

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ**

**Τεκμηρίωση και αποχλωρίωση
για την διατήρηση του στρώματος βαφής
σε ενάλιο σιδηρούχο σύνθετο ποδήλατο**

**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΣΩΤΗΡΗΣ ΜΠΑΜΠΙΤΖΑΡΗΣ
ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ: ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΑΡΓΥΡΟΠΟΥΛΟΥ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΘΗΝΑ 2022**

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ



ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΧΛΩΡΙΩΣΗ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΒΑΦΗΣ
ΣΕ ΕΝΑΛΙΟ ΣΙΔΗΡΟΥΧΟ ΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΔΗΛΑΤΟ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΣΩΤΗΡΗΣ ΜΠΑΜΠΙΤΖΑΡΗΣ

ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ: ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΑΡΓΥΡΟΠΟΥΛΟΥ

ΑΘΗΝΑ 2022

UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF APPLIED ARTS AND CULTURE

DEPARTMENT OF CONSERVATION OF ANTIQUITIES AND WORKS OF ART

LABORATORY OF CONSERVATION OF METAL OBJECTS



DOCUMENTATION AND DECHLORINATION
FOR THE PRESERVATION OF THE PAINTED LAYER
TO A WATERLOGGED IRON COMPOSITE BIKE

DIPLOMA THESIS

STUDENT: SOTIRIOS BAMPITZARIS

SUPERVISOR: VASILIKI ARGYROPOYLOY

Athens 2022



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ

ΤΙΤΛΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΧΛΩΡΙΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ
ΒΑΦΗΣ ΣΕ ΕΝΑΛΙΟ ΣΙΔΗΡΟΥΧΟ ΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΔΗΛΑΤΟ

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και τον Εισηγητή

Η Πτυχιακή εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

A/A	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	Βασιλική Αργυροπούλου	Καθηγήτρια	
2	Μαρία Γιαννουλάκη	Επιστημονικός Συνεργάτης	
3	Γεώργιος Φακορέλλης	Καθηγητής	

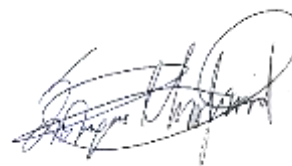
ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος **Μπαμπιτζάρης Σωτήριος** του **Παναγιώτη** με αριθμό μητρώου **52013030** φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της σχολής **Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού** του τμήματος **Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης** δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολο τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιότητας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου»

Ο Δηλών



ΟΝΟΜΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ: ΑΡΓΥΡΟΠΟΥΛΟΥ ΒΑΣΙΛΙΚΗ/ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

Ψηφιακή υπογραφή επιβλέποντα:

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία δεν θα μπορούσε να γίνει χωρίς την συμμετοχή με διαφόρους τρόπους πολλών ανθρώπων που συμμετείχαν είτε με την εμπειρική τους βοήθεια και καθοδήγηση είτε με την ψυχολογική υποστήριξη που χρειαζόταν κατά την συγγραφή αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Ευχαριστώ την Αμαλία Σιάτου για την καθοδήγηση και τις αρχές που μου έδωσε και μετέφερε πάνω στην εργασία αλλά και στο πεδίο της συντήρησης. Τους κ. Καραμπότσο και κ.Γκανέτσο για την πολύτιμη βοήθεια τους στο τομέα των αναλύσεων, ο καθένας στο πεδίο τους καθώς και τον κ. Μπογιατζή για την βοήθεια στις αναλύσεις της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR) αλλά και για τις ωραίες συζητήσεις για την τέχνη και την μουσική. Τους συμφοιτητές μου Ειρήνη Μήτση, Κορίνα Καζιάνη, Αλεξάνδρα Παπανίκου, Κατερίνα Μυλωνά, Αγγελική Μπέη, Έλενα Μπάρδα, Ανδρέας Γκύζης, Μαρία Μπάκου, Σοφία Λεούση, Μαίρη Σταμακολιού, Εύα Κωνσταντάτου, Μαρίνα Φούντου για την αμέριστη και απλόχερη βοήθεια, στήριξη εντός και εκτός εργαστηρίου. Τους φίλους μου Βασίλη, Χρήστο, Κώστα, Νικόλα, Χρήστο, Μαρίτσα, Στέλλα, Θέμη αλλά και Δανάη, Κατερίνα, Ναταλία γιατί χωρίς αυτούς τίποτα δεν θα ήταν δυνατό. Την ομάδα του Arc'Antique που μου άναψαν την φλόγα ξανά.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, Β. Αργυροπούλου, για την καθοδήγηση, της γνώσης της που μετέφερε για την υλοποίηση αυτής της πτυχιακής εργασίας αλλά και για την επιμονή της, κυρίως την υπομονή της αλλά πάνω απ' όλα ότι πίστευε σε εμένα ακόμα και τις στιγμές που δεν το πίστευα εγώ ο ίδιος και ήταν εκεί να δώσει το στήριγμα και το σπρώξιμο που χρειαζόταν

Και φυσικά τους γονείς μου Τάκη και Βίνα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αφορά την μελέτη ενός ενάλιου σύνθετου μεταλλικού ποδηλάτου με την παρουσία ιόντων χλωρίου. Το ποδήλατο εκτιμάται ότι κατασκευάστηκε στις αρχές της δεκαετίας του 90 και βρέθηκε στον πυθμένα του λιμανιού των Φούρνων Κορσέων. Το ποδήλατο αποτελείται από έναν μεταλλικό σκελετό από κράμα σιδήρου και φέρει στοιχεία από πλαστικό και καουτσούκ, καθώς επίσης και στρώση βαφής κόκκινου χρώματος και λευκού. Για να γίνει καταγραφή, ταυτοποίηση των υλικών και εύρεση της τεχνολογίας κατασκευής έγινε χρήση καταστρεπτικών μεθόδων ανάλυσης με απόσπαση δειγμάτων. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία με στοιχειακή ανάλυση (SEM/EDX) και η υπέρυθη φασματοσκοπία (FTIR).

Στα σύνθετα μεταλλικά αντικείμενα με ενεργή διάβρωση είναι δύσκολη η εφαρμογή κάποιας τεχνικής αφαίρεσης των ιόντων χλωρίου λόγω των διαλυμάτων με αλκαλικό pH που χρησιμοποιείται συνήθως. Αυτό φέρει προκλήσεις στην ορθή συντήρηση ενός αντικειμένου σαν αυτό της έρευνας μας γιατί υπάρχει μεγάλη πιθανότητα απώλειας οργανικού υλικού και βαφής. Γι' αυτό λαμβάνοντας υπόψιν την παρουσία ιόντων χλωρίου θα εφαρμοστεί μια τεχνική ηλεκτρόλυσης με ηλεκτρολύτη σε ουδέτερο pH για την διάσωση της χρωστικής επιφάνειας. Ο ηλεκτρολύτης που θα εφαρμοστεί είναι ένα διάλυμα Νιτρικού Καλίου KNO_3 . Το συμπέρασμα από αυτή την διαδικασία εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης είναι η ανάγκη έρευνας της εφαρμογής αυτής και η διεύρυνση νέων εφαρμογών για την αντιμετώπιση των σύνθετων τεχνουργών.

ABSTRACT

This dissertation studies a waterlogged composite metal bike with the appearance of chloride ions. The bike was manufactured at the beginning of the 90s decade and it was found at the seabed of the port of Fourni Korseon. The bike is composed of a metal skeleton from an iron alloy and it has components from plastic, rubber and also a painted layer of red and white color. In order to document and substantiate of the materials and also discover the manufacturing technology the use of destructive methods for analysis was necessary with the detachment of samples. The methods that were carried out were the use of electron microscopy (SEM/EDX) and the use of infrared spectroscopy (FTIR).

Composite metal objects with active corrosion have a difficult application of an ion chloride removal method due to the alkaline solutions that is common to use. This brings new challenges to the right conservation methods used on an object such as the one of our research because of the big chance of losing organic material and paint. That is why, taken consideration of the chloride ions, the use of an electrolysis method will take place with an electrolyte of neutral pH in order to salvage the painted layer. The electrolyte being used is potassium nitrate KNO_3 . The conclusion of the method used is the need of research on this method and the further expansion to new methods for the challenge of composite artifacts.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αφορά την τεκμηρίωση και ταυτοποίηση καθώς και την εφαρμογή ηλεκτρόλυσης σε ηλεκτρολύτη με ουδέτερο pH σε ενάλιο σύνθετο μεταλλικό ποδηλάτο τύπου BMX. Το αντικείμενο μας βρέθηκε στον βυθό του λιμένα στους Φούρνους Κορσεών, αναδύθηκε και μεταφέρθηκε στο ΠΑΔΑ για να χρηστεί ως αντικείμενο μελέτης. Το αντικείμενο μας αποτελείται από ένα σύμπλεγμα διαφόρων υλικών, διαφορετικής φύσης και ιδιοτήτων μεταξύ τους. Το κύριο υλικό του αντικειμένου είναι κράμα σιδήρου και φέρει στοιχεία από βουλκανισμένο καουτσούκ, πλαστικό και χρωστικές. Η χρήση των ποδηλάτων είναι γνωστή και ως ένα κοινό μεταφορικό μέσο καθώς και ως ένα μέσο για αθλητικούς σκοπούς και ψυχαγωγίας.

Μετά από μηχανικό καθαρισμό που διεξήχθη από τους φοιτητές του τμήματος στα πλαίσια του εργαστηρίου «Συντήρηση Μεταλλικών Αντικειμένων» το αντικείμενο θα μελετηθεί για την πτυχιακή εργασία και θα διεξαχθούν τεχνικές αναγνώρισης και τεκμηρίωσης των υλικών, η αναγνώριση της φύσης των χρωστικών και η αντιμετώπιση των ιόντων χλωρίου που θα έχουν επιμολύνει τον μεταλλικό μέρος του αντικειμένου λόγω της παρουσίας του στο ενάλιο περιβάλλον. Η μεθοδολογία εξέτασης που θα ακολουθηθεί για την αναγνώριση των τεχνικών και υλικών χαρακτηριστικών στο αντικείμενο θα γίνουν αναλύσεις με την χρήση ενόργανων τεχνικών όπως η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDX) και η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μηχανισμό Fourier (FTIR). Στην συνέχεια μετά από αναγνώριση και εύρεση των σημείων επιμολυσμένων με ιόντα χλωρίου θα διεξαχθεί ηλεκτρόλυση σε ηλεκτρολύτη με ουδέτερο pH για την διατήρηση της χρωστικής.

Σκοπός και στόχοι

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η κατανόηση ενός ενάλιου μεταλλικού σύνθετου αντικειμένου και οι δυσκολίες που φέρει στον συντηρητή ένα αντικείμενο σαν και αυτό και η εφαρμογή μιας τεχνικής ηλεκτρόλυσης σε ουδέτερο pH για την αντιμετώπιση της ενεργής διάβρωσης του μετάλλου αλλά με στόχο την διατήρηση της χρωστικής επιφάνειας που φέρει.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Ιστορικά στοιχεία

Το ποδήλατο είναι ένα δίτροχο όχημα που κινείται με τη μυϊκή δύναμη που καταβάλλει ο άνθρωπος με τη βοήθεια των ποδιών του. Η ιστορία του ποδηλάτου αρχίζει από πολύ παλιά. Σε ανάγλυφα στη Βαβυλωνία και στην Αίγυπτο καθώς και σε τοιχογραφίες στην Πομπηία εμφανίζονται «μηχανήματα» παρόμοια με τις πρώτες κατασκευές που θεωρούνται ο πρόδρομος του σημερινού ποδηλάτου.

