

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΝΗΜΕΙΩΝ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ**

***ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ  
ΤΟΥ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ***

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**της**

**Έλσας Δρακοπούλου**

**Τεχνικός Συντήρησης  
Φιλολόγος Γαλλικής Γλώσσας**

**Επιβλέπων: Λέκτορας Αστέριος Μπακόλας  
Σχολή Χημικών Μηχανικών  
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών**

**Αθήνα, Οκτώβριος 2013**

## **Επιτροπή Επίβλεψης και Υποστήριξης**

Καθ. Α. Μοροπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Επ. Καθ. Στ. Κουρκουλής, Σχ. ΕΜΦΕ ΕΜΠ

Λεκτ. Α. Μπακόλας, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ (επιβλέπων)

Δρ. Μ. Καρόγλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Δρ. Ε. Αγγελακοπούλου, ΥΣΜΑ ΥΠΠΟ

Δρ. Β. Ελευθερίου, ΥΣΜΑ ΥΠΠΟ

Υπ. Δρ. Μ. Αποστολοπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

## **Επιτροπή Εξέτασης**

Καθ. Α. Μοροπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Καθ. Σ. Τσιβιλής, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Καθ. Κ. Χαριτίδης, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Αν. Καθ. Στ. Κουρκουλής, Σχ. ΕΜΦΕ ΕΜΠ

Λεκτ. Α. Μπακόλας, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Στους γενναιώδωρους συναδέλφους μου

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| <b>Πρόλογος</b> ..... | iii |
| <b>Περίληψη</b> ..... | iv  |
| <b>Abstract</b> ..... | v   |

### 1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

|   |    |
|---|----|
| <b>1.1</b> Μεταμορφωσιγενή Πετρώματα .....  | 1  |
| <b>1.2</b> Εξορυκτική δραστηριότητα και λατόμευση του πεντελικού μαρμάρου.....            | 7  |
| <b>1.3</b> Φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά του πεντελικού μαρμάρου.....                     | 9  |
| <b>1.4</b> Μορφές διάβρωσης του πεντελικού μαρμάρου.....                                  | 12 |
| <b>1.4.1</b> Οξινη προσβολή.....  | 12 |
| <b>1.4.2</b> Γυψοποίηση.....  | 13 |
| <b>1.4.3</b> Παγετός (Κύκλοι ψύξης-απόψυξης).....   | 14 |
| <b>1.4.4</b> Αιολική διάβρωση.....  | 15 |
| <b>1.4.5</b> Η δράση του νερού.....   | 15 |
| <b>1.4.6</b> Διαλυτά άλατα.....   | 15 |
| <b>1.4.7</b> Μεταλλικοί σύνδεσμοι .....   | 17 |
| <b>1.4.8</b> Ασυμβατότητα παλαιότερων επεμβάσεων: Η χρήση της λιθόκολλας Meyer .....      | 18 |
| <b>1.4.9</b> Ο βιολογικός παράγοντας διάβρωσης .....                                      | 19 |
| <b>1.5</b> Παλαιότερες επεμβάσεις στερέωσης και προστασίας σε μαρμάρινες επιφάνειες ..... | 20 |
| <b>1.5.1</b> Οξειδίο του πυριτίου.....  | 20 |
| <b>1.5.2</b> Υδροξειδίο του βαρίου .....  | 21 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1.5.3 | Υδρύαλος .....  | 22 |
| 1.5.4 | Φθοριούχες και φθοριοπυριτικές ενώσεις.....                               | 23 |
| 1.5.5 | Καζεΐνη και τα παράγωγά της .....   | 23 |
| 1.5.6 | Κερί .....  | 24 |
| 1.5.7 | Η Βελτιωμένη υδράσβεστος.....   | 24 |
| 1.5.8 | Παλαιότερη πιλοτική εφαρμογή υλικού προστασίας σε πεντελικό μάρμαρο ..... | 26 |

#### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ**

|  |    |
|--|----|
| <b>ΓΕΝΙΚΟΥ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ</b> ..... | 27 |
|--|----|

## **2. ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ**

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Περικρυσταλλική φθορά σε μαρμάρινες επιφάνειες .....             | 31 |
| 2.2 | Σύγχρονα υλικά για την στερέωση και την προστασία των λίθων..... | 39 |

#### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ**

|  |    |
|--|----|
| <b>ΕΙΔΙΚΟΥ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ</b> ..... | 75 |
|--|----|

## **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ** .....

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.1   | Διαγνωστικός έλεγχος της φθοράς.....  | 81 |
| 3.2   | Υλικά κατεργασίας στερέωσης και προστασίας - Εφαρμογή .....   | 82 |
| 3.3   | Έλεγχος και αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των υλικών κατεργασίας για την στερέωση και την προστασία του πεντελικού μαρμάρου ..... | 87 |
| 3.4   | Τεχνικές εξέτασης.....  | 88 |
| 3.4.1 | Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM) .....  | 88 |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| 3.4.2     | Στερεομικροσκόπιο.....  | 89  |
| 3.4.3     | Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....  | 90  |
| 3.4.4     | Στοιχειακή Μικροανάλυση (EDX).....  | 92  |
| 3.4.5     | Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό<br>Fourier (FT-IR).....                                       | 92  |
| 3.4.6     | Φασματοφωτόμετρο.....   | 95  |
| 3.4.7     | Μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής.....   | 96  |
| <b>4.</b> | <b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b> .....  | 100 |
| 4.1       | Διαγνωστικός έλεγχος των δοκιμίων πριν από την<br>κατεργασία .....                                      | 100 |
| 4.1.1     | Έλεγχος μορφολογίας μέσω μικροσκοπικών τεχνικών<br>.....  | 100 |
| 4.1.2     | Έλεγχος προϊόντων φθοράς μέσω της φασματοσκοπίας<br>υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).....    | 115 |
| 4.1.3     | Προσδιορισμός των χρωματικών παραμέτρων με τη<br>χρήση φασματοφωτόμετρου .....                          | 119 |
| 4.2       | Αποτίμηση της κατεργασίας στερέωσης και προστασίας<br>.....   | 120 |
| 4.2.1     | Έλεγχος της αποτελεσματικότητας της στερέωσης<br>και της προστασίας.....                                | 120 |
| 4.2.2     | Εξέταση της μορφολογίας των δοκιμίων μέσω<br>μικροσκοπικών τεχνικών.....                                | 128 |
| 4.2.3     | Έλεγχος των χρωματικών παραμέτρων με τη χρήση<br>φασματοφωτόμετρου.....                                 | 149 |
| 4.2.4     | Αποτίμηση του βαθμού πρόσφυσης των υλικών<br>στερέωσης μετά από την κατεργασία μέσω ηχοβόλισης<br>..... | 155 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>4.2.5</b> Αποτίμηση του βαθμού στερέωσης και προστασίας<br>μέσω του προσδιορισμού της στατικής γωνίας επαφής<br>..... | 165 |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ</b><br><b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ</b> .....   | 175 |
| <b>5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ</b> .....  | 173 |

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του ΕΜΠ με τίτλο: «Προστασία Μνημείων» Κατεύθυνση Β': «Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης». Θέμα της εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση της στερέωσης και προστασίας του πεντελικού μαρμάρου.

Βαθύτατες ευχαριστίες εκφράζονται:

Στη Διευθύντρια της Β' Κατεύθυνσης του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος «Προστασία Μνημείων» κ. Αντωνία Μοροπούλου για την επιλογή μου ως μιας από τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του τμήματος κατά το έτος 2012.

Στους κύριους εμπνευστές του θέματος της εργασίας αυτής: την Προϊσταμένη του Τομέα Συντήρησης της Υπηρεσίας Συντήρησης Μνημείων Ακροπόλεως, κ. Ελένη Αγγελακοπούλου και τον Λέκτορα κ. Αστέριο Μπακόλα του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για την καθοδήγηση και επίβλεψή τους καθώς και για την ευκαιρία που μου έδωσαν να εμπλουτίσω τις γνώσεις μου σχετικά με το πεντελικό μάρμαρο. Ιδιαίτερος ευχαριστώ τον επιβλέποντα Λέκτορα κ. Αστέριο Μπακόλα για τον χρόνο που αφιέρωσε στο να γίνει η εργασία αυτή κατά το δυνατόν πιο άρτια και για την υπομονή του. Στην Υ.Δ Μαίρη Αποστολοπούλου η οποία επεξεργάστηκε όλα τα αποτελέσματα των μετρήσεων, επιμελήθηκε την τελική μορφοποίηση και τον σχεδιασμό της παρουσίασης. Η συμβολή της στο τελικό αποτέλεσμα της εργασίας αυτής ήταν πολύ σημαντική. Η ενθάρρυνσή της υπήρξε διαρκής, το ίδιο και η υπομονή της. Στη Δρ. Μαρία Καρόγλου του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, για τη



φωτογράφιση και το σύνολο των μετρήσεων κατά τον έλεγχο της υδροφοβίωσης μέσω του προσδιορισμού της στατικής γωνίας επαφής. Στην Υ.Δ Ευαγγελία Ευνοπούλου και στην συμφοιτήτριά μου Ευαγγελία Αρβανίτη, για την προθυμία τους να με βοηθήσουν σε όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων. Στους συμφοιτητές μου, Μαργαρίτα Γριτσοπούλου, Αμάνη Σαΐντ και Βαγγέλη Μπούρμπο για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την περίοδο των σπουδών. Στην κυρία Θεοδώρα Τσιούρβα του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ για τις χρήσιμες υποδείξεις της κατά τη φωτογράφιση με το στερεομικροσκόπιο. Στον κύριο Πέτρο Σχοινά του Κέντρου Περιβάλλοντος και Ποιότητας Ζωής (Οριζόντιο Εργαστήριο) της Σχολής Χημικών Μηχανικών για τις σημαντικές παρατηρήσεις του σχετικά με τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Στην κυρία Δήμητρα Κανελλοπούλου του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών όπου έγινε η ηχοβόλιση των δοκιμίων. Στον κύριο Παναγιώτη Παπανδρεόπουλο του Κέντρου Περιβάλλοντος και Ποιότητας Ζωής (Οριζόντιο Εργαστήριο) της Σχολής Χημικών Μηχανικών όπου έγιναν οι μετρήσεις Φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier. Στον κύριο Κλεισθένη Δημητριάδη της εταιρίας Geoservice ο οποίος μας προμήθευσε μέρος των στερεωτικών υλικών για τις δοκιμές. Στον κύριο Παναγιώτη Τσαϊλά από το ΙΓΜΕ για τις χρήσιμες οδηγίες του στο θέμα της βιβλιογραφικής αναζήτησης. Στην τέως Διευθύντρια της ΥΣΜΑ κ. Μαρία Ιωαννίδου η οποία αποδέχτηκε το αίτημά μου σχετικά με την ειδική εκπαιδευτική άδεια και μου έδωσε έτσι την ευκαιρία να παρακολουθήσω τον κύκλο μαθημάτων του μεταπτυχιακού αυτού προγράμματος. Στην κυρία Εύη Παπακωνσταντίνου - Ζιώτη για την εύστοχη παρέμβασή της

στο ζήτημα της επιλογής κατεύθυνσης στο μεταπτυχιακό αυτό πρόγραμμα. Στην κυρία Βασιλική Ελευθερίου, Διευθύντρια της ΥΣΜΑ η οποία αποδέχτηκε το αίτημά μου για την συνέχιση της ειδικής άδειας με σκοπό την ολοκλήρωση των σπουδών. Στην Προϊσταμένη της γραμματείας της ΥΣΜΑ κ. Χαρά Παπανικολάου για την συνδρομή της στην έγκαιρη επίλυση των γραφειοκρατικών ζητημάτων τα οποία ανέκυψαν, κατά το πρώτο διάστημα των σπουδών. Στους αρχιτεχνίτες του συνεργείου της αναστήλωσης των Προπυλαίων: Γεώργιο Δεσύπρη, Αριστείδη Κλαύδιο, Ιάκωβο Κλαύδιο, Μπον Μόδεστο, Νικηφόρο Σαμψών και Ρομπέρτο Βιδάλη, για την πολύτιμη βοήθειά τους στην επιλογή και την κατάλληλη προετοιμασία των δοκιμίων του πεντελικού μαρμάρου που χρειάστηκαν για το πειραματικό μέρος. Στους συναδέλφους μου, του συνεργείου συντήρησης των Προπυλαίων για το ενδιαφέρον τους όλον αυτόν τον καιρό: την Ειρήνη Φραγκιαδάκη – στην οποία οφείλω και την συλλογή των φωτογραφιών από το αρχείο της ΥΣΜΑ -, τη Νιόβη Γεωργίου, την Αλεξάνδρα Μπιζίμη που βοήθησε σε διάφορα στάδια της εργασίας, τον Κώστα Μελά, την Ερμιόνη Τάκου, το Λεωνίδα Μιχαλάκο, τη Βούλα Βλαχούλη και τη Χριστίνα Χριστοπούλου. Στην επικεφαλής του συνεργείου συντήρησης των Προπυλαίων, Κατερίνα Φραντζικινάκη για την κατανόησή της κατά το διάστημα της απουσίας μου από την εργασία, αλλά και για την πολύπλευρη στήριξή της κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής. Η συμβολή της ήταν καθοριστική. Στο φίλο Αλέξανδρο Ζαφειρόπουλο για τη βοήθειά του στην επεξεργασία του φωτογραφικού υλικού. Στους φίλους Κώστα Μαϊστρέλη και Κώστα Δασκαλόπουλο, για την πολύτιμη συνδρομή τους κάθε φορά που ανέκυπτε κάποιο τεχνικό πρόβλημα.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της στερέωσης και της προστασίας του πεντελικού μαρμάρου. Χρησιμοποιήθηκαν τμήματα πεντελικού μαρμάρου προερχόμενα από την αναστήλωση του Νικόλαου Μπαλάνου (1909-1917) και την αναστήλωση του Αναστάσιου Ορλάνδου (1947-1957) από το μνημείο των Προπυλαίων της Ακρόπολης των Αθηνών. Το πειραματικό μέρος της εργασίας διαρθρώνεται σε τρία στάδια. Αρχικώς, έγινε διάγνωση της κατάστασης διατήρησης της επιφάνειας των δοκιμίων και του βαθμού φθοράς τους. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε κατεργασία των δοκιμίων με υλικά στερέωσης και προστασίας και τέλος, έγινε έλεγχος και αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των υλικών στερέωσης και προστασίας στο πεντελικό μάρμαρο. Ως υλικά κατεργασίας εφαρμόστηκαν: α) κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου, β) υδατικό αιώρημα του υδροξειδίου του ασβεστίου. Τα παραπάνω υλικά κατεργασίας εφαρμόστηκαν και με την προσθήκη στεατικού νατρίου με σκοπό την προστασία του πεντελικού μαρμάρου από τους εξωγενείς παράγοντες διάβρωσης μέσω των υδροφοβιοβικών ιδιοτήτων που παρέχει το στεατικό νάτριο. Για τη διάγνωση της υφιστάμενης κατάστασης του πεντελικού μαρμάρου εφαρμόστηκαν οι εξής τεχνικές: φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDX). Χρησιμοποιήθηκαν ακόμη, μικροσκοπικές μέθοδοι εξέτασης (FOM και στερεομικροσκόπιο) και επιπλέον έγιναν προκαταρκτικές μετρήσεις με φασματοφωτόμετρο για τον έλεγχο τυχόν χρωματικών μεταβολών κατά το στάδιο της αποτίμησης.

Κατά το στάδιο της αποτίμησης των δοκιμών, πραγματοποιήθηκαν όλες οι προαναφερθείσες τεχνικές. Επιπροσθέτως, έγιναν μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής για τον έλεγχο του βαθμού υδροφοβίωσης των υλικών κατεργασίας. Ακόμη, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε λουτρό υπερήχων ώστε να εκτιμηθεί η στερεωτική δράση και ο βαθμός πρόσφυσης των υλικών κατεργασίας με το υπόστρωμα. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, προκύπτει ότι το κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων με προσθήκη στεατικού νατρίου, σε συγκέντρωση 90 mg/l πληροί σε ικανοποιητικό βαθμό τα κριτήρια για την στερέωση και την προστασία του πεντελικού μαρμάρου, που έχει υποστεί περικρυσταλλική διάβρωση, επιτυγχάνοντας παράλληλα και την υδροφοβίωσή του.

## **ABSTRACT**

The purpose of this dissertation is to investigate the performance of the consolidating and protective effect of treatments carried out on pentelic marble specimens. For this work, parts of pentelic marble were used, deriving from two different restoration periods, both concerning the restoration of the Propylaea of the Acropolis of Athens. The intervention carried out by Nicolaos Balanos (1909-1917) and that one carried out by Anastasios Orlandos (1947-1957). Alcohol-based nanodispersion of calcium hydroxide and suspension of traditional lime were performed with and without the addition of sodium stearate. During the diagnostic process of the subordinate condition of the marble, fibre optics microscopy, infrared spectroscopy with Fourier transformation as well as colorimetric tests were applied. Throughout the phase of the evaluation, the water static contact angle measurement was applied for the examination of the hydrophobicity achieved. Ultrasonic treatment of specimens was also carried out. (Samples were immersed in deionized water in an upright position. Sonication occurred for 5 minutes and samples were immediately rinsed with deionised water and dried at 60<sup>0</sup> C for 24 hours prior to weighing.) The process was repeated five times in order to study the adhesion degree with the substrate. The results showed that the nanodispersion of calcium hydroxide with the addition of 90 mg/l sodium stearate fills to a satisfying degree the criteria as far as the optimal consolidation and protection treatment of the pentelic marble is concerned.



## **1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ**

### **1.1 Μεταμορφωσιγενή Πετρώματα**

Η γένεση του Ελληνικού χώρου από γεωλογικής πλευράς, οφείλεται στην Αλπική ορογένεση, στην ανάδυση δηλαδή των Ελληνίδων οροσειρών από τα νερά ενός μεγάλου ωκεανού, της Τιθύος θάλασσας [1]. Στο κομμάτι του ωκεανού που περιέκλειε τον ελληνικό χώρο αποτέθηκαν ιζήματα ανθρακικής κυρίως σύστασης. Όταν τα προϋπάρχοντα ανθρακικά πετρώματα βρεθούν στην περιοχή σύγκλισης, στις ζώνες υποπροέλασης και στο μέτωπο της σύγκρουσης των λιθοσφαιρικών πλακών τότε μεταμορφώνονται σε γνήσια μάρμαρα. Οι γεωτεκτονικές ζώνες του ελληνικού χώρου περιέχουν κατά κύριο λόγο σχηματισμούς αλπικής ηλικίας 20-200 εκατομμυρίων χρόνων. Τα πλούσια κοιτάσματα μαρμάρου ήταν γνωστά στην αρχαιότητα, ενώ η χρήση του υλικού ανάγεται στην προϊστορική περίοδο [2].

Επειδή η διάκριση μεταξύ ορυκτού και πετρώματος δεν είναι πάντοτε αυτονόητη, παρακάτω δίνονται οι ορισμοί για τον πρώτο και τον δεύτερο όρο αντιστοίχως. Ορυκτά είναι τα φυσικά, ομογενή και ανόργανα συστατικά του στερεού φλοιού της γης [3]. Το κάθε ορυκτό έχει συγκεκριμένη και μοναδική χημική σύσταση και κρυσταλλική δομή. Πρόκειται για ομογενή σώματα από τα οποία αποτελούνται οι κόκκοι ενός πετρώματος ή και ενός μεταλλεύματος. Τα πετρώματα συναποτελούν τον στερεό φλοιό της γης, δηλαδή της λιθόσφαιρας. Σχηματίζονται από ένα ή περισσότερα ορυκτολογικά συστατικά [4]. Ανάλογα με τον τρόπο που σχηματίζονται διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: α) εκρηξιγενή ή πυριτικά ή μαγματικά, β) ιζηματογενή και γ) μεταμορφωσιγενή ή κρυσταλλοσχιστώδη. Το μάρμαρο του Διονύσου ανήκει στην τελευταία κατηγορία. Πρόκειται για ανθρακικής σύστασης μεταμορφωμένο πέτρωμα. Αυτό σημαίνει

ότι έχει υποστεί ένα πλήθος ορυκτολογικών και δομικών μεταβολών μέχρις ότου ανακτήσει την ισορροπία του [5].

