(OH)_3$	3,8 – 4,3
Γεραρντίτης	$Cu_2(NO_3)(OH)_3$	4,0 - 4,5

Τα επίπεδα σχετικής υγρασίας (ΣΥ) που θεωρούνται κατάλληλα για την συντήρηση και αποθήκευση των έργων τέχνης εξαρτώνται από το υλικό, π.χ. 0-70% για τα οργανικά (*Erhardt and Mecklenberg, 1994*) και μικρότερο από 15% για τις μεταλλικές επιφάνειες. Παράλληλα, η υψηλή ΣΥ επιταχύνει χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην αλλοίωση ή καταστροφή των έργων τέχνης όπως την ανάπτυξη λειχήνων (π.χ. το Σιντριβάνι του Ποσειδώνα του Αμμαννάτι στην Φλωρεντία). [34]

Η βροχή και το χιόνι έχουν ελαφρά όξινο χαρακτήρα και υπό κανονικές συνθήκες το PH τους είναι της τάξεως του 5,6. Τις τελευταίες δεκαετίες τα νερά της βροχής έχουν εμφανίσει πολλαπλάσια όξινο χαρακτήρα από τον χαρακτήρα που είχαν παλαιότερες εποχές λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης οξειδωτικών αερίων όπως του διοξειδίου του θείου και του διοξειδίου του αζώτου NO₂. Σήμερα, ο όξινος χαρακτήρας της βροχής στην Ευρώπη, είναι περίπου δέκα φορές μεγαλύτερος από τα μέσα του εικοστού αιώνα. [10]

	Rain (mm/y ear)	pH of rain	RH (%)			SO ₂ (10 ⁻⁶ g/m ³)			NO ₂ (10 ⁻⁹ g/m ³)			Soot (10 ⁻⁹ g/m ³)		
			Ann	Wint	Sum	Ann	Wint	Sum	Ann	Wint	Sum	Ann	Wint	Sum
Göteborg 1997	900	4.5	75	85	65	4	6		30	30		4	6	
Munich 1999	800	5.5 to 6	67	75	60	5	8	2	39	47	32	34	38	30
Athens 1999	400		63	73	48	39	60	28	91	87	100	106	118	94

Πίνακας 11 Μεταβολή του όξινου χαρακτήρα (PH) της βροχής μεταξύ 1957 και 1970 [10]

Η περίπτωση της Ελλάδας

Το 2007 στην Ελλάδα οι περισσότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου προέρχονταν από τον ενεργειακό τομέα (81.99% των συνολικών αερίων του θερμοκηπίου) (*UNFCCC, 2009*). Επίσης, ο ενεργειακός τομέας ευθυνόταν για το 99,3% των εκπομπών NO_x και το 68.1% των SO₂ (*ΥΠΕΧΩΔΕ 2009*).

Αυτά τα ποσοστά, αναλογούν σε τιμές αερίων αυξημένες κατά 37.91%, 26.35% και 14.35% σε σύγκριση με τα επίπεδα των αερίων του θερμοκηπίου, των NO_x και του SO₂, αντίστοιχα του 1990 (*ΥΠΕΧΩΔΕ, 2009*). Δεδομένου του ότι τα αέρια έχουν αρνητικές επιδράσεις στα έργα τέχνης (πίνακας) η προβλεπόμενη περαιτέρω αύξηση (*EEA, 2009*) αναμένεται να υποβαθμίσει την πολιτιστική κληρονομιά μας τα επόμενα χρόνια. Αυτές οι αρνητικές επιπτώσεις θα είναι πιο έντονες σε περιοχές με αυξημένη ατμοσφαιρική ρύπανση κι υψηλές θερμοκρασίες όπως η Αττική (*Cass et al., 1989*) [34]

Επίδραση των υπογείων νερών (groundwater): Η διάβρωση επηρεάζεται έντονα από την κυκλοφορία του νερού, γιατί όπως αναφέρθηκε το νερό λειτουργεί σαν ηλεκτρολύτης στη διαμόρφωση του κελιού διάβρωσης. Επιπροσθέτως, το τρεχούμενο νερό αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης, αφού μεταφέρει οξυγόνο, χλωριόντα, φωσφορικά άλατα και γενικότερα ενώσεις του εδάφους, ενώ παράλληλα απομακρύνει προϊόντα διάβρωσης που λειτουργούν ως προστατευτικό στρώμα. [15]

1.4.3.3 Ατμόσφαιρα

Η διάβρωση των μετάλλων που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με τις συγκεντρώσεις των όξινων αερίων και διάφορα άλλα χημικά είδη που προσβάλλουν άμεσα τα μέταλλα η λίστα των ατμοσφαιρικών ενώσεων που έχει ενδιαφέρον περιλαμβάνει το διοξείδιο του θείου SO_2 , υδρόθειο H_2S , υδροχλώριο HCl , και αιωρούμενα σωματίδια. Οξειδωτικά αέρια, όπως το διοξείδιο του αζώτου NO_2 και το όζον O_3 αυξάνουν τον ρυθμό διάβρωσης. Ο ρυθμός διάβρωσης ποικίλει από περιοχή σε περιοχή, και ιστορικά έχει τεκμηριωθεί ότι έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια.

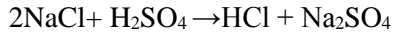
1) Αέρια που περιέχουν θείο

Αναγωγικά αέρια που περιέχουν θείο είναι εκείνα στα οποία το θείο είναι σε κατάσταση σθένους (-2). Τα πιο συνηθισμένα παραδείγματα σε αέρα εσωτερικού και εξωτερικού χώρου είναι το υδρόθειο H_2S , το καρβονύλιο του θείου (COS) και η μεθυλο-μερκαπτάνη (CH_3SH). Τα αέρια με μικρή περιεκτικότητα σε θείο μπορούν να εύκολα να ανιχνευθούν μέσω της όσφρησης σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις. Μεταξύ των πηγών αυτών των αερίων είναι εργοστάσια χαρτοπολτού, έλη και εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

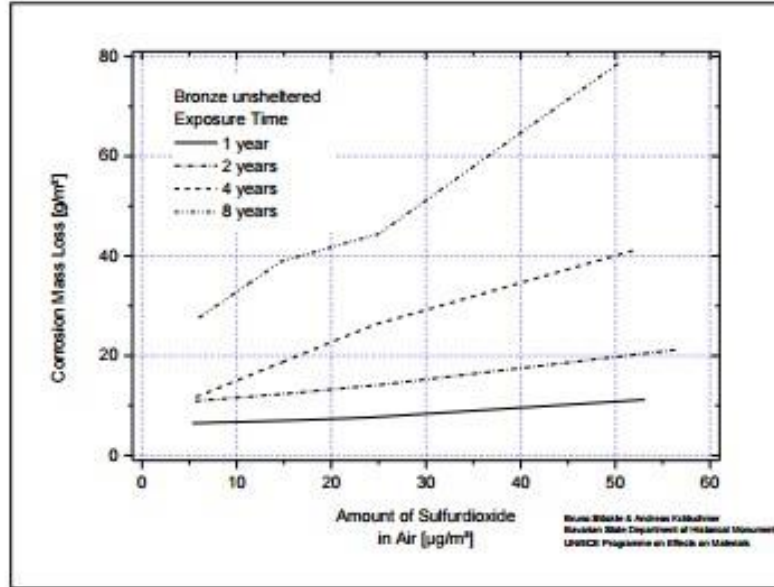
Ο χαλκός και ο μπρούντζος είναι και οι δύο ευαίσθητοι από τέτοιου είδους αέρια. Το διάγραμμα δείχνει εργαστηριακά δεδομένα για την ανάπτυξη των θειούχων στρώσεων σε χαλκό παρουσία SO_2 , και COS. Η ανάπτυξη του φιλμ αυτού δείχνει να είναι χονδρικά το ίδιο πάνω σε ένα μόριο σε μοριακή κλίμακα και το μαύρο στερεό προϊόν διάβρωσης σε κάθε περίπτωση πρόκειται για τον χαλκοκίτη Cu_2S . Στο διάγραμμα η έκθεση σε υδρόθειο του χαλκού δείχνει να είναι ίδια από την έκθεση δύο κραμάτων του. Μερικά στοιχεία της αλληλεπίδρασης μπορεί να είναι διαφορετικά, αλλά το σημαντικό σημείο εδώ είναι ότι η υποκατάσταση μικροποσοτήτων κασσιτέρου για τη δημιουργία του μπρούντζου δεν αλλάζει την επίδραση των θειούχων αερίων στο μέταλλο.

Σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, οξειδωτικές μορφές του θείου είναι σχεδόν πάντα περισσότερες απ' ό,τι οι αναγωγικές μορφές. Αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι το πιο συνηθισμένο προϊόν διάβρωσης είναι ο *βροχαντίτης* με χημικό τύπο $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. Το διαβρωτικό παράγωγο του χαλκού λόγω της διάβρωσής του από το θειικό οξύ, εμφανίζεται ως χαρακτηριστική φωτεινή πράσινη επιφάνεια στα γλυπτά υπαίθριου χώρου στις πόλεις.

Το πιο συνηθισμένο από τα οξειδωτικά αυτά αέρια είναι το διοξείδιο του θείου SO_2 , αλλά αυτό το αέριο προσβάλλει τον χαλκό και τα κράματά του ασθενώς. Αν και αρκετά διαλυτό στο νερό, το SO_2 δημιουργεί θειώδες οξύ (H_2SO_3). Υπάρχουν σειρά χημικές αντιδράσεις που οξειδώνουν το θείο από κατάσταση σθένους +4 (στο H_2SO_3) σε +6 (στο H_2SO_4). Το θειικό οξύ πρόκειται για ένα ισχυρό οξύ, και ο τρόπος που επιδρά πάνω στον χαλκό και τα κράματά του είναι να αλλάζει την οξύτητα της επιφάνειας, και έτσι να ενισχύει την διάλυση του οξειδίου στην επιφάνεια και προκαλώντας την αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. Ο χαλκός εν γένει δεν διαβρώνεται δραστικά από το θειικό οξύ. Η διάβρωσή που προκύπτει λόγω αυτού είναι κυρίως επιφανειακή. Η σημαντικότερη διάβρωση του χαλκού οφείλεται στην αντίδραση του θειικού οξέως με άλατα που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα όπως το *χλωριούχο νάτριο*. Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται (ελάχιστη αλλά ικανή) ποσότητα υδροχλωρικού οξέως η οποία διαβρώνει δραστικά τις επιφάνειες των γλυπτών. [35]



Σε σχετική μελέτη [10] για την επίδραση της εκπομπής SO₂ στην απώλεια μάζας που χάνεται κάθε χρόνο από ένα χάλκινο γλυπτό που βρίσκεται σε περιβάλλοντα χώρο αστικού περιβάλλοντος δίδεται στον παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 5):

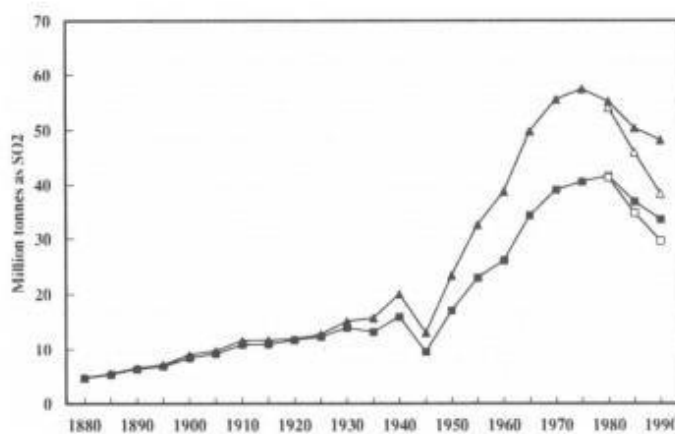


Διάγραμμα 5 Έκθεση χάλκινου κράματος G - CuSn7ZnPb (RG7) για 1,2,4, και 8 χρόνια. Το υλικό εκτεθειμένο σε 12 ευρωπαϊκές χώρες και στις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά (Stöckle et al, 1993)

Συνήθως τα είδη της ατμόσφαιρας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- αγροτική, αστική (SO₂ ρυθμός εναπόθεσης 10-80mg SO₂ ανά m²/ ημέρα),
- βιομηχανική (ρυθμός εναπόθεσης SO₂> 200 mg ανά m² / ημέρα) και
- θαλάσσια (μεταξύ 5 έως 500 mg NaCl ανά m² / ημέρα και μπορεί να φτάνουν τα 1500mg. [20])

Το 1970 το διοξείδιο του θείου εμφανίζεται σε πολύ ψηλά επίπεδα σε πολλές Ευρωπαϊκές πόλεις. Τις τελευταίες δεκαετίες όμως, ιδιαίτερα στο βόρειο τμήμα της Ευρώπης τα επίπεδα εκπομπής έχουν μειωθεί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα λιγότερη ποσότητα των βροχαντίτη σχηματίζουν σε μπρούντζινα σήμερα.



Διάγραμμα 6 Εκπομπές του διοξειδίου του θείου στην Ευρώπη μεταξύ του 1880 και 1990[10]

II) Αέρια που περιέχουν χλώριο

Οι διαβρωτικές ιδιότητες από αέρια που περιέχουν χλώριο έχουν αναγνωρισθεί, ειδικά στην περίπτωση αντικειμένων που βρίσκονται εκτεθειμένα σε θαλάσσιο περιβάλλον. Πιο προβληματικό και από τις αλατονεφώσεις είναι το υδροχλώριο, που είναι γνωστό για την αιτία της διάβρωσης του χαλκού, του αργύρου, του σιδήρου και άλλων μετάλλων και συνήθως κάνει την παρουσία του σε αστικό περιβάλλον σε συγκεντρώσεις ppm. Πριν από μία ή δύο δεκαετίες κύρια πηγή υδροχλωρίου ήταν η καύση του άνθρακα. Πιο πρόσφατα η αποτέφρωση των απορριμμάτων αποτελεί πηγή παραγωγής υδροχλωρίου. Τα χλωριούχα τείνουν να είναι διαλυτά, οπότε τα προϊόντα διάβρωσης μπορεί να απομακρυνθούν από την μεταλλική επιφάνεια.

Η μορφή της διάβρωσης ενός χάλκινου γλυπτού, πολλές φορές έχει τον χαρακτήρα αιχμής λόγω της διάβρωσης με το υδροχλώριο (Σχήμα 7):



Σχήμα 7 Μηχανισμός διάβρωσης χάλκινων γλυπτών στον περιβάλλοντα χώρο [3]

Τα χλωριόντα προκαλούν και την «ασθένεια του χαλκού» όπως ήδη έχει αναφερθεί και παραπάνω.

III) Χλωριούχα και θειούχα ιόντα σε αιωρούμενα σωματίδια

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν χρόνο ζωής μερικές μέρες και προσροφούν αέρια από την ατμόσφαιρα γύρω από αυτά, και συχνά συνεργαζόμενα με σημαντικές ποσότητες από τέτοιους διαβρωτικούς παράγοντες όπως είναι τα χλωριούχα και θειούχα ιόντα. Τελικά, αποτίθενται στις επιφάνειες, όπου τα ιόντα συμμετέχουν σε χημικά φαινόμενα που διαβρώνουν το μέταλλο. Αυτά τα αιωρούμενα σωματίδια δεν περιορίζονται σε περιβάλλον υπαίθριο, αλλά υπάρχουν και σε τοποθεσίες εσωτερικού χώρου.

Οι εκπομπές αερομεταφερόμενων σωματιδίων (συχνά χαρακτηρίζονται ως ολικά αιωρούμενα σωματίδια, total suspended particulates ή TSP) προέρχονται από ποικίλες ανθρώπινες δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένου την καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες.

IV) Λοιπά ατμοσφαιρικά διαβρωτικά είδη

Ένας αριθμός από διάφορα άλλα ατμοσφαιρικά είδη είναι επίσης εμπλεκόμενα στη διάβρωση των μετάλλων, αλλά με όχι και τόσο άμεσο τρόπο όπως τα προαναφερθέντα. Μεταξύ αυτών των δευτερευόντων διαβρωτικών παραγόντων είναι τα οξείδια του αζώτου (κυρίως το NO_2),

που ενισχύουν την οξύτητα με την παραγωγή νιτρικού οξέος. Ένα άλας με νιτρική ρίζα που δημιουργείται είναι ο γεραρντίτης, και εντοπίζεται και σε εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον.

Αέρας που είναι παράλληλα μολυσμένος με διοξείδιο του θείου και διοξείδιο του αζώτου οδηγεί σε ένα ιδιαίτερα δυσμενές αθροιστικό φαινόμενο διάβρωσης. Επίσης, το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό, που συμμετέχει στις διαβρωτικές διεργασίες του μετάλλου.

Οργανικά οξέα είναι ευρέως διαδεδομένα στην ατμόσφαιρα, βέβαια σε χαμηλές συγκεντρώσεις και είναι γνωστά ότι μετέχουν στην δυσδιαλυτότητα των οξειδίων της επιφάνειας.

Τέλος, η υπάρχει και η εναπόθεση ιόντων εκτός από από ιόντα χλωρίου, θείου και νιτρικών. Η εναπόθεση είναι γενικά όξινη, και γι' αυτό αυξάνει τον ρυθμό δυσδιαλυτότητας στα περισσότερα υλικά και την παρουσία ιόντων αμμωνίου και διττανθρακικών μπορεί να οδηγήσει σε αλληλεπιδράσεις με διάφορα μέταλλα.

1.4.3.4 Λοιποί παράγοντες διάβρωσης λόγω επαφής με φυσικό περιβάλλον

Γαλβανική διάβρωση

Όταν δύο διαφορετικά μέταλλα βρίσκονται πλησίον το ένα του άλλου σε περιβάλλον ηλεκτρολύτη, τότε δημιουργείται γαλβανικό ρεύμα που καταστρέφει το λιγότερο ευγενές ή ηλεκτροθετικό μέταλλο.

Με βάση την αρχή αυτή, ο χαλκός πρέπει να αποφεύγεται να είναι σε γειτονιά αντικειμένων από σιδηρούχα κράματα γιατί θα παρουσιαστούν έντονα φαινόμενα διάβρωσης των μετάλλων σε σύντομο χρονικό διάστημα. Πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι ακόμα και αν τα δυο μέταλλα δεν είναι πολύ κοντά, το γαλβανικό φαινόμενο μπορεί να πραγματοποιηθεί με την μεταφερόμενη υγρασία. [3]

Ηλιακή ακτινοβολία

Εκτός της χημικής διάβρωσης, στα γλυπτά παρατηρούνται έντονες μεταβολές θερμοκρασιών στην επιφάνειά τους κυρίως λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας. Η μεταβολή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος μεταβάλλει ομοιόμορφα την θερμοκρασία στο κέλυφος ενός γλυπτού. Αντίθετα, η, προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία μεταβάλλει τοπικά την θερμοκρασία του κελύφους τους. Εφόσον η θερμική διαστολή ή συστολή, είναι εμποδιζόμενη, αναπτύσσονται θερμικές τάσεις. Οι τάσεις αυτές μπορεί να οδηγήσουν και σε αστοχία είτε με την μορφή παραμενουσών παραμορφώσεων ή με εξελισσόμενες μικρορηγματώσεις σαν αποτέλεσμα συσσωρευμένης κοπώσεως. [13]

1.5 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Η διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς πρόκειται για ένα πολύπλοκο θέμα και οι διεπιστημονικές προσεγγίσεις διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη διατήρηση των έργων τέχνης, καθώς τα τελευταία έχουν δημιουργηθεί από διάφορα είδη υλικών και έχουν κατασκευαστεί από διάφορες τεχνικές άγνωστες πολλές φορές. Η κατάσταση των έργων τέχνης γίνεται ακόμα πιο περίπλοκη, όταν αυτά βρίσκονται επιπλέον σε ανοιχτούς χώρους, εκτεθειμένα συνεχώς στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Κάθε έργο, από την πρώτη στιγμή της δημιουργίας του εκτίθεται στο χώρο και το χρόνο, κι αυτό σημαίνει πως ξεκινά και η φυσική του γήρανση. Ειδικά τα εκτεθειμένα αντικείμενα στο υπαίθριο περιβάλλον βρίσκονται σε μία διαρκή αλλαγή. Η τελευταία μπορεί να είναι είτε αργή και διαχειρίσιμη, είτε γρήγορη, βίαιη και μη ελεγχόμενη. Εδώ εντοπίζεται και η σημασία μιας προληπτικής και προγραμματισμένης συντήρησης και αποκατάστασης, η οποία μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία κατάλληλων συνθηκών για την επιβράδυνση της επιδείνωσης, να τροποποιήσει τα αποτελέσματα και να αποκαταστήσει την ακεραιότητα και την αισθητική αρμονία των έργων. Η αξιολόγηση της ταχύτητας αποσύνθεσης είναι το κύριο εργαλείο για τον σχεδιασμό ενεργειών.

Η παρακολούθηση των αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς με την πάροδο του χρόνου είναι ένα πολύ εξειδικευμένο και σημαντικό έργο, με σκοπό την προειδοποίηση του συντηρητή για δυνητικά επιβλαβείς αλλαγές που συμβαίνουν. Κατά την ποσοτικοποίηση της εξέλιξης της φθοράς και κατά τη θέσπιση της κλίμακας των προτεραιοτήτων για τον σχεδιασμό ενεργειών, η παρακολούθηση διαδραματίζει καίριο ρόλο στη διαδικασία λήψης αποφάσεων. Για κάθε καλλιτεχνικό αντικείμενο, ειδικές παράμετροι πρέπει να προσδιορίζονται, προκειμένου να ελέγχονται οι μορφολογικές αλλοιώσεις μαζί με τις φυσικο-χημικές, βιολογικές και οπτικές μεταβολές στο αντικείμενο. Επιπλέον, η παρακολούθηση περιβαλλοντικών παραμέτρων είναι απαραίτητη προκειμένου να ελεγχθούν οι επιπτώσεις τους στο αντικείμενο. [36]

Ωστόσο, δεδομένου ότι όλα τα καλλιτεχνικά έργα έχουν ιδιαίτερη σύνθεση και είναι κατασκευασμένα σύμφωνα με σύγχρονες τεχνικές, οι μηχανισμοί της φθοράς τους είναι διαφορετικοί, οι παράμετροι ποικίλουν και είναι απαραίτητο να εξετάζονται από περίπτωση σε περίπτωση.

Καλλιτέχνες, ιστορικοί της τέχνης, ειδήμονες και συντηρητές έχουν αναπτύξει αρκετά την ευαισθητοποίησή τους με την μοναδικότητα κάθε έργου, αλλά ακόμη δεν έχει υπάρξει κάποια σύγκλιση όσον αφορά τα επιτρεπτά όρια για μια τυχόν παρέμβαση, που αναπόφευκτα μπορεί να συμβεί στην εμφάνιση μια υπαίθριας σύνθεσης.

Καθώς η συντήρηση των (υλικών και άυλων) πολιτισμικών αγαθών αποτελεί πεδίο διεπιστημονικής έρευνας για τη διάσωση και προβολή της πολιτιστικής/πολιτισμικής κληρονομιάς και της εθνικής ταυτότητας μιας πληθυσμιακής ομάδας, βρίσκει αναπόφευκτο ρόλο στην πορεία του ιστορικού γίνεσθαι.

Σκοπός της συντήρησης είναι η διατήρηση των υλικών καταλοίπων, η επιβράδυνση των διαδικασιών φθοράς και σε ορισμένες περιπτώσεις η αποκατάσταση της μορφής των αντικειμένων, ώστε αυτά να είναι δυνατόν να γίνουν κατανοητά από το κοινό.

Η συντήρηση μνημείων και έργων τέχνης διακρίνεται σε προληπτική, όπου επεμβαίνουμε στο περιβάλλον του μνημείου ή του αντικειμένου με έλεγχο των συνθηκών και στην *επεμβατική*, όπου επεμβαίνουμε στο μνημείο ή στο αντικείμενο. Εδώ αρμόζει η φράση του Ιπποκράτη “*Ασφάλεια εστί το προνοεῖν και το προλαμβάνειν. Το δε προλαμβάνειν κρείττον εστί του θεραπεύειν*”. Η επεμβατική συντήρηση περιλαμβάνει αναλύσεις δομικού υλικού και επικαθίσεων, καθαρισμούς επιφανειών, στερεώσεις δομικού υλικού, συγκολλήσεις θραυσμάτων, συμπληρώσεις περιοχών που λείπουν και τελική αισθητική αποκατάσταση του μνημείου ή του αντικειμένου. Σκοπός αυτών των επεμβάσεων σε ένα μνημείο ή σε ένα αντικείμενο είναι η παράταση ζωής του και πολλές φορές υπάρχει η ανάγκη για περιοδική συντήρηση.

1.5.1 Οργάνωση της πληροφορίας της τεκμηρίωσης των εργασιών συντήρησης

Τα βασικά δεδομένα συντήρησης προτείνεται να ταξινομηθούν με συνέπεια προς τις βασικές διαδικασίες της συντήρησης, κοντά στη συνήθη δομή των εγγράφων της επαγγελματικής πρακτικής. Δηλαδή:

1. Ταυτοποίηση - Καταγραφή βασικών στοιχείων ταυτότητας

- Πληροφορίες ταυτότητας αντικειμένου, αριθμοί καταγραφής, είδος, τύπος, τίτλος, διαστάσεις, υλικό, χαρακτηριστικά σημάδια.
- Βασική διαχειριστική πληροφορία πληροφορίες για τον ιδιοκτήτη, την αρμόδια δημόσια αρχή, την άδεια εκτέλεσης εργασιών, τη θέση φύλαξης ή έκθεσης.

2. Εξέταση

- Πληροφορίες για την τεχνολογία κατασκευής, τη δομή, το υλικό, την τεχνική κατασκευής του αντικειμένου, καταγραφή και τεκμηρίωση φθορών και αλλοιώσεων.
- Διεξαγωγή διαγνωστικών εξετάσεων και αναλύσεων, πληροφορίες για τις μεθόδους διάγνωσης και τα αποτελέσματα εφαρμογής τους.
- Διερεύνηση, καταγραφή περιβαλλοντικών παραγόντων διατήρησης του αντικειμένου.
- Διερεύνηση αρχείων.
- Δοκιμές υλικών και μεθόδων, υλικά, μέθοδοι, θέση εφαρμογής, αποτελέσματα.

3. Διάγνωση

- Εκτίμηση κατάστασης διατήρησης

4. Ανάπτυξη μεθοδολογίας συντήρησης

- Κατάρτιση προτάσεων για τις απαραίτητες ενέργειες για την αντιμετώπιση προβλημάτων διατήρησης με μεθόδους προληπτικής ή επεμβατικής συντήρησης.

5. Συντήρηση

- Επεμβάσεις συντήρησης, είδος επέμβασης, σκοπός, θέση, έκταση, μέθοδος εφαρμογής, υλικό, ημερομηνία εφαρμογής, υπεύθυνος.
- Επεμβάσεις αποκατάστασης, είδος επέμβασης, σκοπός, θέση, έκταση, μέθοδος,

εφαρμογής υλικό, ημερομηνία εφαρμογής, υπεύθυνος.

- Ενέργειες προληπτικής συντήρησης είδος προληπτικής επέμβασης, σκοπός, μέθοδος εφαρμογής, υλικά και εξοπλισμός, ημερομηνία εφαρμογής, υπεύθυνος. [37]

1.5.2 Προληπτικά μέτρα καλής συντήρησης γλυπτών

Η συντήρηση και η πρόληψη είναι οι πιο πετυχημένες στρατηγικές της διατήρησης των έργων τέχνης. Η διεργασία συντήρησης πρέπει πάντα να λαμβάνουν υπόψη το εάν τα έργα τέχνης εκτίθενται σε εσωτερικό ή εξωτερικό χώρο. Οι συνθήκες έκθεσης σε μουσειακούς χώρους είναι συνήθως (ή θα έπρεπε να είναι) πιο ρυθμισμένες απ' ό,τι σε ιδιωτικές συλλογές, art galleries, ή σε άλλες εγκαταστάσεις ανοιχτές στο κοινό. [38]

Όσον αφορά στη καλή συντήρηση των υπαίθριων γλυπτών, κάποια προληπτικά μέτρα παρατίθενται παρακάτω:

Αρχικά, κατά τον σχεδιασμό μιας έκθεσης, η τοποθέτηση για ανάδειξη του εκθεσιακού υλικού. Πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα στην άποψη του επιμελητή (ιστορικός της τέχνης) της έκθεσης αλλά, εξίσου και στον συντηρητή, που δύναται να αξιολογήσει με ειδικά επιστημονικά κριτήρια το ίδιο μουσειακό υλικό, προτείνοντας λύσεις για την προληπτική, σωστική ή επεμβατική συντήρησή του. Η τοποθέτηση έργων τέχνης στον χώρο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην καλή διατήρηση ενός έργου. Όποτε είναι δυνατόν, καλό είναι να αποθαρρύνεται το κοινό από το να αγγίξουν ή να σκαρφαλώσουν στα υπαίθρια γλυπτά. Φυσικά εμπόδια, όπως τον εξωραϊσμό επαρκή φωτισμό το βράδυ μπορούν να μειώσουν την ανάγκη για ακριβές επισκευές.

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες που περιβάλλουν ένα γλυπτό, όπως έχει προαναφερθεί επηρεάζουν την κατάστασή του σε πολύ μεγάλο βαθμό. Τα γλυπτά πρέπει να τοποθετούνται μακριά από δρόμους βαριάς κυκλοφορίας, και αν είναι δυνατόν μέσα σε πάρκα, χώρους αναψυχής και άλλα, όπου η επίδραση των ρυπαντών της ατμόσφαιρας να μειώνεται. Επιπλέον, μια κίνηση για προληπτική συντήρηση είναι να εκκαθαρίζεται τυχόν πυκνή βλάστηση, η οποία μπορεί να ενθαρρύνει πτηνά και άλλα ζώα. Επίσης, τυχόν τρύπες στο γλυπτό πρέπει να επισκευάζονται αμέσως, οι επιφάνειες πάντα πρέπει να διατηρούνται καθαρές, και η καλή αποστράγγιση του νερού κρίνεται συνεχώς αναγκαία. Τέλος σε ψυχρότερα κλίματα, πρέπει να τοποθετούνται προστατευτικές στέγες ή περιβλήματα κατά τους χειμερινούς μήνες.

Μια άλλη κίνηση που θα είχε αρκετά καλό αντίκτυπο στην προστασία των υπαίθριων γλυπτών θα ήταν η πληροφόρηση και ευαισθητοποίηση του κοινού για την ανάγκη διατήρησης της πολιτιστικής κληρονομιάς και το άνοιγμα του τομέα της συντήρησης στο κοινό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας δράσης αποτελεί το εκπαιδευτικό εργαστήριο της Diadrasis για τη συντήρηση του λίθου και την αστική ανάπλαση «Martos project» σε μια κρήνη του 16ου αιώνα στην Ανδαλουσία, όπου το τελικό αποτέλεσμα ήταν ενεργοί πολίτες που φροντίζουν την κρήνη μετά την ολοκλήρωση του ανοιχτού προγράμματος συντήρησης. Άλλο ένα μεγάλο βήμα προς την «εκκλαίκευση», και η προώθηση των διαδικασιών συντήρησης στο ευρύτερο κοινωνικό σύνολο είναι η προσπάθεια ένταξης και η προβολή της συντήρησης στη μουσειακή πληροφορία μέσω των νέων τεχνολογιών. [39]

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί και το ερώτημα, εάν η παρουσία του καλλιτέχνη μπορεί να βοηθήσει με πραγματικούς όρους την εφαρμογή της συντήρησης του έργου του, όπως επίσης κατά πόσο μπορεί να είναι δυνατή η έναρξη της παρακολούθησης του έργου,

από την πρώτα κιόλας στιγμή της έκθεσής του.

Σημαντικό ζήτημα είναι αν η φθορά που παρουσιάζει το έργο οφείλεται σε φυσικά αίτια (Coddington, κ.α. 2002) ή εάν είναι επιτηδευμένη, αν δηλαδή αποτελεί πρόθεση του καλλιτέχνη. Έτσι, υπάρχουν διαφορετικές προοπτικές συνεργασίας του συντηρητή: α) με τον καλλιτέχνη στο εργαστήριο, β) με τους ιστορικούς και κριτικούς τέχνης, οι οποίοι έχουν αξιολογήσει τις απόψεις του καλλιτέχνη, γ) με τον επιμελητή της συλλογής για το μουσειολογικό σκεπτικό της έκθεσης.

Σε ορισμένα κράτη, όπως στη Σουηδία το 1886 και στην Αγγλία με σχετικό νόμο το 1989, «η καταπάτηση των ηθικών δικαιωμάτων περιλαμβάνει μετατροπή του έργου από καθαρισμό, αποκατάσταση, παραποίηση, ακρωτηριασμό και ζημιά στη φήμη του καλλιτέχνη» (Frances, 2005). Στις Ηνωμένες Πολιτείες αντίθετα, οι συντηρητές δεν φέρουν ευθύνη όταν «η ροή του χρόνου και τα ακατάλληλα υλικά» μεταβάλλουν την εμφάνιση ενός έργου τέχνης (Wharton, 2005 σ. 177). [40]

Στο πεδίο της συντήρησης, παρουσιάζονται δύο ανταγωνιστικές προσεγγίσεις για το ποια πρέπει να είναι η θέση του καλλιτέχνη στη συντήρηση του έργου του: Από τη μία πλευρά, ο καλλιτέχνης πρέπει να κάνει την επιλογή υλικών και τεχνικών για το έργο του ελεύθερα. Από την άλλη, η μεριά του συντηρητή προτιμά να ασφαλιστεί η βιωσιμότητα του έργου, προλαβαίνοντας τις επιθέσεις του χρόνου.

Σύμφωνα με Janet Hughes [23], το επιθυμητό είναι να διασφαλίζεται ότι οι απαιτήσεις σχετικά με την συντήρηση, έχουν προβλεφτεί. Επίσης πιστεύει στην πραγματικότητα ότι, μια σύμβαση που παραπέμπει σε μια τέτοια πτυχή, μπορεί να επηρεάσει τον καλλιτέχνη στην προσέγγισή του κατά πολύ. Οι καλλιτέχνες φαίνονται να είναι πρόθυμοι για μια τέτοια εφαρμογή. Η μελέτη, η οποία διεξήχθη μεταξύ γλυπτών πράγματι δείχνει ότι στην πλειοψηφία τους είναι έτοιμοι να πάρουν υπόψη τους τις απαιτήσεις της συντήρησης κατά το στάδιο σχεδιασμού. Στο ίδιο πλαίσιο, συμπληρώνεται ότι κατά την έναρξη δημιουργίας ενός έργου θα πρέπει να συμμετέχει ένας επιμελητής και ένας συντηρητής από την επιλογή μίας επιτροπής. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να επικυρωθούν οι επιλογές του καλλιτέχνη ως προς την τεχνική ή μπορεί να διευκολυνθεί η επιλογή μιας τοποθεσίας που προσφέρει όλες τις απαραίτητες εγγυήσεις για μια καλή διατήρηση. [23]

1.5.3 Επεμβάσεις καθαρισμού και προστασίας γλυπτών

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

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

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

- Να μην προκαλούνται άμεσες ή έμμεσες φθορές που ενεργοποιούν περισσότερο τις επιφάνειες
- Να διατηρείται η αυθεντική πάτινα και οι πολυχρωμίες σε αισθητικά/κοινωνικά αποδεκτά επίπεδα
- Να μην δημιουργούνται επιβλαβή παραπροϊόντα –υπολείμματα

- Να ελέγχεται η ταχύτητα δράσης τους
- Να μην απαλείφονται οι λεπτομέρειες των αγαλμάτων και γλυπτών
- Εφαρμογή από έμπειρο και καλά εκπαιδευμένο προσωπικό (συντηρητές)

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

- τη χημική και ορυκτολογική σύσταση του υλικού
- τη μικροδομή του
- τον τύπο και την ένταση της φθοράς
- το είδος των αποθέσεων προς απομάκρυνση
- το είδος της επιφάνειας
- την ιστορική και καλλιτεχνική του αξία
- το κόστος και τη διάρκεια της επέμβασης καθαρισμού [51]

Ο χαλκός και τα κράματα στα οποία ο χαλκός κυριαρχεί, ακολουθούν την ίδια μέθοδο συντήρησης. Ξεχωριστή αντιμετώπιση πρέπει να γίνει όταν το ποσοστό του μολύβδου ή του κασσίτερου είναι υψηλό σε ένα κράμα, καθόσον τα στοιχεία αυτά διαλύονται σε αλκαλικά διαλύματα. [28]

1.5.3.1 Μηχανικές Μέθοδοι Καθαρισμού

Αν και θερμοδυναμικά οι μηχανικές μέθοδοι καθαρισμού είναι λιγότερο καταστροφικές απ' τις χημικές, έχουν προκαλέσει διαφωνίες μεταξύ συντηρητών και αρχαιολόγων για την ποσότητα στοιχείων που θα πρέπει να παραμένουν πάνω στη επιφάνεια ώστε να δηλώνουν πως ήταν το αντικείμενο όταν βρέθηκε. Οι μηχανικές μέθοδοι είναι πιο άμεσες από τις χημικές οπότε και πιο προτεινόμενες. Ενώ παλιότερα ήταν πιο επιθετικές αφού περιελάμβαναν την χρήση σφυριών και σκεπαρνιών, πλέον με την ανάπτυξη της τεχνολογίας έχουν γίνει φιλικότερες για το έργο. Κοινά χρησιμοποιούμενα εργαλεία είναι βούρτσες με ίνες γυαλιού, πινέλα ζωγραφικής, καρφίτσες και ξύλινες χαρακτηριστικές ακίδες. Διάφορες μέθοδοι υπάρχουν για καθαρισμό, όπως τα κλασικά εργαλεία απόξεσης, ηλεκτρικές βούρτσες καθαρισμού, συστήματα πίεσης νερού, τεχνικές στίλβωσης με νερό και τεχνικές στίλβωσης με αέρα. Κάθε μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί αναλόγως την περίπτωση, για παράδειγμα για την απομάκρυνση σκόνης και μη συμπαγών προϊόντων, η τεχνική στίλβωσης με αέρα είναι η πιο αποτελεσματική. [32, 71]

Ο έλεγχος έχει περάσει από το μακροσκοπικό στο μικροσκοπικό επίπεδο με την χρήση μεγεθυντικών φακών. Τα έργα φωτίζονται με οπτικές ίνες έτσι ώστε να μην θερμαίνονται τοπικά και μουςκεύονται ελαφρά με αιθανόλη ή νερό για να διευκολυνθεί η αφαίρεση των ανεπιθύμητων στρωμάτων διάβρωσης.

Πριν την διεργασία απαιτείται προκαταρκτικός καθαρισμός έτσι ώστε να διαπιστωθεί ο βαθμός που αντέχει να καταπονηθεί το έργο, και ο οποίος προκύπτει συναρτήσει του μεταλλικού πυρήνα που έχει απομείνει και των περιβαλλοντικών συνθηκών της μετέπειτα έκθεσης του έργου. [32]

1.5.3.2 Χημικές Μέθοδοι Καθαρισμού

Υπάρχουν διαφορετικές χημικές διαθέσιμες θεραπείες που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό μπρούντζινων αντικειμένων, όπως είναι η χρήση οξέων (κιτρικό, θειικό, φορμικό

οξύ), αλκαλικό διάλυμα γλυκερίνης, Rochelle άλας, πολυφωσφορικό νάτριο, τρι-κιτρικό αμμώνιο, δι-νάτριο άλας (ή τετρα-νάτριο) αιθυλενο-διαμινο-τετρα-οξικού οξέος (EDTA), αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου και αραιό διάλυμα θεικού οξέος. Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα είναι: το αλκαλικό διάλυμα γλυκερίνης, το Rochelle άλας, το κιτρικό οξύ με ρυθμιστικό παράγοντα αμμωνία. Οι διάφορες μέθοδοι καθαρισμού έχουν διαφορετικές επιπτώσεις στην πάτινα κάθε αντικειμένου, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται μεταξύ άλλων (διαβρωτικό περιβάλλον) από της σύσταση και τη δομή του κράματος. [69]

1.5.3.3 Προστατευτικά Επικαλυπτικά

Από την αρχαιότητα, πληθώρα κηρών, ελαίων και φυσικών ρητινών έχουν χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη αντικειμένων από χαλκό είτε για λόγους προστασίας είτε για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Τα μειονεκτήματα από την χρήση φυσικών κήρων και ελαίων έγκειται στο ότι τα υλικά αυτά περιέχουν ή αποσυντίθεται σε οργανικά οξέα και εστέρες που αλληλεπιδρούν με τα αντικείμενα από χαλκό, σχηματίζοντας νέα προϊόντα διάβρωσης πάνω στο αντικείμενο που υποτίθεται ότι προστατεύουν.

Η ανακάλυψη των συνθετικών πολυμερών και κηρών εκτός από τις εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές έδωσε νέα υλικά στον τομέα της συντήρησης των αρχαιολογικών αντικειμένων. Μια γενιά ορυκτών κεριών, τα μικροκρυσταλλικά, έχει ήδη κάνει την εμφάνισή της στην αγορά με ειδικά χαρακτηριστικά, που ελαχιστοποιούν τα μειονεκτήματα των φυσικών και παραδοσιακών προϊόντων. [32]

Οι ιδιότητες των μικροκρυσταλλικών κεριών έχουν βελτιωθεί πολύ σε αντίθεση με τα φυσικά προϊόντα. Τα μικροκρυσταλλικά κεριά είναι συνθετικά κεριά, πετρελαϊκής φύσεως, και περιλαμβάνουν μακρίες αλυσίδες από στερεούς υδρογονάνθρακες. Είναι γνωστά για την σκληρότητα, καλή ευκαμψία και έχουν σημείο ζέσεως (περίπου 70°C) μεγαλύτερο από ζωικά κεριά. Θεωρητικά, τα συνθετικά κεριά προστατεύουν από όξινες επιθέσεις λόγω της μακριάς αλυσίδας υδρογονανθράκων που δεν αφήνει να γίνει όξινη υδρόλυση. Για παράδειγμα το μικροκρυσταλλικό κεριό Cosmoloid 80H (50%w/v σε λευκό οινόπνευμα) με υψηλό σημείο τήξης (80-85°C) έχει δώσει πολύ καλή προστασία σε πέτρινες και μεταλλικές επιφάνειες (*Klingspor and Kwiatkowski, 1992*). [32, 41]

Τα κεριά είναι μια κοινή, εύκολη και αποτελεσματική επιλογή για την προστασία των μετάλλων και άλλων υλικών, τόσο σε εσωτερικούς χώρους και έξω. Χρησιμοποιείται στα περισσότερα χάλκινα και σε ορισμένα ζωγραφισμένα γλυπτά. Το κεριό μπορεί να χρωματιστεί, και η σκληρότητα μπορεί να ρυθμίζεται με ανάμειξη του με διαφορετικά μοριακά βάρη. Οι προστατευτικές επιστρώσεις κεριού είναι φθηνές και εύκολα αναστρέψιμες, αλλά δεν είναι τόσο ανθεκτικές όσο οι σκληρές ρητίνες ή οι επιστρώσεις βερνικιού. Οι επικαλύψεις με κεριό πρέπει να ανανεώνονται τακτικά (μία ή δύο φορές το χρόνο, ανάλογα με τις συνθήκες).

Εφαρμογή του κεριού είναι μια σχετικά ασφαλής και απλή διαδικασία, και μπορεί να πραγματοποιηθεί από τον ιδιοκτήτη ή από ένα μέλος του προσωπικού με τη βασική εκπαίδευση. Ένα σκληρό, διαφανές, πάστα wax3 θα πρέπει να εφαρμοστεί σε λεπτές και ομοιόμορφα ή υπερβολικό κεριό θα δημιουργήσει, συλλέγει ξένες αερομεταφερόμενα συντρίμια, και η εναλλαγή (στροφή λευκό ή ανοικτό γκρι) με το χρόνο. Πολλαπλές λεπτές στρώσεις από σκληρό κεριό, συμπίεζεται από στίλβωση, είναι προτιμότερη από ένα ενιαίο, πάχους εφαρμογής, καθιστώντας την πιο εντατική εργασία από ό, τι άλλες επιστρώσεις.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να χρειάζεται μία επικάλυψη σκληρότερη και πιο ανθεκτική από κερί. Ακρυλικές ρητίνες, που αναπτύχθηκαν για χρήση σε εξωτερικούς χώρους, συνήθως συνιστώνται σε τέτοιες περιπτώσεις. Οι ρητίνες μπορούν επίσης να περιέχουν χρήσιμα πρόσθετα όπως απορροφητές υπεριώδους φωτός ή παράγοντες αντιγκράφιτι, και μπορεί να είναι κατάλληλες για επιστρώσεις σε πολύχρωμα βαμμένα γλυπτά.

Οι ακρυλικές ρητίνες μπορεί να είναι πιο χρονοβόρες και δύσκολες να εφαρμοστούν σε σχέση με το κερί. Οι ρητίνες συχνά περιέχουν επικίνδυνα οργανικά συστατικά (όπως τολουόλιο), και έτσι θα πρέπει να εφαρμόζεται από εκπαιδευμένους επαγγελματίες με κατάλληλα μέτρα ασφαλείας κατά την τοποθέτησή τους. Οι ρητίνες σχηματίζουν ένα συνεκτικό φιλμ, που συνδέεται σε μοριακό επίπεδο, και μπορεί να “ξεφλουδίζει” όταν αρχίσει η φθορά. Έτσι, θα πρέπει να προηγηθεί πλήρης απομάκρυνση και ανανέωση τέτοιων επικαλύψεων.

Η ακρυλική ρητίνη Incalac™ επιλέγεται συχνά από συντηρητές ως προστατευτική επίστρωση για πατιναρισμένα χάλκινα γλυπτά. Κατασκευάστηκαν από μηχανικούς διάβρωσης και προορίζονται για χρήση στη βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών. Η Incalac περιέχει έναν αναστολέα διάβρωσης βενζοτριαζόλης που μπορεί να βοηθήσει στην προστασία του χάλκινου αντικειμένου. Για επιπλέον προστασία, η Incalac εφαρμόζεται συνήθως σε αρωματικό διαλύτη (τολουόλιο), και έτσι χρειάζεται ειδική αντιμετώπιση όσον αφορά την ασφάλεια και την τεχνογνωσία της διατήρησης. Θα πρέπει να εφαρμόζεται, να αφαιρείται, ή επεξεργάζεται με άλλο τρόπο, μόνο υπό την επίβλεψη ενός συντηρητή.

Όπως όλες οι εξωτερικές επικαλύψεις, Incalac μπορεί να απαιτήσει αγγίζοντας μέχρι και κάθε λίγα χρόνια, και στην ιδανική περίπτωση θα πρέπει να ανανεωθεί συνολικά κάθε δέκα χρόνια ή έτσι, ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Και πάλι, η τακτική ετήσια συντήρηση (και ακόμη και επιπλέον στρώματα κερί) μπορεί να προστατεύσει την επένδυση Incalac και να προσθέσει χρόνια στη διάρκεια ζωής του. [42]

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

Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις αστοχίας επικαλυπτικού, οι οποίες είναι αποτέλεσμα είτε κακής εφαρμογής είτε διάβρωσης. Όταν το στρώμα του επικαλυπτικού που εφαρμόζεται δεν είναι ομοιόμορφο και ικανού πάχους ή όταν υπάρχουν ατέλειες, όπως φουσκάλες και ρωγμές, ο αέρας και η υγρασία διεισδύουν στις ατέλειες και σχηματίζουν βελονισμούς.

Τα προστατευτικά επικαλυπτικά χάνουν τον προστατευτικό τους χαρακτήρα κάτω από συνθήκες που επιτρέπουν την υδατική φάση να συμπυκνώνεται στην διεπιφάνεια του μετάλλου και του προστατευτικού στρώματος. Αυτή η κατά τόπους συμπύκνωση της υδατικής φάσης κάτω από το επικαλυπτικό εμφανίζεται είτε όταν με γυμνό μάτι δεν εντοπίζονται εμφανείς ατέλειες επάνω στο επικαλυπτικό είτε όχι.

Κάθε οργανικό επικαλυπτικό έχει κάποιο περιεχόμενο σε νερό με διαφορετική θερμοδυναμική δραστηριότητα, η οποία είναι συνάρτηση με την θερμοδυναμική δραστηριότητα του νερού του περιβάλλοντος με το οποίο είναι σε επαφή το επικαλυπτικό. Σε περίπτωση πολλών επικαλυπτικών, η ισορροπία μεταξύ του νερού του περιβάλλοντος και του νερού που βρίσκεται μέσα στο επικαλυπτικό έρχεται πολύ γρήγορα. Το επικαλυπτικό “αναπνέει”. Το

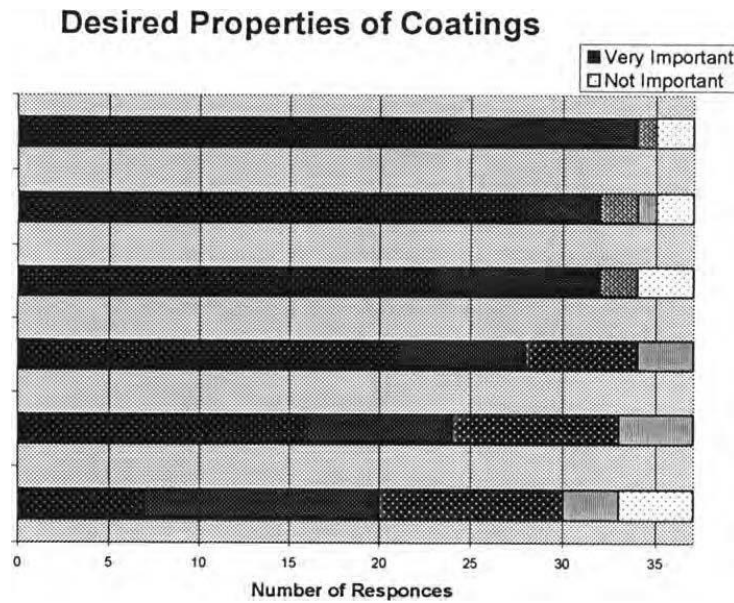
νερό του επικαλυπτικού είναι επίσης σε ισορροπία με το νερό που βρίσκεται στην διεπιφάνεια του μετάλλου και του επικαλυπτικού. Η υδατική φάση του νερού θα αρχίσει να σχηματίζεται στην περιοχή της διεπιφάνειας κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες, όταν η θερμοδυναμική δραστηριότητά του νερού που βρίσκεται μέσα στο επικαλυπτικό στρώμα γίνει μεγαλύτερη από αυτή του νερού που βρίσκεται στην διεπιφάνεια του μετάλλου και με το οποίο βρίσκεται σε επαφή.