Το 1966 κάποιοι μοναχοί που επεξεργάζονταν τα γραπτά του Leonardo da Vinci (1452-1519) ανακάλυψαν τα πρώτα σχέδια, που δημιουργήθηκαν το 1493, μιας μηχανής που κινούταν με πετάλια και είχε συνδετικές βέργες. Το ποδήλατο του Da Vinci έπρεπε να περιμένει τρεις αιώνες όταν ένας Γάλλος ο de Sivrac, κατασκεύασε το Celerifere: ποδήλατο με 2 ρόδες όπου όμως δεν είχε πεντάλ, αλλά ο αναβάτης έσπρωχνε το έδαφος με τα πόδια του ώστε να κινηθεί μπροστά. Αυτά τα «ποδήλατα» ήταν ιδιαίτερα δημοφιλή στις υψηλές κοινωνικές τάξεις στην Μεγάλη Βρετανία, την Γαλλία, την Γερμανία. (Ιωσηφίδης, 2014)

Ο πρόγονος του σημερινού ποδηλάτου ήταν το «Velocipede», φτιαγμένο το Μάρτιο τον 1861 από τον Pierre και Ernest Michaux στο Παρίσι. Το 1869 δημιουργείται το ποδήλατο Phantom με ελαφρύ μεταλλικό πλαίσιο και διπλές ακτίνες στους τροχούς. Το 1870, στο Coventry, ο James Starley έφτιαξε το πρώτο «μοντέρνο» ποδήλατο, ακτινωτές ρόδες και ταχύτητες. Μέχρι τώρα όλα τα ποδήλατα ήταν κατασκευασμένα από ξύλο. Η μεταλλουργία όμως εξελίχθηκε και έτσι μπόρεσαν να κατασκευάσουν μεταλλικό σκελετό, μεταλλικές ακτίνες στις ρόδες κ.τ.λ. Το πρώτο ποδήλατο κατασκευασμένο εξ ολοκλήρου από μέταλλο είναι το Ariel και έχει αρκετά μεγαλύτερο τον μπροστά τροχό. Υπήρξαν και άλλες σημαντικές τεχνολογικές βελτιώσεις όπως τα λάστιχα από σκληρό καουτσούκ. Τα ελαστικά κατασκευάστηκαν το 1888 όπου και δόθηκαν σε βιομηχανική παραγωγή και χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στα ποδήλατα. Η κατασκευή των ποδηλάτων εκείνη την εποχή ήταν προσανατολισμένη στην κατασκευή ποδηλάτων με μεγάλη μπροστινή ρόδα. Μετά την εισαγωγή της αλυσίδας και των ταχυτήτων, δεν υπήρχε η ανάγκη ένα ποδήλατο να διαθέτει μεγάλο μεγέθους μπροστινό τροχό προκειμένου να κατορθώνει μεγάλες ταχύτητες. Έτσι, το 1885 είναι η χρονιά που κατασκευάζεται το μοντέλο 'rover', που συχνά χαρακτηρίζεται ως το πρώτο σύγχρονο ποδήλατο. Κατασκευαστής του ήταν ο Τζον Κεμπ Στάρλεϋ, ανιψιός του Τζέιμς Στάρλεϋ. (Ιωσηφίδης, 2014)

Το 1888, ο Εγγλέζος κτηνίατρος Τζων Ντάνλοπ αντικατέστησε τα βαριά λάστιχα στις ρόδες με σαμπρέλες. Παρ' όλο που η σαμπρέλα είχε σχεδιαστεί από το 1845, ο Ντάνλοπ είναι ο πρώτος που εφάρμοσε την ιδέα. Αν και υπήρξαν αντιρρήσεις για την κατασκευή αυτού του νέου υλικού, η ίδια η ποδηλασία απέδειξε τη χρησιμότητά του και πολύ γρήγορα οι σαμπρέλες αντικατέστησαν τα συμπαγή καθώς και τα κοίλα ελαστικά. Με το πέρασμα στον 20ο αιώνα ένας μεγάλος αριθμός ποδηλατικών λεσχών κατακλύζει και τις δύο πλευρές του ατλαντικού ωκεανού, αντικατοπτρίζοντας την καινούργια μόδα. Παράλληλα, εμφανίζονται οι πρώτες βιομηχανίες κατασκευής ποδηλάτων. Μέσα στο πρώτο μισό τα μέσα του 20ου αιώνα, το ποδήλατο έχει γίνει το βασικό μέσο μετακίνησης για εκατομμύρια κατοίκους του πλανήτη.

Ύστερα το 1947 αντικαταστάθηκε ο σιδερένιος σκελετός με αλουμίνιο, ίδιο με αυτό που χρησιμοποιούσαν στα αεροπλάνα. (Ιωσηφίδης 2014)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο –

2.1 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΕΥΡΕΣΗΣ

Το αντικείμενο βρέθηκε σε ενάλιο περιβάλλον και συνεπώς η κατάσταση διατήρησης του καθώς και η φύση των επικαθίσεων επηρεάζεται από αυτό. Το ενάλιο περιβάλλον χαρακτηρίζεται από την παρουσία αλάτων όπως άλατα χλωρίου, νατρίου, ασβεστίου και θείου, τα οποία είναι ευδιάλυτα. Η διαλυτότητα των αλάτων επηρεάζεται και από το pH. Οι επικαθίσεις εξαρτώνται και από τη θερμοκρασία, γι' αυτό σε ζεστές θάλασσες έχουμε παχύτερα στρώματα συμπυγμάτων. Η παρουσία οξυγόνου ευνοεί η εμποδίζει χημικές αντιδράσεις και τη δράση μικροοργανισμών. Οι ενάλιοι οργανισμοί όπως οστρακοειδή, άλγες καθώς και το ίζημα του βυθού λαμβάνουν μέρος στην δημιουργία επικαθίσεων και συμπυγμάτων. Συνεπώς ρόλο στην διάβρωση και εν γένει στην κατάσταση διατήρησης του αντικειμένου παίζει και η θέση εύρεσης του αλλά και η τεχνολογία και το υλικό κατασκευής.

2.2 Τεκμηρίωση

Η τεκμηρίωση στα αντικείμενα συμβαίνει για την ανεύρεση των σωστών υλικών κατασκευής και την διευκόλυνση για την εφαρμογή μίας σωστής μεθοδολογίας συντήρησης στο αντικείμενο. Ως τεκμηρίωση χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι όπως τεχνικές φωτογραφίας, σχεδιαστική αποτύπωση της κατάστασης διατήρησης του αντικειμένου, χρήση επεμβατικών και μη επεμβατικών τεχνικών τεκμηρίωσης και ανάλυσης πάνω σε διαβρώσεις, επικαθίσεις, χρωστικές καθώς και τον προσδιορισμό της φύσης διαφορετικών υλικών.

2.2.1 Περιγραφή αντικειμένου

Το αντικείμενο της έρευνας αυτή είναι ένας μεταλλικός σκελετός σύγχρονου ποδηλάτου όπου φέρει στρώσει βαφής και επιμέρους στοιχεία από καουτσούκ και πλαστικό. Το ποδήλατο χωρίζεται σε δύο βασικά μέρη, στον βασικό σκελετό με στρώση βαφής κόκκινου χρώματος και στο μπροστινό πιρούνι με στρώση βαφής λευκού χρώματος. Τα επιμέρους στοιχεία τα οποία υπάρχουν και δημιουργούν την συνολική όψη του ποδηλάτου είναι ο μεταλλικός δισκοβραχίονας όπου φέρει πλαστικό δίσκο λευκού χρώματος που συνδέεται με μεταλλικούς συνδέσμους σε μια πεντάστηρη ακτίνα, καθώς και τα πλαστικά σωζόμενα μέρη των πεταλιών. Η συνδεσιμότητα των στοιχείων αυτών συμβαίνει με την χρήση διάφορων μεταλλικών συνδέσμων και εξαρτημάτων.

2.3 Αναλύσεις

2.3.1 Απεικονιστικές τεχνικές

i. Φωτογραφία



Εικόνα 1.1 Όψη Α ποδηλάτου



Εικόνα 1.2 Όψη Β ποδηλάτου



Εικόνα 1.3 Όψη Γ ποδηλάτου



Εικόνα 1.4 Όψη Δ ποδηλάτου

ii. Ακτινογραφία

Η ακτινογραφία με ακτίνες Χ είναι από τις παλαιότερες μεθόδους των ερευνητών για την ανεύρεση χρωστικών και εσωτερικών μεταλλικών συνδέσμων σε ένα αντικείμενο. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί μια δέσμη ακτίνων Χ που διαπερνά το αντικείμενο και προσβάλλει ένα ειδικό φιλμ ακτινογραφιών. Η εικόνα που δημιουργείται από την μέθοδο αυτή έχει άμεση σύνδεση με την ένταση της ακτινοβολίας Χ. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός απορρόφησης

της ακτινοβολίας X τόσο πιο αδιαφανές εμφανίζεται το αντικείμενο ή μέρος αυτού.
(Αλεξοπούλου-Αγοράνου και Χρυσουλάκης 1993)



Εικόνα 1.5 Ακτινογραφία στο Πεντάλ ποδηλάτου



Εικόνα 1.6 Ακτινογραφία σε Σέλα ποδηλάτου



Εικόνα 1.7 Παρουσία ραδιογραφημάτων πάνω στο αντικείμενο μας.

