

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΕΩΣ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΑΚΡΟΠΟΛΕΩΣ

MINISTRY OF CULTURE
COMMITTEE FOR THE CONSERVATION OF THE ACROPOLIS
MONUMENTS

Θ. ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ

**ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ
ΤΟΥ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ**

TH. SKOULIKIDIS

**METHODS FOR THE CONSERVATION
OF PENTELIC MARBLE**



ΑΘΗΝΑ 2002



Εικόνα Εξωφύλλου:

Διατομή γυψοποιημένου και ρυπασμένου μαρμάρου

Θεόδωρος Σκουλικίδης

Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Theodore Skoulikidis

Professor Emeritus

National Technical University of Athens

School of Chemical Engineering

Department of Materials Science and Engineering

Member of the Committee for the Preservation of the Acropolis Monuments

Μέθοδοι Συντήρησης του Πεντελικού Μαρμάρου

Methods for the Conservation of Pentelic Marble

**Athens
2002**



ΤΑ ΕΡΓΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ & ΑΝΑΣΤΗΛΩΣΗΣ
ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΤΩΝ ΑΚΡΟΠΟΛΗΣ
ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ Η ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΚΔΟΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΟ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΔΗΜΟΣΙΟ
ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ

ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΤΗΡΙΞΗΣ 2000-2006
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ «ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΣ»

ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ (ΕΤΠΑ): 75%
ΕΘΝΙΚΗ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ: 25%

ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
Ε.Π. «ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΣ»



ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΑΚΡΟΠΟΛΗΣ

Copyright: © 2002, ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΕΩΣ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΑΚΡΟΠΟΛΕΩΣ

ISBN 960-214-036-4

Methods for the Conservation of Pentelic Marble

Th. Skoulikidis

Professor Emeritus

National Technical University of Athens

School of Chemical Engineering

Department of Materials Science and Engineering

Member of the Committee for the Conservation of the Acropolis Monuments

Abstract

The side effects on monuments and on historic constructions by the methods and the materials used for the structural conservation and the conservation of the surface are described, interpreted and criticized; thus, the non-damaging methods and materials were revealed. The category of damaging methods and materials was revealed by literature references and by thermodynamic and kinetic supervision, by laboratory measurements and in situ observations by the author on several historic structures in several countries.

The damaging methods and the materials follow; the non-damaging ones were selected for the conservation of Pentelic marble on the Acropolis monuments.

Thus:

a. Conservation of the surface

1. Cleaning

i. The use of instruments, dry and wet blasting, ultrasounds, water of high or low pressure, spraying of water or water vapor, ion exchange resins, acid or alkali solutions, solutions of ammonium bicarbonate or carbonate, E.D.T.A., biological pack are not suggested.

ii. Microblasting, sorptive pastes, Lasers (Excimer UV), and inversion of gypsum (author's method) are only suggested.

2. Consolidation

i. Ba(OH)₂, fluor- and fluorosilicate compounds, Meyer glue, Waterglass, hydraulic lime, polymers are not suggested.

ii. Inversion of gypsum, reinforced lime (author's method) are only suggested.

3. Protection

i. All materials of a.2.i. are not suggested.

ii. Only reversible acrylic polymers, pigmented with n-semiconductors (author's method) are suggested.

b. Structural Conservation

1. Metals

i. Stainless Steel (when chloride ions are present in the atmosphere), Bronze and Brass are not suggested.

ii. Titanium (author's suggestion) and stainless steel in absence of chloride ions (not in the present case) are suggested.

2. Consolidation.

i. The materials of a,2, i. are not suggested.

ii. White cement with quartz-sand and restricted quantity of sulfates (for pentelic marble with low porosity), the method of reinforced lime, cement with reinforced lime are suggested.

It is evident that the selection between non-damaging methods and materials and the conditions of their applications depend on the type of construction materials; thus, it is indispensable to know their identity, present state and properties, and to realize the accelerated laboratory tests of their effectiveness.

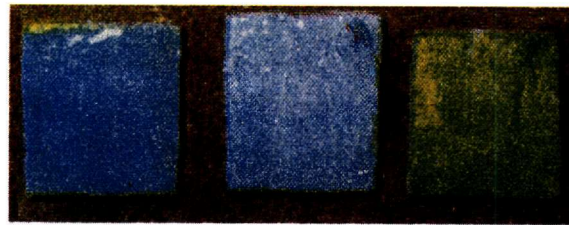
Introduction

The great responsibility in order to select methods and materials for the structural and surface conservation of the Pentelic marble, with which the Acropolis unique monuments are constructed, has imposed on our research group of the Technical University of Athens a detailed study of the methods and materials used; if none of them was satisfactory we ameliorated them or invented new ones.

Thus we are presenting the results of this research that were and are applied to the Acropolis monuments. The optimization of the methods and materials selected or invented and the details of their application will be presented by other colleagues.

It follows the suggested or invented methods and materials:

- a. Original suggestion: Titanium and white cement, with lower than the usual content of gypsum, were selected for the structural conservation. Already applied in Greece and abroad (see structural conservation, metals).
- b. Original suggestion: The Caryatids and the Cecrops statue after their transportation into the museum were placed in transparent cases conditioned by nitrogen circulation. Already applied ¹.
- c. Invention: Because we observed that details of the statues and ornaments are preserved on the surface of gypsum films, we have consolidated these details by inversion of gypsum into CaCO_3 , principal constituent of marble. Already applied. (see cleaning and consolidation).
- d. Invention: A method using liquid crystals was invented for the identification of gypsum in situ. Already applied. (Fig.1)².
- e. Invention: A non-damaging instrument for measuring the gypsum thickness was invented: Already applied ³⁻⁴ (Fig.2); mentioned in ^{1,e.5}.
- f. The inversion of gypsum (c) is also a method of partial cleaning of the surface: Already applied.
- g. Invention: For the consolidation of the surface besides method c we invented the "reinforced lime": Already applied both in Greece and abroad (see surface consolidation).
- h. Invention: The mechanism of sulfation was revealed and a method for protection with n-semiconductors was invented: (pilot application to one column of the Propylae) (see protection).
- i. Invention: Artificial patina. Already applied (see: Artificial patina).



(i) (ii) (iii)

Fig.1 (i) untreated marble, (iii) sulfated marble, (ii) see Fig.12.
All samples are coated with the mixture of liquid crystals.

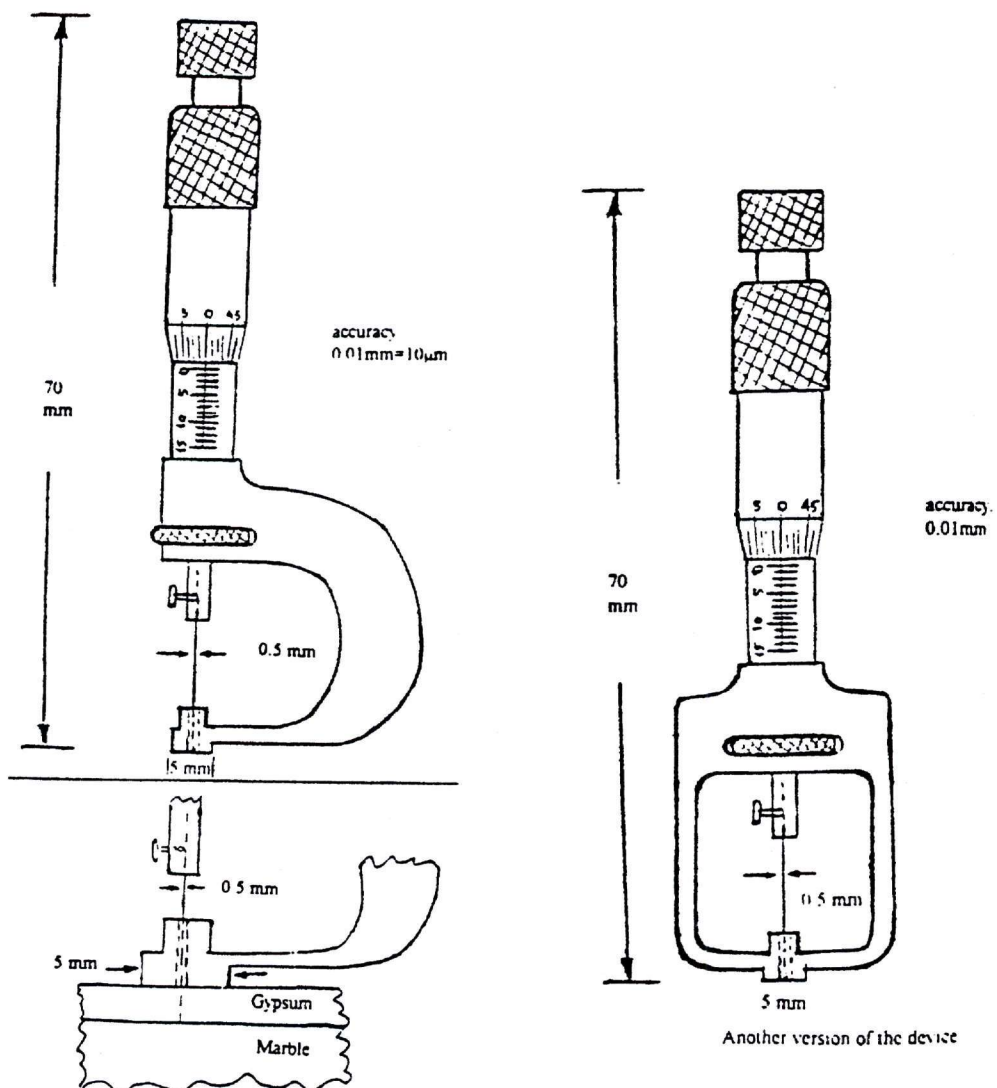


Fig.2 Micro-micrometer for measuring gypsum thickness.

Criteria for selection methods and materials

First of all, it was necessary to determine the criteria for the selection of non damaging and satisfactory methods and materials. Thus, the following Table I, was formed. The documents for this formation were taken first from the literature (^{i.e.6-8}), from thermodynamic and kinetic supervision, from the observations in situ by the author on several monuments, the results of the application of methods and materials (in Greece and abroad), as well as from the results of our research.

TABLE I:

Criteria for the selection of methods and materials for all types of conservation: Structural (metals and mortars) (St), surface: Cleaning (Cl), consolidation (Con), Protection (Pr).

- i. Gypsum films must not be removed. (Cl, Con, Pr)
- ii. Gypsum films must not be damaged. (Cl, Con, Pr)
- iii. Damages must not be produced on the surface of marbles. (Cl, Con, Pr)
- iv. Damaging byproducts must not be formed. i.e.:
 - a. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \Rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{hydrolysis}} \text{NH}_4^+\text{OH}^- + \text{H}^{2+}_2\text{SO}_4^{2-}$ pH <7 dissolution of marble
 - b. $\text{Na}^{2+}_2\text{SO}_4^{2-} \xleftarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ expansion and reduction of volume: cracking
 - c. $\text{CaCO}_3 + \text{Urea} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ (see iv a) (Cl, Con, Pr)
- v. The solutions must not be alcalic (pH>8): $\text{CaCO}_3 + 2\text{Na}^+\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2^{2+}\text{CO}_3^{2-}$: degradation of CaCO_3 into $\text{Ca}(\text{OH})_2$ that is removable by water. (Cl, Con, Pr)
- vi. The solutions must not be acid: dissolution of marble. (Cl, Con, Pr)
- vii. The methods and the materials must not produce or extend cracks (St, Cl, Con, Pr)
- viii. The materials must not remove the natural patina or old polychromies (St, Cl)
- ix. The velocity of cleaning must not be very fast in order that during application it can be stopped before producing further damages if such are observed (Cl)
- x. The conservator of cleaning must be watched by another conservator by means of video in order to stop any side effect if any is observed. (Cl)
- xi. The materials must not be dangerous for the conservator. (St, Cl, Con, Pr)
- xii. The materials must not be attacked by microorganisms, i.e. some polymers, NH_4^+ , or NH_3 biological damage. (St, Cl, Con, Pr)
- xiii. The materials and the methods must not change the original colours of the clean marble (Cl, Con, Pr)
- xiv. The methods and the materials must not produce detaching of marble pieces. (St, Cl, Con, Pr)
- xv. The thermal expansion coefficient of the materials must not differ from that of marble. (St, Cl, Con, Pr)
- xvi. They must not accelerate decay soon or in long term. (St, Cl, Con, Pr)
- xvii. The mechanical resistance of metals must not be much higher than that of marble. Thus, in case of an earthquake, the force from the earthquake can be distributed between the metals and marble and not damage the marble only. (St, Con).
- xviii. The mechanical resistance of materials must not change by internal (ageing) or external (pollution) factors. (St, Con, Pr)
- xix. The materials for the protection must be reversible (Pr)
- xx. The products of the corrosion of metals must not soil marble (St, Con)
- xxi. The mechanical resistance of metals must not be lower than that of marble in order that the cuttings on original marble, which will receive the metals, will not be high (St).
- xxii. The materials must not suffer stress corrosion cracking in the presence of pollutants, i.e. stainless steel in the presence of chloride ions (St).

Because the criteria i and ii of Table I were added by us it is necessary to explain them.

- The grain boundaries of marble are selectively more sulfated due to dislocations produced in them during the formation of grains and collisions with each other. Thus, the elimination of these gypsum films can lead to grain detachments (Fig. 3)



Fig.3, Sulfated grain boundaries, after their washing with water and consequently the removal of gypsum. The grains are ready to be detached.

- The second reason is based on our observation that on the gypsum films details of the statues and ornaments are preserved⁹⁻¹² which are often eliminate from the marble surface (Fig.4), according to the mechanism of sulfation we revealed⁹⁻¹². In Fig. 5, because the Caryatid was protected from rainwater, more details are preserved on gypsum films.

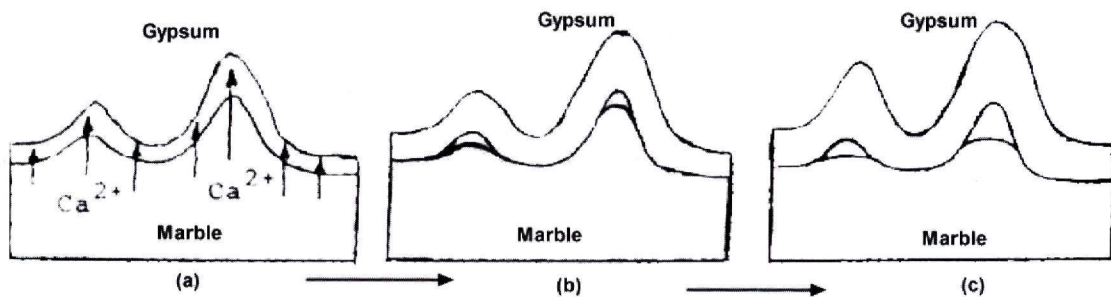


Fig.4, Schematic presentation of gypsum formation on marble surfaces



Fig.5. Sulfation on the back of a Caryatid. Rear surface protected from rain water. The details are preserved.

When gypsum films become thicker than some mm they crack and are destroyed due to cavities formation beneath the high relieves, because the rate of diffusion of calcium ions is higher, according to the higher concentration of dynamic lines of the electrostatic field, and since the atmospheric pressure is higher than the vapor pressure in the cavities, the film cracks (see Figs. 15, 16). Thus, in order not to obtain a definite loss of the details we must not destroy the gypsum films; on the contrary, we must consolidate them. (see Consolidation and Protection).

Structural Conservation (static equilibrium, restoration)

For the structural conservation Metals and Mortars are needed.

Metals. In Table II we see the several metals that could be used for structural conservation.

TABLE II
Critique and selection of the appropriate metal according to Table I.

Metal	Not appropriate	Appropriate
• Copper	xv, xviii, xx, xxi	—
• Bronze	xv, xviii, xx, xxi	—
• Brass	xv, xviii, xx, xxi	—
• Steel	vii, xvi, xx	—
• Protected steel	—	+
• Stainless steel in the presence of Cl ⁻	xxii	—
• Stainless steel in the absence of Cl ⁻	—	+
• Titanium	—	+

The protection of steel can be used in skeletons, if during restoration or *anastylosis* it is possible to applied cathodic protection in addition to anticorrosive paints. For solitary junctions this is not possible, and only the anticorrosive paints alone are not enough for a long time protection. In Fig. 6-9, we see what happens to the marbles by the corrosion of uncoated steel or coated with cement after 60 years of their introduction (Balanos). Even ancient steel embedded in lead was corroded (Fig. 9, 10). Stainless steel in absence of Cl⁻ in the atmosphere and or in the soil (far from sea) or from industries producing Cl⁻ can be used.

We selected and suggested¹³⁻¹⁵ **Titanium**, which fulfils all requirements of Table I. In Table III we see the corrosion resistance of Ti in comparison to stainless steel.

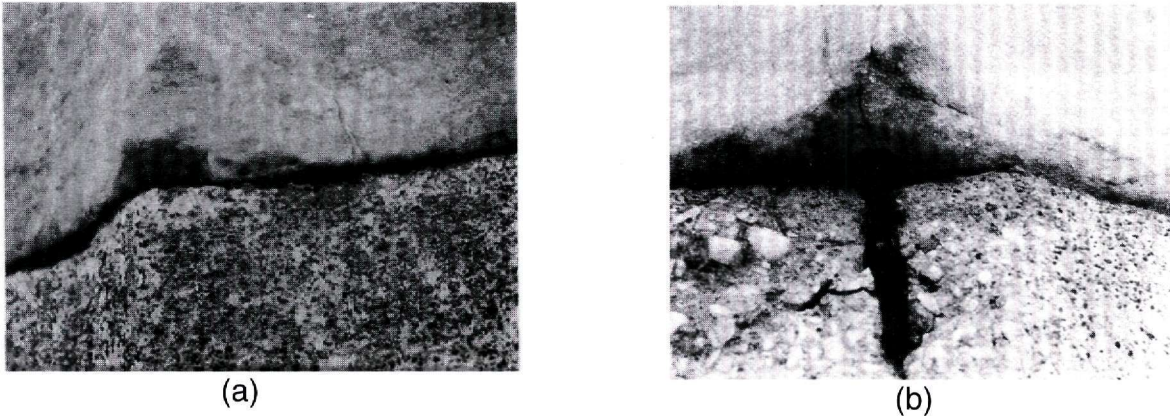


Fig. 6 (a) Replacement of a missing drum by a reinforced concrete one (Balanos restoration), (b) After corrosion of the steel rods

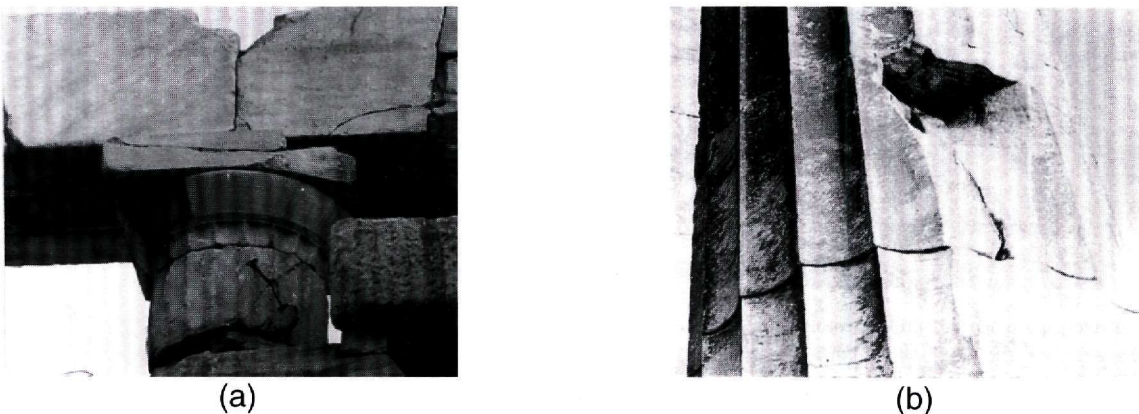


Fig 7 (a) Double T steel junction to consolidate a crack (Balanos restoration), (b) After corrosion of steel junction.

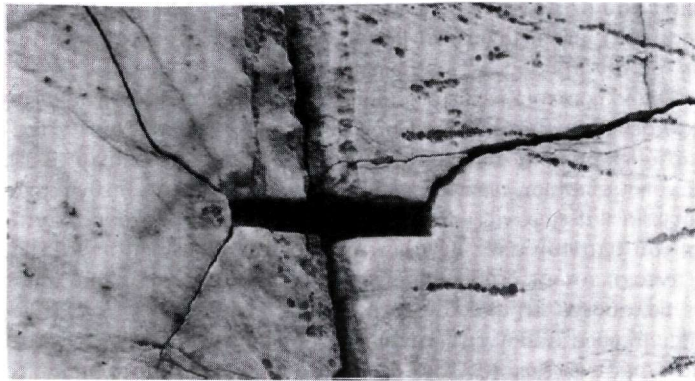


Fig.8 Cracking of marble due to the introduction and corrosion of the steel junction.