Η υδατική φάση αναπτύσσεται σε διαφορετικά μέρη και αυξάνει το μέγεθός της καθώς συνεχίζει να υπάρχει η βαθμίδα θερμοδυναμικής δραστηριότητας. Οι δύο κυρίως αιτίες εμφάνισης αυτής της βαθμίδας δραστηριότητας είναι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση διαλυτών ειδών. Όταν η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι μικρότερη από εκείνη του περιβάλλοντος, όπου παρίσταται το νερό σε μεγαλύτερη δραστηριότητα, τότε δημιουργείται η τάση συμπύκνωσης. Η δημιουργία αυτής της συμπύκνωσης απαιτεί όχι μόνο την ύπαρξη αυτής της βαθμίδας δραστηριοτήτων αλλά και την παρουσία κενών ή μη συνδεδεμένων περιοχών της διεπιφάνειας, όπου και το νερό βρίσκει χώρο για να συμπυκνωθεί. Μια δεύτερη αιτία συμπύκνωσης του νερού είναι η όσμωση. Εάν μια διαλυτή ουσία, όπως είναι το άλας και χαμηλού μοριακού βάρους πολικές οργανικές ενώσεις βρεθεί στην διεπιφάνεια, η είσοδος του νερού μπορεί να σχηματίσει πυκνό διάλυμα, στο οποίο η δραστηριότητα του νερού να είναι μικρότερη από εκείνη του νερού του επικαλυπτικού. Τότε το νερό συμπυκνώνεται και επεκτείνεται κάθε πυρήνας νερού. Για παράδειγμα, η παρουσία ενός μόνο mole NaCl σαν ακαθαρσία απαιτεί 55 mole νερού για τη δημιουργία διαλύματος 1M. Εφόσον η δραστηριότητα του νερού στο 1M διάλυμα είναι κατά πολύ μικρότερο από αυτή σε καθαρό νερό, η επαφή με το επικαλυπτικό οδηγεί σε συσσώρευση του νερού από το 1M διάλυμα στην διεπιφάνεια και σε επέκταση του μεγέθους της υδατικής φάσης.

Ποικίλοι τύποι φθοράς προκαλούνται από την παρουσία της υδατικής αυτής φάσης, όπως π.χ. εμφάνιση φουσκάλων (blistering), πρόωρη σκουριά (early rusting), νηματοειδής φθορά (filiform) κ.ά. [35]

Η κύρια μέθοδος για την προστασία των χάλκινων αντικειμένων από διάφορα στοιχεία, είναι η χρήση προστατευτικών κεριών. Για την βελτίωση των διαφόρων προστατευτικών κεριών, είναι σημαντική η κατανόηση του τι ακριβώς θέλει και χρειάζεται η κοινότητα της συντήρησης.

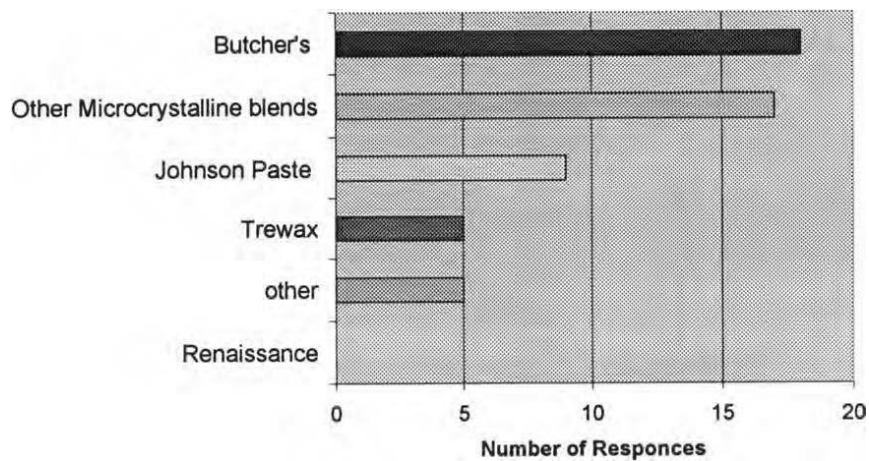
Σε σχετική έρευνα [43], οι ερωτηθέντες συντηρητές κλήθηκαν να βαθμολογήσουν διάφορες πιθανές ιδιότητες ενός επικαλυπτικού σε αναλογική κλίμακα και να σημειώσουν εάν αυτή η δυνατότητα μπορεί να χαρακτηριστεί από πολύ σημαντική έως και δεν έχει σημασία. Παρακάτω το διάγραμμα 7 αναπαριστά γραφικά τα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 7 Έρευνα για τις επιθυμητές ιδιότητες ενός επικαλυπτικού [43]

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι τα τρία πιο σημαντικά χαρακτηριστικά για την δημιουργία ενός επικαλυπτικού είναι η αντοχή του στις καιρικές συνθήκες, η εμφάνισή του πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου και η ικανότητα μιας επίστρωσης να είναι αναστρέψιμη. Επισημάνθηκε επίσης στα σχόλια των ερωτηθέντων της έρευνας ότι το κόστος και η διαθεσιμότητα των συστημάτων επικάλυψης είναι ζητήματα που επίσης πρέπει να αντιμετωπιστούν.

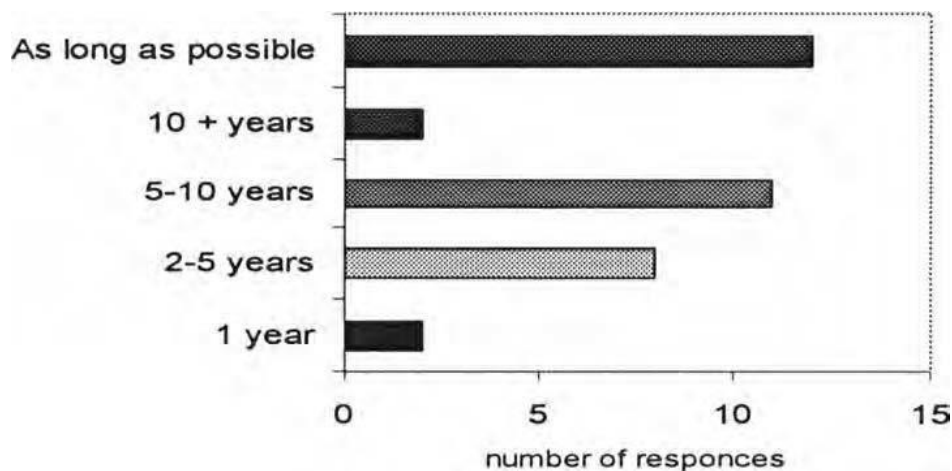
Συνήθως κερί εφαρμόζεται μία φορά ετησίως. Το παρακάτω σχήμα γραφικά αντιπροσωπεύει τα είδη κεριών και τη συχνότητα χρήσης τους από συντηρητές.



Διάγραμμα 8 Τα είδη κεριών και τη συχνότητα χρήσης τους από συντηρητές [43]

Τα Butcher's bowling-alley-paste wax (κεριά carnauba), φυσικά και συνθετικά κεριά σε αλκοόλες και νέφτι (ή άλλων υδρογονανθράκων), είναι τα πιο δημοφιλή είδη κεριού (Scott 2002). Τα μικροκρυσταλλικά μίγματα, επίσης χρησιμοποιούνται ευρέως και αναμιγνύονται συχνά από τον συντηρητή. Άλλα κεριά που αναφέρθηκαν που χρησιμοποιούνται είναι τα carnauba μίγματα και συνθετικά κεριά. Έχει αναφερθεί ότι τα Renaissance Wax δεν χρησιμοποιούνται καθόλου στο ύπαιθρο.

Η κοινότητα της διατήρησης σε ολόκληρη συμφωνεί ότι η έρευνα πρέπει να συνεχιστεί για την ανάπτυξη πολυμερών επικαλύψεων για την προστασία των υπαίθριων μπρούντζινων γλυπτών (Scott 2002). Στην προσπάθεια να αναπτύξουν μια επίστρωση για υπαίθρια γλυπτική, είναι σημαντικό για τους συγγραφείς να καταλάβουν τι είδους επίστρωση θα γίνει αποδεκτή από την κοινότητα διατήρησης. Οι ακόλουθες δηλώσεις αναφέρονται σε ένα ιδεατό επικαλυπτικό που θα αποδίδει καλύτερα από ό, τι ένα προς το παρόν διαθέσιμο. Αν κατασκευαζόταν ένα προστατευτικό μη αφαιρούμενο από διαλύτες, 29% των ερωτηθέντων συντηρητών θα το χρησιμοποιούσε. Αν το ίδιο επικαλυπτικό μπορούσε να απομακρυνθεί με μηχανικά μέσα, το 31% θα το χρησιμοποιούσε. Εάν επιπλέον δεν άλλαξε την επιφάνεια του, το 63% θα το χρησιμοποιούσε. Αν υπήρχε μια διαφορετική μέθοδος για την αφαίρεση της επικάλυψης χωρίς αλλαγή της επιφάνειας, το 87% θα χρησιμοποιούσε το επικαλυπτικό. Όταν οι συντηρητές ρωτήθηκαν σχετικά με την ανάγκη για ένα μακροπρόθεσμο σύστημα επίστρωσης, το οποίο ορίστηκε με χρόνο ζωής πλέον του ενός χρόνου, το 92% είπε ότι υπάρχει ανάγκη για ένα μακροπρόθεσμο σύστημα επικάλυψης. Το παρακάτω διάγραμμα, αντιπροσωπεύει τις προδιαγραφές του χρόνου ζωής:



Διάγραμμα 9 Προδιαγραφές του χρόνου ζωής ενός επικαλυπτικού [43]

Φαίνεται να υπάρχει μία ανάγκη για ένα μακροπρόθεσμο σύστημα προστασίας, ειδικά εάν είναι υπάρχει διαθέσιμη νέα δυνατότητα αφαίρεσής του, που δεν θα επηρεάσει την εμφάνιση της επιφάνειας.

Τα παρακάτω παρατίθενται οι προδιαγραφές ενός ιδανικού συστήματος επικάλυψης, όπως ορίζεται από τις ερωτήσεις της σχετικής έρευνας και τα σχόλια που υποβλήθηκαν στην έρευνα. Τα επικαλυπτικά θα πρέπει να είναι:

- Προστατευτικά έναντι σχηματισμών διάβρωσης (παρέχοντας ένα φράγμα ενάντια στο νερό, O₂, ή ιόντα)[Shedlosky, et. al.]

- Καθαρά-διαυγή (πρέπει να είναι σε θέση να συμμορφώνονται με τις οπτικές ιδιότητες που ο συντηρητής και ο επιμελητής θεωρεί αναγκαίες, ρυθμιζόμενο σε γυαλάδα)
- Μεταθέσιμο
- Εύκολο στην εφαρμογή
- Μη τοξικό (όσο το δυνατόν λιγότερο)
- Διαρκές
- Δεν έχουν υποβαθμίζεται από το υπεριώδες φως
- Διαθέσιμο σε χαμηλό κόστος. [43]

2 ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Η ΕΘΝΙΚΗ ΓΛΥΠΤΟΘΗΚΗ

Η Εθνική γλυπτοθήκη από την 1^η Απριλίου 2003, στεγάζεται στα δύο κτήρια των παλαιών βασιλικών στάβλων (με έκταση 1200 μ² το καθένα), και συνολική υπαίθρια έκταση έξι στρεμμάτων στο άλσος Στρατού στο Γουδή για να στεγάσουν τη μόνιμη συλλογή γλυπτικής και περιοδικές εκθέσεις Ελλήνων και ξένων καλλιτεχνών. Η Εθνική Γλυπτοθήκη εγκαινιάστηκε στις 26/7/2004 και το 2006 τοποθετήθηκαν τα έργα στον υπαίθριο χώρο που παραμένουν έως σήμερα. [44]

Κάθε έργο τέχνης με τα χαρακτηριστικά και τις ιδιαιτερότητές του διαμορφώνει μία ξεχωριστή “οντότητα” αισθητικά, πολιτιστικά και ιστορικά. Ο συνδυασμός λοιπόν, της μοναδικότητας του με τις προδιαγραφές που απαιτούνται κάθε φορά για την αποτύπωσή του, εισάγουν μία αντίστοιχη “μοναδικότητα” στην επιλογή των οργάνων, των μεθόδων, των αποφάσεων και των τρόπων αντιμετώπισης των προκύπτοντων ζητημάτων κατά τη διαδικασία αυτή.

2.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΚΑΛΛΙΤΕΧΝΕΣ ΚΑΙ ΤΟ ΕΡΓΟ ΤΟΥΣ

Ιωάννης Αβραμίδης (Πόλις, Ομάδα με Πέντε μορφές)

Αποκλειστικό σχεδόν θέμα στην γλυπτική του Ιωάννη Αβραμίδα είναι η ανθρώπινη μορφή. Μια μορφή όμως απογυμνωμένη από κάθε περιγραφικό στοιχείο και συχνά αποσπασματική. Ολόσωμη, κατακόρυφη, κλειστή και στατική σαν αρχαία κολόνα, καθισμένη σαν απόγονος των κυκλαδικών ειδωλίων, παρουσία απρόσωπη ή υπαινισσόμενη σε κεφάλια και ανθρώπινα μέλη, αποδίδεται με τη μεγαλύτερη δυνατή σχηματοποίηση αξιοποιώντας αρχαιοελληνικά πρότυπα από διάφορες περιόδους, διατηρώντας όμως παράλληλα μόνο την ανάμνηση της αρχικής εικόνας. [45]

Η ολόσωμη ανδρική μορφή, απόγονος των αρχαίων κούρων, συνθέτει την πλειοψηφία των έργων του Ιωάννη Αβραμίδα. Η μεμονωμένη μορφή-κανόνας αποτέλεσε από το 1959 τον πυρήνα για πολυπρόσωπες συνθέσεις. Οι μορφές δημιουργούν μια ενότητα και συχνά προκύπτουν από την περιστροφή της αρχικής φιγούρας γύρω από τον άξονά της. Αναπτύσσοντας από το 1956 πλούσια εκθεσιακή δραστηριότητα, παρουσίασε το έργο του σε ατομικές, ομαδικές και διεθνείς εκθέσεις και διακρίθηκε επανειλημμένα. Ανάμεσά τους περιλαμβάνονται συμμετοχές στη Μπιενάλε της Βενετίας το 1956 και το 1962 και στη Documenta του Κάσελ το 1964 και το 1977. Το 1997 οργανώθηκε αναδρομική έκθεση γλυπτικής, ζωγραφικής και σχεδίων του στην Εθνική Πινακοθήκη, μετά το τέλος τη οποίας ο καλλιτέχνης δώρισε στο Μουσείο όλα τα έργα του. [39]

Με αυτό τον τρόπο ο Αβραμίδης απέδωσε την ιδέα της Πόλις στην αρχαία Ελλάδα στο έργο με τον ομώνυμο τίτλο. Η επανάληψη της αρχικής μορφής εννέα φορές δημιουργεί μια ομάδα συμπαγή από φιγούρες στο ίδιο μέγεθος, με κοινά χαρακτηριστικά. Έτσι, ενσαρκώνει την ιδέα μιας κοινότητας όπου όλοι οι πολίτες είναι ίσοι. [46]

Η Πόλις του Ι. Αβραμίδη



ΠΟΛΙΣ
1965-1968
Ιωάννης Αβραμίδης
(1922-2016)

Μπρούντζος, ύψος 200 εκ.
Αρ. Έργου 6413
Δωρεά καλλιτέχνη, 1982
Εκτίθεται στην Εθνική
Γλυπτοθήκη

ΕΚΘΕΣΕΙΣ

1967 Kestner-Gesellschaft,
Αννόβερο (μακέτα)
1970 Γκαλερί Krugier et Cie,
Γενεύη (μακέτα)
1974 Neue Galerie und
Landesmuseum Joanneum,
Γκρατς
1975 Γκαλερί Ulysses, Βιέννη
(μακέτα)
1985 Ωδείο Αθηνών, Αθήνα
1997 Εθνική Πινακοθήκη,
Αθήνα

Εικόνα 13 Πόλις_Ι.Αβραμίδης [45,46]

Η Ομάδα με πέντε μορφές (από την Μορφή II), του Ι Αβραμίδη



ΟΜΑΔΑ ΜΕ ΠΕΝΤΕ ΜΟΡΦΕΣ
(από τη Μορφή II)
1959-1960
Ιωάννης Αβραμίδης (1922-2016)

Μπρούντζος, 173x85x45 εκ
αρ. έργου 9270
Δωρεά καλλιτέχνη, 1997
Εκτίθεται στην Εθνική
Γλυπτοθήκη

ΕΚΘΕΣΕΙΣ

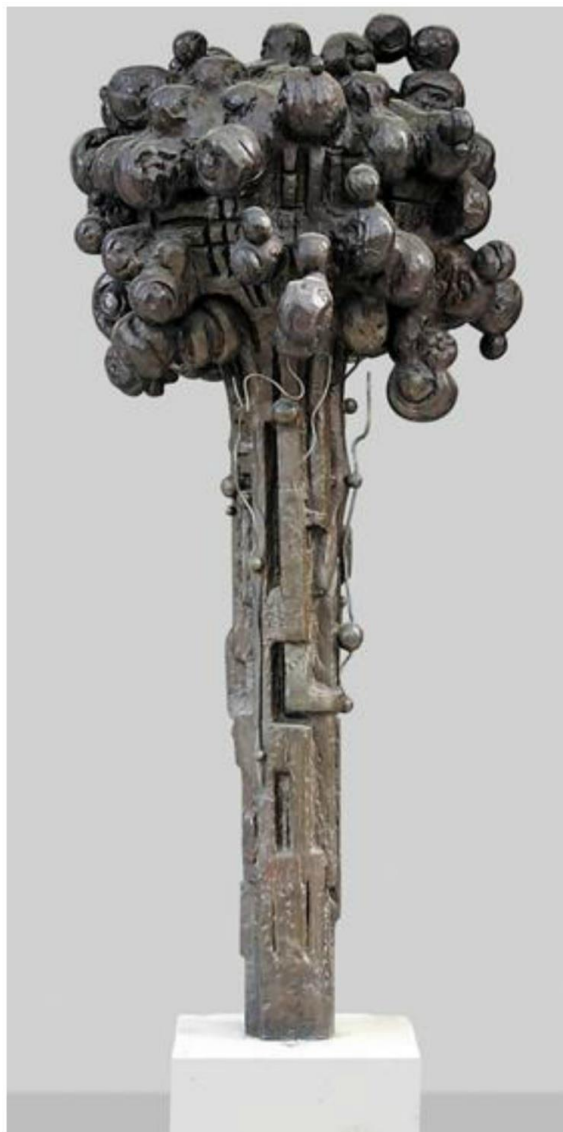
1974 Neue Galerie am
Landesmuseum Joanneum,
Γκρατς
1980 Kunsthalle, Νυρεμβέργη
1988 Schlossgarten,
Ludwigsburg
1997 Εθνική Πινακοθήκη,
Αθήνα

Εικόνα 14 Ομάδα με πέντε μορφές (από την Μορφή II) [45, 46]

Γιάννης Παρμακέλης (Μπουκέτο)

Στο έργο του ο Γιάννης Παρμακέλης ενδιαφέρθηκε αρχικά για τις παραδοσιακές μορφές γλυπτικής και τον τονισμό των ρεαλιστικών στοιχείων, υιοθετώντας συχνά ένα αρχαϊζόν εκφραστικό ιδίωμα. Κατά την περίοδο 1968-1974, και θέλοντας να εκφράσει κοινωνική και πολιτική κριτική, επίκεντρο της γλυπτικής του γίνεται ο άνθρωπος και οι συνθέσεις του αποκτούν σουρεαλιστική και εξπρεσιονιστική υφή, καθώς το πάθος και η ένταση αποτυπώνονται έντονα στα έργα της σειράς Μάρτυρες και Θύματα. Στην πορεία στράφηκε σε αφαιρετικές κατευθύνσεις με τη χρήση γεωμετρικών σχημάτων και τη δημιουργία πολύχρωμων κατασκευών από έτοιμα βιομηχανικά υλικά. Εκτός από ελεύθερα γλυπτά έχει επίσης φιλοτεχνήσει έργα για δημόσιους χώρους και μεγάλο αριθμό μεταλλίων. [45]

Το “Μπουκέτο” του Γ. Παρμακέλη



ΜΠΟΥΚΕΤΟ
1975
Παρμακέλης Γιάννης (1932)

Μπρούντζος, 180 x 85 x 85 εκ
Αρ. έργου: Π.5863
Εκτίθεται στην Εθνική
Γλυπτοθήκη

Εικόνα 15 Μπουκέτο, Γ. Παρμακέλης [45, 46]

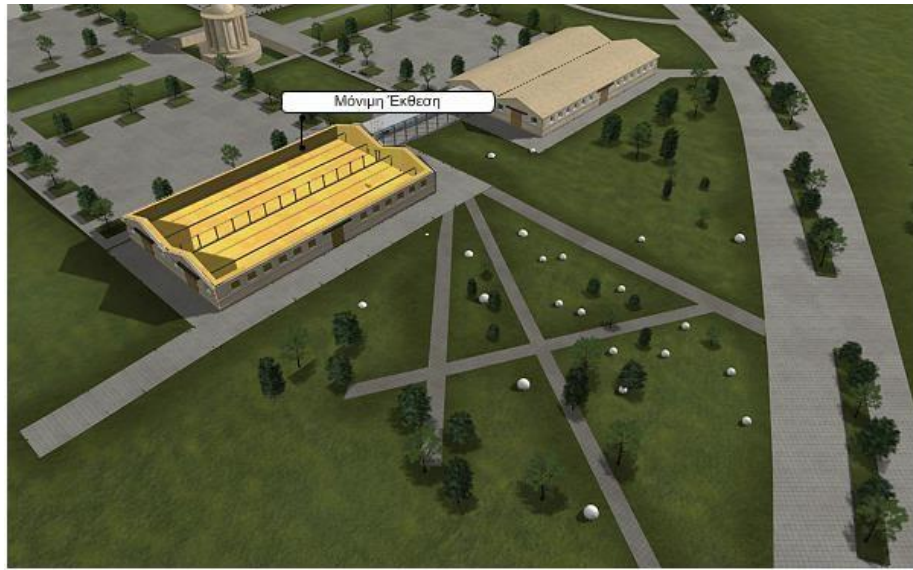
2.3 ΜΙΚΡΟΚΑΙΜΑ ΤΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ ΤΗΣ ΕΘΝΙΚΗΣ ΓΛΥΠΤΟΘΗΚΗΣ

Λόγω της πληθώρας των γλυπτικών έργων της Γλυπτοθήκης, κάποια από αυτά μετακινήθηκαν στον υπαίθριο χώρο αφού έγιναν οι ειδικές προβλέψεις καλής στερέωσης των βάσεων των έργων στο έδαφος για αποφυγή τύπων φθορών λόγω της ελεύθερης πρόσβασης του κοινού σε αυτά αλλά και για σεισμικές περιπτώσεις. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη τις σκληρές περιβαλλοντικές συνθήκες και τις άμεσες συνέπειές τους στο υλικό, προηγήθηκε η επιλογή των πιο ανθεκτικών σε τέτοιου είδους διαβρώσεις έργα, όπως αυτά που είναι κατασκευασμένα από σίδηρο, μπρούντζο και ανοξείδωτο χάλυβα.

Παρά την παραπάνω πρόνοια για την καταλληλότητα του χώρου, τα υπαίθρια γλυπτά εμφανώς αποτυπώνουν σημάδια της «περιπέτειας» τους, από τη φυσιολογική φθορά λόγω της έως τώρα έκθεσής τους σε ένα εξωτερικό περιβάλλον με πρόσβαση σε κοινό και ζώα. Όπως προαναφέρθηκε, ο χώρος που φιλοξενεί τα έργα βρίσκεται στο Γουδή, αποτελείται από πράσινο, συνορεύει όμως με έναν από τις πιο πολυσύχναστες λεωφόρους της Αθήνας, την λεωφόρο Π. Καννελόπουλου (εικ. 16, 17).



Εικόνα 16 Εθνική Γλυπτοθήκη-Υπαίθριος χώρος της γλυπτικής συλλογής (google map)



Εικόνα 17 Έκταση της Εθνικής Γλυπτοθήκης 3D απεικόνιση (Google)

Όσον αναφορά το μικροκλίμα των γλυπτών, τα τελευταία βρίσκονται τοποθετημένα διάσπαρτα στο έδαφος το οποίο είναι καλυμμένο με γκαζόν (που απαιτεί συχνό πότισμα) και προσβιβάσιμα πλήρως στο κοινό και τα ζώα. Επίσης υπόγεια νερά με μεγάλο φορτίο σε άλατα, βρίσκεται κάτω από την περιοχή. Για μεγάλες περιόδους το νερό του ποτίσματος είχε άμεση επαφή με τα έργα. Χαρακτηριστικές φωτογραφίες βρίσκονται παρακάτω (εικ. 18, 19):



Εικόνα 18 Πότισμα υπαίθριου χώρου και Έργο “Πόλις” (φωτογραφικό αρχείο Ε.Γλυπτοθήκης)



Εικόνα 19 Πότισμα υπαίθριου χώρου και Έργο “Πόλις” (φωτογραφικό αρχείο Ε.Γλυπτοθήκης)

2.4 ΜΑΚΡΟΚΛΙΜΑ ΤΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ ΤΗΣ ΕΘΝΙΚΗΣ ΓΛΥΠΤΟΘΗΚΗΣ

Τα τελευταία χρόνια είναι γεγονός ότι έχει μειωθεί η ατμοσφαιρική ρύπανση και οι υπερβάσεις των ορίων επιφυλακής των συγκεντρώσεων των διαφόρων ρύπων είναι λιγότερο συχνές απ' ό τι στο παρελθόν.

Η ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, όπως και οι περισσότερες μητροπολιτικές περιοχές στον κόσμο, έχει προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Αυτά τα προβλήματα είναι αποτέλεσμα του μεγάλου πληθυσμού και η συσσώρευση πολλών δραστηριοτήτων στην περιοχή, ενώ η έντονη ηλιοφάνεια συμβάλλει στα υψηλά επίπεδα της φωτοχημικής ρύπανσης του αέρα ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Τα προβλήματα ρύπανσης του αέρα συχνά επιδεινώνονται από παράγοντες που ευνοούν τη συσσώρευση ατμοσφαιρικών ρύπων πάνω από την πόλη, όπως η τοπογραφία (λεκάνη που περιβάλλεται από βουνά), στενοί δρόμοι και δυσμενείς μετεωρολογικές συνθήκες, όπως οι θερμοκρασία αναστροφές, χαμηλή ταχύτητα ανέμου, υψηλή θερμοκρασία, παρατεταμένοι χρόνοι ξηρότητας και τα λοιπά. [47]

Τα δεδομένα είναι του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών και προέρχονται από το σταθμό του Λόφου Νυμφών στο Θησείο για την περίοδο 1961-1990. Ο πίνακας από τον οποίο προέρχεται ο παρακάτω πίνακας 12 διατίθεται από το Αστεροσκοπείο:

Πίνακας 12 Δεδομένα Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών [47]

Μήνας	Συνήθης διακύμανση θερμοκρασίας (°C)	Μέση σχετική υγρασία (%)	Συνολική βροχόπτωση(mm)	Ημέρες με βροχή	Μέση ημερήσια ηλιοφάνεια (ώρες)
Ιαν.	6,5 – 12,9	72	44,6	13	4,5
Φεβ.	6,9 – 13,6	71	48,3	13	5,1
Μαρ.	8,4 - 16	68	42,6	11	6
Απρ.	11,6 – 20,3	62	28,2	10	8
Μάιος	15,4 – 25,3	58	17,2	7	9,8
Ιούν.	20,1 – 29,8	52	9,7	5	11,4
Ιούλ.	22,5 – 32,6	48	4,2	2	12,1
Αύγ.	22,3 – 32,3	49	4,6	2	11,5
Σεπτ.	19,2 – 28,9	56	11,9	3	9,4
Οκτ.	14,9 – 23,1	66	47,7	9	7
Νοέμ.	11,4 – 18,6	73	50,6	11	5,5
Δεκ.	8,3 – 14,7	73	66,6	13	4,4

Οι μέσες τιμές επιφανειακής βροχόπτωσης στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής για το μήνα Μάρτιο από την έναρξη λειτουργίας του δικτύου METEONET (2005) έως και την τρέχουσα ημερομηνία παρατίθενται στη συνέχεια στον Πίνακα 13. [48]

Πίνακας 13 Μέσες τιμές επιφανειακής βροχόπτωσης στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής για το μήνα Μάρτιο [48]

Μήνας	Μέση Τιμή Επιφανειακής Βροχόπτωσης (mm)
2005-03	10,1
2006-03	52,9
2007-03	66,9
2008-03	50,8
2009-03	57,0
2010-03	11,6
2011-03	32,0
2012-03	12,5
2013-03	15,9
2014-03	57,4
2015-03	110,0
2016-03	59,6

2.5 ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ ΦΘΟΡΑΣ

Ένα μεγάλο φάσμα μεθόδων χρησιμοποιείται σήμερα για την έρευνα στη συντήρηση, οι οποίες καθημερινά εξελίσσονται ή νέες προστίθενται σε αυτές. Συνήθως συνδυάζονται δύο ή περισσότερες μέθοδοι για πιο ολοκληρωμένο και ακριβέστερο αποτέλεσμα.

Το πρώτο βήμα, στο οποίο στηρίζεται η μελέτη, και η διάγνωση και με βάση το οποίο μπορεί να γίνει προγραμματισμός και εκτέλεση έργων προστασίας, συντήρησης, αναστήλωσης ή οποιασδήποτε άλλης επέμβασης σε ένα Μνημείο είναι κατά γενική παραδοχή η λεπτομερής και με ακρίβεια καταγραφή της επικρατούσας κατάστασης, ή αλλιώς η αποτύπωσή του.

Οι μέθοδοι διάγνωσης φθοράς που εφαρμόζονται είναι οι ακόλουθες:

- **Μη καταστρεπτικές μέθοδοι ελέγχου** (ψηφιακή επεξεργασία εικόνας, μικροσκοπία οπτικών ινών, θερμογραφία υπερύθρου, υπερηχοσκόπηση, χρωματομετρία, γεωραντάρ)
- **Ενόργανες τεχνικές-εργαστηριακές μέθοδοι ελέγχου**

A) Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης (Πορομετρία υδραργύρου, καθορισμός συντελεστή υδατοαπορρόφησης μέσω τριχοειδών πόρων, προσδιορισμός υγρασίας μιας τοιχοποιίας με τη βαρυστατική μέθοδο, προσδιορισμός κοκκομετρίας).

B) Χημικές μέθοδοι ανάλυσης (Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, θερμοβαρυστατική και διαφορική θερμική ανάλυση, ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης).

Γ) Ορυκτολογικές – πετρογραφικές μέθοδοι ανάλυσης (Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και μικροανάλυση ακτίνων X, περίθλαση ακτίνων X). [13]

Η χρήση μη επεμβατικών τεχνικών ανάλυσης που εφαρμόζονται στην τεκμηρίωση - διαγνωστική των έργων τέχνης και των αρχαιολογικών αντικειμένων προέκυψε από την ανάγκη να ελαχιστοποιηθεί κάθε αλληλεπίδραση με το υπό μελέτη αντικείμενο. Μπορεί η χρήση μη καταστρεπτικών τεχνικών να έχει κάποιους περιορισμούς για επιτόπιες παρακολουθήσεις, ιδιαίτερα για τη χημική σύνθεση και διάφορες φυσικές / δομικές παραμέτρους, αλλά στον τομέα της διατήρησης της πολιτιστικής κληρονομιάς έχουν αξιοποιηθεί επιτυχώς.

Πρόσφατες αναβαθμίσεις στον εξοπλισμό του μη καταστρεπτικού ελέγχου, αλλά και στο συνοδευτικά λογισμικά του, έχουν αυξήσει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του. Η χρήση του μη καταστρεπτικού ελέγχου απαιτεί τη γνώση, την εμπειρία και την κρίση του μελετητή.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ - ΣΚΟΠΟΣ

Ο κύριος σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της κατάστασης διατήρησης των υπαίθριων γλυπτών της Εθνικής Γλυπτοθήκης, η εξέταση και ο προσδιορισμός των επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης αλλά και η αποτίμηση των εφαρμοζόμενων διαδικασιών καθαρισμού και συντήρησης, με έμφαση στην εφαρμογή κυρίως μη καταστρεπτικών τεχνικών. Επιπρόσθετα, σκοπεύει να συμβάλει στην αποτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στις επιφάνειες των γλυπτών εξαιτίας της έκθεσής τους σε υπαίθριο χώρο σε αστικά ρυπασμένα ατμόσφαιρα, στη διάρκεια του χρόνου.

Πιο συγκεκριμένα, τα γλυπτά που μελετήθηκαν, ήταν το «Πόλις» με αριθμό έργου 6413, το «Ομάδα με Πέντε Μορφές» με αριθμό έργου 9270 και το «Μπουκέτο» με αριθμό έργου 5863. Κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάζεται μια πιο ολοκληρωμένη αποτίμηση της φθοράς για το γλυπτό «Πόλις» αφού μελετήθηκε πριν και μετά τις επεμβάσεις καθαρισμού και συντήρησης, ενώ τα γλυπτά «Ομάδα με Πέντε Μορφές» και «Μπουκέτο» μελετήθηκαν μόνο πριν τον καθαρισμό τους.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μακροσκοπικές παρατηρήσεις, έγινε φωτογραφική αποτύπωση, καθώς και η δημιουργία 3D απεικονίσεων για διευκόλυνση της τεκμηρίωσης κατάστασης των έργων. Ακολούθως, έγιναν μετρήσεις επί τόπου επάνω στα γλυπτά στο χώρο αλλά και στο εργαστήριο της Εθνικής Γλυπτοθήκης.

Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε μορφολογική εξέταση των επικαθίσεων και προϊόντων φθοράς με χρήση Φορητής Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της παθητικής και ενεργητικής υπέρυθρης Θερμογραφίας στις επιφάνειες, με στόχο την παρακολούθηση της μεταβολής της θερμοκρασίας των επιφανειών και των κατά τόπους επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης, κάτω από διαφορετικές θερμοκρασιακές και περιβαλλοντικές συνθήκες. Ακολούθησε η ταυτοποίηση του χρώματος των γλυπτών με χρήση φορητού οργάνου φθορισμού ακτίνων X, σε διάφορα σημεία των γλυπτών προκειμένου να αποκτηθεί μια πιο συνολική γνώση του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένα τα γλυπτά. Πραγματοποιήθηκε μέτρηση με χρήση φορητού οργάνου υπερήχων για την εξέταση της ομοιόμορφης κατανομής του πάχους των γλυπτών σε διάφορα σημεία της επιφάνειας των γλυπτών. Τέλος πραγματοποιήθηκε επιφανειακή δειγματοληψία με απόξεση των κατά τόπους επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης, από εξειδικευμένο προσωπικό της Ε. Γλυπτοθήκης με σκοπό την ανάλυσή τους με την μέθοδο Φασματοσκοπίας μ -Raman. Η ανάλυση αυτή ολοκλήρωσε τον κύκλο των μετρήσεων με αποτελέσματα για την χημική σύσταση των επικαθίσεων.

3.2 ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ

Στην παρούσα μελέτη, έγινε η επιλογή των παρακάτω μη καταστρεπτικών μεθόδων:

- Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία (POM)
- Θερμογραφία Υπερύθρου (IT)
- Φθορισμός Ακτίνων Χ (XRF)
- Προσδιορισμός πάχους με χρήση Υπερήχων

Επιπλέον, μικροανάλυση δειγμάτων επικαθίσεων μελετήθηκαν μέσω:

- Φασματοσκοπία μ-Raman

3.2.1 Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία

Η χρήση φορητού μικροσκοπίου (OM, optical microscopy) επιτρέπει τον επί τόπου έλεγχο της επιφάνειας ενδιαφέροντος χωρίς να απαιτείται η προ-κατεργασία ή αλλοίωση των υλικών.

Η μη καταστρεπτική αυτή μέθοδος ελέγχου στηρίζεται στις οπτικές επικοινωνίες. Η αρχή της μεθόδου συνίσταται στη μετάδοση σημάτων φωτός, αντί ηλεκτρικού ρεύματος, μέσω οπτικών ινών, αντί για μεταλλικούς αγωγούς, οι οποίες βρίσκονται συζευγμένες σε κατάλληλη διάταξη. Στο ένα άκρο της ζεύξης ηλεκτρικό σήμα μετατρέπεται σε οπτικούς παλμούς οι οποίοι μεταδίδονται μέσω διαδοχικών ανακλάσεων παγιδευμένοι εντός οπτικών ινών. Στο άλλο άκρο της ζεύξης οι οπτικοί παλμοί μετατρέπονται εκ νέου σε ηλεκτρικό σήμα. [51]

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

- να εντοπιστούν ρωγμές, πόροι, εγκλείσματα ξένων ουσιών ή οξειδίων μέσα σε μέταλλα / κράματα, κεραμικά, πολυμερή υλικά.
- να προσδιοριστεί το είδος, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων ενός μετάλλου / κράματος καθώς και οι διάφορες φάσεις και η κατανομή τους και να γίνει εκτίμηση για 3 το είδος των μηχανικών ή θερμικών διεργασιών στις οποίες έχει υποβληθεί ένα υλικό κατά την κατασκευή του.
- να ελεγχθεί η καλή συγκόλληση μεταλλικών ελασμάτων ή αγωγών και να εντοπιστεί η πιθανή διάβρωση σε σημεία συγκόλλησης
- να ελεγχθεί η σωστή επιμετάλλωση αγωγών, πλακετών, τυπωμένων κυκλωμάτων, ηλεκτρικών επαφών
- να ελεγχθεί η λειτουργικότητα ή μη μικρών ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. [52]

Η σάρωση των γλυπτών με το φορητό μικροσκόπιο έγινε με το i_scope της εταιρείας Moritex. Οι φακοί που χρησιμοποιήθηκαν είχαν x30 ή 160 μm per full length, x50 ή 96 μm per full length και x120 ή 40 μm per full length δυνατότητα μεγέθυνσης και επιλογή φυσικού και πολωμένου φωτός. Οι επιφάνειες ενδιαφέροντος εξετάστηκαν με όλες τις παραπάνω επιλογές. Η επιλογή των επιφανειών που σαρώθηκαν, βασίστηκε σε μακροσκοπικές παρατηρήσεις.

3.2.2 Θερμογραφία Υπερύθρου

Η υπέρυθη θερμογραφία είναι μία εδραιωμένη μη καταστρεπτική τεχνική με μεγάλο πεδίο εφαρμογών, και ιδιαίτερα τον τομέα της προστασίας μνημείων. Με την υπέρυθη θερμογραφία μπορεί να διαγνωστεί:

- Η επιφανειακή φθορά τοιχοποιιών και αρχιτεκτονικών επιφανειών
- Η αποφλοίωση χρωμάτων και επικαλύψεων
- Ο έλεγχος ατελειών μονώσεων
- Ρωγμές σε υλικά και κατασκευές
- Η ανερχόμενη και παραμένουσα υγρασία και συμπύκνωση σε τοιχοποιίες [53]

Όλα τα υλικά εκπέμπουν υπέρυθη ακτινοβολία (περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος 0.7-14μm) λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων τους. Όταν η ακτινοβολία αυτή, η οποία εκπέμπεται από την πηγή, συναντήσει ένα υλικό, μέρος αυτής το διαπερνά, ανακλάται ή απορροφάται από αυτό. Εάν όλη η ακτινοβολία πέσει επάνω στο υλικό, τότε ισχύει η σχέση:

$$\tau + \rho + \alpha = 1 \quad (\tau = \text{διαπερατότητα}, \rho = \text{ανάκλαση}, \alpha = \text{απορρόφηση}) \quad [51]$$

Οι μετρήσεις γίνονται με ειδικές κάμερες, που λέγονται κάμερες υπερέυθρων (infra-red cameras).

Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στην εστίαση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, που εκπέμπεται από ένα αντικείμενο, από τον οπτικό φακό. Μέσω αυτού, η υπέρυθη ακτινοβολία περνάει στον ανιχνευτή υπερέυθρων, ο οποίος στέλνει τα δεδομένα στους ηλεκτρονικούς αισθητήρες, όπου γίνεται η μετατροπή των δεδομένων αυτών σε έγχρωμη εικόνα. Με αυτή τη διαδικασία, η ένταση της ακτινοβολίας μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και αυτό σε έγχρωμη θερμική εικόνα, που εμφανίζεται σε ειδική οθόνη υγρών κρυστάλλων (LCD).

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

Επίσης, από το θερμογράφημα, επεξεργαζόμενο με το κατάλληλο λογισμικό H/Y, μπορούν να εξαχθούν σημαντικά ποσοτικά και ποιοτικά συμπεράσματα, καθώς και γραφικές απεικονίσεις.

Για να είναι ένα θερμογράφημα αξιόπιστο, πρέπει κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων να λαμβάνονται υπόψη και οι συνθήκες του περιβάλλοντος (σκόνη, υγρασία, εκπομπή αερίων, ατμοί, ταχύτητα ανέμων για εξωτερικούς χώρους κλπ.), με κατάλληλες ρυθμίσεις ή και με την τοποθέτηση κατάλληλων φίλτρων στην κάμερα, έτσι ώστε να μην επηρεάζεται η ακρίβεια των μετρήσεων. Άλλοι παράγοντες, που επηρεάζουν τις μετρήσεις, είναι οι ιδιότητες της επιφάνειας του μετρούμενου σώματος και ο συντελεστής εκπομπής.

Η σημαντικότερη παράμετρος είναι το είδος του υλικού. Ανάλογα με τις τεχνικές μετρήσεων, λαμβάνονται οι μέσοι όροι σε ορισμένες γωνιακές και φασματικές περιοχές, όπως είναι χρήσιμο στη θερμογραφία. Σε μια απλουστευμένη ταξινόμηση, μπορεί κανείς να χωρίσει τα υλικά σε μέταλλα και μη μέταλλα, καθώς τα περισσότερα μη μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε πρακτικές εφαρμογές της θερμογραφίας όπως το δέρμα, το χαρτί, η μπογιά, οι πέτρες, το γυαλί και άλλα, έχουν αρκετά υψηλές τιμές εκπεμπτικότητας μεγαλύτερες του 0,8. Αντιθέτως, τα μέταλλα, και ιδίως, τα γυαλισμένα μέταλλα, δημιουργούν

προβλήματα εξαιτίας των συχνά χαμηλών συντελεστών εκπομπής τους με τιμές μικρότερες του 0,2. Γενικά, τα μέταλλα έχουν μια σχετικά χαμηλή εκπεμπτικότητα που αυξάνεται γρήγορα με τη θερμοκρασία έως ότου διαμορφωθεί ένα οξειδίο στην επιφάνεια του θερμού μετάλλου. Άλλα υλικά έχουν υψηλές τιμές εκπεμπτικότητας που τείνουν να μειωθούν με τη θερμοκρασία. Σε όλες τις περιπτώσεις, η εκπεμπτικότητα εξαρτάται από την επιφάνεια του υλικού.

Η υπέρυθρη θερμογραφία, μπορεί να εφαρμοστεί με δύο προσεγγίσεις:

- i) την παθητική προσέγγιση (passive thermography), και
- ii) την ενεργητική προσέγγιση (active thermography).

Κατά την παθητική θερμογραφία, το εξεταζόμενο αντικείμενο θερμογραφείται ως έχει, δηλαδή στη φυσική του θέση και λειτουργία, χωρίς την επιβολή εξωτερικής πηγής διέγερσης (θερμότητας). Με άλλα λόγια, η παθητική θερμογραφία εξετάζει υλικά και δομές, τα οποία βρίσκονται είτε κατά τη λειτουργία τους, είτε εν γένει, σε διαφορετική (συχνά υψηλότερη) θερμοκρασία από την περιβάλλουσα.

Παρά τα πλεονεκτήματα της παθητικής θερμογραφίας, τα καλύτερα αποτελέσματα στη μη καταστροφική αξιολόγηση επιτυγχάνονται μέσω της ενεργητικής θερμογραφίας. Η προσέγγιση αυτή έχει ευρεία εφαρμογή στο μη καταστροφικό έλεγχο για αξιολόγηση ελαττωμάτων στο εσωτερικό των αντικειμένων. Στην ενεργητική θερμογραφία είναι απαραίτητη η χρήση εξωτερικής πηγής θερμότητας για να διαπιστωθούν ή όχι ασυνέχειες στη κατανομή της θερμοκρασίας και, συνεπώς, στη δομή του υπό εξέταση αντικειμένου

Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν είναι πάντα σταθερή κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων (λόγω μη ελεγχόμενων συνθηκών εξωτερικού χώρου), γεγονός που πιθανόν να επιφέρει μικρές μεταβολές στα αποτελέσματα καθώς η εκπεμπτικότητα είναι συνάρτηση και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. [54]

Για την λήψη θερμικών εικόνων χρησιμοποιήθηκε η θερμική κάμερα μοντέλο FLIR_B200. Οι θερμικές εικόνες επεξεργάστηκαν με το λογισμικό FLIR QuickReport και FLIR Tools. Η βαθμονόμηση της θερμοκάμερας έγινε με την χρήση υγρομέτρου (καταχώρηση περιβαλλοντικής θερμοκρασίας και υγρασίας της επίμαχης ώρας της λήψης του θερμογραφήματος). Για τη λήψη θερμικών εικόνων στη διάρκεια του θερμογραφικού ελέγχου αποκλειστικά στο γλυπτό «Πόλις» που πραγματοποιήθηκε και ενεργητική θερμογραφία χρησιμοποιήθηκε λάμπα υπέρυθρου 500 W, η οποία θέρμαινε τμηματικά το έργο για χρόνο 20min.

3.2.3 Φθορισμός Ακτίνων X

Η φασματομετρία ακτίνων X (XRF _X-ray fluorescence Spectrometry) βασίζεται, όπως όλες οι τεχνικές οπτικής φασματομετρίας, στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη που παρατηρείται ως φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού, περίθλασης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή των ακτίνων X που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς είναι το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από $\lambda=0,1$ έως 25 \AA και παράγεται από βομβαρδισμό των στοιχείων με ηλεκτρόνια στο κενό. [52]

Πιο συγκεκριμένα, η τεχνική XRF με φορητή διάταξη πρόκειται για μια διαδεδομένη επιλογή στο πεδίο των επί τόπου ερευνών. Η τεχνική επιτρέπει ποιοτική (στοιχειακή ανάλυση) και

ποσοτική (χημική σύσταση) πληροφορία για τα αντικείμενα ενδιαφέροντος. Ποσοτική ανάλυση μπορεί να γίνει υπό την προϋπόθεση ότι έχουμε ομοιογένεια της επιφάνειας του δείγματος και ότι όλη η επιφάνεια του αντικειμένου αποτελείται από το ίδιο υλικό. Η διαδραστικότητα των αντικειμένων με το περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει σε πολλές διαφοροποιήσεις ως προς το υλικό, ειδικά στις εκτεθειμένες επιφάνειες. Στην περίπτωση μιας τυπικής συσκευής XRF, τα φωτόνια που εκπέμπονται από την πηγή ακτίνων X, απορροφώνται από τα πρώτα 10-100μm της επιφάνειας του αντικειμένου, κάτι το οποίο εξαρτάται από την πυκνότητα του υλικού και την ενέργεια της δέσμης της πηγής. Όταν το υλικό της επιφάνειας διαφοροποιείται, η προσέγγιση με XRF είναι περιορισμένη για την παροχή δεδομένων κυρίως για το υλικό της επιφάνειας, το οποίο δεν είναι αντιπροσωπευτικό για το κυρίως υλικό του αντικειμένου, εφόσον η σύσταση του αντικειμένου δεν μπορεί να θεωρηθεί ομογενής σε βάθος, λόγω της διαφοροποίησης. Είναι ήδη γνωστό, εδώ και πολύ καιρό, ότι με το XRF μπορεί να προκύψουν σοβαρά προβλήματα όταν γίνεται προσπάθεια ανάλυσης σε έργα τέχνης τα οποία χαρακτηρίζονται από στρώματα διάβρωσης ή διαχωρισμούς. Μια άλλη περίπτωση, όπου μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα είναι όταν η τεχνική εφαρμόζεται σε δείγματα με πολλά στρώματα, όπως στην περίπτωση επιχρυσωμένα αντικείμενα. Το XRF επιτρέπει την στοιχειακή ανάλυση όσο η δέσμη εισχωρεί στο υλικό, χωρίς να δίνει πληροφορίες για το βάθος των διάφορων στοιχείων που βρίσκονται καθώς ούτε για την δομή του δείγματος. [55]

Για την ταυτοποίηση του κράματος με φθορισμό ακτίνων X, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το όργανο της Bruker AXS, S1 TURBOSD 2008 Handheld introduces first SDD-based XRF.