2.3.2 Επεμβατικές μέθοδοι διάγνωσης

ι. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και στοιχειακής ανάλυσης (SEM-EDX)

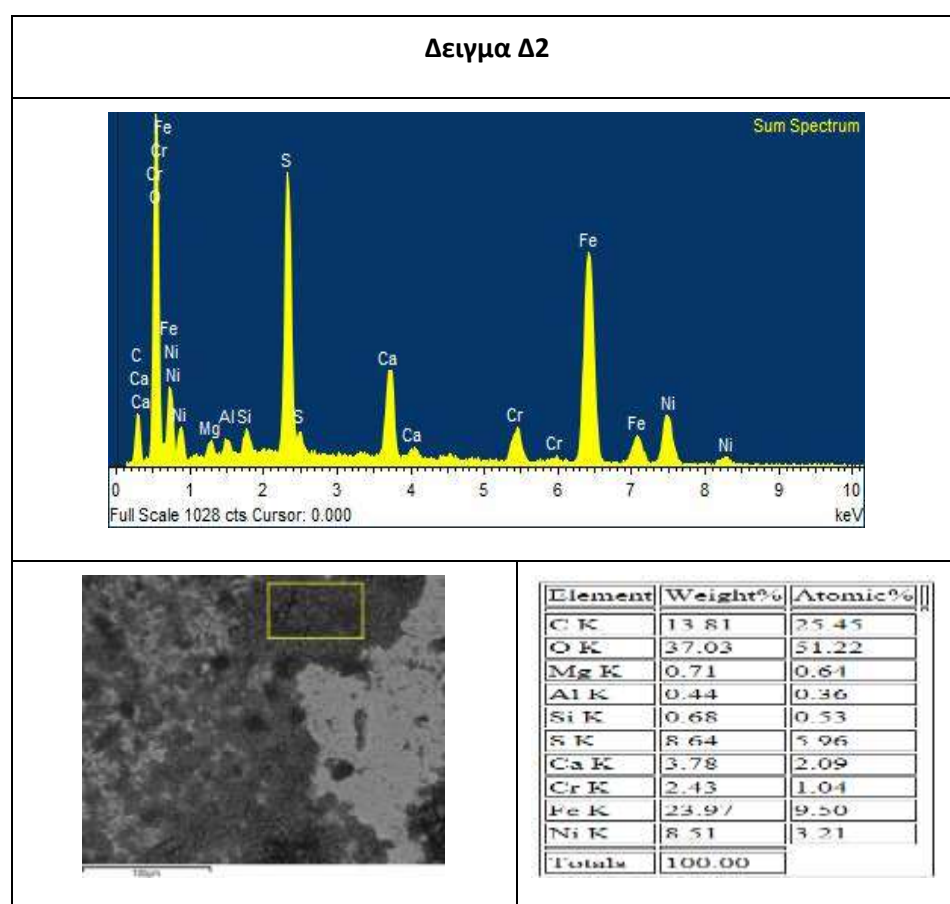
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι μια καταστρεπτική μέθοδος ανάλυσης που βοηθά στην ποιοτική και ποσοτική σημειακή ανάλυση και την παρατήρηση της φύσης της μορφολογίας του δείγματος. Το σύστημα ανάλυσης διαθέτει ένα οπτικό μικροσκόπιο για την

ανάλυση της περιοχής καθώς και έναν φασματογράφο ακτινών –X διασπειρόμενης ενέργειας (EDX, Energy Dispersive X-Ray) για την στοιχειακή μικροανάλυση της επιφάνειας του δείγματος.

Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Η ενέργεια του μήκους κύματος που εκπέμπεται είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο που βομβαρδίζεται και το λαμβανόμενο φάσμα περιγράφει την κατανομή του χημικού στοιχείου (Αλεξοπούλου-Αγοράνου και Χρυσουλάκης 1993). Χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ανόργανων στοιχείων των έργων τέχνης και των αρχαιολογικών ευρημάτων και δεν είναι κατάλληλη μέθοδος για τις οργανικές χημικές ενώσεις (Ρουσάκη 2011)

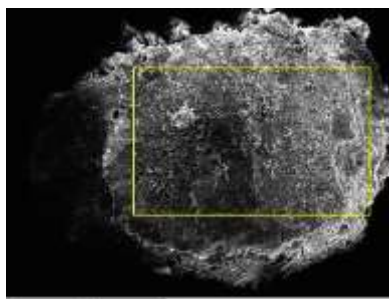
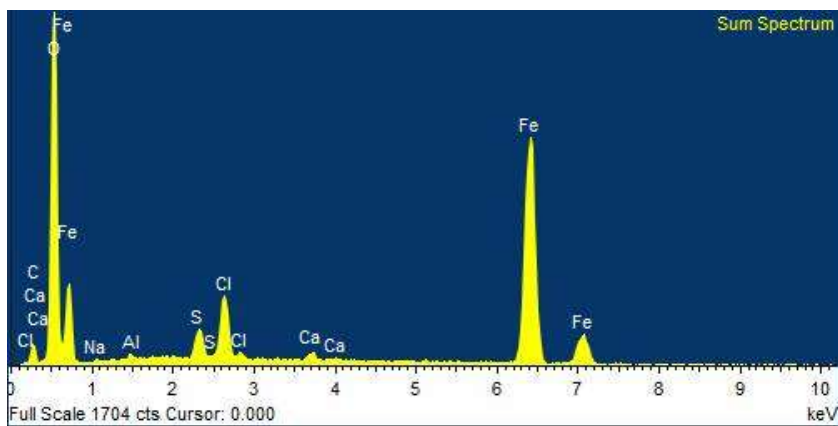
ii. Αποτελέσματα SEM-EDX

Για την ταυτοποίηση των υλικών πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) JEOL JSM-6510LV Scanning electron microscope. Εξετάστηκαν 5 δείγματα από διάφορα σημεία του ποδηλάτου για την ταυτοποίηση της φύσης των υλικών και των χρωστικών καθώς και για την ύπαρξη ιόντων χλωρίου.



Το δείγμα Δ2 είναι από την περιοχή του πεντάλ και μας δίνει έντονα οξείδια του σιδήρου λογικά από την παρουσία σκουριάς.

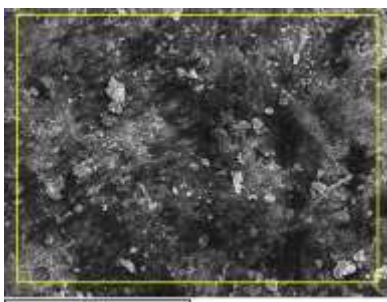
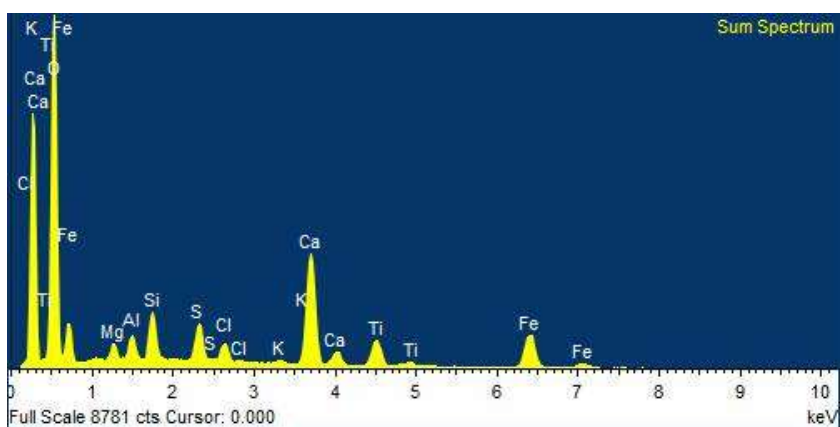
Δείγμα Δ4



Element	Weight%	Atomic%
C K	8.34	16.04
O K	43.11	62.24
Na K	0.24	0.24
Al K	0.23	0.20
S K	1.51	1.08
Cl K	3.59	2.34
Ca K	0.49	0.28
Fe K	42.50	17.58
Totals	100.00	

Το Δείγμα Δ4 είναι από την κόκκινη χρωστική στην περιοχή του σκελετού, παρουσιάζει έντονα οξείδια σιδήρου, όπως επίσης στοιχεία από την ανάλυση μας δίνουν την εντύπωση ότι η χρωστική έχει βάσει την ώρα. Έχουμε παρουσία ιόντων χλωρίου.

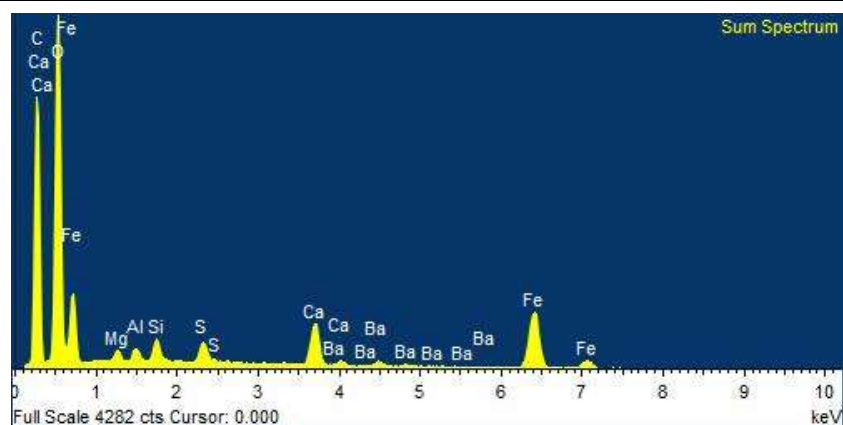
Δείγμα Δ5

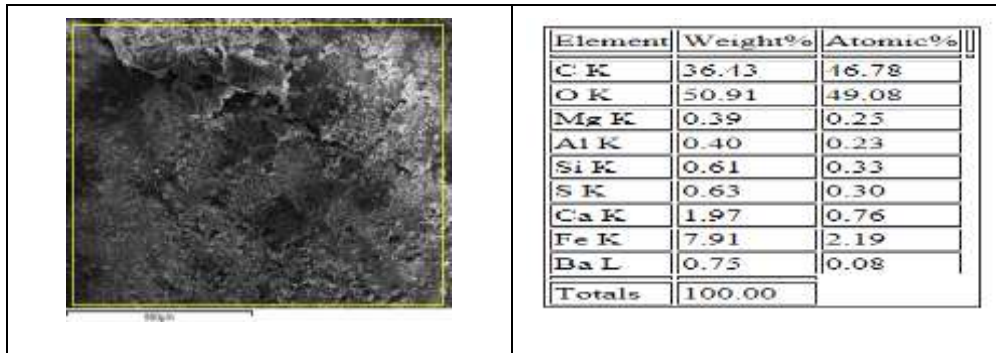


Element	Weight%	Atomic%
O K	71.49	86.11
Mg K	1.11	0.88
Al K	1.30	0.93
Si K	2.50	1.71
S K	2.16	1.30
Cl K	1.27	0.69
K K	0.21	0.10
Ca K	8.94	4.30
Ti K	3.01	1.21
Fe K	8.00	2.76
Totals	100.00	

Το Δείγμα Δ5 είναι δείγμα από την λευκή χρωστική στο πιρούνι του ποδηλάτου, η στοιχειακή ανάλυση μας δίνει ότι πιθανότατα η χρωστική έχει βάση το τιτάνιο και το ασβέστιο. Έχουμε παρουσία ιόντων χλωρίου.

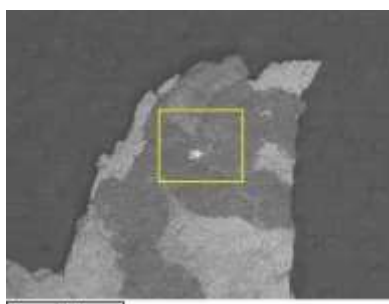
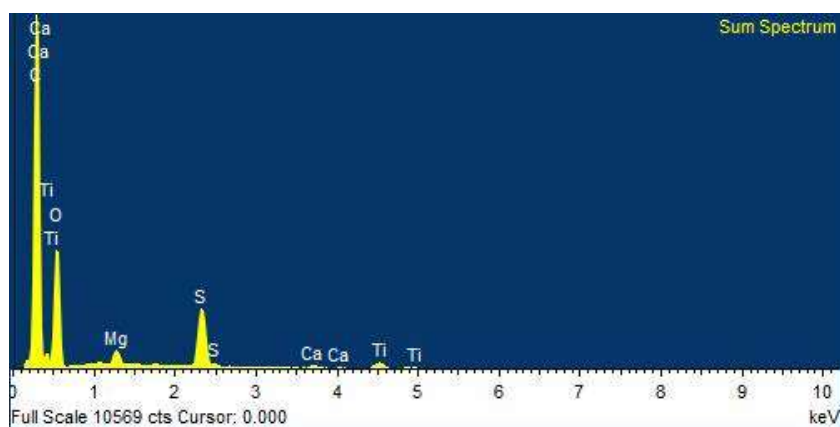
Δείγμα Δ6





Το Δείγμα Δ6 είναι κομμάτι της κόκκινης χρωστικής αλλά εξετασμένο από την εσωτερική του πλευρά που ήταν καλά συγκολλημένη στο αντικείμενο. Υπάρχουν έντονα οι κορυφές του σιδήρου, λογικά από οξείδια σιδήρου ή και την επιφάνεια σιδήρου στην οποία βρισκόταν. Ενδιαφέρον δείχνει η απουσία ιόντων χλωρίου.