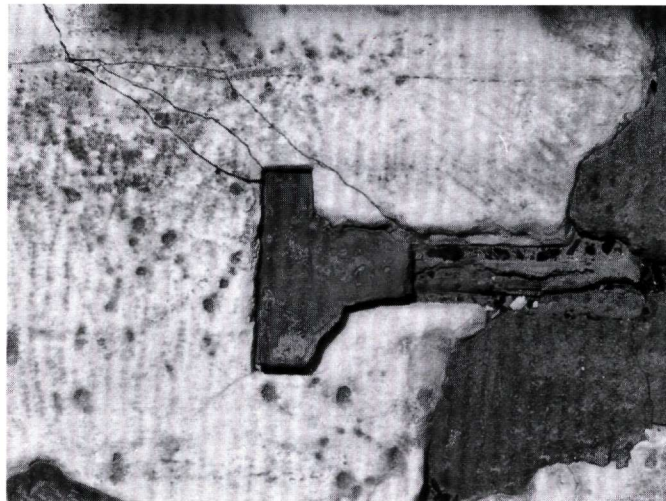


Fig. 9 Cracks of marble from corrosion of ancient double T embedded in lead (Athina Niki)

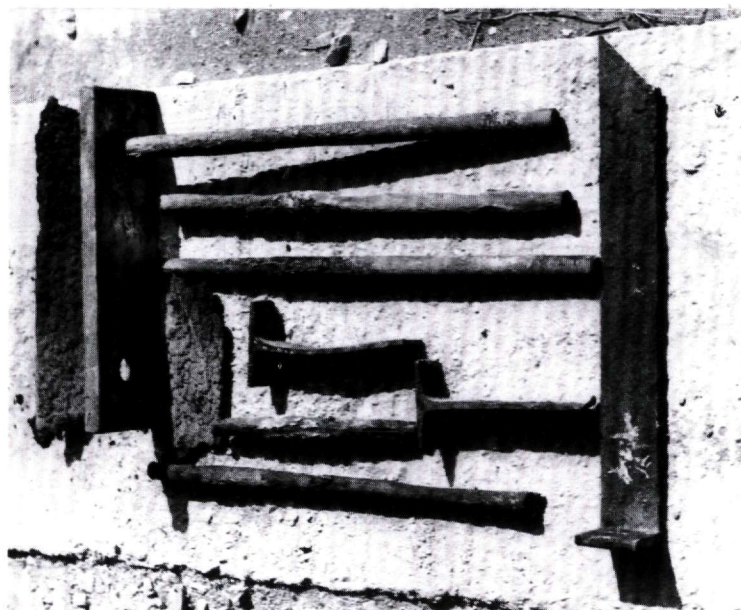


Fig 10. Corroded ancient junctions.

TABLE III
Corrosion resistance of Ti in comparison to other metals.

Conditions				Ti	Ti-Pa	Stainless steel
Reagents		Content % in weight	Temperature (°C)			
Inorganic acids	HNO ₃	68	25	+	+	∇
	HCl	5	25	∇	+	X
	H ₂ SO ₄	5	25	∇	+	∇
Organic acids	CH ₃ COOH	100	25	+	+	∇
	HCOOH	50	25	∇	∇	X
Alcalis	NaOH	20	25	+	+	∇
Chlorides	NaCl	3	25	+	+	∇
	NaCl	30	25	+	+	Δ
	(NH ₄)Cl	25	25	+	+	Δ
	MgCl ₂	42	25	+	+	Δ
Sulfates	(NH ₄) ₂ SO ₄	Saturated	25	+	+	∇
	Na ₂ SO ₄	30	25	+	+	∇
Gases	Cl ₂	100	25	+	+	X
	SO ₂	100	25	+	+	∇
	H ₂ S	100	25	+	+	∇

+: Rate of corrosion (V_c) < 0,05 mm/year, ∇: 0,05 mm/year < (V_c) < 0,13 mm/year, Δ: 0,13 mm/year < (V_c) < 1,3 mm/year, X: (V_c) > 1,3 mm/year

The Erechtheion was dismantled and all skeletons and junctions were replaced by Titanium and rebuilt (1979-1985). Thus, the use of Titanium for structural conservation was applied for the first time in the world. At this point we must mention the unforgettable Architect, A. Papanikolaou, who was the soul and the responsible person for this job, with the contribution of the Civil Engineer K. Zambas, and the unforgettable Sculptor S. Triandis, who constructed the copies of the Caryatids.

This replacement by Titanium began and continue for Parthenon, the Propylaea and Athena Nike. It is also applied to other monuments in Greece and abroad ^{i.e. 16}. Other colleagues will expose in details the application of Titanium to the Acropolis monuments.

Mortars. We suggested the use of white cement, with less gypsum than the usual and quartz sand. It must be mentioned that even gray cement introduced for restorations by Balanos 1908-1936 has not produced decay to the marbles for about 60 years – be cause of the very low porosity of Pentelic marbles – as well as laboratory experiments (salt spray) with Titanium embedded in white cement have not decayed the metal. Other colleagues will expose in detail the application of mortars to the Acropolis monuments.

Surface Conservation

Cleaning.

In Table IV we see the methods and the materials for cleaning the marble surface, the critique and the selection of the non damaging ones.

TABLE IV

Methods and materials for cleaning the marble surface: critique and selection of the not damaging ones according to Table I.

Methods and Materials	Damaging (Table I)	Not damaging
• Turning discs. Metallic brushes. Lancet, Scrape	i, ii, iii, vii, viii, ix, x, xiv	—
• Vibrating scrape	i, ii, iii, vii, ix, x, xiv	—
• Sandpaper, Emery cloth	i, ii, iii, viii	—
• Wet blasting	i, ii, iii, vii, ix, x, xiv	—
• Dry blasting	i, ii, iii, vii, ix, x, xi, xiv	—
• Micro blasting	—	+
• Ultra sounds	i, ii, vii, ix, x, xiv	—
• Water with high pressure	i, ii, iii, vii, viii, ix, x, xiv	—
• Water with low pressure	i, ii, ix, x, xiv	—
• Steam	i, ii, iii, vii, viii, xiv	—
• Sorptive Pastes	—	+
• Ion exchange Resins	i, ii, iii, removal of Ca ²⁺	—
• Laser		
A) 1064 nm	i, ii, iii, xiii	—
B) 355 nm	—	+
• Acid Solutions	i, ii, iii, vi	—
• Alcalic Solutions	i, ii, iii, iv(b), v, vii	—
• Ammonium Carbonate or bicarbonate	i, ii, iv(a), vii, xii, xiii	—
• EDTA (Mora paste A 857): Disodium salt of Ethyleno- Diamino Tetra Acetic acid + NH ₄ HCO ₃ + NaHCO ₃ , Desogen	i, ii, iii, iv(a b), xiii	—
• Biological pack (solution of urea in glycerin)	i, iii, iv(c), xii, xiii	—
• Inversion of gypsum		
a) K ₂ CO ₃ solution saturated with CaCO ₃ (Author method)	—	+
b) Solution NH ₄ CO ₃	i, ii, iv(a), xii	—
c) Microorganisms	under research	—

From Table IV it follows that we selected only four methods of non damaging cleaning: Microblasting, Sorptive Pastes, Laser and Inversion of gypsum.

Microblasting after the selection of the appropriate materials for blasting, the pressure, the distance, etc. and fulfilling the criteria ix and x of Table I is not a damaging method.

The Sorptive pastes is a very old method and if the water for their preparation is saturated in CaCO₃ no danger exists for the dissolution of gypsum.

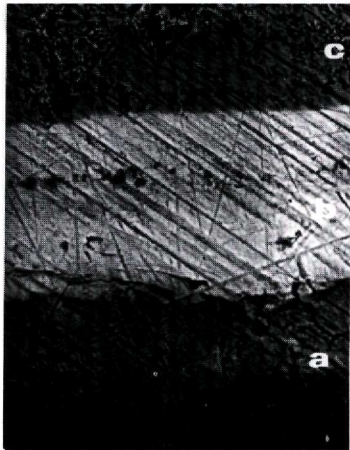
The Laser method, if the appropriate wave length is applied [the infrared turns the colour of gypsum to yellow ¹⁷ (Fig. 11)], is a very good method.

The partial cleaning by inversion of gypsum¹⁸, due to the lower molecular volume of CaCO_3 than $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, liberates the soiling particles; by blowing with air or local vacuum we have ameliorated the method. But the principal application of this method is the consolidation of the surface. The method is applied by successive spraying of a solution of K_2CO_3 saturated, with CaCO_3 , to the surface to be cleaned. After the total inversion of gypsum into CaCO_3 (see Fig. 12, iv) it is permitted to wash the surface with distilled water, because no danger exist to solve the gypsum films. The mechanical properties of CaCO_3 by inversion of gypsum are approximately the same as those of Pentelic marble.

In Fig. 13 we see this transformation¹⁹⁻²³ (see also consolidation).



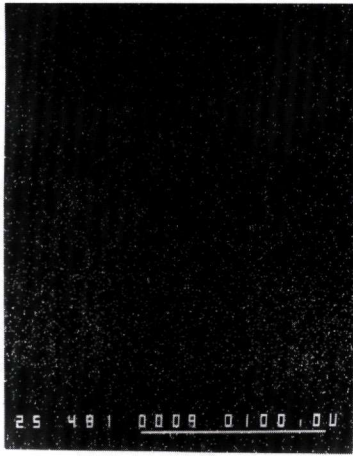
Fig 11. (a) Gypsum before (i) and after (ii) grafitised and influenced by NdYag Laser (infrared), (b) → Sulfated and soiled ancient marble after influence by the same wave length, ⇒ after influence by Excimer UV (ultraviolet).



i. BEI x 250. a Marble, b gypsum, c polyester



ii. EPMA X-rays x 400. a Marble, b gypsum. Identification for S



iii. EPMA. X-rays x 400 gypsum film after partial inversion of gypsum



iv. BEI x 130. a Marble, b CaCO_3 after inversion.

Fig. 12. Inversion of gypsum



(i)



(ii)



(iii)

Fig. 13 i, ii, iii. Inversion of gypsum by successive spraying to the surface with the solution of K_2CO_3 saturated with CaCO_3 . Experiments by P. Papakonstantinou.

Consolidation

TABLE V

We see the materials used, the critique and the selection of the non-damaging materials according to the criteria of Table I.

Materials	Damaging	Not damaging
• Inversion of gypsum (Author's methods)	—	+
• Coagulation of SiO ₂	vii, viii, xv	—
• Ba(OH) ₂	i, ii, vii, viii, xi, xiii, xiv, xv	—
• Water glass	i, ii, iii, iv, vi, xvi	—
• Fluorosilicates	i, ii, iii, iv(SiF ₄), vii, viii, xiv, xv, xvi	—
• Meyer glue	iii, iv, vi, xvi	—
• Hydraulic lime	xv, brittle, xiii	—
• Polymers (plain)	xii, xiii, xv, xvi, xviii, xix	—
• Reinforced lime (Authors methods)	—	+

- The inversion of gypsum into CaCO₃ consolidates the gypsum films; thus, the details of statues and ornaments are saved. It also consolidates the sulfated grain boundaries
- The coagulation of SiO₂ is appropriate only for pyrite stones; for Pentelic marble it is not appropriate
- Ba(OH)₂ besides the criteria mentioned in Table V, there are many negative arguments in literature²⁴.
- The water glass is also not appropriate²⁴
- Fluor-silicates are not appropriate for the Pentelic marble.
- Meyer glue hydrolyzed also to HCl
- Hydraulic lime is also brittle. With vibrations or earthquake is broken²⁴⁻²⁶
- Polymers (unpigmented). We see in Fig. 14, 15 and 16 that the presence of plain polymers on the marble surface accelerates sulfation.

According to the mechanism of sulfation we revealed (see protection): due to the Ca²⁺ diffusion (Fig. 16), cavities are formed beneath the high relieves, and after a certain time the polymer cracks. Through these cracks by capillary forces a higher amount of SO₂ and water vapour enters and accelerates sulfation locally, but also between the polymer film and marble, resulting in the removal of the coating.

In Fig. 14 we see the acceleration of the sulfation due to successive cracking of the polymer film.

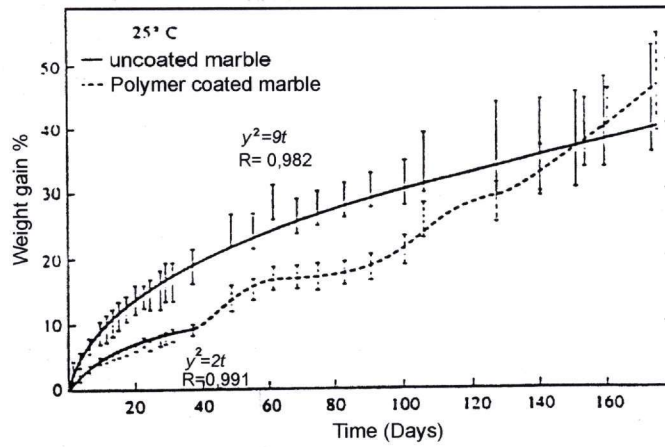


Fig. 14 Acceleration of sulfation of marble after polymer coating: - uncoated marble, -- coated with plain polymer, acceleration due to successive crackings.

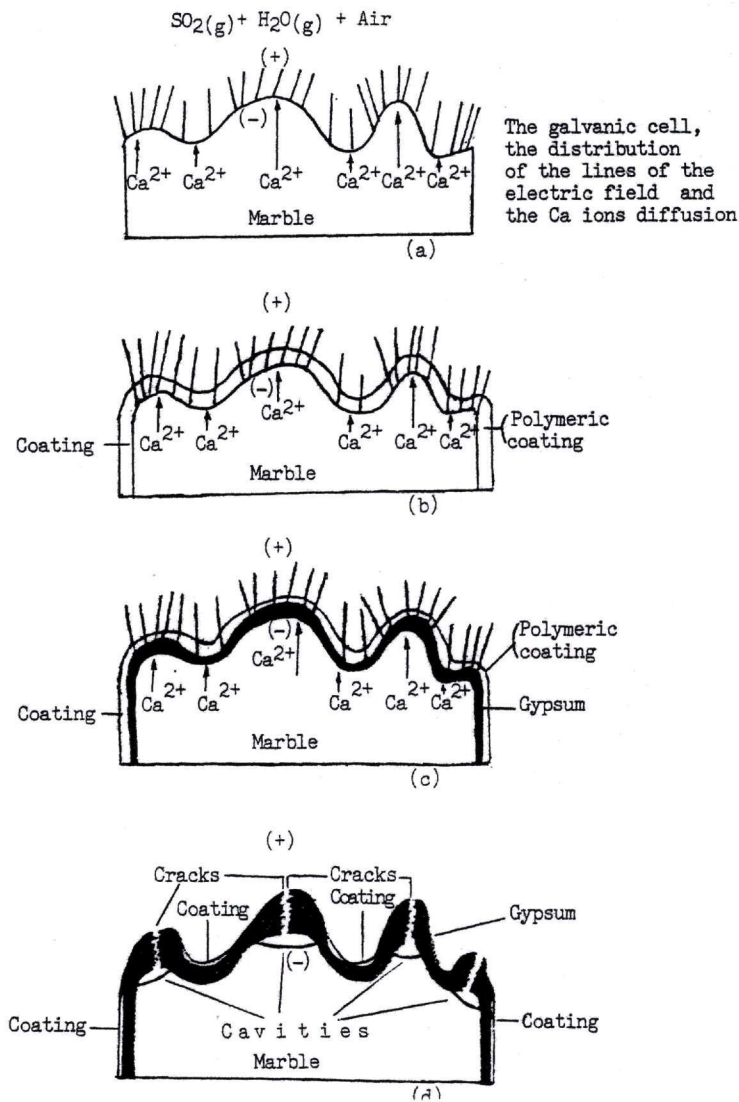


Fig. 15 Representation of the cracking of plain polymer coatings on marble (see Protection)

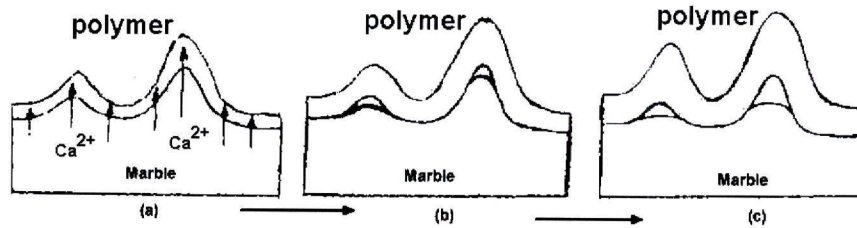


Fig. 16 Schematic presentation of polymer coating and the cavities formation.

Reinforced lime for surface consolidation and for porous stones

The use of calcium hydroxide (C.H.), lime, for both mass and surface consolidation has three disadvantages:

1. The rate of its carbonation [$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$] is very slow.
2. Carbonation is not realized in the bulk of its mass.
3. Even after the higher percentage of carbonation the mechanical resistance and the hardness of CaCO_3 are low.

In order to eliminate these disadvantages²⁷⁻³⁰ we have thought to mix beforehand CaCO_3 in calcium hydroxide that its grains act as crystallization seeds, accelerates carbonation and facilitates carbonation also in the bulk of the calcium hydroxide mass. This acceleration, according to the Hall-Pech^{1b} equation: $f=f_0+b/\sqrt{d}$ (where f is the smaller force for the beginning of plastic deformation of the carbonated lime, f_0 , b : constants and d : mean of the grain diameters) leads to smaller grains and consequently to the increase in the mechanical resistance of carbonated lime. It was also tested an increased CO_2 in the environment that could also increase the rate of carbonation and the carbonation in the bulk of C.H.

To test the mechanical resistance of several C.H.+ CaCO_3 mixtures in order to find the optimum percentage of CaCO_3 in C.H., the following procedure was adopted: the Pentelic marble specimens of the form and dimensions of Fig. 17 were mechanically prepared. They were cut in the cross section (Fig. 17) and three couples of pieces were stuck with a paste of calcium hydroxide; the same was applied to every three couples with a paste of calcium hydroxide with several quantities of CaCO_3 . The specimens were left in the air in an open thermostatic vessel ($25 \pm 1^\circ \text{C}$) till the percentage of CaCO_3 in the mixture was 60% (it takes more than 650 days). Then the specimens were placed in the stress corrosion cracking apparatus and the force of cracking at the point of sticking was measured. The results are shown in Fig. 18.

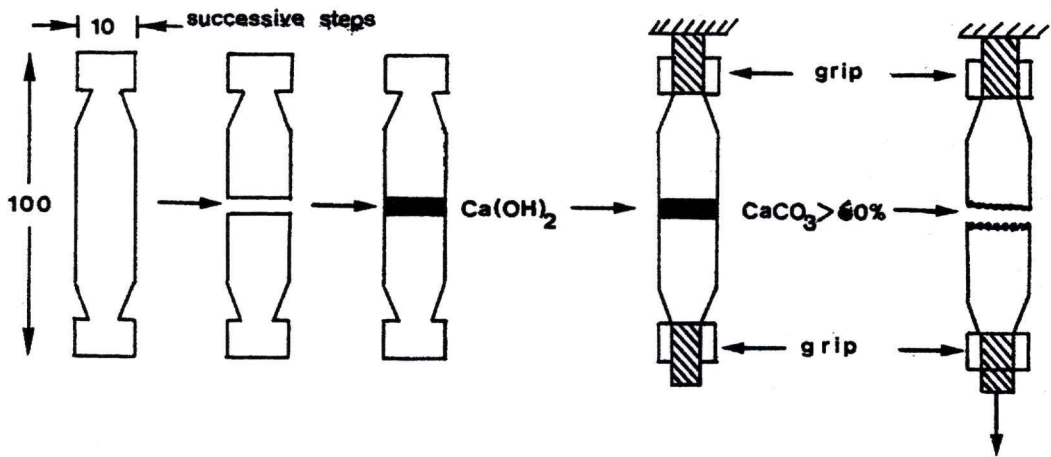


Fig. 17. Shape and dimensions of specimens. Successive steps of testing.