Η διαδικασία της μεταμόρφωσης διαφοροποιεί τη διάταξη των ορυκτών δημιουργώντας είτε ζωνώδη, είτε σχιστοφυή ιστό, ενώ είναι πιθανό να επαναδιαμορφώσει και την ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων [6].

Παρόλα αυτά, στα μάρμαρα δεν παρατηρούνται σημαντικές ορυκτολογικές μεταβολές. Η πιο συνηθισμένη διαφορά που εντοπίζεται, έγκειται στο ότι οι κόκκοι του ασβεστόλιθου οι οποίοι πριν τη μεταμόρφωση είναι μικροί και άορατοι στο μικροσκόπιο, μετά τη μεταμόρφωση, είναι πλέον ορατοί ακόμη και με γυμνό μάτι, γεγονός που οφείλεται στην συμπύκνωση των κόκκων σε μεγαλύτερους κρυστάλλους κατά τη φάση της ανακρυστάλλωσης.

Τα μάρμαρα είναι προϊόν της περιοχικής ή ορογενετικής μεταμόρφωσης ανθρακικών ιζηματογενών πετρωμάτων [7]. Χαρακτηριστικό της διαδικασίας αυτής είναι το μεγάλο εύρος τιμών που παρατηρείται στη θερμοκρασία και στην πίεση καθώς επίσης και στην ποικιλία που επικρατεί σε ότι αφορά την πίεση της ρευστής φάσης και τις παραμορφωτικές τάσεις. Είναι σαφές, ότι ο γεωλογικός χρόνος, κατά τον οποίο συντελούνται οι μεταβολές αυτές, είναι πολύ μεγάλος. Για παράδειγμα τα πεντελικά μάρμαρα είναι ηλικίας 350 εκατομμυρίων χρόνων. Κατά τη διαδικασία αυτή, μεγάλες μάζες πετρωμάτων βρέθηκαν σε βαθύτερα σημεία του φλοιού της γης, έφθασαν σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία, μεταμορφώθηκαν και κινήθηκαν ξανά προς την επιφάνεια, όπου και εμφανίστηκαν στα βουνά και στους λόφους. Κατά τη φάση της μεταμόρφωσης του ασβεστόλιθου σε μάρμαρο, οι αλλαγές είναι τόσο δραστικές, που τα αποτυπώματα της ιζηματογενούς προέλευσης εξαλείφονται πλήρως (οργανικές ουσίες, απολιθώματα). Ανάλογα με τις επικρατούσες κάθε φορά συνθήκες, διακρίνουμε την υψηλού, μεσαίου και χαμηλού



βαθμού μεταμόρφωση. Το βάθος στο οποίο συντελείται η μεταμόρφωση αλλάζει την πίεση, καθιστώντας την άλλες φορές υψηλότερη από την θερμοκρασία κι άλλες φορές, ίση με αυτήν [8].

Στην πρώτη περίπτωση δημιουργείται ο προσανατολισμός των διαφόρων ορυκτολογικών συστατικών του πετρώματος ο οποίος καλείται σχιστότητα. Στη δεύτερη περίπτωση, λαμβάνει χώρα η ανακρυστάλλωση του πετρώματος και η δημιουργία νέων ορυκτών, πιο σταθερών από πλευράς μορφολογίας. Τα μάρμαρα δύνανται να σχηματιστούν και στις τρεις θερμοκρασιακές ζώνες: υψηλή (καταζώνη), μέση (μεσοζώνη), χαμηλή (επιζώνη).

Θεμελιώδες ορυκτό του μαρμάρου είναι ο ασβεστίτης ο οποίος αποτελεί και την πλέον σταθερή μορφή του ανθρακικού ασβεστίου. Οι υπόλοιπες τέσσερις μορφές του ανθρακικού ασβεστίου είναι ο αραγωνίτης, τα  $\text{CaCO}_3$  II και  $\text{CaCO}_3$  III που σχηματίζονται συνθετικά σε υψηλές πιέσεις και ο μετασταθής βατερίτης  $\mu\text{-CaCO}_3$  [9]. Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα [9]. Η στοιχειώδης κυψελίδα του είναι ρομβόεδρος με πλευρά  $a = 6.37 \text{ \AA}$  και γωνία  $\alpha = 46^\circ 05''$  και αντιστοιχεί σε δυο μόρια ανθρακικού ασβεστίου. Ο στοιχειώδης κρύσταλλος του ασβεστίτη είναι ρομβοεδρικός με τέλειο σχισμό κατά  $\{101\ 1\}$ . Σχισμός είναι η ιδιότητα των κρυστάλλων των ορυκτών να σπάζουν σε ορισμένα παράλληλα επίπεδα που ορίζονται από τη μοριακή τους κατασκευή. Ο ασβεστίτης είναι ένα ανθρακικό άλας με τελειότατο σχισμό, συνεπώς σε μηχανική καταπόνηση (κρούση, πίεση) αποχωρίζεται τους κρυστάλλους ασβεστίτη σε επίπεδες επιφάνειες. Στην κρυσταλλική του μορφή παρουσιάζει λάμψη, ενώ στη γερή του, όταν δηλαδή εμφανίζεται σε συσσωματώματα κόκκων ή μικρών κρυστάλλων σε ακανόνιστο σχήμα, χάνει αυτή τη λάμψη. Έχει ισχυρή διπλοδιαθλαστικότητα, (δείκτες διάθλασης  $n = 1.658$ ,  $n = 1.486$ ) είναι άχρωμος ή και λευκός. Η πυκνότητά του είναι

2.71 g/m<sup>-3</sup> και η σκληρότητά του είναι 3 στην σκληρομετρική κλίμακα Mohs. Ο κρύσταλλος είναι ιοντικός με ένα υψηλό ποσοστό δεσμών ομοιοπολικού χαρακτήρα. Η διαλυτότητα του ασβεστίτη στο νερό στους 25<sup>0</sup> C είναι ελάχιστη: 0.015 g/l. Διαλύεται όμως εύκολα σε αραιά οξέα με χαρακτηριστικό αναβρασμό εξαιτίας της έκλυσης του διοξειδίου του άνθρακα. Ο μηχανισμός με τον οποίο διαλυτοποιείται ο ασβεστίτης, αποτελεί αντικείμενο της έρευνας, καθώς συνδέεται άμεσα με τη διάβρωσή του και κατ' επέκταση με τη διάβρωση που υφίσταται ένας σημαντικός αριθμός αρχαίων μνημείων. Έχει παρατηρηθεί, πως σε χαμηλές τιμές pH, η ταχύτητα διαλυτοποίησης ελέγχεται από τη διάχυση των ιόντων υδρογόνου στη μάζα του, ενώ σε υψηλότερες τιμές pH η ταχύτητα καθορίζεται από τις επιφανειακές αντιδράσεις. Στη μια περίπτωση, η επιφάνεια των κόκκων ομαλοποιείται ενώ, αντιθέτως στη δεύτερη, οι επιφανειακές ρωγμές και ατέλειες προχωρούν σε βάθος.

Η κρυσταλλική δομή, η σκληρότητα, ο σχισμός, οι μηχανικές παραμορφώσεις (ελαστικές-πλαστικές), η αντοχή, η θερμική διαστολή και η μόνιμη και παροδική διάθλαση απαρτίζουν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των ορυκτών. Πρωτεύοντα ρόλο κατέχει ανάμεσά τους η κρυσταλλική δομή. Βασικό χαρακτηριστικό της κρυσταλλικής ύλης είναι η ανισοτροπία που παρουσιάζουν πολλές ανυσματικές ιδιότητες.

Λόγω της ανισοτροπίας, πολλές φορές, ορυκτά με την ίδια ακριβώς σύσταση, αλλά διαφορετική κρυσταλλική δομή, εμφανίζουν παραλλαγές στις φυσικομηχανικές τους ιδιότητες (αραγωνίτης - ασβεστίτης). Ο ιστός αναφέρεται στο μέγεθος και στο είδος των συστατικών ενός ανθρακικού πετρώματος, καθώς και στον τρόπο με τον οποίο συνδέονται τα συστατικά αυτά. Η σύσταση, το μέγεθος, το σχήμα και ο βαθμός συγκόλλησης ενός ιζήματος, όπως επίσης και η γεωμετρία των πόρων του, καθορίζουν την τελική μορφή που θα

αποκτήσει ο ιστός. Η υφή από την άλλη πλευρά, σχετίζεται με τη διάταξη των διαφόρων ορυκτολογικών συστατικών στο χώρο, με το είδος της κατασκευής που παρουσιάζουν, αλλά και με την τελική τους μορφή, έτσι όπως αυτή προκύπτει ύστερα από την πλήρωση του χώρου. Η πλειονότητα των πετρωμάτων είναι ανισότροπα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται, είτε σε κάποιο στάδιο της ιζηματογένεσης, είτε στις κατευθυνόμενες πιέσεις. Κοινό χαρακτηριστικό των μεταμορφωμένων πετρωμάτων είναι η ανισοτροπία τους ως προς τη μηχανική τους συμπεριφορά, ανάλογα με το αν τα υπεισερχόμενα μεγέθη δρουν κάθετα ή παράλληλα προς τον ζωνώδη ή τον σχιστοφυή ιστό τους **[10]**.

Κατά τη μεταμόρφωση, οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη αναπτύσσονται στο μάρμαρο με τρόπο ώστε να διασφαλίζεται η μικρότερη δυνατή διεπιφάνεια μεταξύ των κρυστάλλων και η πιο σταθερή διάταξη από πλευράς ενέργειας. Ο τρόπος διάταξης των ατόμων, διαφέρει για κάθε ορυκτό, ενώ ο τρόπος σχηματισμού των κρυστάλλων, παραμένει υπό διερεύνηση. Είναι γνωστό ότι εξαιτίας των συνθηκών που επικρατούν κατά τη μεταμόρφωση, το μέγεθος των κρυστάλλων μεγαλώνει. Το σχήμα τους επηρεάζεται από τις διευθυνόμενες πιέσεις, οι οποίες, όταν υπερσχύσουν διαμορφώνουν επιμήκεις ή πεπλατυσμένους κρυστάλλους ή ακόμη και επιφανειακή φολίδωση. Το μέγεθος των κρυστάλλων εκφράζεται από τη μέση διάμετρο και κυμαίνεται από 0.1–6 mm. Το μάρμαρο έχει όψη κρυσταλλικών συσσωματωμάτων, των οποίων οι μικρές επιφάνειες ανακλούν το φως προκαλώντας την ίδια εντύπωση που δίνουν οι κόκκοι ζάχαρης όταν λαμπυρίζουν στο φως **[11]**. Τα κρυσταλλικά αυτά συσσωματώματα εμπεριέχουν μεγάλες ποσότητες ασβεστίτη ο οποίος στο μητρικό πέτρωμα είχε στιφρή ή μικροκρυσταλλική υφή. Καθώς το μητρικό πέτρωμα συμπιέστηκε και θερμάνθηκε τα συσσωματώματα αυτά ανακρυσταλλώθηκαν. Από την σύντομη

ταχύτητα ψύξης «γεννιέται» το λεπτόκοκκο πεντελικό μάρμαρο υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο.

Συχνά, εντοπίζονται και προσμίξεις σε χαμηλά ποσοστά, οι οποίες πιθανώς να προϋπήρχαν στο μητρικό πέτρωμα.

Πιο συνηθισμένες είναι οι ακόλουθες προσμίξεις: ανθρακούχες οργανικές ενώσεις (βιτουμένια), οξείδια του σιδήρου, ανθρακικό μαγνήσιο, διάφορα σισηρομαγνησιούχα ορυκτά και ακόμη, δολομίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, σερικήτης, αλβίτης, επίδοτο, σερπεντινίτης, γραφίτης, αιματίτης, λειμωνίτης, αργιλικά ορυκτά κ.ά.

Τα δευτερεύοντα αυτά στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία εντοπίζονται, σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι φάσεις των διαφορετικών αυτών ορυκτών δημιουργούν τοπικά κέντρα με εντελώς ξεχωριστή σύσταση και ιδιότητες. Όπως η πλειονότητα των ορυκτών, έτσι και το μονόμεικτο μάρμαρο χαρακτηρίζεται από μεγάλη ενεργειακή σταθερότητα, η οποία οφείλεται στη γεωλογική του ηλικία. Τα επουσιώδη ορυκτά που συναντώνται στο πεντελικό μάρμαρο είναι ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο αλβίτης και ο αιματίτης **[12]**.

Το μάρμαρο του Διονύσου οφείλει το χιονόλευκό του χρώμα στο μηχανισμό ανάκλασης του φωτός. Όταν δηλαδή, το φως, διεισδύσει στο εσωτερικό του ανακλάται σε αραιότερες επιφάνειες ασυνέχειας χωρίς να απορροφάται.

Η χαρακτηριστική μαρμαρυγή σχετίζεται κι αυτή με το φως που ανακλάται πάνω στις σχισμογενείς έδρες των κρυστάλλων του ασβεστίτη. Το πεντελικό μάρμαρο επιτρέπει τη διέλευση του φωτός από πλακίδια πάχους 15 mm. Οι τιμές του συμπαγούς  $\Sigma$  κυμαίνονται από 0.900-0.998, και είναι πάντοτε μικρότερες από τη μονάδα, δηλώνοντας την σχέση μεταξύ φαινόμενου ειδικού βάρους και απόλυτου ειδικού βάρους. Ο ιστός του μαρμάρου είναι γενικά ξενοβλαστικός (το ανθρακικό ορυκτό δεν αναπτύσσεται κατά τις

κρυσταλλικές έδρες, σε αντίθεση με τον μητρικό ασβεστόλιθο). Στην περίπτωση του μαρμάρου του Διονύσου είναι γρανοβλαστικός πράγμα που επιβεβαιώνει και η σακχαροκοκκώδης μορφή του.

## **1.2 Εξορυκτική δραστηριότητα και λατόμευση του πεντελικού μαρμάρου**

Η εξόρυξη του μαρμάρου από το οποίο κατασκευάστηκαν πολλά μνημεία μείζονος σημασίας, ανάμεσα στα οποία και τα μνημεία της Ακρόπολης των Αθηνών, γινόταν στη θέση Σπηλιά **[13]**. Η δραστηριότητα του συγκεκριμένου λατομείου συνεχίστηκε μέχρι και τη δεκαετία του 1970, οπότε διακόπηκε με το νόμο 386/76, η λειτουργία των λατομείων της Πεντέλης στη νότια πλευρά της, εξαιτίας της παρατεταμένης και αλόγιστης εκμετάλλευσής της κατά τα προηγούμενα έτη. Η περιοχή του Διονύσου είναι η συνέχεια του Πεντελικού όρους προς βορρά και αποτελείται από τα ίδια μεταμορφωμένα πετρώματα που συναντώνται και στον κύριο όγκο του Πεντελικού **[14]**. Το Πεντελικό όρος χαρακτηρίζεται από το μεταμορφωμένο, μεσοζωϊκής ηλικίας σύστημα της βορειοανατολικής Αττικής, καθώς και από νεογενείς και τεταρτογενείς σχηματισμούς. Ειδικότερα: α) το κατώτερο μάρμαρο αποτελεί το υπόστρωμα και τον πυρήνα της μορφολογικής έξαρσης, β) οι μαρμαρυγιακοί ασβεστόλιθοι εντοπίζονται πάνω από το κατώτερο μάρμαρο, γ) το ανώτερο μάρμαρο, το οποίο αναπτύσσεται στα υψηλότερα στρώματα και διαμορφώνει τα ανώτερα τμήματα των προλόφων του Πεντελικού όρους. Η εμβριθής μελέτη του Καθηγητή Μανόλη Κορρέ μας προσφέρει μεγάλο πλούτο στοιχείων σχετικά με την εξορυκτική δραστηριότητα κατά τους αρχαίους χρόνους, όπως επίσης και με τη θέση των σημαντικών, για την εποχή εκείνη λατομείων **[15]**. Σύμφωνα με τον ίδιο μελετητή, τα αρχαία λατομεία αναπτύσσονταν

στη νοτιοδυτική πλευρά του Πεντελικού όρους, η οποία με κατεύθυνση ΝΔ-ΒΑ εκκινεί από τη βάση και φτάνει στην κορυφογραμμή νοτιοανατολικά του όγκου της μορφής. Εκεί, ακριβώς στην ακμή της ράχης αυτής, υπήρχαν δύο παράλληλες φλέβες από άριστης ποιότητας μάρμαρο. Μεσολαβούσε μια ακόμη φλέβα, μη εκμεταλλεύσιμου όμως πετρώματος. Στο σημείο αυτό διεξαγόταν κατά την αρχαιότητα η λατόμευση του χιονόλευκου μαρμάρου. Η περιοχή αυτή ονομάστηκε μεταγενέστερα και «Άσπρα Μάρμαρα» και σε αυτήν βρίσκεται και το λατομείο της Σπηλιάς, ο πιο σημαντικός ίσως μάρτυρας και πηγή πληροφοριών, για τη διάταξη των λατομείων, αλλά και για τον σοφό και προγραμματισμένο τρόπο με τον οποίο αυτά λειτουργούσαν και με τον οποίο γινόταν η βαρειά και βαθεία εξόρυξη. Χαρακτηριστική είναι στην ευρύτερη περιοχή και η παρουσία θρησκευτικών χώρων αφιερωμένων κατά πάσα πιθανότητα στις Νύμφες και τον Πάνα, απαραίτητων για την καλή έκβαση των εργασιών των αρχαίων τεχνιτών και για την προστασία τους. Η λατόμευση, ξεκινά, στους κλασσικούς χρόνους ενώ ακμάζει κυρίως κατά το 2ο μ.Χ αιώνα. Κατά την περίοδο αυτή, από Πεντελικό μάρμαρο κατασκευάζεται το Ολυμπείο, ανακατασκευάζεται το Στάδιο και οικοδομείται το Ωδείο του Ηρώδη του Αττικού. Στην συνέχεια, κατά την ελληνιστική περίοδο, τους ρωμαϊκούς και βυζαντινούς χρόνους το μάρμαρο εξάγεται, για αυτό και τα ίχνη της οδού λιθαγωγίας μας οδηγούν στον Πειραιά. Αργότερα, μέχρι και την ίδρυση του νέου ελληνικού κράτους, παρατηρείται ύφεση της λειτουργίας τους η οποία ξαναζωντανεύει με αφορμή την οικοδόμηση του παλατιού του Όθωνα - την σημερινή Βουλή - ευτυχώς όμως διακόπτεται η εξόρυξη, προτού οι βλάβες στο περιβάλλον των λατομείων να μην είναι αντιστρέψιμες **[16]**.

Κατά το διάστημα 1900 - 1950, η εξόρυξη του μαρμάρου γινόταν κατά κύριο λόγο στην περιοχή Αλεποβούνι του όρους Υμηττού. Παράλληλα, και παρά τη δύσκολη πρόσβαση στην

Πεντέλη, τρία λατομεία λειτουργούσαν ακόμη: το Βαθύ Ρέμα, το Σουληνάρι και το λατομείο της Σπηλιάς. Μεταπολεμικά, η έντονη οικοδομική δραστηριότητα ανάγκασε τα αρχαία λατομεία να επαναλειτουργήσουν, με τρόπο τόσο αλόγιστο ώστε να χρειαστεί τελικώς ένας νόμος για να παύσει την σπάταλη κακοδιαχείριση των λατομείων και τη βάνουση διατάραξη του φυσικού τοπίου, μάρτυρα ανεκτίμητων στοιχείων της γεωλογικής εξέλιξης και της αρχαίας τεχνολογίας. Από το 2000 και έπειτα, τα λατομεία Ραΐκου, Μαλτέζου, Κοκκιναρά χρησιμοποιήθηκαν ως αποθεσιοθάλαμοι των υλικών εκσκαφής που προέρχονταν από τις εργασίες της Αττικής οδού. Ωστόσο, εξαιρετικής ποιότητας λευκό μάρμαρο συνεχίζει να εξορύσσεται στη θέση Διονυσοβούνι στην περιοχή του Διονύσου, δραστηριότητα που εξελίσσεται σε εννέα μέτωπα επίγειας εξόρυξης και δύο υπόγειας, με τη μέθοδο των θαλάμων μετά στύλων.