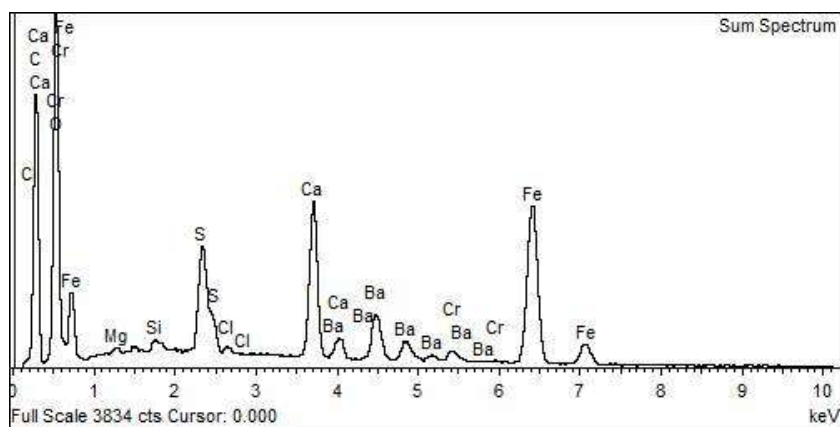
Δείγμα Δ9

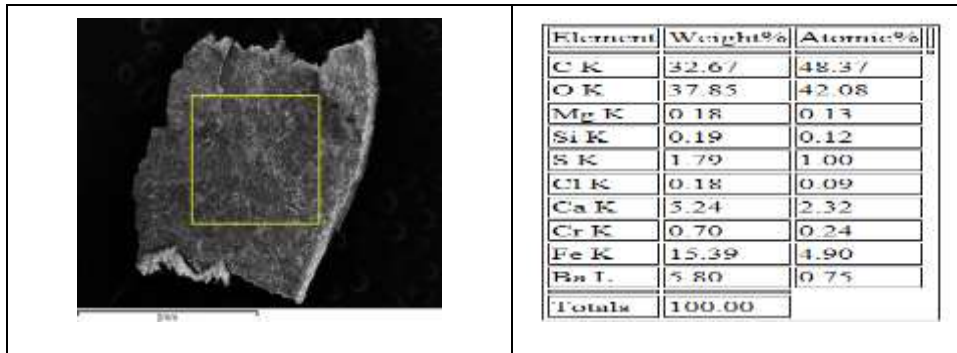


Element	Weight%	Atomic%
C K	57.05	64.98
O K	38.98	33.33
Mg K	0.66	0.37
S K	2.61	1.11
Ca K	0.17	0.06
Ti K	0.52	0.15
Totals	100.00	

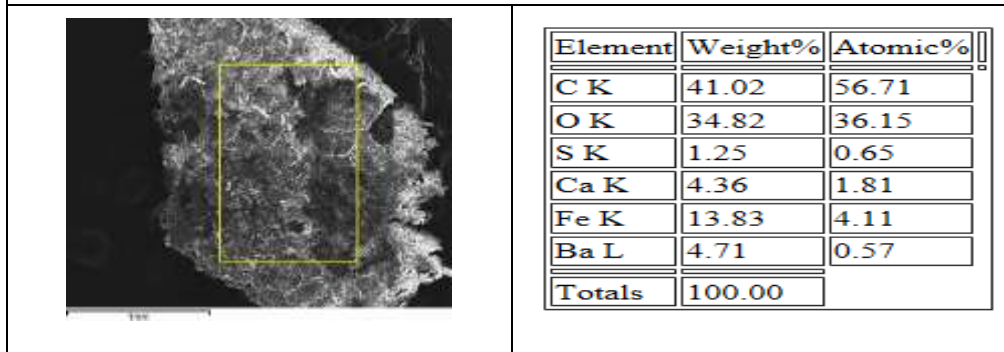
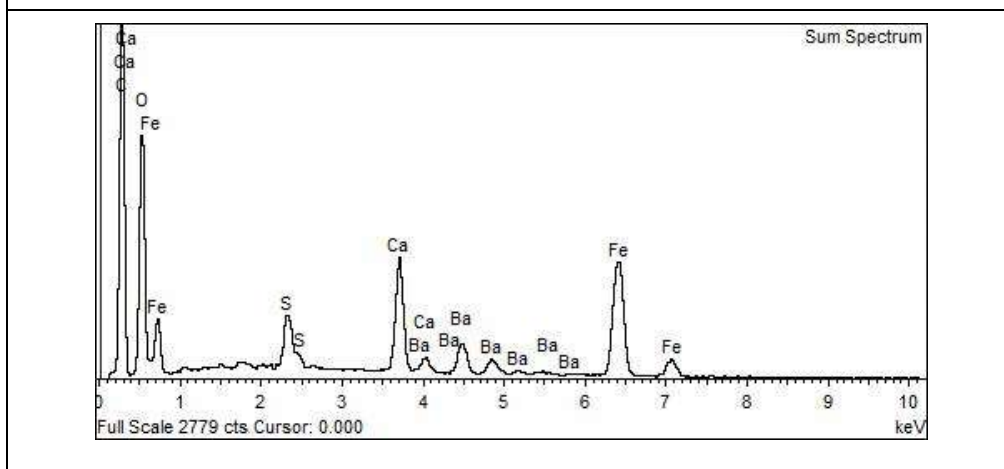
Το Δείγμα Δ9 είναι κομμάτι της λευκής χρωστικής αλλά εξετασμένο από την εσωτερική του πλευρά που ήταν καλά συγκολλημένη στο αντικείμενο. Όπως και στο δείγμα Δ5 έχουμε έντονη παρουσία Ti και Ca, πιθανά υλικά χρωστικής. Ενδιαφέρον δείχνει η απουσία ιόντων χλωρίου.

Δείγμα Δ10α





Δείγμα Δ10β



Το δείγμα Δ10 είναι κομμάτι χρωστικής σε καλή κατάσταση, με καλή συγκόλληση στο αντικείμενο μας. Του έγινε ανάλυση για την εύρεση ιόντων χλωρίου και στην εξωτερική επιφάνεια αλλά και στην εσωτερική, με το Δ10α να είναι η εξωτερική του πλευρά και το Δ10β να είναι η εσωτερική του πλευρά. Οι ανάλυση στο SEM-EDX μας έδειξε ότι η εξωτερική πλευρά έχει προσβληθεί από ιόντα χλωρίου, ενώ η εσωτερική πλευρά που ήταν καλά συγκολλημένη δεν εμφάνισε ιόντα χλωρίου.

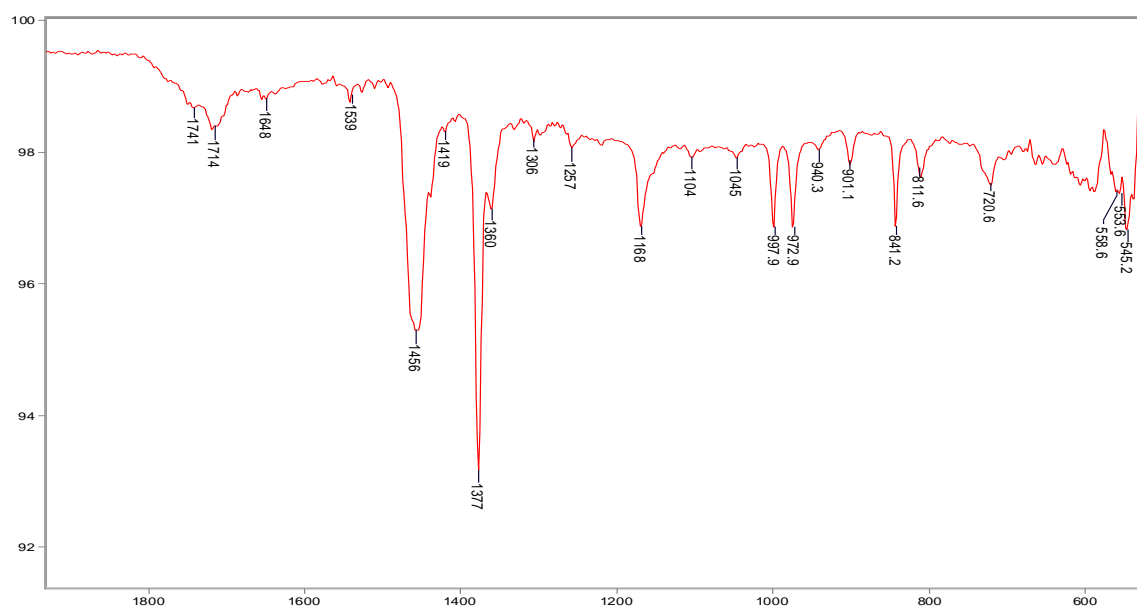
iii. Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με το σύστημα FTIR είναι από τις πλέον σύγχρονες και διαδεδομένες τεχνικές ανάλυσης για την ανεύρεση των στοιχείων που απαρτίζουν ένα υλικό δίνοντας μας ποσοτικές και ποιοτικές πληροφορίες. Η διαδικασία στην φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι ασκείται στα μόρια της ύλης υπέρυθρη ακτινοβολία και τα μόρια της ύλης απορροφούν αυτή την ακτινοβολία, στην συνέχεια το μόριο αποκτά ενέργεια και δονείται με διαφορετικούς τρόπους όπου καταγράφεται στο φάσμα που παράγεται. Οι δονήσεις στο φάσμα αυτό μόλις ερμηνευτούν μπορούν να ταυτοποιήσουν το υλικό. Μειονέκτημα είναι ο καταστρεπτικός του χαρακτήρας το οποίο χρειάζεται μικρό δείγμα από το αντικείμενο και για το εκάστοτε υλικό προς ανάλυση. (Αλεξοπούλου-Αγοράνου και Χρυσουλάκης 1993)

iv. Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Υπέρυθρου (FTIR)

Η χρήση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου εφαρμόστηκε σε τέσσερα δείγματα από διάφορα σημεία του αντικειμένου μας.