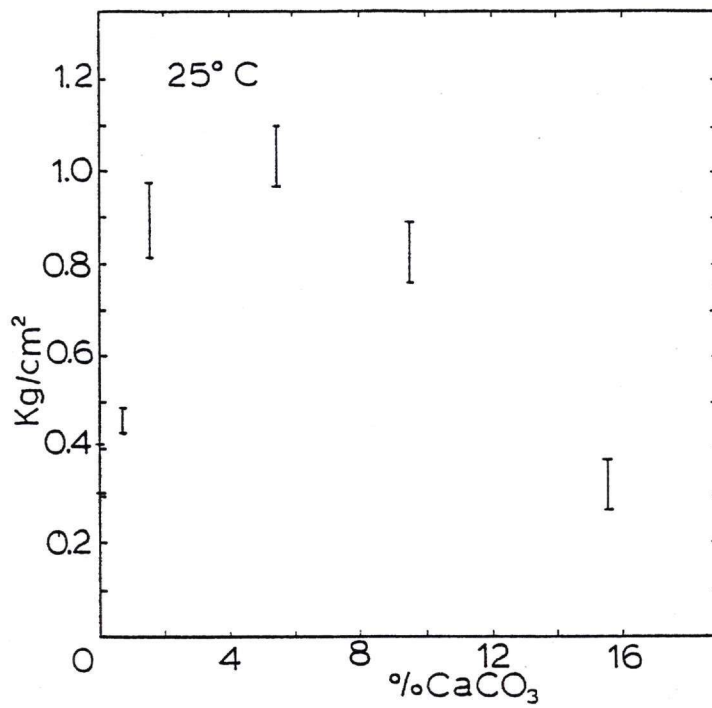


Fig. 18. Mechanical resistance (stress) of the carbonated paste, plain and with additions of CaCO_3 vs % additions of CaCO_3 .

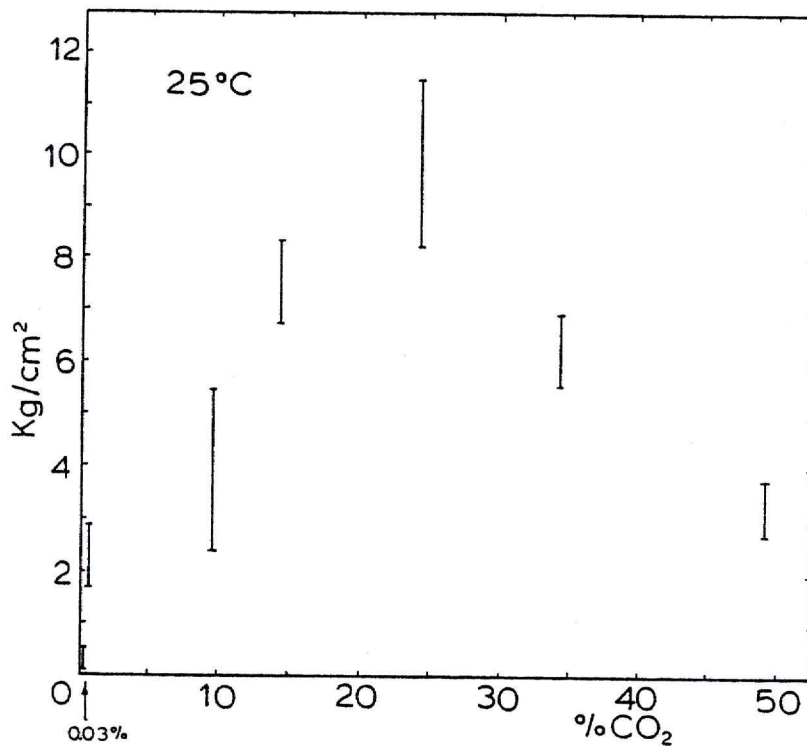


Fig. 19. Mechanical resistance (stress) of the carbonated paste, plain and with additions of CO₂ vs. % additions of CO₂ in the environment.

In Fig. 18. we see that the higher mechanical resistance is acquired for a mixture of 6% CaCO₃.

Similar measurements, with and without addition of CaCO₃, were carried out in the presence of several concentrations of CO₂ in the carbonation environment. The results are shown in Fig. 19. The optimum percentage of CO₂ is ~25% in the carbonation atmosphere. In this case (CO₂ increase) a difference with and without addition of CaCO₃ is not observed. (see also Fig. 20)

The evolution of carbonation of a paste of calcium hydroxide was carried out in the air in an open thermostatic vessel at 25±1⁰ C without and with 6% CaCO₃. At several time intervals, samples of the paste were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and differential thermogravimetry (DTG). The results are shown in Fig. 21 and 22.

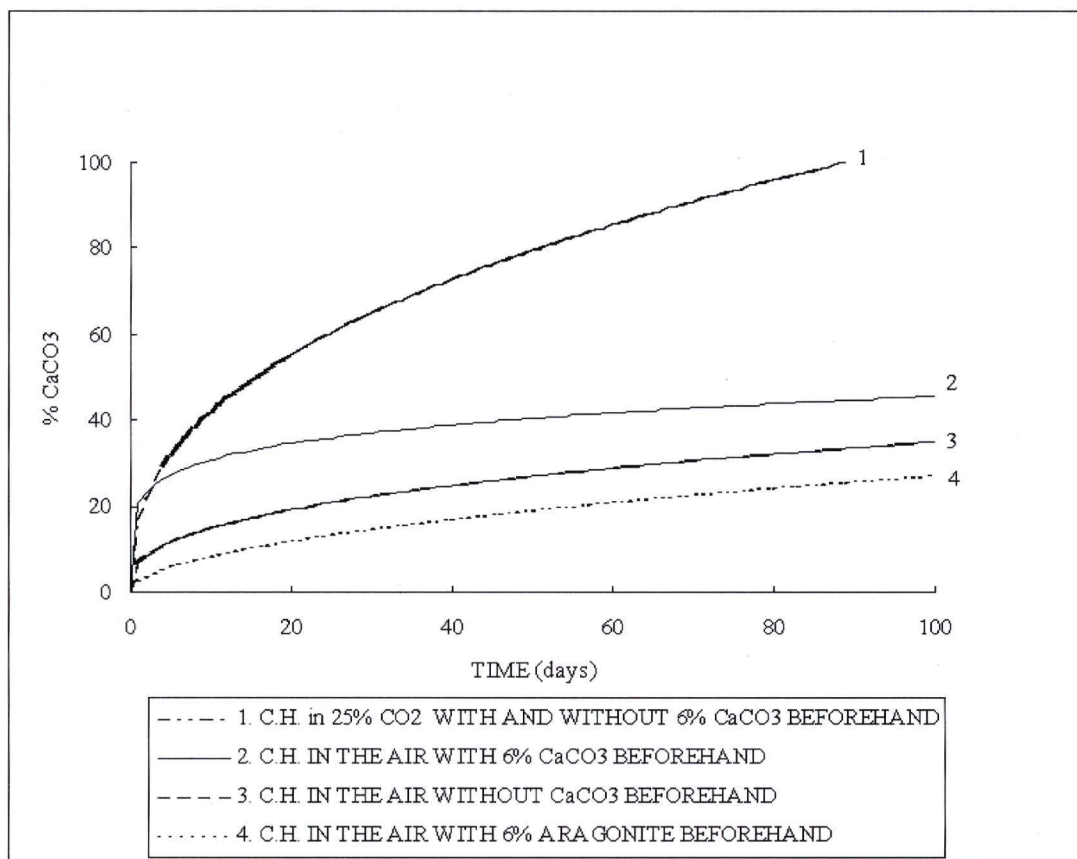


Fig 20 Evolution of carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the air. 1. in 25% CO_2 with and without 6% CaCO_3 , 2. with 6% CaCO_3 beforehand, 3. without, 4. with 6% aragonite beforehand.

Even after 650 days carbonation in the air is ~60%. From curve 2, compared to 3, we see the increase of the carbonation rate due to the addition of 6% of CaCO_3 . From the XRD diagrams we identify aragonite as part of CaCO_3 for carbonation in the air, i.e. by slow reaction (see Fig. 21 and 22).

If carbonation takes place in a 25% CO_2 environment (Fig. 20, curve 1) the carbonation rate is appreciably higher and in ~100 days the calcium hydroxide is totally carbonated. In this case, the rate of carbonation does not change when we add beforehand 6% CaCO_3 . Formation of aragonite was not observed.

It was also measured the rate of carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adding 6% aragonite (Fig. 20, curve 4). The rate is slower than this of plain calcium hydroxide. The percentage of aragonite is higher after carbonation, i.e. new calcium carbonate imitates the structure of added aragonite (Fig. 22). The ratio aragonite / calcium hydroxide is 0.26 for curve 2 of Fig. 20, 0.399 for curve 3 of Fig. 20 and 0.528 for curve 4 of Fig. 20.

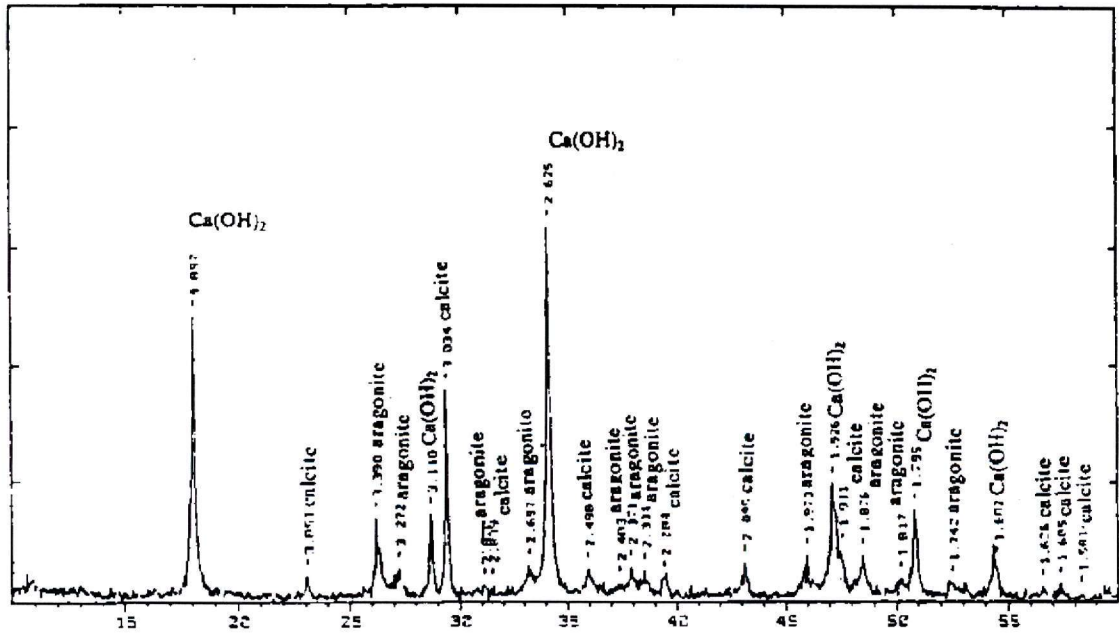


Fig. 21 XRD from a sample with 6% calcite beforehand.

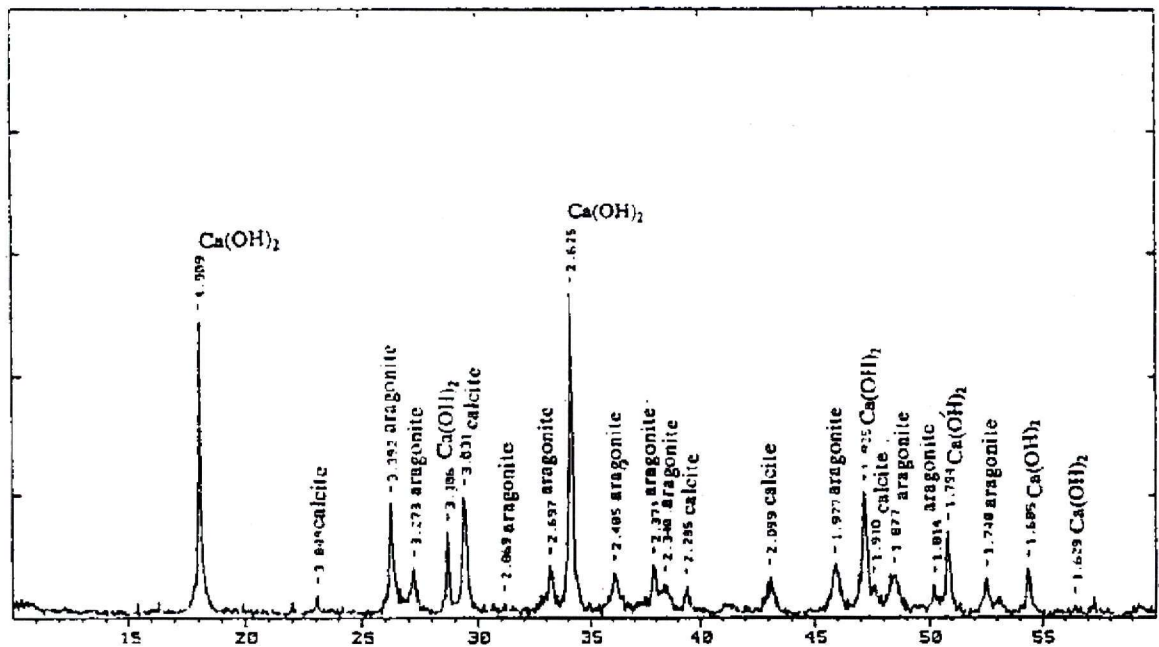


Fig 22 XRD from a sample with 6% aragonite beforehand, with the same total quantity of CaCO_3 as for Fig. 21, after a slight carbonation.

Many other measurements were realized in order to verify the optimum percentage of calcium carbonate added to calcium hydroxide as well as the optimum percentage of CO_2 in the air. It was also verified the correlation between the rate of carbonation, the grain size and the mechanical resistance. It was also proved that the addition of calcium carbonate beforehand leads to deeper carbonation.

To verify that the optimum percentage of calcium carbonate added to calcium hydroxide is indeed 6% the following experiments were performed by measuring the rate of carbonation.

The evolution of carbonation of a paste of calcium hydroxide was carried out in the air for three mixtures of calcium carbonate in calcium hydroxide 4%, 6% and 8% of calcite in an open thermostatic vessel at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. At several time intervals, samples of the paste were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and Differential Thermogravimetry (DTG). The results are shown in fig. 23.

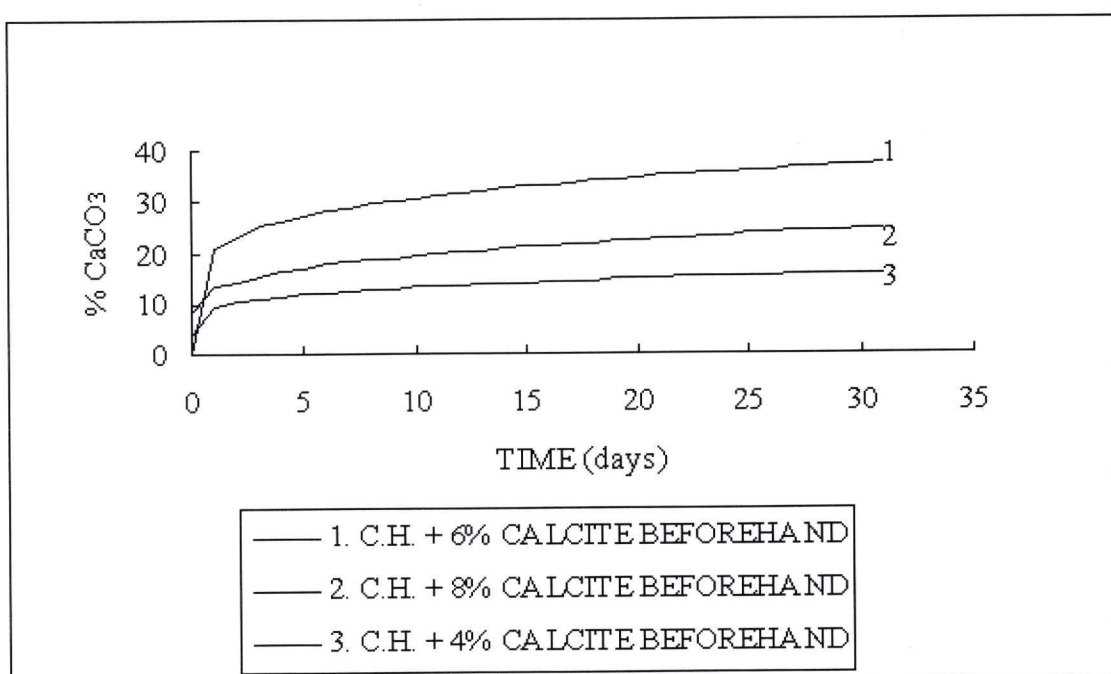


Fig. 23 Evolution of carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the air with 4%, 6% and 8% calcite beforehand.

The evolution of the carbonation of calcium hydroxide, with 6% calcite for three different percentages of 15%, 25% and 35% CO_2 in the air was also measured. The results are shown in fig. 24.

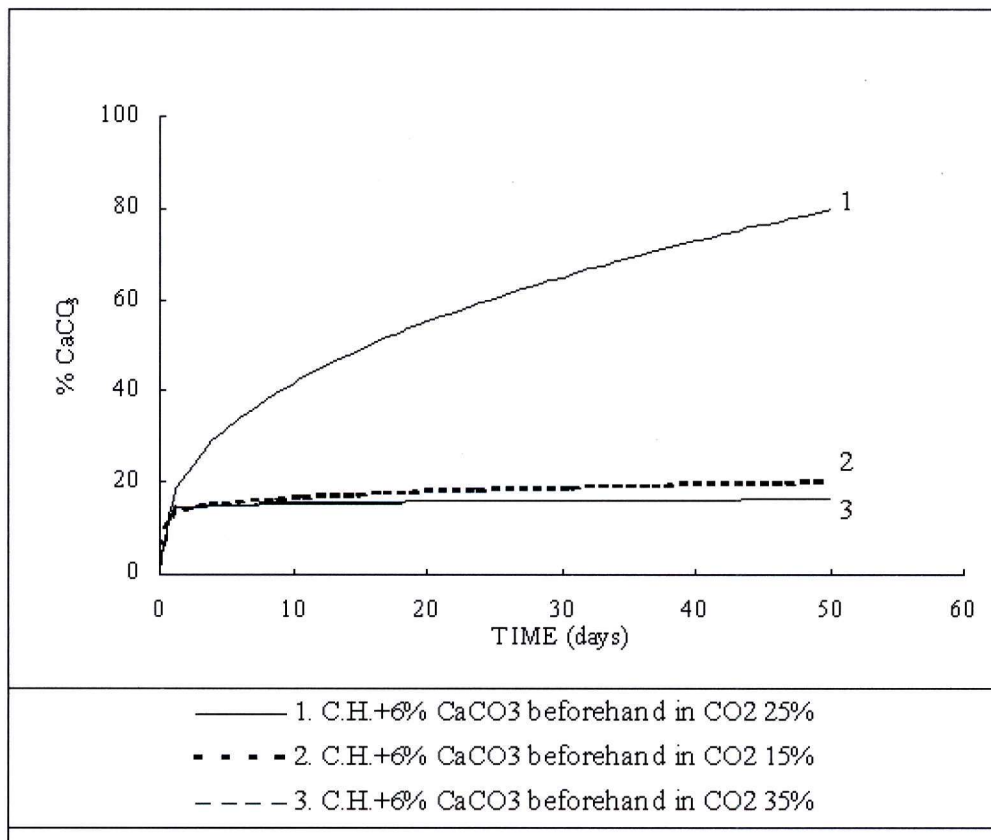
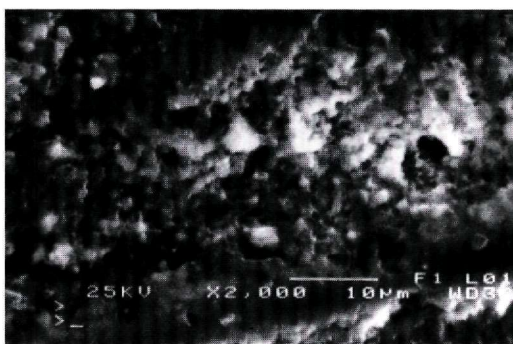


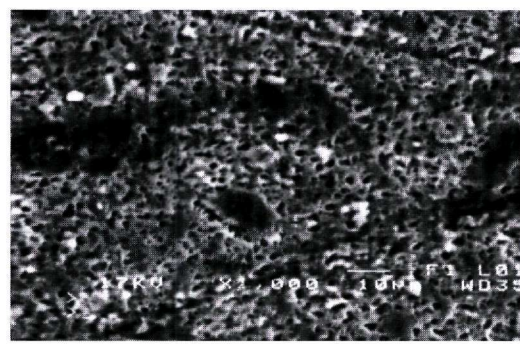
Fig. 24 Evolution of carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with 6% calcite beforehand in 25% (curve 1) 15% (curve 2) and 35% (curve 3) of CO_2 .