### **1.3 Φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά του πεντελικού μαρμάρου**

Κατά την επισκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με τις μηχανικές αντοχές του μαρμάρου παρατηρείται μεγάλη διασπορά, ως προς τα αποτελέσματα. Οι διαφορές αυτές προκύπτουν πρωτίστως από την ίδια τη φύση του υλικού - το μάρμαρο είναι ανισότροπο - και δευτερευόντως από τις διακυμάνσεις στο είδος των δοκιμίων, τις διαστάσεις τους και τη μέθοδο φορτίσεως. Προσμίξεις από άλλα ορυκτολογικά στοιχεία, μικρορωγμές και ασυνέχειες επηρεάζουν κατά πολύ τη μέτρηση των μηχανικών αντοχών. Για μια πιο εποπτική εικόνα παρατίθενται αποτελέσματα από αρκετούς ερευνητές [15].

**Πίνακας 1:** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών προσδιορισμού του μέτρου ελαστικότητας του πεντελικού μαρμάρου.

| Πηγή                   | Τύπος και διαστάσεις δοκιμίων (cm) | Αριθμός δοκιμίων | Μέση Τιμή E (MPa) | Παρατηρήσεις   |
|------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|--|
| Ζάμπας 1989            | Πρισματικά<br>19×16.5×80           | 3                | 23000             | Κάμψη τριών σημείων (διεύθυνση κρυσταλλικού ιστού παράλληλη στη φόρτιση) |
| Θεοχάρης 1976          | -                                  | -                | 42880             | Δυναμικό E   |
| Mitsui et al. 1992     | Κυλινδρικά<br>Φ 5×11               | 6                | 89800             | Θλίψη  |
| Τάσσιος 1984           | Κυλινδρικά<br>Φ 10×10              | -                | 62000             | Θλίψη  |
| Τασογιαννό-πουλος 1986 | Πρισματικά<br>2×2×24               | -                | 55200             | Δυναμικό E   |

**Πίνακας 2:** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών προσδιορισμού του λόγου Poisson του πεντελικού μαρμάρου.

| Πηγή               | Τύπος και διαστάσεις δοκιμίων (cm) | Αριθμός δοκιμίων | Μέση τιμή (ν) | Παρατηρήσεις         |
|--------------------|------------------------------------|------------------|---------------|----------------------|
| Mitsui et al. 1992 | Κυλινδρικά<br>Φ5×11                | 6                | 0.33          | Θλίψη<br>max35min.31 |
| Τάσσιος 1984       | Κυλινδρικά<br>Φ10×10               | -                | 0.35          | Θλίψη                |



**Πίνακας 3:** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών πεντελικού μαρμάρου σε ανεμπόδιστη θλίψη.

| Πηγή                  | Τύπος και διαστάσεις δοκιμίων (cm) | Αριθμός δοκιμίων | Μέση τιμή θλιπτικής αντοχής (MPa) | Παρατηρήσεις                             |
|-----------------------|------------------------------------|------------------|-----------------------------------|--|
| Διαμαντοπούλου 1973   | Πλάκες d=2                         | 2                | 116                               | Φόρτιση σε επιφάνεια $\Phi 3.5\text{cm}$ |
| Ζάμπας 1989           | Πρισματικά 5×5×15                  | 43               | 58.5                              | Κέντρο Ερευνών Δ.Ε                       |
| Θεοχάρης              | Πρισματικά 7×7×7                   | 3                | 77.8                              | Από άμορφο αρχαίο θραύσμα                |
| Mitsui et al. 1992    | Κυλινδρικά $\Phi 5 \times 11$      | 6                | 86.1                              | 80.1min-92.4max                          |
| Τάσσιος 1984          | Κυλινδρικά $\Phi 10 \times 10$     | -                | 75                                | Αδημοσίευτα αποτελέσματα                 |
| Τασογιαννόπουλος 1986 | Κυλινδρικά $\Phi 6 \times 15$      | -                | 60                                | Ικανός αριθμός δοκιμίων                  |

**Πίνακας 4:** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εφελκυστικής αντοχής πεντελικού μαρμάρου.

| Πηγή          | Τύπος και διαστάσεις δοκιμίων (cm) | Αριθμός δοκιμίων | Μέση τιμή εφελκυστικής αντοχής (MPa) | Παρατηρήσεις        |
|---------------|------------------------------------|------------------|--------------------------------------|---------------------|
| Ζάμπας 1989   | Κυλινδρικά $\Phi 3.5 \times 15$    | 68               | 19.4±3 - 13.1±2.7                    | Κάμψη τριών σημείων |
| Θεοχάρης 1976 | Πρισματικά 2×2×26                  | 3                | 18.4                                 | Κάμψη τριών σημείων |
| Mitsui et al. | Πρισματικά                         | 6                | 14.8                                 | Κάμψη τριών         |

|                            |                        |   |                  |                               |
|----------------------------|------------------------|---|------------------|-------------------------------|
| al.1992                    | 4×4×16                 |   |                  | σημείων<br>12min-16.3<br>max. |
| Σκουλικίδης<br>et al.1993  | Πρισματικά<br>5×1.2×10 | 5 | 2.38<br>1.65     | Μονοαξονικός<br>εφελκυσμός    |
| Τάσσιος 1984               | Κυλινδρικά<br>Φ10×10   | - | 3.4              | Brazilian<br>test             |
| Τασογιαννό-<br>πουλος 1986 | Πρισματικά<br>2×2×20   | - | 21.5             | Κάμψη τριών<br>σημείων        |
| Zezza 1992                 | Κυλινδρικά<br>Φ3.5-5.2 | - | 6±0.7<br>4.1±0.3 | Brazilian<br>test<br>h=0.5÷1Φ |

\*Σημείωση: τα δυο αποτελέσματα στη μέση τιμή της εφελκυστικής αντοχής αφορά το πρώτο στην περίπτωση που η διεύθυνση του ιστού του μαρμάρου είναι κάθετη στη φόρτιση και το δεύτερο στην περίπτωση που η διεύθυνση είναι παράλληλη στη φόρτιση αντιστοίχως.

#### 1.4 Μορφές διάβρωσης του πεντελικού μαρμάρου

##### 1.4.1 Όξινη προσβολή

Η υγρή απόθεση των ρύπων λαμβάνει χώρα όταν, οι αέριοι ρύποι που έχουν διαλυθεί στο νερό της βροχής, έρθουν σε επαφή με το υλικό. Στην περίπτωση αυτή η βροχή καλείται όξινη **[18]**. Το νερό της βροχής διαλύει τα όξινα συστατικά της ατμόσφαιρας. Στις αστικές περιοχές παρατηρείται αυξημένο ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα (σε σχέση με τα φυσιολογικά επίπεδα) καθώς επίσης και διοξειδίου του θείου, τριοξειδίου του θείου και οξειδίου του αζώτου. Όλα αυτά διαλύονται στο νερό της βροχής σχηματίζοντας ανθρακικό οξύ, θειικό οξύ και νιτρικό οξύ αντιστοίχως. Σε μη ρυπασμένη ατμόσφαιρα, όπου επιδρά μόνο το διοξείδιο του άνθρακα, το μάρμαρο προσβάλλεται,

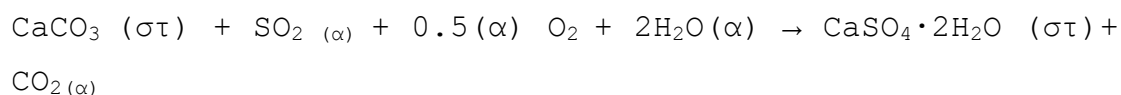
καθώς το ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται σε διαλυτό όξινο ανθρακικό ασβέστιο κατά την εξής αντίδραση:



Καθώς το νερό εξατμίζεται, το ευδιάλυτο  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  μεταπίπτει σε ανθρακικό ασβέστιο με τη μορφή αραγωνίτη ή ασβεσίτη. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα στους  $25^\circ \text{C}$  ευνοούν την απόθεση ασβεσίτη στο διάλυμα  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , πρακτικά όμως παρατηρείται εναπόθεση αραγωνίτη με τη γνωστή ζαχαροειδή μορφή [19]. Αυτό εξηγείται, από την εναπόθεση ανθρακικού ασβεστίου σε πολύ λεπτές στοιβάδες νερού υπό τη μορφή μικρών κρυστάλλων που σχηματίζουν τελικώς αραγωνίτη. Πάνω από τους  $30^\circ \text{C}$  σχηματίζεται ασβεσίτης.

#### 1.4.2 Γυψοποίηση

Στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή η επιφάνεια μιας πέτρας δε διαβρέχεται, τότε το διοξείδιο του θείου της ατμόσφαιρας οδηγεί στην παρακάτω αντίδραση:



**Εικόνα 1: Γυψοποιημένη μαρμάρινη επιφάνεια**

Σε αυτήν την περίπτωση, το ανθρακικό ασβέστιο, κύριο συστατικό του μαρμάρου, μετατρέπεται σε ένυδρο θειικό ασβέστιο, δηλαδή σε γύψο. Η δράση αυτή ονομάζεται γυψοποίηση ή διαφορετικά, θείωση και μπορεί να συμβεί

ακόμη και σε κλειστούς χώρους όπως είναι τα μουσεία. Η ταχύτητά της εξαρτάται από την ποιότητα του πετρώματος, την καθαρότητά του, τη θερμοκρασία, την υγρασία και τη μερική πίεση του διοξειδίου του θείου. Το σχηματιζόμενο πάχος της γύψου σχετίζεται και αυτό με το πέτρωμα, την ταχύτητα της αντίδρασης και το υφιστάμενο μικροκλίμα. Εντούτοις, μέσα από την αποκάλυψη του μηχανισμού γυψοποίησης, διαπιστώθηκε ότι το στρώμα αυτό της γύψου λειτουργεί προστατευτικά όπου υπάρχει, διασώζοντας το ανάγλυφο σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στην περίπτωση της όξινης προσβολής όπου εξαλείφονται οι λεπτομέρειες, διαλύονται οι εξοχές και χάνεται κάθε ίχνος ανάγλυφου και γενικώς γλυπτικών λεπτομερειών.

#### **1.4.3 Παγετός (Κύκλοι ψύξης – απόψυξης)**

Το νερό διεισδύει στο εσωτερικό της πέτρας μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης ή και μέσω των ρωγμών που έχουν ήδη δημιουργηθεί στην πέτρα. Όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από το σημείο τήξης του νερού, εξασκούνται υψηλές μηχανικές τάσεις λόγω του μεγαλύτερου όγκου του πάγου (9.3% μεγαλύτερος από τον όγκο του νερού) που μπορούν να οδηγήσουν μέχρι και σε θραύση της πέτρας.

Η αύξηση του όγκου λόγω παγετού δημιουργεί πιέσεις, με αποτέλεσμα τη θραύση της πέτρας ύστερα από επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης. Η θερμοκρασία πήξης του νερού μειώνεται με τη διάλυση, ρυπαντών σε αυτό, όπως είναι το διοξείδιο του θείου, το τριοξείδιο του θείου, το νιτρικό οξύ και το υδροχλωρικό οξύ, συνεπώς στην περίπτωση αυτήν το φαινόμενο παρατηρείται σε θερμοκρασίες κάτω από το μηδέν.

#### **1.4.4 Αιολική διάβρωση**

Ο άνεμος διατηρεί αιωρούμενα τα στερεά σωματίδια όπως είναι η αιθάλη, τα οξειδία των μετάλλων, οι άργιλοι, η γύψος, το τσιμέντο, η άμμος, που μεταφέρονται από τον αέρα ως σκόνη (σωματίδια μεγέθους 1–150 μm) ή ως καπνός (σωματίδια μεγέθους κάτω από 0.5 μm). Τα μεγαλύτερα σωματίδια δημιουργούν ένα είδος αμμοβολής στην επιφάνεια της πέτρας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό κυψελίδων και την απομείωση της αρχικής επιφάνειας και των ανάγλυφων, ενώ με την παράλληλη δράση του χλωριούχου νατρίου σε θαλάσσιο περιβάλλον, παρατηρούνται βελονισμοί.

Τα κολλοειδή σωματίδια διαστάσεων κάτω των 0.5 μm κροκκιδώνονται στις επιφάνειες των μνημείων, ιδίως δε, σε αυτές που υπάρχει γύψος, ανάλογα με την σύστασή τους, προκαλούν, συγχρόνως και χρωματική αλλοίωση. Για παράδειγμα, τα οξειδία του σιδήρου προσδίδουν κοκκινωπή χροιά, ενώ η αιθάλη μαύρη.

#### **1.4.5 Η δράση του νερού**

Το μάρμαρο περιέχει συχνά προσμίξεις αργιλοπυριτικών ορυκτών. Οι περισσότερες άργιλοι είναι θιξότροπες, ως εκ τούτου, κατά την ξήρανση της πέτρας μετατρέπονται σε σκόνη. Αντιθέτως, με την απορρόφηση του νερού, διογκώνονται. Η διόγκωσή τους κυμαίνεται από 0.03% κατά την ενυδάτωση έως και 0.3%, προκαλώντας υψηλές μηχανικές τάσεις.

#### **1.4.6 Διαλυτά άλατα**

Τα πιο συνηθισμένα διαλυτά άλατα στην πέτρα είναι τα θειικά, τα νιτρικά, τα ανθρακικά, τα χλωριούχα αλκάλια

και οι αλκαλικές γαίες. Η πηγή τους μπορεί να είναι τα υπόγεια ύδατα, τα οποία ανέρχονται στην πέτρα μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης. Ύδατα, που γειτνιάζουν με ανθρώπινη δραστηριότητα συνήθως είναι πλούσια σε νιτρικά και χλωριόντα. Άλλη πηγή διαλυτών αλάτων μπορεί να είναι η θάλασσα, σε περιοχές που απέχουν μέχρι 150 χιλιόμετρα από αυτήν, μέσω της αλατονέφωσης. Οι όξινοι ρυπαντές που προσβάλλουν απευθείας την πέτρα σχηματίζοντας άλατα ασβεστίου είναι ακόμη μια πηγή διαλυτών αλάτων. Η επαφή με το τσιμέντο (ή άλλου είδους υλικά που χρησιμοποιούνται σε αναστηλωτικές εργασίες) αποτελεί σημαντική πηγή θειικών, ανθρακικών και διαλυτών πυριτικών αλάτων. Τα ανθρακικά και πυριτικά μετατρέπονται σε θειικά όταν υπάρχει διοξείδιο του θείου στην ατμόσφαιρα. Το τσιμέντο δημιουργεί αλκαλικό περιβάλλον με τιμή pH η οποία μπορεί να φτάσει μέχρι και 9.5. Τα κυριότερα άλατα είναι τα: Χλωριούχα - νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου -, τα θειικά - νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου -, τα νιτρικά - νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου, αμμωνίου-, τα ανθρακικά - μαγνησίου, καλίου, νατρίου -. Τα διαλυτά άλατα είναι ευκίνητα και παρασύρονται από το νερό της βροχής εκτός και εντός της πέτρας.

Παρατεταμένη παραμονή τους στο εσωτερικό της πέτρας προξενεί την κόπωσή της και επιταχύνει τη διάβρωσή της. Ένα επικίνδυνο φαινόμενο που παρατηρείται συχνά, είναι η κρυστάλλωση αλάτων στους πόρους των υλικών, όπου συσσωρεύονται και επισημαίνεται διάνοιξη των πόρων και ρηγματώσεις, λόγω ανάπτυξης μηχανικών τάσεων. Ιδιαίτερα ευκίνητα είναι και τα χλωριούχα άλατα τα οποία χαλαρώνουν την κρυσταλλική δομή της πέτρας διεισδύοντας στο εσωτερικό της. Είναι επίσης υπεύθυνα και για την κυψελοειδή μορφή διάβρωσης. Σε συνδυασμό με τα θειικά άλατα (γύψος) προξενούν απολεπίσεις στην πέτρα. Ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας τα θειικά και

τα ανθρακικά άλατα υπάρχουν και σε άνυδρη αλλά και σε αρκετές ένυδρες μορφές. Κατά την μετάπτωσή τους από μια ένυδρη μορφή σε μίαν άλλη, ο όγκος τους μεταβάλλεται, προκαλώντας την ανάπτυξη μηχανικών τάσεων, στο εσωτερικό της πέτρας.

#### **1.4.7 Μεταλλικοί σύνδεσμοι**

Οι μεταλλικοί σύνδεσμοι οξειδώνονται με μικρή ή μεγάλη ταχύτητα ανάλογα με το είδος του μετάλλου και τις συνθήκες περιβάλλοντος και διογκώνονται εξαιτίας του σχηματισμού στην επιφάνειά τους προϊόντων διάβρωσης (οξειδία του σιδήρου, βασικά ανθρακικά άλατα του χαλκού κ.ά). Λόγω της αύξησης του όγκου αναπτύσσονται τάσεις που μπορεί να οδηγήσουν μέχρι και σε θραύση του δομικού υλικού.

#### **1.4.8 Ασυμβατότητα Παλαιότερων Επεμβάσεων**

##### **Η χρήση της λιθόκολλας Meyer**

Το φθινόπωρο του 1891 ο Ziller συνιστά τη χρήση της λιθόκολλας Meyer για την συγκόλληση ετοιμόρροπων τμημάτων του Παρθενώνος θεωρώντας ότι η κόλλα αυτή του εργοστασίου E.Fr. Meyer του Freiburg παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων [20].



**Εικόνα 2: Εφαρμογή της λιθόκολλας Meyer**

Η μεγάλη της πλαστικότητα είναι ιδανική για συμπληρώσεις, εφαρμόζεται δε εν ψυχρώ χωρίς προηγούμενη

επεξεργασία και στεγνώνει ταχύτατα. Αντιθέτως, κατά την ίδια χρονική περίοδο, ο Joseph Durm είναι τελείως αρνητικός ως προς τη χρήση της κονίας αυτής, διότι γνωρίζει ήδη τη διωστική της ιδιότητα, υπεύθυνη για τη φθορά πολλών αρχαίων μνημείων **[21]**. Ο ίδιος είχε κατά νου την έκθεση σχετικά με τα αποτελέσματα από τη χρήση της κόλλας στα λουτρά Badenweiler, όπου είχε κριθεί τελείως ακατάλληλη λόγω των θραύσεων που προκάλεσε στα μάρμαρα. Παρόλα αυτά η λιθόκολλα Meyer χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα από την Αρχαιολογική Υπηρεσία από το τέλος του 19<sup>ου</sup> αιώνα ως το 1976 στα μνημεία **[22]**.

Από πλευράς σύστασης πρόκειται για ανόργανη κονία οξυχλωριούχου μαγνησίου αποτελούμενη από δύο συστατικά: μια λευκή σκόνη (οξειδίο του μαγνησίου) και ένα διαυγές υγρό (χλωριούχο μαγνήσιο). Τουλάχιστον τρία είδη της είναι γνωστά: μια Γερμανικής προέλευσης, μια Γαλλικής - που φέρει το όνομα του Γάλλου χημικού Sorrel ο οποίος πρώτος την αναφέρει το 1876 - και μια Ελληνικής προέλευσης. Η υψηλή της περιεκτικότητα σε χλωριούχα άλατα δημιούργουσε διαβρωτικό περιβάλλον στην περιοχή των σιδηρών συνδετήριων συνδέσμων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία προϊόντων φθοράς μεγαλύτερου όγκου και την επακόλουθη θραύση του μαρμάρου λόγω των μηχανικών τάσεων που αναπτύσσονταν **[23]**.

Η παρουσία των διαλυτών αλάτων που μετανάστευσαν από το υλικό αυτό στο εσωτερικό της πέτρας, με τους κύκλους κρυστάλλωσης και διάλυσης ευθύνονταν και για την αποσάθρωση της πέτρας. Παράλληλα, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας η κονία υδρολύεται εύκολα παράγοντας χλωριούχο μαγνήσιο και υδροξείδιο του μαγνησίου. Το χλωριούχο μαγνήσιο που προκύπτει, σε υψηλή υγρασία, υδρολύεται και πάλι, παράγοντας υδροξείδιο του μαγνησίου και υδροχλωρικό οξύ.