Όνομασία δείγματος	Περιγραφή
PT066_01	κόκκινη χρωστική, σε πεντάλ/ πλαστικό
PT066_03	κόκκινη χρωστική (φλούδα), κόκκινη όψη, εξωτερική
PT066_04	κόκκινη χρωστική (φλούδα), σκούρα όψη, εσωτερική
PT066_05	λάστιχο



%T / cm-1

File # 2 = PT6601D_1_2

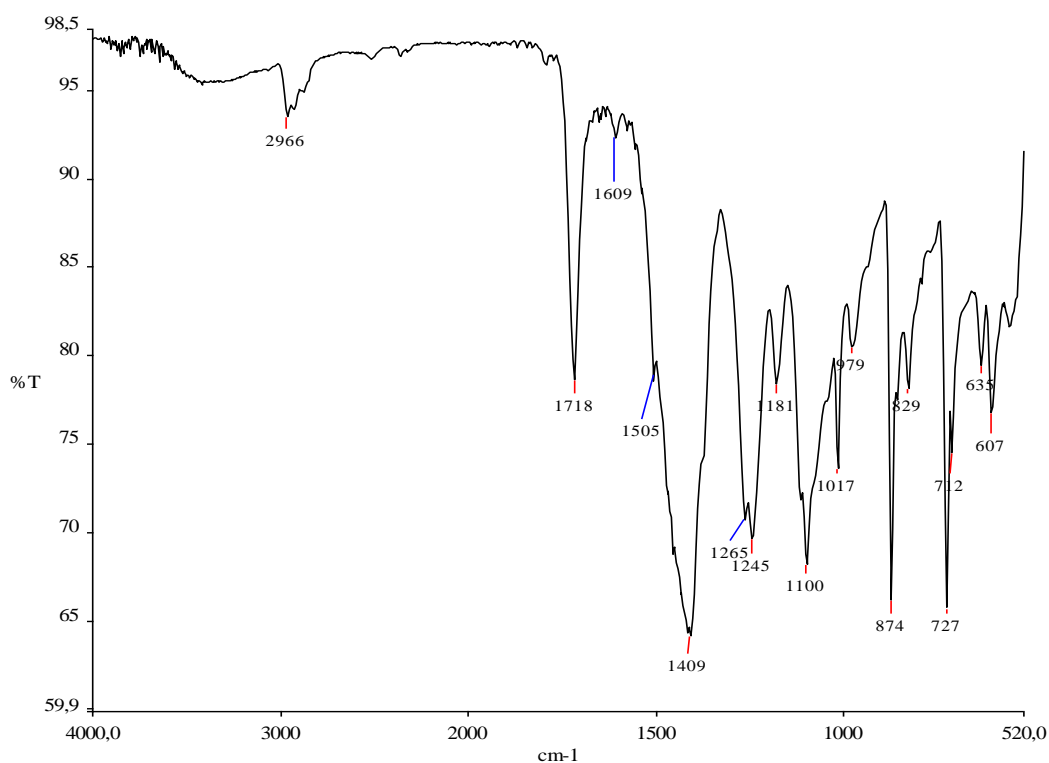
Plastic / from Bicycle / pedal / bearing red pigment/face down (only plastic)/ATR

Paged X-Zoom CURSOR

13/1/2017 1:08 ii Res=None

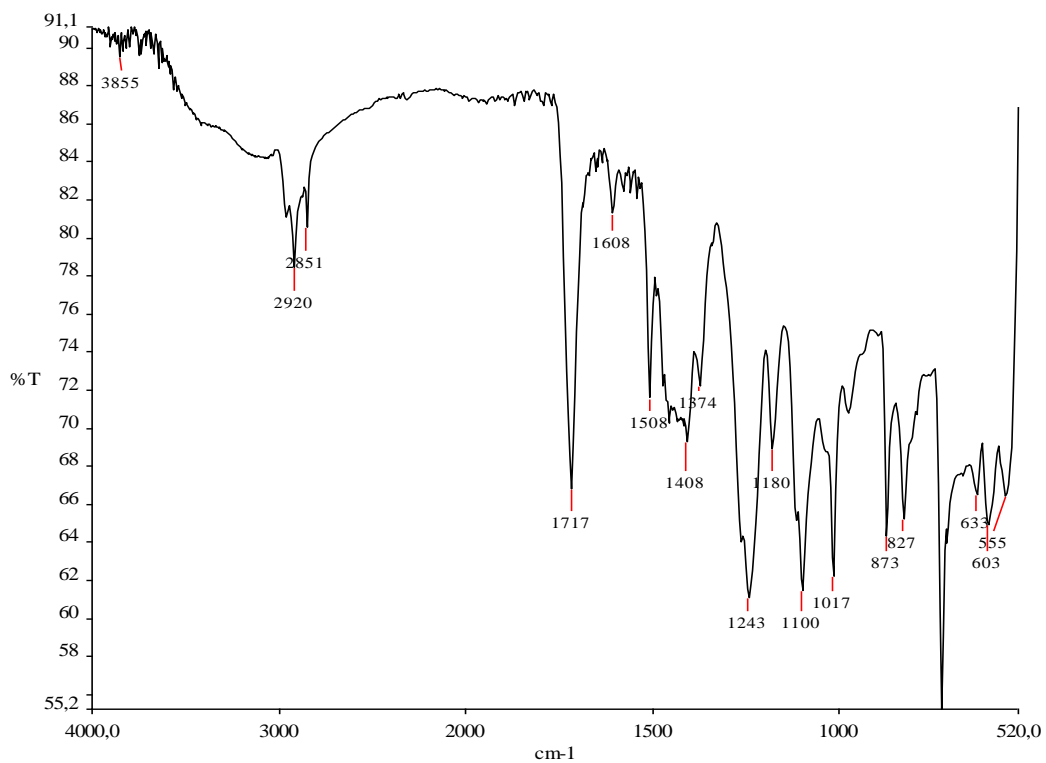
Στο δείγμα μας PT066_01 με βάση το φάσμα που μας εμφανίζει μπορούμε να διακρίνουμε κορυφές που αντιστοιχούν σε ένα πολυμερές με μακριά υδρογονανθρακική αλυσίδα που πιθανώς να ανήκει σε πολυπροπυλένιο, το υλικό του πεντάλ. Επίσης μας δίνει ταυτοποίηση κόκκινης οργανικής χρωστικής.

Κορυφές φάσματος	Αποτελέσματα
2952/2920, 2880, 1741/1714, 1456, 1377/1366, 1168, 998, 973, 811, 721	πολυμερές με μακριά υδρογονανθρακική αλυσίδα (πιθανώς πολυπροπυλένιο)
1538, 1306, 1257, 1045, 841	κόκκινη οργανική χρωστική



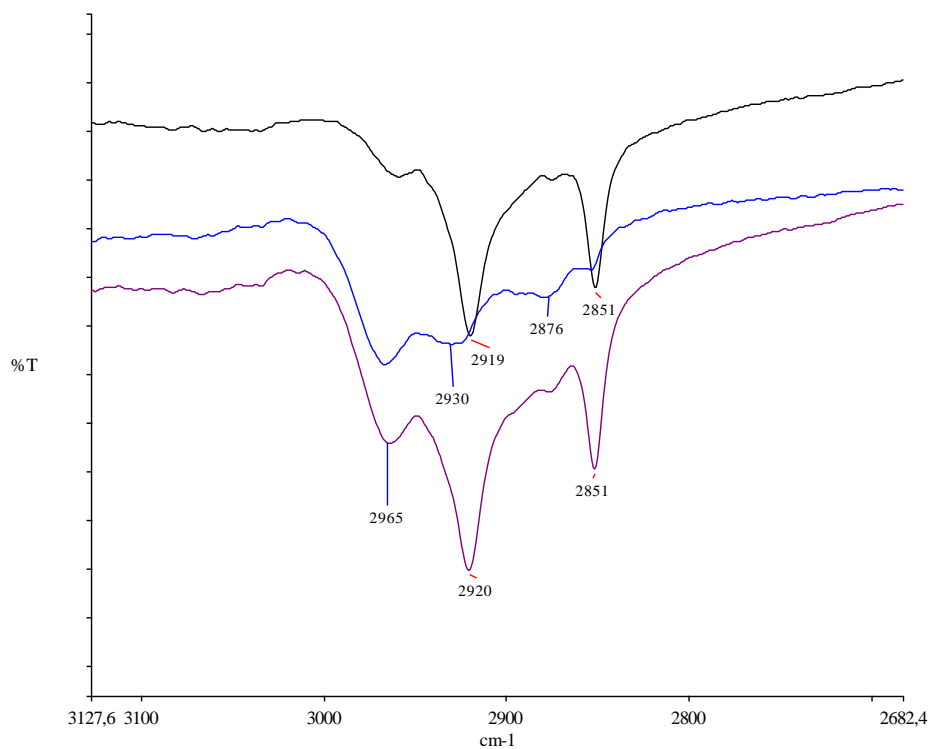
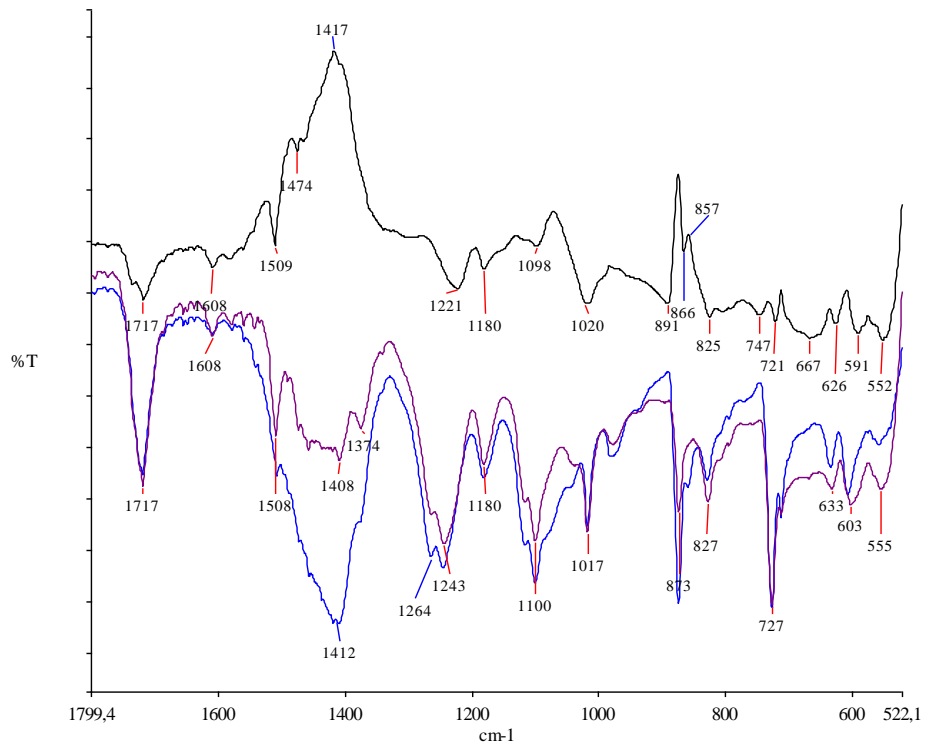
Στο δείγμα PT066_03 η οποία είναι η εξωτερική πλευρά του δείγματος μας, εμφανίζεται ακριβικό συνδετικό υλικό της βαφής καθώς και μια ανθρακική αλυσίδα που πιθανότατα είναι υπολείμματα λαδιού/γράφου, το κόκκινο χρώμα καθίσταται οργανικό λόγω αρωματικής ένωσης.