To confirm the correlation between velocity and grain size SEM photographs were taken on carbonated calcium hydroxide with 4%, 6% and 8% calcite (Fig. 25 a, b, c).

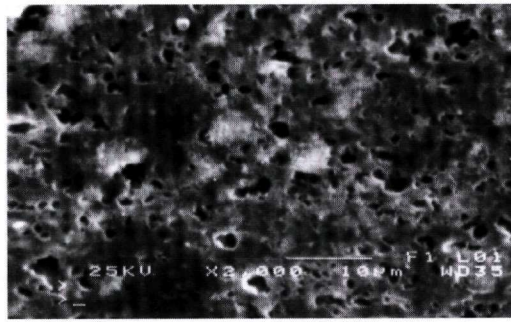
To confirm that the presence of calcite leads to deeper carbonation in the whole bulk of calcium hydroxide the following experiments were performed: cylindrical specimens of calcium hydroxide, with and without calcite beforehand in the air and in 25% CO_2 were carbonated at the same time. Then the specimens were embedded in polyester and cut in the cross section. To the surface of each specimen solutions of ammonium citrate and thymol-phthalein were applied. The solution of thymol-phthalein colours blue the calcium hydroxide, but calcite is not coloured (Fig. 26 a, b, c, d).



a



b

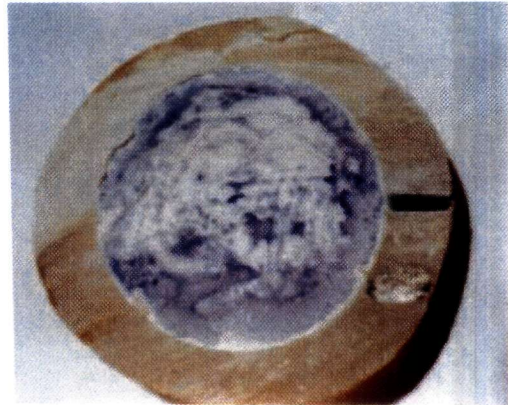


c

Fig. 25 a,b,c. Grain sizes of calcium carbonate formed with 4% (a), 6% (b) and 8% (c) calcite beforehand, SEM-micrographs, X2000.



a



b



c



d

Fig. 26a, b, c, d. Areas of Ca(OH)_2 (blue-gray) and of calcium carbonate. a: Carbonation in the presence of 25% CO_2 , b: Carbonation in the presence of 25% CO_2 and 6% CaCO_3 in the Ca(OH)_2 c: Carbonation in the air without 6% CaCO_3 , d: Carbonation in the air with 6% CaCO_3 .

The method of reinforced calcium hydroxide by addition of 6% CaCO_3 (and 25% CO_2) is largely used on the Acropolis monuments for consolidation of surfaces and porous stones as well as for sticking small pieces; the material being in the form of solution, emulsion or paste. In Table VI we see some mechanical parameters of porous stones of the Acropolis, Malta and a Byzantine church in Athens before and after treatment with reinforced calcium hydroxide.

TABLE VI
Consolidation of porous stones by a solution of “reinforced lime”

Porous stone		Porosity		Point mechanical resistance*	
			% decrease	MPa	% increase
From the Acropolis	Before	30.3	8.25	30	30
	After	27.8		39	
From Malta	Before	36.9	10.8	67.7	10
	After	32.9		74.5	
From a Byzantine Church	Before	4.6	26.1	134.5	27
	After	3.4		171	

*Experimental Collaboration with Assoc. Professor V. Christaras Aristotel. Univ. of Thessaloniki

The mechanical resistant of reinforced lime is the same as that of Pentelic marble. Therefore, it is largely used on the Acropolis monuments, other monuments in Greece and abroad. Other colleagues will expose its application

Protection³¹⁻⁴³

The mechanism of sulfation

Some of the materials of Table V are used for protection, with disastrous decays and are not suggested. The polymers were largely used, some are also used today. Besides the criteria mentioned in Table V, for polymer the criterion xvi is principally valid. (see also consolidation Fig. 14, 15). In order to retard or annul a reaction such as sulfation or dissolution we must reveal the mechanism of this reaction, i.e. the rate determining step. The mechanism of dissolution of marble by acid rain was known. We revealed the mechanism of sulfation. We followed all steps described by the Chemical Kinetics: the measurements of the rate of the reaction in temperatures 25-60° C, (Fig. 27) in an environment of 1 – 50% SO₂ with humidity – Arrhenius diagram (Fig. 28) – calculation of the activation energy ≈18 Kcal/mole for gypsum thickness over 300 Å. We thought to modelise sulfation by a galvanic cell (Fig 29) like this for the corrosion of metals.

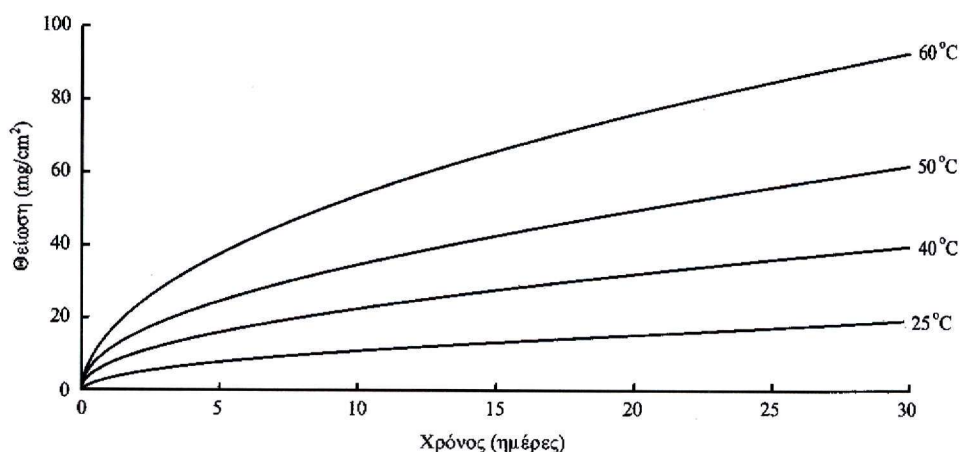


Fig. 27 Evolution of sulfation of marble specimens over a gypsum thickness of 300 Å.

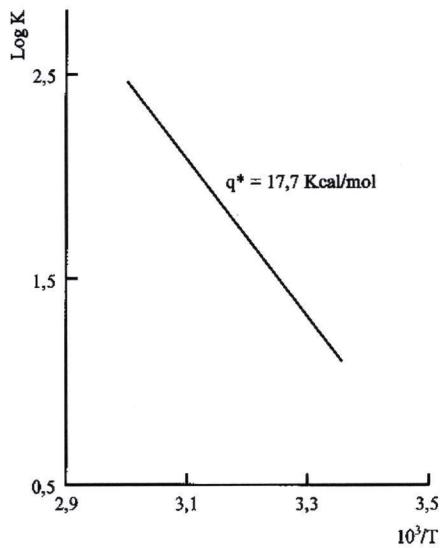


Fig. 28 Arrhenius diagram

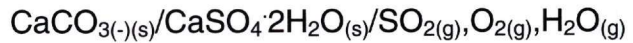
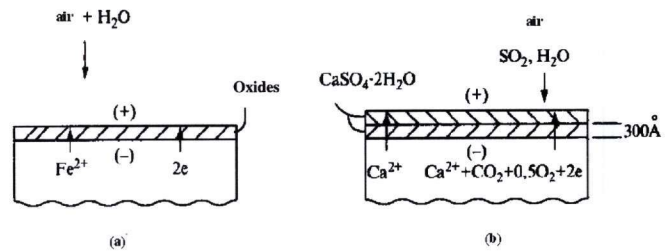


Fig.29 (a) Galvanic cell model for uniform corrosion of metals (Wagner), (b) Proposed galvanic cell for the interpretation of the mechanism of sulfation.

The thermodynamically calculated normal potential of this cell is ≈ 1500 mV enough to produce reversible disorders to calcium ions (the smaller between Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) and to facilitate the diffusion of Ca^{2+} , (Fig 30). This could be the rate-determining step.

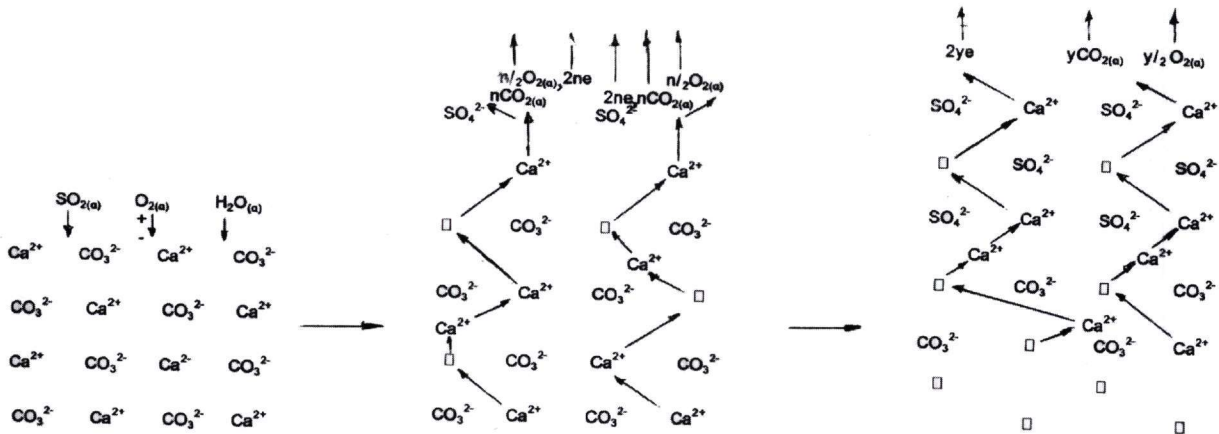
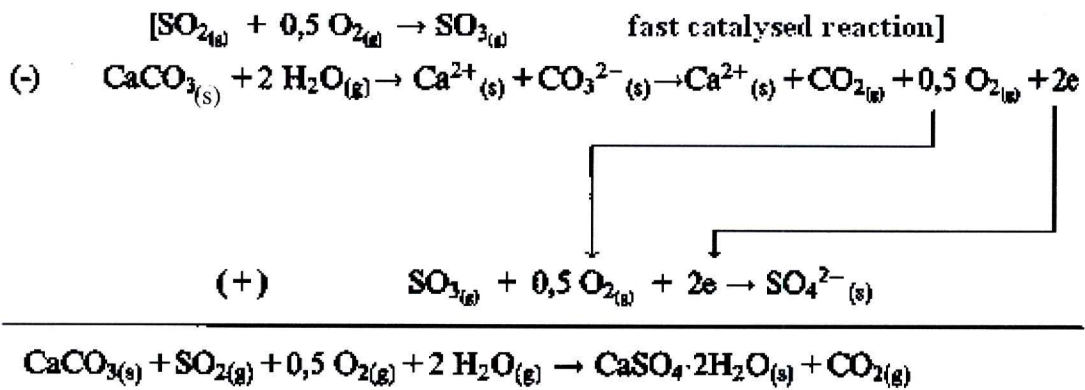


Fig. 30 Diffusion of Ca^{2+} according to the laws of galvanic cell: from the surface of marble towards the environment, through the already formed gypsum film.

The electrochemical reactions are:



and the evolution of sulfation is given by the following parabola:

$$Y^2 = 2 \left[\frac{E_o}{n_e F} - \frac{RT}{(n_e F)^2} \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot P_{H_2O}^2} \right) \right] \mu_+ \mu_- u V_m \cdot t$$

where Y : gypsum thickness, E_o : normal potential, R : Gas constant, T : absolute temperature, n_e : number of electrons per ion, F : Faraday constant, P_{CO_2} : partial pressure of CO_2 , P_{SO_2} : partial pressure of SO_2 , P_{O_2} : partial pressure of O_2 , P_{H_2O} : partial pressure of water vapor, μ_+ : transport number of cations, μ_- : transport number of anions, u : conductivity, V_m : molecular volume of gypsum, t : time.

To prove this hypothesis^{10-12, 31-43}:

- We have formed the galvanic cell: and we have also measured the potential: it was approximately the same as this calculated thermodynamically.
- We vary the concentration of SO_2 or O_2 . We see the results in Fig 31,32 (The Nernst law is valid).

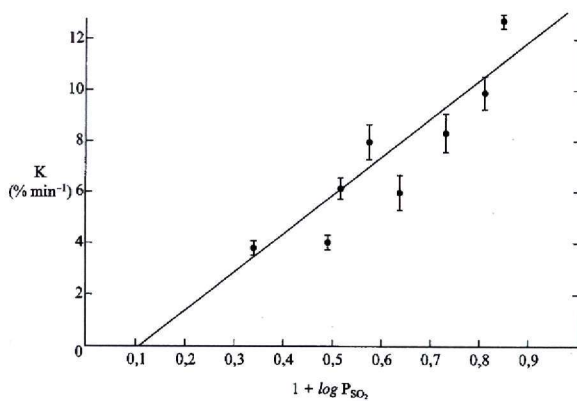


Fig. 31 Rate constant vs $\log P_{SO_2}$ concentration

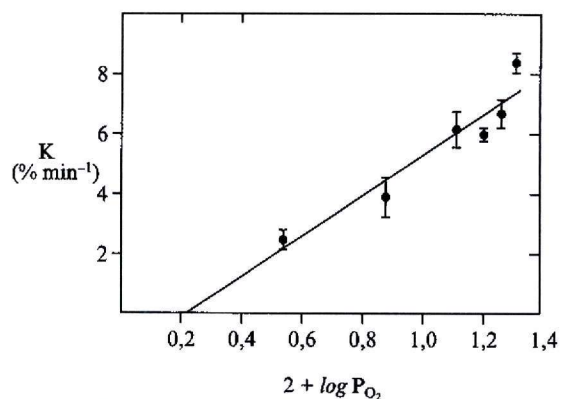


Fig. 32 Rate constant vs $\log P_{O_2}$ concentration

- We measured Ca and S by EPMA in a polymer coating (Fig. 33) and we saw the diffusion of Ca^{2+} towards the surface. If polymer doesn't permit the diffusion of $SO_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ and $H_2O_{(g)}$, we have the result of Fig.34.

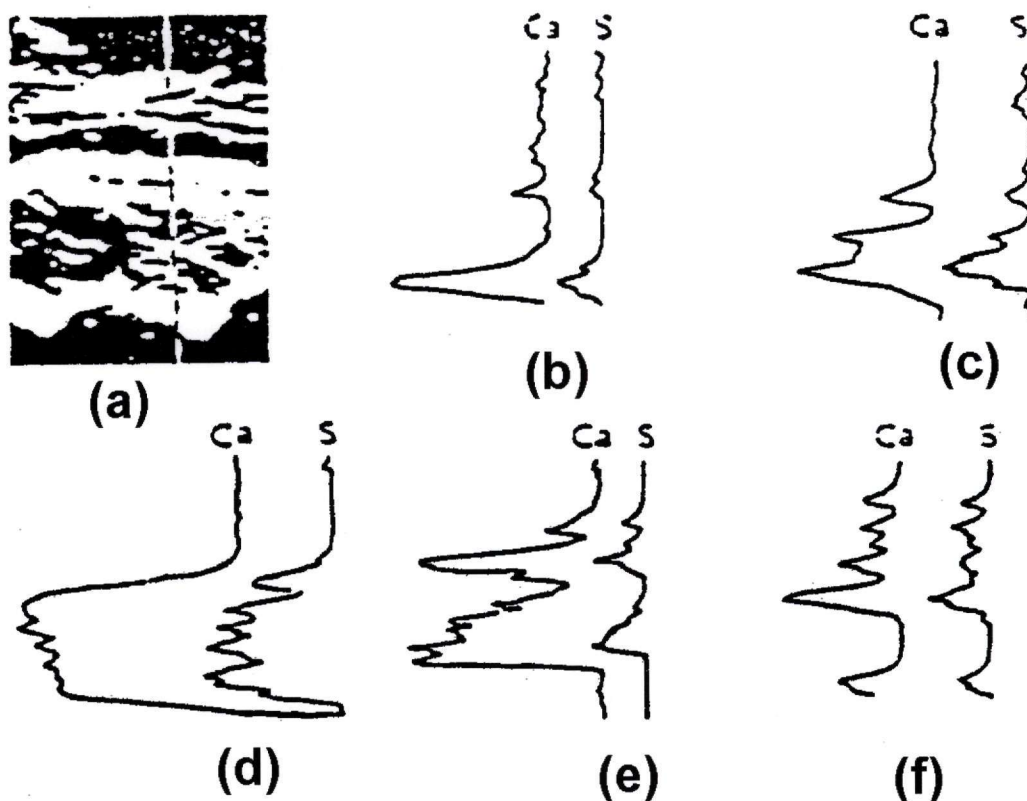


Fig. 33 (a) Microphotograph from scanning electron Microscope (x150) of a section of “protective” polymer of a thickness of 200 μm , on a marble sample, (b-f) the profiles of the concentration of Ca and S by EPMA on a section of polymer after the effect of 50% SO_2 + 50 % air saturated with water vapour at 25°C, after 2 days (b), 6 days (c), 7 days (d), 13 days (e), 20 days (f).

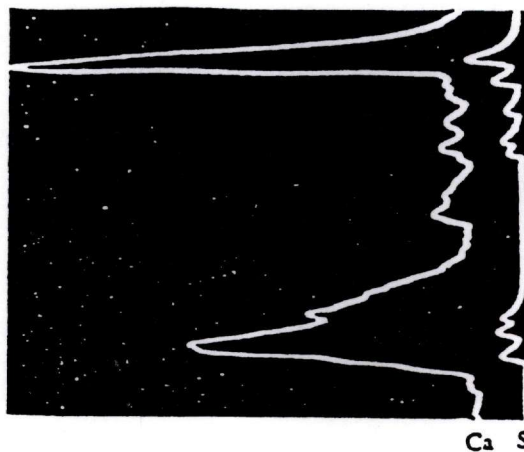


Fig. 34 Formation of gypsum on a marble sample only on the surface of “protective” coating of a thickness of 200 μm due to diffusion (profiles Ca and S) for polymer that does not permit the entrance of SO_2 and humidity through it.

- In the Cadiz Cathedral (Spain) we found Ca inside a polymer coating for protection⁴³.

- The galvanic cell model for the sulfation of Pentelic marble was approved internationally^{i.e. 44-47}.
- The formation of gypsum on the surface of marble and the formation of details on statues and ornaments on the gypsum surface is also a proof.
- Because the mechanism of sulfation is similar to the corrosion of metals we thought to protect marbles by anticorrosive paints for metals (Fig. 35).

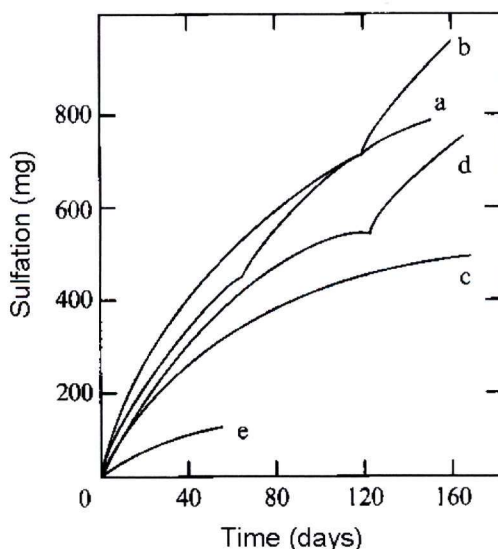


Fig. 35 (a) uncoated marble, (b) coated with plain acrylic, (c) coated with Coal Tar Epoxy, (d) coated with epoxy, (e) coated with Chlorinated Rubber.

In diagram Fig. 35. we see that Coal Tar Epoxy and Chlorinated Rubber protect marble, but Coal Tar Epoxy is black and Chlorinated Rubber turns to yellow, both are not transparent and irreversible. The only reversible polymer is plain acrylic, which has already been mentioned, and as we see in fig 35 (b) it cracks and accelerates sulfation.

Protection by n-semiconductors

Thus, we thought to use another method of protection: cathodic protection, if we mix a **reversible polymer (acrylic) as support with n-semiconductors, plain or doped ones**. With this mixture we will have a protection due to the predisposition of n-semiconductors to offer electrons.