Από μελέτες προκύπτει, ότι στην περίπτωση που το χλωριούχο μαγνήσιο δεν εκπλυθεί, αλλά παραμένει σε επαφή με την κονία, τότε επιταχύνει την αποσάθρωση της πέτρας. Για αυτό σε περιοχές που δεν εκπλένονται από τη βροχή έχουν παρατηρηθεί λευκά στίγματα στο μάρμαρο και αποδυνάμωση της ίδιας της κονίας. Στο μάρμαρο λόγω του χαμηλού πορώδους, το πρόβλημα που προκάλεσε η χρήση της λιθόκολλας αφορά κυρίως στα σημεία όπου ο ιστός δεν είναι αμιγώς ασβεστιτικός, αλλά περιέχει και άλλες προσμίξεις.

#### **1.4.9 Ο βιολογικός παράγοντας διάβρωσης**



**Εικόνα 3: Βιοδιάβρωση σε μαρμάρινη επιφάνεια**

Η βιοδιάβρωση αποτελεί έναν ακόμη καθοριστικό παράγοντα φθοράς και στην περίπτωση του πεντελικού μαρμάρου. Σε ότι αφορά τα δομικά υλικά των μνημείων, ο βιολογικός παράγοντας ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για την περαιτέρω φυσικοχημική και μηχανική τους φθορά [24]. Οι φυτικοί οργανισμοί (ανώτερη χλωρίδα) βρίσκουν δίοδο μέσω των αρμών και των μικρορωγμών που ήδη υπάρχουν στους λίθους προκαλώντας σημαντικά προβλήματα μηχανικής φύσης λόγω των τάσεων, που ασκεί το ριζικό τους σύστημα. Παράλληλα, οι εκκρίσεις που αποβάλλουν ευθύνονται για τα χημικής υφής προβλήματα τα οποία επιβαρύνουν τους λίθους.

Εξίσου βλαπτική είναι και η παρουσία των μικροοργανισμών. Η επιλιθική και ενδολιθική μικροχλωρίδα που εντοπίζεται στα μνημεία μπορεί να προκαλέσει χρωματικές αλλοιώσεις στο μάρμαρο λόγω της συνεργιστικής δράσης των χρωστικών που περιέχουν οι μικροοργανισμοί και

των αιωρούμενων σωματιδίων του ρυπασμένου αστικού περιβάλλοντος [25].

Επιπροσθέτως, οι εκκρίσεις οργανικών οξέων και άλλων διαβρωτικών ενώσεων κάποιων τύπων μικροοργανισμών διαλυτοποιούν το ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου και δυσχεραίνουν την υφιστάμενη κατάσταση. Μικρορωγμές που έχουν ήδη σχηματιστεί μπορεί να διευρυνθούν ασκώντας μηχανικές τάσεις στο υλικό, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν μέχρι και σε θραύση του μαρμάρου. Συχνό είναι και το φαινόμενο, οργανικά κατάλοιπα της μικροχλωρίδας να αποτελούν θρεπτική ύλη, για άλλα είδη μικροοργανισμών με αποτέλεσμα, το πρόβλημα να επιτείνεται.

## **1.5 Επεμβάσεις στερέωσης και προστασίας σε μαρμάρινες επιφάνειες**

### **1.5.1 Οξειδίο του πυριτίου**

Η χρήση του οξειδίου του πυριτίου συνίσταται στην καθίζηση στους πόρους του μαρμάρου ή της πέτρας οξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) από πυριτικό τετραιθύλιο (αιθυλικός εστέρας του πυριτικού οξέως) ή από φθοριοπυριτικό άλας ή και στη χρήση του ως αιώρημα κολλοειδούς οξειδίου του πυριτίου [26].

Θεωρούνταν ότι αυξάνει τις μηχανικές αντοχές του υλικού, σφραγίζοντας τους πόρους του αλλά και συγχρόνως ότι οδηγεί σε ύφεση των μηχανισμών διάβρωσής τους. Η μέθοδος εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1861 και είχε για ορισμένες περιπτώσεις πέτρας πλούσιας σε πυριτικά άλατα, θετικά αποτελέσματα. Για τους ασβεστόλιθους (μάρμαρα) κρίθηκε ακατάλληλη, διότι ο συντελεστής θερμικής διαστολής του οξειδίου του πυριτίου είναι πολύ διαφορετικός από τον ασβεστίτη, το κύριο συστατικό των ασβεστόλιθων, κι αυτό είχε ως αποτέλεσμα να

δημιουργούνται επιφανειακές αλλά και εσωτερικές ρηγματώσεις.

### **1.5.2 Υδροξείδιο του βαρίου**

Η χρήση διαλύματος ή αιωρήματος υδροξειδίου του βαρίου, είτε μόνο του, είτε σε ανάμιξη με υδροξείδιο του ασβεστίου, είτε και μαζί με ουρία ξεκίνησε το 1862. Το υδροξείδιο του βαρίου μετατρέπεται με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας σε ανθρακικό βάριο και νερό. Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αποτέλεσε η ελάχιστη ικανότητα σύνδεσης μεταξύ των σωματιδίων (κόκκων, κρυστάλλων) γι' αυτό και εφαρμόστηκε πολύ περιορισμένα, σε ασβεστόλιθους και μάρμαρο.

Το υδροξείδιο του βαρίου και το υδροξείδιο του ασβεστίου σε μορφή διαλύματος, έχουν χρησιμοποιηθεί ως υλικά στερέωσης. Τα διαλύματα αυτά αντιδρώντας με το διοξείδιο του άνθρακα ή με άλλους ατμοσφαιρικούς ρυπαντές, σχηματίζουν, αδιάλυτα ανθρακικά ή θειικά άλατα αντίστοιχα.

Σε κάποιες μελέτες αναφέρθηκαν αρχικώς καλά αποτελέσματα, όμως η καθίζηση νέων κρυσταλλικών υλικών περιορίστηκε στα επιφανειακά στρώματα, προκαλώντας σε συνδυασμό με την επίδραση της ατμόσφαιρας, αποφλοιώσεις. Αργότερα αναπτύχθηκε μια άλλη τεχνική, που περιγράφεται ως καθίζηση από ομοιογενές διάλυμα, παρουσία ουρίας. Η ουρία σε πυκνά διαλύματα υδροξειδίου του βαρίου, υφίσταται βραδεία υδρόλυση.

Εκτός από την αμμωνία, απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα που θεωρείται ότι εξουδετερώνει το διάλυμα υδροξειδίου με αποτέλεσμα την καθίζηση κρυσταλλικού συνδετικού υλικού. Τα ασβεστιτικά υλικά με την ουρία σχηματίζουν ιδιαίτερα επιθετικά άλατα, που επιταχύνουν τη φθορά. Η στερεωτική δράση αυτού του είδους προϊόντων

είναι τουλάχιστον αμφίβολη, εξαιτίας της μη ελεγχόμενης ανάπτυξης των κρυστάλλων στο εσωτερικό της διαβρωμένης πέτρας. Τα παραπάνω, σε συνδυασμό με την υψηλή τοξικότητα των διαλυμάτων βαρίου κάνουν τα διαλύματα αυτά επισφαλή για την υγεία των εργαζόμενων, και τα καθιστούν ακατάλληλα για χρήση.

### **1.5.3 Υδρύαλος**

Πρόκειται για διασπορά σε μη στοιχειομετρική αναλογία οξειδίου του πυριτίου σε υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου, που ξεκίνησε να χρησιμοποιείται το 1873 από τον Γάλλο F. Kuhlmann. Επειδή ύστερα από πρότασή του, η μέθοδος με πυριτικό κάλιο είχε εφαρμοστεί με θετικά αποτελέσματα στις Βερσαλλίες, στο Παλάτι του Fontenebleau, στο δημαρχείο της Lyon, στον καθεδρικό ναό της Chartres, στο Λούβρο, στη Notre Dame στο Παρίσι, ο Kuhlmann έστειλε δείγμα του υλικού ώστε να εφαρμοστεί στα μνημεία της Ακρόπολης. Εγκρίθηκε μάλιστα η πιλοτική εφαρμογή του.

Δεν είναι γνωστό αν η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε τελικώς. Η χρήση της πάντως αντεδεικνύεται διότι το μίγμα αυτό έχει pH 13, πολύ μεγαλύτερο από 8 που είναι το όριο της μη διαλυτικής δράσης στην πέτρα και στο μάρμαρο. Συγχρόνως, σε συνδυασμό με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας και παρουσία υγρασίας μετασχηματίζεται σε οξείδιο του πυριτίου και ανθρακικά άλατα νατρίου ή καλίου. Επικάθεται δηλαδή στους πόρους και στην επιφάνεια άμορφο οξείδιο του πυριτίου, το οποίο εμφανίζεται υπό μορφή λευκών εξανθημάτων. Οι παραπάνω ουσίες λόγω της έντονης ροφητικής τους ικανότητας αποτελούν και αιτία για την κατακάθιση των αιωρούμενων σωματιδίων στην επιφάνεια των λίθων.

#### 1.5.4 Φθοριούχες και φθοριοπυριτικές ενώσεις

Το υδροφθορικό οξύ άρχισε να χρησιμοποιείται το 1860 μετατρέποντας την επιφάνεια του μαρμάρου σε φθοριούχο ασβέστιο, καταστρέφοντας έτσι τα στρώματα γύψου και τις φυσικές πάτινες. Είτε σε μορφή σκόνης, είτε ως μικροκρυσταλλικό δεν επιδεικνύει καλή πρόσφυση με την επιφάνεια. Σε μάρμαρα ή πορώδεις πέτρες δημιουργεί κατάστικτες επιφάνειες με βελονισμούς. Αντιδρά με το αργίλιο των αργιλοπυριτικών ενώσεων και παράγει το δηλητηριώδες (όπως άλλωστε είναι και το ίδιο) αέριο  $\text{SiF}_4$ .

Χρησιμοποιήθηκε για την συντήρηση της μητρόπολης Bramberg στην Γερμανία με αποτέλεσμα να επιταχύνει δραματικά τη φθορά και τελικώς να καταστρέψει τα αγάλματα. Επί Νικολάου Μπαλάνου αποφασίστηκε η επίχριση των γλυπτών της Ακρόπολης με φθοριοπυριτικές ενώσεις. Δεν έγινε γνωστό αν τελικώς εφαρμόστηκαν. Ακόμη, άλλες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν παλαιότερα είναι τα προϊόντα γάλακτος, το ασπράδι του αβγού, τα ούρα αλόγου, το λινέλαιο, τα λίπη, το κερί, οι παραφίνες, οι φυσικές ρητίνες, η δεξτρίνη, οι φυτικές και ζωϊκές κόλλες, η κόλλα Meyer, το γαλλικό χρώμα (πιθανόν υδραυλική άσβεστος) κ.α. Παρακάτω δίνονται ορισμένα στοιχεία για τα υλικά αυτά, ώστε να κατανοηθεί η παλαιότερη χρήση τους στην συντήρηση.

#### 1.5.5 Καζεΐνη και παράγωγά της

Πρόκειται για γαλάκτωμα (σφαιρίδια υγρού διασκορπισμένα σε διαστάσεις μεταξύ 1 και 500 nm σε υγρό) λιποσφαιρίων (ελαϊκό και παλμιτικό λίπος) σε υδατικό διάλυμα λευκωμάτων (καζεΐνη, γαλακτολεύκωμα, γαλακτοσφαιρίνη), υδατανθράκων (λακτόζη), ενζύμων αλάτων (φωσφωρικά και ασβεστίου, νατρίου, καλίου, σιδήρου) και

βιταμινών (A, B1, B2, C, D). Το χρησιμοποιούσαν ως συγκολλητικό, λόγω της καζεΐνης, που πολυμερίζεται με φορμαλδεΰδη (παρασκευαζόταν πλαστικά: γαλάλιθος).

Η φορμαλδεΰδη μπορούσε να σχηματιστεί από την ενζυμική αποικοδόμηση ή από την οξείδωση των λιποσφαιρίων του γάλακτος. Σε σύντομο χρονικό διάστημα υφίσταται μικροβιακή αποσύνθεση. Η παρουσία του προκαλεί μεγαλύτερο εποικισμό της επιφάνειας με φυτικούς και ζωϊκούς οργανισμούς και επομένως παρατηρείται αυξημένη βιολογική προσβολή της πέτρας.

#### **1.5.6 Κερί**

Αποτελείται από εστέρες μονοσθενών αλκοολών και καρβοξυλικών οξέων φυτικής, ζωϊκής και ορυκτολογικής προέλευσης. Χρησιμοποιήθηκε ως μονωτικό και ως βερνίκι.

Χρησιμοποιούνταν όχι μόνο στην συντήρηση της πέτρας, αλλά και στην εγκουστική ζωγραφική και στη γλυπτική για τη χύτευση ορειχάλκινων αγαλμάτων.

#### **1.5.7 Η Βελτιωμένη υδράσβεστος**

Όταν η βελτιωμένη υδράσβεστος δεχτεί την επίδραση του διοξειδίου της ατμόσφαιρας μετατρέπεται σε ασβεστίτη (ένα μέρος είναι αραγωνίτης). Ο λόγος επομένως, που προτιμάται έναντι όλων των άλλων υλικών, είναι ότι το ανθρακικό ασβέστιο είναι χημικά και κρυσταλλογραφικά όμοιο με το ανθρακικό ασβέστιο που αποτελεί τα μάρμαρα και τα ασβεστιτικά πετρώματα.

Ωστόσο, διαφέρει ως προς τη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες. Παρουσιάζει τρία μειονεκτήματα:

α) Η ταχύτητα ενανθράκωσης είναι πολύ χαμηλή, β) η ενανθράκωση δεν επιτελείται σε ολόκληρο το βάθος του υλικού, γ) ακόμη και όταν επιτευχθεί το μέγιστο ποσοστό

ενανθράκωσης, η μηχανική αντοχή και η σκληρότητα του ανθρακικού ασβεστίου παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Για την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων αυτών, γίνεται προσθήκη εκ των προτέρων κόνεως (ασβεστίτης ή αραγωνίτης) πρόσφατα παρασκευασμένου ή λειοτριβημένου ασβεστόλιθου είτε από ηθελημένη, είτε από ατελή πύρωση ασβεστόλιθου για παρασκευή της υδρασβέστου. Η πρόσμιξη αυτή του προϊόντος μιας αντίδρασης από την αρχή καλείται αυτοκατάλυση και επιταχύνει την αντίδραση.

Συγχρόνως, η ύπαρξη από την αρχή, κόκκων ανθρακικού ασβεστίου σε όλη τη μάζα διευκολύνει τον σχηματισμό του ανθρακικού ασβεστίου σε όλη τη μάζα. Αν το ανθρακικό ασβέστιο έχει τη μορφή αραγωνίτη το ποσοστό του τελικού αραγωνίτη είναι πολύ περισσότερο από ότι αν δεν γίνει προσθήκη αραγωνίτη στο ανθρακικό ασβέστιο. Ο αραγωνίτης προσβάλλεται από τους ρυπαντές πολύ λιγότερο από τον ασβεστίτη και είναι πολύ σκληρότερος. Με την προσθήκη αυτή αίρονται τα δύο πρώτα προβλήματα.

Σύμφωνα με τον τύπο Hanch - Pech μεταξύ ελάχιστης δύναμης ( $F$ ) για πλαστική παραμόρφωση και μέσης διαμέτρου ( $d$ ) των κόκκων ενός στερεού: η μηχανική αντοχή ενός στερεού είναι τόσο μεγαλύτερη όσο η διάμετρος των κόκκων του είναι μικρότερη.

Εξαιτίας της αύξησης της ταχύτητας ενανθράκωσης με την προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου, οι κόκκοι του ανθρακικού ασβεστίου, που σχηματίζονται από την υδράσβεστο, είναι μικροί και η μηχανική αντοχή μεγαλύτερη. Έτσι εξαλείφεται και το τρίτο πρόβλημα. Με τη δημιουργία τεχνητής ατμόσφαιρας μεγάλης συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα, τα αποτελέσματα ως προς την αύξηση της ταχύτητας ανθράκωσης είναι πολύ θετικά .

### **1.5.8 Παλαιότερη πιλοτική εφαρμογή υλικού προστασίας σε πεντελικό μάρμαρο**

Διάλυμα 3,33 g Paraloid B72 σε 3,33 l τολουόλιου με προσθήκη n-ημιαγωγών δοκιμάστηκε κατά το παρελθόν ως υλικό προστασίας του πεντελικού μαρμάρου. Πρόκειται για διαφανές και άχρωμο διάλυμα. Με την προσθήκη των n-ημιαγωγών παραμένει γαλακτερό σε μορφή ιζήματος. Ως n-ημιαγωγοί χρησιμοποιήθηκαν οξειδία αργιλίου, τιτανίου και υδροξείδια τιτανίου καθώς και οξειδία του σιδήρου.

Σύμφωνα με τον μακροσκοπικό έλεγχο μετά την εφαρμογή του προστατευτικού παρατηρήθηκαν : α) στην επιφάνεια του μαρμάρου (στις εξοχές) μικροί λευκοί κόκκοι, οι οποίοι παραμένουν όπως εμφανίστηκαν αρχικά χωρίς να εξελίσσονται, β) μικρής κλίμακας χρωματική αλλοίωση, γ) στις περιοχές όπου υπήρχε απώλεια υλικού στην επιφάνεια το προστατευτικό παρουσιάζει πιο έντονη στιλπνότητα, δ) σε ορισμένα σημεία της επιφάνειας παρατηρείται εμφανώς ρόφηση του υλικού (55 ημέρες μετά την επέμβαση και μετά από βροχή), στ) σε περιοχές όπου είχαν προηγηθεί σφραγίσεις (εφαρμογή κονιαμάτων) το τελικό αποτέλεσμα δίνει εικόνα διαβρεγμένης περιοχής, ε) σε περιοχή όπου η παρουσία των αργιλοπυριτικών προσμίξεων είναι έντονη, η συμπεριφορά του υλικού δείχνει ικανοποιητική. Το υλικό προστασίας εφαρμόστηκε πιλοτικά και προέκυψαν κάποια συμπεράσματα σχετικά με αυτό.

Οι n-ημιαγωγοί λειτουργούν θετικά εξαλείφοντας τις γνωστές αρνητικές ιδιότητες του πολυμερούς το οποίο λειτουργεί ως φορέας στο διάλυμα. Το επίστρωμα που δημιουργείται είναι πλήρως αντιστρεπτό. Ο n-ημιαγωγός μετατρέπει το υπεριώδες φως σε ορατό και προφυλάσσει με τον τρόπο αυτόν το πολυμερές, αποτρέποντας το συνηθισμένο κιτρίνισμα του συγκεκριμένου πολυμερούς κατά τη γήρανσή του. Ωστόσο, μετά την παρασκευή του διαλύματος και μετά



την προσθήκη των n-ημιαγωγών, παραμένει ίζημα, το οποίο δυσχεραίνει την ομοιόμορφη εφαρμογή του υλικού προστασίας.

Αλλαγή στον τρόπο ανάδευσης (π.χ με μαγνητικό αναδευτήρα) μετά την προσθήκη της χρωστικής θα μπορούσε ίσως να ελαχιστοποιήσει τις περιοχές υπονόμησης και να αποτρέψει την εμφάνιση των άσπρων μικρών κόκκων που διαπιστώνονται στην επιφάνεια του μαρμάρου κατά τη διάρκεια της βροχής έχοντας υπόψη ότι το υλικό παρουσιάζει αυξημένες ροφητικές ικανότητες.