3.2.4 Υπερηχοσκόπηση

Η παραγωγή υπερήχων πραγματοποιείται από διατάξεις που ονομάζονται μετατροπείς (transducers). Το κύριο στοιχείο των περισσότερων ακουστικών μορφοτροπέων είναι το πιεζοηλεκτρικό υλικό. Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά έχουν την ιδιότητα όταν παραμορφώνονται από εξωτερική μηχανική πίεση, να δημιουργείται ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνειά τους. [59]

Μηχανικά ή τασικά κύματα υψηλών συχνοτήτων στέλνονται να «ταξιδεύσουν» σ' ένα υλικό από έναν πομπό. Οι υπέρηχοι (τα κύματα) ταξιδεύουν στο υλικό και ανακλώμενα στο τέλος του δοκιμίου επιστρέφουν στον ίδιο ή άλλον πομπό (τώρα δέκτης). Η ποσότητα της ενέργειας η οποία παρελήφθη από τον δέκτη καθώς και ο χρόνος που χρειάστηκε να διανυθεί, αναλύονται για να προσδιοριστεί η ατέλεια. Ταυτόχρονα μπορούν να μετρηθούν και να προσδιοριστούν, το πάχος του υλικού και τυχόν αλλαγές στη δομή (ιδιότητες) του υλικού.

Χρησιμοποιείται για να εντοπιστούν ασυνέχειες (ρωγμές, φυσαλίδες, πόροι) των υλικών, επιφανειακές ή εσωτερικές σε πολλά υλικά όπως μέταλλα, πλαστικά, από ξύλο κλπ. Με τη μέθοδο των υπερήχων μπορούν να προσδιοριστούν εκτός του πάχους των υλικών, και διάφορες χαρακτηριστικές τους ιδιότητες που σχετίζονται με την ταχύτητα και την εξασθένηση των κυμάτων στα υλικά αυτό. [56]

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

3.2.5 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman ανήκει στην κατηγορία των φασματοσκοπικών μεθόδων και χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με άλλες, κυρίως με την φασματοσκοπία υπερύθρου. Όταν μια προσπίπτουσα μονοχρωματική (συνήθως από laser) ακτινοβολία διαχέεται από τα μόρια ενός υλικού, τα περισσότερα φωτόνια διαχέονται ελαστικά (διάχυση Raleigh). Τα ελαστικά φωτόνια έχουν την ίδια ενέργεια και επομένως και μήκος κύματος με τα προσπίπτοντα φωτόνια. Ένα μικρό όμως κλάσμα ($\sim 10^{-7}$) διαχέεται ανελαστικά σε συχνότητες διαφορετικές από τις συχνότητες της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η διαδικασία της ανελαστικής αυτής διάχυσης ονομάζεται φαινόμενο Raman και ανακαλύφθηκε το 1928 από τον Sir C.V.C. Raman. Η διάχυση Raman μπορεί να λάβει χώρα με μεταβολή της δονητικής, περιστροφικής ή ηλεκτρονικής ενέργειας ενός μορίου. Ο χαρακτηρισμός των υλικών αφορά κυρίως το δονητικό φαινόμενο Raman. [51]

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας Raman είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υδατικά διαλύματα επειδή το νερό παρουσιάζει ελάχιστη σκέδαση δηλ. δεν υπάρχει παρεμβολή του διαλύτη, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιολογικά και ανόργανα συστήματα και η παρακολούθηση μπορεί να γίνει επί τόπου.

Χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση μεταβολών δομής σε μόρια πρωτεϊνών, νουκλεϊνικών οξέων, πεπτιδίων σε λιπίδια καθώς και ανόργανων ενώσεων, συμπλόκων μετάλλων και ιόντων σε υδατικά διαλύματα. Επειδή τα περισσότερα σύγχρονα φασματόμετρα Raman είναι όργανα μετασχηματισμού Fourier με πολυδιαυλικούς ανιχνευτές CCD, δίνοντας ταχύτερες μετρήσεις η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται για μετρήσεις στη Βιομηχανία σε αναλύσεις ημιαγωγών, τροφίμων και πολυμερών. [57]

Για το σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε το όργανο της εταιρείας Renishaw inVia Raman microscope. Οι δειγματοληψίες έγιναν με σκοπό την ανάλυση των επικαθίσεων - προϊόντων διάβρωσης με χρήση φασματοσκοπίας μ-RAMAN στο εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών, προκειμένου να ταχτοποιηθεί η σύσταση τους. Τα αριθμημένα δείγματα τοποθετούνταν πάνω σε γυάλινο δειγματοφορέα και μετά την μικροσκοπική παρατήρηση τους στο ενσωματωμένο μικροσκόπιο του οργάνου και την υπόδειξη των σημείων ενδιαφέροντος, αναλύονταν και προκύπτουν τα διαγράμματα με τις χαρακτηριστικές κορυφές προς ταυτοποίηση, για τον κάθε τύπο επικάλυψης όπως παρουσιάζονται στα Αποτελέσματα.



Εικόνα 20 Συσκευή φασματοσκοπίας μ-Raman που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση

3.3 ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ 3D-ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ

Το αρχικό στάδιο διαγνωστικής μελέτης περιλαμβάνει διαδικασίες τεκμηρίωσης της υπάρχουσας κατάστασης του γλυπτού (με επιπλέον δημιουργία μοντέλου 3D με σκοπό την διευκόλυνση της διαδικασίας αυτής), επιτόπιες παρατηρήσεις για την κατάσταση των δομικών υλικών,

Στα πλαίσια κυρίως της τεκμηρίωσης της κατάστασης του έργου είναι σημαντικό να εκμεταλλευτούμε τις δυνατότητες που προσφέρονται από την τεχνολογία. Πολλές εφαρμογές πολιτιστικής κληρονομιάς απαιτούν 3D αναπαραγωγή του πραγματικού κόσμου αντικείμενα και χώρους. Τα κίνητρα για το παραπάνω είναι πολλά:

1. Για την τεκμηρίωση ιστορικών κτιρίων, μνημείων, και αντικειμένων για την ανοικοδόμηση ή την συντήρησή τους, αν έχουν καταστραφεί ποτέ, για παράδειγμα, από πυρκαγιά, σεισμό, πλημμύρα, πόλεμο, ή έχουν υποστεί διάβρωση.
2. Για τη δημιουργία εκπαιδευτικών πηγών για φοιτητές και ερευνητές που ασχολούνται με την ιστορία και τον πολιτισμό.
3. Για την ανακατασκευή ιστορικών μνημείων που δεν υπάρχουν πια, ή υπάρχουν μερικώς.
4. Για την απεικόνιση σκηνών που είναι αδύνατο στον πραγματικό κόσμο να γίνουν αντιληπτές λόγω του μεγέθους τους ή λόγω τυχόν γύρω αντικειμένων.
5. Για την αλληλεπίδραση με αντικείμενα χωρίς κίνδυνο βλάβης.
6. Για την δημιουργία εικονικού τουρισμού και εικονικών μουσείων.

Σε γενικές γραμμές, οι περισσότερες εφαρμογές καθορίσετε έναν αριθμό απαιτήσεων:

- Υψηλή γεωμετρική ακρίβεια
- Καταγραφή όλων των λεπτομερειών
- Φωτο-ρεαλισμό
- Πλήρης αυτοματοποίηση
- Χαμηλό κόστος
- Φορητότητα
- Ευελιξία στις εφαρμογές

- Αποτελεσματικότητα σε μέγεθος μοντέλου [49]

Η πιο γενική κατηγοριοποίηση των μετρήσεων ενός 3D αντικειμένου και τεχνικών ανακατασκευής του μπορούν να διαιρεθούν σε άμεσες μεθόδους (contact methods), για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας συντονισμένα μετρικές μηχανές, και σε έμμεσες μεθόδους (non-contact methods), όπως είναι οι X-ray, SAR, φωτογραμμετρία, λέιζερ σάρωση. [50]

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας, ήταν η χρήση 2D εικόνων από μια συμβατική φωτογραφική μηχανή για την δημιουργία 3D μοντέλων των γλυπτών. Σε σχετική εργασία [60], αναφέρεται ότι είναι δυνατόν να σχεδιαστεί το 3D μοντέλο με τη βοήθεια θερμογραφημάτων (2D εικόνων) σε ελεύθερο λογισμικό του προγράμματος Sketch Up της Google, και πάνω στο μοντέλο αυτό να επικολληθούν οι 2D εικόνες των θερμογραφημάτων, ούτως ώστε να δημιουργηθεί ένα 3D θερμογραφικό μοντέλο. Αυτό, μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα σε απλά αντικείμενα (όπως τοίχους, συμμετρικά κτίρια κτλ), αλλά η δημιουργία ενός 3D μοντέλου με θερμογραφήματα ενός σύνθετου μοντέλου όπως είναι ένα γλυπτό, παραμένει δύσκολη (λόγω της πολυπλοκότητας σχεδιασμού του αντικειμένου).

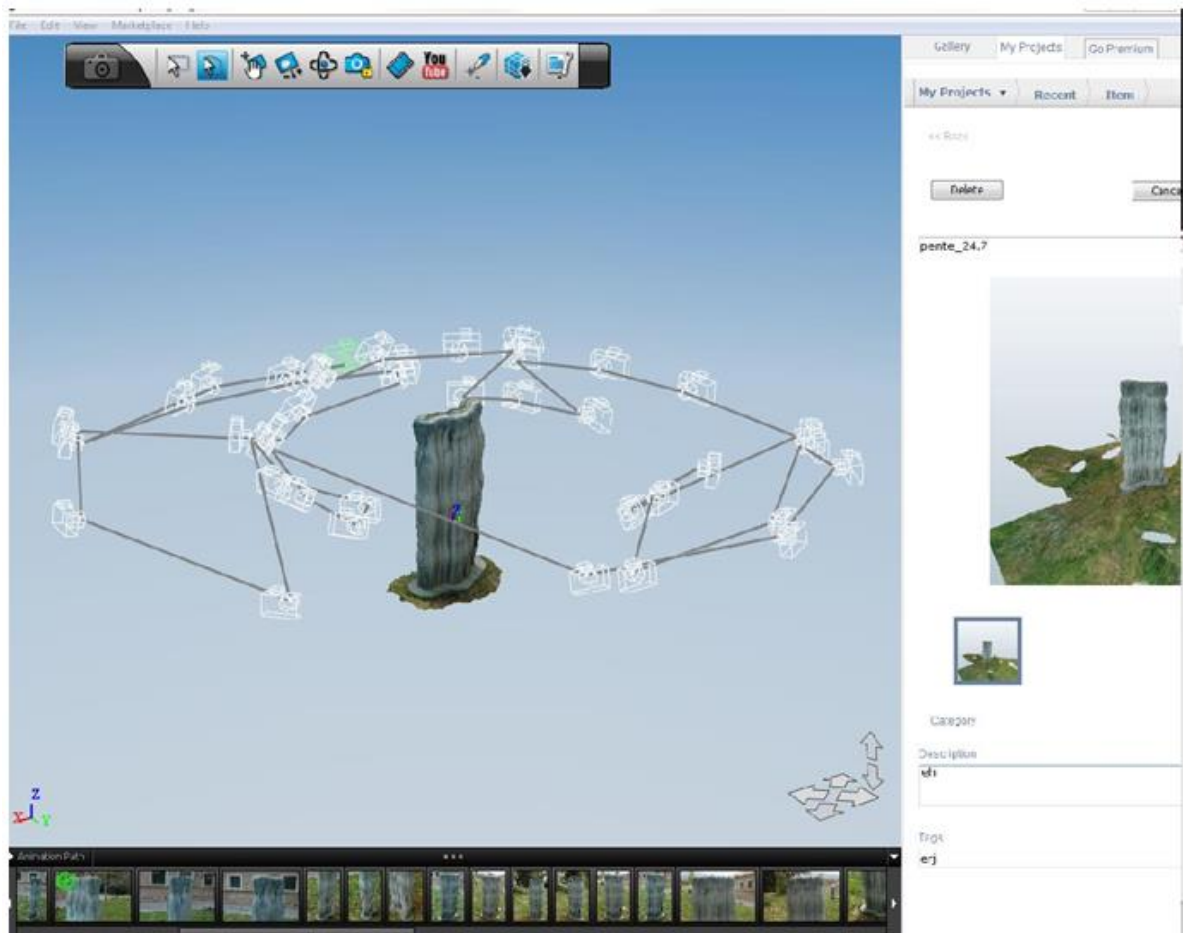
Η ακριβής σχεδιαστική αποτύπωση σε συνδυασμό με την οπτική παρουσίαση του συνόλου των φθορών του, επιτρέπουν στον συντηρητή να προσεγγίσει με μεγαλύτερη ακρίβεια την σύνταξη ρεαλιστικών προτάσεων και τρόπων επέμβασης.

Στην παρούσα εργασία, δημιουργήθηκαν τα οι 3D απεικονίσεις των γλυπτών με τη βοήθεια του προγράμματος 123D Catch της εταιρίας Autodesk. Πρόκειται για ένα σχετικά απλό, δωρεάν πρόγραμμα ελεύθερου λογισμικού, το οποίο δίνει την δυνατότητα στον χρήστη να δημιουργήσει ένα 3D μοντέλο με φωτογραμμετρική μέθοδο, χρησιμοποιώντας έναν αριθμό από φωτογραφίες, (μέχρι εβδομήντα στον αριθμό) και στην συνέχεια με κατάλληλη επεξεργασία, ο χρήστης δημιουργεί το 3D μοντέλο. Υπάρχουν όμως και άλλοι φωτογραμμετρικοί σταθμοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν δωρεάν, όπως ο VisualSFM, Meshlab, arc3D, photosynth, και ο webdlf. Επομένως θα μπορούσε να γίνει μία σύγκριση των μοντέλων που θα παραχθούν από τους παραπάνω φωτογραμμετρικούς σταθμούς, έτσι ώστε να αποφασισθεί για το ποιος από αυτούς τους σταθμούς παράγει το πιο αξιόπιστο αποτέλεσμα. Παρακάτω περιγράφονται πιο αναλυτικά τα βήματα που χρειάστηκαν μέχρι την δημιουργία του επιθυμητού μοντέλου. [58]

Συλλογή στοιχείων στο πρόγραμμα 123D Catch

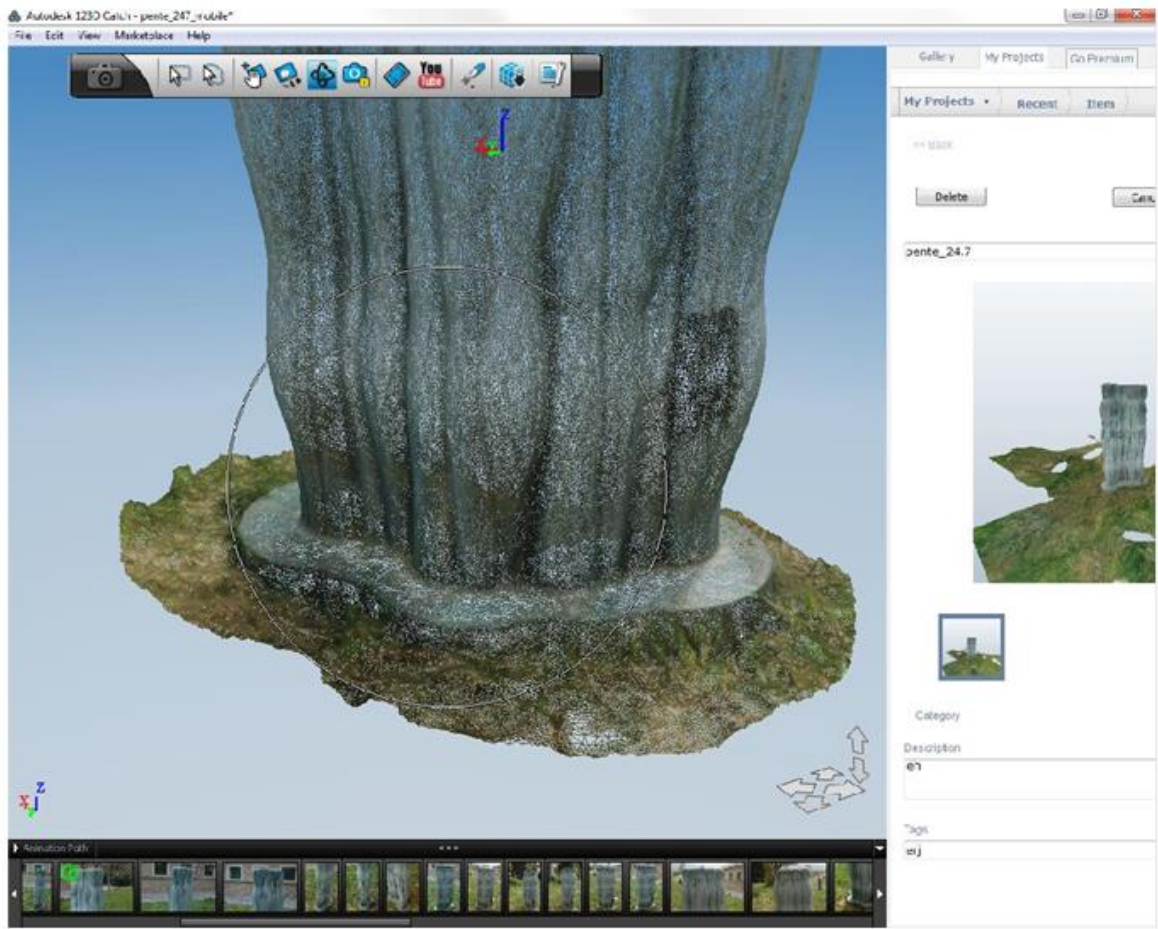
Αρχικά, το μοντέλο που θέλουμε να ερμηνευτεί πρέπει να φωτογραφηθεί ακίνητο έτσι ώστε να μπορέσουμε να έχουμε την εικόνα του στερεοσκοπικά. Η συλλογή των στοιχείων γίνεται ως εξής: Απαιτούνται τουλάχιστον τρεις φωτογραφίες μιας επιφάνειας του μοντέλου από τρεις διαφορετικές γωνίες, χωρίς μεγάλες αποκλίσεις της απόστασης. Η προσβασιμότητα απέναντι στο αντικείμενο, δηλ αποτελεί πρωταρχική απαίτηση. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, αντικείμενα συμμετρικά, ή μονόχρωμα είναι πολύ δύσκολο να χρησιμοποιηθούν, αφού είναι πάρα πολύ δύσκολο να βρεθούν κοινά σημεία μεταξύ των φωτογραφιών, οπότε κάνει την επεξεργασία αρκετά δύσκολη. Επίσης μία πολύ σημαντική λεπτομέρεια είναι ότι στην φωτογράφιση δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί φλας, αφού με την χρήση του, κάθε φωτογραφία έχει ξεχωριστό φωτισμό, που έχει ως συνέπεια να μην μπορούν να συγκριθούν οι φωτογραφίες. Επομένως καταλαβαίνουμε ότι ο φωτισμός της φωτογράφισης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο αποτέλεσμα. Φωτογραφίες με πολύ δυνατό ή πολύ χαμηλό φωτισμό δεν είναι εύκολο να επεξεργασθούν. Τα γλυπτά αφού βρίσκονται σε εξωτερικό περιβάλλον, είναι πολύ δύσκολο μία τέτοια παράμετρος να ελεγχτεί.

Παρακάτω φαίνονται για παράδειγμα, τα διαφορετικά σημεία που χρησιμοποιήθηκαν στην φωτογράφιση του γλυπτού «Ομάδα με πέντε μορφές» (εικ. 21):



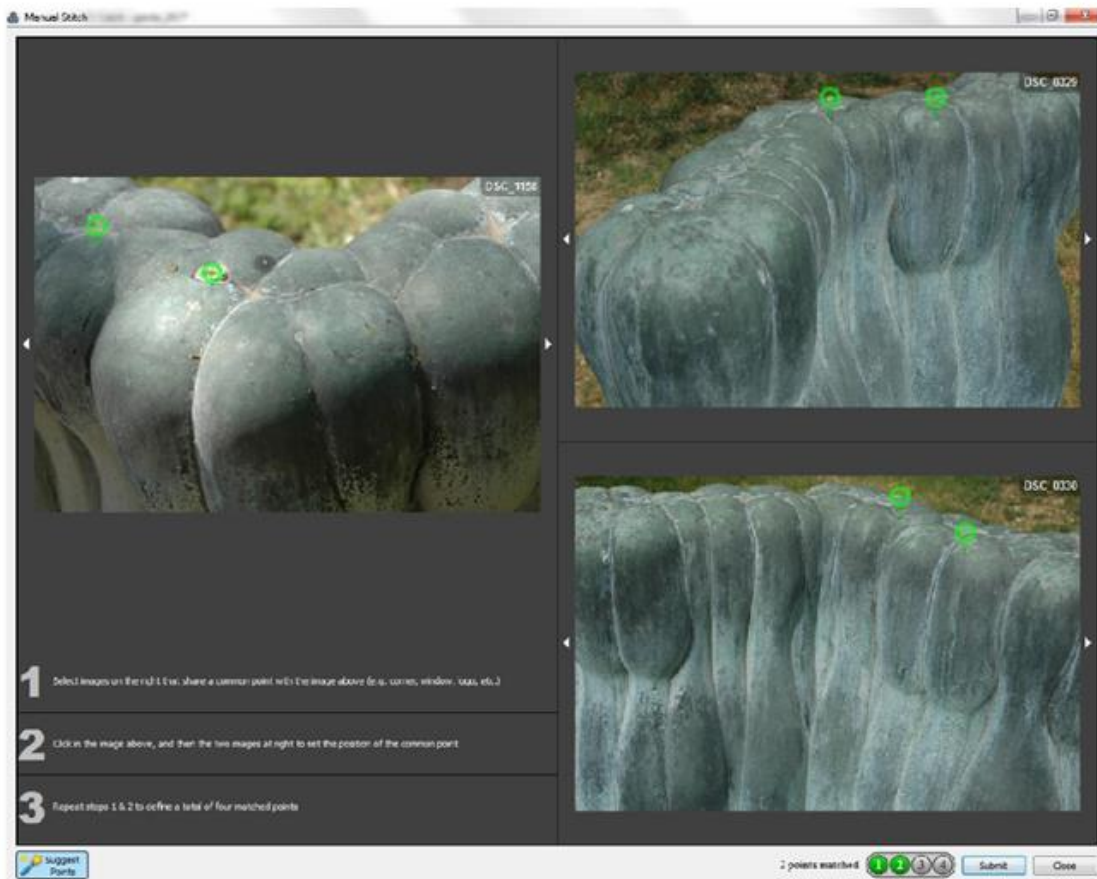
Εικόνα 21 Διαφορετικά σημεία που χρησιμοποιήθηκαν στην φωτογράφιση του γλυπτού «Ομάδα με πέντε μορφές»

Μετά την φωτογράφιση ανεβάζουμε τις φωτογραφίες στον server του προγράμματος, στην συνέχεια γίνεται μία πρώτη επεξεργασία και δημιουργείται το πρώτο πλέγμα κοινών σημείων. Σε αυτό το σημείο το μοντέλο απέχει αρκετά από το τελικό αποτέλεσμα. Μέχρι στιγμής έχει δημιουργηθεί ένα αρχικό μοντέλο, με ένα αραιό πλέγμα κοινών σημείων. Στην συνέχεια ο χρήστης έχει την δυνατότητα να συνεχίσει χειροκίνητα την δημιουργία του τελικού μοντέλου, δηλαδή την δημιουργία ενός πιο δυνατού πλέγματος κοινών σημείων. Παρακάτω δίνεται μια εικόνα του μοντέλου σε αυτό το αρχικό στάδιο επεξεργασίας του (εικ. 22):



Εικόνα 22 Το μοντέλο του έργου “Ομάδα με πέντε μορφές” σε αρχικό στάδιο επεξεργασίας του

Εν συνεχεία επιλέχθηκαν φωτογραφίες που αρχικά δεν έχουν επεξεργαστεί, δηλαδή δεν έχουν βρεθεί κοινά σημεία μεταξύ τους, και χειροκίνητα βρέθηκαν κοινά σημεία με άλλες φωτογραφίες όπως φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία: Σε αυτό το στάδιο, πρέπει να βρεθούν τουλάχιστον τέσσερα κοινά σημεία με άλλες δύο φωτογραφίες.



Εικόνα 23 Χειροκίνητη αντιστοίχιση των κοινών σημείων των φωτογραφιών που δεν έχουν επεξεργασθεί (μοντέλο του έργου “Ομάδα με πέντε μορφές”)

Η δημιουργία του μοντέλου βρίσκεται ποια σε τελικό στάδιο και η επόμενη κίνηση είναι να διαγραφθούν οποιαδήποτε σημεία που δεν θέλουμε να συμπεριλάβουμε στο μοντέλο μας όπως για παράδειγμα τον περιβάλλοντα χώρο ή κάποια άλλα αντικείμενα που μπορεί να έχουν φωτογραφηθεί μαζί με το μοντέλο. Το παραπάνω γίνεται εύκολα με αντίστοιχες εντολές με το πρόγραμμα επεξεργασίας εικόνων Photoshop.



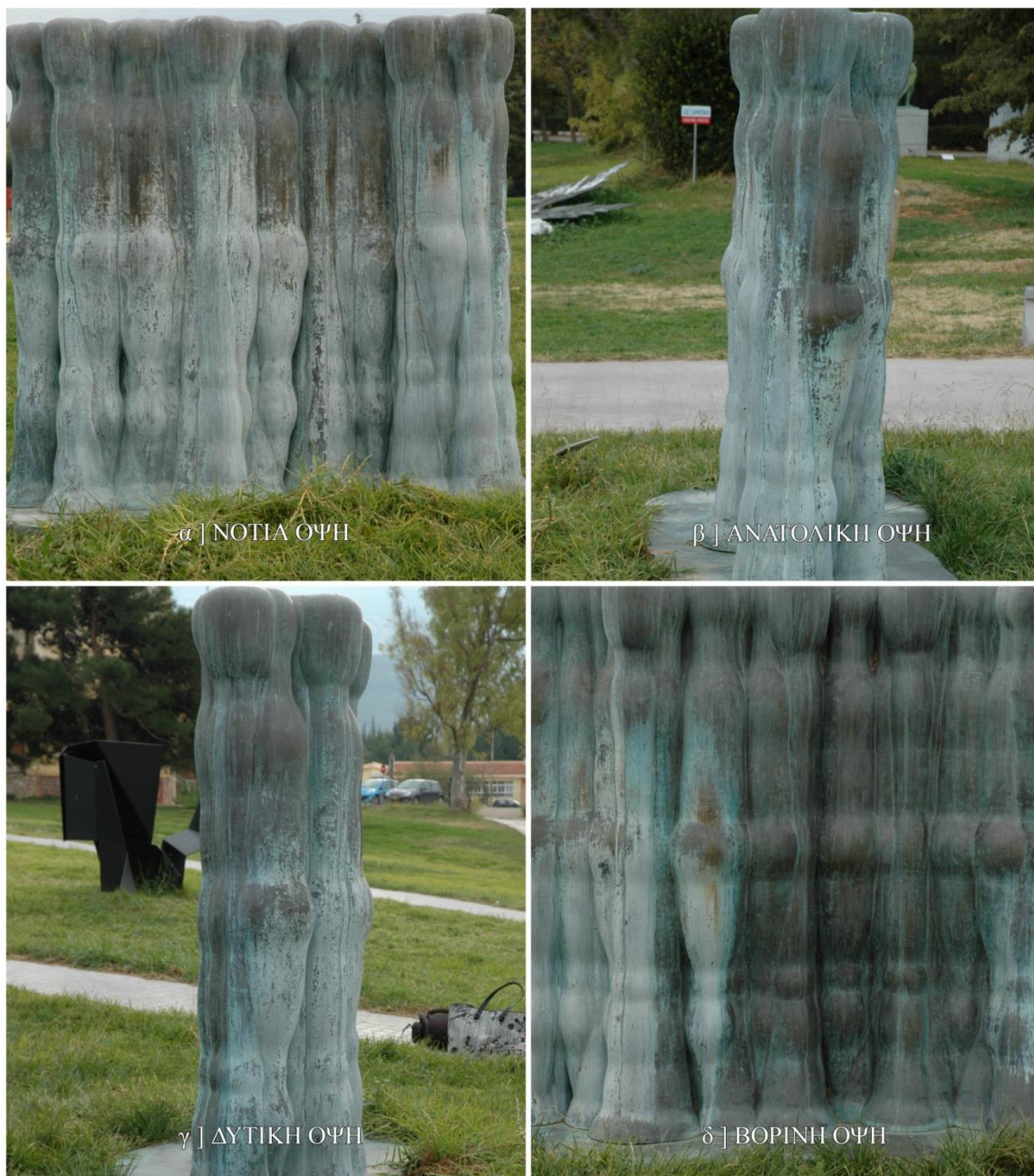
Εικόνα 24 Τελική απεικόνιση 3D του έργου “Ομάδα με πέντε μορφές”

Μια επιπρόσθετη δυνατότητα του προγράμματος που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι είναι δυνατή καταμέτρηση οποιονδήποτε αποστάσεων πάνω στο αντικείμενο. Πολύ σημαντική λειτουργία αφού με αυτή τη μέθοδο, μπορούμε να μετρήσουμε οτιδήποτε πάνω στο μοντέλο μας. Αυτό γίνεται εφόσον χρησιμοποιήσουμε το σύστημα συντεταγμένων (που φαίνεται στην παραπάνω εικόνα στο κέντρο του μοντέλου) και ορίσουμε κάποια σημεία αναφοράς. Η διαδικασία είναι απλή αφού το μόνο που έχει να κάνει ο χρήστης είναι να μετρήσει χειροκίνητα κάποια απόσταση πάνω στο μοντέλο και σημειώσει πάνω στις φωτογραφίες που διαθέτει για επεξεργασία, την απόσταση των σημείων αναφοράς που έχει ήδη επιλέξει καθώς και να ορίσει το σύστημα συντεταγμένων με βάση τον περιβάλλοντα χώρο του αντικειμένου

3.4 ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΓΛΥΠΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ 2D-ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ

Ια. Βασικές μακροσκοπικές παρατηρήσεις της όψης του έργου «Πόλις», πριν τον καθαρισμό

Η μακροσκοπική απεικόνιση του έργου «Πόλις» με βάση τα σημεία του ορίζοντα βρίσκεται παρακάτω (εικ. 25):



Εικόνα 25 Μακροσκοπική απεικόνιση «Πόλις»

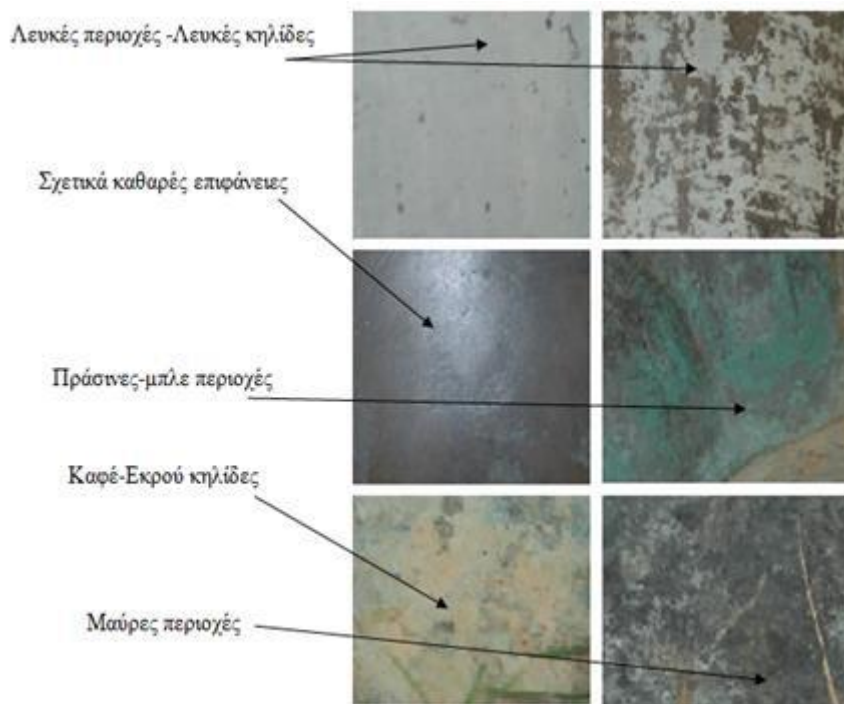
Οι βασικές αποχρώσεις της επιφάνειας του έργου (εικ. 24α, β, γ, δ,) είναι το σκούρο γκρι-καφέ, ανοιχτό μπλε-πράσινο και τελείως λευκό. Το επάνω μέρος του γλυπτού αποτελεί και το σχετικά πιο καθαρό κομμάτι του. Το κάτω μέρος, από την άλλη, είναι εμφανώς πιο επηρεασμένο από το πότισμα του περιγύρου με το οποίο η βάση του έργου έρχεται σε άμεση επαφή.

Με μια πιο προσεκτική παρατήρηση, οι περιοχές εμφανίζονται με μεγαλύτερη ποικιλομορφία σε χρώμα αλλά και μορφολογία. Για παράδειγμα, η οριζόντια επιφάνεια της βάσης εμφανίζει την μεγαλύτερη ποικιλία σε αποχρώσεις των διάφορων επικαθίσεων- προϊόντων διάβρωσης (εικ. 26) λόγω πιθανόν της πυκνής βλάστησης περιμετρικά της βάσης και της δυσκολίας αποστράγγισης του βρόχινου νερού αλλά και του νερού του ποτίσματος. Σε αυτό το επίπεδο του γλυπτού έχουμε και την εμφάνιση βιοδιάβρωσης από μικροοργανισμούς αλλά και αποθέσεις οργανικής φύσης. Στις εικόνες 26 παρατηρείται η ύπαρξη ποικίλων αποχρώσεων του καφέ, πράσινο, μαύρο και υπόλευκου. Οι οριζόντιες και επικλινείς επιφάνειες, γενικότερα, διαβρώνονται γρηγορότερα και περισσότερο από τις κατακόρυφες, λόγω της μεγαλύτερης δυνατότητάς τους να «συγκρατούν» την υγρασία. Η πρόσφυση επίσης των συνηθισμένων πράσινων στρωμάτων διάβρωσης πάνω στο μέταλλο είναι ισχυρή.



Εικόνα 26 Τμήματα περιοχών της βάσης του έργου «Πόλις»

Οι επιφάνειες με εμφανείς χρωματικές διαφοροποιήσεις, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις εξής κατηγορίες (εικ. 27) αναλόγως την απόχρωση και το σχήμα που εμφανίζουν (οι φωτογραφίες προέρχονται από χαρακτηριστικές επιφάνειες του γλυπτού):



Εικόνα 27 Αντιπροσωπευτικές εικόνες διαφορετικών αποχρώσεων

Τα χρώματα και η μορφολογία (τραχύτητα, πρόσφυση με το μέταλλο κ.ά.) των επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης ποικίλει αρκετά και το γεγονός αυτό, ενδεχομένως να οφείλεται στις αλλαγές της θέσης του έργου κατά τη διάρκεια της έκθεσής του, την έντονη ευμεταβλητότητα του περιβάλλοντος (διαφορές θερμοκρασίας, βροχή, άνεμος κ.ά.) καθώς επίσης και στην άμεση επαφή του γλυπτού για μεγάλο χρονικό διάστημα με το νερό του ποτίσματος. Πιο συγκεκριμένα παρατηρώντας τις όψεις του γλυπτού διαπιστώνονται επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης οι οποίες σε κάποιες περιοχές είναι πιο ομοιόμορφες και με καλή πρόσφυση, σε άλλα σημεία παρουσιάζουν κηλίδες και μεγαλύτερη ανομοιομορφία, ενώ άλλοτε ακολουθούν τη φορά της επίστρωσης της πάτινας.

Ιβ. Βασικές μακροσκοπικές παρατηρήσεις της όψης του έργου «Πόλις», μετά τον καθαρισμό

Το έργο κατά τους μήνες Ιανουάριο έως και Μάιο, βρισκόταν στο εργαστήριο συντήρησης γλυπτών της Εθνικής Γλυπτοθήκης με σκοπό τον μηχανικό και χημικό καθαρισμό του. Αρχικά, το έργο καθαρίστηκε μηχανικά με ηλεκτρικές μεταλλικές βούρτσες πολλών μεγεθών, και ύστερα ακολούθησε ο χημικός καθαρισμός του με διάλυμα ακετόνης. Η προστατευτική επικάλυψη έγινε με το μικροκρυσταλλικό κερί, Cosmoloid 20%^{w/v}, μετά από θέρμανση της επιφάνειας. Κατά τη θέρμανση, η μεταλλική επιφάνεια πρέπει να έχει τουλάχιστον 60°C, για την καλή εφαρμογή της επίστρωσης του κεριού. Για την μέτρηση της θερμοκρασίας του μετάλλου, λίγο πριν την εφαρμογή του κεριού, έγιναν και κάποια θερμογραφήματα (θερμογράφημα 1). Η θερμοκρασία κατά τη θέρμανση του μετάλλου μετρήθηκε και με θερμομέτρο υπερύθρου, και ήταν πάνω από 60 °C.



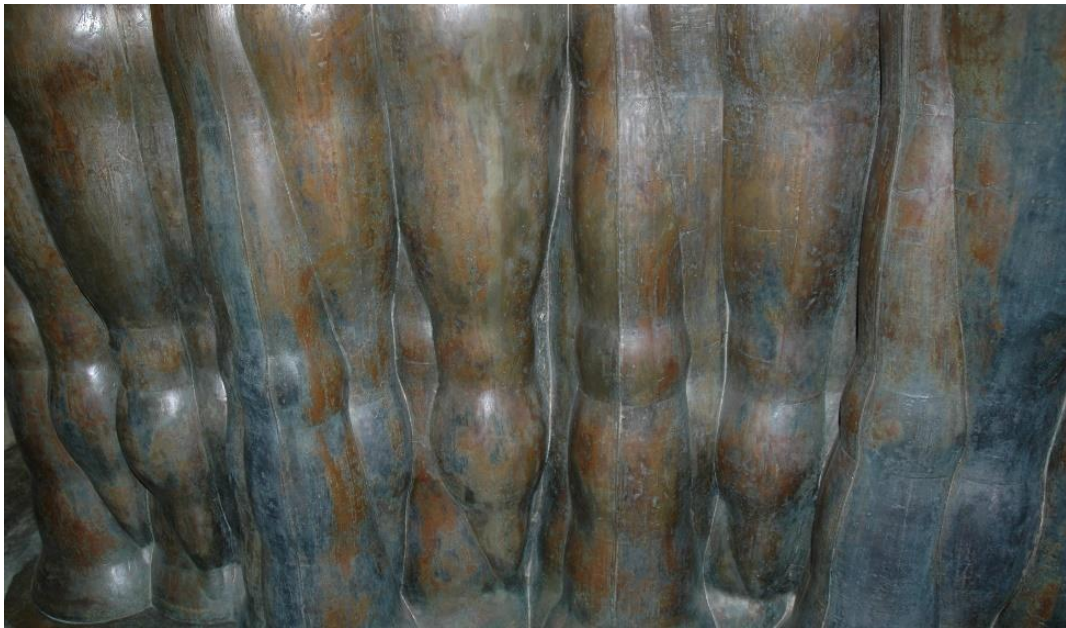
Θερμογράφημα 1 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» κατά την επίστρωση του προστατευτικού κεριού (T=23°C, RH=44%). Η θερμοκρασία του μετάλλου έφτανε στους 60°C κατά την εφαρμογή του κεριού

Η εφαρμογή κεριού εν θερμώ είναι πιο αποτελεσματική, επειδή το κεριό διεισδύει πιο βαθιά στην επιφάνεια, αλλά το προστατευτικό στρώμα που δημιουργείται με τον τρόπο αυτό είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθεί πλήρως από τις ρωγμές και τις επιφανειακές ατέλειες, στις οποίες απορροφήθηκε. Και σε αυτήν την περίπτωση, ένας έμπειρος συντηρητής είναι αυτός που θα κρίνει πότε πρέπει να γίνει εφαρμογή εν θερμώ και πότε εν ψυχρώ.

Το έργο «Πόλις», μετά την επέμβαση καθαρισμού του, φαίνεται στις εικόνες 28, 29, 30. Οι λευκές επικαθίσεις απομακρύνθηκαν πλήρως, οι περιοχές με πράσινη-μπλε απόχρωση καθαρίστηκαν σε ικανοποιητικό βαθμό, το χρώμα της αρχικής πάτινας επανήλθε και λεπτομέρειες της επιφάνειας αναδείχθηκαν. Η επιφάνεια του γλυπτού δείχνει να διαθέτει μικρότερη τραχύτητα από την προηγούμενη κατάσταση και εμφανέστερη είναι πλέον η έκταση και το βάθος των ρωγμών αλλά και των πολυάριθμων οπών, οι οποίες δεν ήταν δυνατόν να φανούν πριν τον καθαρισμό. Χρωματικές διαφοροποιήσεις πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου είναι παρούσες για ακόμη μία φορά. Βέβαια σχετικά με τις τελευταίες, δεν είναι εύκολο να ισχυριστούμε ότι οφείλονται στη διάβρωση του μετάλλου καθώς μπορεί να οφείλονται στην εφαρμοσμένη πάτινα. Η καθαρισμένη επιφάνεια αποτελείται κυρίως από καφέ-κόκκινες, πιο σκούρες γκρι-μαύρες και χρώματος του χρυσού αποχρώσεις.



Εικόνα 28 Νότια όψη του έργου «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό (πριν την επικάλυψη με κερί)



Εικόνα 29 Χρωματικές διαφοροποιήσεις του έργου «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό (πριν την επικάλυψη με κερί)



Εικόνα 30 Τμήμα ανατολικής όψης του έργου «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό

Βέβαια, σε κάποιες περιοχές ακόμη παραμένουν πράσινα προϊόντα, κυρίως στην περιοχή της βάσης και σε σημεία του κυρίως όγκου του γλυπτού χαμηλά κοντά στη βάση, αφού η διάβρωση εκεί ήταν αρκετά προχωρημένη και ο παρατεταμένος μηχανικός καθαρισμός θα προκαλούσε φθορές στην επιφάνεια.



Εικόνα 31 Περιοχή της βάσης του έργου «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό (πριν την επικάλυψη με κερί)

Μετά την επίστρωση του προστατευτικού κεριού, οι χρωματικές διαφοροποιήσεις εξομαλύνθηκαν και αυξήθηκε η στιλπνότητα του μετάλλου. Μακροσκοπικές εικόνες, μετά την επίστρωση του κεριού παρατίθενται παρακάτω (εικ. 32):



Εικόνα 32 Έργο “Πόλις” μετά την τελική συντήρηση (επίστρωση με κερί)

II. Βασικές μακροσκοπικές παρατηρήσεις της όψης του έργου «Ομάδα με πέντε Μορφές»

Το έργο «Ομάδα με πέντε Μορφές» εμφανίζει ανάλογη ποικιλία χρωμάτων με το έργο «Πόλις». Από τις παρακάτω φωτογραφίες (εικ. 33), παρατηρείται έντονη επικάλυψη υπόλευκου χρώματος (σε μεγαλύτερη έκταση από το γλυπτό «Πόλις»), καθώς και προϊόντα διάβρωσης- επικαθίσεις πράσινου, μπλε και μαύρου χρώματος.



Εικόνα 33 Μακροσκοπική απεικόνιση «Ομάδα με πέντε Μορφές»

Διατηρημένα σε καλύτερη κατάσταση τμήματα του έργου είναι (όπως και στο έργο «Πόλις»), αυτά που βρίσκονται σε εξώγλυφες επιφάνειες όπως και στο άνω τμήμα του γλυπτού. Η κακή αποστράγγιση του νερού από την βάση αλλά και η άμεση επαφή της τελευταίας με την υγρασία του εδάφους, το νερό του ποτίσματος αλλά και τα φυτά που την περιβάλλουν οδηγούν σε μια μεγαλύτερη ποικιλία αποχρώσεων (εικ. 34).



α] ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΟΨΗ



β] ΝΟΤΙΑ ΟΨΗ



γ] ΒΟΡΙΝΗ ΟΨΗ



δ] ΔΥΤΙΚΗ ΟΨΗ

Εικόνα 34 Χρωματικές διαφοροποιήσεις στην περιοχή της βάσης του έργου “Ομάδα με πέντε μορφές”

III. Βασικές μακροσκοπικές παρατηρήσεις της όψης του έργου «Μπουκέτο»

Στο έργο «Μπουκέτο» παρατηρήθηκαν μακροσκοπικά περιοχές που έχουν διατηρήσει μερικώς το αρχικό χρώμα, περιοχές υπόλευκου χρώματος (σε μικρότερη έκταση από τα άλλα δύο έργα), πράσινου χρώματος καθώς και αρκετά σκούρες (σχεδόν μαύρες) περιοχές (εικ. 35, 36).



Εικόνα 35 Μακροσκοπική απεικόνιση «Μπουκέτο»_1



Εικόνα 36 Μακροσκοπική απεικόνιση «Μπουκέτο»_2

Ακόμη και σε περιοχές, σχετικά προστατευμένες από την βροχή, παρατηρούνται διάφορα χρώματα στις επικαθίσεις- προϊόντα διάβρωσης. Επιπλέον ρηγματώσεις - μικρορηγματώσεις είναι πιο συχνά εμφανείς στο έργο αυτό. Αυτές μπορεί να οφείλονται σε ατέλειες του υλικού κατά την κατασκευή του ή ακόμη στην πρόθεση του καλλιτέχνη.



Εικόνα 37 Λεπτομέρειες επιφανειών στο έργο «Μπουκέτο»

Στις εικ. 37 παρατηρούνται λεπτομέρειες των επιφανειών του “Μπουκέτου”. Η κατανομή των υπόλευκων επικαθίσεων στην επιφάνεια διαφοροποιείται τοπικά σε παχύρευστα συνεκτικής δομής στρώματα, σε πιο αραιά στρώματα, σε κηλίδες καθώς και σε παχείς λευκούς κόκκους. Πράσινες περιοχές εντοπίζονται κυρίως σε σχετικά προστατευμένα σημεία του γλυπτού. Επιπλέον στο έργο αξιοσημείωτη είναι η παρουσία ρωγμών ποικίλων μεγεθών. Τέλος, στη βάση του έργου που αποτελείται από πωρόλιθο, εντοπίζονται πράσινου χρώματος επικαθίσεις, απώλειες υλικού και ρηγματώσεις (εικ 38). Εντοπίζεται απώλεια υλικού και ρηγματώσεις. Η πράσινη απόχρωση ενδεχομένως να οφείλεται σε βιοδιάβρωση ή/και στα διαλυτοποιημένα προϊόντα διάβρωσης του μετάλλου που καταλήγουν στη βάση.



Εικόνα 38 Κατάσταση της βάσης του έργου «Μπουκέτο»

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΦΟΡΗΤΗ ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

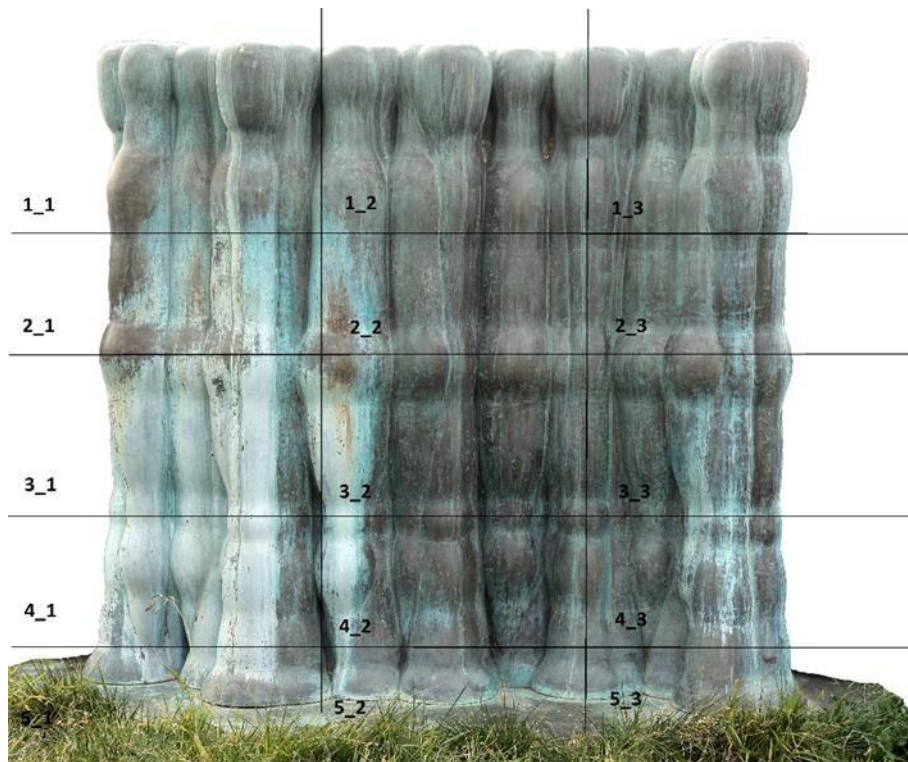
4.1.1 Έργο: «Πόλις»

Α) Πριν τις επεμβάσεις καθαρισμού

Η χρήση φορητού μικροσκοπίου έγινε στις επιφάνειες που παρουσίαζαν μακροσκοπικά χρωματικές διαφοροποιήσεις. Για την κωδικοποίηση των σημείων που παρατηρήθηκαν από το φορητό μικροσκόπιο στο έργο «Πόλις», έγινε ο χωρισμός του έργου σε ζώνες (τέσσερις οριζόντιες και τρεις κάθετες για την μπροστινή όψη και σε πέντε οριζόντιες και τρεις κάθετες για την πίσω όψη του γλυπτού), λόγω του μεγάλου μεγέθους του γλυπτού. Διευκρινίζεται ότι μετά τη μετακίνηση του γλυπτού εντός του τμήματος συντήρησης η Νότια πλευρά αποτελούσε την Μπροστινή όψη, ενώ η Βόρεια αποτελούσε την πίσω όψη με αποτέλεσμα στην κωδικοποίηση όπου F (front) αντιστοιχεί η Νότια και όπου B (back) η Βόρεια. Στη συνέχεια παρατίθενται οι όψεις, ο διαχωρισμός σε ζώνες και η κωδικοποίησή τους.