We tested this first with metals^{e.g. 48-52} and then with Pentelic marble⁵³⁻⁵⁸. We have used Al_2O_3 and TiO_2 , $Ti(OH)_4$ plain and doped. The results are shown in Fig 36 and 37. Besides the very high protection of marbles against sulfation these semiconductors protect polymer from UV⁵⁹, they regulate the coefficient of thermal expansion⁶⁰ of polymer and repulse some microorganisms and some suspended particles⁶¹. The mixture is transparent and colorless. We test many samples in laboratory of Pentelic marble and other stones from France, Italy, Spain, and Portugal with the same good results. We tested on the Walls of Acropolis and at last in the 12th July of 1996, we coated with this mixture (with doped Al_2O_3) a column of the Propylae, that till now is under observation: color changes or gypsum on the surface. Nothing happens. Other colleagues will expose this, as well as the protection of an inscription outdoors.

Because the rate determining step of acid attack is also a diffusion the mixture protect also from acid rain.

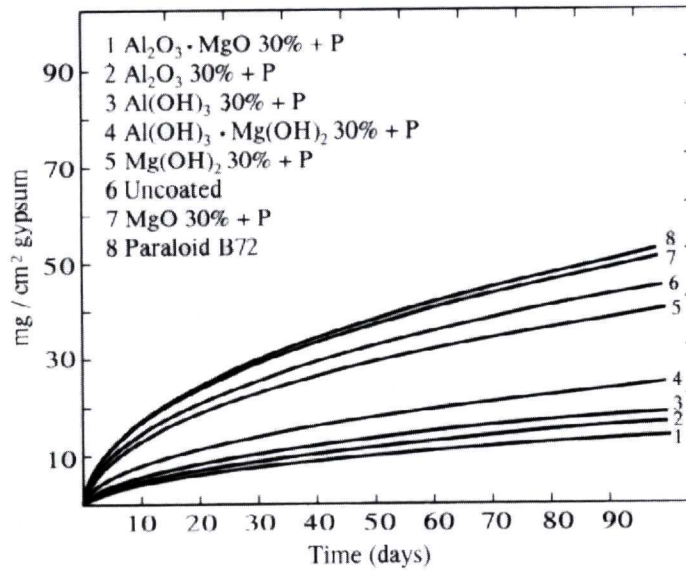


Fig. 36 Evolution of sulfation according to the type of n-semiconductors based on oxides and hydroxides of Aluminum, plain or doped.

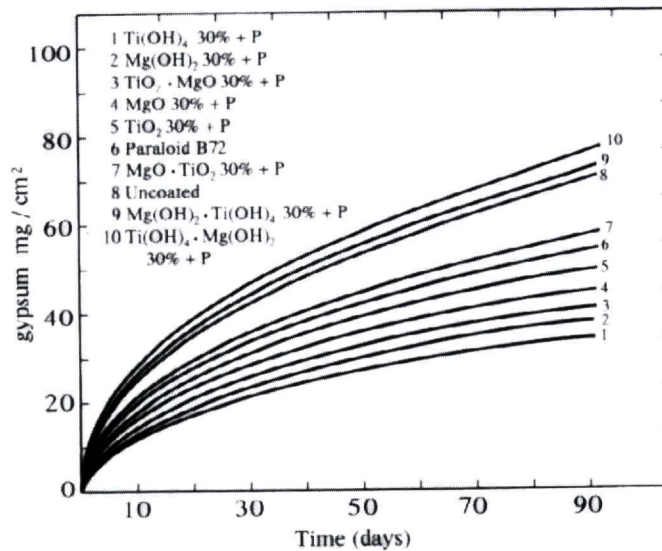


Fig. 37 Evolution of sulfation according to the type of n-semiconductors based on oxides and hydroxides of Titanium, plain or doped.

Artificial patina: imitation of natural patina (pink-red brawn).

During restoration new marbles are introduced. To eliminate the high contrast with the old ones we use artificial patina: a mixture of reversible acrylic with n-semiconductor Fe_2O_3 . This mixture also protects the new marbles (Fig. 38). An example of this can be seen in Fig. 39. Other colleagues will speak about this application in situ and in large scale.

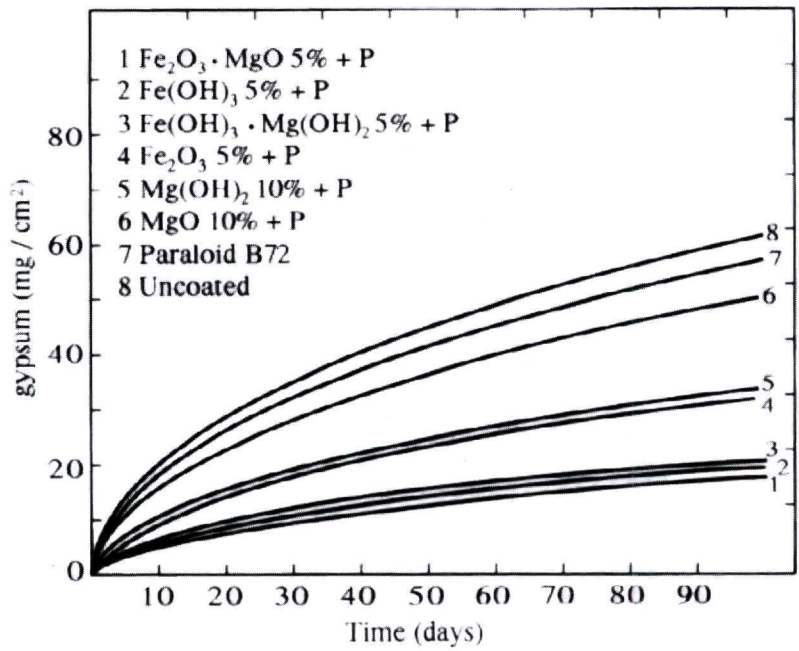


Fig. 38 Evolution of sulfation according to the type of n-semiconductor based on oxides and hydroxides of iron, plain or doped.

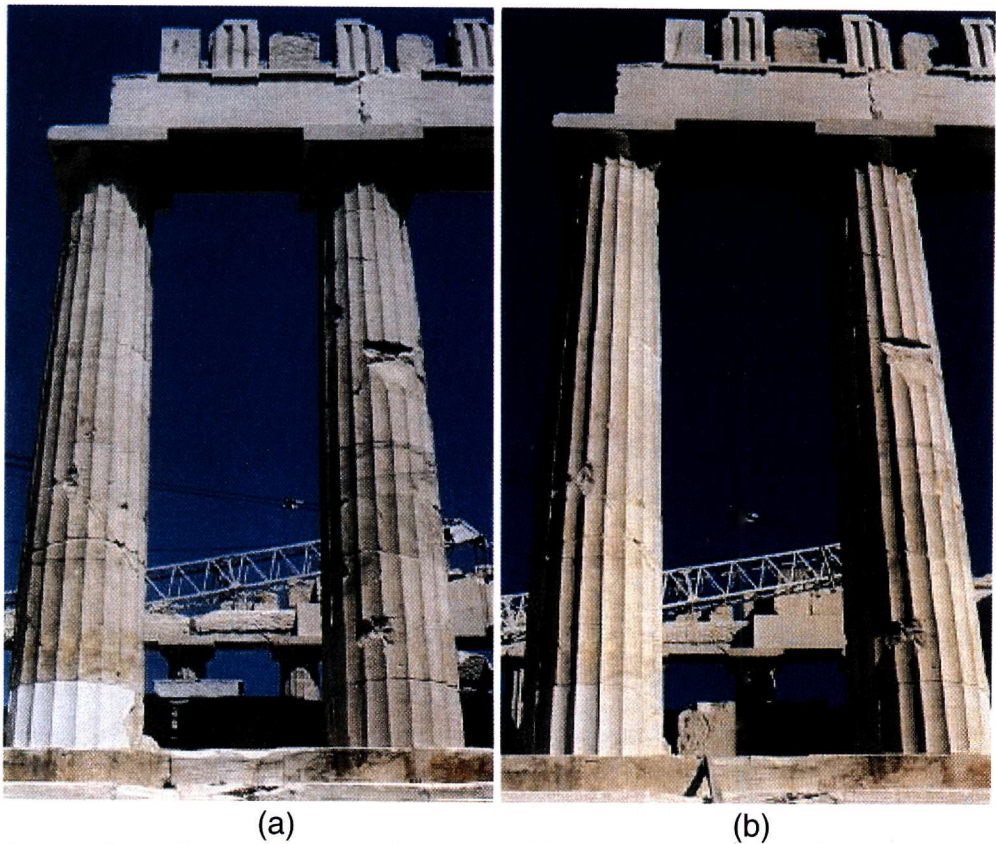


Fig. 39 A new drum from new marble on the fifth column on the Parthenon (south part), (a) before and (b) after treatment with artificial patina.

REFERENCES

1. (a) "Conservation of the Surface of Acropolis Monuments". Athens, 1994. Th. Skoulikidis: "Decay and conservation of Monuments, p. 13-38.
(b) Th. Skoulikidis: "Corrosion and Conservation of the Construction Materials of Monuments", Athens, 2000, 340.
2. Th.Skoulikidis, M.Koui, A.Kostoudi: "A New Non-Destructive Method to Differentiate in Situ Marble from Gypsum and CaCO_3 from Inversion of Gypsum; Use of Liquid Crystals", *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **206**, 117 (1991).
3. P. Papakonstantinou, D. Charalambous: "Detection of decay on the West Frieze", 3rd Meeting for the Restoration of Acropolis, Athens 1989, Pros. p. 99.
4. Th.Skoulikidis: "Non-Destructive Test at the Acropolis of Athens", Workshop on Non-Destructive Testing to Evaluate Damage due to Environmental Effects on Historic Monuments, Trieste, 1996, Proceedings Nr. 9 (Invited Lecture).
5. Th.Tassios, M.Mamillan: "Valutazione Structurale dei Monumenti Antichi", Roma, 1985, Proceedings p. 44, 47, 48.
6. L.Lazzarini, M.Laurenzi Tabasso: "Il Restauro della Pietra", Padova, 1986.
7. G.Torraca: "General Philosophy of Stone Conservation", Intern. Symp. on the Deterioration and Conservation of Stone, Venezia, 1988, Proceedings p. 243.
8. V.Fassina: "General Criteria for the Cleaning of Stone: Theoretical Aspects and Methodology of Application", C.U.M. University School Monument Conservation, Crete (Greece), 1993.
9. Th. Skoulikidis, P. Papakonstantinou, D. Charalambous: "Atmospheric Attack (Marbles) and Measures to be Taken", 2nd Intern. Symposium on the Deterioration of Building Stones, Athens, 1976, Proceedings p. 327.
10. Th.Skoulikidis, D.Charalambous, E.Papakonstantinou, N.Beloyannis: "Le Mécanisme de la Sulfatation de Marbre par Action de SO_2 ", 3rd Intern. Congr. on the Deterioration and Preservation of Stone, Venice, 1979, Proceedings p. 439.
11. Th.Skoulikidis, D.Charalambous, P.Papakonstantinou-Ziotis: "Mechanism of Sulfation by Atmospheric SO_2 of the Limestones and Marbles on Ancient Monuments and Statues. III. Further Proofs for the Galvanic Cell Model", *Br. Corros. J.*, **18**, 200 (1983).
12. Th.Skoulikidis, D.Charalambous: "The Mechanism of Sulfation by Atmospheric SO_2 of Limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues. II. Hypothesis and Proofs on the Rate Determining Step; Galvanic Cell Model", *Br. Corros. J.*, **16**, 70 (1981).
13. Th.Skoulikidis: "Attaque Atmosphérique (Goujons en Acier) et Mesures à Prendre", 2nd Int. Symp. On the Deterioration of Building Stones, Athens, Proc. p. 347.
14. Th.Skoulikidis: "The steel junctions in Acropolis must be replaced (by Titanium)" Press conference in newspaper "Politia" 1971
15. Th.Skoulikidis: "Deterioration of Materials of Construction and Especially Marbles from the Corrosion of Incorporated Steel. Case of Acropolis", 1st Intern. Colloquium on Deterioration of Stones and Monuments, La Rochelle, 1972, Proceedings p. 41.
16. G.Chiari, F.Colombo, R.Compagnoni, L.Fiora, A.Rava, M.Di Marco, F.Ormezzano: "Santa Christina Restoration of a Facade by Filippo Juvarra", 7th Inter. Congr. Deter. Conserv. Stones, Lisbon, 1992, Proceedings p. 1393, Vol. 3.
17. Th.Skoulikidis, P.Vassiliou, P.Papakonstantinou, A.Moraitou, B.Zafiropoulos, M.Kalaitzaki, I.Spetsidou, V.Perdikatsis, P.Maravelaki: "Some Remarks on Nd YAG and Excimer UV LASERS for Cleaning Soiled Sulfated Monument Surfaces", LACONA,

- LASERS in the Conservation of Artworks, Heraklion, Creta, 1995, Proceedings p.07.
18. Th.Skoulikidis, P.Papakonstantinou: "Stone Cleaning by Inversion of Gypsum Back Into CaCO₃", Stone Cleaning Intern. Conference, Edinburg, 1992, Proceedings p. 155 (Invited paper).
 19. Th.Skoulikidis, D.Charalambous, P.Papakonstantinou: "Restoration of Decayed Ancient Marble Artifacts: Inversion of Sulfation-Utilisation of CaSO₄.2H₂O and Transformation into CaCO₃", 2nd Intern. Symposium on the Deterioration of Building Stones, Athens, 1976, Proceedings p. 171.
 20. Th.Skoulikidis, E.Georgopoulou, P.Adamopoulou: "Oriented Inversion of Gypsum on the Surface of Ancient Monuments Back Into Calcium Carbonate", 2nd ASMOSIA Meeting, Leuven (Belgium), 1990.
 21. Th.Skoulikidis, E.Georgopoulou, P.Adamopoulou: "Oriented Inversion of Gypsum on the Surface of Ancient Monuments Back Into Calcium Carbonate", 3rd ASMOSIA Meeting, Athens, 1993.
 22. Th.Skoulikidis, N.Beloyannis: "Inversion of Sulfation of Marbles; Transformation of Gypsum Formed on the Surfaces of Monuments and Statues", Intern. Symposium on the Conservation of Stone, Bologna, 1981, Proceedings p. 545.
 23. Th.Skoulikidis, N.Beloyannis: "Inversion of Marble Sulfation-Reconversion of Gypsum Films into Calcite on the Surface of Monuments and Statues", Studies in Conservation, **29**, 197 (1984).
 24. H.Weber, K.Zinmeister: "Conservation of Natural Stone", Ehningen (Germany), 1991
 25. J. and N. Ashurt: "Practical Building Conservation". Vol. 3: Mortars, Plasters & Renders", Exeter, London, 1990.
 26. J.Philippon, J.Jeannette, R.A.Lefevre: "La Conservation de la Pierre Monumentale en France", Paris, 1992.
 27. Th.Skoulikidis, D.Charalambous, D.Dramali: "Ways to Increase the Mechanical Resistance of Lime [CaO $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ Ca(OH)₂ $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ CaCO₃] Used for Conservation and restoration of ancient monuments", Intern. Symposium on the Deterioration of Building Materials, La Rochelle, 1991, Proceedings p. 177.
 28. Th. Skoulikidis, K. Tsakona, P. Vassiliou, P. Papakonstantinou: "Consolidation of Stones by Inorganic Solutions, Emulsions or Pastes", IV ASMOSIA Inter. Congr., Bordeaux, 1995
 29. Th.Skoulikidis, D.Charalambous, K.Tsakona: "Amelioration of the Properties of Hydrated Lime for the Consolidation of the Surface or/and the Mass of Building Materials of Monuments or New Buildings or Statues and Ornaments", 8th Intern. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin, 1996. Proc. Vol. 3, p. 1599.
 30. Th. Skoulikidis, P. Papakonstantinou, K. Tsakona: "Report to Committee for the Preservation of Acropolis Monuments on Consolidation of Porous Stone in Propylae", 1996.
 31. Th.Skoulikidis, D.Charalambous, E.Papakonstantinou, N.Beloyannis: "Le Mécanisme de la Sulfatation de Marbre par Action de SO₂", 3rd Intern. Congr. on the Deterioration and Preservation of Stone, Venice, 1979, Proceedings p. 439.
 32. Th.Skoulikidis, P.Papakonstantinou-Ziotis: "The Mechanism of Sulfation by Atmospheric SO₂ of Limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues. I. Observation in situ and Measurements in the Laboratory; Activation Energy", British Corrosion Journal, **16**, 63 (1981).

33. Th.Skoulikidis: "The Deterioration of Ancient Monuments and Statues by the Atmospheric Pollutants and their Protection. Atmospheric Pollution-The Deterioration of the Acropolis Monuments and their Protection", Intern. Seminar on the Laws Against Pollution, Salonica (Greece), 1980, Proceedings p. 349.
34. Th.Skoulikidis: "Preservation of the Monuments of Greek Antiquity", The Naval Research Laboratory, Chapter of Sigma XI, The Scientific Research Society, Washington D.C., 1980 (Invited Lecture).
35. Th.Skoulikidis, D.Charalambous: "The Mechanism of Sulfation by Atmospheric SO₂ of Limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues. II. Hypothesis and Proofs on the Rate Determining Step; Galvanic Cell Model", Br. Corros. J., **16**, 70 (1981).
36. Th.Skoulikidis: "Présentation des Méthodes de Protection des Marbres Contre la Pollution Atmosphérique", Troisièmes Journées de l' Industrie Minérale, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, 1981, Proceedings p. 839 (Invited Paper).
37. Th.Skoulikidis, D.Charalambous, P.Papakonstantinou-Ziotis: "Additional Proofs for the Galvanic Cell Model, Valid for the Marble Sulfation", 4th Intern. Congress on the Deterioration and Protection of Building Stones, Louisville, 1982, Proceedings p. 307.
38. Th.Skoulikidis: "Mechanism of Sulfation of Marbles by Atmospheric SO₂", Sympos. on Chemistry and Biology in Service of Research and Preservation of Cultural and Historical Inheritance, Sofia, 1983, Proceedings p. 45 (Invited Paper).
39. Th.Skoulikidis: "The Influence of Air Pollution on the Deterioration of Ancient Monuments", Intern. Congress on the Atmospheric Pollution, Salonica (Greece), 1981, Proceedings p. 32 (Invited paper).
40. Th.Skoulikidis, D.Charalambous: "Proofs for the Galvanic Cell Model of the Mechanism of Marble Sulfation", 5th Intern. Congress on the Deterioration and Preservation of Stones, Lausanne, 1985, Proceedings p. 547.
41. Th.Skoulikidis, D.Charalambous, M.Kyrkos: "Further Proofs for the Mechanism of Sulfation (Galvanic Cell Model) of Marbles and Orientation for Their Protection", Conference on the Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, University of London, London, 1987, Proceedings p. 383.
42. Th.Skoulikidis, D.Charalambous, E.Papakonstantinou, E.Kalifatidou, D.Boura, M.Kyrkos: "Acidic Attack and Sulfation of Stone Monuments-Protection", EU Research Program, 1987.
43. Th.Skoulikidis, P.Vassiliou, E.Kalifatidou, K.Tsakona, M.Evangelatou: "Protection from Sulfation of Various Stones from Several Monuments (in Greece, Spain, Italy, Malta) Using n-Semiconductor pigments", Eurocare-Euromarble, EUR 6, 96, Workshop 7, Patras, 1996.
44. F.Lipfert: "Atmospheric Damage to Calcereous Stones: Comparison and Reconciliation of Recent Experimental Findings", Atm. Env., **23**, 415 (1989).
45. C.Atzeni, M.Grazia Cabidou, L.Massida, U.Sanna: "Considerazioni sul Mecanismo Elettrochimico della Solfatatione delle Superfici Carbonatiche", 3rd Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in Mediterranean Basin, Venice, 1994, Proc. p. 84.
46. C.Atzeni, P.L.Mameli, L.Massida, U.Sanna: "Development of Sacrificial Coatings for Protecting Marble From Sulfation", 8th Intern. Congr. on Deter. Conserv. of Stones, Berlin, 1996, Proc., Vol. 2, p. 1091.
47. a. Medal from the International Committee for the Deterioration and Protection of Monuments, 1988.
b. UNEP Award, 1989

48. Th.Skoulikidis, P.Vassiliou: "New Anticorrosive Paints", 3rd Intern. Congress. on Marine Technology, Athens, 1984, Proc. p. 535-539.
49. Th.Skoulikidis, P.Vassiliou: "New Anticorrosive Paints", 6th Intern. Congr. on Marine Corrosion and Fouling, Athens, 1984, Proceedings p. 335 -346.
50. Th.Skoulikidis, S.Vlachos: "New Pigments to Intensify known Anticorrosive Paints", 12th Scandinavian Corrosion Congress & EUROCORR 92, ESPOO, Finland, 1992, Proceedings pp. 453-460
51. Th.Skoulikidis, P.Vassiliou, S.Vlachos: "New Anticorrosive Pigments", XXIIInd FATIPEC Congress, Budapest, 1994, Proceedings pp. 37-44 vol. III
52. Th.Skoulikidis, P.Vassiliou: "n-Semiconductor Pigments for the Protection of Stones and Metals", Intern. Congress Eurocoat 97, Lyon, 1997, Proceedings p. 103
53. Th.Skoulikidis, E.Kritikou: "Protection of Marbles of Ancient Monuments; Method of Doped Semiconductors", 2nd Intern. Congr. for the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Geneva, 1991, Proc. pp. 389-396.
54. Th.Skoulikidis, E.Kritikou: "Protective Coatings for Marbles and Stones Using Polymers Pigmented with Doped n-Semiconductors", 7th Intern. Congress on Deterioration and Conservation of Stones, Lisbon, 1992, Proc. vol. III, p. 1137-1145.
55. Greek – Italian Report: "Monuments and Environmental Pollution", Italian Institute of Culture in Athens, Kostis Palamas Building, Athens, 1992, proc. p. 59-79.
56. Th.Skoulikidis: "Protective Treatments for Marbles and Stones Based on the Mechanism of Decay", 2nd Intern. Course on Monument Conservation, C.U.M. (Community of Mediterranean Universities), Heraklion-Crete (Greece), 1993, proc. p. 139-154
57. Th. Skoulikidis, P. Vassiliou, E.Kalifatidou, E.Kritikou, D.Charalambous, P.Papakonstantinou: "Protection of Marble Against Atmospheric Pollution, Using Methods Based on the Mechanism of Decays", Air and Waste Management Association 1993 Annual Meeting, Denver (U.S.A.), 1994, proc. vol. 14, p. 146.02, 1-23.b
58. Th. Skoulikidis, P. Vassiliou: "Deterioration and Conservation of building Materials of Ancient Monuments; the Acropolis case, Corrosion Reviews, XVII, No 5-6, (1999)
59. Th.Skoulikidis: "Decrease of UV Influence on 'Protective Polymers' for Stones and Marbles by n-Semiconductor Pigments", 3rd Intern. Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin (C.U.M.), Venice, 1994, proc. p. 903.
60. Th.Skoulikidis, P.Vassiliou, K.Tsakona, E.Kritikou: "Stress Corrosion Cracking of Untreated Pentelic Marble or Artificially Weathered or Treated with Pigmented or Unpigmented Polymer", 3rd Intern. Conference STREMA 93, Bath (U.K.), 1993, proc. p. 251
61. Report of A.Garagouni, A.Savvidis: "Results of Sampling after Exposure of One Year in the Acropolis Monuments (Samples Without Treatment, Samples Treated with Acrylic Polymer and Samples Treated with the Above Polymer Pigmented with n-Semiconductor)", 1996 (Committee for the Preservation of Acropolis Monuments Archives).