Κορυφές φάσματος	Αποτελέσματα
2967/2930/2878/2835, 1718, 1264/1245, 1100	συνδετικό (πιθανότατα Ακρυλικό)
1609, 1505, 1018, 979, 859, 829 635, 607, 559	κόκκινη οργανική χρωστική (αρωματική ένωση)
727, 1409, 874, 712	ανθρακική αλυσίδα (λάδι/γράσο;)



Το δείγμα PT066_04 είναι η εσωτερική πλευρά του δείγματος PT066_03, εμφανίζει τις κορυφές της ανθρακικής αλυσίδας, του ακρυλικού συνδέσμου και της κόκκινης βαφής.

Κορυφές φάσματος	Αποτελέσματα
1264/1245	συνδετικό (πιθ. Ακρυλικό)
635, 607	κόκκινη οργανική χρωστική (αρωματική ένωση)
727	ανθρακική αλυσίδα (λάδι/γράσο;)

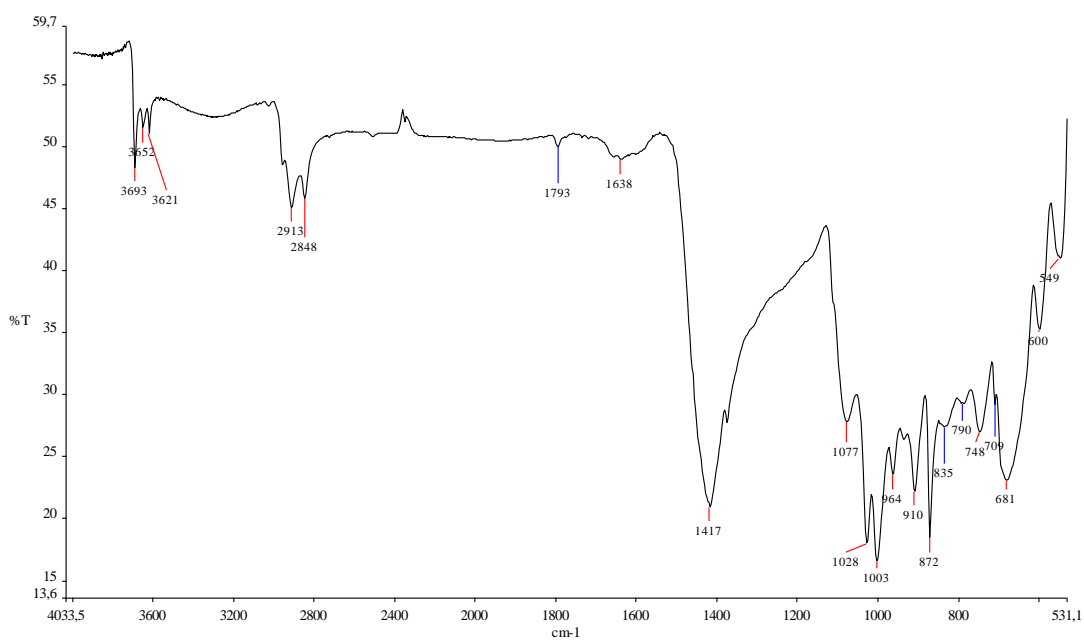


PT066_04 κόκκινη χρωστική, σκούρα όψη, εσωτερική

PT066_03 κόκκινη χρωστική, κόκκινη όψη, εξωτερική

PT066_04 (κορυφές προς τα κάτω: υλικό στο 04 (σκούρα όψη)

Στους παραπάνω πίνακες βλέπουμε την σύγκριση των δύο φασμάτων από τα δείγματα PT066_03 και PT066_04, όπου είναι εμφανές η παρουσία της ίδιας χρωστικής.



Στο δείγμα PT066_05, οι κορυφές του φάσματος μας δίνουν την έντονη παρουσία από ένα πολυμερές υλικό που πιθανότατα ανήκει σε ελαστομερές.

Κορυφές φάσματος	Αποτελέσματα
2913, 2848, 1077, 1028, 1003, 964, 910, 872, 748, 681	πολυμερές υλικό (πιθ. ελαστομερές)



Όνομα	Περιγραφή	Αποτέλεσμα FTIR
PT066_01	κόκκινη χρωστική, σε πεντάλ/ πλαστικό	Ανιχνεύεται πολυμερές με μακριά υδρογονανθρακική αλυσίδα (πιθανώς πολυπροπυλένιο) και κόκκινη οργανική χρωστική (πιθ. κόκκινο ναφθόλης)
PT066_03	κόκκινη χρωστική (φλούδα), κόκκινη όψη	Ανιχνεύεται συνδετικό (πιθ. ακρυλικό), λάδι/γράσο, CaCO ₃ , Κόκκινη οργανική χρωστική (αρωματική ένωση)
PT066_04	κόκκινη χρωστική (φλούδα), σκούρα όψη	Ανιχνεύεται ελαιώδες υγρό (γράσο), Πιθανή παρουσία ακρυλικού συνδετικού, CaCO ₃ , κόκκινη οργανική χρωστική (αρωματική ένωση)
PT066_05	λάστιχο	Ανιχνεύεται πολυμερές υλικό (πιθ. ελαστομερές)

2.3.3 Χάρτες υλικών

- Μεταλλική Επιφάνεια
- Πλαστικό



Εικόνα 1.0.8 Τα βασικά υλικά που απαρτίζουν το ποδήλατο

-  Επιφάνεια κόκκινης Χρωστικής
-  Επιφάνεια Λευκής Χρωστικής



Εικόνα 1.0.9 Επιφάνειες με χρωστική

2.4 Συζήτηση – Αποτελέσματα

Με την βοήθεια των διαφόρων ενόργανων αναλύσεων καταφέρνουμε να τεκμηριώσουμε την φύση των υλικών που συνθέτουν το αντικείμενο μας.

- Με την χρήση της φασματοσκοπίας Fourier καταφέραμε να τακτοποιήσουμε την κόκκινη χρωστική που περιβάλλει το αντικείμενο μας σε μια κόκκινη οργανική χρωστική, πιθανότατα κόκκινο της ναφθόλης με την χρήση ενός ακριλικού συνδετικού μέσου.
- Με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και την στοιχειακή ανάλυση καταφέρνουμε να αναγνωρίσουμε τα σημεία στα οποία έχουμε διείσδυση ιόντων χλωρίου αλλά και την στοιχειοδομή των υλικών που απαρτίζουν το αντικείμενο μας.

Καταφέραμε να δείξουμε με τα δείγματα Δ6, Δ9 και Δ10β με την χρήση SEM/EDX ότι μια επικάλυψη με χρωστική, όπου η συγκόλληση του διατηρείται ακόμα πολύ καλά πάνω στο αντικείμενο ότι δεν επιτρέπει την διείσδυση ιόντων χλωρίου στο αντικείμενο και το προστατεύει από αυτά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΝΑΛΙΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ

3.1 Παράγοντες που επιδρούν στην διάβρωση αντικειμένων στο ενάλιο περιβάλλον

Το θαλασσινό νερό είναι ένα σύνθετο μέσο αποτελούμενο από καθαρό νερό, ανόργανα άλατα, διαλελυμένα αέρια, βακτήρια, μικροοργανισμών που συμμετέχουν στην τροφική αλυσίδα, ύλη σε αιώρημα από την χημική αποσύνθεση ζωντανών οργανισμών καθώς και ιζημα. Επισημαίνοντας το γεγονός πως είναι χημικά περίπλοκο και με έντονη βιολογική δραστηριότητα, το θαλασσινό νερό συνιστά ένα εξαιρετικά οξειδωτικό περιβάλλον. Όσον αφορά την μεταλλική επιφάνεια, η οξειδωτική δράση του ενάλιου περιβάλλοντος, συνδέεται είτε με τις χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις του μετάλλου με τα συστατικά στοιχεία του θαλασσινού νερού. Είτε με την μηχανική δράση των κυμάτων και του ιζήματος. Είτε με την βιολογική δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα στο μεταλλικό υπόστρωμα που μπορεί να επιφέρει τοπικές χημικές τροποποιήσεις. Επομένως το φαινόμενο της διάβρωσης στα μεταλλικά τεχνουργήματα σε ενάλιο περιβάλλον είναι ένα πολυπαραγοντικό ζήτημα και για να εξηγηθεί πρέπει να ελεγχθούν οι προαναφερθείς παράμετροι. (Memet 2007)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο – ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΕΝΑΛΙΑ ΤΕΧΝΕΡΓΑ

Μέθοδοι αφαίρεσης ιόντων χλωρίου

Για την σταθεροποίηση, ενός ενάλιου μεταλλικού τέχνηργου, που έχει ενεργή διάβρωση, πρέπει να αφαιρεθούν τα ιόντα χλωρίου από τους πόρους του αντικειμένου καθώς και από τους πόρους των διαβρώσεων που έχει (Kergourlay, 2011).

Υπάρχουν πολλές τεχνικές αφαίρεσης χλωριόντων που όλες βασίζονται στην αρχή της εμβάπτισης σε αλκαλικό διάλυμα. Οι πιο αποτελεσματικές και διαδεδομένες μέθοδοι αφαίρεσης ιόντων χλωρίου σε ενάλια μεταλλικά αντικείμενα είναι η εμβάπτιση του αντικειμένου σε μπάνιο αλκαλικό διάλυμα (North, Pearson, 1975 και 1978) και η ηλεκτροχημική τεχνική της ηλεκτρόλυσης (Gil, Santos, Bethencourt, Garcia, Fernandez-Bastero, Velo, Gago-Duport, 2003).

Αυτές οι μέθοδοι αποσκοπούν στην σταθεροποίηση του αντικειμένου με την αφαίρεση των ιόντων χλωρίου, διότι τα χλωριόντα αποφέρουν μια μη βιώσιμη μακροπρόθεσμη διατήρηση του αντικειμένου, υλικές ζημιές σε αυτό και εξέλιξη της ήδη υπάρχουσας διάβρωσης (πχ δημιουργία ακαγκαινίτη) (Kergourlay 2011).

Η εμφάνιση σε αλκαλικό διάλυμα σε υψηλό pH είναι μια παραδοσιακή τεχνική που χρησιμοποιείται στα μεταλλικά τέχνηρα. Η μέθοδος αυτή έχει σκοπό στην καλύτερη διάχυση των ιόντων χλωρίου του αντικειμένου. Το υψηλό pH αυξάνει την ποσότητα των χλωριόντων που αφαιρείται από τους πόρους του αντικειμένου και διαχέονται στο αλκαλικό διάλυμα ενώ παράλληλα διατηρεί το μεταλλικό αντικείμενο σε μία ζώνη παθητικοποιήσεως.