### **Βιβλιογραφικές Παραπομπές**

#### **Γενικού Θεωρητικού Μέρους**

**[1]** Κ. Ρήγας-Γ. Οριανός, Γεωλογική δομή και ζώνες μαρμαροφορίας του ελληνικού χώρου, 1989 σελ 59-60. Πρακτικά συνεδρίου: Το Ελληνικό Μάρμαρο 25-26 Μαΐου Θεσσαλονίκη, Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος

**[2]** Αναστάσιος Ορλάνδος Τα υλικά δομής των αρχαίων Ελλήνων και οι τρόποι εφαρμογής αυτών. Βιβλιοθήκη της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας, 1955-60, Αριθ. 37 σελ. 75

**[3]** ΕΜΠ Σχολή μηχανικών μεταλλείων μεταλλουργών. Τομέας γεωλογικών επιστημών και υδρογεωλογίας

Ι. Ηλεκτρονικές σημειώσεις διαλέξεων Πρώτη διάλεξη: Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των ορυκτών (2005)  
[http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d3d09d8\\_gr](http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d3d09d8_gr)

Ημερομηνία πρόσβασης : 2/1/2014

**[4]** Ι. Παπαγεωργάκης-Ι. Κουμαντάκης Τεχνική πετρογραφία, Αθήνα, 1984 σελ. 8

**[5]** Νομικός Π. Παύλος, Υπόγεια εκμετάλλευση στο Πεντελικό όρος. ΕΜΠ Τμήμα Μεταλλείων-Μεταλλουργών Τομέας Μεταλλευτικής Διπλωματική εργασία, 1995

**[6]** Ανανίας Τσιραμπίδης 1996 Τα ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα Θεσσαλονίκη Εκδόσεις University Studio Press σελ. 25

**[7]** Ελευθερία Ν. Δαβή Πετρολογία Δεύτερη έκδοση, Αθήνα, 1974 σελ. 346

**[8]** Λάριου Ειρήνη Προσδιορισμός της προέλευσης του μαρμάρου αρχαίων μνημείων με φυσικές μεθόδους. ΕΜΠ Σχολή εφαρμοσμένων μαθηματικών και φυσικών επιστημών, 2011

**[9]** Παύλος Γ. Μαρίνου ΕΜΠ Τμήμα πολιτικών μηχανικών Γεωτεχνικός Τομέας : Βοηθήματα για τη θεωρία Αθήνα, 1993, σελ. 51 Τομέας Φυσικής σελ. 7

**[10]** Καλλέργης Δ. Θεοδωράτος Μια συλλογή από ελληνικά ορυκτά πετρώματα και μεταλλεύματα. Εκδότης Χ. Κατωμέρης, Αθήνα, 1977, σελ. 52-53

**[11]** Ευαγγελία Τζαγκαράκη Τεχνητή γήρανση μαρμάρων από το πεντελικό όρος και την Καρράρα της Ιταλίας με τη μέθοδο της παγοκρυσπληξίας. Πολυτεχνείο Κρήτης: Τμήμα μηχανικών ορυκτών πόρων. Μεταπτυχιακή Διατριβή, 2004, σελ. 10

**[12]** Εκπαιδευτικό υλικό: Μια μέρα στην Ακρόπολη: η κατασκευή ενός αρχαίου ναού. Υπουργείο Πολιτισμού-Α' Εφορεία Προϊστορικών και κλασσικών αρχαιοτήτων-ΕΣΜΑ Εκπαιδευτικά Προγράμματα, σελ. 2

**[13]** Μερτζάνης Α., Σκοτίδα Α., Ευθυμίου Γ. και Ζακυνθινός Γ. Διαχρονική εξέλιξη της κατάστασης περιβάλλοντος (γεωλογία-γεωμορφές) και των χρήσεων γης, σε αργούντα λατομεία του Πεντελικού όρους (Αττική). Bulletin of the Geological Society of Greece Vol. XXXVI Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress Thessaloniki, 2004, σελ. 216

**[14]** Νομικός Π. Παύλου Υπόγεια εκμετάλλευση μαρμάρου στο Πεντελικό όρος. ΕΜΠ Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Τομέας Μεταλλευτικής, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, 1995

**[15]** Μανόλης Κορρές Από την Πενιέλη στον Παρθενώνα, Αθήνα 1994, σελ: 71, 78, 94

**[16]** Κώστας Η. Μπίρης Αι Αθήναι από του 19<sup>ου</sup> εις τον 20<sup>ο</sup> αιώνα, Αθήνα 2005, σελ. 7

**[17]** Κώστας Ζάμπας, Μελέτη αποκαταστάσεως Παρθενώνος, Τόμος 3β, ΕΣΜΑ, 1994

**[18]** Μαλβίνα Όρκουλα, Μηχανισμοί διάλυσης ασβεστολιθικών δομικών υλικών. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2000 σελ. 26

**[19]** Ελένη Ν. Κρητικού, Σύσταση επικαθίσεων, ανακρυσταλλώσεων αποκατάσταση και προστασία του μαρμάρου. Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών Τμήμα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, ΕΠΜ, Αθήνα, 1994, σελ. 5-11

**[20]** Φανή Μαλλούχου-Tufano Η αναστήλωση των αρχαίων μνημείων στη νεώτερη Ελλάδα (1834-1939). Βιβλιοθήκη της

εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας Αρ.176, Αθήνα 2008, σελ.79

**[21]** Φανή Μαλλούχου-Tufano Η αναστήλωση των αρχαίων μνημείων στη νεώτερη Ελλάδα (1834-1939). Βιβλιοθήκη της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας Αρ.176, Αθήνα 2008, σελ.81

**[22]** Φανή Μαλλούχου-Tufano Η αναστήλωση των αρχαίων μνημείων στη νεώτερη Ελλάδα (1834-1939). Βιβλιοθήκη της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας Αρ.176, Αθήνα 2008, σημ. 253, σελ. 147

**[23]** Τ.Τανούλας, Μ.Ιωαννίδου, Α.Μωραΐτου Μελέτη αποκαταστάσεως των Προπυλαίων, Τόμος 1, Υπουργείο Πολιτισμού - ΕΣΜΑ, Αθήνα, 1994

**[24]** Διονύσης Γαρμπής, Σοφία Παπιδά, Εύη Παπακωνσταντίνου Πρόγραμμα ελέγχου βιοδιάβρωσης στα μνημεία της Ακρόπολης. Έκθεση για δοκιμαστικές κατά χώρα εφαρμογές βιοκτόνων κατά την περίοδο 2006-2009. Αποτελέσματα και συμπεράσματα για τη χρήση τους. ΥΣΜΑ, Μάιος 2011

**[25]** S. B Curri, K. Αναγνωστίδης, W. E Crumbein, C. E Urzi, A. Πανταζίδου Συμβολή του βιολογικού παράγοντα στη φθορά των μνημείων της Ακρόπολης. Συντήρηση της επιφάνειας των μνημείων της Ακρόπολης, ΕΣΜΑ, Αθήνα, 1994

**[26]** Θ. Ν Σκουλικίδης Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2000, σελ. 23-25

## 2. ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

### 2.1 Περικρυσταλλική φθορά σε μαρμάρινες επιφάνειες

Η κύρια δυσκολία που εντοπίζεται σε αρκετές έρευνες έγκειται στο να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί φθοράς των υλικών, οι οποίοι σχετίζονται μεταξύ άλλων και με την κλιματική αλλαγή. Πιο συγκεκριμένα, οι μεταβολές της θερμοκρασίας και οι κύκλοι θέρμανσης - ψύξης απειλούν και την κτισμένη κληρονομιά. Μελετητές χαρτογράφησαν για πρώτη φορά τον κίνδυνο που διατρέχει ο λίθος Καρράρα, εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης. Πρόκειται για μια χαρτογράφηση, η οποία αφορά σε ολόκληρη την ευρωπαϊκή ήπειρο για το διάστημα τριών τριακονταετιών (1961-2099) [1]. Σε όλα τα υλικά εμφανίζονται αλλαγές στην συμπεριφορά τους ανάλογα με τις θερμοκρασιακές μεταβολές. Το μάρμαρο ειδικότερα, μπορεί να υποστεί μέγιστη θερμική καταπόνηση μέχρι 20 MPa.

Η θερμική πίεση στην πέτρα οδηγεί στην περικρυσταλλική αποσάθρωση και στην απολέπιση του υλικού λόγω της διαφορικής θερμικής διαστολής και συστολής των κόκκων του ορυκτού στην επιφάνεια, αλλά και στο υπόστρωμα της πέτρας ως αντίδραση στις βραχυπρόθεσμες και μακροχρόνιες θερμικές διακυμάνσεις που μπορεί να προέρχονται και από τη δράση της ηλιακής ακτινοβολίας σε αυτά. Το επιστημονικό ενδιαφέρον γύρω από το εύρος της δράσης αυτής, είναι έντονο, μιας και οι παράγοντες φθοράς δρουν συνεργιστικά κάνοντας δύσκολη την αξιολόγηση των αλλαγών που συμβαίνουν.

Επιπροσθέτως, η επιδεκτικότητα των υλικών στη φθορά εξαρτάται κατά πολύ και από τη θερμική τους αγωγιμότητα η οποία διαφέρει ανάλογα με την ορυκτολογική τους σύσταση και την υφή. Το μάρμαρο κι ο γρανίτης είναι οι λίθοι που επηρεάζονται περισσότερο από το φαινόμενο αυτό. Η μεγάλη ευαισθησία του μαρμάρου οφείλεται στην ανισοτροπία που εμφανίζει ο ασβεστίτης (θερμική απόκριση) και αυτό έχει

ως αποτέλεσμα το μάρμαρο να παρουσιάζει συμπεριφορά από σχεδόν ισότροπη έως έντονα ανισότροπη με ή χωρίς παραμένουσα παραμόρφωση. Είναι γνωστό πάντως το εξής: ότι ένα μάρμαρο ήδη διαβρωμένο τείνει να διασταλεί περισσότερο κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης.

Το μέγεθος των λίθων που υφίστανται τις θερμικές πιέσεις πρέπει να συνυπολογιστεί, καθώς σε μεγάλες μάζες βράχων οι μεταβλητές της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσουν σε θερμικές πιέσεις δεδομένου ότι η θερμοκρασία δεν είναι σε γραμμική ευθεία σε σχέση με το μέγεθος· η τιμή  $\Delta T$ , απαραίτητη στη μείωση της καταπόνησης, μειώνεται καθ' όσον το πέτρωμα, αυξάνει σε όγκο. Έτσι, μεγάλοι όγκοι μαρμάρου δεν απαιτούν το ίδιο υψηλή  $\Delta T$ , με εκείνη που υπάρχει στο εργαστήριο. Όσον αφορά στη διαχείριση της πολιτιστικής κληρονομιάς, παρότι οι επιπτώσεις των θερμικών πιέσεων πρέπει να μελετηθούν περαιτέρω στο φυσικό περιβάλλον, οι πιθανές συνέπειες, από τις αλλαγές στην κατανομή τους εντός των υλικών, πρέπει να συνεκτιμηθούν.

Για παράδειγμα, η θερμοκρασία ελέγχει την κατανομή και την πίεση της κρυστάλλωσης των αλάτων στους πόρους μιας πέτρας. Μεγαλύτερη θερμική διαστολή των αλάτων στους πόρους μπορεί τελικώς να προκαλέσει τη δημιουργία μικρορηγματώσεων. Το χλωριούχο νάτριο ευνοείται με τον τρόπο αυτόν και έτσι μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας σχηματίζει κρυπτοεξανθίσεις, με συνέπεια να παρατηρούνται απολεπίσεις σε περιοχές ιδιαίτερας εκτεθειμένες στην ηλιακή ακτινοβολία.

Σε ήπια και ψυχρά περιβάλλοντα η υψηλή ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να αναστείλει τη διάβρωση μέσω των κύκλων θέρμανσης - ψύξης σε πορώδεις λίθους ακόμη κι αν η θερμοκρασία πέσει κάτω από το μηδέν. Μονόλιθοι μαρμάρου στη λεκάνη της Μεσογείου μπορούν να υποβληθούν σε θερμικούς κύκλους  $40-50^{\circ}$  C οι οποίοι προκαλούν

παραμόρφωση σε βάθος μερικών δέκατων του χιλιοστού. Η μέγιστη θερμοκρασία στην επιφάνεια μπορεί να είναι η διπλάσια από τη μέγιστη της ατμόσφαιρας, ενώ οι κατώτατες τιμές αέρα και επιφανειακής θερμοκρασίας είναι συγκρίσιμες, καταδεικνύοντας πως οι θερμοκρασίες στην επιφάνεια των μαύρων λίθων είναι πολύ υψηλότερες σε σχέση με αυτές σε λευκούς λίθους, για τις ίδιες κλιματολογικές συνθήκες.

Το μικροκλίμα (σκίαση, προσανατολισμός, διαβροχή) και οι θερμικές ιδιότητες των λίθων συμβάλλουν κι αυτές με την σειρά τους στη θερμική καταπόνηση. Αξίζει να διερευνηθεί περισσότερο κι ο ρόλος της ηλιακής ακτινοβολίας σε σχέση με την επίδρασή της στα κτήρια. Σημαντικό είναι και το θερμικό σοκ στο οποίο υποβάλλεται μια θερμή επιφάνεια όταν ξαφνικά διαβραχεί είτε λόγω βροχής είτε λόγω κάποιας άλλης αιτίας. Η έρευνα θα πρέπει να κινηθεί σε δυο άξονες: στην ανάπτυξη θεωριών για τη λειτουργία των μηχανισμών διάβρωσης και στη βελτίωση των χωρικών και χρονικών μοντέλων με σκοπό την πρόληψη των φαινόμενων αυτών. Σύμφωνα με την παραπάνω έρευνα, είναι φανερό, ότι χώρες όπως η Τουρκία, η Ιταλία και η Ελλάδα στις οποίες το μάρμαρο έχει αξιοποιηθεί στην αρχιτεκτονική, θα αντιμετωπίσουν τα προσεχή χρόνια αυξημένο κίνδυνο απώλειας υλικού, λόγω ακριβώς των επικείμενων κλιματικών αλλαγών.

Και για άλλους όμως ερευνητές, ο κυριότερος εξωγενής παράγοντας που επιταχύνει το μηχανισμό διάβρωσης του μαρμάρου είναι η υψηλή θερμοκρασία σε συνδυασμό με την υγρασία **[2]**. Η συνεργιστική δράση των δύο αυτών παραγόντων έχει ως επακόλουθο τη δημιουργία εξωτερικών πιέσεων, οι οποίες ανάλογα με το είδος του λίθου διαφοροποιούν και το αποτέλεσμα. Η υγρασία αποτελεί τον πιο κρίσιμο εξωγενή παράγοντα στη ρύθμιση των ορίων των

κόκκων και του μεγέθους τους, αλλά και στην κατανομή τους στην πέτρα.

Με τον τρόπο αυτόν, δημιουργείται διαφορετική δύναμη συνοχής στους κόκκους των ορυκτών, η οποία βέβαια εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή. Ασθενέστεροι δεσμοί θα προκαλέσουν την περικρυσταλλική αποσάθρωση οδηγώντας στη ζαχαροποίηση του μαρμάρου και στην ταυτόχρονη απώλεια συνοχής μεταξύ των κόκκων.

Η διάβρωση εκτεθειμένων ογκόλιθων μαρμάρου και γρανίτη έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης από ερευνητές, ως προς την εξέλιξή της, για χρονικό διάστημα τριών ετών, με μακροσκοπική παρατήρηση και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης [3].

Ειδικότερα, οι παρατηρήσεις αφορούσαν σε τρεις διαφορετικές τοποθεσίες: (Kleinberg, Vogelfederberg, Gobabeb, Ganab) γύρω από την κεντρική έρημο Ναμίμπια. Μελετήθηκαν: η θερμοκρασία του βράχου, της ατμόσφαιρας, ο άνεμος, η σχετική υγρασία και η υγρασία της επιφάνειας.

Το μοτίβο των διακυμάνσεων στη θερμοκρασία των βράχων εμφανίζει ανωμαλίες, στη διάρκεια των τριών ετών, μολονότι οι τέσσερις θέσεις εξέτασης έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά, κάτι που υποδηλώνει την ομοιόμορφη κατανομή των τιμών σε ότι αφορά τη θερμοκρασία των βράχων. Η σχετική υγρασία και η υγρασία της επιφάνειας εμφανίζεται ξεκάθαρα διαφορετική για κάθε περιοχή κάτι που σχετίζεται με την συχνότητα της ομίχλης. Οι λίθοι από γρανίτη δεν έχουν υποστεί φθορά μετά από δυο χρόνια σε αντίθεση με εκείνους από μάρμαρο και ιδιαίτερα στην περιοχή του Ganab οι οποίοι παρουσιάζουν σημάδια κόπωσης ακόμη και μετά από τον πρώτο χρόνο.

Λίγα πράγματα είναι γνωστά για τη διάβρωση στο περιβάλλον της ερήμου. Δεν έχει γίνει ακόμη ξεκάθαρα το ποιές είναι οι κυρίαρχες διεργασίες διάβρωσης και πώς αυτές λειτουργούν, πού και γιατί η διάβρωση εμφανίζεται



εντονότερη και με ποιό τρόπο επιδρά τελικώς στη διαμόρφωση του τοπίου.

Οι κύκλοι θέρμανσης-ψύξης, η κρυστάλλωση αλάτων, η βιοδιάβρωση υφίστανται ως διεργασίες διάβρωσης στο περιβάλλον της ερήμου αλλά δεν έχει διαμορφωθεί προς το παρόν, μια κοινή αντίληψη για το αν αυτού του είδους τα φαινόμενα λειτουργούν μεμονομένα ή και συνεργιστικά. Για τον σκοπό αυτόν, απαιτείται συνεχής και σε βάθος χρόνου παρακολούθηση καθώς και πιο εντατικές προσομοιώσεις των χαρακτηριστικών και των διαδικασιών φθοράς. Το μικροκλίμα του βράχου επηρεάζει και τον βαθμό της διάβρωσης - λόγω εξωγενών παραγόντων - αλλά και στο βαθμό ανάπτυξης της μικροχλωρίδας.

Χαρακτηριστικές μορφές διάβρωσης στην έρημο Ναμίμπια αποτελούν: η φθορά από κρυστάλλωση αλάτων, η φθορά από βιολογικούς παράγοντες (λειχήνες) και η διάλυση των ανθρακικών υποστρωμάτων εξαιτίας της υγρασίας λόγω της ομίχλης. Οι περισσότερες μελέτες αφορούν σε καθεμιά από τις παραπάνω μορφές ξεχωριστά κι έτσι δεν υπάρχουν πολλά αποτελέσματα που να εξηγούν την από κοινού δράση τους. Απολεπίσεις και αποσαθρώσεις στο μαρμάρου είναι συχνά φαινόμενα σε περιοχές πλούσιες με άλατα.

Η διάβρωση μπορεί να οφείλεται σε μεγάλο βαθμό, στην λεπτόκοκκη σκόνη, όπως παρατηρεί κανείς στην επιφάνεια των βράχων. Η πιο αξιοσημείωτη αλλαγή σε διάστημα πέντε ετών, ορατή ακόμη και μακροσκοπικά, είναι ένα ανομοιογενές στρώμα σκόνης. Ο γρανίτης και το μάρμαρο, δεν παρουσίασαν εμφανή ίχνη φθοράς σε αντίθεση με άλλο μάρμαρο που μετά από δυο χρόνια έκθεσης - σε διαφορετικό όμως σημείο της ευρύτερης περιοχής - εμφάνισε έντονη ζαχαροειδή διάβρωση και απομείωση της επιφάνειας.

Επίσης στις εξεταζόμενες περιοχές, δεν υπήρξε ορατή αποίκηση μικροοργανισμών ούτε και ανάπτυξη λειχήνων. Εντούτοις, εικόνες από το SEM έδειξαν ότι τα μάρμαρα

υπέστηκαν εσωτερική αποσάθρωση λόγω της διεύρυνσης των κρυσταλλικών ορίων και σημειακή διάρρηξη των κρυστάλλων του ασβεστίτη. Τα υπό εξέταση δοκίμια δεν επιβαρύνθηκαν τόσο, όπως προκύπτει κι από τους αρκετά συνεκτικούς κρυστάλλους. Ο βράχος που εκτέθηκε στο Ganab για τρία χρόνια, φαίνεται να είναι ο πλέον διαβρωμένος, μιας και θρυμματίζεται σε πολλά θραύσματα. Το Ganab είναι η περιοχή με τη λιγότερη ομίχλη και τις μεγαλύτερες θερμοκρασιακές μεταβολές μέσα στη μέρα. Ελλείψει ενδείξεων φυσικής διάλυσης, βιοδιάβρωσης, ή κρυστάλλωσης αλάτων, η θερμική διαστολή και συστολή, οι οποίες δημιουργούν κόπωση και ρηγματώσεις, είναι σύμφωνα με την την εργασία αυτή, οι πιο πιθανές διεργασίες κατά τα πρώτα στάδια της διάσπασης. Το Ganab αν και είναι η περιοχή με τη λιγότερη ομίχλη και το μικρότερο ποσοστό σε άλατα, είναι συγχρόνως, η περιοχή με τις μεγαλύτερες αποσπάσεις υλικού από πτώση. Δε διακρίνονται σημαντικές διαφορές στη φύση των διεργασιών φθοράς κατά μήκος της ερήμου που να συνδέονται με το κλίμα, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μορφολογία του κάθε λίθου έχει τον πρωτεύοντα ρόλο.