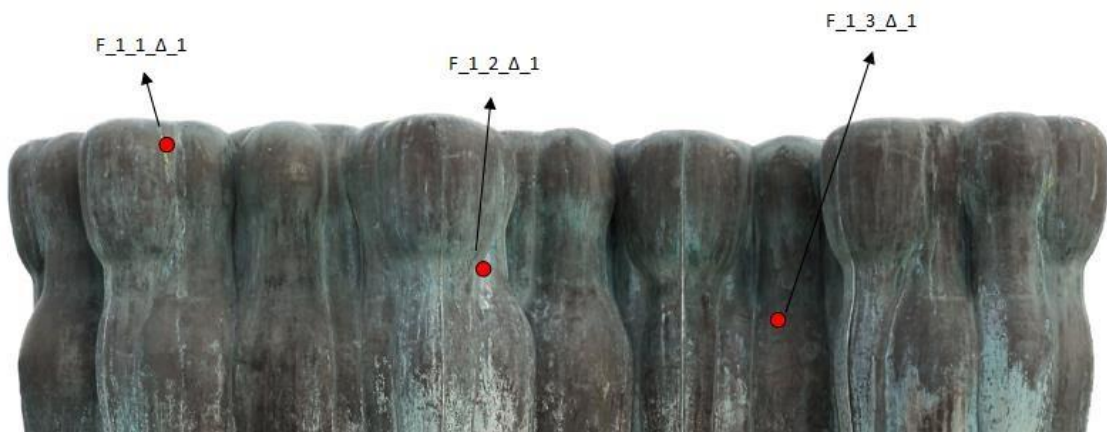


Εικόνα 39 Μπροστινή όψη - ζώνες μετρήσεων



Εικόνα 40 Πίσω όψη - ζώνες μετρήσεων

Παρακάτω παρατίθενται τα σημεία για την Μπροστινή (νότια) όψη με την ανάλογη κωδικοποίηση:



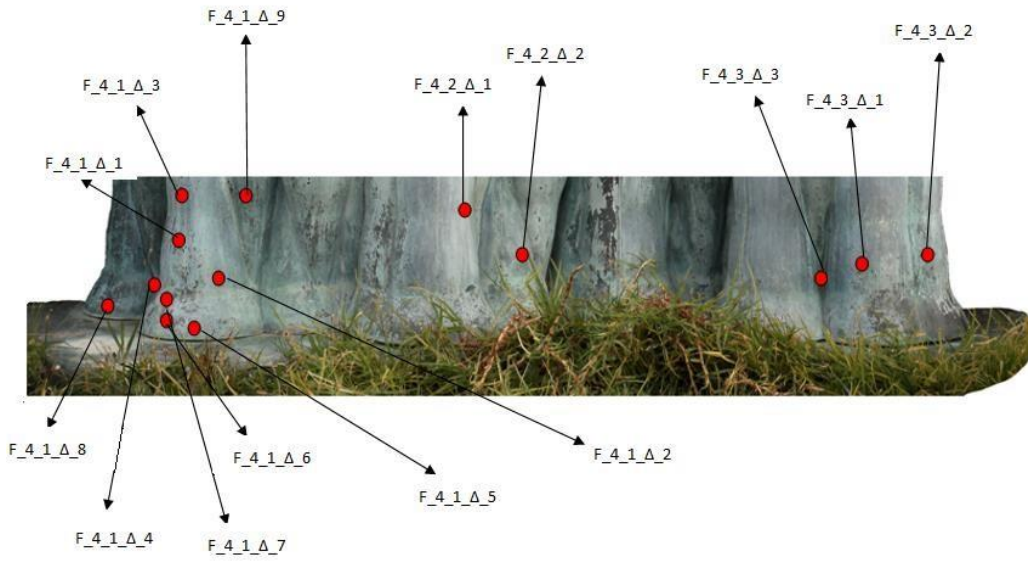
Εικόνα 41 Σημεία στη Ζώνη 1



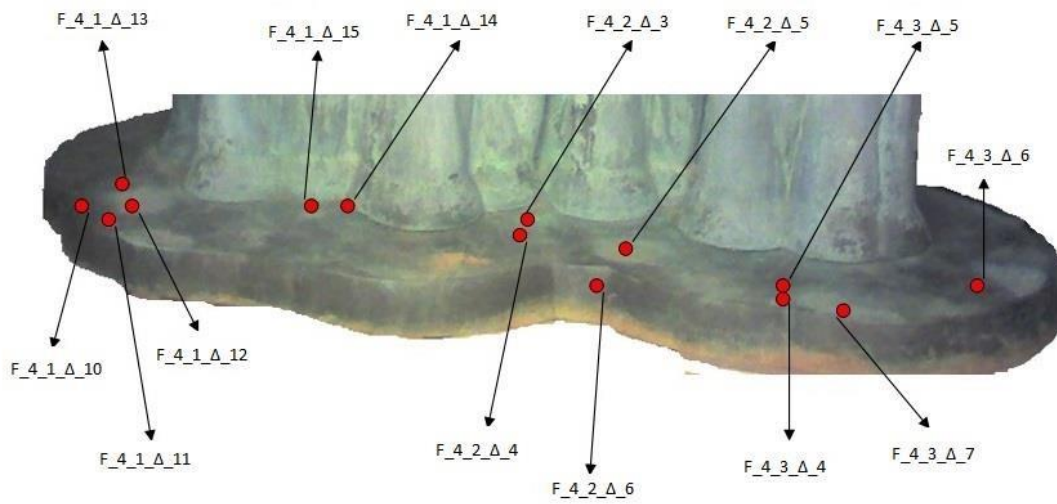
Εικόνα 42 Σημεία στη Ζώνη 2



Εικόνα 43 Σημεία στη Ζώνη 3



Εικόνα 44 Σημεία στη Ζώνη 4

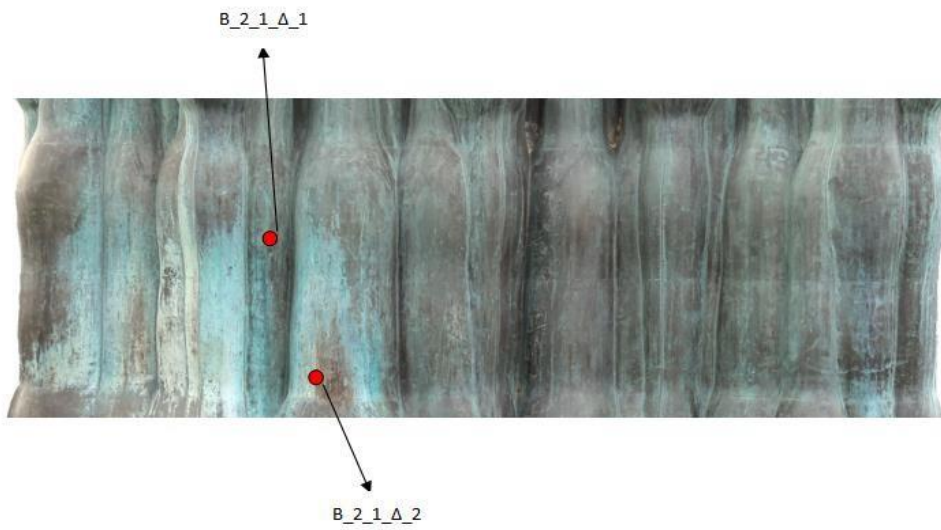


Εικόνα 45 Σημεία στη Ζώνη 4 Βάση

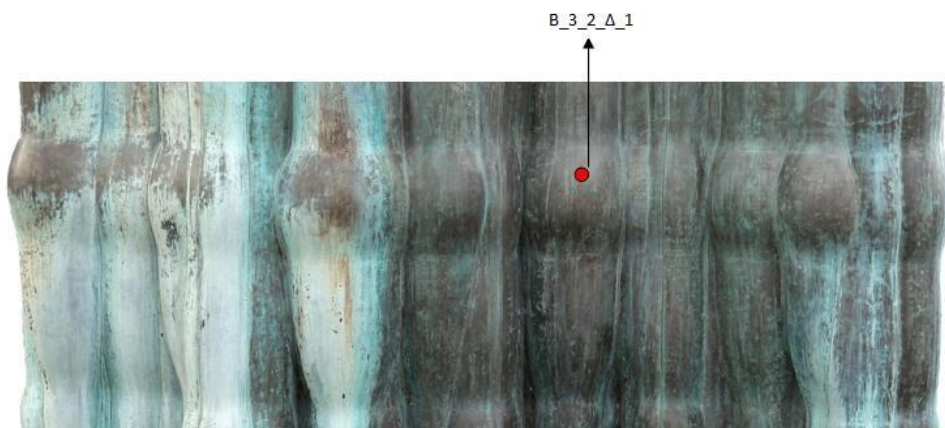
Σημεία της Πίσω (βόρειας) όψης:



Εικόνα 48 Σημεία στη Ζώνη 1



Εικόνα 47 Σημεία στη Ζώνη 2

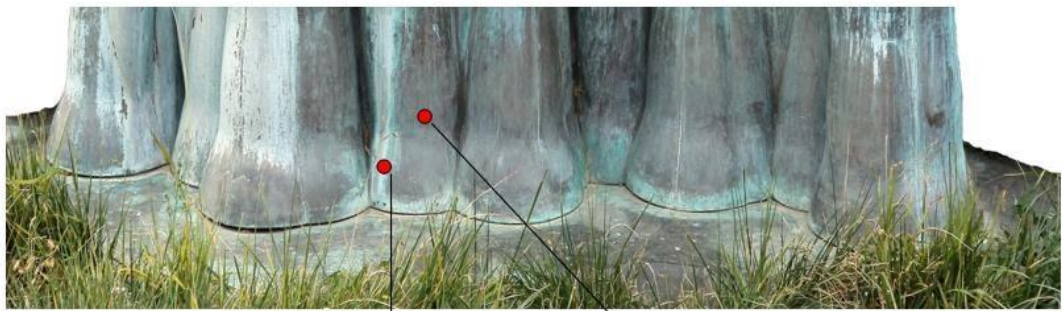


Εικόνα 46 Σημεία στη Ζώνη 3



B_4_3_Δ_1

Εικόνα 49 Σημεία στη Ζώνη 4

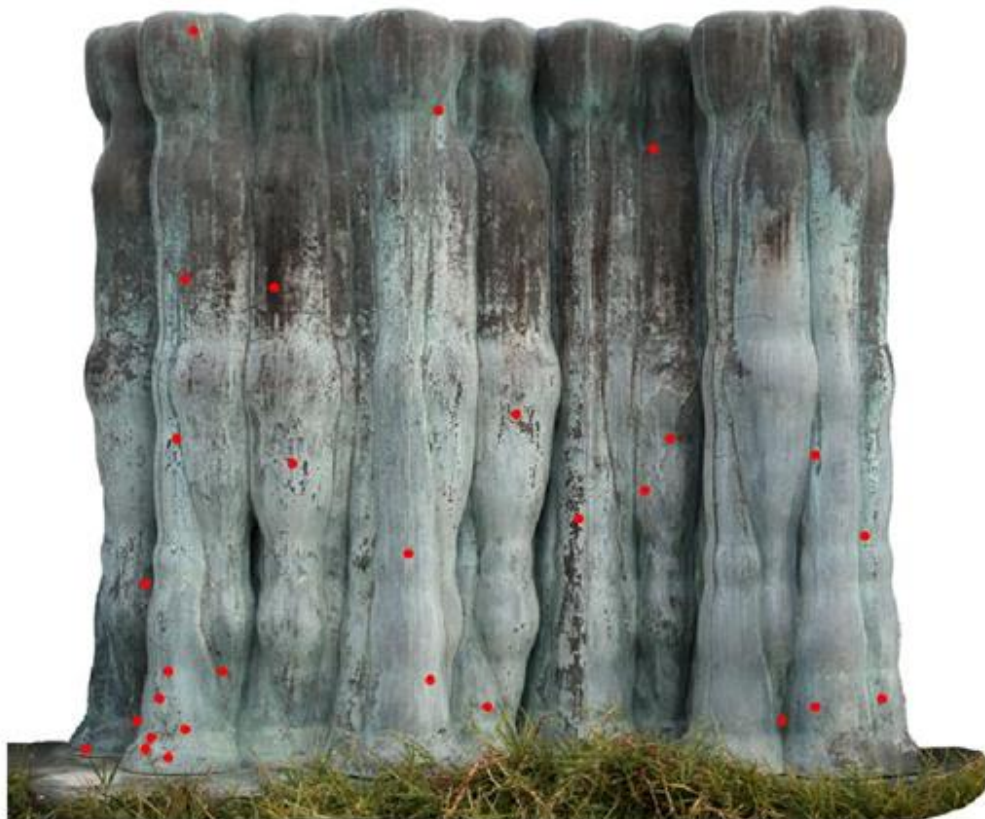


B_5_1_Δ_1

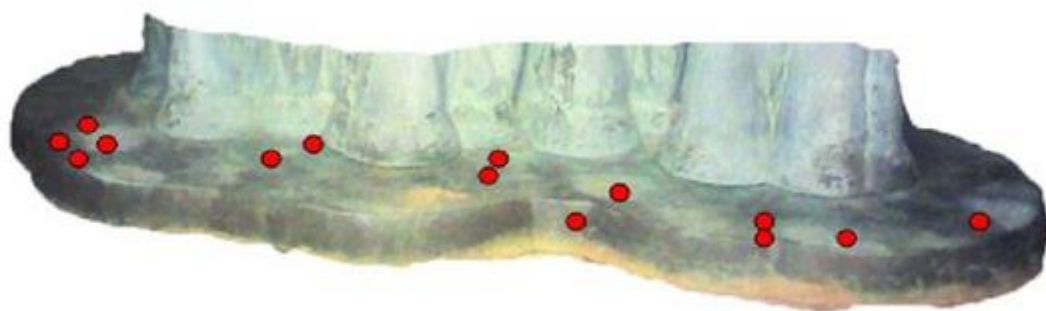
B_5_2_Δ_1

Εικόνα 50 Σημεία Μετρήσεις στη Ζώνη 5

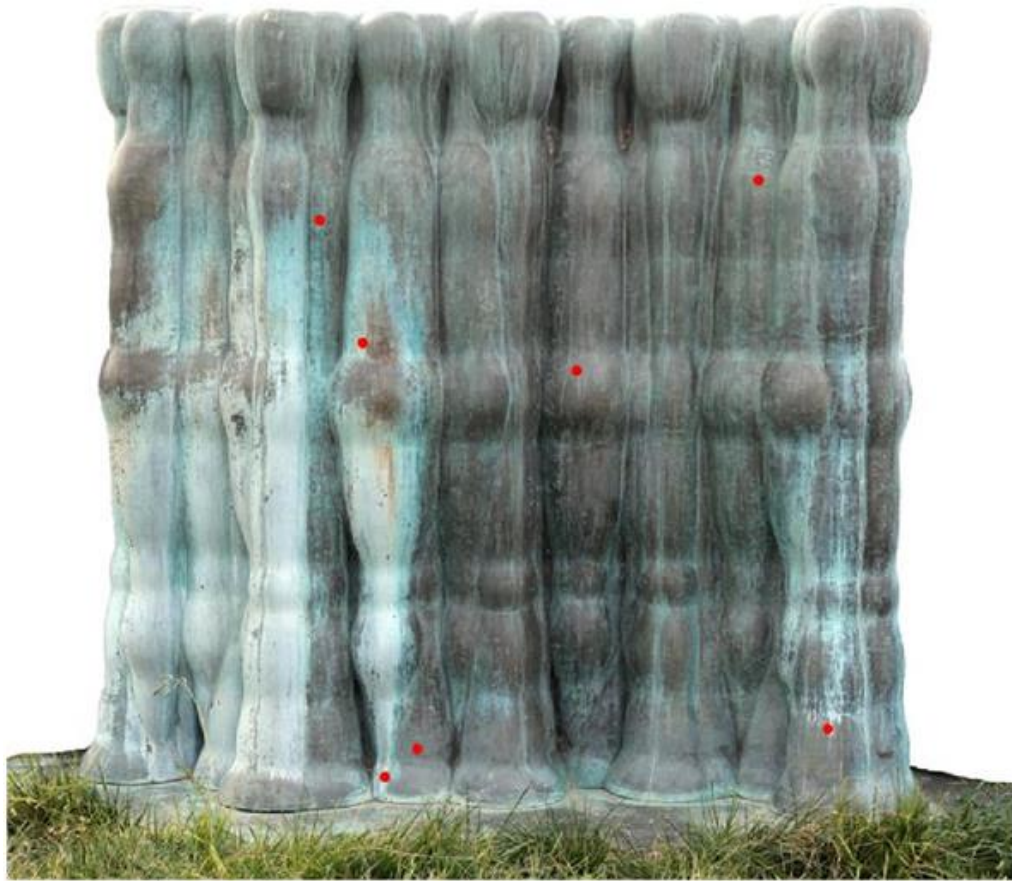
Στις παρακάτω εικόνες, παρατίθενται τα σημεία παρατήρησης με το φορητό μικροσκόπιο πιο συγκεντρωτικά για την κάθε όψη του γλυπτού (εικ. 51, 52, 53):



Εικόνα 51 Σημεία παρατήρησης με μικροσκόπιο του έργου «Πόλις» [νότια όψη]



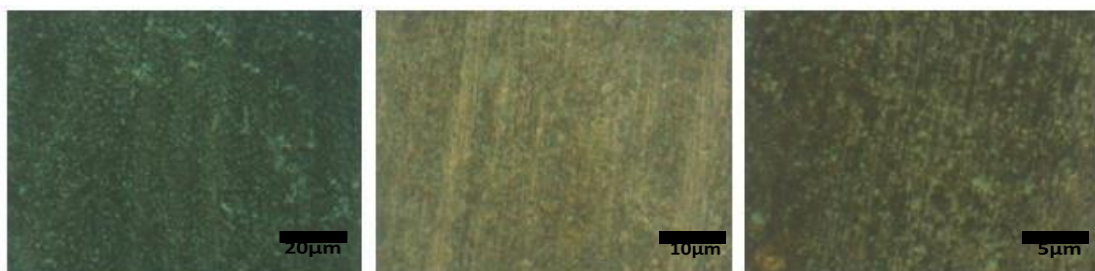
Εικόνα 52 Σημεία παρατήρησης με μικροσκόπιο του έργου «Πόλις» [βάση νότιας όψης]



Εικόνα 53 Σημεία παρατήρησης με μικροσκόπιο του έργου «Πόλις» [βορινή όψη]

Παρακάτω παρατίθενται εικόνες από αντιπροσωπευτικές περιοχές διαφόρων αποχρώσεων του γλυπτού «Πόλις».

1. Αντιπροσωπευτικό δείγμα από καθαρή επιφάνεια

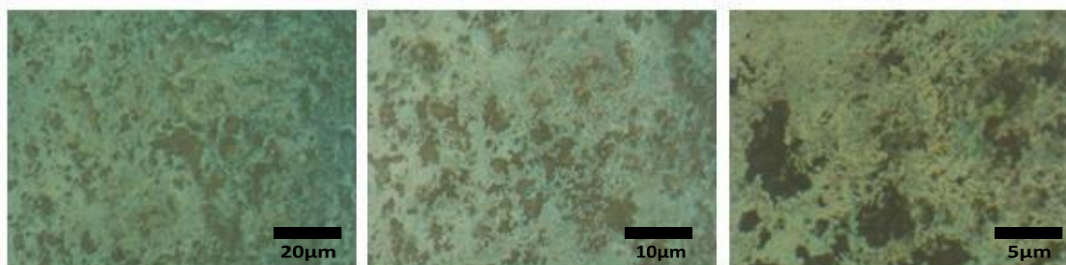


Εικόνα 54 Δείγμα Β_1_3_1 από οπτικά καθαρή περιοχή (μη πολωμένο φως)

Στην εικόνα 54, φαίνεται μια οπτικά καθαρή επιφάνεια του έργου. Παρατηρούνται γραμμές στην επιφάνεια, που οφείλονται είτε στη κατεργασία του έργου πριν την τελική μορφοποίηση, είτε σε μηχανικό καθαρισμό που έχει ήδη υποστεί το έργο σε προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης. Οι γραμμές με λαμπερό καφέ-κόκκινο χρώμα, αντιστοιχούν στον καθαρό μπρούντζο. Η πιο σκούρα απόχρωση πιθανότατα αντιστοιχεί στην πάτινα που είχε εφαρμοσθεί

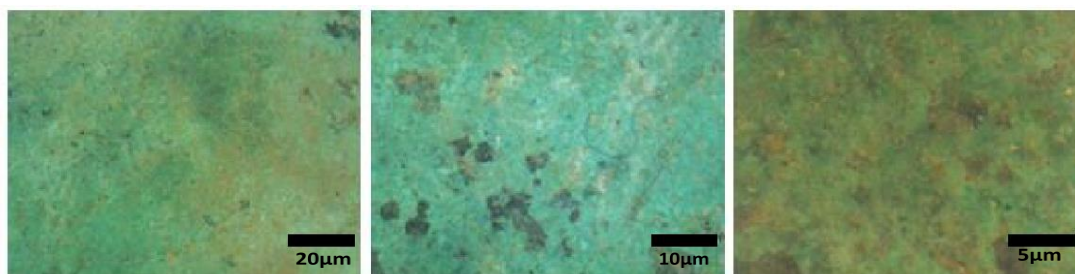
στο γλυπτό, ενώ ταυτόχρονα παρατηρούνται και σημεία πιο έντονου πράσινου. Παρατηρείται ότι, αν και μακροσκοπικά εμφανίζεται ως καθαρή επιφάνεια ενδεχομένως δεν είναι. έχει φύγει η πάτινα

2. Αντιπροσωπευτικά δείγματα από περιοχές μπλε-πράσινης απόχρωσης



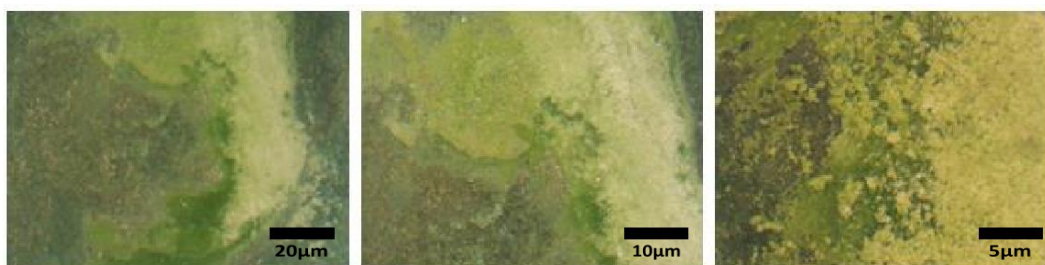
Εικόνα 55 Δείγμα F_1_2_Δ1 από περιοχή μπλε-πράσινης απόχρωσης (μη πολωμένο φως)

Από τις παραπάνω εικόνες (εικ. 55) παρατηρείται επικάλυψη με έντονη μπλε-πράσινη απόχρωση, με συνέπεια να αλλάζει το χρώμα και η επιφανειακή υφή της τεχνητής πάτινας (καφέ). Η επικάλυψη καλύπτει με ασυνεχή τρόπο την επιφάνεια του μετάλλου. Ενδέχεται το στρώμα να βρίσκεται στο αρχικό στάδιο ανάπτυξής του ή η ασυνέχεια της δομής του να οφείλεται στην διαλυτοποίησή του. Τέλος η ανομοιογένειά του μπορεί να οφείλεται στην μορφολογία της επιφάνειας που έρχεται σε επαφή.



Εικόνα 56 Δείγμα F_4_2_Δ2 από περιοχή μπλε-πράσινης απόχρωσης (πολωμένο φως)

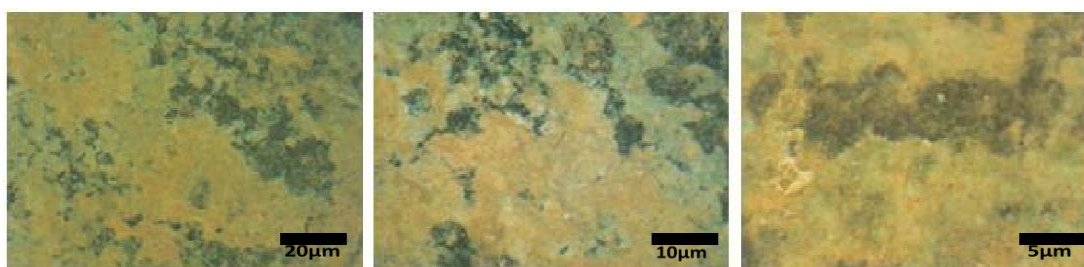
Στην εικ. 56 παρατηρείται επικάλυψη έντονου πράσινου χρώματος με διάφορες προσμίξεις. Επίσης παρατηρείται ένα στρώμα καφέ χρώματος κάτω από την πράσινη στρώση. Η Το στρώμα δείχνει να έχει καλή πρόσφυση στο μέταλλο και αρκετά συνεκτική δομή. Η συνεκτική αυτή δομή ενδέχεται να παθητικοποιεί το μέταλλο, δηλαδή να παίζει προστατευτικό ρόλο σε περαιτέρω τάσεις διάβρωσης. Η προστατευτική στοιβάδα, βέβαια δεν γίνεται αντιληπτή στο οπτικό μικροσκόπιο. Η μορφολογία και το χρώμα του στρώματος αυτού παραπέμπει στα χαρακτηριστικά θειούχων ενώσεων του χαλκού (βροχαντίτη ή αντλερίτη). [70]



Εικόνα 57 Δείγμα F_1_1_Δ1 από περιοχή πράσινης απόχρωσης (μη πολωμένο φως)

Στην εικόνα 57, παρατηρείται επικάλυψη με έντονο ανάγλυφο στο μητρικό μέταλλο. Παρατηρούνται δύο κυρίως στρώσεις: μία ανοιχτού πράσινου χρώματος και μία με πιο σκούρα πράσινη απόχρωση κάτω από την προηγούμενη. Η επικάλυψη αφορά πιθανόν παρουσία οργανικού φορτίου από περιττώματα πτηνών. Σημειώνεται ότι οργανικής προέλευσης συστατικά δρουν ως συνδετικό υλικό των υπόλοιπων συστατικών διάβρωσης.

3. Αντιπροσωπευτικό δείγμα από περιοχή καφέ απόχρωσης



Εικόνα 58 Δείγμα F_4_2_Δ1 από περιοχή καφέ απόχρωσης (πολωμένο φως)

Στην εικόνα 58 παρατηρείται επικάλυψη καφέ χρώματος. Η επικάλυψη δείχνει να είναι αρκετά ανομοιομορφη. Εντοπίζονται περιοχές πράσινου χρώματος. Ενδέχεται να πρόκειται για μίγμα σκόνης, χρώματος και άλλων συστατικών, καθώς η περιοχή αυτή βρίσκεται στην βάση του γλυπτού, όπου και τέτοιου είδους αποθέσεις ευνοούνται.

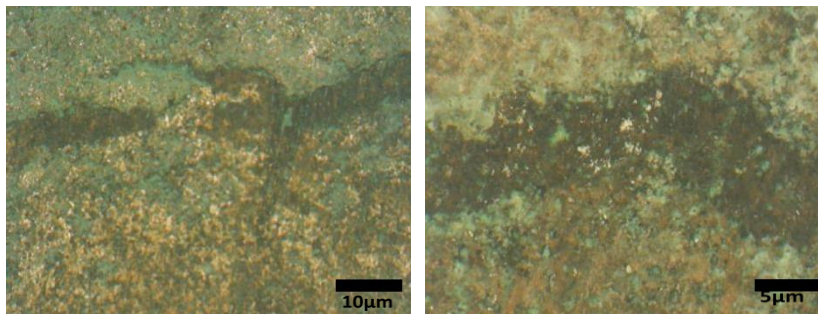
4. Αντιπροσωπευτικό δείγμα από σκούρες-μαύρες περιοχές



Εικόνα 59 Δείγμα F_2_1_Δ1 από περιοχή σκούρας-μαύρης απόχρωσης(πολωμένο φως)

Στις παραπάνω εικόνες (εικ. 59) παρατηρείται μαύρη προς σκούρο πράσινο (με προσμίξεις) επικάλυψη, η οποία καλύπτει τελείως σχεδόν την επιφάνεια του μετάλλου. Τοπικά συνυπάρχουν και πράσινου χρώματος στρώματα. Μακροσκοπικά, οι μαύρες αυτές περιοχές εντοπίζονται εκεί που δεν υπάρχουν έντονες λευκές επικαθίσεις. Επιπλέον, εντοπίστηκαν και σε κάποιες περιοχές της βάσης. Αν και η δομή του σκούρου αυτού στρώματος είναι συνεκτική με καλή πρόσφυση στο μέταλλο, στις εικόνες παρουσιάζονται και σημεία αποφλοιώσης, φανερόντας σε δεύτερο στάδιο καφέ ανοιχτά και πράσινα υποκείμενα στρώματα.

5. Αντιπροσωπευτικό δείγμα ρηγματώσεων



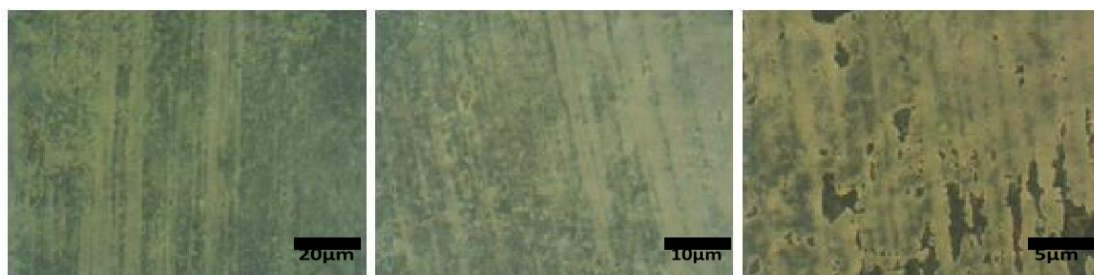
Εικόνα 60 Δείγμα F_1_3_Δ1 ρωγή (πολωμένο φως)

Οι εικόνες 60, προέρχονται από περιοχή του γλυπτού που ήταν ορατή μακροσκοπικά η ρωγή. Παρατηρείται ότι τα περισσότερα προϊόντα διάβρωσης-επικαθίσεις βρίσκονται στις πιο εκτεθειμένες περιοχές, δηλ. γύρω από την ρωγή. Βεβαίως, παρατηρούμε ότι πράσινα σημεία διάβρωσης βρίσκονται και στο εσωτερικό της. Καφέ στρώμα βρίσκεται κάτω από την πράσινη στρώση. Οι ρωγμές μπορεί να έχουν προκληθεί είτε από κάποια ατέλεια του κράματος χύτευσης, είτε από καταπόνηση του υλικού λόγω θερμοκρασιακών μεταβολών.

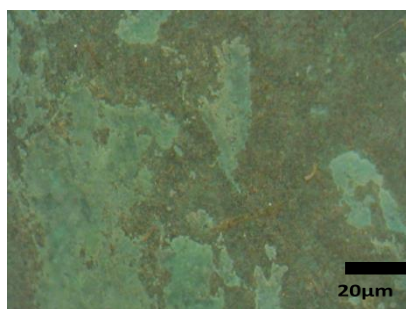
6. Αντιπροσωπευτικά δείγματα από υπόλευκες περιοχές



Εικόνα 61 Δείγμα F_4_2_Δ5 από υπόλευκη περιοχή (πολωμένο φως)



Εικόνα 62 Δείγμα F_4_2_Δ6 από υπόλευκη περιοχή (πολωμένο φως)



Εικόνα 63 Δείγμα F_4_2_Δ7 από υπόλευκη-μπλε κηλιδωτή περιοχή (μη πολωμένο φως)

Οι επικαθίσεις υπόλευκου χρώματος καλύπτουν περίπου τα δύο τρίτα σε ποσοστό το γλυπτό. Η μορφολογία της λευκής επικάλυψης παρουσιάζει ποικιλομορφία. Οι λεπτές λευκές στρώσεις, δείχνουν να έχουν καλή πρόσφυση με την επιφάνεια (εικ. 64α) ενώ οι παχείς στρώσεις φαίνονται να αποκολλώνται εύκολα από αυτήν (εικ. 64β, 65), κάνοντας το μοτίβο πάνω στην επιφάνεια κηλιδωτό. Από τις εικόνες του μικροσκοπίου (εικ. 61, 62, 63) παρατηρείται ότι ως ένα ορισμένο πάχος η επικάλυψη αυτή έχει καλή επικαλυπτικότητα. Μπλε αποχρώσεις, επίσης βρίσκονται σε πιο λεπτές στρώσεις της λευκής κρούστες ή σε λευκές κηλίδες (μικροσκοπίου εικ. 63, και μακροσκοπικά εικ. 65α, 65β). Η γαλάζια αυτή απόχρωση πιθανόν γίνεται πιο ορατή πάνω σε λευκό υπόστρωμα, και μπορεί να προέρχεται από τη διαλυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης του μετάλλου.

Επίσης παρατηρείται ότι στα σημεία που αποκολλάται η λευκή στρώση, δεν εμφανίζονται έντονα ή και καθόλου περιοχές με πράσινη απόχρωση. Το λευκό στρώμα, λοιπόν, ενδέχεται να μπορεί να έχει προστατευτικό ρόλο για την αρχική πάτινα του γλυπτού.

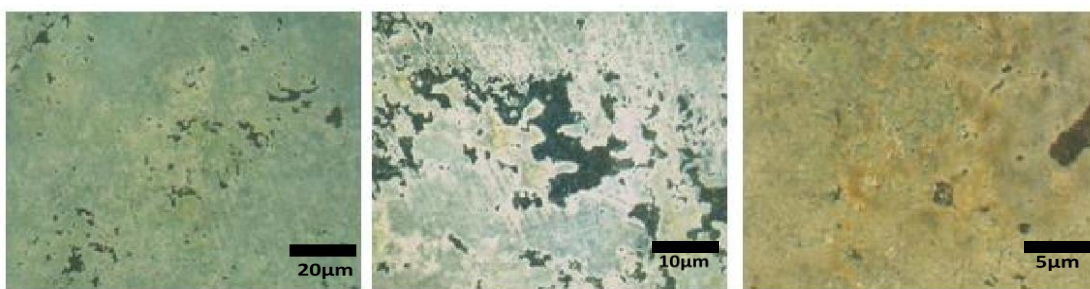
Τέλος, δεδομένου ότι τα προϊόντα διάβρωσης του μπρούντζου (χαλκού) δεν έχουν λευκή απόχρωση, μπορούμε να αποδώσουμε την εμφάνιση της λευκής επικάλυψης σε επικαθίσεις ανθρακικού ασβεστίου, λόγω έντονης παρουσίας υγρασίας.



Εικόνα 64 Κατανομή υπόλευκης επικάλυψης στην μεταλλική επιφάνεια_1 α) Λεπτή στρώση λευκής με καλή επικαλυπτικότητα, β) παχιά στρώση λευκής κρούστας με μικρή συνεκτικότητα (κηλίδες)



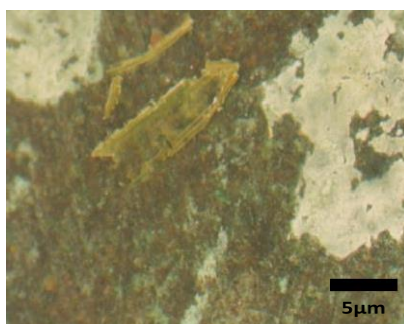
Εικόνα 65 Επικαλυπτικότητα λευκής επικάλυψης στην μεταλλική επιφάνεια_2 α) Αποκόλληση παχιάς λευκής κρούστας, και μπλε σημάδια στα λεπτά στρώματα αυτής, β) μπλε αποχρώσεις σε εξασθετισμένες λευκές κηλίδες



Εικόνα 66 Δείγμα F_4_1_Δ3 από υπόλευκη περιοχή με πορτοκαλί αποχρώσεις (πολωμένο φως)

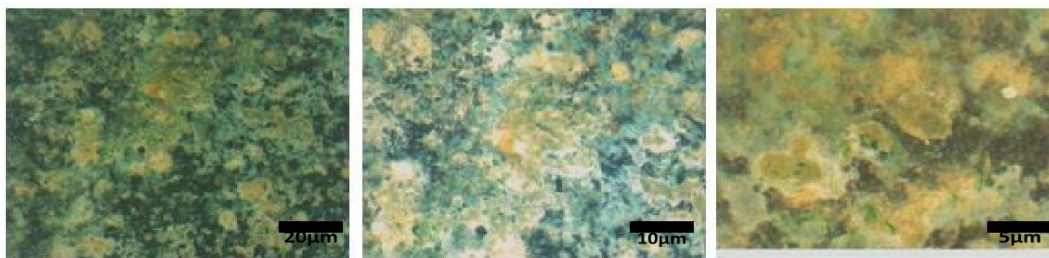


Εικόνα 67 Δείγμα F_3_1_Δ2 από υπόλευκη περιοχή με πορτοκαλί αποχρώσεις (πολωμένο φως)



Εικόνα 68 Δείγμα F_4_1_Δ4 από υπόλευκη περιοχή με πορτοκαλί αποχρώσεις (μη πολωμένο φως)

Μαζί με την λευκή επικάλυψη παρατηρούνται πορτοκαλί χρώματος στρώσεις (εικ. 66, 67, 68). Οι πορτοκαλί αυτές περιοχές βρίσκονται σποραδικά στα υπόλευκα στρώματα. Επίσης, οι πορτοκαλί αυτές περιοχές φαίνεται να συνυπάρχουν και με προϊόντα διάβρωσης πράσινου χρώματος, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 69:



Εικόνα 69 Δείγμα F_4_1_Δ5 από υπόλευκη-πράσινη περιοχή με πορτοκαλί αποχρώσεις

Γενική διαπίστωση αποτελεί το γεγονός, ότι επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης παρατηρήθηκαν σε όλα σχεδόν τα σημεία όπου χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μικροσκόπιο, ακόμη και σε περιοχές που μακροσκοπικά έδειχναν καθαρές. Επίσης, υπολείμματα κεριού δεν βρέθηκαν σε κανένα σημείο παρατήρησης με το οπτικό μικροσκόπιο, ούτε σε αναμενόμενες περιοχές της επιφάνειας. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγάλη διάρκεια έκθεσης του έργου σε εξωτερικό περιβάλλον, χωρίς επέμβαση συντήρησης.

B) Μετά τις επεμβάσεις καθαρισμού

Μια λεπτομέρεια της επιφάνειας που αναδείχθηκε μετά τον μηχανικό καθαρισμό και αποτελεί επαναλαμβανόμενο μοτίβο πάνω στην επιφάνεια είναι η παρακάτω:



Εικόνα 70 Δείγμα B_5_1 από περιοχή διαφορετικής υφής της μεταλλικής επιφάνειας (μη πολωμένο φως)

Στην εικόνα 70, παρατηρείται ότι η μορφολογία της μεταλλικής επιφάνειας παρουσιάζει διαφοροποιήσεις. Υπάρχουν δύο στρώσεις, όπου η μία είναι ανομοιομορφη και η υπερκείμενη σε αυτή στρώση, είναι στιλπνή και λεία αλλά διαθέτει έντονες γραμμώσεις. Η τελευταία αποτελεί και την πάτινα του έργου. Παρατηρείται, λοιπόν ότι κατά τόπους υπάρχει απώλεια πάτινας, γεγονός που μπορεί να επιταχύνει τον ρυθμό διάβρωσης.



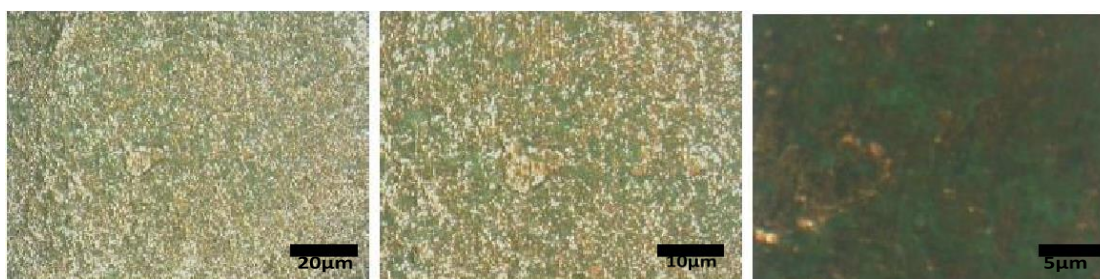
Εικόνα 71 Δείγμα F_3_1_2 από καθαρή περιοχή με στιλπνότητα (μη πολωμένο φως)

Στην εικ. 71, φαίνεται περιοχή του γλυπτού, όπου πριν τον καθαρισμό επικρατούσε επικάθιση υπόλευκου χρώματος σε μορφή κηλίδων. Πλέον στην περιοχή αυτή φαίνεται ότι έχουν απομακρυνθεί πλήρως οι υπόλευκες επικαθήσεις, αναδεικνύοντας την μορφολογία της επιφάνειας. Το λευκό στρώμα ακολουθούσε πιστά την υφή της επιφάνειας.



Εικόνα 72 Δείγμα B_5_1 από περιοχή πράσινου χρώματος (πολωμένο φως)

Η περιοχή που φαίνεται στην εικ. 72, βρίσκεται χαμηλά κοντά στη βάση, όπου ακόμα και μετά τον καθαρισμό παραμένει η ενιαία και συμπαγής πράσινη επικάθιση-προϊόν διάβρωσης, ενώ πλέον έχουν κάνει την εμφάνισή τους οξείδια του χαλκού (ενδεχομένως κυπρίτη) τα οποία πριν τον καθαρισμό δεν ήταν τόσο εμφανή (κόκκινου χρώματος). Η ανομοιογένεια της επιφάνειας προκαλεί έντονη πρόσδεση των στρωμάτων αυτών στο μέταλλο, καθιστώντας την απομάκρυνσή τους δύσκολη.

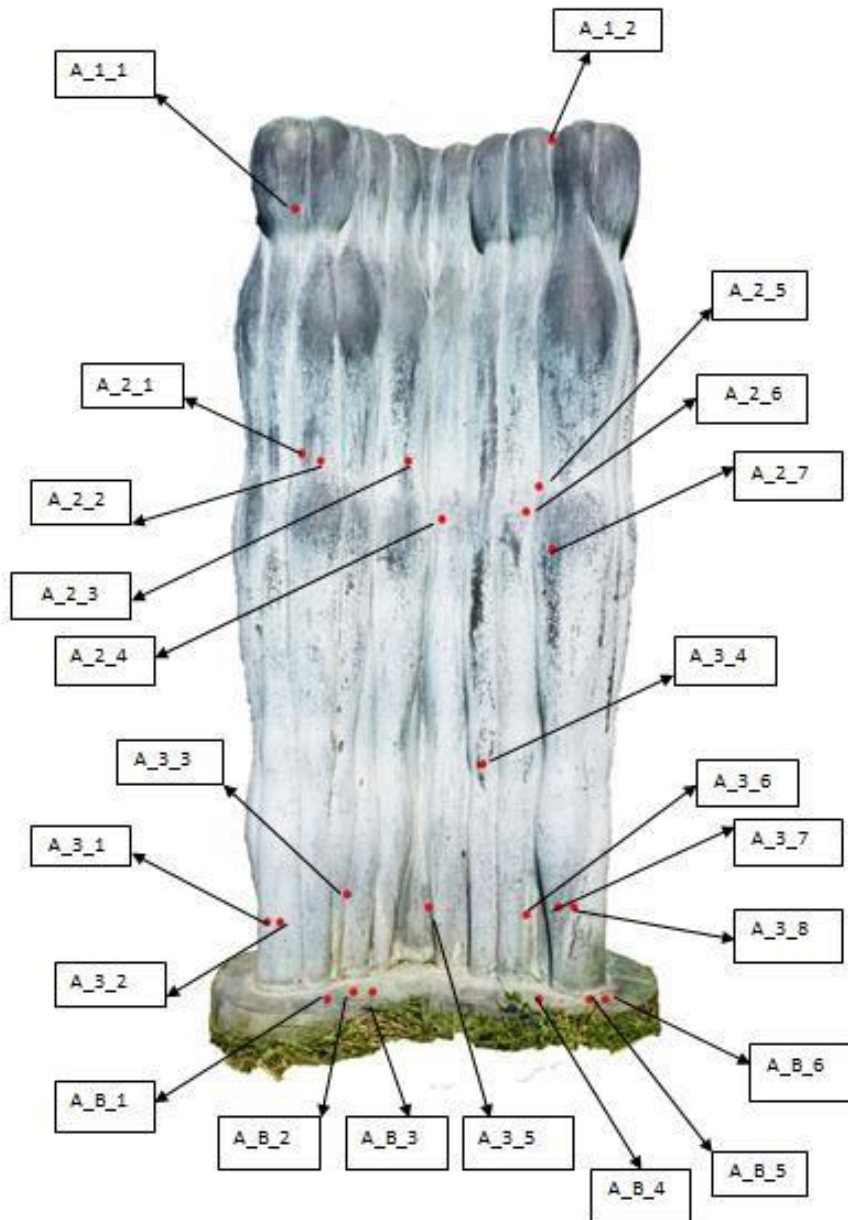


Εικόνα 73 Δείγμα B_2_1_1 από περιοχή πρασινωπού χρώματος (πολωμένο φως)

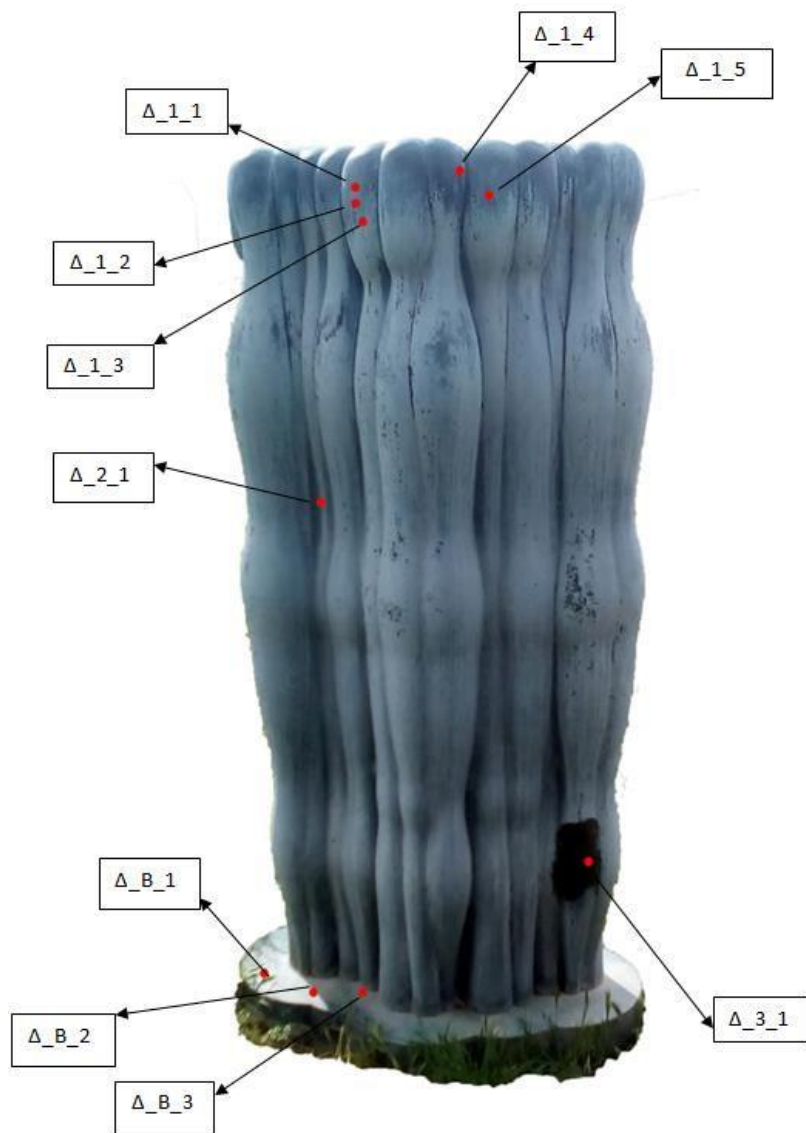
Στην εικ. 73 παρατηρείται ότι η πράσινη επικάθιση - προϊόν διάβρωσης δεν έχει απομακρυνθεί πλήρως. Η επιφάνεια είναι τραχιά και ευνοεί πιθανώς τη δημιουργία τέτοιων στρωμάτων και ο μηχανικός καθαρισμός σε τέτοια σημεία είναι δύσκολος.

4.1.2 Έργο: «Ομάδα με Πέντε μορφές»

Οι βασικές αποχρώσεις στο έργο «Ομάδα με πέντε μορφές» είναι ανάλογες με αυτές του έργου «Πόλις». Η κωδικοποίηση των σημείων παρατήρησης με φορητό μικροσκόπιο έγινε με αντίστοιχο τρόπο με αυτή του έργου «Πόλις».