Μέθοδοι Συντήρησης του Πεντελικού Μαρμάρου

Θ. Σκουλικίδης

Ομότιμος Καθηγητής

Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Μέλος της Επιτροπής Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως (Ε.Σ.Μ.Α.)

Περίληψη

Περιγράφονται, ερμηνεύονται και κριτικάρονται οι παρενέργειες από τις μεθόδους και τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη δομική συντήρηση και τη συντήρηση της επιφάνειας των μνημείων και των ιστορικών κατασκευών. Έτσι αποκαλύπτονται οι μη καταστροφικές μέθοδοι και υλικά. Η κατηγορία των καταστροφικών μεθόδων και υλικών αποκαλύφθηκε από τη βιβλιογραφία, και από θερμοδυναμική και κινητική εποπτεία, από εργαστηριακές μετρήσεις και από επιτόπιες παρατηρήσεις του γράφοντος σε διάφορες ιστορικές κατασκευές σε διάφορες χώρες.

Ακολουθούν οι καταστροφικές μέθοδοι· οι μη καταστροφικές μέθοδοι επιλέχθηκαν για την συντήρηση του Πεντελικού μαρμάρου στα μνημεία της Ακρόπολης.

Έτσι:

α. Καθαρισμός της επιφάνειας

1. Καθαρισμός

i. Δεν συνιστώνται: η χρήση εργαλείων, ή ξηρή και υγρή ψηγματοβολή, υπέρηχοι, νερό υψηλής ή χαμηλής πίεσης, ψεκασμός με νερό ή υδρατμούς, ιονεναλλακτικές ρητίνες, όξινα ή αλκαλικά διαλύματα, διαλύματα όξινου ανθρακικού ή ανθρακικού αμμωνίου, E.D.T.A., βιολογικό επίστρωμα.

ii. Συνιστώνται μόνο: μικροψηγματοβολή, ροφητικές πάστες, Laser (Excimer UV) και αναστροφή του γύψου (μέθοδος επινοημένη από τον γράφοντα).

2. Στερέωση

i. Δεν συνιστώνται: $Ba(OH)_2$ φθόριο – και φθοριοπυριτικές ενώσεις, κόλλα Meyer, υδρύαλος, υδραυλική άσβεστος, πολυμερή.

ii. Συνιστώνται μόνο: αναστροφή του γύψου, ενισχυμένη άσβεστος (μέθοδος επινοημένη από τον γράφοντα).

3. Προστασία

i. Δεν συνιστώνται όλα τα υλικά του α.2.i.

ii. Συνιστώνται μόνο αντιστρεπτά πολυμερή με η – ημιαγωγούς (μέθοδος επινοημένη από τον γράφοντα).

β. Δομική Συντήρηση

1. Μέταλλα

i. Δεν συνιστώνται: ανοξειδωτος χάλυβας (όταν υπάρχουν στην ατμόσφαιρα χλωριόντα), μπρούντζος και ορείχαλκος.

ii. Συνιστώνται: τιτάνιο (πρόταση του γράφοντος) και ανοξειδωτος χάλυβας χωρίς χλωριόντα στην ατμόσφαιρα (δεν ισχύει για την περίπτωση της Ακρόπολης).

2. Στερέωση

i. Δεν συνιστώνται: τα υλικά του α,2, i.

ii. Συνιστώνται: λευκό τσιμέντο με χαλαζιακή άμμο και περιορισμένη ποσότητα θειικών (για το Πεντελικό μάρμαρο που έχει πολύ μικρό πορώδες), η μέθοδος της ενισχυμένης άσβεστο, τσιμέντο με ενισχυμένη άσβεστο.

Είναι προφανές ότι η επιλογή μεταξύ των μη καταστροφικών μεθόδων και υλικών και οι συνθήκες της εφαρμογής τους εξαρτώνται από το είδος των υλικών κατασκευής. Έτσι είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την ταυτότητά τους, την τωρινή κατάστασή τους και τις ιδιότητές τους, και να πραγματοποιούμε τις επιταχυνόμενες εργαστηριακές δοκιμές της αποτελεσματικότητας των μεθόδων.

Εισαγωγή

Η μεγάλη ευθύνη στην επιλογή μεθόδων και υλικών για τη δομική συντήρηση και τη συντήρηση της επιφάνειας του Πεντελικού μαρμάρου, που με αυτό είναι κατασκευασμένα τα μοναδικά μνημεία της Ακρόπολης, επέβαλαν στην ερευνητική μας ομάδα του Ε.Μ. Πολυτεχνείου μία λεπτομερή μελέτη των μεθόδων και υλικών που χρησιμοποιούνται. Στην περίπτωση που ορισμένες από τις μεθόδους ή τα υλικά δεν ήταν ικανοποιητικά τα βελτιώσαμε ή εφεύραμε νέα.

Έτσι παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας, τα οποία εφαρμόστηκαν και εφαρμόζονται στα μνημεία της Ακρόπολης. Η αριστοποίηση των μεθόδων και των υλικών, που επιλέχθηκαν ή εφευρέθηκαν, και οι λεπτομέρειες της εφαρμογής τους θα παρουσιαστούν από άλλους συναδέλφους.

Ακολουθούν οι μέθοδοι και τα υλικά που προτείνουμε:

- α. Πρωτότυπη υπόδειξη: για τη δομική συντήρηση επιλέχθηκε τιτάνιο και λευκό τσιμέντο, με λιγότερο γύψο από το συνηθισμένο. Εφαρμόζονται ήδη στην Ελλάδα και το εξωτερικό (βλέπε δομική συντήρηση, μέταλλα).
- β. Πρωτότυπη υπόδειξη: οι Καρυάτιδες και ο Κέκροπας, μετά τη μεταφορά τους στο Μουσείο, τοποθετήθηκαν σε διαφανείς στεγανούς χώρους κλιματιζόμενους με κυκλοφορία αζώτου. Εφαρμόζεται ήδη^{1*}.
- γ. Εφεύρεση: επειδή παρατηρήσαμε ότι λεπτομέρειες των αγαλμάτων και του γλυπτού διάκοσμου διατηρούνται στα στρώματα γύψου, στερεώσαμε αυτές τις λεπτομέρειες με αναστροφή του γύψου προς CaCO_3 , κύριο συστατικό του μαρμάρου. Εφαρμόστηκε ήδη (βλέπε καθαρισμός και στερέωση).
- δ. Εφεύρεση: επινοήθηκε μέθοδος με χρήση υγρών κρυστάλλων για την επί τόπου αναγνώριση του γύψου. Εφαρμόστηκε ήδη (Εικ. 1)^{2**}.
- ε. Εφεύρεση: επινοήθηκε όργανο μη καταστροφικής μέτρησης του πάχους του γύψου. Εφαρμόστηκε ήδη³⁻⁴ (Εικ. 2), αναφέρεται στο π.χ.⁵.
- στ. Η αναστροφή του γύψου (γ) είναι επίσης μία μέθοδος μερικού καθαρισμού της επιφάνειας. Εφαρμόστηκε ήδη.
- ζ. Εφεύρεση: για τη στερέωση της επιφάνειας, πέραν της μεθόδου (γ) επινοήσαμε την “ενισχυμένη άσβεστο”. Εφαρμόστηκε ήδη στην Ελλάδα και στο εξωτερικό (βλέπε στερέωση επιφάνειας).
- η. Εφεύρεση: αποκαλύφθηκε ο μηχανισμός της γυψοποίησης και επινοήθηκε μέθοδος προστασίας με η – ημιαγωγούς (πιλοτική εφαρμογή σ’ έναν κίονα στα Προπύλαια (βλέπε προστασία).
- θ. Εφεύρεση: τεχνητή πάτινα. Εφαρμόζεται ήδη (βλέπε τεχνητή πάτινα).

* Οι βιβλιογραφικές παραπομπές αντιστοιχούν σε εκείνες του αγγλικού κειμένου.

** Η αρίθμηση των εικόνων παραπέμπει στις εικόνες του αγγλικού κειμένου. Βλέπε λεζάντες στο τέλος.

Κριτήρια για την επιλογή μεθόδων και υλικών

Ήταν κατ' αρχήν χρήσιμο να καθοριστούν τα κριτήρια για την επιλογή των μη καταστροφικών και ικανοποιητικών μεθόδων και υλικών. Έτσι, διαμορφώθηκε ο ακόλουθος Πίνακας Ι. Τα δεδομένα για αυτή τη διαμόρφωση αντλήθηκαν από την βιβλιογραφία^{π.χ. 6-8}, από θερμοδυναμική και κινητική εποπτεία, από τις επί τόπου παρατηρήσεις του γράφοντος σε διάφορα μνημεία, από τα αποτελέσματα της εφαρμογής μεθόδων και υλικών (στην Ελλάδα και στο εξωτερικό), και επίσης από τα αποτελέσματα των ερευνών μας.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι:

Κριτήρια για την επιλογή μεθόδων και υλικών για όλους τους τύπους συντήρησης: Δομικής (μέταλλα και κονιάματα) (Δομ.), Επιφάνειας: Καθαρισμός (Καθ.), Στερέωση (Στ.), Προστασία (Πρ.).

- i. Δεν πρέπει να απομακρύνεται ο γύψος (Καθ., Στ., Πρ.)
- ii. Δεν πρέπει να προκαλούνται φθορές στην επιφάνεια του γύψου (Καθ., Στ., Πρ.)
- iii. Δεν πρέπει να προκαλούνται φθορές στην επιφάνεια του πετρώματος (Καθ., Στ., Πρ.)
- iv. Δεν πρέπει να δημιουργούν βλαβερά παραπροϊόντα λ.χ.:
 - α. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ με τον γύψο $\Rightarrow (\text{NH}_4)_2^{2+}\text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ υδρόλυση $\rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + (\text{H}_3\text{O})_2^{2+}\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{pH} < 7$ διάλυση πετρώματος (Καθ.).
 - β. $\text{Na}^{2+}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: αυξομείωση όγκου, ρηγματώσεις (Καθ.)
 - γ. $\text{CaCO}_3 + \text{ουρία} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ (βλέπε ινα) (Καθ.).
- v. Τα διαλύματα να μην είναι αλκαλικά ($\text{pH} > 8$): $\text{CaCO}_3 + \text{Na}^+\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}^{2+}\text{CO}_3^{2-}$, αποσάθρωση, λόγω διαλυτού $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και φθορά της επιφάνειας (Καθ., Στ., Πρ.).
- vi. Να μην είναι όξινα: διάλυση του μαρμάρου (Καθ., Στ., Πρ.).
- vii. Να μη δημιουργούν ή επεκτείνουν ρωγμές (Δομ., Καθ., Στ., Πρ.).
- viii. Δεν πρέπει να καταστρέφουν τη φυσική πάτινα ή παλιές πολυχρωμίες (Δομ., Καθ.).
- ix. Δεν πρέπει η ταχύτητα καθαρισμού να είναι μεγάλη ώστε, κατά την διάρκεια της εφαρμογής του, να μπορεί να διακόπτεται αμέσως, αν παρατηρηθούν καταστροφικές επιπτώσεις.
- x. Ο εκτελών τον καθαρισμό θα πρέπει να παρακολουθείται με video από άλλον, ώστε να ελέγχεται και αναστέλλεται κάθε παρενέργεια (Καθ.).
- xi. Να μην είναι βλαβερά για τους εργαζόμενους (Δομ., Καθ., Στ., Πρ.).
- xii. Δεν πρέπει να προσβάλλονται από μικροοργανισμούς, λ.χ. ορισμένα πολυμερή, NH_4^+ , ή NH_3 : βιολογική προσβολή (Δομ., Καθ., Στ., Πρ.).
- xiii. Να μην αλλάζουν το χρώμα του ακάλυπτου πετρώματος (Καθ., Στ., Πρ.).
- xiv. Να μην προκαλούν αποκόλληση τεμαχίων (Δομ., Καθ., Στ., Πρ.).
- xv. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής των υλικών δεν πρέπει να διαφέρει από εκείνον του μαρμάρου (Δομ., Καθ., Στ., Πρ.).
- xvi. Δεν πρέπει να επιταχύνουν φθορές, άμεσα ή μακροχρόνια (Δομ., Καθ., Στ., Πρ.).
- xvii. Η μηχανική αντοχή των μετάλλων δεν πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του μαρμάρου. Έτσι σε περίπτωση σεισμού, η δύναμη του σεισμού μπορεί να μοιραστεί μεταξύ μετάλλων και μαρμάρου και να μη καταστρέψει μόνο το μάρμαρο (Δομ., Στ.).
- xviii. Η μηχανική αντοχή των υλικών δεν πρέπει να μεταβάλλεται από ενδογενή (γήρανση) ή εξωγενή (ρύπανση) παράγοντες (Δομ., Στ., Πρ.).
- xix. Τα υλικά για την προστασία πρέπει να είναι αντιστρεπτά (Πρ.).
- xx. Τα προϊόντα διάβρωσης των μετάλλων δεν πρέπει να χρωματίζουν τα μάρμαρα (Δομ., Στ.).
- xxi. Η μηχανική αντοχή των μετάλλων δεν πρέπει να είναι πολύ μικρότερη εκείνης του μαρμάρου, έτσι ώστε οι εντορμίες στα αυθεντικά μάρμαρα, που πρόκειται να δεχθούν τα μέταλλα, να μην είναι μεγάλες (Δομ.).
- xxii. Τα υλικά δεν πρέπει να υφίστανται θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία ρυπαντών λ.χ.: ανοξειδωτος χάλυβας παρουσία χλωριόντων.

Επειδή τα κριτήρια i και ii του Πίνακα I προστέθηκαν από εμάς, είναι χρήσιμο να τα εξηγήσουμε.

- Τα περατωτικά όρια των κόκκων του μαρμάρου είναι πιο ευαίσθητα, λόγω αταξιών που προκλήθηκαν σ' αυτά κατά το σχηματισμό τους και των συγκρούσεων μεταξύ τους. Έτσι, η εξάλειψη αυτών των στρωμάτων γύψου μπορεί να οδηγήσει σε αποκόλληση τεμαχίων.
- Ο δεύτερος λόγος βασίζεται στην παρατήρησή μας ότι επάνω στα στρώματα γύψου διατηρούνται λεπτομέρειες των αγαλμάτων και του γλυπτού διακόσμου⁹⁻¹², σύμφωνα με τον μηχανισμό της γυψοποίησης που αποκαλύψαμε⁹⁻¹², οι οποίες συχνά έχουν εξαλειφθεί από την επιφάνεια του μαρμάρου (Εικ. 4). Στην Εικ. 5, επειδή η Καρυάτις ήταν προφυλαγμένη από το νερό της βροχής διατηρήθηκαν περισσότερες λεπτομέρειες στα στρώματα γύψου.

Όταν τα στρώματα γύψου γίνουν παχύτερα από μερικά χιλιοστά, ρηγματώνονται και καταστρέφονται, εξ' αιτίας της δημιουργίας κοιλοτήτων κάτω από τα εξώγλυφα, επειδή σ' αυτά η ταχύτητα διάχυσης των ιόντων ασβεστίου είναι μεγαλύτερη, λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης των δυναμικών γραμμών του ηλεκτροστατικού πεδίου και αφού η ατμοσφαιρική πίεση είναι μεγαλύτερη από την τάση ατμών μέσα στις κοιλότητες, τα στρώματα ρηγματώνονται. Έτσι, για να μην έχουμε τελική καταστροφή των λεπτομερειών, δεν πρέπει να καταστρέφουμε τα στρώματα γύψου, αλλά αντίθετα, πρέπει να τα στερεώνουμε (βλέπε Στερέωση και Προστασία).

Δομική Συντήρηση (Στατική ισορροπία, αποκατάσταση)

Για τη δομική συντήρηση χρειάζονται μέταλλα και κονιάματα.

Μέταλλα. Στον Πίνακα II βλέπουμε τα διάφορα μέταλλα που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη δομική συντήρηση.

ΠΙΝΑΚΑΣ II

Κριτική και επιλογή των κατάλληλων μετάλλων σύμφωνα με τον Πίνακα I

Μέταλλα – Κράματα	Ακατάλληλα	Κατάλληλα
• Χαλκός	xv, xviii, xx, xxi	—
• Μπρούντζος	xv, xviii, xx, xxi	—
• Ορείχαλκος	xv, xviii, xx, xxi	—
• Χάλυβες	vii, xvi, xx	—
• Χάλυβες προστατευμένοι	—	+
• Ανοξειδωτος Χάλυβας παρουσία Cl ⁻	xxii	—
• Ανοξειδωτος Χάλυβας απουσία Cl ⁻	—	+
• Τιτάνιο	—	+

Η προστασία του χάλυβα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σκελετούς, αν κατά την αποκατάσταση ή αναστήλωση είναι δυνατό να εφαρμοστεί καθοδική προστασία επιπλέον των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Για μεμονωμένους συνδέσμους αυτό δεν είναι δυνατό και τα αντιδιαβρωτικά χρώματα μόνα τους δεν επαρκούν για μια μακροχρόνια προστασία. Στις Εικ. 6 – 9 βλέπουμε τι συμβαίνει στα μάρμαρα από τη διάβρωση απροστάτευτου χάλυβα ή εμβαπτισμένου σε τσιμέντο, μετά 60 χρόνια από την τοποθέτησή τους (Μπαλάνος). Ακόμη και ο αρχαίος χάλυβας εμβαπτισμένος σε μόλυβδο διαβρώθηκε (Εικ. 9 και 10). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ανοξειδωτος χάλυβας απουσία

χλωριόντων στην ατμόσφαιρα και/ή στο έδαφος (μακριά από τη θάλασσα) ή από βιομηχανίες που εκπέμπουν Cl₂.