Τα μάρμαρα, τόσο ως λίθοι τοιχοποιίας όσο και στη φύση, εμφανίζουν πολυσύνθετα φαινόμενα διάβρωσης. Σε άλλη μελέτη επανέρχεται ως πρωτεύων ο ρόλος του ιδιαίτερα ανισότροπου συντελεστή θερμικής διαστολής  $\alpha$  του ασβεστίτη και ειδικότερα κατά την εντατική διαστολή που λαμβάνει χώρα παράλληλα με τον κρυσταλλογραφικό άξονα  $c$  [4]. Εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης οι κόκκοι χάνουν την συνοχή τους και έτσι το τελικό στάδιο είναι και σε αυτήν την περίπτωση, βάσει των συγκεκριμένων μελετητών, η περικρυσταλλική αποσάθρωση του μαρμάρου.

Το μητρικό υλικό και κυρίως η υφή του ασβεστίτη καθώς και του δολομίτη, ως κυρίαρχες ορυκτολογικές φάσεις στα μάρμαρα, δύνανται να επιτείνουν σημαντικά τη μηχανική αποσάθρωση. Την ίδια βαρύτητα έχει και το κλίμα ως προς

την αποσάθρωση του υλικού. Παρά το γεγονός ότι το μάρμαρο έχει πολύ απλή ορυκτολογική σύσταση (μονόμεικτο), εντούτοις, η ανισοτροπία σε ότι αφορά τις φυσικές του ιδιότητες έχει τον πρώτο λόγο στη μηχανική αποσάθρωση του. Η συμπεριφορά του ως υλικού «ελέγχεται» από μια σειρά παραμέτρους όπως είναι το μέγεθος των κόκκων, οι διαστάσεις τους, η κατανομή τους και η υφή τους.

Γλυπτά και μνημεία, κατασκευασμένα από μάρμαρο, υφίστανται συχνά, έντονη αποικοδόμηση μέσα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Το τελικό στάδιο της διάβρωσης αυτής, χαρακτηρίζεται αρκετές φορές από μια ζαχαροειδούς μορφής αποσάθρωση, πράγμα που σημαίνει ότι η συνοχή των κόκκων χάνεται παντελώς όπως παρατηρούν αρκετοί επιστήμονες [5]. Κατά τα πρώτα στάδια της φθοράς, οι μικρορρηγματώσεις, που προέρχονται από τη θερμική διαστολή παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποσάθρωση, λόγω της ισχυρής τους εξάρτησης από το συντελεστή θερμικής διαστολής  $\alpha$  του ασβεστίτη.

Όταν οι πιέσεις που προκαλούνται από τη μηχανική αποσάθρωση ξεπεράσουν το όριο αντοχής, οι μικρορρηγματώσεις γενικεύονται και στους γειτονικούς κόκκους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διάνοιξη του πορώδους. Οι ρηγματώσεις λόγω θερμοκρασίας είναι μάλλον το πρώτο στάδιο της αποσάθρωσης του μαρμάρου. Η διάβρωση διαρρηγνύει τους πόρους μέσω της δημιουργίας μικρορρηγματώσεων και στην πορεία τους εξασθενεί.

Το μέγεθος των κόκκων, το σχήμα τους, καθώς και τυχόν προϋπάρχοντα ανοιχτά κενά είναι παράγοντες που μπορεί να λειτουργήσουν επιβαρυντικά. Αποτέλεσμα των παραπάνω, είναι η ζαχαροειδής αποσάθρωση που επισημαίνεται κυρίως σε κάποιους τύπους μαρμάρου (μάρμαρο της Καρράρα).

Παράλληλα, άλλες μελέτες δίνουν μεγαλύτερη βαρύτητα στην προέλευση του μαρμάρου ως πετρώματος ταυτίζοντάς

την με την συγκεκριμένη αυτή μορφή διάβρωσης **[6]**. Κάποιοι δηλαδή τύποι μαρμάρου εμφανίζουν αυτό το χαρακτηριστικό μοτίβο διάβρωσης ως αποτέλεσμα της δράσης ενδογενών παραγόντων. Το πεντελικό μάρμαρο είναι εκείνο στο οποίο συναντάται συχνότερα η μορφή αυτή, ενώ άλλα είδη μαρμάρου, όπως είναι το μάρμαρο του Υμηττού, εμφανίζουν, μεγαλύτερη ποικιλία στα είδη διάβρωσης ανάλογα με τους εξωγενείς παράγοντες που ενυπάρχουν κάθε φορά.

Ο όρος «ζαχαροειδής», όπως χρησιμοποιείται στην επιστήμη της πετρολογίας για τα μεταμορφωσιγενή πετρώματα, αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη υφή που συνίσταται σε λεπτούς ισομερείς κόκκους. Τύπος, ο οποίος συνεπάγεται την εκτενή ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη από τον αρχικό ασβεστόλιθο. Κατά τη δυναμική μεταμόρφωση, οι πιέσεις που προέρχονται από ωθήσεις ή ρηγματώσεις δύνανται να παραμορφώσουν τους ασβεστιτικούς κρυστάλλους σε τέτοιο βαθμό που να κατακερματιστούν και να ανακρυσταλλωθούν σε καλοεδρικούς κρυστάλλους σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, με την προϋπόθεση ότι οι πιέσεις αυτές είναι αρκετά υψηλές.

Από την άλλη, κατά την περιοχική ή κατά την εξ'επαφής μεταμόρφωση οι ωθήσεις μπορεί να είναι σχετικά χαμηλές, αλλά μπορεί να υπάρξουν υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις. Υπό αυτές τις συνθήκες ευνοείται η ανακρυστάλλωση, μέσω της οποίας τα αρχικά όρια των κρυστάλλων αποδυναμώνονται χάριν της κρυσταλλικής ισορροπίας. Χαρακτηριστική είναι η τάση των μεμονωμένων κρυστάλλων να μεγαλώνουν.

Επιπροσθέτως, αντιδράσεις μπορεί να υπάρξουν, κατά τον σχηματισμό καινούργιων ορυκτολογικών φάσεων. Για παράδειγμα, μια πολύ συνηθισμένη αντίδραση του μαγνησιακού ασβεστίτη, με περιεχόμενες προσμίξεις χαλαζία, οδηγεί στον σχηματισμό τάλκη.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια υφή, κατά την οποία τα φυλλοπυριτικά (τάλκης, μοσχοβίτης, χλωρίτης, σερπεντίτης κ.ά) καταλαμβάνουν τα περικρυσταλλικά διαστήματα, περιορίζοντας έτσι την αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Οι επιπτώσεις στην αντοχή, είναι ότι οι λεπτότεροι κρύσταλλοι αποδυναμώνονται σε σύγκριση με τους πιο αδρούς, εξαιτίας της μεγαλύτερης συχνότητας εμφάνισης των ορίων των κόκκων.

Παρόλα αυτά, στην τάξη των ζαχαροειδών μαρμάρων εκείνα που προέρχονται από τη δυναμική μεταμόρφωση είναι πιθανό να έχουν κόκκους σε αμοιβαία επαφή, ενώ εκείνα που προέρχονται από περιοχική μεταμόρφωση, είναι πιθανότερο να έχουν διαχωρισμένους κόκκους από περικρυσταλλικές ετερογενείς φάσεις, όπως είναι ο τάλκης. Οπότε, δεν αποκλείεται οι διαφορές στην αντοχή να σχετίζονται με τη διαφορετική εξέλιξή τους κατά τη φάση της μεταμόρφωσης. Κάτι τέτοιο μπορεί να οδηγήσει την έρευνα σε νέα κατεύθυνση. Παρά το γεγονός, ότι οι πετρολογικές αναλύσεις είναι ημιποσοτικές, εντούτοις μπορούν να συμβάλλουν στην ταξινόμηση των λίθων ως προς την αντοχή τους.

## **2.2 Σύγχρονα υλικά για την στερέωση και προστασία των λίθων**

Έχει διαπιστωθεί ότι οι κύριοι μηχανισμοί διάβρωσης του μαρμάρου υπαγορεύονται από τους κύκλους θέρμανσης - ψύξης και την όξινη προσβολή, η οποία οδηγεί στην ζαχαροποίηση της επιφάνειας. Οι πυριτικοί εστέρες ως στερεωτικά δεν είχαν θετικά αποτελέσματα λόγω του χαμηλού βάθους διείσδυσης. Για το λόγο αυτό, ερευνητές υιοθέτησαν μια πιο «παραδοσιακού» τύπου προσέγγιση που αφορά αποκλειστικά σε ανόργανα υλικά. Η εφαρμογή με

ψεκασμό με οξαλικό αμμώνιο έδειξε να συμβάλλει στην ύφεση της έντονης ζαχαροποίησης [7].

Επιπροσθέτως, μετά από τον ψεκασμό, εφαρμόστηκε σε δεύτερη φάση, προστατευτικό στρώμα με βάση τον ασβέστη πάνω από το στρώμα οξαλικού αμμωνίου. Κατά την εφαρμογή του στο μάρμαρο το οξαλικό αμμώνιο αντιδρά χημικά με το ανθρακικό ασβέστιο της πέτρας δημιουργώντας ένα προστατευτικό στρώμα οξαλικού ασβεστίου το οποίο είναι πιο ισχυρό από το ανθρακικό ασβέστιο και στερεώνει την πέτρα προστατεύοντάς την παράλληλα από την όξινη προσβολή. Η εφαρμογή γίνεται με πινέλο σε διάλυμα (5%).

Αρκετές έρευνες ελέγχουν την προστατευτική δράση της φωτοκαταλυτικής τιτανίας (σε διάλυμα νερού και αιθυλικής αλκοόλης) στην επιφάνεια λίθων. Η νανοτιτανία έχει απορρυπαντικό χαρακτήρα και αυτοκαθαριστική ικανότητα. Οι συμπαγείς ασβεστόλιθοι υφίστανται κυρίως επιφανειακή διάβρωση η οποία περιλαμβάνει διαλυτοποίηση των ανθρακικών συστατικών, θειοποίηση, εναπόθεση ουσιών προερχόμενων από την ατμόσφαιρα.

Σε λίθο τύπου *Trani*, ο οποίος είναι τσιμεντιτικός, απολιθωματοφόρος με ανοιχτό πορώδες (4%) και καθόλου ανισότροπος, ερευνητές δοκίμασαν τη χρήση TPOT, σε μορφή πρόδρομου διαλύματος τιτανίας. Χρησιμοποίησαν απιονισμένο νερό, και ως διαλύτες: αιθανόλη, βουτανόλη, προπανόλη και 1 % κ.β  $TiO_2$  με ψεκασμό. Το ποσοστό του διαλύματος ήταν 18.6 και 37.8 g/m για τα αλκοολικά και υδατικά διαλύματα αντιστοίχως. Η θερμοκρασία κυμάνθηκε στους 23-25<sup>0</sup> C και η σχετική υγρασία μεταξύ 50-5%. Το αλκοολούχο διάλυμα δυσκόλεψε την ομοιογενή εφαρμογή σε αντίθεση με το υδατικό που είχε καλά αποτελέσματα χωρίς μικρορωγμές. Η γρήγορη εξάτμιση της αλκοόλης είναι η αιτία για τη δημιουργία μικρορηγματώσεων. Σημειώθηκαν μικρορωγμές που οφείλονταν στις διαφορετικές συγκεντρώσεις του διαλύματος [8].

Σε άλλη έρευνα το ασβεστόνερο αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης ως ανόργανο στερεωτικό υλικό. Σε λίθο της Anca μελετητές πραγματοποίησαν δοκιμές με νανοσωματίδια υδροξειδίου του ασβεστίου [9]. Ο λίθος αυτός είναι πολύ πορώδης με χαμηλή μηχανική αντοχή ενώ γνωστή είναι η ευπάθειά του στη διάβρωση από άλατα. Στο παρελθόν έχουν εφαρμοστεί πυριτικά άλατα και ρητίνες (ακρυλικές κυρίως) και σπανιότερα σε περιπτώσεις υψηλών δομικών απαιτήσεων εποξειδικές ρητίνες, όπου δεν επιτεύχθηκε ούτε χημική συμβατότητα ούτε και χημική αγκύρωση. Η γέλη της πυριτίας λειτουργεί ως πληρωτικό μέσο των κενών ενώ οι κρύσταλλοι μην έχοντας τη δυνατότητα να αντιδράσουν σχηματίζουν δεσμούς με το υλικό.

Στην περίπτωση της κατεργασίας με το ασβεστόνερο, παρατηρήθηκε πλήρης χημική συνάφεια με το ασβεστιτικό υπόστρωμα, η οποία επιτρέπει την ενίσχυση του υλικού. Μειονεκτήματα αποτέλεσαν, το χαμηλό βάθος διεΐσδυσης και η χαμηλή ταχύτητα ενανθράκωσης. Δοκιμάστηκε το Calosil 5/50 g/l με μέση τιμή νανοσωματιδίων 150 nm. Ακόμη, εφαρμόστηκε και με πινέλο αλλά και μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης με εμβάπτιση και σε ομοιογενή λεπτόκκοκο ασβεστόλιθο με μεγάλο και ανοιχτό πορώδες 26-28% (95% ασβεστίτης και μικρή ποσότητα χαλαζία) οπότε σε αυτήν την περίπτωση επιλέχθηκε η πιο συμπυκνωμένη μορφή του Calosil E-50 για να δώσει μηχανικές αντοχές.

Διενεργήθηκε, από ερευνητές, αποτίμηση της κατεργασίας στερέωσης σε δολομιτικούς λίθους μετά το πέρας ενός έτους από την κατεργασία, οι οποίοι, έκαναν για τον σκοπό αυτόν, δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης (κύκλοι κρυστάλλωσης αλάτων, κύκλοι θέρμανσης-ψύξης, θερμικό σοκ, προσομοίωση αεροσωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης) σε δολομιτικό λίθο της Reduena, ανθρακικής προέλευσης [10]. Υπήρξε ένας προβληματισμός σχετικά με το βαθμό που τα εργαστηριακά αποτελέσματα συνάδουν με τις επί τόπου

παρατηρήσεις σε σχέση με την στερέωσή του. Ειδικότερα, αναζητήθηκε το ιδανικό βάθος διείσδυσης αλλά και το πώς το στερεωτικό ανταποκρίνεται σε βάθος χρόνου ειδικά αναφορικά με την κρυστάλλωση των αλάτων. Σε κυβικού σχήματος δοκίμια (5×5 cm) εφαρμόστηκε το Nanorestore: κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου σε ισοπροπυλική αλκοόλη 5 g/l. Η εφαρμογή έγινε για τα μεν υγιή δείγματα, με ψεκάσμο και πινέλο (3 g) για τα δε διαβρωμένα, μέσω των τριχοειδών (6 g). Ως προς τα αποτελέσματα, αυτά κρίθηκαν θετικά εφόσον διαπιστώθηκε αύξηση της συνοχής των κόκκων, αναστολή της διαβρωτικής δράσης και ομοιογενής εφαρμογή.

Σε άλλη μελέτη, δοκιμάστηκε η στερεωτική δράση του Calosil σε διαφορετικά είδη λίθων μεταξύ των οποίων και σε ελληνικό ασβεστόλιθο [11]. Το ένα δοκίμιο σκεπάστηκε ώστε να εξασφαλιστεί χαμηλή ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη πράγμα το οποίο κατορθώθηκε, χωρίς μάλιστα να δημιουργηθεί λευκό φιλμ στην επιφάνειά του και χωρίς να παρουσιάσει διαφορές με το ελεύθερα διαπνέον δεύτερο δοκίμιο. Η χαμηλή ταχύτητα ενανθράκωσης, απουσία υγρασίας πιθανώς να οφείλεται στην πυκνή δομή των νανοσωματιδίων αλλά ακόμη κι έτσι οι μηχανικές αντοχές κρίθηκαν επαρκείς.

Σύμφωνα με άλλους ερευνητές, η επιλογή της συγκέντρωσης για το Calosil E25/Calosil και IP25 αποφασίστηκε βάσει του πορώδους του εξεταζόμενου υλικού (ασβεστόλιθος Maastricht), αλλά και του επιθυμητού αριθμού εφαρμογών [12]. Με γνώμονα τα παραπάνω, έγιναν από 1 έως 6 επαναλήψεις. Το Calosil αποτελεί την εμπορική ονομασία των νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου, στην συγκεκριμένη περίπτωση σε αιθανόλη ή ισοπροπυλική αλκοόλη με μέσο μέγεθος σωματιδίων 50–150 nm.



Ο ασβεστόλιθος Maastricht που επέλεξαν οι παραπάνω μελετητές για την κατεργασία της στερέωσης, έχει πολύ μικρές μηχανικές αντοχές, μεγάλο μέγεθος πόρων, υψηλό ανοιχτό πορώδες, (50%) και είναι ομοιογενής, σπαριτικός μικριτικής προέλευσης ασβεστόλιθος. Το IP25 άφησε κάποια λευκά ίχνη ενώ το E25 είχε καλύτερο αισθητικό αποτέλεσμα. Έγιναν δυο επαναλήψεις για να αποφευχθεί η δημιουργία ανομοιογενούς φιλμ στην επιφάνεια του λίθου.

Η επίδραση της σχετικής υγρασίας (90% και 75%) στον μετασχηματισμό του ανθρακικού ασβεστίου και στην σταθερότητά του σε ότι αφορά τις δομικές και μορφολογικές αλλαγές που υφίσταται ως κολλοειδής διασπορά νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου απασχολεί ιδιαίτερως την έρευνα. Η διαδικασία της ενανθράκωσης επιβεβαιώθηκε από άλλη έρευνα, υπογραμμίζοντας τις διαφορές στην πυρήνωση και την σταθερότητα των διαφορετικών μορφών του ανθρακικού ασβεστίου ανάλογα με την σχετική υγρασία [13]. Σημειακές διακυμάνσεις στην αναλογία αλκοόλης/νερού επηρεάζουν ιδιαίτερως την κατακρήμνιση/διάλυση των άνυδρων και ένυδρων μορφών γεγονός που επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων. Αλλαγές στο πλέγμα των στοιχείων και στο μέγεθος των σωματιδίων σχετίζονται με τις διακυμάνσεις της επιφανειακής τάσης, με την απελευθέρωση του υπολειμματικού νερού και με τον χρόνο έκθεσης. Τα αποτελέσματα αυτά συνεισφέρουν στην αξιολόγηση της σταθερότητας των νανοσωματιδίων σε συνθήκες υψηλής υγρασίας. Ανάμεσα στις μεθόδους για δημιουργία νανοϋλικών η κολλοειδής διασπορά θεωρείται μια επιτυχημένη «από τη βάση» προσέγγιση.

Η ενανθράκωση οφείλεται στην αυθόρμητη αντίδραση που γίνεται όταν ο πορτλαντίτης εκτίθεται στην ατμόσφαιρα οπότε το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό δημιουργούν ανθρακικό ασβέστιο. Τα παραγόμενα πολύμορφα είναι είτε άνυδρα (ασβεστίτης, αραγωνίτης, βατερίτης), είτε ένυδρα

(μονοϋδροασβεστίτης), είτε άμορφα. Η πορώδης μικροδομή αποτελεί σημαντικό δείκτη για την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας μιας κατεργασίας. Τα διαλύματα αλκοόλης έχουν χαμηλές τιμές επιφανειακής τάσης πράγμα που ευνοεί τη διείσδυση διαμέσου της επιφάνειας. Πάντως η επιφανειακή τάση επηρεάζεται τόσο από το βαθμό συγκέντρωσης του διαλύματος όσο κι από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Οπότε, είναι σημαντικό να προσδιοριστεί η σταθερότητα των κρυστάλλων υδροξειδίου του ασβεστίου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες σχετικής υγρασίας και χρόνου λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της επιφανειακής τάσης. Αυτό αποτέλεσε και το αντικείμενο εργασίας κάποιων ερευνητών, όπου η ενανθράκωση αξιολογήθηκε, χρησιμοποιώντας κολλοειδή διασπορά υδροξειδίου του ασβεστίου με αλκοόλη ως φορέα, σε θερμοκρασία δωματίου με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα χωρίς προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα, χωρίς αέρα σε κυκλοφορία και χωρίς άλλου είδους πρόσθετα.