Εικόνα 74 Σημεία παρατήρησης με φορητό μικροσκόπιο στο έργο «Ομάδα με Πέντε Μορφές» (ανατολική όψη)



Εικόνα 75 Σημεία παρατήρησης με φορητό μικροσκόπιο στο έργο «Ομάδα με Πέντε Μορφές» (δυτική όψη)

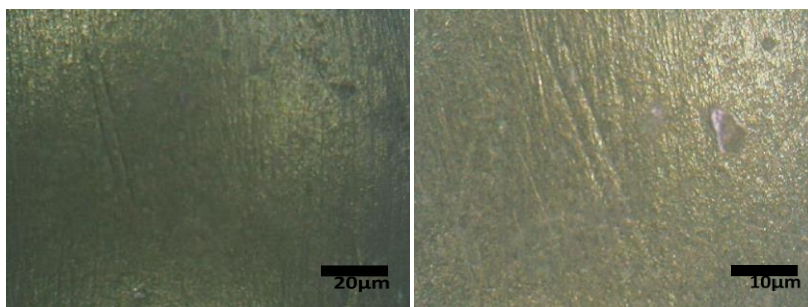
Οι παρατηρήσεις αντιπροσωπευτικών σημείων παρουσιάζονται ως εξής:

1. Αντιπροσωπευτικό δείγμα από καθαρή περιοχή

Αρχικά παρατίθεται το σημείο, το οποίο αποτελεί δείγμα καθαρής επιφάνειας και σημείο αναφοράς (εικ.76).



Εικόνα 76 Καθαρή επιφάνεια στο έργο «Ομάδα με Πέντ Μορφές»

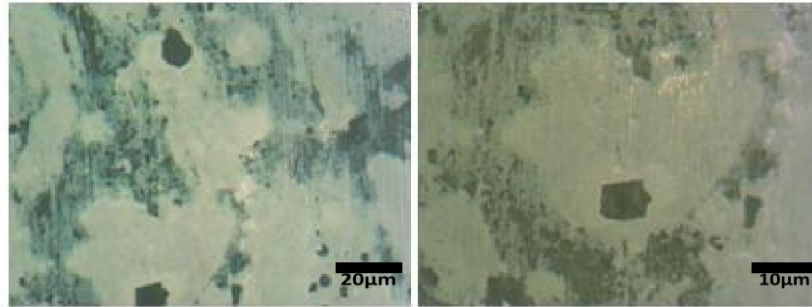


Εικόνα 77 Δείγμα από οπτικά καθαρή περιοχή (μη πολωμένο φως)

Οι εικ. 77 παρουσιάζουν ένα τμήμα της επιφάνειας του γλυπτού που είναι σχετικά καθαρό, καθώς υπέστη επιφανειακό μηχανικό καθαρισμό σε μια δοκιμή των κατάλληλων εργαλείων για τον καθαρισμό του. Η σκούρα πάτινα σε συνδυασμό με τις λεπτομέρειες των γραμμώσεων της επιφάνειας αποτελούν ένα δείγμα για την αρχική κατάσταση του έργου.

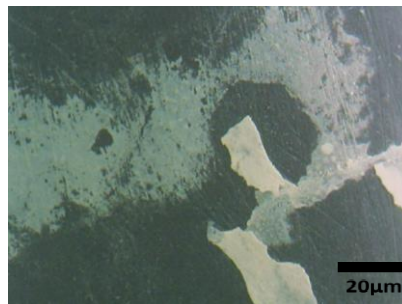
2. Αντιπροσωπευτικά δείγματα από υπόλευκες περιοχές

Το έργο “Ομάδα με Πέντε Μορφές” καλύπτεται εκτενώς από υπόλευκες επικαθίσεις. Σε κάποιες περιοχές η υπόλευκη στρώση είναι πιο ομοιόμορφη, με καλή πρόσφυση στην επιφάνεια, σε άλλα σημεία είναι κηλιδωτή και με μεγαλύτερη ανομοιομορφία, ενώ άλλοτε ακολουθεί τη φορά της επίστρωσης της πάτινας, όπως ακριβώς και στο «Πόλις».



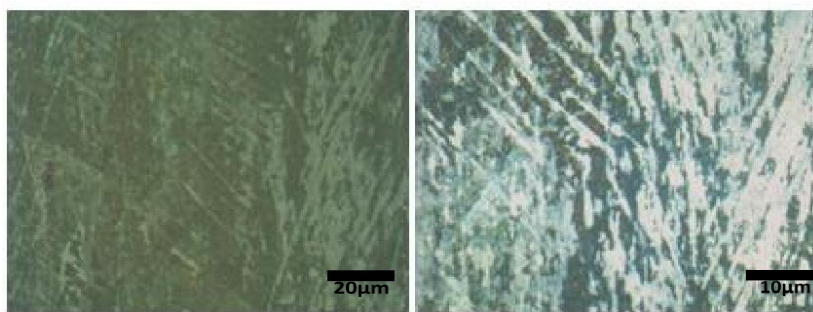
Εικόνα 78 Δείγμα A_3_8 από κηλιδωτή λευκή περιοχή (μη πολωμένο φως)

Στην εικ. 78 παρατηρείται η μορφολογία της λευκής επικάλυψης. Εκτείνεται με ασυνεχή τρόπο στην επιφάνεια, σχηματίζοντας λευκές κηλίδες. Τοπικά εμφανίζονται και αποκολλήσεις της λευκής στρώσης, κυρίως στις περιοχές που το στρώμα είναι πιο παχύ. Ανάμεσα στις υπόλευκες κηλίδες, αναδεικνύονται οι γραμμές της επίστρωσης της πάτινας.



Εικόνα 79 Δείγμα από περιοχή με υπόλευκο-μπλε και υπόλευκο χρώμα (μη πολωμένο φως)

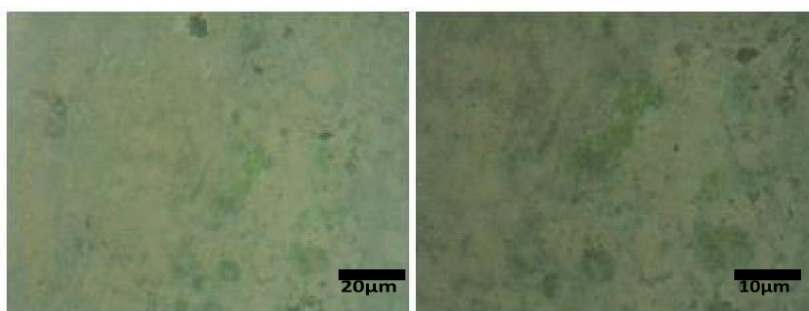
Στην εικόνα 79, παρατηρούνται μία ανοιχτού μπλε και μία λευκή στρώση. Ο τρόπος πρόσφυσης με την επιφάνεια διαφέρει. Η μπλε χρώματος στρώση δείχνει να έχει καλή πρόσφυση στην επιφάνεια, ενώ η υπόλευκη όχι. Η αποκόλληση της λευκής επικάλυψης δημιουργεί την εντύπωση σκασίματος πάνω στην επιφάνεια.



Εικόνα 80 Δείγμα A_3_3 από περιοχή με λευκές γραμμώσεις (πολωμένο φως)

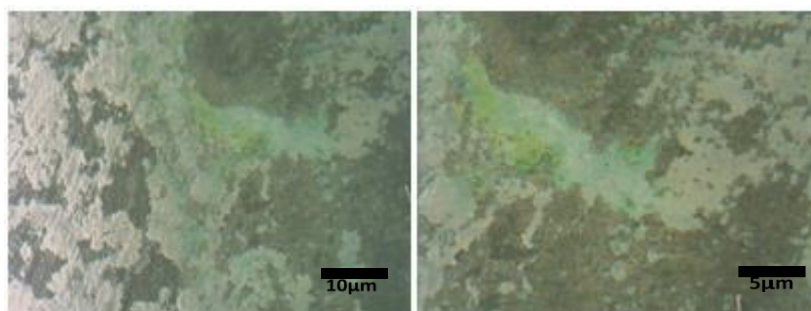
Στην εικ. 80, παρατηρείται ότι η ανάπτυξη της λευκής επικάλυψης ακολουθεί την μορφολογία της επιφάνειας.

3. Αντιπροσωπευτικά δείγματα από περιοχές πρασινο -μπλε χρώματος



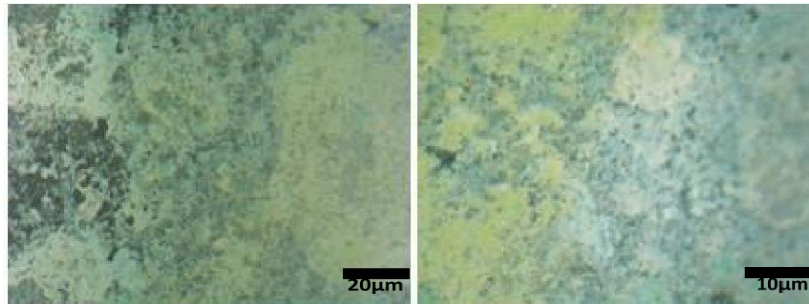
Εικόνα 81 Δείγμα A_3_6 από περιοχή λευκού χρώματος με πράσινα σημάδια (μη πολωμένο φως)

Στην εικόνα 81, παρατηρείται λευκή επικάλυψη με πλήρη επικαλυπτικότητα στην επιφάνεια. Επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης έντονου πράσινου χρώματος δημιουργούν μια συμπαγή σύνθεση με την λευκή επικάλυψη. Κατά τόπους, υπάρχουν και σκασίματα της στρώσης αυτής.



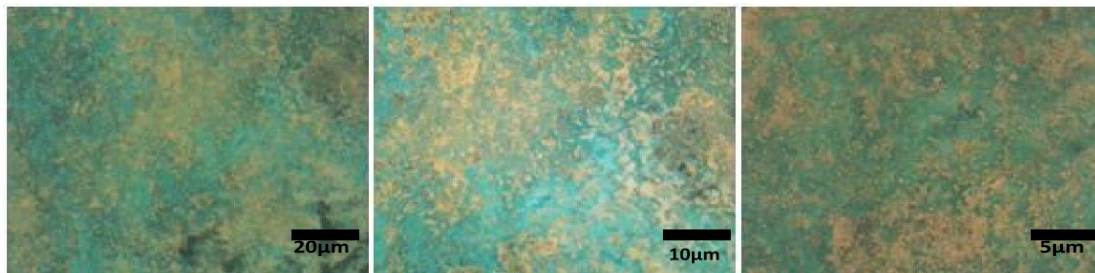
Εικόνα 82 Δείγμα A_3_7 από περιοχή λευκού χρώματος με πράσινο-μπλε σημάδια (μη πολωμένο φως)

Στις παραπάνω εικόνες 82, παρατηρείται το στάδιο ανάπτυξης της πράσινης στρώσης επάνω στην λευκή επικάλυψη, η οποία εκτείνεται ανομοιόμορφα στην επιφάνεια. Η λευκή επικάλυψη εάν δεν διαθέτει καλή πρόσφυση στο μέταλλο, η μηχανική απόξεση και απομάκρυνσή της είναι εύκολη. Οπότε η δημιουργία πράσινων προϊόντων διάβρωσης- επικαθίσεων επάνω σε αυτήν, ενδεχομένως να μην δημιουργεί άμεσα πρόβλημα στην επιφάνεια.

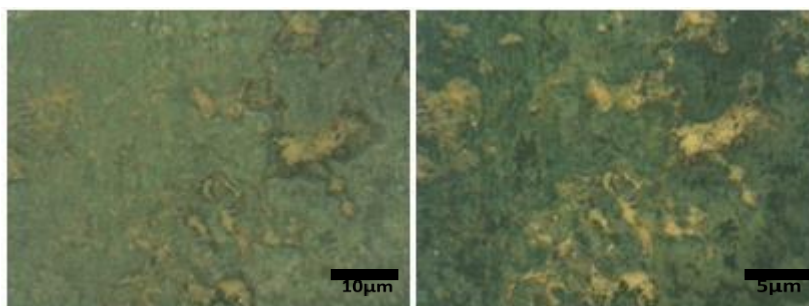


Εικόνα 83 Δείγμα A_1_1 από περιοχή λευκό-πρασινό-κίτρινου χρώματος (πολωμένο φως)

Στην εικόνα 83, παρατηρείται πυκνό στρώμα με ανάγλυφο πάνω στην επιφάνεια υπόλευκης απόχρωσης. Πράσινα-κίτρινα στρώματα προϊόντων διάβρωσης- επικαθίσεις έχουν αναπτυχθεί πάνω από το υπόλευκο στρώμα.

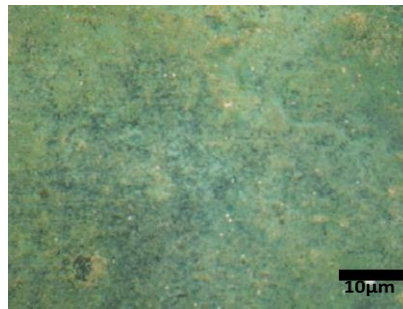


Εικόνα 84 Δείγμα Δ_B_2 από περιοχή μπλε-πράσινου χρώματος (πολωμένο φως)



Εικόνα 85 Δείγμα A_B_5 από περιοχή σκούρου πράσινου χρώματος με έντονο ανάγλυφο (πολωμένο φως)

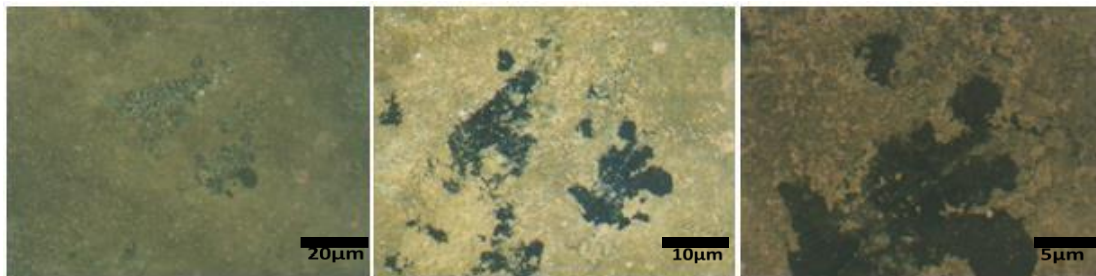
Στις εικ. 84, 85 φαίνονται περιοχές της βάσης του γλυπτού, όπου και εμφανίζονται πιο έντονα χρώματα επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης. Κοινό χαρακτηριστικό και των δύο περιοχών είναι η πλήρης επικαλυπτικότητα ενός καφέ χρώματος στρώματος και μιας επίστρωσης σε αυτό έντονου πράσινου χρώματος (εικ. 84) και σκούρου πράσινου (εικ. 85). Η ανομοιομορφία των πράσινων στρωμάτων είναι εμφανής όπως και η καλή πρόσφυσή τους με το καφέ στρώμα.



Εικόνα 86 Δείγμα A_B_2 από περιοχή σκούρου πράσινου χρώματος (πολωμένο φως)

Στην εικ. 86 παρατηρείται ένα στρώμα σκούρου πράσινου χρώματος που η κατανομή του καλύπτει πλήρως την επιφάνεια. Κατά τόπους υπάρχουν και καφέ περιοχές, όπως και στις εικ. 83, 84.

4. Αντιπροσωπευτικά δείγματα από περιοχές καφέ χρώματος



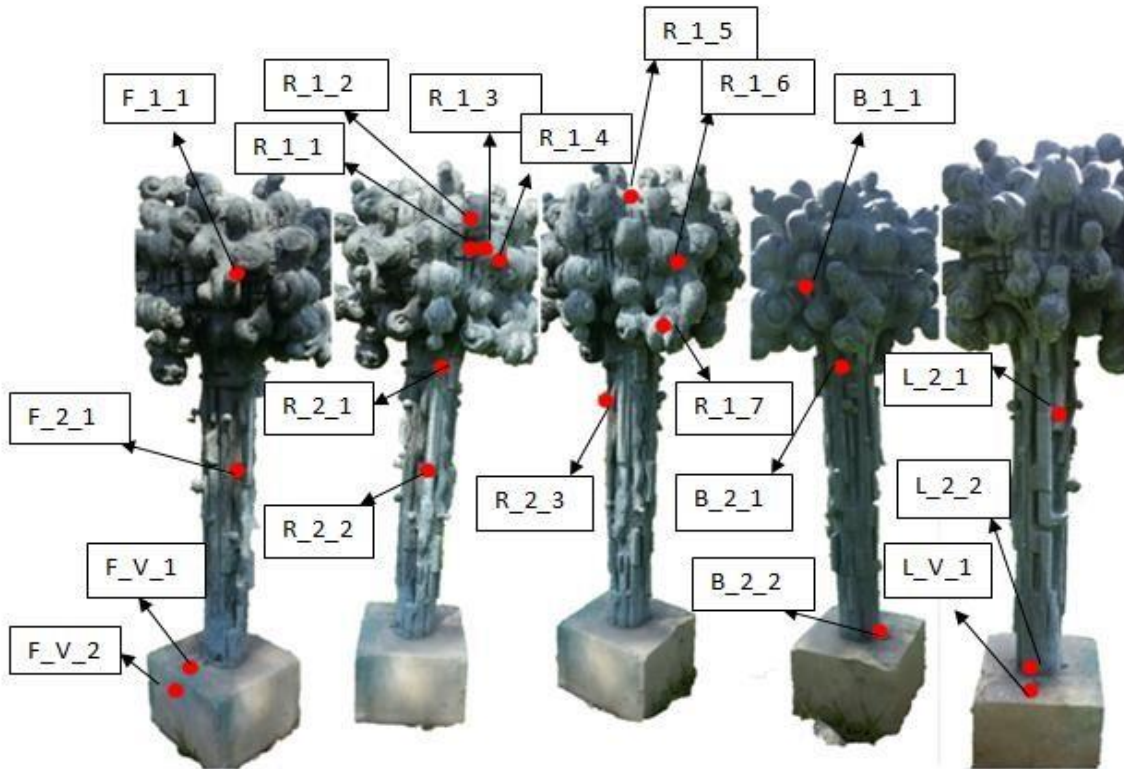
Εικόνα 87 Δείγμα Δ_B_3 από περιοχή κιτρινο-καφέ χρώματος (πολωμένο φως)

Στην εικ. 87, παρατηρείται καφέ χρώματος επίστρωση, με πυκνή σύσταση. Το σημείο προέρχεται από περιοχή της βάσης του γλυπτού, όπου και επικαθίσεις σκόνης και χρώματος ευνοείται περισσότερο.

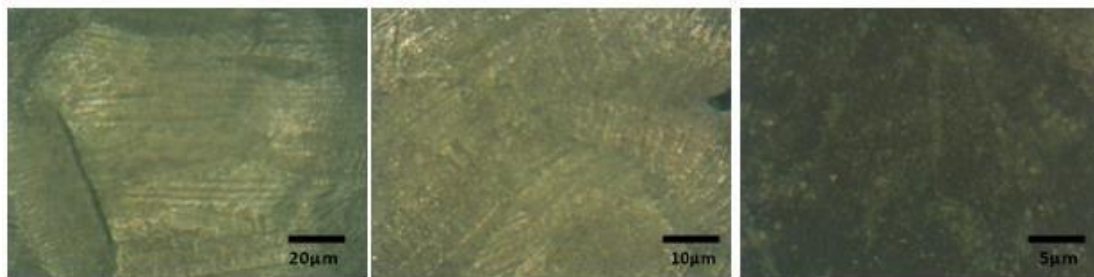
4.1.3 Έργο: «Μπουκέτο»

Το έργο «Μπουκέτο», αρκετές επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης, με λίγο διαφορετική μορφολογία από τα προηγούμενα δύο. Τα στρώματα μορφολογικά είναι πιο έντονα και πιο ανόμοια. Χαρακτηριστικό του έργου είναι και το πλήθος των ρωγμών και σπών του.

Παρακάτω, δίνονται τα κωδικοποιημένα σημεία παρατήρησης με το μικροσκόπιο και αντιπροσωπευτικές εικόνες των σημείων αυτών.

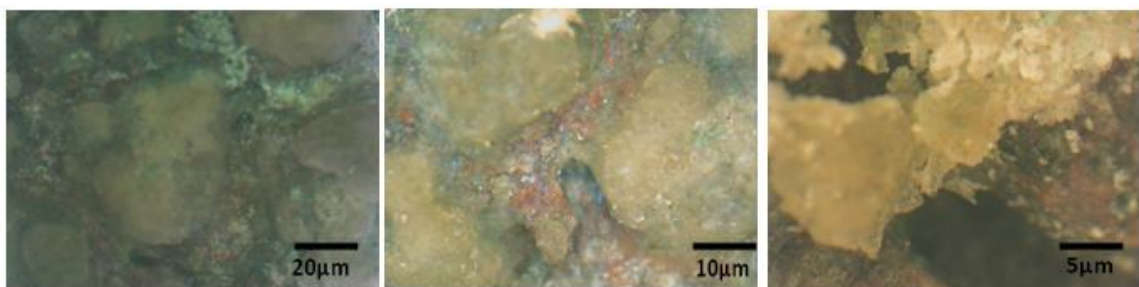


Εικόνα 88 Σημεία παρατήρησης με μικροσκόπιο στο έργο « Μπουκέτο»



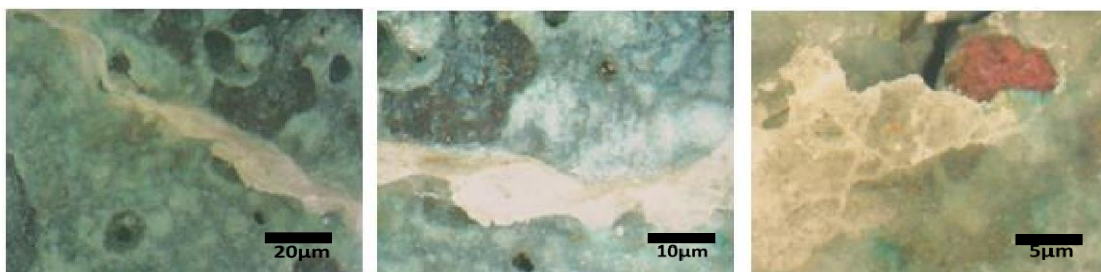
Εικόνα 89 Δείγμα R_1_7 από καθαρή σκούρα περιοχή πλήρως εκτεθειμένη στις καιρικές συνθήκες (μη πολωμένο φως)

Η εικόνα 89 δείχνει μια μακροσκοπικά καθαρή περιοχή, εκτεθειμένη στην ηλιακή ακτινοβολία και το νερό της βροχής. Η στιλπνότητα της περιοχής είναι εμφανής και η μορφολογία της πάτινας διαφέρει. Παρατηρείται ενδεχομένως, απώλεια της πάτινας (πιο σκούρα περιοχή). Η εικόνα σε μεγέθυνση x120 (5mm), δείχνει την μορφολογία του στρώματος της πάτινας. Δεν παρατηρούνται έντονα προϊόντα διάβρωσης ή άλλες επικαθίσεις, αν και η περιοχή είναι πλήρως εκτεθειμένη στο περιβάλλον.



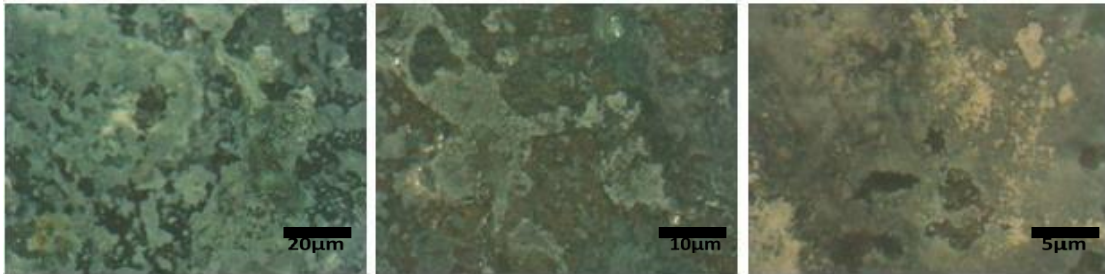
Εικόνα 90 Δείγμα F_1_1 από υπόλευκη περιοχή (μη πολωμένο φως)

Στην εικόνα 90, παρατηρείται ότι η υπόλευκη στρώση βρίσκεται υπό την μορφή κόκκων πάνω στην επιφάνεια. Κόκκινου και πράσινου χρώματος προϊόντα-επικαθίσεις βρίσκονται κάτω από τους κόκκους.



Εικόνα 91 Δείγμα B_2_1 από περιοχή ποκίλων χρωμάτων (μη πολωμένο φως)

Στην εικόνα 91, παρατηρείται μια ποικιλομορφία διάφορων προϊόντων διάβρωσης-επικαθίσεων, σε χρώματα λευκού, γαλάζιου, πράσινου και κόκκινου. Επίσης εμφανίζονται και αρκετοί πόροι, που ως γνωστόν επιταχύνουν τον ρυθμό διάβρωσης του κυρίως μετάλλου.



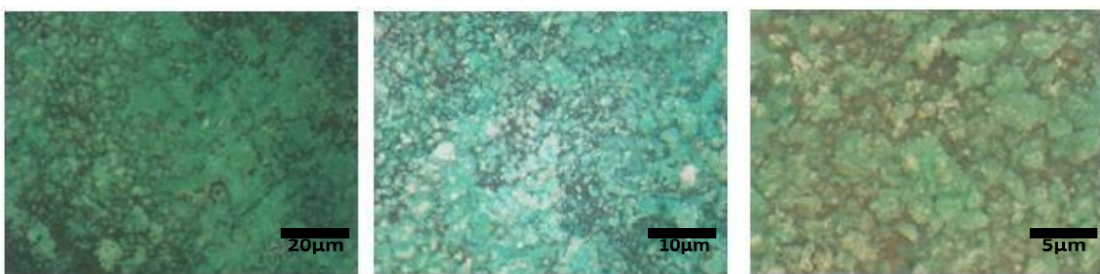
Εικόνα 92 Δείγμα B_1_1 από περιοχή με λευκά-μπλε προϊόντα διάβρωσης-επικαθίσεις (μη πολωμένο φως)

Οι εικόνες 92, αντιστοιχούν σε επιφάνεια του γλυπτού σχετικά προστατευμένη. Η μορφή της λευκής και της πράσινο-μπλε επικάλυψης είναι πολύ ανομοιογενής.



Εικόνα 93 Δείγμα R_2_1 ρωγμής και πράσινο-μπλε προϊόντων διάβρωσης-επικαθίσεων (πολωμένο φως)

Στην εικόνα 93, διαφαίνεται μεγάλης έκτασης ρωγμή (ορατής και μακροσκοπικά). Τέτοιες ρωγμές είναι άφθονες σε όλη την έκταση του γλυπτού είτε λόγω ατέλειας του κράματος είτε λόγω φθοράς του υλικού. Παρατηρείται έντονη επικάλυψη γαλαζοπράσινης απόχρωσης, γύρω από την ρωγμή. Ανάλογα προϊόντα διάβρωσης-επικαθίσεις ενδέχεται να υπάρχουν και στο εσωτερικό των ασυνεχειών αυτών, αλλά είναι αδύνατον να ανιχνευθούν από το μικροσκόπιο.

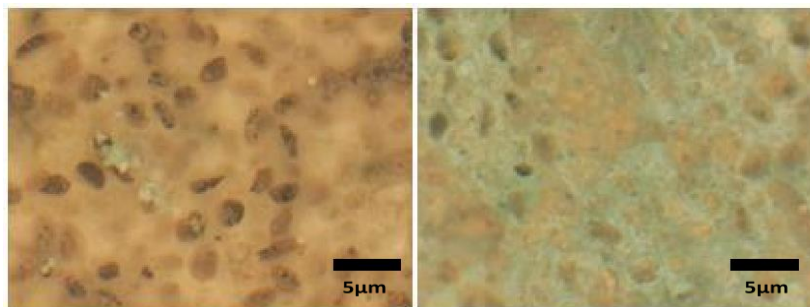


Εικόνα 94 Δείγμα F_1_1 από περιοχή έντονα πράσινων προϊόντων διάβρωσης-επικαθίσεις (πολωμένο φως)

Στην εικόνα 94, δείχνει ενδεχομένως την ανάπτυξη της έντονης πράσινης (σμαραγδί) στρώσης. Η πορεία ανάπτυξής της πράσινης στρώσης, αρχίζει μέσω σχηματισμού κόκκων πάνω στο μέταλλο.

Λεπτομέρειες της βάσης του γλυπτού (πωρόλιθος)

Η βάση του έργου αποτελείται από πωρόλιθο και επίσης, φέρει επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης πράσινου χρώματος. Το πράσινο χρώμα ενδεχομένως να οφείλεται στα προϊόντα διάβρωσης που διαλυτοποιούνται στο γλυπτό και συμπαρασύρονται με το νερό έως το ύψος της βάσης, αλλά και σε προϊόντα βιοδιάβρωσης. Η αριστερή εικόνα (εικ. 95) αντιστοιχεί σε σχετικά υγιές τμήμα της βάσης και η δεξιά εικόνα (εικ. 95) αντιστοιχεί σε περιοχή με επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης πράσινης απόχρωσης.



Εικόνα 95 Δείμα L_V_1 και F_V_2 από περιοχή της βάσης (καθαρού και μη τμήματος) (πολωμένο φως)

4.2 ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

4.2.1 Έργο: «Πόλις»

A) Πριν τον καθαρισμό

Ενεργητικός και παθητικός έλεγχος εφαρμόστηκε στο γλυπτό «Πόλις». Η χρήση θερμοκάμερας και στις δύο περιπτώσεις έγινε σε ελεγχόμενο περιβάλλον εργαστηρίου (όπου και ήταν τοποθετημένο το γλυπτό για λόγους συντήρησης). Κατά την ενεργητική θερμογραφία, οι περιοχές του γλυπτού θερμάνθηκαν για χρόνο 30min, και κατά την έναρξη της ψύξης των επιφανειών έγιναν διαδοχικές λήψεις με την θερμοκάμερα. Επίσης, έγινε χρήση υγρομέτρου για την καταχώρηση περιβαλλοντικής θερμοκρασίας και υγρασίας της επίμαχης ώρας της λήψης του θερμογραφήματος.

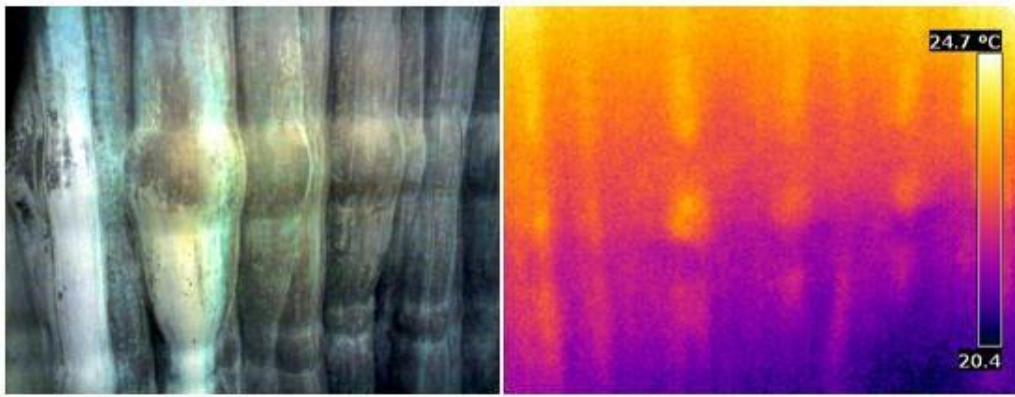
A1) Παθητικός Θερμογραφικός Έλεγχος

Η λήψη των θερμογραφημάτων με παθητικό έλεγχο, έγινε σε όσο το δυνατόν περισσότερη συσκότιση του εργαστηρίου, για να μην υπάρχει διέγερση από φυσικό και τεχνητό φως. Παρακάτω παρατίθενται κάποια από τα θερμογραφήματα παθητικού θερμογραφικού ελέγχου.



Θερμογράφημα 2 Παθητικός Θερμογραφικός έλεγχος νότιας όψης του «Πόλις», συνθήκες εργαστηρίου (T=21°C, RH=40%)

Στο θερμογράφημα 2, στη νότια όψη του έργου «Πόλις», παρατηρούνται διαφοροποιήσεις της θερμοκρασίας κατά μήκος των μορφών του έργου. Το κάτω τμήμα της βάσης εμφανίζεται πιο ψυχρό, ενώ το άνω τμήμα πιο θερμό. Ο διαχωρισμός των τμημάτων σε άνω και κάτω ζώνη είναι εμφανής. Επίσης παρατηρούνται ψυχρότερα σημεία, στην βάση στα σημεία ένωσής της με τον κυρίως όγκο του γλυπτού.

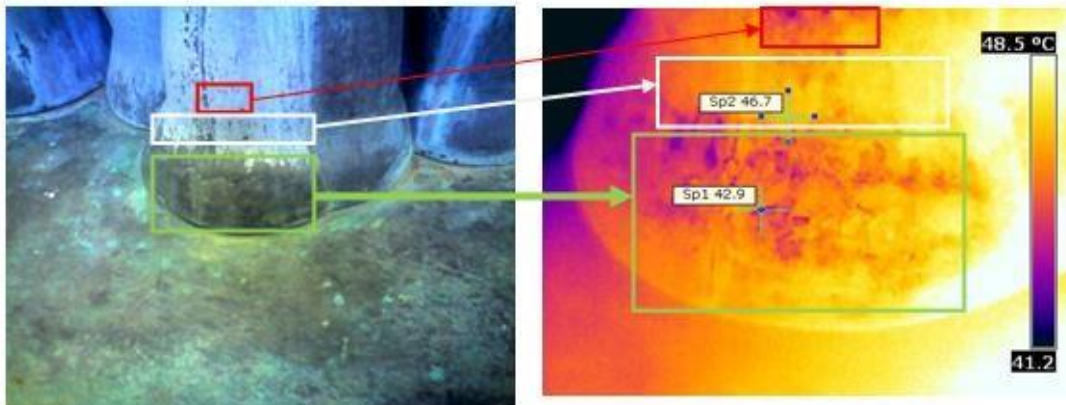


Θερμογράφημα 3 Παθητικός Θερμογραφικός έλεγχος τμήματος βόρειας όψης του «Πόλις», συνθήκες εργαστηρίου (T=21°C, RH=40%)

Στο θερμογράφημα 3 παρατηρείται διαφορά θερμοκρασίας (~4°C) κατά μήκος των μορφών της βόρειας όψης του γλυπτού. Στην επάνω ζώνη παρατηρείται μεγαλύτερη θερμοκρασία από την κάτω περιοχή. Επίσης, εμφανίζονται κάθετες ζώνες με υψηλότερη θερμοκρασία.

A2) Ενεργητικός Θερμογραφικός Έλεγχος

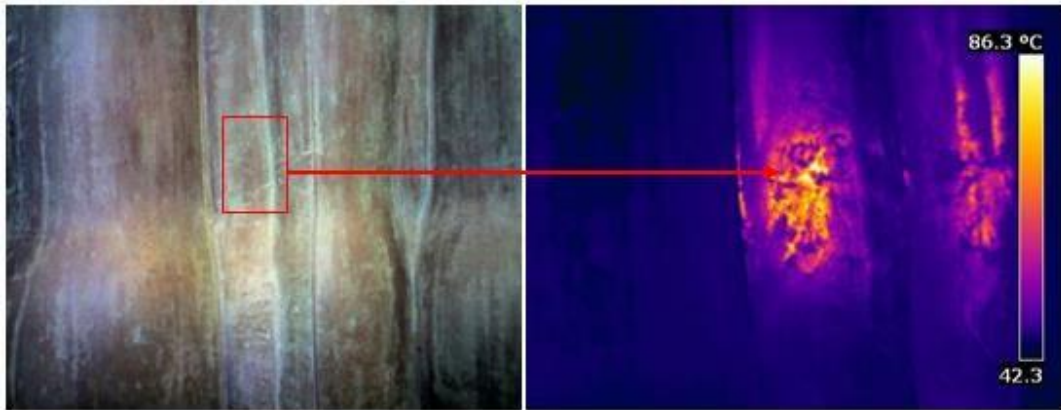
Για την παροχή περισσότερων πληροφοριών, εφαρμόστηκε ενεργητική θερμογραφία. Παρακάτω παρατίθενται τα πιο αντιπροσωπευτικά θερμογραφήματα.



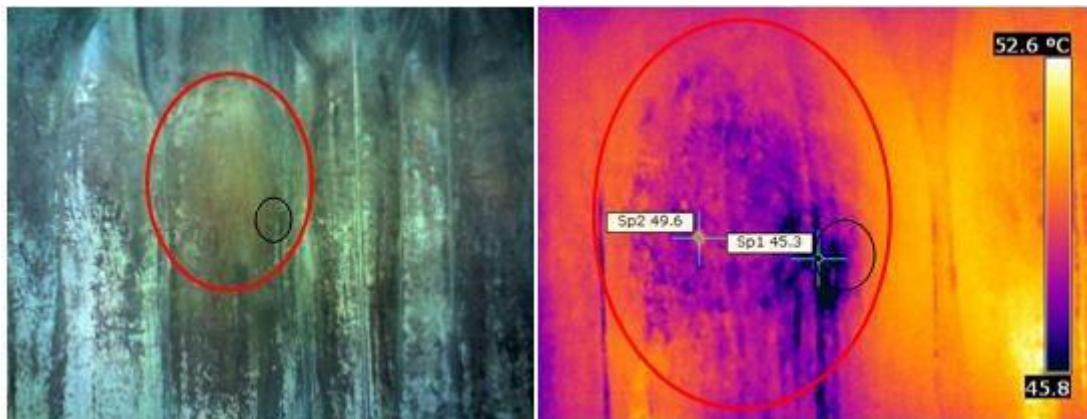
Θερμογράφημα 4 Κάτω τμήμα περιοχής του «Πόλις», με λευκού χρώματος επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης (T=21°C, RH=40%)

Στο θερμογράφημα 4 παρατηρείται, η κατανομή της θερμοκρασίας σε τμήμα του γλυπτού που καλύπτεται με λευκή επικαθίση. Η περιοχή στο πράσινο πλαίσιο δεν έχει λευκή επικάλυψη και στο θερμογράφημα αποδίδεται με το σύνολο των πιο ψυχρών σημείων (Sp1: 42,9°C) αλλά και μια σειρά από θερμά σημεία (ζώνη κοντά στην διεπιφάνεια βάσης και του κυρίως γλυπτού). Ενώ λοιπόν, το τμήμα αυτό δείχνει σχετικά καθαρό, το θερμογράφημα αποδεικνύει ότι υπάρχουν σημεία με διαφορετική θερμική συμπεριφορά, άρα διάφορους τύπους προϊόντων διάβρωσης- επικαθίσεων. Η περιοχή στο λευκό πλαίσιο, αντιστοιχεί στην περιοχή θερμότερων σημείων (Sp2: 46,7°C) στο θερμογράφημα. Η κατανομή των θερμών αυτών σημείων είναι ομοιόμορφη πάνω στην επιφάνεια. Επίσης, παρόλο που η λευκή κρούστα είναι αρκετά συμπαγής στο πάνω μέρος, στο θερμογράφημα έχουμε την εμφάνιση ψυχρών σημείων

(περιοχή στο κόκκινο πλαίσιο), λόγω μάλλον παρουσίας σημείων αποκόλλησης της λευκής επικάλυψης. Δεν αποκλείεται, λοιπόν, η επέκταση των αλάτων της λευκής επικάλυψης να μην είναι τόσο εμφανής με γυμνό μάτι, και η επικαλυπτικότητα της να μην είναι αυτή που φαίνεται με γυμνό μάτι.

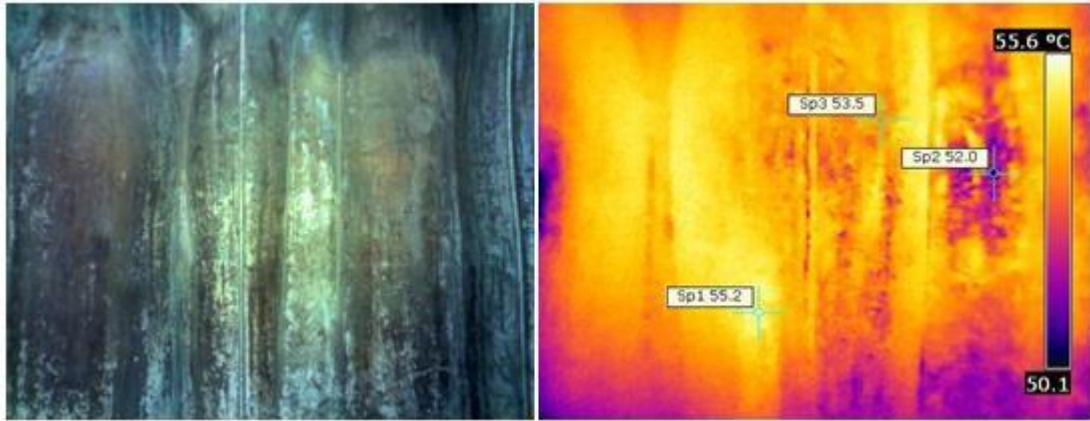


Θερμογράφημα 5 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» (T=21°C, RH=54%)

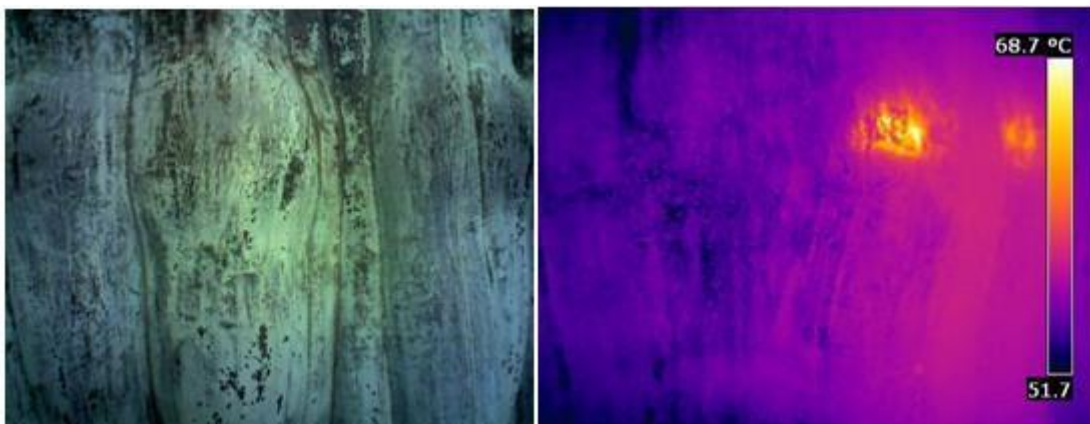


Θερμογράφημα 6 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» οπτικά καθαρό (T=21°C, RH=54%)

Τα θερμογραφήματα 5 και 6 παρουσιάζουν μια σχετικά καθαρή επιφάνεια του γλυπτού (δίχως λευκή επικάλυψη). Η ανομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας, όμως, προδίδει διάφορες επικαθίσεις- προϊόντα διάβρωσης. Για παράδειγμα, στο θερμογράφημα 7, η πολύ ψυχρή περιοχή (μαύρο πλαίσιο) (Sp1: 45,3°C) αντιστοιχεί στην πολύ σκούρα επιφάνεια της εικόνας. Θερμά σημεία όπως το (Sp2: 49,6°C) αντιστοιχούν ενδεχομένως, σε κηλίδες λευκο -γαλάζιας επικάλυψης.

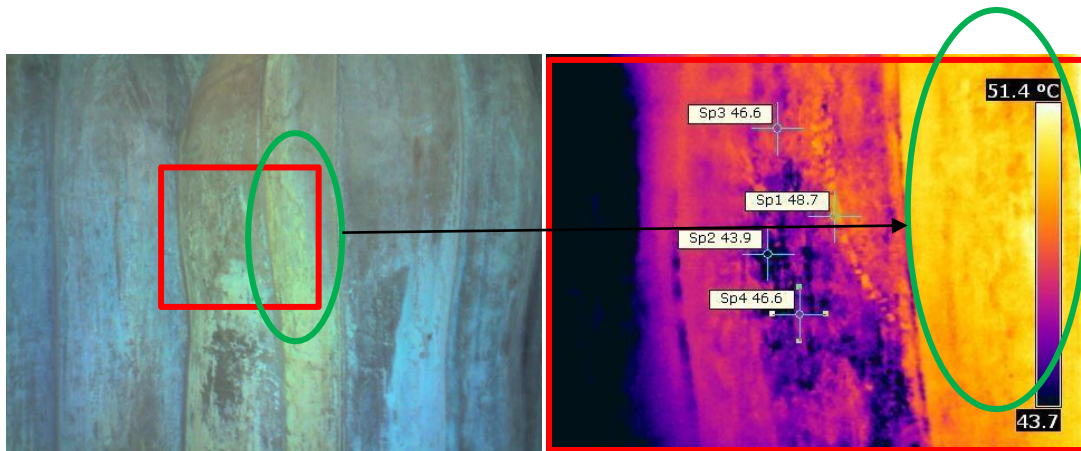


Θερμογράφημα 7 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» με τοπική λευκή επικάλυψη (T=21°C, RH=54%)



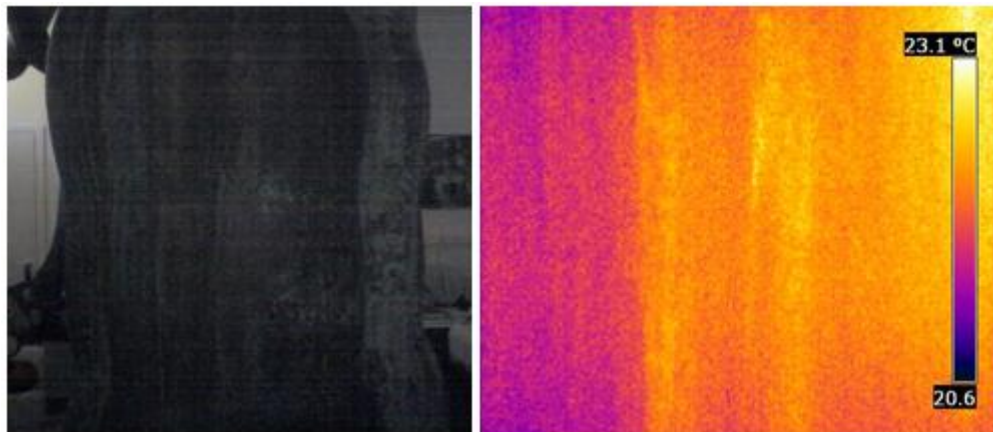
Θερμογράφημα 8 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» με έντονα λευκή επικάλυψη (T=21°C, RH=54%)

Στα παραπάνω θερμογραφήματα (7, 8) παρατηρούμε λεπτομέρειες της επιφάνειας. Οι πιο σκούρες επιφάνειες αντιστοιχούν στα πιο ψυχρά σημεία των θερμογραφημάτων, και όσο η λευκή επικάλυψη γίνεται πιο παχιά, στο θερμογράφημα αποδίδεται με όλο και θερμότερα σημεία.



Θερμογράφημα 9 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» με ποικιλομορφη επιφάνεια (T=21°C, RH=54%)

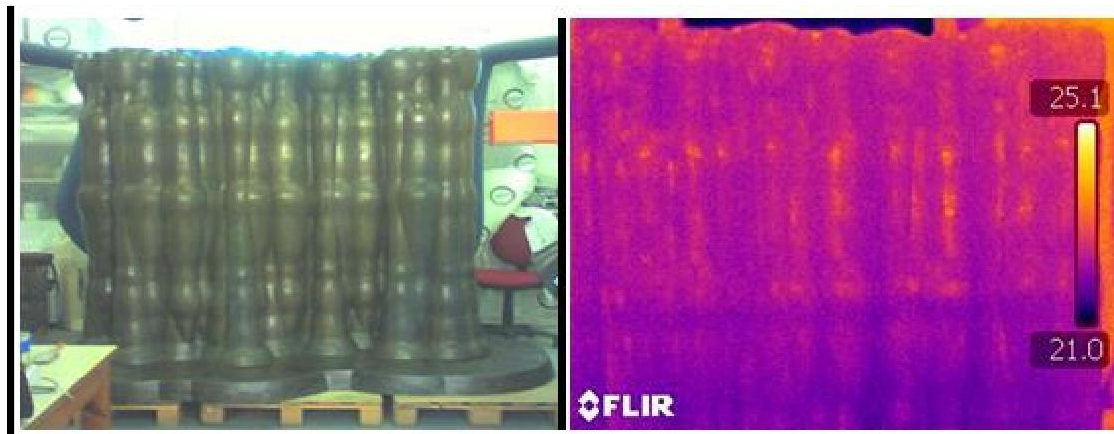
Στο θερμογράφημα 9 εντοπίζονται περιοχές ψυχρές (Sp2: 43,9°C) που μακροσκοπικά εντοπίζονται στην επιφάνεια ως σχετικά καθαρές περιοχές από υπόλευκες επικαθίσεις. Η θερμή καμπύλη (Sp1: 48,7°C), όπως και η θερμή γραμμή κοντά στην συγκόλληση των διαδοχικών μορφών πρόκειται πάλι για αποτύπωση ιχνών υπόλευκης επικαθίσης. Το τμήμα με τα θερμότερα σημεία και την πιο ομοιόμορφη κατανομή υψηλής θερμοκρασίας (πράσινο πλαίσιο), αντιστοιχεί στην περιοχή του γλυπτού με έντονη υπόλευκη επικαθίση και συμπαγή σύνθεση. Ανάλογες παρατηρήσεις μπορεί να γίνουν και για το επόμενο θερμογράφημα 10.