Επιλέξαμε και προτείνουμε¹³⁻¹⁵ τη χρησιμοποίηση **Τιτανίου**, που πληροί τις προϋποθέσεις του Πίνακα Ι. Στον Πίνακα ΙΙΙ βλέπουμε την αντίσταση του Ti στη διάβρωση σε σύγκριση με τον ανοξειδωτο χάλυβα.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ
Αντίσταση στη διάβρωση του Τιτανίου σε σύγκριση με άλλα μέταλλα

Αντιδραστήρια		Συνθήκες		Ti	Ti-Pa	Ανοξειδωτος χάλυβας
		Περιεκτικότητα % κατά βάρος	Θερμοκρασία (°C)			
Ανόργανα οξέα	HNO ₃	68	25	+	+	∇
	HCl	5	25	∇	+	X
	H ₂ SO ₄	5	25	∇	+	∇
Οργανικά οξέα	CH ₃ COOH	100	25	+	+	∇
	HCOOH	50	25	∇	∇	X
Αλκάλια	NaOH	20	25	+	+	∇
Χλωριούχα	NaCl	3	25	+	+	∇
	NaCl	30	25	+	+	Δ
	(NH ₄)Cl	25	25	+	+	Δ
	MgCl ₂	42	25	+	+	Δ
Θειικά	(NH ₄) ₂ SO ₄	Κορεσμένο	25	+	+	∇
	Na ₂ SO ₄	30	25	+	+	∇
Αέρια	Cl ₂	100	25	+	+	X
	SO ₂	100	25	+	+	∇
	H ₂ S	100	25	+	+	∇

Ταχύτητα διάβρωσης (V_δ) < 0,05 mm/έτος, ∇: 0,05 mm/έτος < (V_δ) < 0,13 mm/έτος, Δ: 0,13 mm/έτος < (V_δ) < 1,3 mm/έτος, X: (V_δ) > 1,3 mm/έτος.

Το Ερέχθειο αποξηλώθηκε, και όλοι οι σκελετοί και οι σύνδεσμοι αντικαταστάθηκαν με Τιτάνιο, και αναστηλώθηκε εκ νέου (1979 – 1985). Έτσι, η χρησιμοποίηση Τιτανίου για δομική συντήρηση εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στον κόσμο. Σ' αυτό το σημείο πρέπει να μνημονεύσουμε τον αείμνηστο Αρχιτέκτονα Α. Παπανικολάου, που ήταν η ψυχή και ο υπεύθυνος του έργου, με τη συμβολή του Πολιτικού Μηχανικού Κ. Ζάμπτα, και τον αείμνηστο Γλύπτη Σ. Τριάντη, που κατασκεύασε τα αντίγραφα των Καρυάτιδων.

Η αντικατάσταση με Τιτάνιο άρχισε και συνεχίζεται στον Παρθενώνα, τα Προπύλαια και την Αθηνά Νίκη. Εφαρμόζεται επίσης σε άλλα μνημεία της Ελλάδος και στο εξωτερικό π.χ.¹⁶. Άλλοι συνάδελφοι θα εκθέσουν με λεπτομέρειες την εφαρμογή Τιτανίου στα μνημεία της Ακρόπολης.

Κονιάματα. Προτείνουμε τη χρήση λευκού τσιμέντου με λιγότερο γύψο απ' ό,τι συνήθως και χαλαζιακή άμμο. Πρέπει να τονιστεί ότι ακόμη και το γκρίζο τσιμέντο, που χρησιμοποιήθηκε για την αποκατάσταση των μνημείων της Ακρόπολης από τον Μπαλάνο (1905 – 1936), δεν έφθιρε τα μάρμαρα για περίπου 60 χρόνια – εξ' αιτίας του πολύ μικρού πορώδους του Πεντελικού μαρμάρου. Επίσης εργαστηριακές μετρήσεις (λ.χ. αλατονέφωση), δεν έφθιραν το μέταλλο. Άλλοι συνάδελφοι θα αναλύσουν λεπτομερώς την εφαρμογή κονιαμάτων στα μνημεία της Ακρόπολης.

Συντήρηση της επιφάνειας

Καθαρισμός

Στον Πίνακα IV βλέπουμε τις μεθόδους και τα υλικά καθαρισμού της επιφάνειας, την κριτική και την επιλογή των μη καταστροφικών.

ΠΙΝΑΚΑΣ IV

Μέθοδοι και υλικά για τον καθαρισμό της επιφάνειας του μαρμάρου: κριτική και επιλογή των μη καταστροφικών σύμφωνα με τον Πίνακα I.

Μέθοδοι και υλικά	Ακατάλληλα	Κατάλληλα
• Περιστρεφόμενοι δίσκοι. Μεταλλικές βούρτσες. Νυστέρια. Ξέστρα.	i, ii, iii, vii, viii, ix, x, xiv	—
• Δονούμενα ξέστρα.	i, ii, iii, vii, ix, x, xiv	—
• Γυαλόχαρτα. Σμυριδόπανα.	i, ii, iii, viii	—
• Υγρή ψηγματοβολή.	i, ii, iii, viii, ix, x, xiv	—
• Ξηρή ψηγματοβολή.	i, ii, iii, vii, ix, x, xiv	—
• Μικροψηγματοβολή.	—	+
• Υπέρηχοι.	i, ii, vii, ix, x, xiv	—
• Νερό με μεγάλη πίεση.	i, ii, iii, vii, viii, ix, x, xiv	—
• Νερό με χαμηλή πίεση.	i, ii, ix, x, xiv	—
• Ψεκασμός με νερό.	—	—
• Ατμός.	i, ii, iii, vii, viii, xiv	—
• Ροφητικές πάστες.	—	+
• Ιοντοεναλλακτικές ρητίνες.	i, ii, iii, απομάκρυνση Ca^{2+}	—
• Laser C) 1064 nm D) 355 nm (Σχ. 4)	i, ii, iii, xiii —	— +
• Όξινα διαλύματα.	i, ii, iii, vi	—
• Αλκαλικά διαλύματα.	i, ii, iii, iv, v, vii	—
• Όξινο ανθρακικό ή ανθρακικό αμμώνιο.	i, ii, iv(α), vii, xii, xiii	—
• EDTA (Πάστα Mora: A857): άλας δινατρίου αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέως + $NH_4HCO_3 + NaHCO_3$, desogen	i, ii, iii, iv(α, β), xiii	—
• Βιολογικό επίθεμα (διάλυμα ουρίας σε γλυκερίνη)	i, ii, iv(c), xii	—
• Αντιστροφή γύψου d) $K_2^{2+}CO_3^{2-}$, κορεσμένο σε $CaCO_3$ (Σχ. 5) e) $(NH_4)^{2+}CO_3^{2-}$ f) Μικροοργανισμοί	— i, ii, iv(α), xii, vii, xiii Υπό έρευνα	+ — ;

- Από τον Πίνακα IV προκύπτει ότι επιλέγουμε μόνο τέσσερις μεθόδους μη καταστροφικού καθαρισμού: μικροψηγματοβολή, ροφητικές πάστες, Laser και αναστροφή του γύψου.

- Η μικροψηγματοβολή, μετά την επιλογή των κατάλληλων υλικών για την ψηγματοβολή, την πίεση, την απόσταση κ.τ.λ. που ικανοποιούν τα κριτήρια ix και x του Πίνακα I δεν είναι καταστροφική μέθοδος.
- Οι ροφητικές πάστες είναι μια παλιά μέθοδος και αν το νερό για την παρασκευή τους είναι κορεσμένο σε CaCO_3 δεν υπάρχει κίνδυνος για τη διάλυση του γύψου.
- Η μέθοδος Laser εάν εφαρμοστεί το κατάλληλο μήκος κύματος [το υπέρυθρο μετατρέπει το χρώμα του γύψου σε κίτρινο¹⁷ (Εικ. 11)], είναι μια πολύ καλή μέθοδος.
- Ο μερικός καθαρισμός με αναστροφή του γύψου¹⁸, εξ' αιτίας του μικρότερου γραμμομοριακού όγκου του CaCO_3 από το $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, απελευθερώνει τα σωματίδια, που λερώνουν η μέθοδος βελτιώνεται με φύσημα αέρα ή με τοπικό κενό. Αλλά η κύρια εφαρμογή αυτής της μεθόδου είναι η στερέωση της επιφάνειας. Η μέθοδος εφαρμόζεται διαδοχικούς ψεκασμούς στις επιφάνειες για καθαρισμό ενός διαλύματος K_2CO_3 κορεσμένου με CaCO_3 . Μετά την πλήρη μετατροπή του γύψου σε CaCO_3 (βλέπε Εικ. 12, iv), επιτρέπεται να πλυθεί η επιφάνεια με αποσταγμένο νερό, γιατί δεν υπάρχει κίνδυνος να διαλυθεί ο γύψος. Οι μηχανικές ιδιότητες του CaCO_3 από αναστροφή γύψου είναι περίπου ίδιες με εκείνες του Πεντελικού μαρμάρου. Στην Εικ. 13 βλέπουμε αυτή τη μετατροπή¹⁹⁻²³ (βλέπε Στερέωση).

Στερέωση

ΠΙΝΑΚΑΣ V

Βλέπουμε τα υλικά που χρησιμοποιούνται, την κριτική και την επιλογή μη καταστροφικών υλικών σύμφωνα με τα κριτήρια του Πίνακα I.

Υλικά	Ακατάλληλα	Κατάλληλα
• Αναστροφή γύψου προς CaCO_3	—	+
• Κατακρήμιση οξειδίου του πυριτίου	vii, viii, xv	+ μόνο για πυριτιόλιθους
• $\text{Ba}(\text{OH})_2$	i, ii, vii, viii, xi, viii, xiv, xv	—
• Υδρύαλος	i, ii, iv, vi, xvi	—
• Φθοριοπυριτικές ενώσεις	i, ii, iii, iv (SiF_4), vii, viii, xiv, xv, xvi	—
• Κόλλα Meyer	iii, iv, xvi	—
• Υδραυλική άσβεστος	Ψαθυρή, xiii, xv	—
• Πολυμερή (αμιγή)	xii, xiii, xv, xvi, xix	—
• Ενισχυμένη άσβεστος	—	+

- Η αναστροφή του γύψου προς CaCO_3 στερεώνει τα στρώματα γύψου, έτσι σώζονται οι λεπτομέρειες των αγαλμάτων και του διακόσμου. Επίσης, στερεώνει τα γυψοποιημένα περατωτικά όρια των κόκκων.
- Η κατακρήμιση SiO_2 είναι κατάλληλη μόνο για πυριτιόλιθους. Για το Πεντελικό μάρμαρο δεν είναι κατάλληλη.
- Για το $\text{Ba}(\text{OH})_2$, εκτός από τις βλαβερές επιδράσεις που αναφέρθηκαν στον Πίνακα V, υπάρχουν πολλά αρνητικά επιχειρήματα στη βιβλιογραφία²⁴.
- Η υδρύαλος δεν είναι επίσης κατάλληλη.
- Οι φθοριοπυριτικές ενώσεις δεν είναι επίσης κατάλληλες²⁴.
- Η κόλλα Meyer υδρολύεται και σε HCl

- Η υδραυλική άσβεστος είναι επίσης ψαθυρή. Με ταλαντώσεις ή σεισμούς σπάει²⁴⁻²⁶.
- Αμιγή πολυμερή. Βλέπουμε στις Εικ. 14, 15 και 16 ότι η παρουσία αμιγών πολυμερών στην επιφάνεια του μαρμάρου επιταχύνει την γυψοποίηση.

Σύμφωνα με τον μηχανισμό της γυψοποίησης που αποκαλύψαμε (βλέπε Προστασία), εξαιτίας της διάχυσης (Εικ. 16) των Ca^{2+} δημιουργούνται κοιλότητες κάτω από τα εξώγλυφα, και μετά ορισμένο χρόνο το πολυμερές ρηγματώνεται. Μέσα από αυτές τις ρηγματώσεις εισέρχεται με τριχοειδείς δυνάμεις μια μεγαλύτερη ποσότητα SO_2 και υδρατμών και επιταχύνει την γυψοποίηση τοπικά, αλλά επίσης μεταξύ πολυμερούς και μαρμάρου (υπονόμηση) με αποτέλεσμα την αποκόλληση του επιστρώματος.

Στην Εικ. 14 βλέπουμε την επιτάχυνση της γυψοποίησης, που οφείλεται στις διαδοχικές ρηγματώσεις του πολυμερούς επιστρώματος.

Ενισχυμένη άσβεστος για τη στερέωση της επιφάνειας και για πορώδη πετρώματα

Η χρησιμοποίηση υδροξειδίου του ασβεστίου (C.H.) (ασβέστου) για τη στερέωση της μάζας και της επιφάνειας έχει τρία μειονεκτήματα:

4. Η ταχύτητα της ανθράκωσης [$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$] είναι πολύ μικρή.
5. Η ανθράκωση δεν πραγματοποιείται σε όλο το βάθος της μάζας.
6. Ακόμη και για το μεγαλύτερο ποσοστό ανθράκωσης η μηχανική αντοχή και η σκληρότητα του CaCO_3 είναι μικρές.

Με σκοπό να εξαλειφθούν αυτά τα μειονεκτήματα²⁷⁻³⁰, σκεφτήκαμε να αναμείξουμε από πριν CaCO_3 στο υδροξείδιο του ασβεστίου, που οι κρύσταλλοί του δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης, επιταχύνει την ανθράκωση και διευκολύνει επίσης την ανθράκωση στο βάθος της μάζας. Αυτή η επιτάχυνση, σύμφωνα με την εξίσωση Hall-Pech^{1b}: $f=f_0+b/\sqrt{d}$ (όπου f είναι η μικρότερη δύναμη για την έναρξη πλαστικής παραμόρφωσης της ανθρακοποιημένης άσβεστου, f , b : σταθερές και d : η μέση διάμετρος των κόκκων), οδηγεί σε μικρότερους κόκκους και συνεπώς σε αύξηση της μηχανικής αντοχής της ανθρακοποιημένης άσβεστου. Δοκιμάστηκε επίσης αυξημένη συγκέντρωση CO_2 στο περιβάλλον, που μπορεί επίσης να αυξήσει την ταχύτητα ανθράκωσης και την ανθράκωση σε βάθος του υδροξειδίου του ασβεστίου.

Για να δοκιμαστούν διάφορα μείγματα υδροξειδίου του ασβεστίου + CaCO_3 , προκειμένου να βρεθεί η καλύτερη αναλογία CaCO_3 στο υδροξείδιο του ασβεστίου, υιοθετήθηκε η ακόλουθη διαδικασία: παρασκευάστηκαν δοκίμια Πεντελικού μαρμάρου του σχήματος και των διαστάσεων της Εικ. 17. Κόπηκαν στη διατομή (Εικ. 17) και τρία ζεύγη των κομματιών κολλήθηκαν με μία πάστα από υδροξείδιο του ασβεστίου· το ίδιο εφαρμόστηκε και στα τρία ζεύγη με πάστα υδροξειδίου του ασβεστίου με διάφορες ποσότητες CaCO_3 . Τα δοκίμια παρέμειναν στον αέρα σε ανοιχτό θερμοστάτη ($25 \pm 1^\circ \text{C}$), μέχρις ότου το ποσοστό του CaCO_3 να γίνει 60% (απαιτούνται πάνω από 650 ημέρες). Μετά τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο μηχάνημα της θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση και μετρήθηκε η δύναμη θραύσης στο σημείο της συγκόλλησης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικ. 18.

Στην Εικ. 18. βλέπουμε ότι η μεγαλύτερη μηχανική αντοχή αποκτήθηκε για μείγμα 6% CaCO_3 .

Παρόμοιες μετρήσεις με και χωρίς προσθήκη CaCO_3 , πραγματοποιήθηκαν παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων CO_2 στο περιβάλλον ανθράκωσης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικ. 19. Η καλύτερη αναλογία CO_2 είναι ~25% στην ατμόσφαιρα ανθράκωσης. Στην περίπτωση αυτή (αύξηση του CO_2) δεν παρατηρείται διαφορά με και χωρίς προσθήκη CaCO_3 (βλέπε και Εικ. 20).

Ακόμη και μετά 650 ημέρες στον αέρα, χωρίς προσθήκη, 6%, CaCO_3 , η ανθράκωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ φτάνει μόνο το ~60%. Από την καμπύλη 2 σε σύγκριση με την καμπύλη 3 βλέπουμε την αύξηση της ταχύτητας ανθράκωσης εξ' αιτίας της προσθήκης 6% CaCO_3 . Από το διάγραμμα XRD αναγνωρίστηκε αραγωνίτης ως μέρος του CaCO_3 , για ανθράκωση στον αέρα, δηλ. για αργή αντίδραση (βλέπε Εικ. 21 και 22).

Η χρονική εξέλιξη της ανθράκωσης υδροξειδίου του ασβεστίου πραγματοποιήθηκε, όπως αναφέρθηκε, στον αέρα σε ανοιχτό θερμοστάτη σε $25 \pm 1^\circ \text{C}$ με και χωρίς 6% CaCO_3 . Σε διάφορα χρονικά διαστήματα αναλύονταν δείγματα πάστας με περίθλαση ακτινών X (XRD) και με διαφορική θερμοστατική ανάλυση (DTG). Τα αποτελέσματα φαίνονται στις Εικ. 21 και 22.

Αν η ανθράκωση πραγματοποιείται σε περιβάλλον 25% CO_2 η ταχύτητα ανθράκωσης είναι σημαντικά μεγαλύτερη και σε ~100 ημέρες υδροξείδιο του ασβεστίου έχει ολικά ανθρακωθεί. Σ' αυτή την περίπτωση η ταχύτητα ανθράκωσης δεν μεταβάλλεται, αν προσθέσουμε από πριν 6% CaCO_3 . Δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός αραγωνίτη.

Μετρήθηκε επίσης η ταχύτητα ανθράκωσης του CaCO_3 με προσθήκη 6% αραγωνίτη (Εικ. 20, καμπύλη 4). Η ταχύτητα είναι μικρότερη του αμιγούς υδροξειδίου του ασβεστίου. Η αναλογία του αραγωνίτη είναι μεγαλύτερη μετά την ανθράκωση, δηλ το νεό ανθρακικό ασβέστιο μιμείται τη δομή του αραγωνίτη, που προστέθηκε. Ο λόγος αραγωνίτη/υδροξείδιο του ασβεστίου είναι 0,26 για την καμπύλη 2 της Εικ. 20, 0,399 για την καμπύλη 3 της Εικ. 20 και 0,528 για την καμπύλη 4 της Εικ. 20.

Πραγματοποιήθηκαν και πολλές άλλες μετρήσεις για την επαλήθευση της καλύτερης ποσότητας προστιθέμενου CaCO_3 , στο υδροξείδιο του ασβεστίου, όπως και της καλύτερης ποσότητας CO_2 στον αέρα. Επίσης επαληθεύθηκε η σχέση μεταξύ ταχύτητας ανθράκωσης και μεγέθους κόκκων και μηχανικής αντοχής. Αποδείχτηκε επίσης ότι η προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου οδηγεί σε βαθύτερη ανθράκωση.

Για να επαληθευθεί ότι η καλύτερη αναλογία προσθήκης CaCO_3 , είναι 6% πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειράματα με μέτρηση της ταχύτητας ανθράκωσης. Η χρονική εξέλιξη της ανθράκωσης μιας ποσότητας υδροξειδίου του ασβεστίου πραγματοποιήθηκε στον αέρα για τρεις αναλογίες 4%, 6% και 8% ασβεστίτη στην πάστα του υδροξειδίου του ασβεστίου, σε ένα ανοιχτό θερμοστάτη στους $25 \pm 1^\circ \text{C}$. Σε διάφορα χρονικά διαστήματα, αναλύονται δείγματα από την πάστα με XRD και DTG. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικ. 23.

Μετρήθηκε επίσης στον αέρα η χρονική εξέλιξη της ανθράκωσης του υδροξειδίου του ασβεστίου με 6% ασβεστίτη και 15%, 25% και 35% CO_2 στον αέρα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικ. 24.

Για να επιβεβαιωθεί η σχέση μεταξύ ταχύτητας και μεγέθους κόκκων πάρθηκαν φωτογραφίες SEM σε ανθρακωμένο υδροξείδιο του ασβεστίου με 4%, 6% και 8% ασβεστίτη (Εικ. 25 a, b, c).

Για να επιβεβαιωθεί ότι η παρουσία του ασβεστίτη οδηγεί σε βαθύτερη ανθράκωση σε όλη τη μάζα του υδροξειδίου του ασβεστίου, πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειράματα: δοκίμια υδροξειδίου του ασβεστίου με και χωρίς ασβεστίτη στον αέρα και σε 25% CO₂ ανθρακώθηκαν συγχρόνως. Μετά τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε πολυεστέρα και κόπηκαν στη διατομή τους. Η επιφάνεια κάθε δοκιμίου εμποτίστηκε με ένα διάλυμα κιτρικού αμμωνίου και θυμολφθαλεΐνης. Το διάλυμα αυτό χρωματίζει γαλάζιο το υδροξείδιο του ασβεστίου, αλλά ο ασβεστίτης δε βάφεται (Εικ. 26 a, b, c, d).