Το πιο κοινό χημικό διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι η χρήση καυστικού νατρίου NaOH 2% που διατηρεί ένα pH 13-14 (B. Αργυροπούλου, Μ. Γιαννουλάκη, Δ. Χαραλάμπους, 2015). Συχνά γίνεται προσθήκη θεικού νατρίου στο μπάνιο ως μια ακόμα μέθοδος προστασίας του αντικειμένου (B. Αργυροπούλου, Μ. Γιαννουλάκη, Δ. Χαραλάμπους, 2015) (Kergourlay 2011)

Παρομοίως και η ηλεκτροχημική μέθοδος έχει σκοπό στον ερεθισμό των ιόντων χλωρίου που βρίσκονται στους πόρους του αντικειμένου ώστε να έχουν μια καλύτερη και γρηγορότερη διάχυση στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

Στην ηλεκτροχημική μέθοδο που χρησιμοποιείται είναι η εμφάνιση του αντικειμένου σε αλκαλικό διάλυμα υψηλού pH που λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης και γίνεται χρήση της τεχνικής της ηλεκτρόλυσης. Το περιβάλλον που δημιουργείται είναι ελεγχόμενο και γίνεται χρήση της καθοδικής πόλωσης του αντικειμένου για την προστασία του (North, Pearson, 1978)

Το υποκείμενο φαινόμενο αυτής της τεχνικής είναι γνωστή από τον καθαρισμό πόρων μεταλλικών επιφανειών που προστατεύονται από επιφάνεια σκυροδέματος (οπλισμένο σκυρόδεμα) (B. Αργυροπούλου, Μ. Γιαννουλάκη, Δ. Χαραλάμπους, 2015) (Elsener, Angst 2007)

Πειραματική εφαρμογή

4.1 Επιλογή μεθόδου

Στην συντήρηση ενάλιων μεταλλικών αντικειμένων η πρώτη επέμβαση που πρέπει να γίνει είναι η σταθεροποίηση του αντικειμένου με την αφαίρεση των χλωριόντων και την διακοπή της ενεργής διάβρωσης. Η ανάγκη της αποχλωρίωσης σε μεταλλικά αντικείμενα όπως ο σίδηρος, το αλουμίνιο και κράματα χαλκού είναι μια σοβαρή υπόθεση καθώς τα χλωριόντα μπορούν να δημιουργήσουν φυσικές ζημιές σε αυτά (Roth 2002). Στόχος της επέμβασης μας είναι η σταθεροποίηση του μεταλλικού αντικειμένου και η απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου από το αντικείμενο μας για την ασφαλή διατήρηση της μεταλλικής επιφάνειας αλλά και η διατήρηση τις χρωστικές στα στρώματα διάβρωσης που υπάρχουν. Αυτό δημιουργεί μια δύσκολη υπόθεση καθώς σύνθετα ενάλια τέχνηρα από μέταλλο και κάποιο άλλο οργανικό υλικό καθιστούν την συντήρησή τους πολύ δύσκολη, σε επίπεδο τεχνικής αλλά και ηθικής. Για την σταθεροποίηση μεταλλικών αντικειμένων από τα χλωριόντα που έχουν ενσωματωθεί στην μεταλλική επιφάνεια υπάρχουν πολλές τεχνικές, όπου έχουν περιγραφεί παραπάνω.

Οι έρευνες των Γάλλων ηλεκτροχημικών στα μεταλλικά ευρήματα του τιτανικού (Pennec, Lacoudre, Montlucan, 1989) άνοιξαν τις πύλες για την χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων στα αρχαιολογικά ευρήματα. Σήμερα οι ηλεκτροχημικοί μέθοδοι είναι πλέον

ευρέως γνωστές για την ικανότητα τους στην αποχλωρίωση αντικειμένων που έχουν προσβληθεί από ιόντα χλωρίου.

Η πλέον κατάλληλη μέθοδος είναι η εμβάπτιση του αντικειμένου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα (συνήθως αλκαλικό διάλυμα) και να γίνει χρήση της τεχνικής της ηλεκτρόλυσης η οποία είναι και από τις πιο αποτελεσματικές (Walker, 1996). Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την διάχυση των χλωριόντων από την διεπιφάνεια του μεταλλικού αντικειμένου όπου υπάρχει υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα με την λιγότερη συγκέντρωση (Guilminot, Huet, Neff, Dillmann, Rémazeilles, Refait, Nicot, Mielcarek, Rebière, Mirambet 2008). Η ταχύτητα και η διάρκεια της επέμβασης αυτής εξαρτάται από τα στρώματα διάβρωσής καθώς και το πορώδες του αντικειμένου, διότι τα χλωριόντα επικάθονται στους πόρους του αντικειμένου και η διαδικασία είναι αμιγώς σχετιζόμενη με το μέγεθος τους για την κατάλληλη διάχυση των ιόντων χλωρίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (B.Αργυροπούλου, Μ.Γιαννουλάκη, Δ.Χαραλαμπούς, 2015) Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα για ενάλια μεταλλικά αντικείμενα συνηθίζεται να είναι ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα με αποτέλεσμα να έχει την ιδιότητα της απομάκρυνσης συγκεκριμένων μετάλλων, όταν υπάρχουν ως επιμετάλλωση καθώς και οργανικών υλικών, όταν μιλάμε για σύνθετα αντικείμενα, λόγου του υψηλού pH και είναι ιδανικότερη η χρήση του όταν υπάρχει καθαρή μεταλλική επιφάνεια και δεν μιλάμε για ένα σύνθετο τεχνηρό όπως το αντικείμενο μας. Γι' αυτό υπάρχει η ανάγκη να βρεθεί μια ασφαλής λύση για την διατήρηση της βαφής στο αντικείμενο μας, διότι οι χρωστικές έχουν υψηλή ευαισθησία σε υψηλό pH και υπάρχει μεγάλη περίπτωση να υπάρχει απώλεια αυτής.

4.2 Σχεδιασμός Μεθοδολογίας

Λόγο του ότι το αντικείμενο μας είναι ένα σύνθετο μεταλλικό αντικείμενο και υπάρχει η επιφάνεια της χρωστικής θα ακολουθηθεί ένα διαφορετικό πρωτόκολλο πάνω στην τεχνική της ηλεκτρόλυσης. Διότι ένα σύνθετο αντικείμενο σαν το δικό μας δημιουργεί ερωτήματα στο θέμα διατήρησης του μεταλλικού πύρινα όπου τεχνικές και γνώσεις ήδη υπάρχουν ή στο να διατηρηθεί ολόκληρο με την επικαλυμμένη επιφάνεια χρωστικής χωρίς την προσφυγή σε απόσπαση κάποιον τμημάτων του, όπου οι γνώση τεχνικών είναι ελλιπείς. Ένα διάλυμα υψηλού αλκαλικού pH θα απομακρύνει και θα εξαφανίσει την χρωστική επιφάνεια από το αντικείμενο μας καθώς είναι πολύ ευαίσθητες σε αυτό του είδους στο περιβάλλον, για αυτόν τον λόγο ως ηλεκτρολύτης θα χρησιμοποιηθεί ένα διάλυμα ουδέτερου pH, καθώς ο σκοπός του πειράματος είναι η διατήρηση της χρωστικής επιφάνειας και η αφαίρεση των ιόντων χλωρίου από την μεταλλική επιφάνεια όπου επίσης μας δίνεται μια καλύτερη χειραγώγηση των ηλεκτροχημικών ενεργειών.

Η επιλογή της τεχνικής αυτής βασίζεται σε έρευνα που διεξήγαγαν οι I. de Groot and C. Degriigny (I.de Groot, Degriigny 2004). Ως ηλεκτρολύτης θα χρησιμοποιηθεί διάλυμα Νιτρικού Καλίου KNO_3 1% που έχει τις ίδιες ιδιότητες στο πείραμα όπως το Νιτρικό νάτριο NaNO_3 που χρησιμοποιήθηκε στο αρχικό πείραμα (I.de Groot, Degriigny 2004).

4.3 Επιλογή και προετοιμασία δείγματος

Το αντικείμενο μας είναι μεγάλων διαστάσεων και μια εμβάπτιση της ολότητας του θα ήταν αρκετά δύσκολη σε θέματα ευρέσεως υλικών, χημικών αποβλήτων καθώς και υψηλά

δαπανηρό. Με αυτά τα κριτήρια αποφασίστηκε ότι θα πρέπει να προχωρήσουμε σε αποσυναρμολόγηση του ποδηλάτου σε μικρότερα τμήματα του και επιλογή από αυτά. Ως δείγμα καθορίζεται το μπροστινό πιρούνι του ποδήλατο που αποσπάστηκε από το ποδήλατο με μηχανικό τρόπο, διότι περιλαμβάνει όλα τα κριτήρια που χρειαζόμαστε όπως χρωστική επιφάνεια, μεταλλικό πυρήνα και εμφανίζονται ιόντα χλωρίου αλλά κατέχει το κατάλληλο μέγεθος για ένα βιώσιμο πείραμα . Στο δείγμα μας αρχικά έχει εφαρμοσθεί μηχανικός καθαρισμός για την αφαίρεση των διάφορων επικαθήσεων για να μην υπάρχει μεγάλη επιμόλυνση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.



Εικόνα 4.1 Το πιρούνι του ποδηλάτου που θα εφαρμοσθεί η ηλεκτρόλυση



Εικόνα 4.2 Η εκτεθειμένη μεταλλική επιφάνεια και η επιφάνεια με την λευκή χρωστική

Στην συνέχεια εφαρμόσθηκε μηχανικός καθαρισμός σε εκτεθειμένα σημεία του μεταλλικού πυρήνα για να τοποθετηθούν τα καλώδια για την κάθοδο καθώς και την άνοδο αντίστοιχα. Για την προστασία των επιφανειών και την στεγανοποίηση τους χρησιμοποιήθηκε εποξική ρητίνη «Araldite» για την κάλυψη του εκτεθειμένου μετάλλου και των καλωδίων για να μην έρθουν σε επαφή με το διάλυμα ηλεκτρολύτη.

Τοποθετούμε το δοκίμιο μας σε πλαστικό μάνιο κατάλληλόν διαστάσεων όπου θα εφαρμοσθεί η ηλεκτρόλυση και το περιβάλουμε με ένα μεταλλικό πλέγμα από ανοξείδωτο ατσάλι όπου θα έχει τον ρόλο της ανόδου. Στην συνέχεια καλύπτουμε το δοκίμιο μας και το μεταλλικό πλέγμα μας με 12 λίτρα διάλυμα Νιτρικού Καλίου KNO_3 1% και συνδέουμε τα καλώδια μας. Ένα καλώδιο για την άνοδο θα τοποθετηθεί στο πλέγμα σε ένα εκτεθειμένο σημείο από το διάλυμα που δεν είναι εμβαπτισμένο σε αυτό. Το καλώδιο ανόδου από το πλέγμα και το καλώδιο καθόδου που βρίσκεται στο δοκίμιο μας τοποθετούνται στην πηγή ενέργειας στις αντίστοιχες θέσεις τους. Σε ψηφιακό βολτόμετρο τοποθετείται το δεύτερο καλώδιο του δοκίμιού μας, όπως και γίνεται σύνδεση ηλεκτροδίου αναφοράς το οποίο τοποθετείται σε σταθερό σημείο για την σωστή παρατήρηση του δυναμικού πεδίου και τον

έλεγχου του. Τέλος τοποθετήθηκε από πάνω πλαστικό κάλυμμα για την αποφυγή εξάτμισης και επιμόλυνσης του ηλεκτρολύτη από εξωτερικούς παράγοντες.