Κατά το πειραματικό στάδιο της παραπάνω εργασίας χρησιμοποιήθηκε πρόδρομο διάλυμα Calosil 20 g/l διαλυμένο σε 2 g/l ισοπροπανόλη, με επιφανειακή τάση  $23.75 \text{ dyn/cm}^3$  στους  $22.9^0 \text{ C}$ . Το διάλυμα εκτέθηκε σε σχετική υγρασία 90% και 75% για διάστημα 7, 14, 21 και 28 ημερών. Σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 90% μετά από 14 ημέρες το διάλυμα εμφάνισε τυπικούς κρυστάλλους ανθρακικού ασβεστίου ινώδους και αργιλώδους μορφής. Σε ποσοστό σχετικής υγρασίας 75% μετά από διάστημα 14 ημερών, τα σωματίδια, επιδεικνύουν καλύτερη κρυστάλλωση: οι κρύσταλλοι του βατερίτη, του αραγωνίτη, του ασβεστίτη, συνδέονται με αυτούς του ανθρακικού ασβεστίου. Σε πολύ υψηλή υγρασία (90%) η πυρήνωση του ασβεστίτη επιτελείται με πολύ γρήγορο ρυθμό. Ωστόσο, η υψηλή υγρασία επηρεάζει την σταθερότητά του, παράγοντας ένυδρο και άνυδρο

ανθρακικό ασβέστιο. Η ταχεία κατακρήμνιση του ασβεστίτη μετά τις 7 ημέρες και οι πολύ υγρές συνθήκες μετά τις 14 και τις 21 ημέρες, συμβάλλουν στον σχηματισμό και άλλων ασταθών άνυδρων (βατερίτης, αραγωνίτης) και ένυδρων φάσεων μετά τις 28 ημέρες. Σε ποσοστό 75% υγρασίας η ενανθράκωση είναι πιο αργή από ότι σε ποσοστό 90%. Η έναρξη της ενανθράκωσης είναι προφανής μετά τις 7 ημέρες με τον σχηματισμό του μονοϋδροασβεστίτη, ο οποίος συνυπάρχει με τον βατερίτη και τον αραγωνίτη μετά τις 14 ημέρες. Παρόλα αυτά μόνο ο ασβεστίτης κατακρημνίζεται μετά τις 21 ημέρες μαζί με τον μονοϋδροασβεστίτη. Μετά από 28 ημέρες το ανθρακικό ασβέστιο δεν έχει μετατραπεί ακόμη πλήρως σε ασβεστίτη, ενώ παραμένουν κάποιες φάσεις αραγωνίτη και βατερίτη.

Κατά τη φάση της εξάτμισης, σε ποσοστό σχετικής υγρασίας 90%, το υψηλότερο ποσοστό νερού, τροποποιεί την συγκέντρωση του πρόδρομου διαλύματος με την αύξηση του περιεχόμενου νερού. Η περίσσεια αυτή του νερού, αυξάνει την επιφανειακή τάση του διαλύματος. Η αναλογία του νερού /αλκοόλης είναι ελαφρώς υψηλότερη στο 90% σχετικής υγρασίας γεγονός που προκύπτει και από την σταθερότητα και την κρυσταλλικότητα των πολύμορφων του ανθρακικού ασβεστίου.

Κατά τόπους, μεταβολές στην αναλογία αλκοόλης/νερού επιδρούν ιδιαίτερος στην κατακρήμνιση/διάλυση των άνυδρων και ένυδρων πολύμορφων, κάτι που επιβεβαιώνεται και από το μέγεθος των σωματιδίων. Στα πρώτα στάδια της ενανθράκωσης (7 έως 14 ημέρες) το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο για τον βατερίτη και για τον αραγωνίτη σε ποσοστό σχετικής υγρασίας 75%. Εντούτοις, στις 28 μέρες το μέγεθος των σωματιδίων του ασβεστίτη είναι μικρότερο και στις δυο αυτές τιμές παραμένοντας όμως υψηλότερο στο 75%. Η επίδραση της σχετικής υγρασίας, ο χρόνος έκθεσης και οι δυναμικές διακυμάνσεις στην

επιφανειακή τάση τόσο της αρχικής συγκέντρωσης του πρόδρομου διαλύματος όσο κι αυτού το οποίο παράχθηκε ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε περιβάλλον με έντονη υγρασία καθορίζει τη δομική του σταθερότητα, σύμφωνα με τους ερευνητές.

Επιπλέον, παρατήρησαν, διαφοροποιήσεις στη δομή και τη μορφολογία ανάλογα με το ποσοστό υγρασίας. Ο ασβεστίτης συμμετέχει και στις δυο τιμές επισημαίνεται όμως καλύτερη κρυστάλλωση στο 75%. Οι αλλαγές στα χαρακτηριστικά του πλέγματος και στο μέγεθος των σωματιδίων εξηγούνται από την απελευθέρωση υπολειμματικού νερού, από τις διακυμάνσεις στην επιφανειακή τάση και από τη βελτίωση στην κρυσταλλικότητα των σωματιδίων [13].

Σε άλλη μελέτη, ερευνητές κάνουν εκτενή αναφορά σε μια νέα μέθοδο παραγωγής κρυστάλλων ασβεστίτη με τις συνηθισμένες, αλλά και πρωτοποριακές μορφολογίες στο σύστημα  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  χωρίς τη χρήση κάποιου εξειδικευμένου πρόσθετου [8]. Δουλεύοντας σε θερμοκρασίες (T) 20° C, 25° C και 30° C, η μέθοδος βασίζεται στη ρύθμιση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (k25) του συστήματος σε προκαθορισμένες τιμές 1, 3, 5 και 7 mS/cm. Η μεταβλητή αυτή ρυθμίστηκε διοχετεύοντας αιώρημα σβησμένης ασβέστου σε αντιδραστήρα με απιονισμένο νερό και παρείχε σταθερό ρυθμό ροής 20%  $\text{CO}_2$  και 80%  $\text{N}_2$  % κ.ό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν την παραγωγή ασβεστίτη ο οποίος αποκτά διαφορετική μορφολογία και μέγεθος. Χαρακτηριστική είναι η ποικιλία στη μορφολογία: από ρομβοεδρικό, σκαληνόεδρο, και ρομβοσκαληνόεδρο σε κλίμακα μικρόμετρων, καθώς επίσης και αλυσιδοειδή σωματίδια νανομετρικών διαστάσεων, αλλά ακόμη και σφαιρίδια νανομετρικών διαστάσεων.

Ο ασβεστίτης έχει τριγωνική κρυσταλλική δομή και συνήθως οι κρύσταλλοι του ως πολύμορφο, χαρακτηρίζονται από διαφορετικές μορφολογίες όπως η σκαληνόεδρη, η ρομβοεδρική και η ρομβοσκαληνόεδρη. Ο ασβεστίτης με αυτού

του είδους τη μορφολογία χρησιμοποιείται σε ειδικές εφαρμογές, ως πληρωτικό μέσο ή ως χρωστική για καουτσούκ, πλαστικό ή χαρτί. Για παράδειγμα ο σκαληνόεδρος ασβεστίτης βελτιώνει τη φωτεινότητα, τη διαφάνεια και την ομαλότητα του λευκού χαρτιού. Όπως και να έχει, η χρήση του ρομβοεδρικού ασβεστίτη με μέγιστο μέγεθος για την σκέδαση φωτός μεταξύ 0.2 και 0.4 μm και με υψηλό συντελεστή κοντινό σε αυτόν του διοξειδίου του τιτανίου, προτιμάται για την παραγωγή ανακυκλωμένου χαρτιού.

Η κατακρήμνιση σταθερών πολύμορφων ανθρακικού ασβεστίου όπως είναι ο βατερίτης, ο αραγωνίτης και ο ασβεστίτης με ελεγχόμενη κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων και της μορφολογίας είτε με την προσθήκη κάποιων πρόσθετων, είτε χωρίς αυτά, έχει μελετηθεί από ερευνητές, οι οποίοι χρησιμοποίησαν και τη βοήθεια διαλυμάτων. Πάντως, ο πιο διαδεδομένος τρόπος σε βιομηχανική κλίμακα είναι η διαδικασία ενανθράκωσης η οποία αποτελείται από ανάδυση αέριου διοξειδίου του άνθρακα μέσω ενός πολτού σβησμένης ασβέστου υπό μορφή αιωρήματος. Η βιομηχανική διαδικασία παραγωγής ανθρακικού ασβεστίου περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: α) πύρωση ασβεστόλιθων ώστε να παραχθεί καυστική άσβεστος και διοξείδιο του άνθρακα, β) σβέση της ασβέστου κατά την οποία η καυστική άσβεστος μετατρέπεται σε πολτό υδρασβέστου με ελεγχόμενη προσθήκη νερού και γ) η ενανθράκωση κατά την οποία το υποπροϊόν του διοξειδίου του άνθρακα (20%) μαζί με τον αέρα (80%) αναδύεται μέσω του αιωρήματος του υδροξειδίου του ασβεστίου.

Παράλληλα με την ενανθράκωση, ο έλεγχος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του pH, μπορεί να φανεί χρήσιμος στον εντοπισμό του τελικού σημείου της αντίδρασης. Η μορφολογία του κατακρημνισμένου ασβεστίτη- με τη μέθοδο αυτή- σε τυπικές θερμοκρασίες για τη βιομηχανία (30-70 °C) είναι υπό κανονικές συνθήκες η

τυπική σκαληνόεδρη. Η μέθοδος ενανθράκωσης που ερευνάται περιλαμβάνει τη διοχέτευση αιωρήματος ασβέστου σε αντιδραστήρα με απιονισμένο νερό και συνεχή παροχή διοξειδίου του άνθρακα (20%) και αζώτου (80%) κατ' όγκο.

Ερευνητές που έχουν ασχοληθεί με το ζήτημα αυτό, διεξήγαγαν πειράματα στους 20, 25 και στους 30<sup>0</sup> C σε έναν αντιδραστήρα με απιονισμένο νερό κατά τα 2/3 της χωρητικότητάς του. Φτάνοντας στην επιθυμητή θερμοκρασία ένα μίγμα αερίου που περιλάμβανε 20% CO<sub>2</sub> - 80% N<sub>2</sub> διοχετεύθηκε με σταθερή ροή 7.5dm<sup>3</sup>/min. Παράλληλα, ένα ομογενοποιημένο και θερμοστατημένο αιώρημα σβησμένης ασβέστου που περιείχε 119 gr/dm<sup>3</sup> διοχετεύθηκε κι αυτό μέσα στον αντιδραστήρα με μέγιστο ρυθμό ροής  $\Phi_{max} = 33\text{cm}^3/\text{min}$  με σκοπό να φτάσει στην προκαθορισμένη τιμή. Όταν αυτό επιτεύχθηκε, ο ρυθμός ροής μειώθηκε αυτομάτως, στο ελάχιστο της τιμής, πράγμα απαραίτητο για να διατηρηθεί συνεχής η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τριάντα λεπτά μετά από την έναρξη των δοκιμών η ροή διακόπηκε ενώ συνεχίστηκε η προσθήκη αερίου μέχρι την τελική τιμή για την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για τις δοκιμές στους 30<sup>0</sup> C και στους 25<sup>0</sup> C ήταν δυνατή η αυτόματη προσαρμογή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθ' όλη τη διάρκεια της ενανθράκωσης. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις κάτι τέτοιο δεν έγινε εφικτό, σύμφωνα με τους ίδιους μελετητές. Η ομογενοποίηση του αιωρήματος επιτεύχθηκε με ρυθμό ανάδευσης 800 rpm. Στο τέλος των δοκιμών, κλάσμα των αιωρημάτων αναλύθηκε ώστε να καταγραφούν οι κατανομές του μεγέθους των κρυστάλλων. Το ίζημα κάθε αιωρήματος φιλτραρίστηκε και αποπλύθηκε με απιονισμένο νερό. Τα τελικά ιζήματα τοποθετήθηκαν για 24 ώρες σε πυραντήριο στους 110<sup>0</sup> C και στην συνέχεια, ζυγίστηκαν. Ο ασβεσίτης ήταν το μοναδικό πολύμορφο σε όλα τα πειράματα. Ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης τα δείγματα παρουσίασαν διαφορές τόσο ως προς τη μορφολογία όσο και ως προς το μέγεθος των

σωματιδίων. Έτσι σε δείγματα που παράχθηκαν στους 30 °C οι κρύσταλλοι είχαν διαστάσεις νανόμετρων με μια βαθμιαία μορφολογική αλλαγή από ρομβοεδρικοί σε σκαληνόεδροι περνώντας από ενδιάμεσα στάδια με ρομβοσκαληνόεδρα σχήματα. Στους 25<sup>0</sup> C, οι κρύσταλλοι ήταν επίσης νανομετρικών διαστάσεων με ρομβοεδρική ή ρομβοσκαληνόεδρη μορφή αντιστοίχως.

Δύο είναι τα κύρια φαινόμενα που φαίνεται να επιδρούν σημαντικά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα: η διάλυση του υδροξειδίου του ασβεστίου και του διοξειδίου του άνθρακα και η διαδικασία κατακρήμνισης η οποία οδηγεί σε μείωση των συγκεντρώσεων αυτών. Συνεπώς άνοδος ή πτώση της συγκέντρωσης των φορτισμένων ειδών, οδηγεί ταυτόχρονα σε άνοδο ή πτώση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ενανθράκωση είναι πολύ σημαντική λόγω της σχέσης της με το ρυθμό διάλυσης του υδροξειδίου του ασβεστίου. Η παρουσία μη διαλυμένων σωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου, η θερμοκρασία και η αναλογία  $[Ca]_T/[CO_3]_T$  (τα δυο τελευταία επιδρούν στον υπερκορεσμό), αποτελούν τις παραμέτρους «κλειδιά» σε ότι αφορά τις αλλαγές που παρατηρούνται, στην ανάπτυξη της μορφολογίας και του μεγέθους των κρυστάλλων ασβεστίτη.

Έχει αναγνωριστεί από αρκετούς ερευνητές πως η νανοδομή των κρυσταλλικών φάσεων, σε συνδυασμό με το μέσο διασποράς, αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους για την αποτελεσματικότητα της στερέωσης **[14]**.

Στην πραγματικότητα, το μέγεθος των σωματιδίων επιδρά στο βαθμό δραστηκότητας και διείσδυσης μέσω του πλέγματος των πόρων. Εξάλλου, η πολυδιασκορπισιμότητα των σωματιδίων επηρεάζει σημαντικά και την επίδοσή τους στα υποστρώματα. Για παράδειγμα, υποστρώματα που έχουν υποστεί στερέωση εμφανίζουν συχνά, μεγάλο εύρος στην κατανομή των πόρων' στην περίπτωση αυτή, η χρήση, της ενδεδειγμένης διτροπικής διασποράς συνιστάται για την

καλύτερη δυνατή στερέωση. Ο ρόλος της υψηλής θερμοκρασίας για την παραγωγή εξαιρετικά μικρών σωματιδίων αποδεικνύεται ιδιαίτερα ουσιαστικός σύμφωνα με την παραπάνω εργασία.

Ανόργανα νανοσωματίδια μπορούν να παραχθούν με βάση δυο διαφορετικού τύπου θεμελιώδεις διαδικασίες: είτε με διάσπαση (break-down) είτε με επαγωγικές μεθόδους (bottom-up). Σε μια τυπική μέθοδο διάσπασης το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται είτε μέσω της λείανσης είτε μέσω της θερμικής αποσύνθεσης. Οι μέθοδοι αυτές, έχουν συνήθως υψηλό όριο διαρροής κατά την παραγωγή των σωματιδίων υφίστανται όμως, έναν σχετικό περιορισμό στο μέγεθος των παραγόμενων σωματιδίων τα οποία μπορούν να είναι μέχρι και λίγα μικρόμετρα.

Η δημιουργία σωματιδίων με πυροσυσσωμάτωση ή με εναπόθεση των κρυστάλλων από την υγρή φάση αποτελεί χαρακτηριστικό της επαγωγικής προσέγγισης. Όταν το ζητούμενο τελικό προϊόν είναι μικροσκοπικά διαλυτά ανόργανα νανοσωματίδια τότε η κατακρήμνιση των στερεών κατά την υγρή φάση (ομογενής φάση αντίδρασης μεταξύ δυο ή περισσότερων αναμεμειγμένων διαλυμάτων) προκρίνεται η πλέον αξιόπιστη λύση. Ο σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλων και η ανάπτυξή τους, είναι τα δυο βασικά βήματα αυτής της μεθοδολογίας. Όμως και για την παραγωγή νανοσωματιδίων θα πρέπει να ενισχυθεί ο σχηματισμός των κρυστάλλων με με τέτοιο τρόπο ώστε αυτά να αναπτυχθούν σωστά. Με γνώμονα τα παραπάνω, ο βαθμός υπερκορεσμού του διαλύματος ο οποίος καθορίζεται για συγκεκριμένη θερμοκρασία παίζει κυρίαρχο ρόλο όπως προκύπτει από την παραπάνω εργασία. Με στόχο τον καλύτερο σχηματισμό των σωματιδίων ο βαθμός υπερκορεσμού, ο οποίος επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένης και της πίεσης και της θερμοκρασίας, θα πρέπει να είναι υψηλός. Αυτές οι



τεχνικές παράμετροι, αν προαποφασιστούν επιτρέπουν τον έλεγχο του μεγέθους των νανοσωματιδίων.

Ο απώτερος σκοπός είναι η παραγωγή σωματιδίων συγκεκριμένης πολυδιασκορπισιμότητας με ένα όριο διαρροής ανεκτό. Παράλληλα με την σύνθεση των νανοσωματιδίων η προετοιμασία ενός κολλοειδούς συστήματος για στερεωτικούς σκοπούς απαιτεί τη διασπορά τους κατά την συνεχή φάση.

Ομογενοποιητικά συστήματα και λουτρά υπερήχων χρησιμοποιούνται συνήθως για την επίτευξη μιας σχετικά σταθερής διασποράς. Σε γενικές γραμμές διαλύτες με δεσμούς υδρογόνου με χαμηλή επιφανειακή τάση ευνοούν τη διείδυση των νανοσωματιδίων μέσω των πόρων των ενισχυμένων ανθρακικών υποστρωμάτων. Επιπλέον, η κατάλληλη πτητικότητα του διαλύτη είναι προαπαιτούμενο. Για παράδειγμα, ένας πολύ πτητικός διαλύτης, παρεμποδίζει τη διείδυση των σωματιδίων, ενώ διαλύτες με υψηλό σημείο βρασμού και υψηλή επιφανειακή τάση τείνουν να παραμένουν στους πόρους αναστέλλοντας την στερέωση η οποία επισυμβαίνει κατά την ξήρανση.

Σε άλλη μελέτη, εξετάστηκε ως υλικό στερέωσης αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου σε ισοπροπυλική αλκοόλη σε διαφορετικά ποσοστά σχετικής υγρασίας (33%, 54%, 75% και 90% σε διάστημα 7, 14, 21, και 28 ημερών αντιστοίχως) **[15]**. Όπως διαφαίνεται από την μελέτη αυτή, η κατακρήμνιση και μετατροπή των πολύμορφων ανθρακικού ασβεστίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ποσοστό της σχετικής υγρασίας.

Σε ποσοστό 75% - 90%, αναπτύσσεται άμορφο ανθρακικό ασβέστιο και μονουδροασβεστίτης καθώς και ασβεστίτης, αραγωνίτης και βατερίτης. Στο στάδιο αυτό, η ενανθράκωση επιτελείται ταχύτερα, το μέγεθος των σωματιδίων είναι κι αυτό αυξημένο όπως και η κρυσταλλικότητα. Σε ποσοστό 33% -54% αναπτύσσεται κυρίως πορτλαντίτης και βατερίτης, η

ενανθράκωση επιτελείται βραδύτερα και τα νανοσωματίδια είναι μικρότερα με μικρότερη κρυσταλλικότητα.