Η μέθοδος του ενισχυμένου υδροξειδίου του ασβεστίου (“ενισχυμένη άσβεστος”) με προσθήκη 6% CaCO₃ (και 25% CO₂) εφαρμόζεται κυρίως στα μνημεία της Ακρόπολης για στερέωση της επιφάνειας (και πωρόλιθων), όπως και για συγκόλληση μικρών κομματιών: το υλικό είναι υπό μορφή διαλύματος, αιωρήματος ή πάστας. Στον Πίνακα IV βλέπουμε ορισμένες μηχανικές παραμέτρους πωρόλιθων της Ακρόπολης, της Μάλτας και μιας βυζαντινής εκκλησίας στην Αθήνα, πριν και μετά την επίδραση “ενισχυμένης άσβεστου”.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI
Στερέωση Πωρολίθων με διάλυμα “ενισχυμένης ασβέστου”

Πωρόλιθοι		Πωρώδες		Σημειακή μηχανική αντοχή	
			% ελάττωση	MPa	% αύξηση
Από Ακρόπολη	Πριν	30.3	8.25	30	30
	Μετά	27.8		39	
Από Μάλτα	Πριν	36.9	10.8	67.7	10
	Μετά	32.9		74.5	
Από Καπνικαρέα	Πριν	4.6	26.1	134.5	27
	Μετά	3.4		171	

*Πειραματική συνεργασία με τον Αναπλ. Καθηγητή Χριστάρα, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Η μηχανική αντοχή της “ενισχυμένης άσβεστου” είναι η ίδια με εκείνη του Πεντελικού μαρμάρου. Για τον λόγο αυτό εφαρμόζεται κυρίως στα μνημεία της Ακρόπολης, σε άλλα μνημεία της Ελλάδος και του εξωτερικού. Άλλοι συνάδελφοι θα εκθέσουν της εφαρμογή της.

Προστασία³¹⁻⁴³

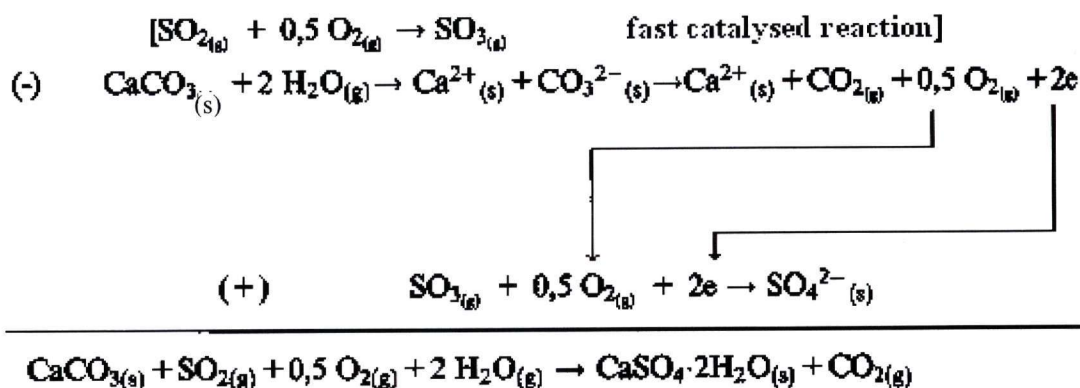
Ο μηχανισμός της γυψοποίησης

Ορισμένα από τα υλικά του Πίνακα V, χρησιμοποιούνται και για προστασία, με τρομακτικές καταστροφές και δεν συνιστώνται. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνταν ευρέως, ορισμένα χρησιμοποιούνται και σήμερα. Εκτός από τα κριτήρια που αναφέρθηκαν στον Πίνακα V, για τα πολυμερή ισχύει κυρίως το κριτήριο χνί (βλέπε επίσης “Στερέωση” Εικ. 14 και 15). Προκειμένου να επιβραδυνθεί ή να ανασταλεί μία αντίδραση όπως η γυψοποίηση ή η διάλυση πρέπει να αποκαλύψουμε τον μηχανισμό της, δηλ. το στάδιο που επιβάλλει την ταχύτητά του στην αντίδραση. Ο μηχανισμός της διάλυσης του

μαρμάρου από την όξινη βροχή ήταν γνωστός. Αποκαλύψαμε τον μηχανισμό της γυψοποίησης. Ακολουθήσαμε όλα τα βήματα, που περιγράφει η Χημική Κινητική: μετρήσεις της ταχύτητας της αντίδρασης σε θερμοκρασίες 25-60° C, (Εικ. 27) σε περιβάλλον από 1 – 50% SO₂ με υγρασία – Διάγραμμα Arrhenius (Εικ. 28) – υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης ≈18 Kcal/mol για πάχος γύψου πάνω από 300 Å. Σκεφτήκαμε να μοντελοποιήσουμε τη γυψοποίηση με ένα γαλβανικό στοιχείο (Εικ 29), όπως αυτό της διάβρωσης των μετάλλων.

Το θερμοδυναμικά υπολογισμένο κανονικό δυναμικό αυτού του γαλβανικού στοιχείου είναι ≈1500 mV, αρκετά για να δημιουργήσου αταξίες στα ιόντα ασβεστίου (τα μικρότερα μεταξύ Ca²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻) και να διευκολύνουν τη διάχυση των Ca²⁺ (Εικ. 30).

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι:



και η χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης δίδεται από την ακόλουθη παραβολή:

$$Y^2 = 2 \left[\frac{E_0}{n_e F} - \frac{RT}{(n_e F)^2} \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot P_{H_2O}^2} \right) \right] \mu_+ \mu_- u V_m t$$

όπου Y : πάχος γύψου, E_0 : κανονικό δυναμικό, R : σταθερά των αερίων, T : απόλυτη θερμοκρασία, n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά ιόν, F : σταθερά Faraday, P_{CO_2} : μερική πίεση του CO₂, P_{SO_2} : μερική πίεση του SO₂, P_{O_2} : μερική πίεση του O₂, P_{H_2O} : μερική πίεση των υδρατμών, μ_+ : αριθμός μεταφοράς ανιόντων, μ_- : αριθμός μεταφοράς κατιόντων, u : ειδική αγωγιμότητα του γύψου, V_m : γραμμομοριακός όγκος του γύψου, t : χρόνος.

Για να αποδειχθεί αυτή η υπόθεση^{10-12, 31-43}:

- Διαμορφώσαμε το γαλβανικό στοιχείο και μετρήσαμε το δυναμικό του: ήταν περίπου το ίδιο με εκείνο που υπολογίστηκε θερμοδυναμικά.
- Μεταβάλλαμε τις συγκεντρώσεις του SO₂ ή του O₂. Βλέπουμε τα αποτελέσματα στις Εικ. 31 και 32 (ισχύει ο νόμος του Nernst).
- Μετρήσαμε Ca και S με EPMA σε ένα πολυμερές επίστρωμα (Εικ. 33) και είδαμε τη διάχυση των Ca²⁺ προς την επιφάνεια. Εάν το πολυμερές δεν επιτρέπει τη διάχυση των SO_{2(g)}, O_{2(g)} και H₂O_(g), έχουμε τα αποτελέσματα της Εικ. 34.
- Στην Μητρόπολη του Cadiz (Ισπανία) βρήκαμε Ca μέσα σε “προστατευτικό” πολυμερές επίστρωμα⁴³.

- Το μοντέλο γαλβανικού στοιχείου για τη γυψοποίηση του Πεντελικού μαρμάρου επικυρώθηκε διεθνώς π.χ. 44-47.
- Ο σχηματισμός γύψου στην επιφάνεια του μαρμάρου και ο σχηματισμός λεπτομερειών στα αγάλματα και στον διάκοσμο στην επιφάνεια του γύψου είναι επίσης απόδειξη.
- Επειδή οι μηχανισμοί της γυψοποίησης είναι παρόμοιοι με εκείνου της διάβρωσης των μετάλλων σκεφτήκαμε να προστατέψουμε τα μάρμαρα με αντιδιαβρωτικά χρώματα για τα μέταλλα (Εικ. 35).

Στο διάγραμμα 35. βλέπουμε ότι το Coal Tar Epoxy και Chlorinated Rubber προστατεύουν το μάρμαρο, αλλά το Coal Tar Epoxy είναι μαύρο και το Chlorinated Rubber κιτρινίζει και τα δύο είναι αδιαφανή και αναντίστρεπτα. Το μοναδικό αντιστρεπτό πολυμερές είναι το αμιγές ακρυλικό, που ήδη αναφέρθηκε, και που όπως βλέπουμε στην Εικ. 35 ρηγματώνεται και επιταχύνει τη γυψοποίηση.

Προστασία με n-ημιαγωγούς

Έτσι, σκεφτήκαμε να χρησιμοποιήσουμε μία άλλη μέθοδο προστασίας, αν αναμείξουμε **ένα αντιστρεπτό πολυμερές ως φορέα με n-ημιαγωγούς, αμιγείς ή ντοπαρισμένους**. Με το μίγμα αυτό θα είχαμε προστασία, που θα οφειλόταν στην προδιάθεση των n-ημιαγωγών να προσφέρουν ηλεκτρόνια.

Αυτό το δοκιμάσαμε πρώτα με μέταλλα π.χ. 48-52 και μετά με Πεντελικό μάρμαρο⁵³⁻⁵⁸. Χρησιμοποιήσαμε Al_2O_3 και TiO_2 , $Ti(OH)_4$ αμιγή ή ντοπαρισμένα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις Εικ. 36 και 37. Εκτός από την εξαιρετικά μεγάλη προστασία των μαρμάρων από τη γυψοποίηση αυτοί οι ημιαγωγοί προστατεύουν το πολυμερές από την UV⁵⁹, ρυθμίζουν τον συντελεστή θερμικής διαστολής⁶⁰ του πολυμερούς και απωθούν ορισμένα αιωρούμενα σωμάτια⁶¹. Το μίγμα είναι διαφανές και άχρωμο. Δοκιμάσαμε πολλά δοκίμια Πεντελικού μαρμάρου στο εργαστήριο κα άλλων λίθων από τη Γαλλία, την Ιταλία, την Ισπανία και την Πορτογαλία με τα ίδια καλά αποτελέσματα. Κάναμε δοκιμές σε τοίχους της Ακρόπολης και τελικά την 12^η Ιουλίου 1996 επικαλύψαμε με το μίγμα αυτό (με ντοπαρισμένο Al_2O_3) έναν κίονα στα Προπύλαια, που μέχρι σήμερα είναι υπό παρατήρηση: ως προς την μεταβολή του χρώματος την παρουσία του γύψου στην επιφάνεια. Δεν συνέβη τίποτα. Άλλοι συνάδελφοι θα εκθέσουν αυτά, όπως τα σχετικά με την προστασία μιας επιγραφής στο ύπαιθρο. Επειδή το βραδύτερο στάδιο της όξινης προσβολής είναι επίσης μία διάχυση, το μίγμα προστατεύει την επιφάνεια του μαρμάρου επίσης από την όξινη βροχή.

Τεχνητή πάτινα: απομίμηση της φυσικής πάτινα (ροζ – καστανέρυθρη)

Κατά τη διάρκεια των εργασιών αποκατάστασης εισάγονται νέα μάρμαρα. Προκειμένου να εξαλειφθεί ή μεγάλη αντίθεση με τα παλιά μάρμαρα, χρησιμοποιούμε τεχνητή πάτινα: ένα μίγμα αντιστρεπτού πολυμερούς με n-ημιαγωγό Fe_2O_3 , το μίγμα αυτό προστατεύει επίσης το νέο μάρμαρο (Εικ. 38). Ένα παράδειγμα φαίνεται στην Εικ. 39. Άλλοι συνάδελφοι θα μιλήσουν για την επιτόπου εφαρμογή της και σε μεγάλη κλίμακα.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- **Εικ. 1** (i) Μάρμαρο, (iii) γυψοποιημένο μάρμαρο, (ii) βλέπε Εικ. 12 Όλα τα δείγματα έχουν επιχρισθεί με το μίγμα των υγρών κρυστάλλων.
- **Εικ. 2** Μικρό – μικρόμετρο για τη μέτρηση του πάχους του γύψου.
- **Εικ. 3** Γυψοποιημένα περατωτικά όρια, μετά από πλύσιμο και επομένως απομάκρυνση του γύψου. Οι κόκκοι είναι έτοιμοι να αποκολληθούν.
- **Εικ. 4** Σχηματική παράσταση σχηματισμού γύψου στην επιφάνεια του μαρμάρου.
- **Εικ. 5** Γυψοποίηση στην πλάτη μιας Καρυάτιδας. Οπίσθια πλευρά προτατευμένη από το νερό της βροχής.
- **Εικ. 6** (α) Αντικατάσταση ενός απολλεσθέντος σφονδύλου με έναν από σπλισμένο σκυρόδεμα, (Μπαλάνος) (β) Μετά τη διάβρωση των χαλύβδινων ράβδων.
- **Εικ. 7** (α) Χαλύβδινος σύνδεσμος διπλού T για την στερέωση μιας ρηγμάτωσης (Αποκατάσταση Μπαλάνου) (β) Μετά τη διάβρωση του χαλύβδινου συνδέσμου.
- **Εικ. 8** Ρηγμάτωση του μαρμάρου μετά τη χρησιμοποίηση και διάβρωση του Χαλύβδινου συνδέσμου.
- **Εικ. 9** Ρηγμάτωση του μαρμάρου από τη διάβρωση αρχαίου διπλού T εμβαπτισμένου σε μόλυβδο (Αθηνά Νίκη).
- **Εικ. 10** Διαβρωμένοι αρχαίοι σύνδεσμοι.
- **Εικ. 11** (α) Γύψος πριν (i) και μετά (ii) την γραφίτωση και επίδραση με NdYag Laser (υπέρυθρο) (β) → Γυψοποιημένο και ρυπασμένο αρχαίο μάρμαρο μετά την επίδραση με το ίδιο μήκος κύματος, ⇒ μετά επίδραση με Excimer UV (υπεριώδες).
- **Εικ. 12** Αναστροφή του γύψου.
 - I. BEI x 250. α. Μάρμαρο, β. Γύψος, γ. πολυεστέρα.
 - II. EPMA X-rays x 400. α. Μάρμαρο, β. Γύψος. Ταυτοποίηση για θείο.
 - III. EPMA. X-rays x 400 gypsum film after partial inversion of gypsum.
 - IV. BEI x 130. α. Μάρμαρο, β. CaCO₃. Αναστροφή του γύψου.
- **Εικ. 13** i, ii, iii. Αναστροφή γύψου με διαδοχικούς ψεκασμούς στην επιφάνεια με το διάλυμα K₂CO₃. Πειράματα από την Π. Παπακωνσταντίνου.
- **Εικ. 14** Επιτάχυνση της γυψοποίησης του μαρμάρου μετά επίχριση με πολυμερές: — μάρμαρο... μάρμαρο με αμιγές πολυμερές: επιτάχυνση εξαιτίας διαδοχικών ρηγματώσεων.
- **Εικ. 15** Αναπαράσταση της ρηγμάτωσης αμιγούς πολυμερούς επιστρώματος μαρμάρου.

- **Εικ. 16** Σχηματική παράσταση πολυμερούς επιστρώματος και ρηγμάτωση του εξ' αιτίας του σχηματισμού κοιλοτήτων.
- **Εικ. 17** Σχήμα και διαστάσεις των δοκιμίων. Διαδοχικά βήματα της δοκιμής.
- **Εικ. 18** Μηχανική αντοχή (Ελκυσμός) της ανθρακοποιημένης πάστας, αμιγούς και με προσθήκη CaCO_3 ως προς % προσθήκη CaCO_3 .
- **Εικ. 19** Μηχανική αντοχή (Ελκυσμός) ανθρακοποιημένης πάστας, αμιγούς και με προσθήκη CO_2 στο περιβάλλον ανθράκωσης.
- **Εικ. 20** Χρονική εξέλιξη της ανθράκωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στον αέρα 1. με 25% CO_2 με και χωρίς 6% CaCO_3 , 2. με 6% CaCO_3 , 3. χωρίς CaCO_3 , 4. με 6% αραγωνίτη.
- **Εικ. 21** XRD δείγματος με 6% ασβεστίνη από πριν.
- **Εικ. 22** XRD δείγματος με 6% αραγωνίτη από την αρχή με την ίδια ολική ποσότητα CaCO_3 όπως στην Εικ. 21, μετά μια μικρής διάρκειας ανθράκωση.
- **Εικ. 23** Χρονική εξέλιξη της ανθράκωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στον αέρα με 40%, 6% και 8% ασβεσίτη.
- **Εικ. 24** Χρονική εξέλιξη της ανθράκωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με 6% ασβεσίτη σε 25% (καμπύλη 1), 15% (καμπύλη 2) και 35% (καμπύλη 3) CO_2 .
- **Εικ. 25** a, b, c. Μέγεθος κόκκων του ανθρακικού ασβεστίου που σχηματίστηκε με 40%(a), 6%(b), και 8%(c) προσθήκη ασβεσίτη. Μικροφωτογραφίες SEMX 2000.
- **Εικ. 26** a, b, c, d περιοχές $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (γαλάζιο – γκρι) και ανθρακικού ασβεστίου. a. Ανθράκωση παρουσία 25% CO_2 , b. Ανθράκωση παρουσία 25%) CO_2 και 6% CaCO_3 στο $\text{Ca}(\text{OH})_2$, c. Ανθράκωση στον αέρα χωρίς 6% CaCO_3 , d. Ανθράκωση στον αέρα με 6% CaCO_3 .
- **Εικ. 27** Χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης δειγμάτων μαρμάρου μετά από πάχος γύψου 300 Å.
- **Εικ. 28** Διάγραμμα Arrhenius.
- **Εικ. 29** (α) Μοντέλο γαλβανικού στοιχείου για την ομοιόμορφη διάβρωση των μετάλλων (Wagner), (β) προτεινόμενο γαλβανικό στοιχείο για την ερμηνεία της γυψοποίησης.
- **Εικ. 30** Διάχυση του Ca^{2+} σύμφωνα με τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων: από την επιφάνεια του μαρμάρου προς το περιβάλλον, μέσα από το ήδη σχηματισθέν στρώμα γύψου.
- **Εικ. 31** Σταθερά της ταχύτητας vs $\log P_{\text{SO}_2}$ συγκέντρωσης.
- **Εικ. 32** Σταθερά της ταχύτητας vs $\log P_{\text{SO}_2}$ συγκέντρωσης.

- **Εικ. 33** (a) Μικρογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (X150) μιας διατομής “προστατευτικού πολυμερούς” πάχους 200 μm, επάνω σε δοκίμιο μαρμάρου, (b – f) το προφίλ των συγκεντρώσεων των Ca και S με EPMA στη διατομή του πολυμερούς μετά επίδραση 50%, SO₂ + 50 % αέρα κορεσμένο σε υδρατμούς στους 25°C, μετά 2 μέρες (b), 6 μέρες (c), 7 μέρες (d), 13 μέρες(e), 20 μέρες (f).
- **Εικ. 34** Σχηματισμός γύψου σε δείγμα μαρμάρου μόνο επάνω στην επιφάνεια του “προστατευτικού πολυμερούς” πάχους 200 μm εξ’ αιτίας της διάχυσης (προφίλ Ca και S) για πολυμερές που δεν επιτρέπει τη διάχυση SO₂ και υδρατμών.
- **Εικ. 35** (a) Γυμνό μάρμαρο, (b) επιστρωμένο με αμιγές ακρυλικό, (c) επιστρωμένο με Coal Tar Epoxy, (c) επιστρωμένο με εποξυδικό, (e) επιστρωμένο με Chlorinated Rubber.
- **Εικ. 36** Χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης ανάλογα με τον τύπο του ημιαγωγού που βασίζεται σε οξειδία και υδροξείδια του αργιλίου, αμιγών ή ντοπαρισμένων.
- **Εικ. 37** Χρονική εξέλιξη ανάλογα με τον τύπο του ημιαγωγού, που βασίζεται σε οξειδία και υδροξείδια του Τιτανίου, αμιγών ή ντοπαρισμένων.
- **Εικ. 38** Χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης του τύπου του ημιαγωγού που βασίζεται στα οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου, αμιγή ή ντοπαρισμένα.
- **Εικ. 39** Ένας νέος σφόνδυλος με νέο μάρμαρο στον πέμπτο κίονα στον Παρθενώνα (Νότια πλευρά) (a) πριν και (b) μετά την επεξεργασία με τεχνητή πάτινα.

ISBN 960-214-036-4