Θερμογράφημα 10 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» με ποικιλόμορφη επιφάνεια (T=21°C, RH=54%)

B) Μετά τον καθαρισμό

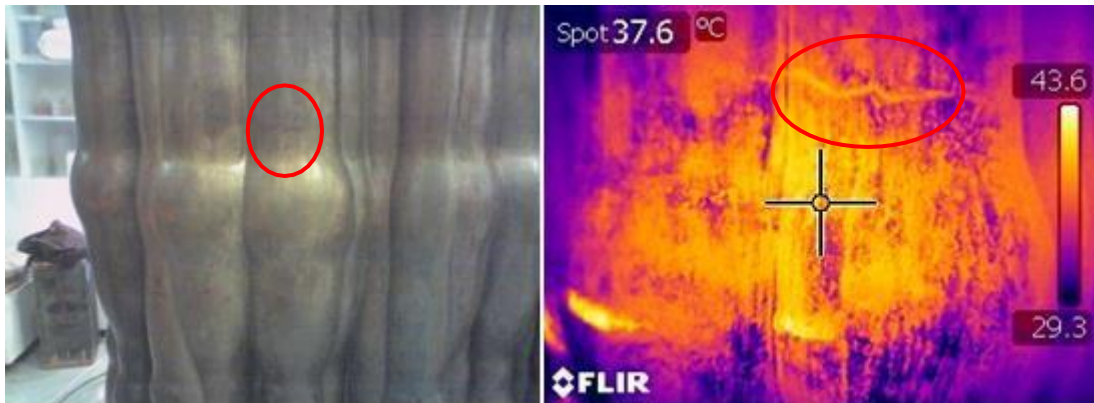
B1) Παθητικός Θερμογραφικός Έλεγχος



Θερμογράφημα 11 Παθητικός Θερμογραφικός έλεγχος νότιας όψης του «Πόλις», συνθήκες εργαστηρίου (T=25°C, RH=40%)

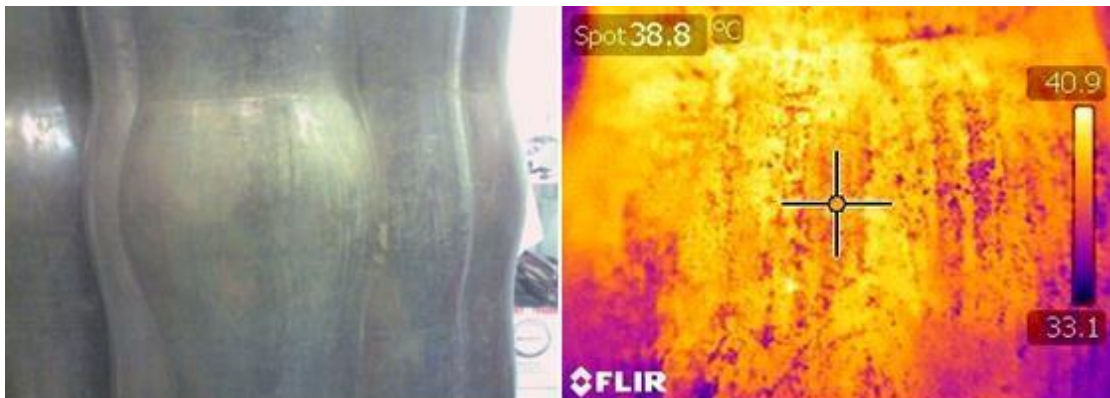
Το θερμογράφημα 11 δείχνει μία ανάλογη κατανομή θερμοκρασίας με αυτή πριν τον καθαρισμό (ψυχρότερο το κάτω τμήμα και θερμότερο το άνω τμήμα του γλυπτού), με τη διαφορά ότι η θερμοκρασία δεν παρουσιάζει έντονες διαφορές καθ' ύψος του έργου, δηλ. παρατηρείται ελαφρώς πιο ομοιόμορφη θερμοκή συμπεριφορά.

B2) Ενεργητικός Θερμογραφικός Έλεγχος



Θερμογράφημα 12 Τμήμα περιοχής του «Πόλις», μετά τον καθαρισμό (T=23°C, RH=44%)

Στο θερμογράφημα 12, παρατηρούνται ανομοιομορφίες της επιφάνειας μετά τον καθαρισμό. Με θερμότερα σημεία απεικονίζεται μια ρωγμή, που είναι και μακροσκοπικά ορατή (κόκκινο πλαίσιο).



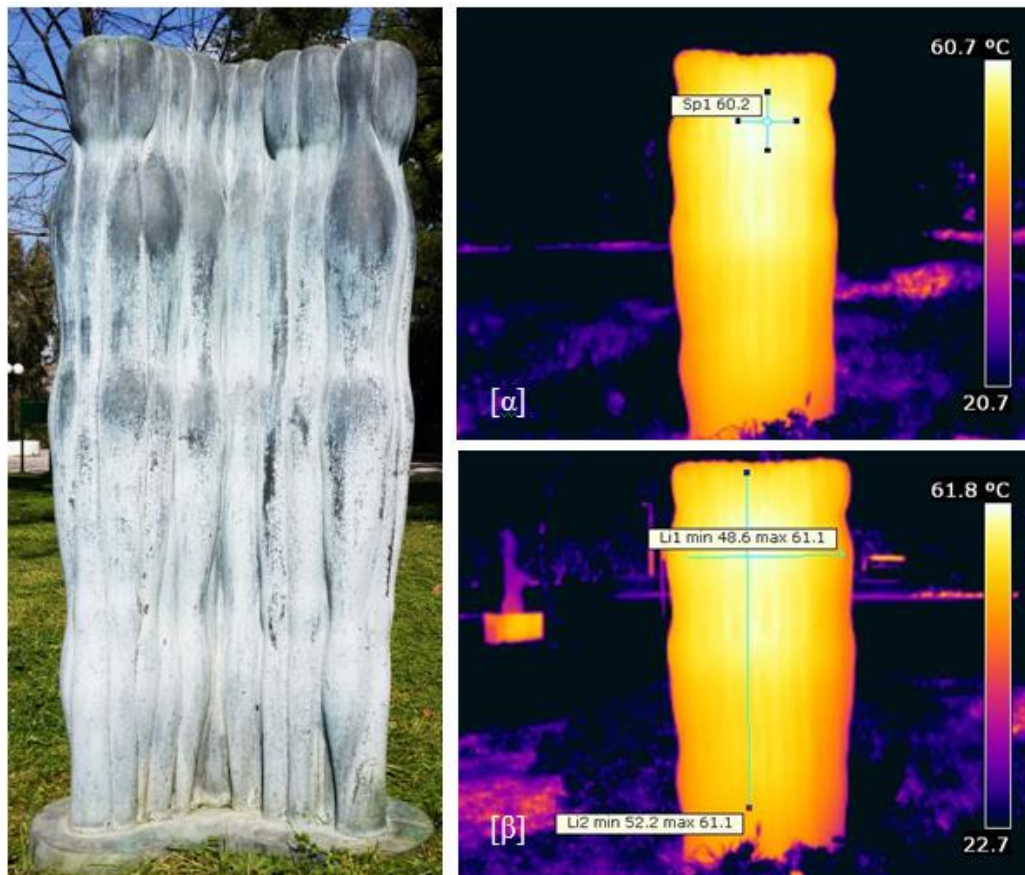
Θερμογράφημα 13 Τμήμα περιοχής του «Πόλις», μετά τον καθαρισμό (T=23°C, RH=44%)

Το παραπάνω θερμογράφημα 13, παρουσιάζει μια εικόνα της επιφάνειας που έχει θερμοκρασιακές διαφορές κατά τόπους, λόγω της ανομοιογένειας της. Η επίστρωση της πάτινας κατά τόπους έχει μεγάλη τραχύτητα και κάποιες φορές διακρίνονται ασυνέχειες. Κάποιες από τις θερμοκρασιακές διαφορές, ίσως και να οφείλονται σε κάποιο κατάλοιπο από προϊόν διάβρωσης-επικάθισης.

4.2.2 Έργο: «Ομάδα με Πέντε Μορφές»

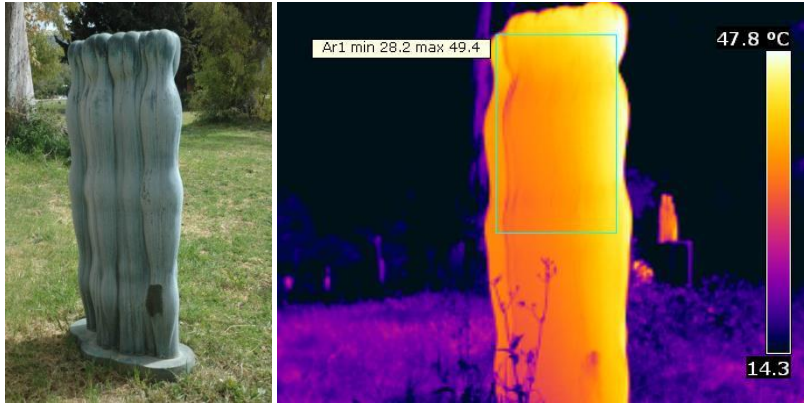
Παθητικός Θερμογραφικός Έλεγχος

Στο έργο «Ομάδα με Πέντε Μορφές» εφαρμόστηκε παθητική θερμογραφία στον υπαίθριο χώρο της γλυπτοθήκης. Θερμογραφήματα πάρθηκαν κατά τη διάρκεια των μηνών Φεβρουάριο έως και Μάιο, σε ηλιόλουστες και μη μέρες, κατά τις πρωινές-μεσημβρινές κυρίως ώρες. Παρακάτω βρίσκονται οι παρατηρήσεις πάνω σε αυτά:



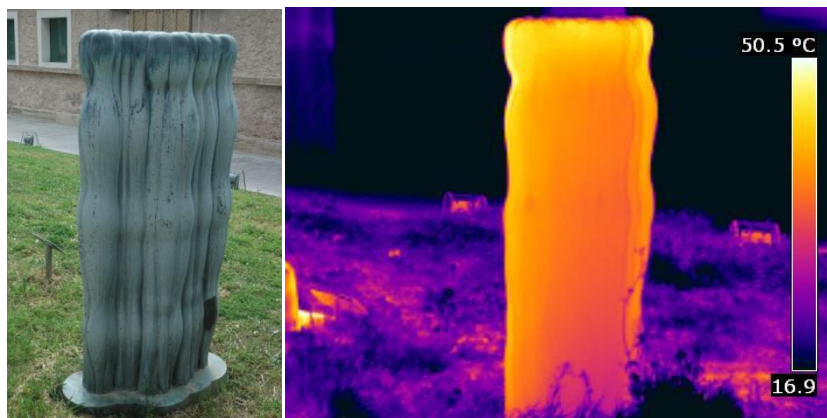
Θερμογράφημα 14 Ανατολική όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Φεβρουάριο, ηλιόλουστη μέρα, (12μ.μ, T=23°C, RH=50%)

Στο θερμογράφημα 14α φαίνεται η ανατολική όψη του έργου. Η θερμοκρασία στην επιφάνεια που βλέπει τον ήλιο σε ώρα αιχμής, κατά τον μήνα Φεβρουάριο, είναι περίπου 60°C. Μια οριζόντια και κάθετη κατανομή θερμοκρασίας φαίνεται στο θερμογράφημα 14β. Διαφορές θερμοκρασίας έχουμε κατά μήκος και των δύο αξόνων της ανατολικής όψης του έργου, που βρίσκεται εκτεθειμένη σε μεγαλύτερο βαθμό στον ήλιο, από οποιοδήποτε άλλο τμήμα του έργου



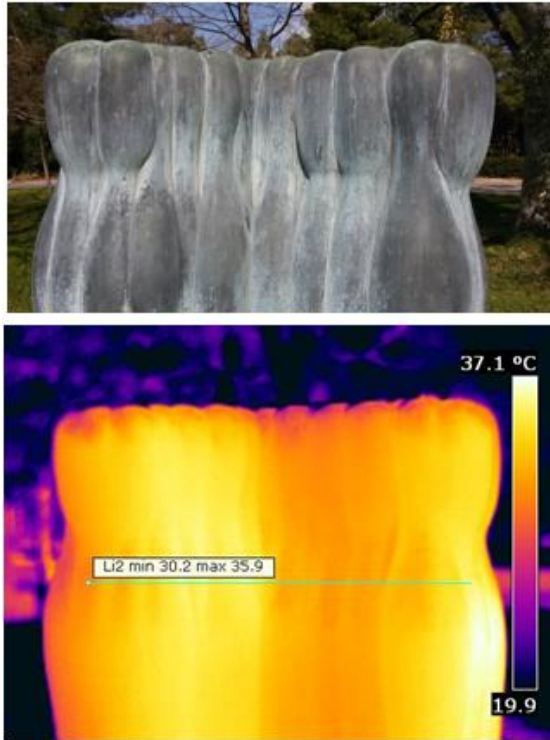
Θερμογράφημα 15 Δυτική όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Φεβρουάριο, ηλιόλουστη μέρα, (12μ.μ, T=23°C, RH=50%)

Η δυτική όψη, που φαίνεται στο θερμογράφημα 15, δείχνει να έχει μικρότερη θερμοκρασία από την ανατολική. Η της ανατολικής όψης του έργου, που βρίσκεται εκτεθειμένη σε μεγαλύτερο βαθμό στον ήλιο, από οποιοδήποτε άλλο τμήμα του έργου.



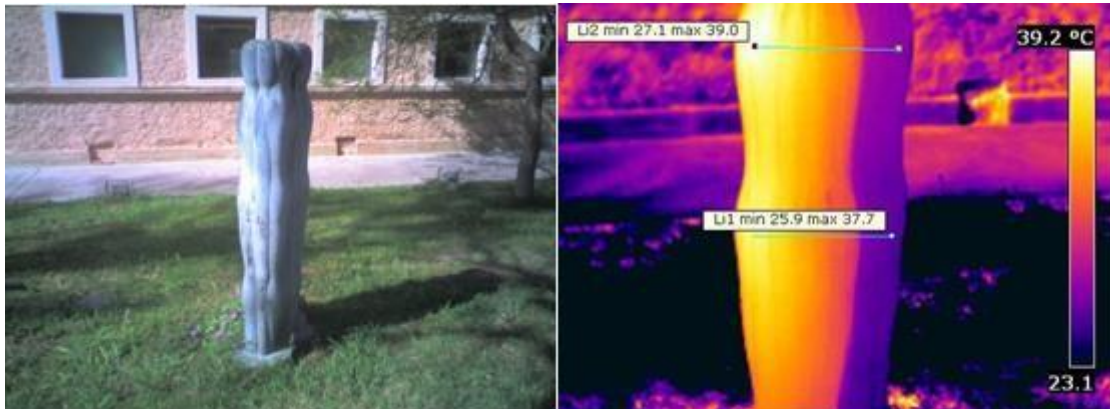
Θερμογράφημα 16 Δυτική όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Φεβρουάριο,, ηλιόλουστη μέρα, (12μ.μ, T=23°C, RH=50%)

Στο θερμογράφημα 16, φαίνεται η δυτική όψη, όπου παρατηρείται διαφορά θερμοκρασίας του άνω τμήματος και του κάτω. Αρκετά υψηλές θερμοκρασίες όπως ήταν αναμενόμενο παρουσιάζονται στο τμήμα των κεφαλιών του έργου.



Θερμογράφημα 17 Ανατολική όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Απρίλιο (ηλιόλουστη μέρα, (11π.μ, T=24°C, RH=44%)

Οι πιο θερμές περιοχές του θερμογραφήματος 17 είναι οι επιφάνειες που τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή βρίσκονται κάτω από μεγαλύτερη ακτινοβολία του ήλιου και οι λιγότερο θερμές παρουσιάζουν διαφορές ~5 °C.

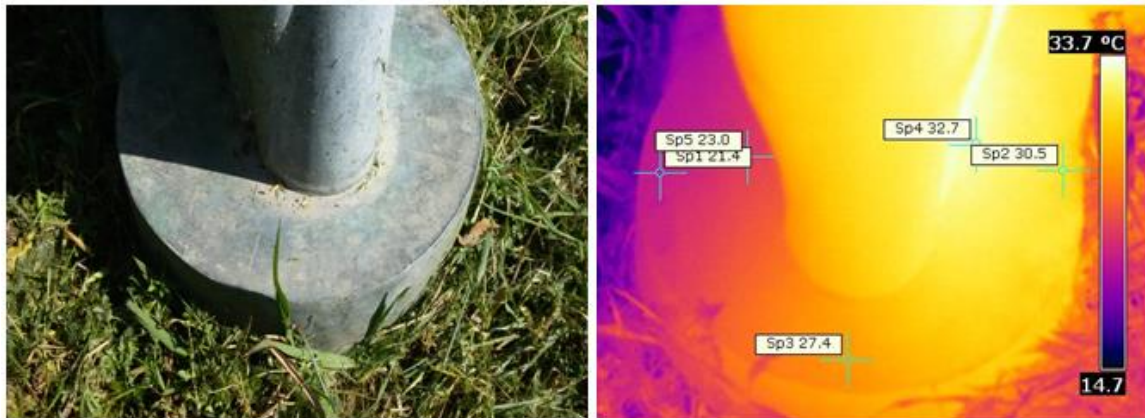


Θερμογράφημα 18 Θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ ανατολικής και δυτικής όψης του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Απρίλιο, (11π.μ, T=24°C, RH=44%)

Η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της ανατολικής και δυτικής όψης φαίνεται από το παραπάνω θερμογράφημα 18 να ανέρχεται στους ~12 °C.

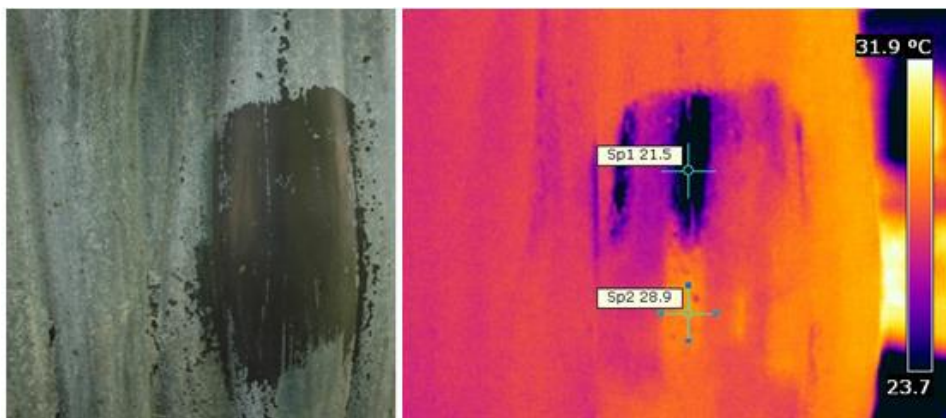
Μεγαλύτερες θερμοκρασιακές μεταβολές εντοπίζονται μεταξύ της επιφάνειας που είναι εκτεθειμένη πλήρως στον ήλιο και στην δυτική επιφάνεια. Από το θερμογράφημα 19

παρακάτω, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ανατολικής όψης της βάσης είναι στους 30,5 °C (Sp2) και η θερμοκρασία δυτικής όψης της βάσης στους 23°C (Sp5).



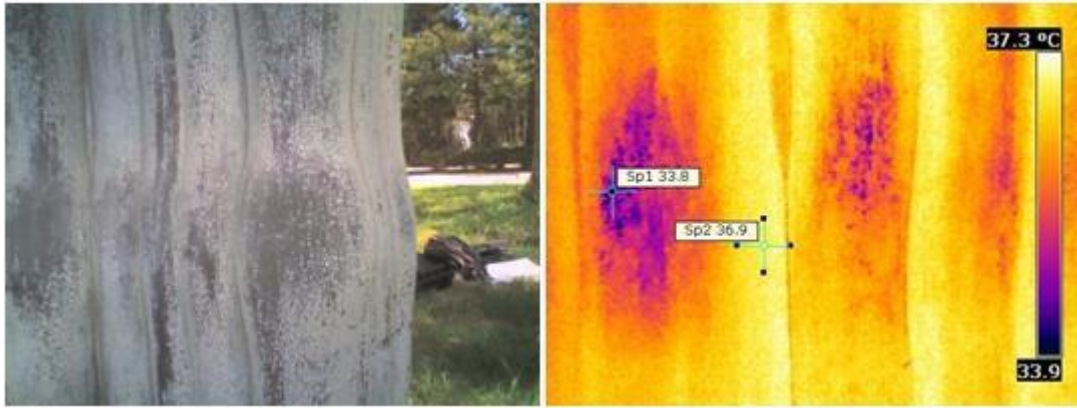
Θερμογράφημα 19 Θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ ανατολικής και δυτικής όψης στην περιοχή της βάσης του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Απρίλιο, (11π.μ, T=24°C, RH=44%)

Λεπτομέρειες επιφάνειας του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» υπό θερμογραφικό έλεγχο



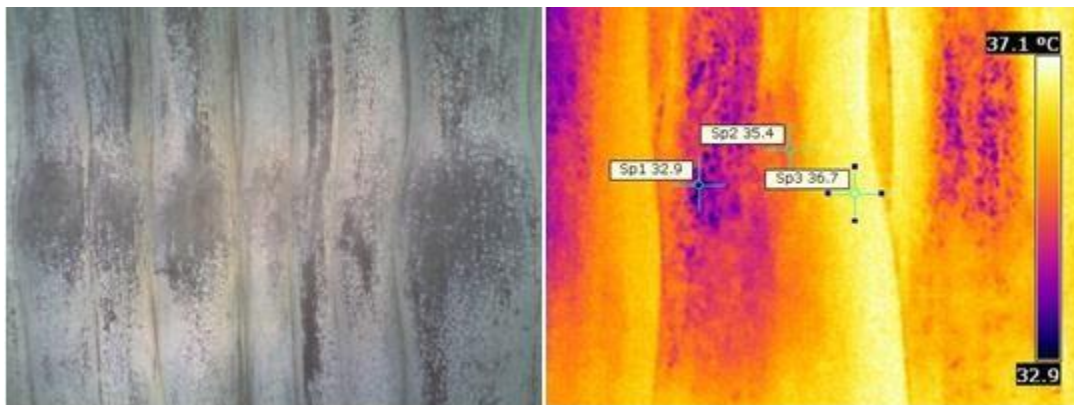
Θερμογράφημα 20 Τμήμα καθαρή περιοχής του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» κατά τον Μάιο (11π.μ, T=24°C, RH=44%)

Η περιοχή που φαίνεται στο θερμογράφημα 20 ως ψυχρότερη (Sp1: 21,5°C) αντιστοιχεί σε τμήμα που είχε καθαριστεί επιφανειακά από τους συντηρητές σε διαδικασία δοκιμής μηχανικού καθαρισμού. Η πραγματική επιφάνεια που φαίνεται καθαρή είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή που αποδίδει το θερμογράφημα, πράγμα το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πραγματική επιφάνεια των λευκών για παράδειγμα επικαθίσεων διαφέρει από εκείνη που κρίνουμε ότι υπάρχει με απλή μακροσκοπική παρατήρηση. Επίσης θερμά σημεία όπως το Sp2=28,9°C, υποδηλώνουν την παρουσία διάφορων επικαθίσεων- προϊόντων διάβρωσης με διαφορετική θερμική συμπεριφορά, άρα και διαφορετική σύσταση.



Θερμογράφημα 21 Τμήμα λευκής περιοχής του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» κατά τον Μάιο (11π.μ, T=24°C, RH=44%)

Τα ψυχρότερα σημεία (Sp1: 33,8°C) του θερμογραφήματος 21 αντιστοιχούν και πάλι στα τμήματα που είναι απαλλαγμένα από έντονη υπόλευκη επικάλυψη ενώ τα θερμότερα (Sp2: 36,9°C) αντιστοιχούν στην υπόλευκη περιοχή. Μια παρατήρηση που μπορεί να γίνει, είναι ότι αν και η λευκή επικάλυψη δείχνει αρκετά ασυνεχής (είναι κηλιδωτή), μακροσκοπικά, στο θερμογράφημα δείχνει να έχει πιο ενιαία σύνθεση. Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και για το παρακάτω θερμογράφημα 22:



Θερμογράφημα 22 Τμήμα λευκής περιοχής του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» κατά τον Μάιο (11π.μ, T=24°C, RH=44%)

4.2.3 Έργο: «Μπουκέτο»

Παθητικός Θερμογραφικός Έλεγχος



Θερμογράφημα 23 Ανατολική όψη του «Μπουκέτο» κατά τον Φεβρουάριο α) συννεφιασμένη μέρα (13μ.μ., T=18°C, RH=71%), β) Ανατολική όψη του «Μπουκέτο» κατά τον Φεβρουάριο, ηλιόλουστη μέρα, (11π.μ., T=23°C, RH=50%)

Στο θερμογράφημα 23, έχουμε την κατανομή της θερμοκρασίας στο έργο Μπουκέτο. Σημειώνεται ότι το έργο αυτό είναι τοποθετημένο σε σημείο αρκετά προστατευμένο από την ηλιακή ακτινοβολία. Η κατανομή θερμοκρασίας είναι αρκετά ομοιόμορφη, ενώ ψυχρότερα σημεία βρίσκονται στην περιοχή της βάσης. Για λήψη περισσότερων πληροφοριών, έγιναν πιο κοντινές λήψεις με την θερμοκάμερα (θερμογράφημα 23β). Στο θερμογράφημα 23β υπάρχουν θερμοκρασιακές διαφοροποιήσεις στον κυρίως όγκο του γλυπτού. Η πλευρά που είναι πλήρως εκτεθειμένη στο ηλιακό φως δείχνει να έχει ~50 °C, ενώ το τμήμα υπό σκιά ~30 °C. Επίσης ψυχρότερη είναι η περιοχή του άνω τμήματος του κορμού.



Θερμογράφημα 24 Όψη του «Μπουκέτου» με τμήμα λευκού χρώματος κατά τον Φεβρουάριο, συννεφιασμένη μέρα (13π.μ, T=18°C, RH=71%)

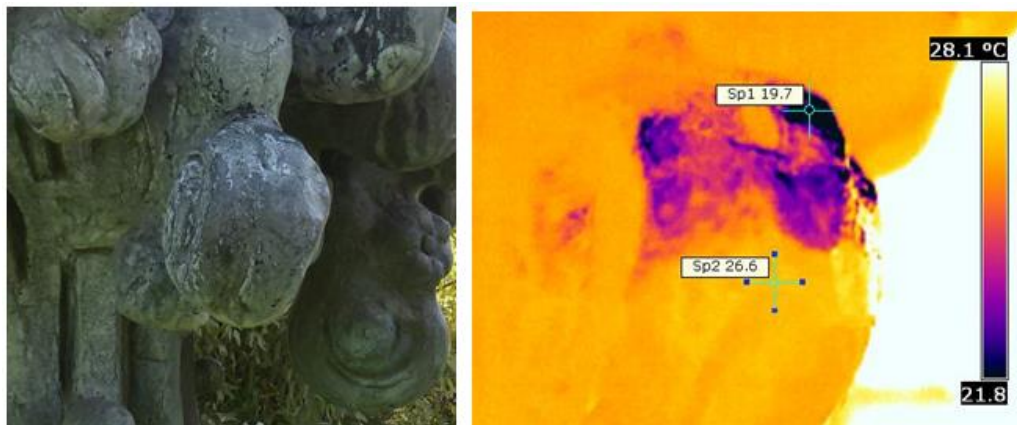
Στο παραπάνω θερμογράφημα 24, φαίνεται η όψη του έργου του οποίου η επιφάνεια διαχωρίζεται χρωματικά από ένα πυκνό λευκό και από ένα πιο καθαρό τμήμα (πιο σκούρο). Η χρωματική αυτή διαφορά δεν φαίνεται να καταγράφεται στο θερμογράφημα.



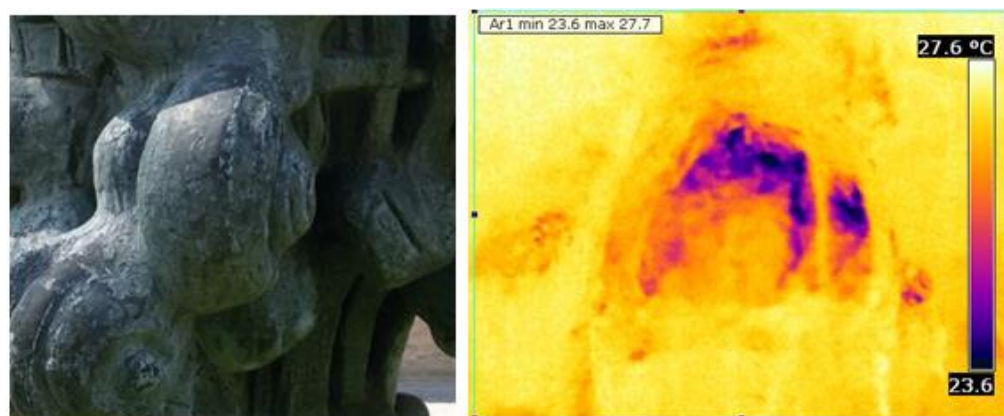
Θερμογράφημα 25 Όψη του «Μπουκέτου», κατά τον Φεβρουάριο, ηλιόλουστη μέρα, (11π.μ, T=23°C, RH=50%)

Παραπάνω, στο θερμογράφημα 25 φαίνεται η όψη του έργου υπό σκιά. Το θερμογράφημα έγινε κατά τον μήνα Μάιο, όπου η θερμοκρασία του γλυπτού φτάνει τους 31°C.

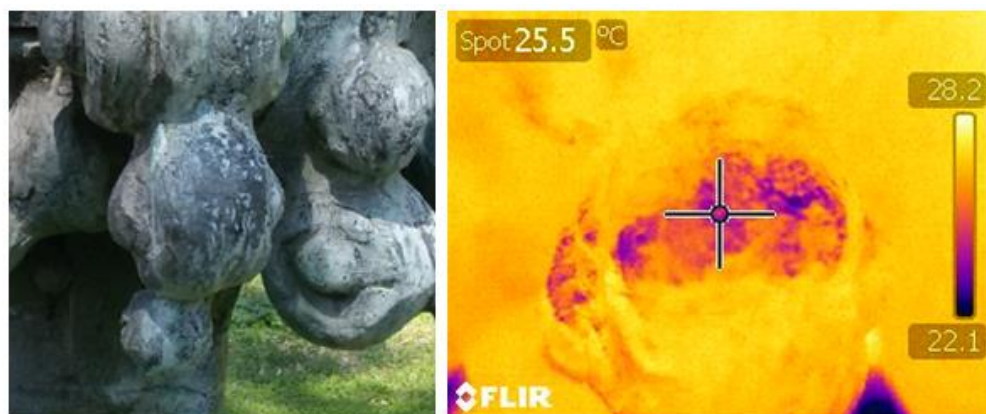
Λεπτομέρειες επιφάνειας του «Μπουκέτου» υπό θερμογραφικό έλεγχο



Θερμογράφημα 26 Τμήμα περιοχής του «Μπουκέτου» κατά τον Μάιο (13μ.μ, T=24°C, RH=44%)



Θερμογράφημα 27 Τμήμα περιοχής του «Μπουκέτου» κατά τον Μάιο (13μ.μ, T=24°C, RH=44%)



Θερμογράφημα 28 Τμήμα περιοχής του «Μπουκέτου» κατά τον Μάιο (13μ.μ, T=24°C, RH=44%)

Στα παραπάνω θερμογράφηματα 26, 27, 28 διακρίνονται λεπτομέρειες των επιφανειών. Τα ψυχρότερα ή τα θερμότερα σημεία, δεν είναι εύκολο να αντιστοιχηθούν σε διάφορα στρώματα διάβρωσης-επικαθίσεων. Διαπίστωση όμως αποτελεί το γεγονός, ότι υπάρχουν στρώματα διάβρωσης-επικαθίσεων που έχουν διαφορετική θερμική συμπεριφορά. Τα ψυχρότερα σημεία του τμήματος ενδεχομένως να αντιστοιχούν σε καθαρότερες επιφάνειες.

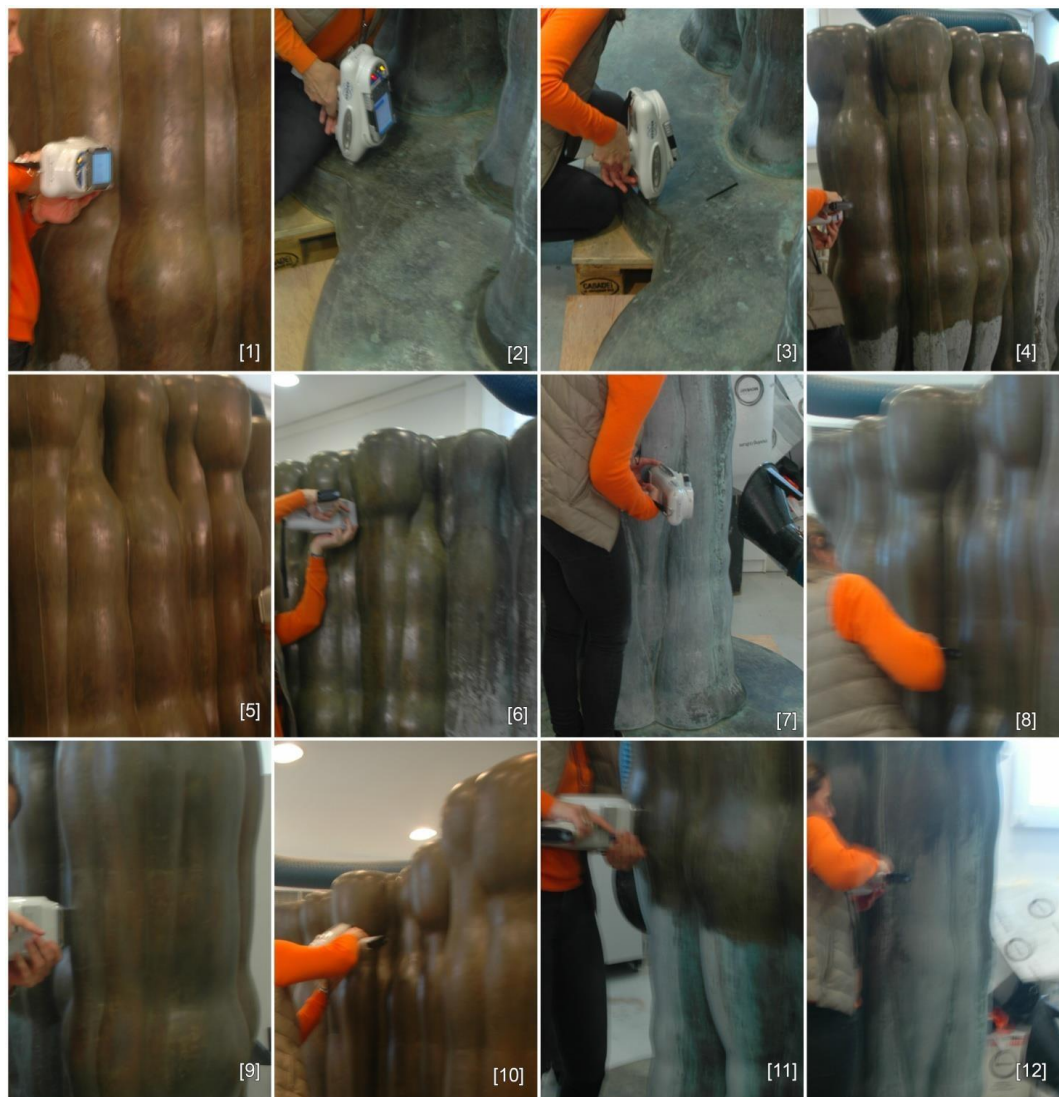
4.3 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ ΦΟΡΗΤΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Η ταυτοποίηση των κραμάτων κατασκευής των γλυπτών έγινε με φορητό XRF. Τα μπρούντζινα έργα τέχνης συνήθως διαθέτουν πολύ ετερογενή σύσταση κατά τόπους, και γι' αυτό δημιουργούνται ποικίλων ειδών διάβρωσης και τα μη ομογενή διαβρωτικά προϊόντα δημιουργούν στρώματα στην επιφάνεια. Για τη λήψη περισσότερων πληροφοριών της διεργασίας της διάβρωσης σε μπρούντζινες επιφάνειες, είναι απαραίτητη η γνώση της σύστασης (και δομής) του αρχικού υλικού του μπρούντζου (εγγενείς παράμετροι διάβρωσης).

Παρακάτω βρίσκονται τα σημεία που έγινε η φθοροσιμετρία, τα οποία προέρχονται από περιοχές πριν και αφότου είχε λάβει χώρα ο μηχανικός καθαρισμός. Σε σχετική εργασία [62], αναφέρεται ότι τα στρώματα διάβρωσης, που ανιχνεύονται έως κάποιο σημείο πάνω στις επιφάνειες, δεν ικανά να διαφοροποιήσουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων του XRF οργάνου, εκτός εάν η διάβρωση έχει προχωρήσει πολύ όπως σε αρχαιολογικά αντικείμενα.

4.3.1 Έργο: «Πόλις»

Στο έργο «Πόλις», καθώς πρόκειται για το μεγαλύτερο έργο, έγιναν 12 στο σύνολο μετρήσεις με το φορητό XRF πριν και κατά τη διάρκεια του μηχανικού καθαρισμού του, καθώς και 5 μετρήσεις μετά τον καθαρισμό (πριν την εφαρμογή του προστατευτικού κεριού). Παρακάτω βρίσκονται τα σημεία (εικ. 96, 97) και τα αποτελέσματα των μετρήσεων (πίνακας 14,15).



Εικόνα 96 Θέσεις μετρήσεων με φορητό XRF στο έργο «Πόλις», κατά τη διάρκεια του καθαρισμού του.

Πίνακας 14 Μετρήσεις με XRF για το έργο «Πόλις» κατά τη διάρκεια του μηχανικού καθαρισμού

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

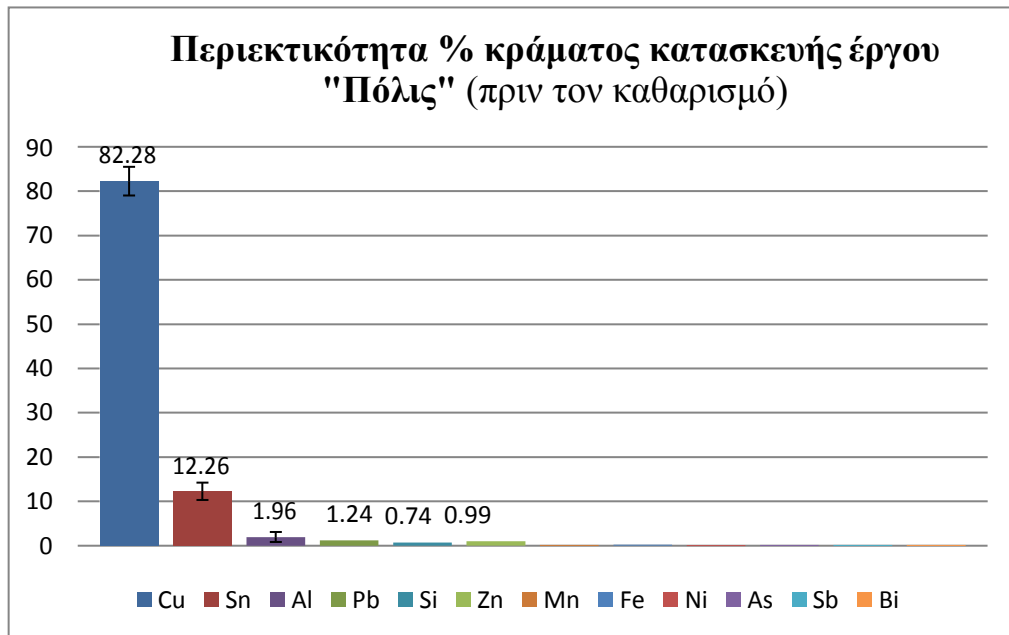
*Η μέτρηση 3, 4 απορρίφθηκαν λόγω λανθασμένης μέτρησης



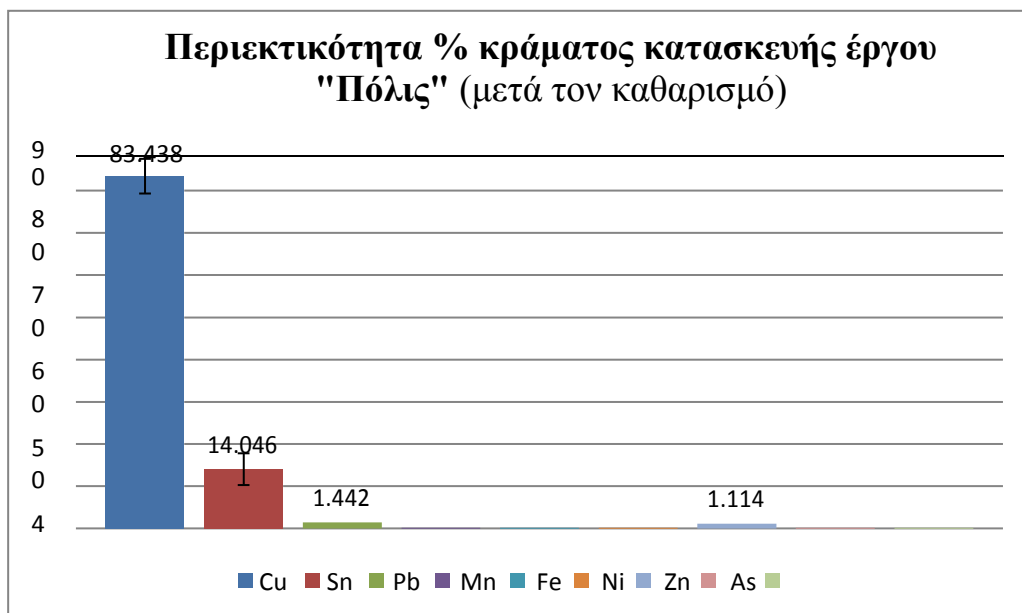
Εικόνα 97 Σημεία μετρήσεων με φορητό XRF στο έργο «Πόλις», μετά τον καθαρισμό (πριν την εφαρμογή κεριού)

Πίνακας 15 Μετρήσεις με XRF για το έργο «Πόλις» μετά τον μηχανικό καθαρισμό

Θέσεις	Περιεκτικότητα % στοιχείων κραματοποίησης «Πόλις»											
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Zr	Nb
1η	0,02	0,04	0,10	83,96	0,67	14,06	1,79	0,06	0,05	0,03	0,02	0
2η	0,01	0,07	0,08	87,20	1,73	10,04	0,91	0,03	0,04	0,02	0,01	0
3η	0,03	0,38	0,05	77,93	1	18,94	2,21	0,03	0,08	0,05	0,02	0,04
4η	0,01	0,1	0,05	80,73	1,29	16,39	1,31	0,03	0,13	0,11	0,06	0,09
5η	0,01	0,01	0,08	87,37	0,88	10,8	0,99	0	0,04	0,03	0	0
M.O.	0,0175	0,12	0,072	83,438	1,114	14,046	1,442	0,03	0,068	0,048	0,022	0,026



Διάγραμμα 10 Σύσταση κράματος έργου «Πόλις» πριν τον καθαρισμό



Διάγραμμα 11 Σύσταση κράματος έργου «Πόλις» μετά τον καθαρισμό

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η περιεκτικότητα του χαλκού στο κράμα του έργου «Πόλις» κυμαίνεται από 71,5% έως 87,71% (~82,28%) πριν τον μηχανικό καθαρισμό και από 77,93% έως 87,37% (~83,44%) μετά τον καθαρισμό. Ο κασσίτερος κυμαίνεται από 8,94% έως 15,5% (~12,26%) πριν και από 10,04% έως 18,94% (~14,05%) μετά τον καθαρισμό του έργου

Συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει ταυτοποίηση με κάποιο κοινό εμπορικό κράμα, αφού παρατηρούνται αποκλείσεις σε όλες τις μετρήσεις από αυτές των εμπορικών κραμάτων. Πρόκειται για χυτό μπρούντζο με κασσίτερο μονοφασικού κράματος- φάσης α. Επίσης μετά τον καθαρισμό η μέση περιεκτικότητα σε χαλκό και κασσίτερο αυξήθηκε αλλά σημειώνεται ότι δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές του κράματος σε σχέση με την κατάσταση πριν και μετά τον καθαρισμό.

Όσον αφορά τα υπόλοιπα στοιχεία προσθήκης, και τη σχέση τους με τις ιδιότητες του κράματος, έχουμε:

Ποσότητες Pb περιεκτικότητας ~1,25% πριν και ~1,44% μετά τον καθαρισμό, περιλαμβάνονται στη σύσταση του έργου «Πόλις». Ο μόλυβδος που προστίθεται στο κράμα του χαλκού είναι για να γίνεται ο χαλκός περισσότερο εύχρηστος καθώς βελτιώνει το εργάσιμο του υλικού. [3, 7]

Επίσης, στο κράμα, οι ποσότητες Zn κυμαίνονται στα ~0,99% (πριν) και ~1,11% (μετά). Μπρούντζοι με προσθήκες ψευδαργύρου προσδίδουν στο κράμα καλές μηχανικές ιδιότητες, αντοχή σε τριβή και φθορά και καλή αντοχή σε διάβρωση. [9]

Το αλουμίνιο βελτιώνει τις μηχανικές αντοχές του χαλκού αλλά μειώνει μεγάλο μέρος από την ικανότητα προς παραμόρφωση (γίνεται περισσότερο ψαθυρός). Ενδεχομένως, οι έντονες ρηγματώσεις στην επιφάνεια του γλυπτού «Πόλις» να οφείλονται στην παρουσία αλουμινίου στο κράμα, καθώς το μεγάλο του μέγεθος χρειάζεται καλή μηχανική αντοχή. [3]

Στο κράμα τέλος, ανιχνεύθηκε Si, η περιεκτικότητα του οποίου κυμαίνεται στα 0,74%. Το πυρίτιο βελτιώνει τις ρεολογικές ιδιότητες του χαλκού, μειώνοντας το ιξώδες του όταν το μέταλλο βρίσκεται σε ρευστή μορφή και σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο τήξεως και αυξάνει την χημική του αντίσταση. [3]

Τα ποσοστά σε φωσφόρο από 0,05-0,12% προσδίδουν σκληρότητα. Οι μπρούντζοι, συχνά, εμπεριέχουν P, σε ποσοστό μικρότερο του 0,1%, το οποίο δεσμεύει οξυγόνο, κατά την χύτευσή τους. [9]

Τα υπόλοιπα στοιχεία που βρίσκονται σε ίχνη, μπορεί να έχουν προστεθεί ηθελημένα στο κράμα αλλά μπορεί εξίσου να πρόκειται για ακαθαρσίες.

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

4.3.2 Έργο: «Ομάδα με πέντε μορφές»

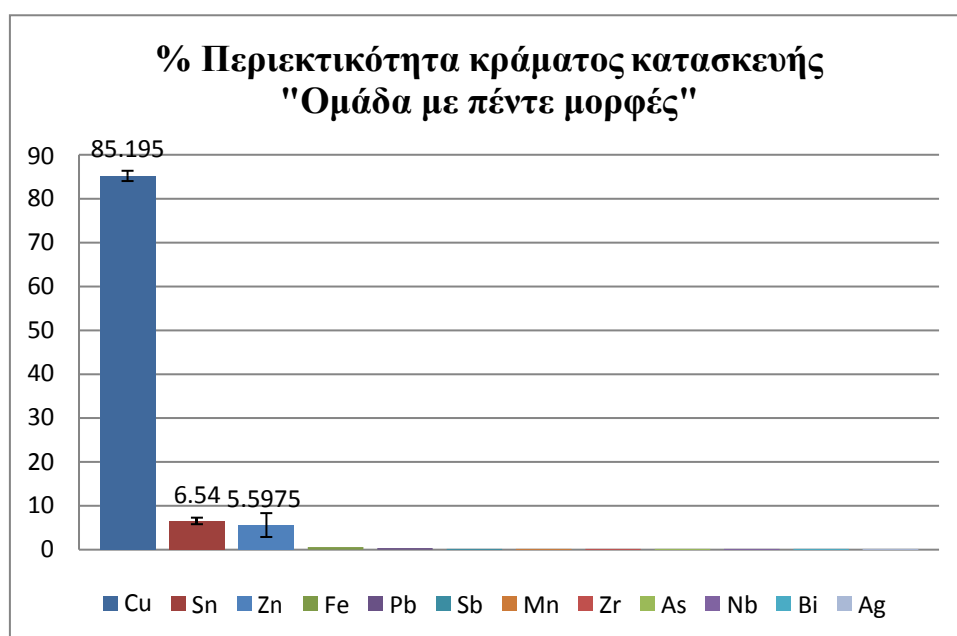
Χαρακτηριστική είναι η ομοιότητα του έργου «Ομάδα με πέντε μορφές», με το έργο «Πόλις» (ίδιος δημιουργός, ίδια περίπου περίοδο κατασκευής του). Τα σημεία μέτρησης με το φορητό όργανο XRF (εικ. 98), τα αποτελέσματα τους και παρατηρήσεις βρίσκονται παρακάτω (πίνακας 16):



Εικόνα 98 Σημεία μετρήσεων με φορητό XRF στο έργο «Ομάδα με πέντε μορφές»

Πίνακας 16 Μετρήσεις με XRF για το έργο «Ομάδα με πέντε μορφές»

Θέσεις	Περιεκτικότητα % στοιχείων κραματοποίησης «Ομάδα με πέντε μορφές»											
	Mn	Fe	Ag	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Zr	Nb
1η	0,03	0,43	0	84,92	6,22	6,64	0,33	0	0,02	0,02	0	0
2η	0,08	1,19	0	86,72	1,62	7,48	0,65	0,07	0,15	0,03	0,01	0
3η	0,04	0,47	0,02	83,87	7,62	6,34	0,33	0,03	0,03	0,03	0	0,04
4η	0,02	0,34	0	85,27	6,93	5,7	0,25	0,02	0,02	0	0	0,03
M.O.	0,0425	0,6075	0,005	85,195	5,5975	6,54	0,39	0,03	0,055	0,02	0,0025	0,0175



Διάγραμμα 12 Σύσταση κράματος έργου «Ομάδα με πέντε μορφές»

Στο έργο «Ομάδα με πέντε μορφές» η περιεκτικότητα του χαλκού στο κράμα κυμαίνεται από 83,87% έως 86,72% (~85%). Ο κασσίτερος στο έργο «Ομάδα με πέντε μορφές» κυμαίνεται από 6,34% έως 7,48% (~6,54%). Υψηλά ποσοστά ψευδαργύρου ~5,6% παρατηρούνται στο κράμα. Το κράμα δεν αντιστοιχεί σε κάποιο εμπορικό κράμα αλλά πρόκειται για χυτό κράμα μπρούντζου με κασσίτερο και ψευδάργυρο α-φάσης. Ανάλογες παρατηρήσεις για τα στοιχεία προσθήκης μπορεί να γίνουν με αυτές στο κράμα κατασκευής του «Πόλις».