Στην συνέχεια για να εντοπιστούν οι βασικές αρχικές παράμετροι για το δυναμικό πεδίο βασιστήκαμε σε αρχικές μετρήσεις που διενεργήθηκαν σε μεταλλικά δοκίμια της έρευνας των I. de Groot and C. Degriigny (I.de Groot, Degriigny 2004). και από εκεί θα μπορέσουμε να βρούμε τις κατάλληλες συνθήκες και παράμετρούς για το δικό μας δοκίμιο και τον σωστό έλεγχο του πειράματος. Σημαντικές πληροφορίες που βοήθησαν στο πείραμα από την έρευνα αυτή είναι:

- Η μείωση της καθόδου σταματάει την δημιουργία φυσαλίδες υδρογόνου (Hydrogen bubbles)
- Η μείωση της καθόδου μπορεί να μειώσει το pH



Εικόνα 4 3 Τελική άποψη αντικειμένου στο λουτρό για την ηλεκτρόλυση

4.4 Πειραματική διαδικασία

Στο πείραμα των I. de Groot and C. Degriigny που βασίστηκαν οι μετρήσεις του δυναμικού ήταν στην άνοδο + 1200mV και στην κάθοδο -1200mV για να διατηρήσουν ένα σταθερό pH στον ηλεκτρολύτη τους που σε σχέση με το δικό μας πείραμα αυτοί χρησιμοποίησαν Νιτρικό Νάτριο NaNO_3 (I.de Groot, Degriigny 2004).

Στην δικιά μας εφαρμογή, η πειραματική διαδικασία ξεκίνησε με τις τιμές της ανόδου στα +1040 mV και της καθόδου στα -1400mV με το pH του ηλεκτρολύτη να βρίσκεται στο 7. Την επόμενη μέρα οι τιμές αυτές είχαν αλλάξει και η άνοδος βρισκόταν στο +990 mV και η κάθοδος στο -1450mV όπως και το pH του ηλεκτρολύτη είχε πέσει στο 4,2 οπότε μεγαλώσαμε το δυναμικό της ανόδου στο +1150 ώστε να ανέβει η τιμή της καθόδου για να ανέβει το pH. Σε σημεία στην εφαρμογή του πειράματος οι ρυθμίσεις αυτές δούλεψαν και κατά την διάρκεια του πειράματος προσπαθήσαμε να διατηρήσουμε αυτές τις τιμές δυναμικού. Το αντικείμενο μας ήταν σε διαδικασία ηλεκτρόλυσης για συνολική διάρκεια 82 ημερών, κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου δεν καταφέραμε να διατηρήσουμε ένα σταθερό pH λόγω διαφόρων παραγόντων, η διατήρηση του pH στην κλίμακα του ουδέτερου είχε μεγάλη σημασία καθώς ένα πολύ χαμηλό ή υψηλό pH θα τραυμάτιζε την χρωστική.

Στον πίνακα παραπάνω μπορούμε να δούμε τις διακυμάνσεις του pH κατά την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος. Οι διακυμάνσεις αυτές είναι παράγωγα των υψηλών θερμοκρασιών με την εξάτμιση του διαλύματος αλλάζοντας το ποσοστό του νιτρικού καλίου, την δυσλειτουργία των μηχανημάτων με συχνές διακοπές ρεύματος και την αλλαγή του δυναμικού της ανόδου και της καθόδου έκανε πολύ δύσκολη την σταθερότητα του pH στην κλίμακα του ουδέτερου αλλά και παρουσία άλλων προβλημάτων όπως των φυσαλίδων υδρογόνου που μπορούν να τραυματίσουν το αντικείμενο και κυρίως την χρωστική. Για τον έλεγχο και την επαναφορά του pH στην σκάλα του ουδέτερου προστέθηκε στο διάλυμα ηλεκτρολύτη, λίγες σταγόνες από 2N HNO_3 όταν το pH ήταν μεγαλύτερο από 7 και 10% NaOH όταν το pH ήταν χαμηλότερο .

Κατά την διάρκεια του πειράματος έγιναν 4 αλλαγές του ηλεκτρολυτικού διαλύματος για να ελέγξουμε το μέγεθος της ποσότητας ιόντων χλωρίου σε αυτό και να προσδιορίσουμε την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής. Για να προσδιορίσουμε τις τιμές των ιόντων χλωρίου στο διάλυμα, έγινε τιτλοδότηση με την χρήση νιτρικού αργύρου AgNO_3

Στις 82 μέρες αυτές υπήρχαν δύο βασικές δυσκολίες:

1. Η διατήρηση του pH του διαλύματος μας στην σκάλα του ουδέτερου δηλαδή $\text{pH}=7$
2. Οι δύσκολες συνθήκες καιρού, με υψηλές θερμοκρασίες που έκαναν την εφαρμογή του πειράματος πιο δύσκολη

5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση των στοιχειακών αναλύσεων που εφαρμόστηκαν στα δείγματα μας έφεραν πολλά αποτελέσματα. Αναλύσεις με την χρήση του SEM/EDX πραγματοποιήθηκαν σε διάφορα δείγματα βαφής από διαφορετικά σημεία στο αντικείμενο και σε κάποια από αυτά και από την εσωτερική τους πλευρά για να γίνει ανίχνευση ύπαρξης ιόντων χλωρίου, καθώς και

στοιχειακή ταυτοποίηση των υλικών στις βαφές. Μέσο αυτής της εφαρμογής καταφέραμε να ταυτοποιήσουμε ότι η στρώση της βαφής που υπάρχει στην μεταλλική επιφάνεια και η οποία είναι ακόμα σε καλή συγκόλληση με αυτή προστατεύει το μέταλλο από την προσβολή ιόντων χλωρίου

Η χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR μας ταυτοποίησε την κόκκινη χρωστική σε κόκκινο ναφθόλης λόγω της αρωματικής ένωσης καθώς και το συνδεδετικό μέσο αυτού να είναι κάποιο ακρυλικό υλικό.

Η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης με ουδέτερο pH δεν έδειξε τα επιθυμητά αποτελέσματα, έχοντας στη πάροδο διεξαγωγής του πειράματος αποβάλει ελάχιστα ιόντα χλωρίου, δεν το κατατάσσει σε μια λειτουργική εφαρμογή, επίσης τα αποτελέσματα στην χρωστική επιφάνεια λόγω της αστάθειας του pH φέρουν μια επικινδυνότητα σε αυτό με αποκόλληση του υλικού στα ευαίσθητα σημεία. Όμως δίνει την δυνατότητα για περαιτέρω εξέταση της εφαρμογής αυτής όπως επίσης και την εφαρμογής σε μια πιο βελτιωμένη εκδοχή της. Όπως αντί καλωδίων να γίνει χρήση μεταλλικών βελόνων, την εφαρμογή τους σε ένα πιο ελεγχόμενο κλιματικό περιβάλλον με την χρήση συσκευής roner για την σταθερή θερμοκρασία και διάχυση του ηλεκτρολύτη στο λουτρό, την χρήση κλιματικά ελεγχόμενης αίθουσας και την χρήση λουτρού ιδανικότερα σχεδιασμένο για το αντικείμενο για την μείωση των χημικών αποβλήτων

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ελληνική βιβλιογραφία

1. Αλεξοπούλου Α., Χρυσουλάκης Γ., 1993 “Θετικές Επιστήμες και Έργα Τέχνης”
2. Β.Αργυροπούλου, Μ.Γιαννουλάκη, Δ. Χαραλάμπους Η συντήρηση ενάλιων μετάλλινων ναυαγίων και ευρημάτων από το Αιγαίο, οδηγός καλής πρακτικής, Αθήνα, 2015,
3. Ιωσηφίδης, Κυριάκος: *Το ποδήλατο στην Ελλάδα (1880 – 2012)*, εκδ. «Κέρκυρα - Economia Publishing», Αθήνα 2014
4. Ρουσάκη, Αναστασία. 2011. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υλικών και τεχνικές κατασκευής προετοιμασίας ζωγραφικών έργων σε υφασμάτινο υπόστρωμα βάση συνταγών 19ου και 20ου αιώνα.
5. Σκουλικίδης Θ. Ν., Βασιλείου Π.; 2007 “ Διάβρωση και προστασία υλικών”

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- 1 B. Elsener, U. Angst, Mechanism of electrochemical chloride removal, *Corros. Sci.* 49 (2007).
- 2 Caple, C., ‘Conservation Skills: Judgment, Method, and Decision Making’, New fether lan, London, 2000
- 3 Determination of Chloride Ion Concentration by Titration (Mohr’s Method), University of Canterbury
- 4 Elodie Guilminot, Nathalie Huet, Delphine Neff, Philippe Dillmann, Céline Rémazeilles, Philippe Refait, Frédérique Nicot, Françoise Mielcarek, Jacques Rebière, François Mirambet (2008) Dechlorination of archaeological iron artefacts: dechlorination efficiency assessment assisted by physico-chemical analytical high-tech methods
- 5 F. Kergourlay et al. / *Corrosion Science* 53 (2011)
- 6 I. de Groot, C. Degryny, Electrolytic stabilisation of a marine composite porthole and its framework, *Proceedings of Metal* 2004
- 7 Matthiessen, P Dillmann; G Beranger; P Piccardo; H. 2007. *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*, Volume 48.
- 8 M.L.A. Gil, A. Santos, M. Bethencourt, T. Garcia, S. Fernandez-Bastero, A. Velo, L. Gago-Duport, Use of X-ray and other techniques to analyse the phase transformation induced in archaeological cast iron after its stabilisation by the electrolytic method, *Anal. Chim. Acta* 494 (2003)
- 9 Memet, Jean-Bernard. The corrosion of metallic artefacts in seawater: descriptive analysis. In Dillmann, P. et al. (eds.). *Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*. Woodhead Publishing, 2007, .
- 10 N.A. North, C. Pearson, Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron, in: *Proceedings of the ICOM Comitee for Conservation Fourth Triennial Meeting, Venice, Italy*, 1975.
- 11 N.A. North, C. Pearson, Washing methods for chloride removal from marine iron artefacts, *Stud. Conservation* 23 (1978)

- 12 Pennec, S. Lacoudre, N., Montlucon, J. (1989) The conservation of Titanic artefacts
- 13 Peulon, S., A., H., Legrand, L., Chausse, A., ‘Thin layers of Iron Corrosion Products Electrochemically Deposited on Inert Substrates: Synthesis and Behaviour’, *Electrochimica Acta* 49, p.2891, 2004
- 14 Perkins, A., Editor, Schweitzer, P., Marcel Dekker ‘Corrosion monitoring, Corrosion Engineering Handbook’, New York, 1996.
- 15 Roth, V. (2002) Conservation of Composite Artefacts from Marine Enviroments, Western Australian Museum
- 16 R. WALKER (1996) Stabilisation of marine iron artefacts, *British Corrosion Journal*
- 17 Saleh Mohamed Saleh Ahmed, CONSERVATION METHODS OF IRON ARTIFACTS RECOVERED FROM THE MARINE ENVIRONMENT, Athens, 2011, NTUA
- 18 Schrenk, Janet L. 1993. Ancient & Historic Metals. Conservation and Scientific Research. Ancient and Historic Metals: Conservation and Scientific Research: Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, November 1991

Ιστοσελίδες

- 1 <https://schoolpress.sch.gr/typoskaiypogrammos/?p=582>