4.3.3 Έργο: «Μπουκέτο»

Τα σημεία μέτρησης με το φορητό όργανο XRF, τα αποτελέσματα τους και παρατηρήσεις βρίσκονται παρακάτω. Στο έργο συμπεριλαμβάνονται και κάποια σύρματα, στα οποία έγινε χρήση του οργάνου. Λόγω όμως της μικρής επιφάνειάς τους, χρησιμοποιήθηκε δοκίμιο αναφοράς μολύβδου που τοποθετήθηκε πίσω από το σημείο του σύρματος κατά την μέτρηση [εικ. 99 (μέτρηση 7) και αποτελέσματα μέτρησης στον πίνακα 18)].



Εικόνα 99 Σημεία μετρήσεων με φορητό XRF στο έργο «Μπουκέτο»

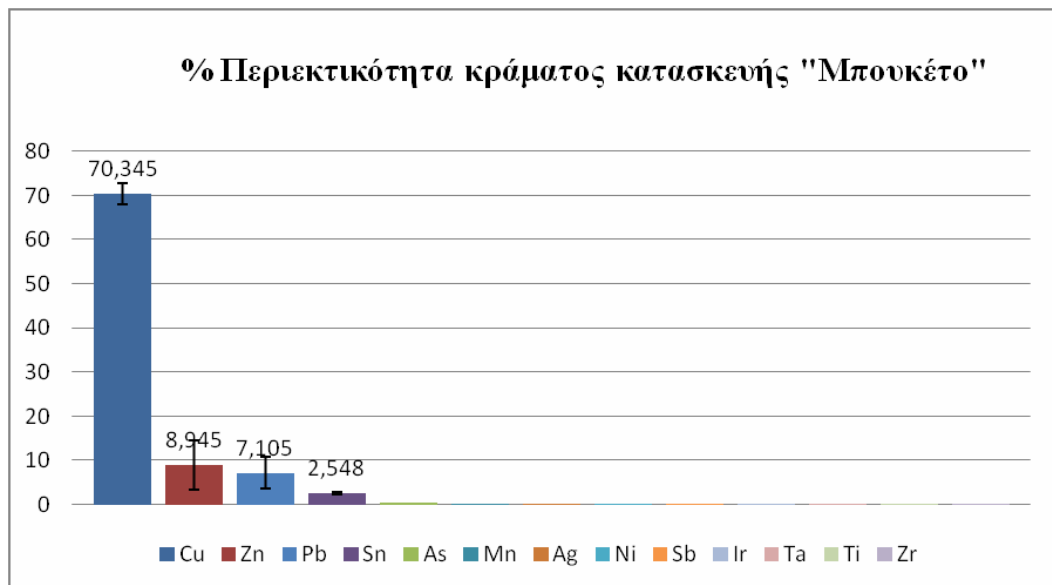
Πίνακας 17 Μετρήσεις με XRF για το έργο «Μπουκέτο»

Θέσεις	Περιεκτικότητα % στοιχείων κραματοποίησης «Μπουκέτο»													
	Mn	Fe	Ag	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Ti	Ir	Ta	Zr
1η	0,09	1,75	0,06	0,12	73,2	5,16	2,42	3,41	0,09	0,09	0	0	0	0
2η	0,1	0,94	0,09	0,13	71,74	5,57	2,5	4,86	0,85	0,09	0	0	0	0
3η	0,08	1,09	0	0,38	67,7	15,8	2,71	11,7	0	0	0,1	0,31	0,01	0,01
4η	0,12	0,98	0,1	0,09	70,56	4,63	2,22	6,32	0,94	0,07	0	0	0	0
5η	0,12	0,86	0	0,38	67,2	16,3	3	11,5	0,02	0	0,21	0,36	0,01	0
6η	0,06	0,95	0,18	0,15	71,67	6,21	2,44	4,84	0,51	0,13	0	0	0	0,01
M.O	0,09	1,09	0,07	0,21	70,35	8,95	2,54	7,11	0,40	0,06	0,05	0,11	0,003	0,003

Πίνακας 18 Μετρήσεις με XRF για το σύρμα του έργου «Μπουκέτο»

Θέσεις	Περιεκτικότητα % στοιχείων σε σύρμα του «Μπουκέτο»											
	Mn	Fe	Ag	Cu	Zn	Sn	Re	Pb	Sb	Bi	Nb	Co
7η* (αναφορά)	0	0,12	0	0,02	0	0	0,38	99	0	0	0	0
7η	0,02	0,29	0,01	61,16	7,49	0,1	0	0,71	0,07	0,04	0,04	0,03

*Δοκίμιο αναφοράς μολύβδου, που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση XRF του σύρματος του έργου.



Διάγραμμα 13 Σύσταση κράματος έργου «Μπουκέτο»

Σύμφωνα με τις παρακάτω μετρήσεις, το έργο «Μπουκέτο» παρά την καταχώρηση από την Εθνική Γλυπτοθήκη ως έργο αποτελούμενο από κράμα μπρούντζου, διαπιστώθηκε ότι το συγκεκριμένο έργο πρόκειται για κράμα ορείχαλκου.

Το κράμα του έργου «Μπουκέτου» αποτελείται από χαλκό (~70,34%) και από ψευδάργυρο (~8,9%). Επιπλέον, στο κράμα εμπεριέχεται μόλυβδος σε περιεκτικότητα περίπου 7,1%. Με αναλογία ψευδαργύρου 0-39% δημιουργείται μονοφασικό κράμα φάσης α , κυβικού εδροκεντρωμένου πλέγματος (α -ορείχαλκοι).

Όπως προαναφέρθηκε η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο είναι περίπου 8,9%. Η παρουσία του Zn σε κράμα ορείχαλκου προσφέρει σκληρότητα και μηχανική αντοχή, όπως αντίστοιχα προσφέρει το As και ο Sn στον μπρούντζο. Είναι σημαντικό να τονισθεί ότι το κράμα δεν μπορεί να υποστεί αποψευδαργύρωση, καθώς οι ορείχαλκοι με $Zn < 15\%$ δεν αποψευδαργυρώνονται. Επίσης το κράμα δεν κινδυνεύει από το φαινόμενο της εποχικής ρωγμάτωσης, καθώς η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο είναι κάτω από 10%. [7,15,63]

Μεγαλύτερη ποσότητα Pb περιέχεται στη σύσταση του κράματος του «Μπουκέτου» (~7%). Η προσθήκη μολύβδου (Pb) στον ορείχαλκο σε ποσοστά έως 3% βελτιώνει την κατεργασιμότητα του μετάλλου στην κοπή. Πιο συγκεκριμένα, επειδή ο μόλυβδος διασπείρεται υπό μορφή σφαιρικών σωματιδίων μέσα στη δομή του υλικού, βοηθά στη μείωση της τριβής και φθοράς του εργαλείου κοπής και στον κατατεμαχισμό των αποβλίττων της κοπής (δημιουργεί δηλ. ασυνεχές γρέζι). Η πολυπλοκότητα κατασκευής του έργου «Μπουκέτο», δικαιολογεί, λοιπόν, την αυξημένη ποσότητα μολύβδου. [3, 7]

Στα κράματα ορείχαλκου, συχνά προστίθενται ποσότητες Ti και Zr. Επίσης, με προσθήκη μαγγανίου, βελτιώνεται η αντοχή του ορείχαλκου στην διάβρωση.

Είναι σημαντικό να σημειώσουμε, ότι τα σύρματα (πίνακας 18) που είναι μέρος του έργου αποτελούνται και αυτά από το ίδιο κράμα Cu-Zn από το οποίο αποτελείται και το κυρίως μέρος του γλυπτού (μέτρηση 7). Ως εκ τούτου, συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει λόγος δημιουργίας γαλβανικής διάβρωσης στις ενώσεις των συρμάτων με το κυρίως κορμό.

4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΧΟΥΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

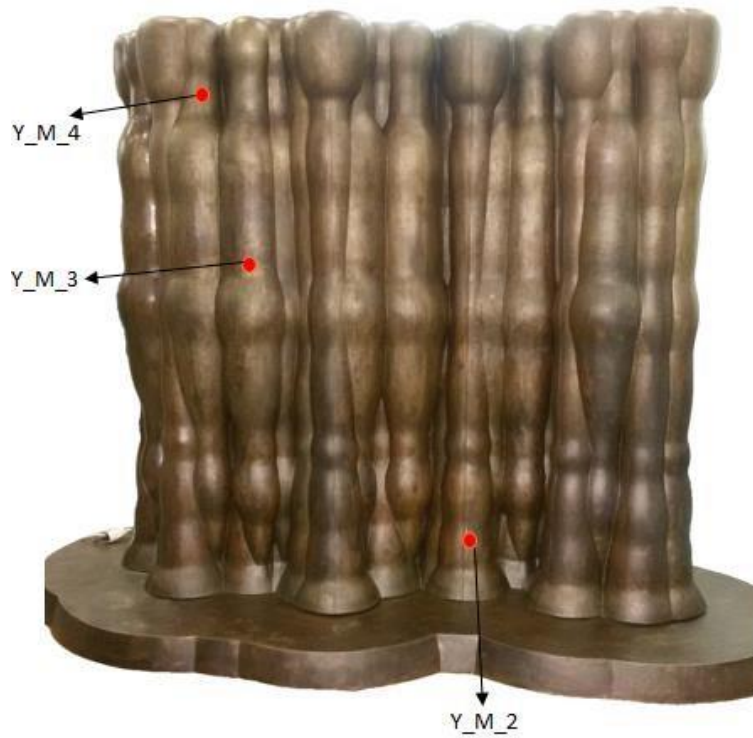
4.4.1 Έργο: «Πόλις»

Η βαθμονόμηση του οργάνου (OLYMPUS 380 PLUS) έγινε με μέτρηση του πάχους του κελύφους με μηχανικά μέσα. Η συγκεκριμένη μέτρηση (εικ. 100) έδειξε ότι το πάχος του κελύφους ήταν 10 mm. Η συχνότητα επιλέχθηκε στα 2,25 MHz και ταχύτητα εκπομπής στο κράμα στα 4300-4400 m/sec.



Εικόνα 100 Βαθμονόμηση οργάνου σε περιοχή κοντά στην βάση, όπου ήταν δυνατή η μέτρηση με μηχανικά μέσα.

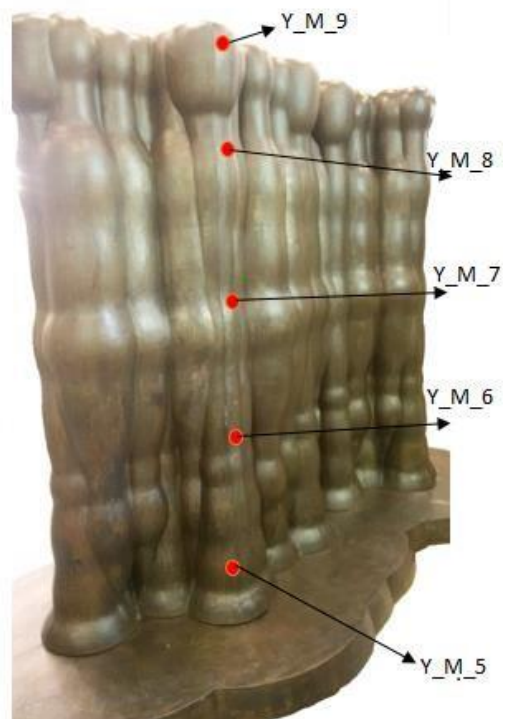
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με γνώμονα τη μέτρηση του πάχους από τη βάση έως τις κορυφές, αλλά και σε άλλα σημεία με σκοπό μια πιο συνολική απόδοση του πάχους του γλυπτού. Για την ορθότερη εφαρμογή της κεφαλής του οργάνου με την επιφάνεια, χρησιμοποιήθηκε γλυκερίνη ως λιπαντική ουσία την οποία απομακρύναμε μετά την μέτρηση. Παρακάτω (εικ. 101, 102, 103) φαίνονται οι περιοχές του γλυπτού Πόλις όπου και μετρήθηκε το πάχος τους.



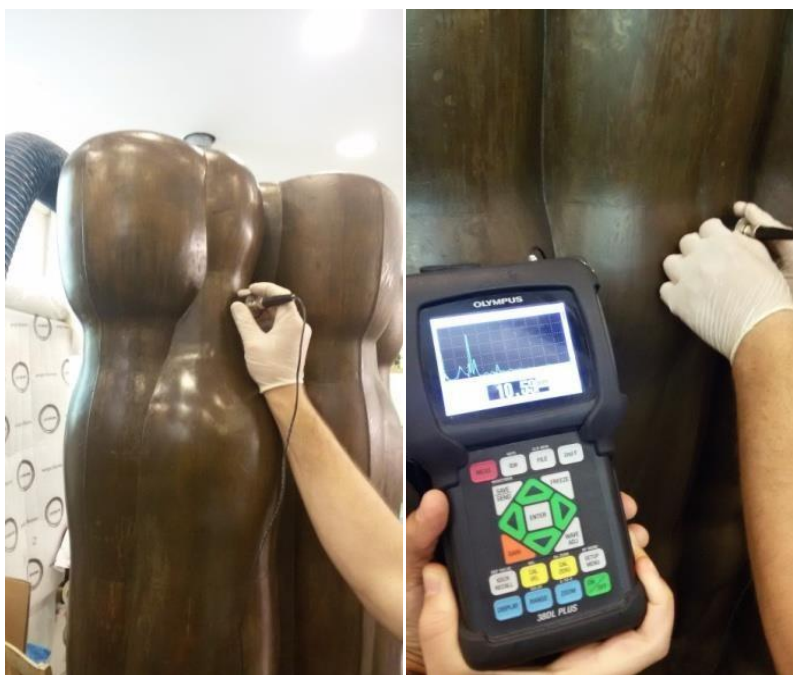
Εικόνα 101 Μπροστινή όψη έργου «Πόλις», σημεία μετρήσεων για προσδιορισμό του πάχους κελύφους



Εικόνα 103 Πλάγια όψη έργου «Πόλις», σημεία μετρήσεων για προσδιορισμό του πάχους κελύφους



Εικόνα 102 Πίσω όψη έργου «Πόλις», σημεία μετρήσεων για προσδιορισμό του πάχους κελύφους



Εικόνα 104 Προσδιορισμός του πάχους κελύφους με υπέρηχους,

Πίνακας 19 Μετρούμενο πάχος στην μπροστινή, Νότια όψη του «Πόλις»

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

Πίνακας 20 Μετρούμενο πάχος στην πίσω, Βόρεια όψη του «Πόλις»

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

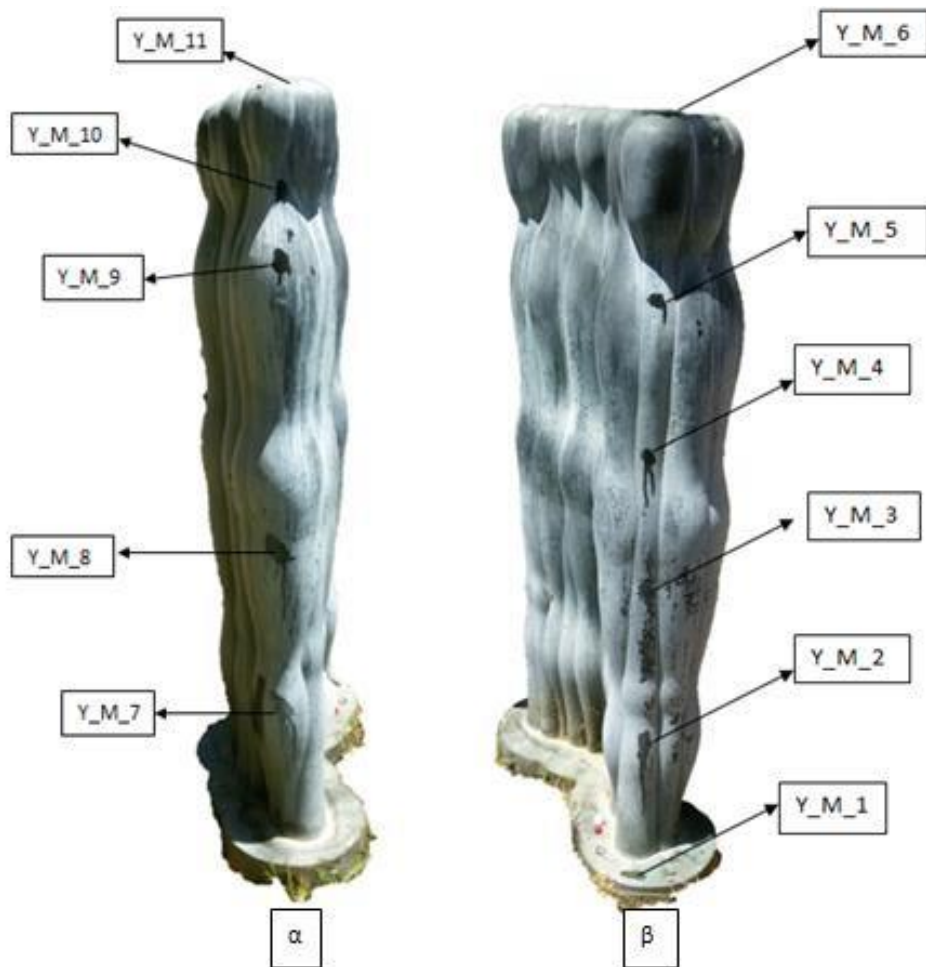
Πίνακας 21 Μετρούμενο πάχος στην πλάγια, Ανατολική όψη του «Πόλις»

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

Από τις παραπάνω μετρήσεις δίνεται ένας μέσος όρος του πάχους του κελύφους στα 10,86 mm, με μέγιστο πάχος στα 15,2mm και το μικρότερο πάχος στα 8mm. Παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στο πάχος και μια μείωση αυτού από τη βάση του γλυπτού προς το επάνω μέρος. Το κάτω μέρος του γλυπτού είναι πιο ενισχυμένο για να έχει μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής με τη βάση του.

4.4.2 Έργο: «Ομάδα με πέντε μορφές»

Στην εικόνα 105 βρίσκονται οι περιοχές του γλυπτού «Πέντε Μορφές» που μετρήθηκαν με υπερηχοσκόπηση και οι αντίστοιχες μετρήσεις φαίνονται στους πίνακες 22, 23.



Εικόνα 105 Πλάγια όψη έργου «Ομάδα με Πέντε Μορφές», σημεία μετρήσεων για προσδιορισμό του πάχους κελύφους (α) Νότια όψη, (β) Βόρεια όψη

Πίνακας 22 Μετρούμενο πάχος στη Βόρεια όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» (β)

Y_M_1	Y_M_2	Y_M_3	Y_M_4	Y_M_5	Y_M_6
6,28 mm	8,64 mm	7,43 mm	8,17 mm	9,50 mm	9,23 mm

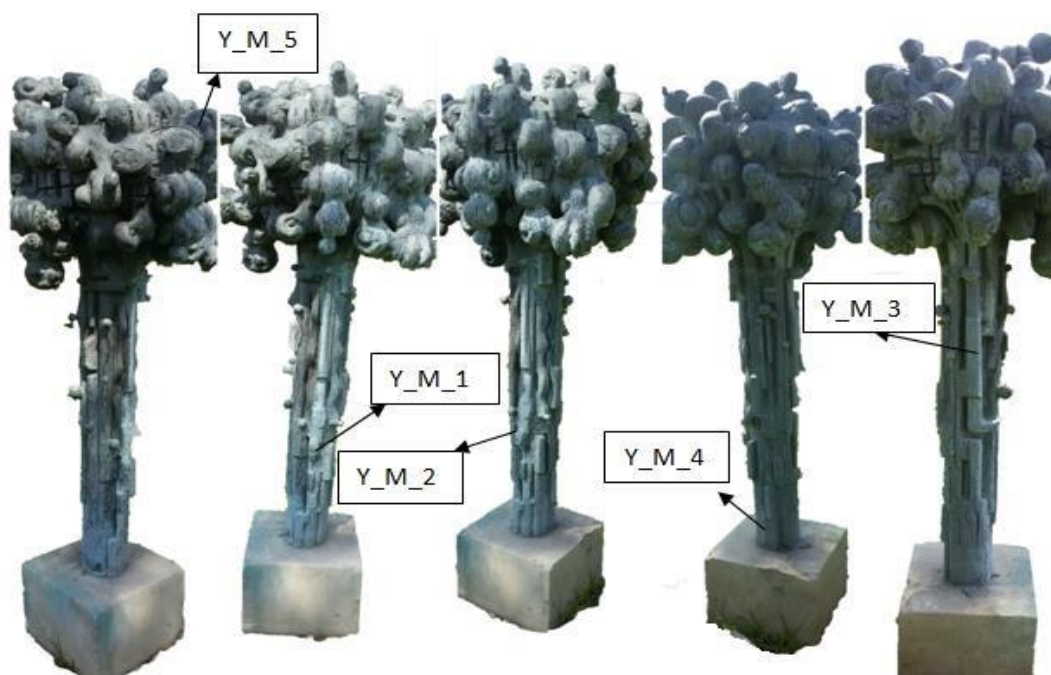
Πίνακας 23 Μετρούμενο πάχος στην Νότια όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» (α)

Y_M_7	Y_M_8	Y_M_9	Y_M_10	Y_M_11
8,43 mm	7,56 mm	6,89 mm	8,75 mm	11,84 mm

Από τις παραπάνω μετρήσεις δίνεται ένας μέσος όρος του πάχους του κελύφους στα 8,29 mm. Το πάχος έχει διαφοροποιήσεις από περιοχή σε περιοχή του γλυπτού.

4.4.3 Έργο: «Μπουκέτο»

Το έργο Μπουκέτο καθώς είναι κατασκευασμένο από κράμα ορείχαλκου, η ταχύτητα διάδοσης του οργάνου ρυθμίστηκε στα 4700 m/sec. Παρακάτω φαίνονται τα σημεία όπου μετρήθηκε το πάχος καθώς και οι ενδείξεις των μετρήσεων (εικ. 105, πίνακας 24):



Πίνακας 24 Μετρούμενο πάχος στο «Μπουκέτο»

Y_M_1	Y_M_2	Y_M_3	Y_M_4	Y_M_5	Y_M_6
7,92 mm	7,60 mm	6,90 mm	9,28 mm	6,9 mm	7,74 mm

Από τις μετρήσεις που έγιναν στο έργο «Μπουκέτο» δίνεται ένας μέσος όρος του πάχους του κελύφους στα 7,71 mm, με μέγιστο πάχος στα 9,3mm, και το μικρότερο στα 6,9mm, Το έργο μπουκέτο είναι πιο λεπτό από τα δύο προηγούμενα έργα και η διακύμανση του πάχους του κελύφους του συγκεκριμένου έργου, οφείλεται πιθανώς στην πολυπλοκότητα κατασκευής του.

Η διακύμανση του πάχους του κελύφους των γλυπτών, οφείλεται στην μορφοποίηση του χυτού κατά την κατασκευή του αγάλματος αλλά και ενδεχομένως στην έκθεση στο εξωτερικό περιβάλλον. [10]

4.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ μ- RAMAN

Προς λήψη περισσότερων πληροφοριών για την ποιότητα των διάφορων επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης, έγινε μικροδειγματοληψία των τελευταίων με σκοπό την ταυτοποίησή τους με τη μέθοδο φασματοσκοπίας Raman. Μικρές ποσότητες δειγμάτων λήφθηκαν προσεκτικά από την επιφάνεια των γλυπτών από ειδικευμένο προσωπικό (συντηρητές) της Εθνικής Γλυπτοθήκης.

Ακολούθως, τα δείγματα αναλύθηκαν στο εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών και έγινε επιλογή των πιο χαρακτηριστικών φασμάτων, που σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές [64, 65, 66] παρουσίαζαν χαρακτηριστικές κορυφές των τύπων φθοράς, ενώ παραλήφθηκαν τα φάσματα που δεν παρουσίαζαν αξιοσημείωτες κορυφές ή άλλα με πολύ θόρυβο.

Παρακάτω δίνονται τα σημεία της δειγματοληψίας, οι εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο των μικροδειγμάτων που λήφθηκαν και τα φάσματα που προέκυψαν από την ανάλυση.

4.5.1 Έργο: «Πόλις»

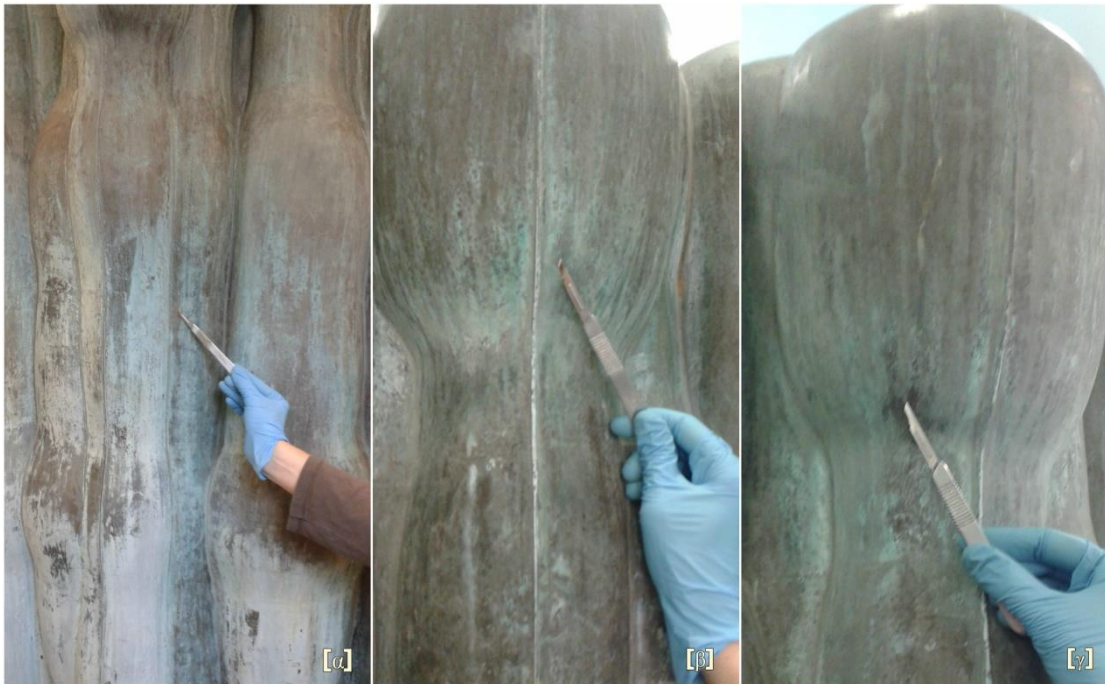
Δειγματοληψία από την επιφάνεια του έργου «Πόλις»

- Δείγματα από περιοχές υπόλευκου χρώματος



Εικόνα 107 Επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης υπόλευκης απόχρωσης [α] Δείγμα 1, [β] Δείγμα 2, [γ] Δείγμα 3

- Δείγματα από περιοχές **πράσινου χρώματος**



Εικόνα 108 Επικαθίσεις- προϊόντα διάβρωσης πράσινης απόχρωσης [α] Δείγμα 4, [β] Δείγμα 5, [γ] Δείγμα 6

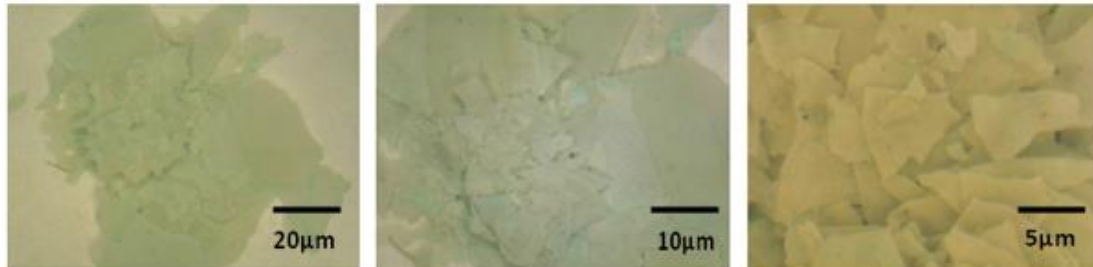
- Δείγμα από περιοχή **μαύρου χρώματος**



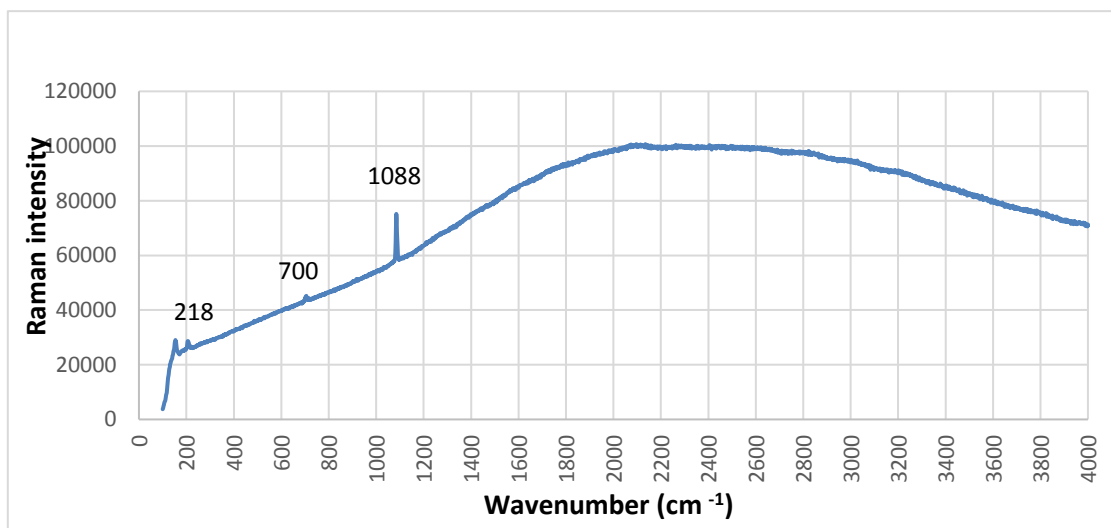
Εικόνα 109 Επικαθίσεις- προϊόντα διάβρωσης μαύρου χρώματος, Δείγμα 7

Φάσματα Raman

1. Υπόλευκου χρώματος δείγμα



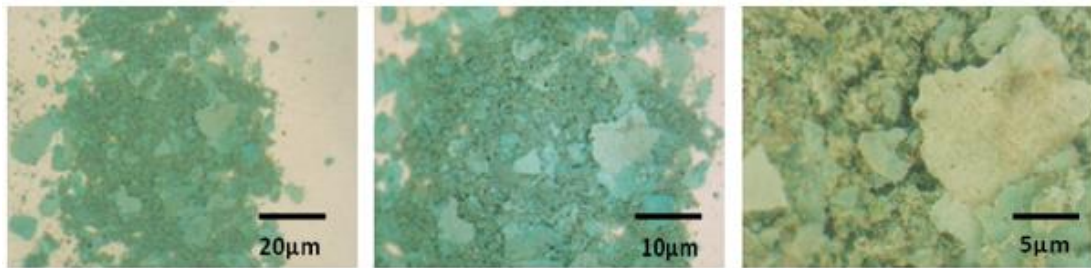
Εικόνα 110 Δείγμα 1 (υπόλευκο)



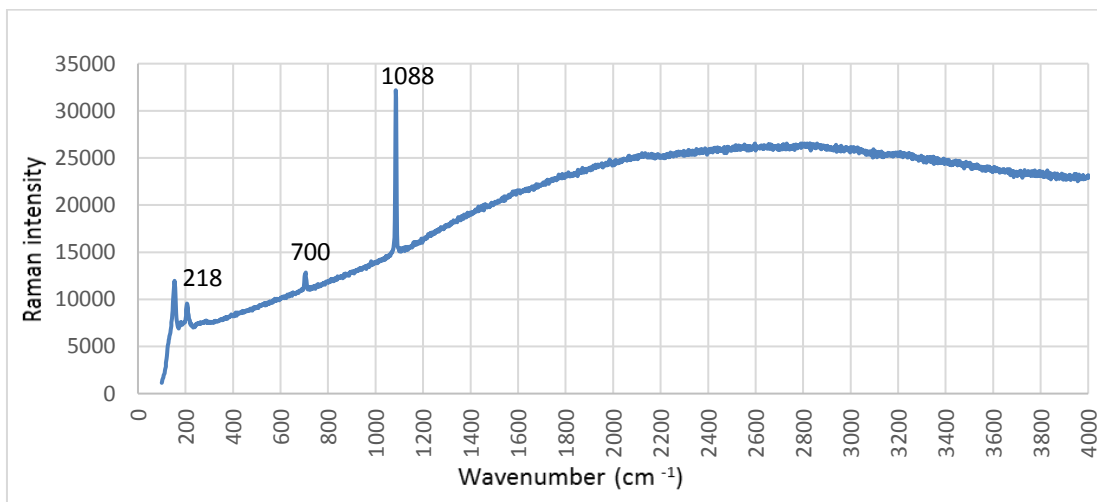
Διάγραμμα 14 Δείγμα 1, επικάλυψη - προϊόν διάβρωσης λευκού χρώματος

Οι κορυφές στα 1088 cm^{-1} και στα 700 cm^{-1} , αποδεικνύουν την ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου, ενώ η κορυφή στα 218 cm^{-1} την ύπαρξη του οξειδίου του χαλκού, κυπρίτη. Το δείγμα λήφθηκε από την νότια όψη του γλυπτού, από περιοχή λευκού χρώματος.

2. Πράσινου χρώματος δείγμα

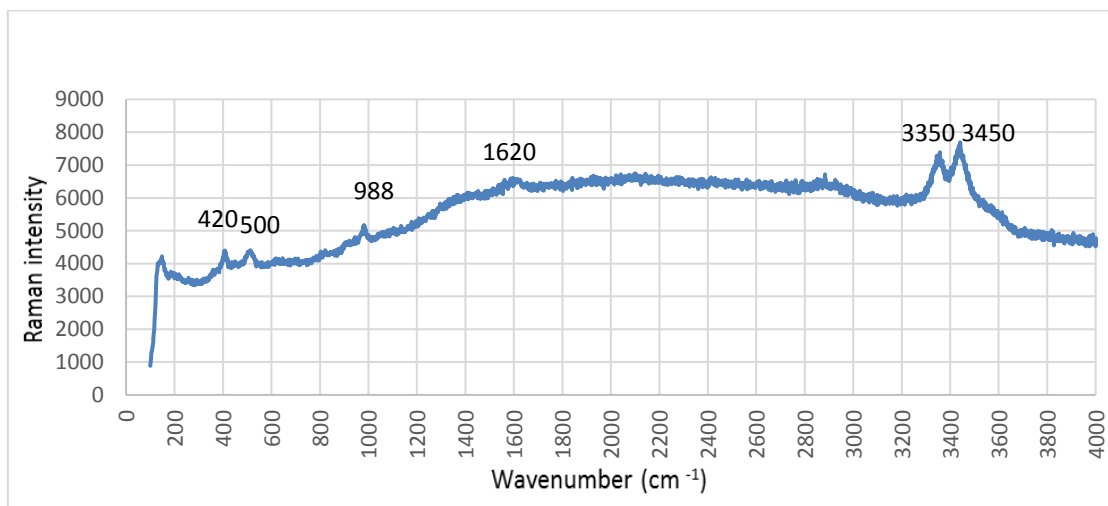


Εικόνα 111 Δείγμα 6 (πράσινο)



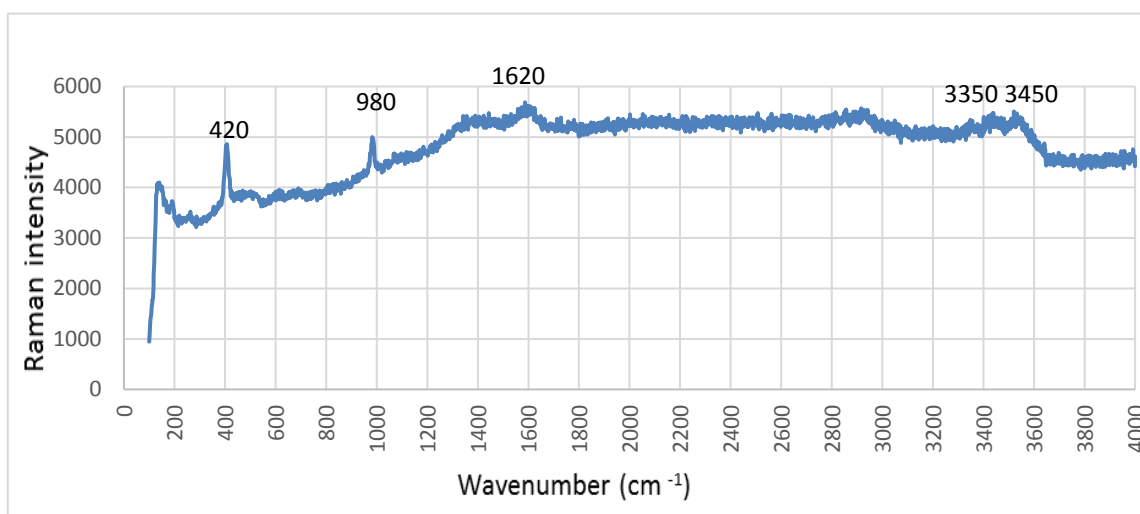
Διάγραμμα 15 Δείγμα 6, επικάλυψη - προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

Το δείγμα αυτό, αν και λήφθηκε από περιοχή πράσινου χρώματος, εμφανίζει κορυφές σε μήκη κύματος ίδια με αυτά του λευκού δείγματος. Με εντονότερη κορυφή στα 1088 cm^{-1} και στα 700 cm^{-1} εμφανίζεται το ανθρακικό ασβέστιο και ο κυπρίτης στα 218 cm^{-1} . Το πράσινο χρώμα οφείλεται στην ύπαρξη θεικών αλάτων του χαλκού- αντλερίτη στα 1000 cm^{-1} που ίσως λόγω της μετατόπισης της κορυφής αυτής προς την κορυφή των ανθρακικών αλάτων, δείχνουν να συμπίπτουν.



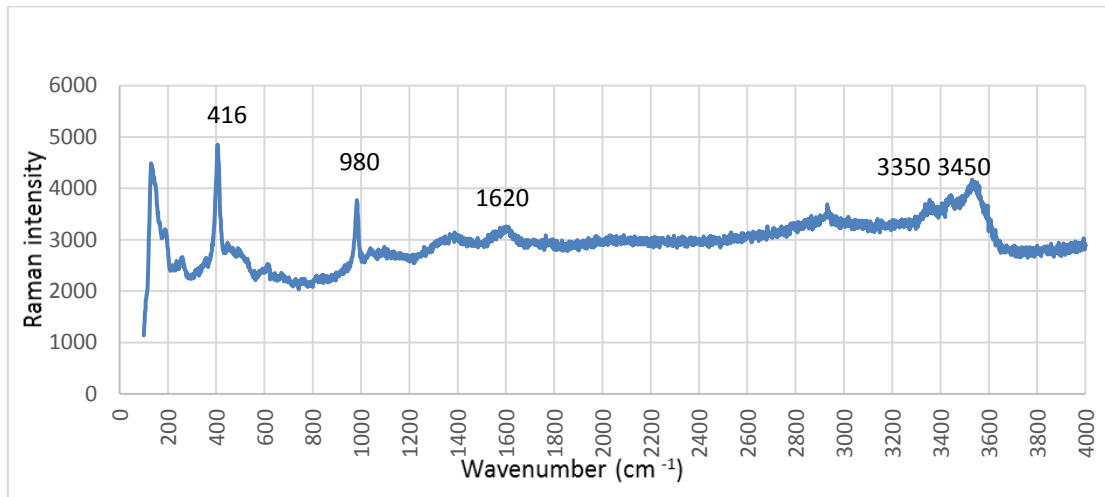
Διάγραμμα 16 Δείγμα 4, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

Το δείγμα λήφθηκε από περιοχή πράσινου χρώματος της βόρειας όψης του έργου και το διάγραμμα δείχνει ότι περιέχει χλωριούχες ενώσεις του χαλκού ατακαμίτη- κλινοακαταμίτη λόγω της ύπαρξης των κορυφών στα 3350 cm⁻¹ και 3450 cm⁻¹ (ήπια κορυφή στα 500 cm⁻¹). Επίσης στο διάγραμμα εμφανίζονται και πιο ήπιες κορυφές στα 988 cm⁻¹ και στα 420 cm⁻¹ που αποδεικνύουν την ύπαρξη θεικών αλάτων-αντλερίτη. Επίσης, η κορυφή στα 1620 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε οξαλικές ενώσεις. Το χρώμα του δείγματος δικαιολογείται από τη σύσταση του.



Διάγραμμα 17 Δείγμα 4, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

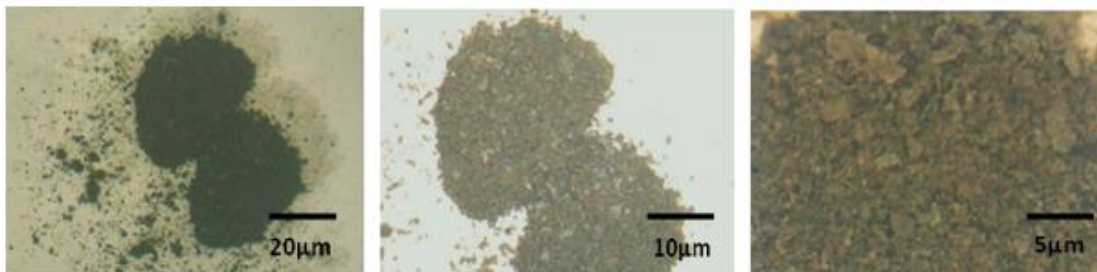
Ακόμα μια μέτρηση στο ίδιο Δείγμα 4, με πιο εμφανή την κορυφή του Αντλερίτη στα 980 cm⁻¹, όπως προαναφέρθηκε, προφανώς συνυπάρχει και με Ατακαμίτη- Κλινοατακαμίτη στα 3350 cm⁻¹ και 3450 cm⁻¹. Επίσης, η κορυφή στα 1620 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε οξαλικές ενώσεις.



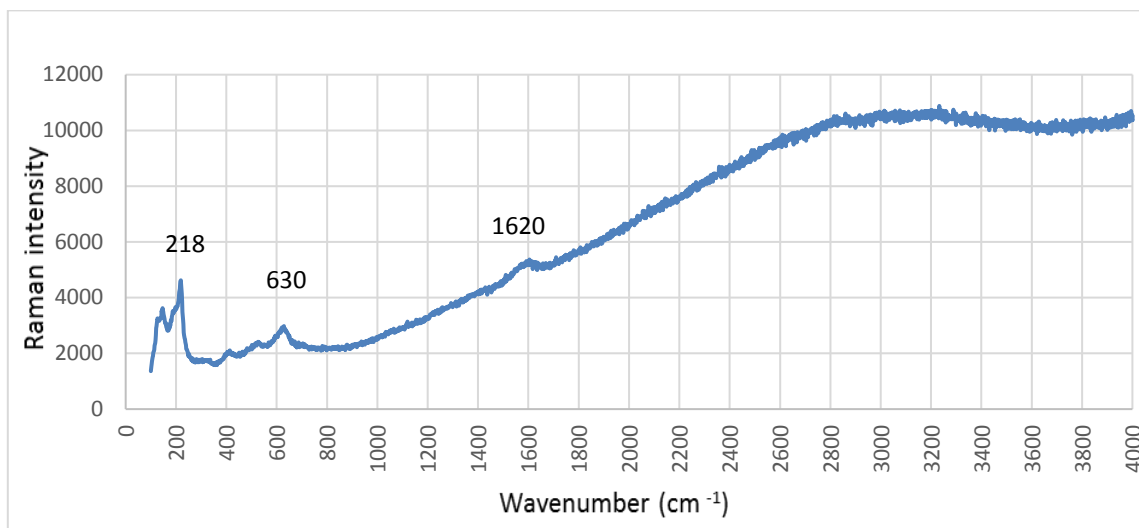
Διάγραμμα 18 Δείγμα 5, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

Το πράσινου χρώματος αυτό δείγμα, από την ανάλυση που προέκυψε, εμφανίζει κορυφές στα 980 cm⁻¹ και στα 416 cm⁻¹, που αποδίδονται στην ύπαρξη θεικών αλάτων αντλερίτη και στα 3350 cm⁻¹ και 3450 cm⁻¹, που αποδίδονται στην ύπαρξη χλωριούχων ενώσεων ατακαμίτη. Επίσης, η κορυφή στα 1620 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε οξαλικές ενώσεις.

3. Δείγμα από σκούρα καφέ περιοχή



Εικόνα 112 Δείγμα 7 (σκούρο καφέ-μαύρο)



Διάγραμμα 19 Δείγμα 7, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης καφέ μύρου χρώματος

Το Δείγμα 7, προέρχεται από περιοχή με καφέ επικάθιση-προϊόν διάβρωσης και το χρώμα του δικαιολογείται από τις χαρακτηριστικές κορυφές που υποδεικνύουν οξείδια του Χαλκού και του Κασσίτερου, Κυπρίτη στα 218 cm⁻¹ και του Κασσιτερίτη στα 630 cm⁻¹ αντίστοιχα. Οξαλικές ενώσεις, με κορυφή στα 1620 cm⁻¹ είναι παρούσες.

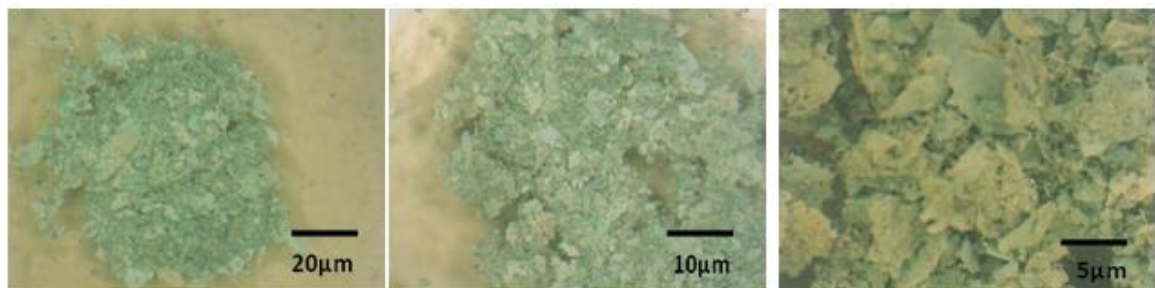
4.5.2 Έργο: «Ομάδα με πέντε μορφές»

Δειγματοληψία από την επιφάνεια του έργου «Ομάδα με πέντε μορφές»

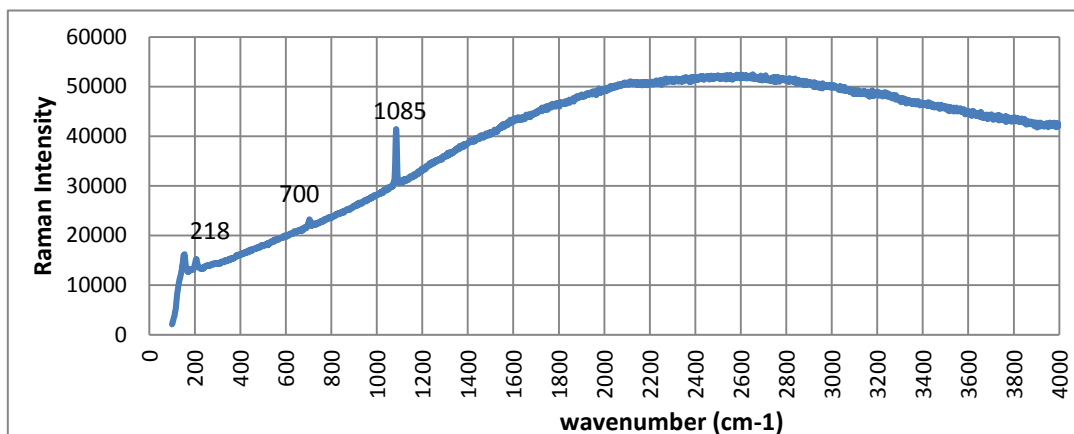


Εικόνα 113 Επικαθήσεις-προϊόντα διάβρωσης [1] δείγμα_1, [2] δείγμα_2, [3] δείγμα_3

- Αντιπροσωπευτικά δείγματα από περιοχές πράσινης απόχρωσης

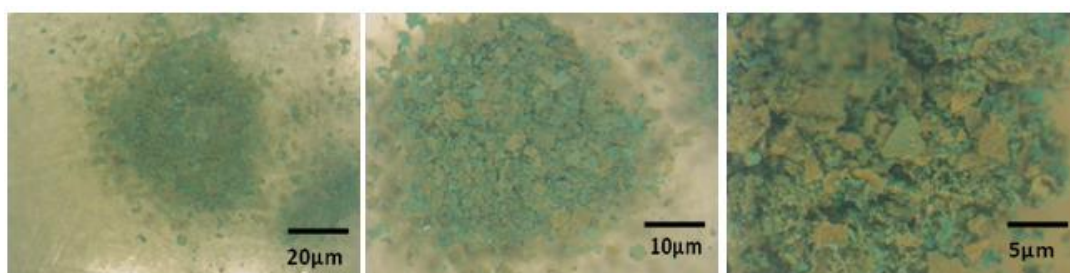


Εικόνα 114 Δείγμα 1 (πράσινο)

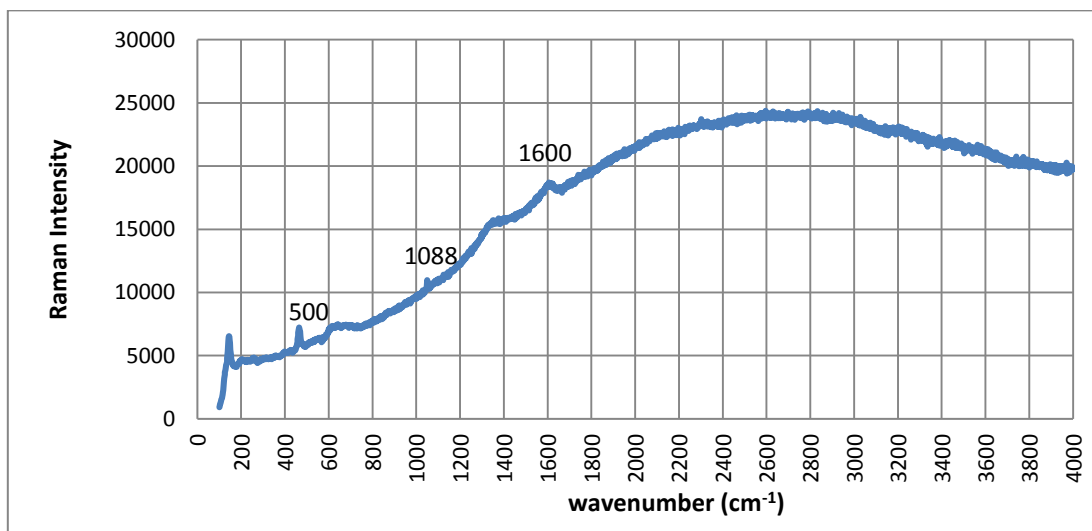


Διάγραμμα 20 Δείγμα 1, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

Με εντονότερη κορυφή στα 1085 cm^{-1} και στα 700 cm^{-1} (ασθενής κορυφή) εμφανίζεται το ανθρακικό ασβέστιο και ο κυπρίτης στα 218 cm^{-1} . Το πράσινο χρώμα οφείλεται στην ύπαρξη ενδεχομένως του αντλερίτη στην κορυφή 1000 cm^{-1} που ίσως λόγω της μετατόπισης της κορυφής αυτής προς την κορυφή των ανθρακικών αλάτων, δεν είναι ευκρινής στο φάσμα.



Εικόνα 115 Δείγμα 3 (πράσινο)

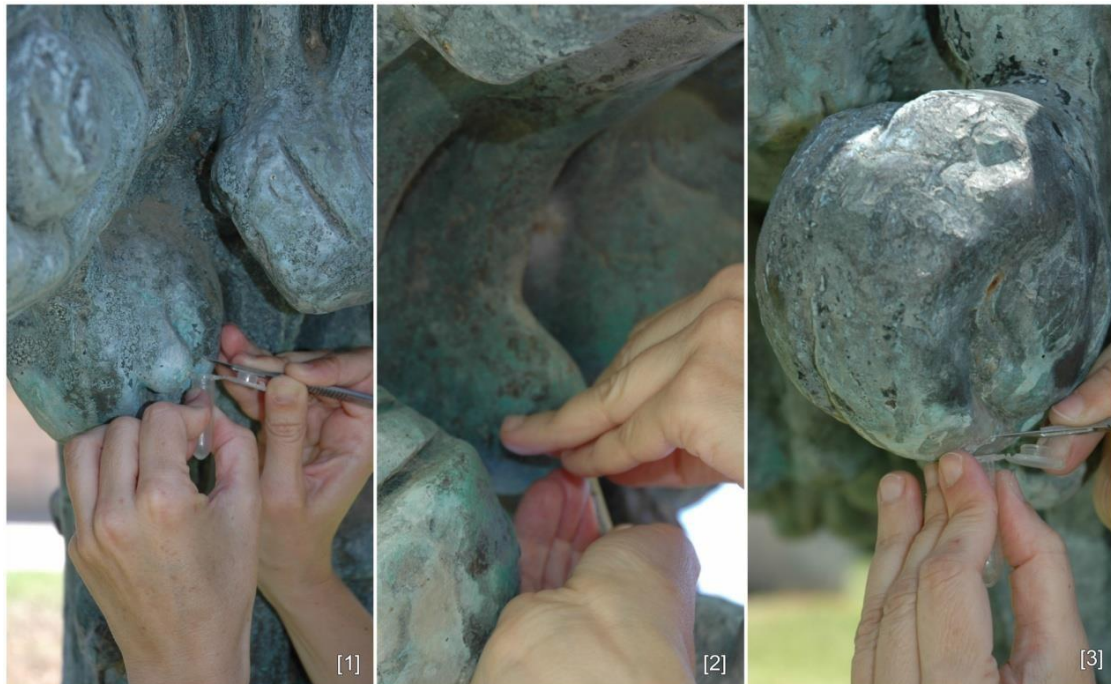


Διάγραμμα 21 Δείγμα 3, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

Στο δείγμα αυτό, πράσινου χρώματος παρατηρούμε πολύ ήπια κορυφή ανθρακικού ασβεστίου στα 1085 cm^{-1} και στα 700 cm^{-1} . Οξαλικές ενώσεις είναι παρούσες στα 1620 cm^{-1} .

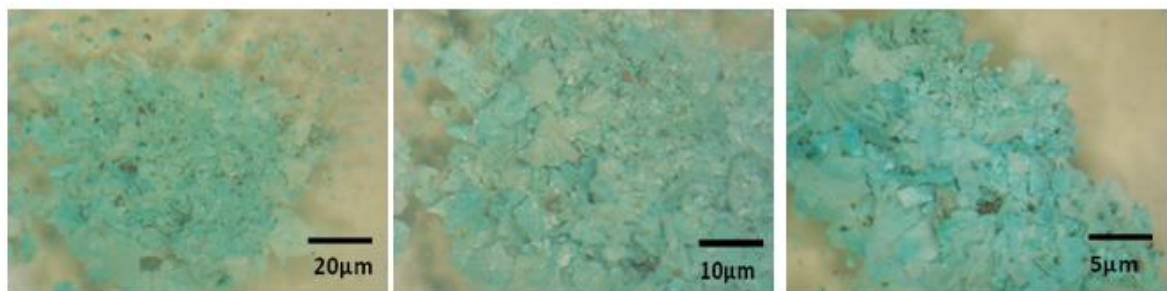
4.5.3 Έργο «Μπουκέτο»

Δειγματοληψία από την επιφάνεια του έργου «Μπουκέτο»

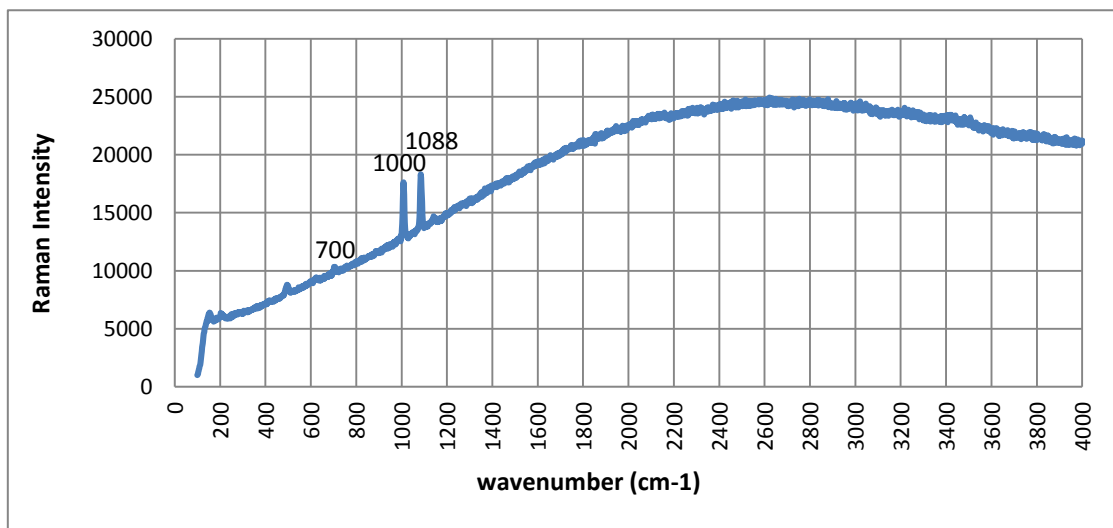


Εικόνα 116 Δειγματοληψία Επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης [1] δείγμα_1, [2] δείγμα_2, [3] δείγμα_3

- Αντιπροσωπευτικό δείγμα από περιοχή γαλαζιο-πράσινου χρώματος



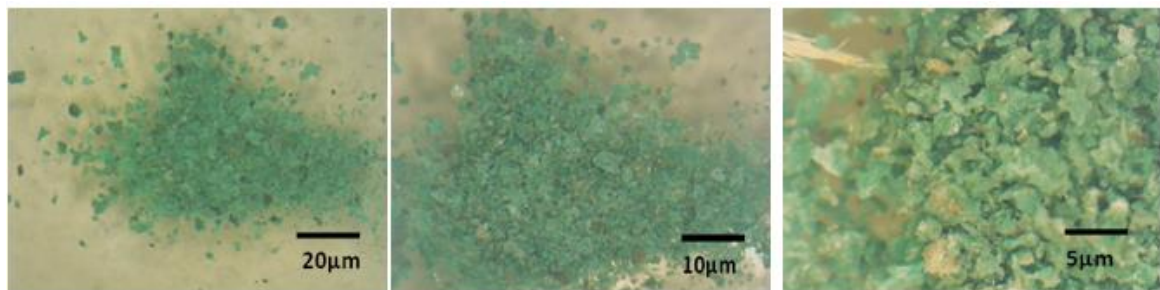
Εικόνα 117 Δείγμα 1 (γαλαζιο-πράσινο)



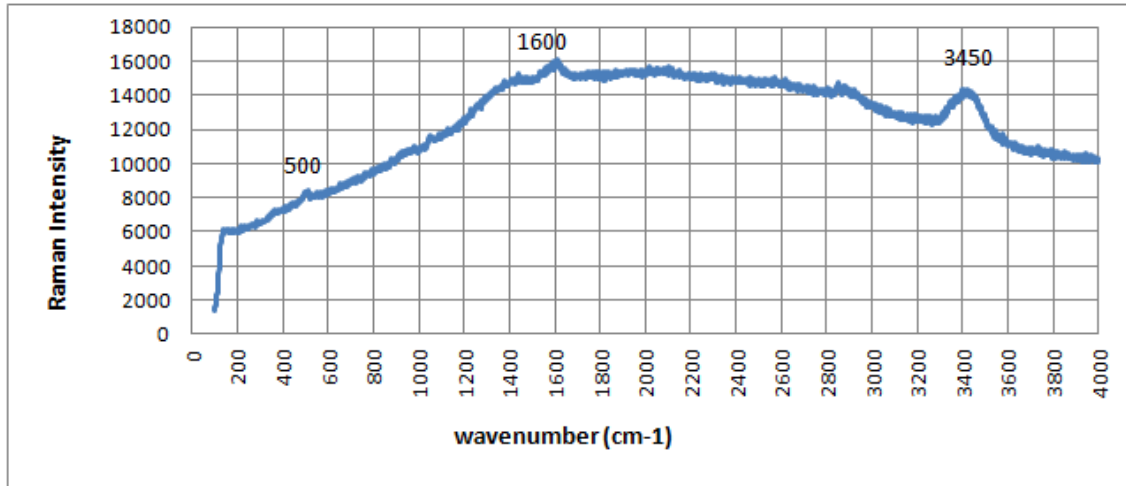
Διάγραμμα 22 Δείγμα 1, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου-μπλε χρώματος

Το δείγμα 1, όπως διαφαίνεται και από τις εικόνες του μικροσκοπίου, έχει έντονο γαλαζιο - πράσινο χρώμα. Η παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου αποδεικνύεται από τις κορυφές στα 1088 cm^{-1} και 700 cm^{-1} . Ο αντλερίτης (κορυφή στα 1000 cm^{-1}) δίνει το πράσινο χρώμα στο δείγμα.

- Αντιπροσωπευτικό δείγμα από περιοχή πράσινου χρώματος



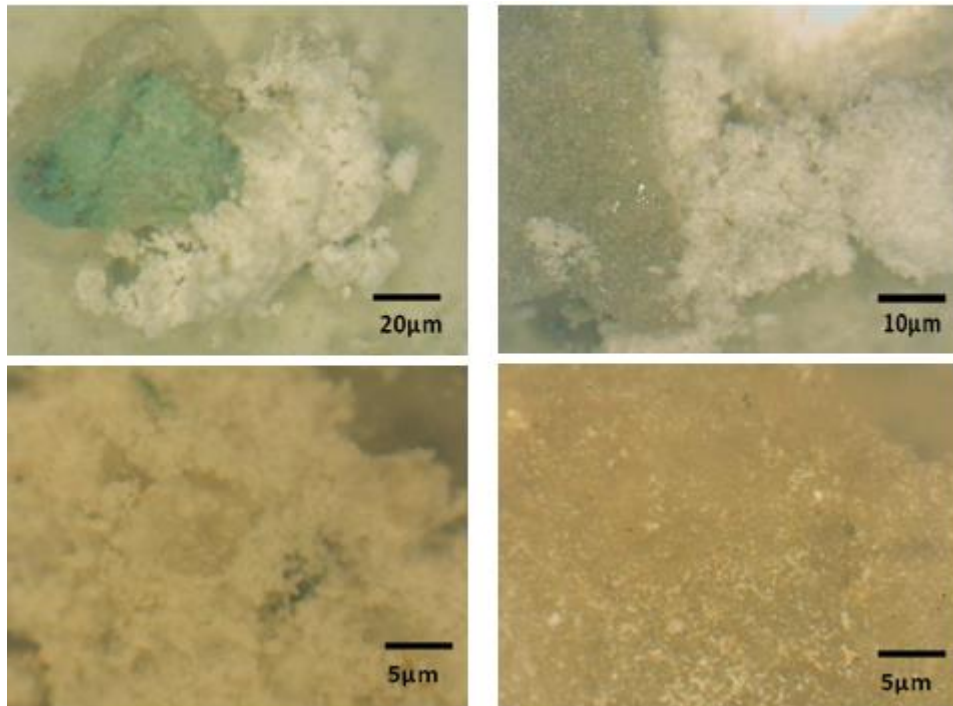
Εικόνα 118 Δείγμα 2 (πράσινο)



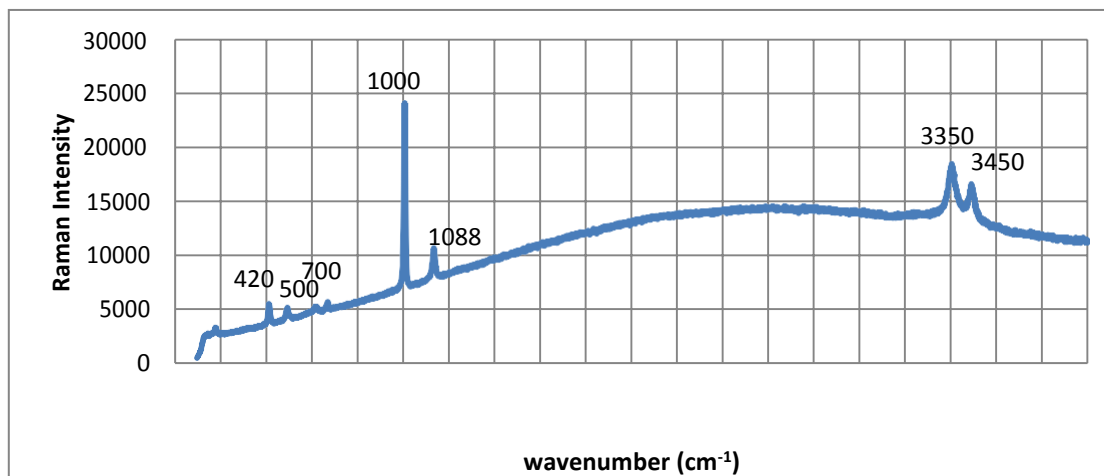
Διάγραμμα 23 Δείγμα 2, Επικάθιση-προϊόν διάβρωσης πράσινου χρώματος

Το δείγμα αυτό περιέχει κλινοακαταμίτη λόγω παρουσίας των κορυφών στα 3450 cm^{-1} και στα 500 cm^{-1} . Επίσης, οξαλικές ενώσεις υπάρχουν (1600 cm^{-1})

- Αντιπροσωπευτικό δείγμα από περιοχή υπόλευκου χρώματος



Εικόνα 119 Δείγμα 3 (λευκό)



Διάγραμμα 24 Δείγμα 3, Επικάθηση-προϊόν διάβρωσης υπόλευκου χρώματος

Το παραπάνω δείγμα χρώματος υπόλευκου αλλά και πράσινου, είχε συνεκτική δομή (κομμάτι που φαίνεται στην εικόνα, με την επιφάνεια στην διεπιφάνεια μετάλλου να είναι πράσινου χρώματος και την ελεύθερη επιφάνεια λευκή), καθώς και κρυστάλλους λευκού χρώματος και σε σχηματισμό μεγάλων κόκκων. Εντοπίζεται η κορυφή θεικών αλάτων-αντλερίτη στα 1000 cm^{-1} και στα 420 cm^{-1} και συνυπάρχει με ατακαμίτη- κλινοατακαμίτη στα 3350 cm^{-1} και 3450 cm^{-1} (ήπια κορυφή στα 500 cm^{-1}). Με ασθενέστερη κορυφή στα 1088 cm^{-1} και στα 700 cm^{-1} εμφανίζεται το ανθρακικό ασβέστιο.

Συμπεράσματα από την ανάλυση των δειγμάτων με υπόλευκο χρώμα

Η επικάλυψη των ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου, καλύπτει τη μεγαλύτερη έκταση του γλυπτού και αποδίδεται στο νερό του ποτίσματος του υπαίθριου χώρου. Ο κυπρίτης είναι ένα από τα πλέον συνηθισμένα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού και παίρνει μέρος στην δημιουργία της προστατευτικής πάτινας (τεχνητής ή/και φυσικής). Το στρώμα του κυπρίτη που αναπτύσσεται, διατηρεί τις λεπτομέρειες της επιφάνειας του μετάλλου.

Συμπεράσματα από την ανάλυση των δειγμάτων με πράσινο χρώμα

Από την ανάλυση των παραπάνω δειγμάτων, τα οποία λήφθηκαν από περιοχές με πράσινα προϊόντα διάβρωσης-επικαθίσεις, προκύπτει ότι στην επιφάνεια υπάρχουν θειούχες ενώσεις-Αντλερίτη $[Cu_3(SO_4)(OH)_4]$ και τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του δισθενούς χαλκού $[Cu_2(OH)_3Cl]$, οι ισομερείς ενώσεις Ατακαμίτης, Παρατακαμίτης, Κλινοατακαμίτης. Επίσης, βρέθηκαν και άλλες πιο σπάνιες ενώσεις (οξαλικές), που η παρουσία τους οφείλεται στην έκθεση σε εξωτερικό περιβάλλον.

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, ο χαλκός και τα κράματά του, μετά την έκθεσή του στον αέρα, που περιέχει ενώσεις θείου, αλλά και με την επαφή του με διαλύματα που περιέχουν σουλφίδια, σχηματίζει στην επιφάνεια του σουλφίδια του χαλκού (για παράδειγμα, Αντλερίτη). Η παρουσία, λοιπόν αντλερίτη, πάνω στο γλυπτό, οφείλεται στην ατμόσφαιρα της περιοχής με φορτίο σε SO_2 . Επίσης, η συγκέντρωση των χλωριόντων πάνω στην επιφάνεια επιτρέπει την δημιουργία πράσινων χλωριούχων υδροξειδίων, του Ατακαμίτη, Παρατακαμίτη και Κλινοατακαμίτη. Η σοβαρή αυτή διάβρωση, που προκαλείται από το χλώριο, μπορεί να οφείλεται σε κάποια χημικά προϊόντα που περιέχουν ιόντα χλωρίου και χρησιμοποιούνται για καθαρισμό των επιφανειών. [71, 72]

Συμπεράσματα από την ανάλυση των δειγμάτων με καφέ- μαύρο χρώμα

Τα οξειδία του κασσίτερου (κασσιτερίτης), που ανιχνεύθηκε στο δείγμα με καφέ-μαύρη απόχρωση, οφείλουν την παρουσία τους στο πρώτο στάδιο διάβρωσης του κράματος Cu-Sn, όπου παρουσία του νερού της επιφάνειας (ηλεκτρολύτης), λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις οξείδωσης του κράματος:



και



Τα οξειδία του κασσίτερου, που είναι σταθερά σε αέριες συνθήκες και σε ευρεία κλίμακα pH, είναι καθοδικά σε σχέση με τον χαλκό. Τα ιόντα χαλκού που παράγονται κατά τη διεργασία ενδεχομένως δημιουργούν ένα στρώμα από χαλκούχες ενώσεις (όπως ενώσεις κυπρίτη) πάνω στην επιφάνεια, ενώ τα οι ενώσεις του κασσίτερου παραμένουν στο εσωτερικό του στρώματος διάβρωσης. [71]

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία είχε στόχο την ανάπτυξη μεθοδολογίας για την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των υπαίθριων γλυπτών Πόλις, Ομάδα με Πέντε Μορφές και Μπουκέτο της Εθνικής Γλυπτοθήκης, με έμφαση στη χρήση μη καταστρεπτικών τεχνικών. Επιπλέον, έγινε και αποτίμηση της επέμβασης καθαρισμού που εφαρμόστηκε στο γλυπτό «Πόλις». Ο συνδυασμός των μη καταστρεπτικών τεχνικών αποδείχθηκε αρκετά ικανοποιητικός για την ανάπτυξη μεθοδολογίας για την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των υπαίθριων γλυπτών και διάγνωση της φθοράς τους. Παρακάτω αναφέρονται μερικά συμπεράσματα.

Υπό μακροσκοπική σκοπιά (οπτική παρατήρηση σε συνδυασμό τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου), η κατάσταση διατήρησης των γλυπτών διαπιστώθηκε να είναι κακή. Το γεγονός της κακής κατάστασης διατήρησης των έργων οφείλεται στην άμεση έκθεση στο επιθετικό εξωτερικό περιβάλλον και τις μεταβολές του, καθώς και της μεγάλης διάρκειας έκθεσης των γλυπτών χωρίς περιοδικές επεμβάσεις καθαρισμού και συντήρησης. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι οι επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης αναπτύσσονται σε διαφορετική έκταση, ανάλογα με τον προσανατολισμό των όψεων των γλυπτών και τη μορφολογία της επιφάνειας. Επίσης η ποικιλία των τύπων των επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης (ως προς το χρώμα, την εμφάνιση, το είδος της πρόσφυσης, την έκταση και το σημείο ανάπτυξης τους), αποδεικνύει την σύνθετη αλληλεπίδραση του μετάλλου με το περιβάλλον του. Κοινά χαρακτηριστικά όλων των εξεταζόμενων έργων ήταν η έντονη ανάπτυξη λευκών, πρασινο -μπλε και πολύ σκούρων περιοχών επικαθίσεων-προϊόντων διάβρωσης. Η εμφάνιση αυτών των περιοχών επίσης ποικίλει ως προς την πρόσδεσή τους με το μητρικό μέταλλο (παρατηρήθηκαν εύθραυστες έως πολύ σκληρές περιοχές) και ως προς την κατανομή της μορφολογίας τους.

Με την χρήση οπτικής μικροσκοπίας, επίσης, δεν ανιχνεύτηκε κερύ επίστρωσης από προηγούμενες επεμβάσεις, γεγονός που οφείλεται στον περιορισμένο χρόνο ζωής του. Το προστατευτικό κερύ που είχε εφαρμοσθεί στα γλυπτά (Cosmoloid H80), έχει χρόνο ζωής δύο χρόνων για τα μη υπαίθρια γλυπτά (σε ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος), ενώ τα μελετούμενα γλυπτά, βρίσκονται περίπου δέκα χρόνια στην ύπαιθρο, χωρίς καμία επέμβαση προστασίας.

Όσον αφορά το γλυπτό «Πόλις», η μελέτη του οποίου ολοκληρώθηκε μετά τις τελικές εργασίες συντήρησής του, μπορεί να γίνει η διαπίστωση ότι η απομάκρυνση των επικαθίσεων-προϊόντων φθοράς έγινε σε ικανοποιητικό επίπεδο. Παρόλ' αυτά, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι κάποιες περιοχές με επικαθίσεις- προϊόντα διάβρωσης πράσινης απόχρωσης με έντονη πρόσφυση στο μέταλλο, δεν απομακρύνθηκαν πλήρως και παρατηρήθηκαν απώλειες του στρώματος της πάτινας, γεγονός που οφείλεται είτε σε προηγούμενες επεμβάσεις μηχανικού καθαρισμού, είτε στην έντονη διάβρωση των επιφανειών. Η απώλεια της πάτινας, που παρατηρήθηκε σποραδικά στην επιφάνεια, ευνοεί την τάση προς διάβρωση.

Κατά τον θερμογραφικό έλεγχο προέκυψε ότι υπάρχουν μικροδιαφορές στη θερμική συμπεριφορά μεταξύ των διαφορετικών προϊόντων διάβρωσης-επικαθίσεων και του κράματος. Ακόμη και μετά τον καθαρισμό του έργου «Πόλις», η θερμική ανομοιομορφία των επιφανειών ήταν παρούσα, λόγω ενδεχομένως της ανομοιομορφίας της πάτινας αλλά και της ύπαρξης διάφορων προϊόντων διάβρωσης- επικαθίσεων που δεν απομακρύνθηκαν πλήρως

κατά τον καθαρισμό. Επίσης, κατά τον θερμογραφικό έλεγχο, εντοπίστηκαν ρωγμές-μικρορωγμές, που δεν διακρίνονταν εύκολα στην επιφάνεια.

Κατά την ταυτοποίηση των κραμάτων κατασκευής των έργων προέκυψε ότι το έργο «Πόλις» και «Ομάδα με Πέντε Μορφές» αποτελούνται από το ίδιο κράμα-κρατέρωμα με μικρές διαφοροποιήσεις στοιχείων μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα το κράμα κατασκευής του γλυπτού «Πόλις» είναι χυτό κράμα Cu-Sn και αυτό του γλυπτού «Ομάδα με Πέντε Μορφές» είναι κράμα Cu-Sn-Zn. Το γλυπτό «Μπουκέτο» αποδείχθηκε ότι είναι κατασκευασμένο από Cu-Zn (α-ορείχαλκο).

Με χρήση υπερήχων, διαπιστώθηκε ότι το πάχος των γλυπτών διαφοροποιείται από περιοχή σε περιοχή, είτε λόγω κάποιας απώλειας υλικού είτε λόγω ανομοιομορφίας των γλυπτών κατά την χύτευση. Στο έργο «Πόλις», παρατηρήθηκε μια μείωση του πάχους από τη βάση προς τα ανώτερα τμήματα του γλυπτού.

Με τη χρήση φασματοσκοπίας μ-Raman, διαπιστώθηκε ότι και στα τρία έργα, υπάρχει έντονη επικάλυψη ανθρακικού ασβεστίου, γεγονός που οφείλεται στην έμμεση και, για αρκετό καιρό άμεση, επαφή των έργων με το νερό ποτίσματος (νερό γεώτρησης). Όσον αφορά τα υπόλοιπα προϊόντα διάβρωσης διαπιστώθηκε ότι και στα τρία γλυπτά είναι ίδια, αφού τα έργα είναι εκτεθειμένα σε ίδιες μικροκλιματικές συνθήκες και για το ίδιο χρονικό διάστημα. Στις πράσινου αλλά και σκούρου χρώματος περιοχές, συναντώνται θεικές ενώσεις του χαλκού - Αντλερίτη $[Cu_3(SO_4)(OH)_4]$ και τα τριϋδροξυ-χλωρίδια του δισθενούς χαλκού $[Cu_2(OH)_3Cl]$, οι ισομερείς ενώσεις Ατακαμίτης, Παρατακαμίτης, Κλινοατακαμίτης. Η παρουσία των θεικών ενώσεων του χαλκού οφείλονται στην υψηλή συγκέντρωση διοξειδίου του θείου της ατμόσφαιρας και τα χλωριούχα προϊόντα διάβρωσης σε χλωριόντα. Σημαντικό, είναι το γεγονός ότι ενώ τα γλυπτά βρίσκονται μακριά από θαλάσσια περιοχή, εμφανίζουν επικίνδυνα προϊόντα διάβρωσης όπως είναι ο αντλερίτης, που οφείλονται σε θαλάσσια ατμόσφαιρα. Τέλος ταυτοποιούνται, όπως ήταν αναμενόμενο, οξείδια φυσικής και τεχνητής πάτινας όπως ο Κυπρίτης και ο Κασσιτερίτης.

6 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Το γεγονός ότι κάποια αντικείμενα έχουν συντηρηθεί με συστηματικό, προσεκτικό και αποτελεσματικό δεν είναι αρκετό για να παρεμποδίσει τη φθορά του χρόνου. Εάν πρόκειται το συντηρημένο έργο να αποτελέσει μέρος κάποιας εσωτερικής έκθεσης του μουσείου ή στην αποθήκη του (εσωτερικές συνθήκες), θα πρέπει οι συνθήκες αυτές να έχουν ρυθμιστεί κατάλληλα, για κάθε κατηγορία υλικού και να είναι σταθερές, ημέρα και νύχτα καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου. Εάν το έργο, αποτελέσει μέρος υπαίθριας έκθεσης, τότε πολλοί παράγοντες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Η συστηματική παρακολούθηση των περιβαλλοντικών παραμέτρων και η ακριβής μέτρηση των μεγεθών τους, κρίνεται αναγκαία. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η κατανόηση της σχέσης του περιβάλλοντος με τις διεργασίες διάβρωσης που υπόκεινται τα γλυπτά στην ύπαιθρο.

Τα υλικά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση ανανεώνονται συχνά, αφού νέα υλικά και μέθοδοι προκύπτουν μετά από έρευνα και κατά εποχές. Η αποτελεσματικότητά τους, όσο και να έχει ερευνηθεί πειραματικά, ποτέ δεν είναι δεδομένη. Μεγάλη σημασία έχει η αντίδρασή τους μέσα στο χρόνο. Μέρος λοιπόν της προστασίας και της καλής διατήρησης των αντικειμένων θα πρέπει να αποτελεί και η εξέταση των συντηρημένων αντικειμένων σε τακτά χρονικά διαστήματα. Νέα προστατευτικά επικαλυπτικά (κεριά, βερνίκια κ.ά.) και αναστολείς διάβρωσης είναι ανάγκη να γίνουν το επίκεντρο μελλοντικής έρευνας.

Καθώς η χρήση των μη καταστρεπτικών τεχνικών για τη διάγνωση φθοράς των γλυπτών είναι αποτελεσματική, είναι σημαντικό όλο και περισσότερες τεχνικές να χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό για μια πιο ολοκληρωμένη μελέτη διάγνωσης (Φορητό Όργανο Φασματοσκοπίας μ-Raman κ.ά.).

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Γ.Μ. Τσαγκάρης, Δομή και ιδιότητες της στερεάς κατάστασης, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2001
2. Σ. Γρηγοριάδου, Μεταλλογνωσία και θερμικές κατεργασίες μετάλλων, πτυχιακή εργασία, Σέρρες, 2008
3. Φ.Σαργέντης, Η χρήση και η συμπεριφορά των υλικών στην γλυπτική, διδακτορική διατριβή, Αθήνα, 2005
4. P. Knauth und der Redaktion der Time-life-Bücher, die Entdeckung des Metalls, Time-life-Bücher
5. Π. Παπανδρέοπουλος, Διερεύνηση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς και των μηχανισμών των προϊόντων επιφανειακής διάβρωση κραμάτων χαλκού με καταστρεπτικές και μη μεθόδους, διδακτορική διατριβή, Αθήνα, 2012
6. Β. Αργυροπούλου, Συντήρηση μεταλλικών αντικειμένων, ανοιχτά ακαδημαϊκά μαθήματα στο τμήμα συντήρησης αρχαιοτήτων & έργων τέχνης
7. Σημειώσεις με θέμα: Στερεοποίηση - Χύτευση & Μη Καταστροφικός Έλεγχος (ηλεκτρονικό: http://www.metal.ntua.gr/uploads/3471/stereopoihsh_web.pdf), σχολή Μηχ. Μεταλλείων και μεταλλουργών
8. CAMEO: conservation and art material conservation encyclopedia, ηλεκτρονικό http://cameo.mfa.org/wiki/Category:Materials_database
9. Γ.Χρυσουλάκης, Δ. Παντελής, Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών, Αθήνα, 2008
10. H. Strandberg, Perspectives on bronze sculpture conservation-modeling copper and bronze corrosion, Phd thesis, Göteborg, Sweden, 1997
11. Θ.Ν. Σκουλικίδης, Διάβρωση και συντήρηση δομικών υλικών των μνημείων, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2000
12. P.R. Roberge, Handbook of corrosion Engineering, ηλεκτρονικό <http://www.cntq.gob.ve/cdb/documentos/quimica/197.pdf>
13. Οδηγός καλής πρακτικής για την προστασία των υπαίθριων μπρούντζινων μνημείων στην Ελλάδα, Τ.Ε.Ι. Αθήνας-τμήμα συντήρησης αρχαιοτήτων & έργων τέχνης, Αθήνα, 2007
14. Δ. Υφαντής, Φθορά υλικών, 2000 http://www.chemeng.ntua.gr/dpms_ylika/%CE%92%CE%B9%CE%B2%CE%BB%CE%AF%CE%BF%20%CE%94.%20%CE%A5%CF%86%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%AE.pdf
15. D.A. Scott, Copper and bronze in Art-Corrosion, Colorants, Conservation, Getty Publications, L.A., 2002
16. Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, Διάβρωση και προστασία υλικών, εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2007
17. Ν.Κουλουμπή, Ηλεκτροχημεία, εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2005
18. B. Schotte, A study of the electrolytic reduction of corroded lead objects and the application, characterization and testing of a protective lead carboxylate coating, Phd thesis, Faculty of Sciences Department of Analytical Chemistry, 2006-2007
19. Gunilla Herting, Sara Goidanich, Inger Odnevall Wallinder, Christofer Leygraf, Corrosion-induced release of Cu and Zn into rainwater from brass, bronze and their pure

metals. A 2-year field study, Article, Environmental Monitoring and Assessment, September 2008, Volume 144, Issue 1, pp 455-461

20. C. Degriigny, D. Charalambous, Protect Our European Outdoor Bronze Monuments Good Practice Guide., Edited by Christian DEGRIGNY, 27-28

21. Centre de conservation de Québec, Guide pour la conservation des oeuvres d'art public, Gouvernement du Québec, 2009, ηλεκτρονικο http://www.ccg.gouv.qc.ca/index.php?id=91&no_cache=1

22. Julieta Daniela Sabău (Chelaru), Liana Maria Mureşan, Vasile Filip Soporan, Ovidiu Nemeş, Tibor Kolozsi, a study on the corrosion resistance of bronzes covered with artificial patina, International Journal of Conservation Science Volume 2, Issue 2, April-June: 109-116

23. N.Volle, C.Chevillot, Les sculptures en bronze a l' exterieur_ alterations, bilan des interventions, etat de la question, Monographie, Ecole du Louvre, 2000, 21-22, <http://jchein.free.fr/monographie/monographie.pdf>

24. K. Marušić, protection of patinated bronze by non-toxic inhibitors, University Of Zagreb, Zagreb, May 2010,20

25. Ν.Κουλουμπή, Α.Μοροπούλου, Φθορά και προστασία υλικών, σημειώσεις του μαθήματος,, Αθήνα 2014

26. Δ. Ορφανίδης, Υπαίθρια γλυπτά της Θεσσαλονίκης, παράμετροι υποβάθμισης και φθοράς των υλικών τους, μεταπτυχιακή εργασία, Θεσσαλονίκη 2016

27. Σημειώσεις: Συντήρηση μεταλλικών Αντικειμένων, Β.Αργυροπούλου, τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης, Αθήνας.

28. D. L. Hamilton, Methods for Conserving Archaeological Material from Underwater Sites, Texas A&M University, 1991, <http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/ConservationManual.pdf>

29. Σημειώσεις: <http://www.m3.tuc.gr/ANAGNWSTHRIO/MHXANOLOGIKA%20YLIKA.html>, T.U. of Crete, dept. Of production engineering

30. A. Vasiliu, D. Bouruiana, “Are Birds, a menace to outdoor Monuments?”, International Journal of Conservation Science, Issue 2, 1, 2010, pp. 83-92.

31. UNESCO in co-operation with the International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property, The conservation to cultural property with special reference to tropical conditions, Rome (Italy), <http://unesdoc.unesco.org/images/0004/000462/046240eo.pdf>

32. Κ. Σαμαρά, Μελέτη της πάτινας των αρχαίων κραμάτων χαλκού-καθαρισμός και συντήρηση, διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., 2008

33. Ζ. Αντωνοπούλου, Αθηναϊκή υπαίθρια γλυπτική, παθολογία, προστασία και ανάδειξη, Διπλωματική Μεταπτυχιακή Εργασία,, Ε.Μ.Π. 2001

34. Χ. Καρύδης, Ε. Κουλουμπή, Α. Σακελλαρίου, Η επιστήμη της προληπτικής συντήρησης και διαχείριση συλλογών, Time heritage, 2013

35. DIALOGUE-89-The conservation of bronze sculpture in the outdoor environment: a dialogue among conservators, curators, environmental scientists & corrosion engineers, National association of corrosion engineers, Houston, 1992

36. L.B.Brostoff, Coating strategies for the protection of outdoor bronze art and ornamentation, PhD thesis, Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences (HIMS),2003 <http://dare.uva.nl/document/2/28947>
37. Μαρία Χατζηδάκη, Οδηγός πολιτισμικής τεκμηρίωσης και διαλειτουργικότητας-Τεκμηρίωση Συντήρησης, Κέντρο Πολιτισμικής Πληροφορικής, Ινστιτούτο Πληροφορικής ΙΤΕ Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Κοινωνία της Πληροφορίας», http://www.ics.forth.gr/isl/CULTUREstandards/paradotea/paradotea_final/K10_syntirsisiV01.pdf
38. O. Chiantore, A.Rava, Conserving Contemporary Art-Issues, Methods and Research, The Gettz conservation Institute, Los Angeles
39. Συνέδριο «Η συντήρηση πολιτιστικής κληρονομιάς - προκλήσεις και επαναπροσδιορισμοί», Αθήνα, Μάιος 2015
40. Κ. Στουπάθης, Η μοντέρνα τέχνη και η μουσειολογική της προσέγγιση, ηλ. Άρθρο στο artnews.gr, http://www.artnews.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=2272:2012-01-30-11-30-55&catid=30:apopseis&Itemid=533
41. Conservation of metal statuary and architectural decoration in open-air exposure, Symposium ICCROM, Paris,1986, 107
42. Williamstown Art Conservation Center Technical Bulletin, Annual Maintenance Programs for Outdoor Sculpture,2007, <http://www.williamstownart.org/techbulletins/images/WAAC%20Outdoor%20sculpture.pdf>
43. Tara J. Shedlosky, Kimberly M. Stanek, and Gordon Bierwagen, On-line survey results of techniques used for outdoor bronze conservation, The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works, 2002, 3-13
44. Α. Γιαννουδάκη, Εθνική Πινακοθήκη και Μουσείο Αλεξάνδρου Σούτζου, Ίδρυμα Ευριπίδη Κουτλίδη, Η συλλογή νεοελληνικής γλυπτικής και η ιστορία της 1900- 2006, διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη 2009
45. http://www.nationalgallery.gr/site/content.php?sel=680&artwork_id=64702
46. Ηλ. Άρθρο: <https://www.sansimera.gr/biographies/1541#ixzz439oXAkvj>
47. Ετήσια έκθεση ατμοσφαιρικής ρύπανσης 2012, ΥΠΕΚΑ γεν. δ/ση περιβάλλοντος, δ/ση ΕΑΡΘ τμήμα ποιότητας ατμόσφαιρας , Μάιος,2013 (<http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=xYIP1FO6rIg%3D&tabid=490&language=el-GR>)
48. http://hoa.ntua.gr/rain_incident/event/763/?template=rain-event-printable.html
49. Sabry F. El-Hakim, J.-Angelo Beraldin, Michel Picard, Detailed 3D reconstruction of monuments using multiple techniques
50. Fabio Remondino, Sabry El-Hakim, Image-based 3D modelling: a review, Article in The Photogrammetric Record,August 2006
51. Α. Μοροπούλου, Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών. Αθήνα : Ε.Μ.Π., 2011

52. Α. Ρούτουλας, Κ. Μέντρεα Π.Πανατζοπούλου, ‘Έλεγχος Ποιότητας και Τεχνολογία Δομήσιμων Υλικών, Γενικό Τμήμα Φυσικής Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών, Τ.Ε.Ι. Πειραιά, Οκτώβριος 2010
53. https://papede.files.wordpress.com/2016/02/philosophia-ancilla-academicaiii_georgiadou.pdf
54. <file:///K:/Desktop/Experimenal Parts/ΤΕΧΝΙΚΕΣ%20ANALYSIS%20ΤΗΘΕΟΡΕΤΙΣ ΑΛ/ΘΕΡΜΟΚΑΜΕΡΑ/thermographie/thermografia.pdf>
55. Α. Gianoncelli, G. Kourousias, Limitations of portable XRF implementations in evaluating depth information: an archaeometric perspective, 2007
56. Α. Γεωργίου, Μη καταστροφικοί έλεγχοι-non destructive testing NDT methods, μικροτεχνικό εργαστήριο, 2011
57. Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου, “Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι”, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2012
58. Ι. Κρανάς, Τρισδιάστατη Απεικόνιση Μοντέλου με Χρήση Φωτογραμμετρικών Σταθμών, διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα ηλεκτρονικών μηχανικών και μηχανικών υπολογιστών, Χανιά, 2015
59. Α. Μοροπούλου, Μ. Κουή, Μ. Κροκίδα, Α. Καραγιάννης- Μπακόλας, Δομικά υλικά, ΕΜΠ, Αθήνα 2014
60. Alexander C. Schreyer, Simi Hoque, Interactive Three-Dimensional Visualization of Building Envelope Systems Using Infrared Thermography and SketchUp, Building Materials and Wood Technology, University of Massachusetts, Amherst, MA
61. N. Orazi, F. Mercuri, U. Zammit, St. Paoloni, M. Marinelli, A. Giuffredi, C. Salerno, “Thermographic analysis of bronze sculptures”, Studies in Conservation, (2015) pp. 1-9.
62. D. Štović, V. Desnica, S. Fazinić, Use of portable X-ray fluorescence instrument for bulk alloy analysis on low corroded indoor bronzes, Elsevier, 2013
63. Ricardo Fernandes, Bertil JH van Os, Hans DJ Huisman, The use of Hand-Held XRF for investigating the composition and corrosion of Roman copper-alloyed artefacts, article in Heritage science.. <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/2050-7445-1-3>
64. W. Martens, R. L. Frost, J. Th. Kloprogge, P. A. Williams “Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates— implications for copper corrosion and bronze disease”, Journal of Raman Spectroscopy, 34, 2002, pp. 145-151.
65. V. Hayez, J. Guillaume, A. Hubin and H. Terry, “Micro-Raman spectroscopy for the study of corrosion products on copper alloys: setting up of a reference database and studying works of art”, Journal of Raman Spectroscopy, 35, 2004, pp. 732-738. 179
66. G. Bertolotti, D. Bersani, P. P. Lottici, M. Alesiani, T. Malcherek, J. Schlüter “Micro- Raman study of copper hydroxychlorides and other corrosion products of bronze samples mimicking archaeological coins”, Springer Verlag, 2011, pp. 54-63.
67. A multi- analytical approach to monitor three outdoor contemporary artworks at the Gori Collection (Fattoria di Celle, Santomato, Pistoia, Italy), Microchemical Journal, Volume 124, January 2016, pp.878-888 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X15001459>
68. <http://www.gsa.gov/portal/content/111994>
69. <http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/cupreous.pdf>

70. L. Robbiola, J.M. Blengino, C. Fiaud, « Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archeological Cu₂Sn Alloys», *Corrosion Science*, 39, 1998, pp. 1972-1000.
71. L. Robbiola, Ch. Fiaud, S. Pennec, “New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation”, HAL archives- ouvertes, ICOM Committee for Conservation, II, 1993, pp. 796-802.
72. A. Duran, J.L. Pérez-Rodríguez, L.K. Herrera M.C. Jiménez-de-Haro M.D. Robador, A. Justo, J.M. Blanes and J.C. Pérez-Ferrer, Copper alloys deterioration due to anthropogenic action, *revista de metalurgia*, 44, enero-febrero, 2008, pp. 85-91

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α - ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Θερμογράφημα 1 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» κατά την επίστρωση του προστατευτικού κεριού (T=23°C, RH=44%). Η θερμοκρασία του μετάλλου έφτανε στους 60°C κατά την εφαρμογή του κεριού	117
Θερμογράφημα 2 Παθητικός Θερμογραφικός έλεγχος νότιας όψης του «Πόλις», συνθήκες εργαστηρίου (T=21°C, RH=40%)	156
Θερμογράφημα 3 Παθητικός Θερμογραφικός έλεγχος τμήματος βόριας όψης του «Πόλις», συνθήκες εργαστηρίου (T=21°C, RH=40%)	157
Θερμογράφημα 4 Κάτω τμήμα περιοχής του «Πόλις», με λευκού χρώματος επικαθίσεις-προϊόντα διάβρωσης (T=21°C, RH=40%)	157
Θερμογράφημα 6 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» οπτικά καθαρό (T=21°C, RH=54%).....	158
Θερμογράφημα 5 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» (T=21°C, RH=54%)	158
Θερμογράφημα 8 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» με έντονα λευκή επικάλυψη (T=21°C, RH=54%)	159
Θερμογράφημα 7 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» με τοπική λευκή επικάλυψη (T=21°C, RH=54%)	159
Θερμογράφημα 9 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» με ποικιλομορφη επιφάνεια (T=21°C, RH=54%)	159
Θερμογράφημα 10 Τμήμα περιοχής του «Πόλις» με ποικιλομορφη επιφάνεια (T=21°C, RH=54%)	160
Θερμογράφημα 11 Παθητικός Θερμογραφικός έλεγχος νότιας όψης του «Πόλις», συνθήκες εργαστηρίου (T=25°C, RH=40%)	160
Θερμογράφημα 13 Τμήμα περιοχής του «Πόλις», μετά τον καθαρισμό (T=23°C, RH=44%)	161
Θερμογράφημα 12 Τμήμα περιοχής του «Πόλις», μετά τον καθαρισμό (T=23°C, RH=44%)	161
Θερμογράφημα 14 Ανατολική όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Φεβρουάριο, ηλιόλουστη μέρα, (12μ.μ, T=23°C, RH=50%).....	162
Θερμογράφημα 15 Δυτική όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Φεβρουάριο, ηλιόλουστη μέρα, (12μ.μ, T=23°C, RH=50%).....	163
Θερμογράφημα 16 Δυτική όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Φεβρουάριο,, ηλιόλουστη μέρα, (12μ.μ, T=23°C, RH=50%).....	163
Θερμογράφημα 17 Ανατολική όψη του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Απρίλιο (ηλιόλουστη μέρα, (11π.μ, T=24°C, RH=44%)	164
Θερμογράφημα 18 Θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ ανατολικής και δυτικής όψης του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Απρίλιο, (11π.μ, T=24°C, RH=44%).....	164
Θερμογράφημα 19 Θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ ανατολικής και δυτικής όψης στην περιοχή της βάσης του «Ομάδα με Πέντε Μορφές», κατά τον Απρίλιο, (11π.μ, T=24°C, RH=44%)	165
Θερμογράφημα 20 Τμήμα καθαρή περιοχής του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» κατά τον Μάιο (11π.μ, T=24°C, RH=44%)	165
Θερμογράφημα 21 Τμήμα λευκής περιοχής του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» κατά τον Μάιο (11π.μ, T=24°C, RH=44%).....	166
Θερμογράφημα 22 Τμήμα λευκής περιοχής του «Ομάδα με Πέντε Μορφές» κατά τον Μάιο (11π.μ, T=24°C, RH=44%).....	166
Θερμογράφημα 23 Ανατολική όψη του «Μπουκέτου» κατά τον Φεβρουάριο α) συννεφιασμένη μέρα (13μ.μ, T=18°C, RH=71%), β) Ανατολική όψη του «Μπουκέτου» κατά	

τον Φεβρουάριο, ηλιόλουστη μέρα, (11π.μ, T=23°C, RH=50%).....	167
Θερμογράφημα 24 Όψη του «Μπουκέτου» με τμήμα λευκού χρώματος κατά τον Φεβρουάριο, συννεφιασμένη μέρα (13π.μ, T=18°C, RH=71%)	168
Θερμογράφημα 25 Όψη του «Μπουκέτου», κατά τον Φεβρουάριο, ηλιόλουστη μέρα, (11π.μ, T=23°C, RH=50%)	168
Θερμογράφημα 26 Τμήμα περιοχής του «Μπουκέτου» » κατά τον Μάιο (13μ.μ, T=24°C, RH=44%)	169
Θερμογράφημα 27 Τμήμα περιοχής του «Μπουκέτου»	169
Θερμογράφημα 28 Τμήμα περιοχής του «Μπουκέτου»	169