Σύμφωνα με τους ίδιους μελετητές, η υψηλή δραστηριότητα και οι εξαιρετικές ρεολογικές ιδιότητες του υδροξειδίου του ασβεστίου σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος σωματιδίων είναι πρωταρχικής σημασίας. Έρευνες για το μηχανισμό μετατροπής του, συμβάλλουν σημαντικά στο να γίνει αντιληπτό, πώς σχηματίζεται ο ασβεστόλιθος. Η ενανθράκωση κατέχει τον πρώτο ρόλο, σε υλικά όπως το τσιμέντο, το σκυρόδεμα και τα ασβεστιτικά κονιάματα. Πρόκειται για την πρωταρχική απαίτηση όταν χρησιμοποιείται υδροξείδιο του ασβεστίου για την στερέωση και την ενίσχυση διαβρωμένων ανθρακικών λίθων. Τα νανοσωματίδια βασίζονται στην εκθετική αύξηση της ειδικής επιφάνειας αναλογικά με τη μείωση του όγκου, πράγμα που παρέχει μεγαλύτερη δυνατότητα δραστηριότητας σε αυτά και κατά συνέπεια, καλύτερη διεύθυνση στο πλέγμα των πόρων. Υπάρχουν τουλάχιστον έξι διαφορετικές φάσεις του ανθρακικού ασβεστίου: τρία άνυδρα κρυσταλλικά πολύμορφα (ασβεσίτης, αραγωνίτης, βατερίτης) και τρεις ένυδρες μορφές του: (ο κρυσταλλικός μονοϋδροασβεσίτης, ο κρυσταλλικός εξαϋδρίτης καθώς και ένα άμορφο κρυσταλλικό ασβέστιο).

Οι φυσικές ιδιότητες του κρυσταλλικού προϊόντος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία της καθεμιάς από τις παραπάνω φάσεις. Το pH, η θερμοκρασία, ο υπερκορεσμός, η αγωγιμότητα, οι προσμίξεις, οι πρόσθετες ύλες, είναι παραμέτροι γνωστές, που επιδρούν κατά την κατακρήμνιση των πολύμορφων αυτών.

Αντιθέτως, σχετικά άγνωστο παραμένει το πεδίο που συνδέει την σχετική υγρασία με τον σχηματισμό των πολύμορφων αυτών. Σε αυτό το πλαίσιο, διερευνήθηκε από μελετητές, ο συσχετισμός αυτός [16]. Σε ότι αφορά στην αποθήκευση του υδροξειδίου του ασβεστίου αναφέρονται στα

χαμηλά επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα και σε θερμοκρασία  $10^{\circ}\text{C}$ , συνθήκες, που ευνοούν την ενανθράκωση ενώ προτείνουν κατά την αποθήκευση η σχετική υγρασία να μην ξεπερνά το 30% και η θερμοκρασία να κυμαίνεται μεταξύ 20 και  $30^{\circ}\text{C}$ . Η υγρή ατμόσφαιρα επιδρά στον ασβέστη σε τρία διαδοχικά στάδια: φυσική προσρόφηση του συγκρατημένου νερού από την υγρασία της ατμόσφαιρας στην επιφάνεια των κόκκων του υδροξειδίου του ασβεστίου, διάλυση του σε ιόντα ασβεστίου και υδροξυλίου εξαιτίας του νερού αυτού. Τέλος, η διάλυση του σε συνθήκες με βασικό pH παράγει ιόντα  $\text{CO}_3$ . Τα στάδια αυτά συμβάλλουν στην κατακρήμνιση του ανθρακικού ασβεστίου.

Αποδείχθηκε ότι πάστες ασβέστη σε ποσοστό σχετικής υγρασίας 97% έχουν υψηλότερο ρυθμό ενανθράκωσης έναντι εκείνων με 65% στις οποίες ανιχνεύεται ένα μικρό ποσοστό υδροξειδίου του ασβεστίου [17]. Σε αυτό το συμπέρασμα, οδηγήθηκαν μελετητές κατά την αξιοποίηση της νανοδιασποράς του υδροξειδίου του ασβεστίου με την εμπορική ονομασία Nanorestore (CSGI Consortium, Πανεπιστήμιο της Φλωρεντίας). Πρόκειται για κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων εξαγωνικού σχήματος <100 nm διαλυμένο σε ισοπροπυλική αλκοόλη. Η συγκέντρωση ήταν 5 g/l. Το αιώρημα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων και μετά  $1 \pm 0.5$  ml του πρόδρομου διαλύματος χωρίς αραίωση, τοποθετήθηκε σε ξηραντήρες εν είδει κλιματικών θαλάμων στους  $20^{\circ}\text{C}$  και σε σχετική υγρασία : 33%, 54%, 75%, 90% για 7, 14, 21, 28 ημέρες. Η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα ήταν περίπου 530 ppm, ενώ εντός του θαλάμου δεν υπήρξε ροή αέρα ούτε προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα. Στο βάθος κάθε θαλάμου υπήρχε ένας περιέκτης όπου τοποθετήθηκαν τέσσερα διαφορετικά είδη αλάτων στους  $20^{\circ}\text{C}$  κάθε φορά  $\text{MgSO}_4$  90% (πολύ υγρό περιβάλλον),  $\text{NaCl}$  75% (υγρό περιβάλλον),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  54% (ξηρό περιβάλλον),  $\text{MgCl}_2$  33% (πολύ ξηρό). Τα νανοσωματίδια βρίσκονταν επάνω σε

εσχάρα και έτσι δεν έρχονταν σε επαφή με τα άλατα. Πέρα από το ρόλο της υγρασίας, φάνηκε πως ο ρυθμός εξάτμισης της αλκοόλης είναι εξίσου σημαντικός κατά τη φάση της ενανθράκωσης. Σε χαμηλότερο ποσοστό σχετικής υγρασίας, η αλκοόλη θα εξατμιστεί ταχύτερα από ότι σε υψηλότερο ποσοστό σχετικής υγρασίας. Με την πάροδο του χρόνου (28 ημέρες) το διάλυμα θα περιέχει περισσότερο νερό και η ενανθράκωση θα επιτευχθεί συντομότερα. Επίσης, η ισοπροπυλική αλκοόλη ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για την σταθεροποίηση των μετασταθερών φάσεων των πολύμορφων σε συγκεκριμένες αναλογίες νερού/αλκοολικού διαλύματος.

Σύμφωνα με άλλους ερευνητές, η προσθήκη αιθανόλης ή ισοπροπανόλης ή διεθυλενικής γλυκόλης επηρεάζει τη μορφολογία των σχηματιζόμενων κρυστάλλων βατερίτη και σταθεροποιεί την ορυκτολογική αυτή φάση αποτρέποντας τον σχηματισμό ασβεστίτη.

Από την άλλη μεριά, κάποιοι ερευνητές θεωρούν ότι η μονοαιθυλενογλυκόλη επιμηκύνει το χρόνο μετατροπής σε μετασταθερά πολύμορφα κι έτσι το αποτέλεσμα μοιάζει να προέρχεται από τον ίδιο το διαλύτη **[18]**. Πιθανώς ως αποτέλεσμα της κινητικής σταθεροποίησης, επιβραδύνοντας με τον τρόπο αυτόν, το ρυθμό ανάπτυξης των πιο σταθερών πολύμορφων.

Σε άλλη εργασία περιγράφεται η δράση των κολλοειδών νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου διαλυμένων σε αιθανόλη στον ασβεστόλιθο Portland **[19]**. Τα αποτελέσματα της κατεργασίας διερευνήθηκαν ως προς το βαθμό πρόσληψης νερού και ως προς την πλήρωση ή μη των πόρων. Επειδή η φθορά εξαρτάται από την παρουσία του νερού, το να αντιληφθεί κανείς τον αντίκτυπο της κίνησης του νερού και τον τρόπο πλήρωσης των πόρων είναι πολύ ουσιαστικό. Η ρόφηση μετρήθηκε στα δοκίμια μετά την εφαρμογή διπλής επάλειψης υλικού. Το βάθος διείσδυσης προσδιορίστηκε με

τη χρήση του scratch test και με διάτρηση·πρόκειται για δυο νέες μεθόδους για την ποσοτικοποίηση της στερέωσης.

Επιπροσθέτως, η καταλληλότητα του Calosil ως προς το βαθμό πρόσφυσης, μελετήθηκε με δοκιμές διατμητικής αντοχής σε κατεργασμένη πέτρα. Το βάθος διείδυσης του Calosil σε υγιή λίθο είναι μικρότερο του ενός χιλιοστού. Παρατηρήθηκαν μικρές διαφορές στη θλιπτική αντοχή μετά από την κατεργασία των λίθων. Η διατμητική αντοχή πιθανόν λόγω της ενανθράκωσης να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Παρά το γεγονός ότι η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας είναι μικρότερη από την αρχική, η χρήση του Calosil είχε θετικά αποτελέσματα στα δοκίμια μαρμάρου όπου εξετάστηκε. Η δυνατότητα προσρόφησης καθενός από τα εννιά δοκίμια μετρήθηκε δυο φορές.

Την πρώτη μετρώντας το ρυθμό ενυδάτωσης με νερό και τη δεύτερη, με αιθανόλη ενώ ενδιάμεσα των δοκιμών τα δοκίμια ξηραίνονταν. Η ρόφηση είναι το ποσοστό προσροφούμενου υγρού που περνά στους πόρους και μετράται σε mm/min  $\frac{1}{2}$ . Μετά την μέτρησή της σε μη κατεργασμένους λίθους εφαρμόστηκε το Calosil για 30 λεπτά. Η μάζα του προσροφούμενου υλικού μετρούνταν ανά 5 λεπτά ώστε να προσδιοριστεί ο ρυθμός ρόφησης. Η εφαρμογή επαναλήφθηκε 10 φορές, ενώ ύστερα από κάθε επανάληψη τα δοκίμια ξηραίνονταν στους 90°C. Μετά το πέρας της τελικής εφαρμογής, εναποτέθηκε σε κάθε ένα από τα δοκίμια Dilcarb-E το οποίο αντιδρώντας με το υδροξείδιο του ασβεστίου, παρήγαγε ασβεστίτη, ταχύτερα από ότι θα είχε παραχθεί αντιδρώντας μόνο με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας.

Η αναλογία του διαλύματος ήταν 1/1 (Dilcarb /νερό) και παρέμεινε για 4.5 ώρες στα δοκίμια ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης εμφάνισή τους σε αυτό. Μετά από την επίτευξη της ενανθράκωσης η προσροφητική ικανότητα μετρήθηκε ξανά χρησιμοποιώντας αιθανόλη και νερό.

Χαράσσοντας μερικά αβαθή αυλάκια, στην επιφάνεια του λίθου και έπειτα με τη βοήθεια του λεγόμενου scratch test προσδιορίστηκε το βάθος διείσδυσης. Οι χαραγές έγιναν σε βάθος 0.10 mm κατά μήκος των δοκιμίων. Επιπλέον, έγιναν δοκιμές διάτρησης με στόχο μια αξιόπιστη πρόβλεψη της σκληρότητας και της αντοχής σε μονοαξονικό εφελκυσμό και σε κάμψη. Όλα τα δείγματα θεωρήθηκαν, ως σύνθετα υλικά αποτελούμενα από δυο στρώσεις στα οποία η απορρόφηση του νερού γινόταν μέσω των τριχοειδών. Γνωστές ήταν οι μεταβλητές της προσροφητικής ικανότητας, της σύστασης του ακατέργαστου λίθου καθώς επίσης και το πάχος του στρώματος (πριν από την ενανθράκωση) όπως αυτό καθορίστηκε με βάση τις εικόνες από την οπτική μικροσκοπία.

Δεν ήταν γνωστές οι μεταβλητές του πορώδους, της προσροφητικής ικανότητας και της διαπερατότητας του Calosil (ως στρώμα) οι οποίες όμως μπορούσαν να εκτιμηθούν μέσω της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης. Γνωρίζοντας τα παραπάνω ήταν δυνατός ο προσδιορισμός των φαινόμενων μεταφοράς νερού σε σχέση με τις ιδιότητες του Calosil αλλά και της πλήρωσης των πόρων.

Υψηλή μείωση της διαπνοής έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός λεπτού αδιαπέρατου στρώματος, ανεπιθύμητου, εφόσον ευνοεί την απολέπιση εξαιτίας της κρυστάλλωσης των αλάτων και των κύκλων ψύξης-απόψυξης. Συνεπώς, η σχετικά μικρή μείωση της διαπνοής που παρατηρείται κατά την απορρόφηση του Calosil απομακρύνει τον κίνδυνο του μηχανισμού αυτού. Οι μετρήσεις που έκανε η ομάδα αυτή, για το βάθος διείσδυσης του Calosil είναι θετικές μιας και δεν παρατηρήθηκαν ουσιαστικές διαφορές στην αντίσταση μεταξύ υγιών δειγμάτων και επεξεργασμένων. Το Calosil επέφερε μεγαλύτερη συνοχή στους κρυστάλλους χωρίς να επιβαρύνει τη διαπνοή του λίθου. Το Calosil σχημάτισε πολύ λεπτό στρώμα πάχους 0.4 mm μειώνοντας το

πορώδες από 19% στο 14% με βάση τη γνωστή ποσότητα σωματιδίων στο λίθο μετά από 10 επαναλήψεις με E-25. Η διαπερατότητα που υπολογίζεται να αντιστοιχεί στο ποσοστό αυτό, είναι κατά 40% μειωμένη κάτι που προκύπτει από την σχέση της με το πορώδες. Με τον ίδιο τρόπο, αν και πιο δύσκολα, εκτιμήθηκε και η μείωση της διαπνοής. Ο σχηματισμός ενός πολύ λεπτού στρώματος ήταν η αιτία για τον αυξημένο βαθμό δυσκολίας. Παρόλα αυτά το λεπτό αυτό στρώμα δείχνει ότι αφήνει το λίθο να αναπνέει.

Η αντοχή σε διάτμηση επιδεικνύει αύξηση με το χρόνο. Η μείωση στη διαβρεξιμότητα της πέτρας από 2% ως 15% εξαρτάται από τον αριθμό των εφαρμογών και από την συγκέντρωση του υλικού. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, παρά το μικρό μέγεθος των σωματιδίων δεν προχώρησε σε μεγάλο βάθος στο δίκτυο των πόρων. Υπό διερεύνηση παραμένει το κατά πόσο μεταβάλλεται το μέγεθος των πόρων και η μικροδομή καθώς ο βαθμός αποτελεσματικότητας ιδίως στην στερέωση διαβρωμένης πέτρας .

Σε άλλη μελέτη που διεξάχθηκε, παρασκευάστηκαν διαφορετικές συνθέσεις αλλάζοντας κάθε φορά μια παράμετρο ενώ οι υπόλοιπες παρέμειναν σταθερές [20]. Τα νανοσωματίδια παρασκευάστηκαν μέσω της υδρόλυσης χλωριούχου ασβεστίου σε αιθυλενογλυκόλη με υδατικά διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου. Συγκεκριμένα οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν οι εξής: α) ο τύπος της αιθυλενογλυκόλης, β) ο χρόνος γήρανσης του διαλύματος, γ) η θερμοκρασία αντίδρασης, ε) η συγκέντρωση του ασβεστίου στην αιθυλενογλυκόλη, στ) η συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου, η) η γραμμομοριακή αναλογία ανάμεσα στο υδροξείδιο του νατρίου και το χλωριούχο ασβέστιο στο εύρος από 1.2-2.0.

Ερευνητές μελετώντας τις ιδανικές συνθήκες για την σύνθεση νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου έδωσαν μεγάλο βάρος στην αναγκαιότητα της υψηλής

θερμοκρασίας ώστε να παραχθεί πολύ μικρό μέγεθος κρυστάλλων **[21]**. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία από τους 60<sup>0</sup> C στους 90<sup>0</sup> C κατάφεραν να αποκτήσουν κρυστάλλους, πολύ μικρότερους σε μέγεθος και πολύ πιο συμμετρικούς. Στην επόμενη έρευνα, η ανακρυστάλλωση έλαβε χώρα με προσθήκη διαλύματος ανθρακικού νατρίου σε αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου **[22]**. Ο ασβεστίτης συμμετείχε από την αρχή της αντίδρασης, ενώ ο αραγωνίτης αρχίζει να παίρνει μέρος όταν η γραμμομοριακή αναλογία από ανθρακικό νάτριο σε χλωριούχο ασβέστιο φτάσει περίπου στο 0.3 οπότε αυξάνει συν τω χρόνω αποκτώντας σταθερή τιμή. Τα αλκαλικά διαλύματα με pH μεγαλύτερο του 13.5 θεωρούνται επωφελή για την κρυστάλλωση του αραγωνίτη. Ο βαθμός διαλυτότητας του υδροξειδίου του ασβεστίου δύναται να συνεισφέρει προς αυτήν την κατεύθυνση.

Ο ρυθμός ανακρυστάλλωσης του αραγωνίτη επαυξήθηκε μειώνοντας το επιπλέον ποσοστό του διαλύματος του ανθρακικού νατρίου και παρατηρήθηκε ταυτόχρονη αύξηση των κρυστάλλων αραγωνίτη βελονοειδούς μορφής. Με την αύξηση του όγκου του διαλύματος και της ταχύτητας ανάδευσης επιταχύνθηκε και η ανακρυστάλλωση, ενώ το ποσό των μικρότερων συσσωματωμένων σωματιδίων ασβεστίτη μειώθηκε. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν πως στην περίπτωση που η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου πλησιάζει ή είναι ταυτόσημη με τη διαλυτότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου τότε η χαμηλή συγκέντρωση του ανθρακικού άλατος στο πεδίο διάχυσης, γύρω από τα σταγονίδια των υπερκορεσμένων διαλυμάτων του ανθρακικού νατρίου, είναι ευνοϊκή για την ανακρυστάλλωση του αραγωνίτη.

Το υδροξείδιο του ασβεστίου, έχει τρεις διαφορετικές μορφές: ασβεστίτης, αραγωνίτης, βατερίτης οι οποίες αντιστοιχούν σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές τη ρομβοεδρική, ορθορομβική και εξαγωνική. Είναι ήδη γνωστό πως, σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος,



η σειρά των πολύμορφων αυτών είναι: ασβεστίτης, αραγωνίτης και βατερίτης.

Η μορφολογία και οι φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα, διαλυτότητα) εξαρτώνται από το είδος της κρυσταλλικής δομής, ο έλεγχος των κρυστάλλων είναι κρίσιμος το ίδιο και ο ρόλος του pH κατά την ανακρυστάλλωση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο αραγωνίτης εμφανίζεται αφότου έχει προστεθεί κάποιο ποσό ανθρακικού νατρίου στο διάλυμα. Ενώσω το υδροξείδιο του νατρίου παράγεται κατά την αντίδραση, η συγκέντρωσή του καθώς και το pH θα έπρεπε να αυξάνει με το χρόνο. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, είναι λογικό η συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου να σχετίζεται με την συμπεριφορά του αραγωνίτη κατά την ανακρυστάλλωση.

Την υδροθερμική ενανθράκωση του υδροξειδίου του ασβεστίου επέλεξαν να εξετάσουν σε άλλη έρευνα, σε υψηλή πίεση του διοξειδίου του άνθρακα (αρχική πίεση: 55 bar) και μέτρια ως υψηλή θερμοκρασία (30–90 °C) με στόχο τη δημιουργία νανοσωματιδίων ασβέστη **[23]**. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ αποτελεσματική σε ότι αφορά στην ενανθράκωση: 95% περίπου υδροξειδίου του ασβεστίου μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο με ικανό ρυθμό παραγωγής 48 Kg/m<sup>3</sup>h και υψηλή καθαρότητα του προϊόντος (96%). Οποσδήποτε οι αρχικές διαφοροποιούμενες φυσικοχημικές συνθήκες επιδρούν έντονα τόσο στο μέγεθος των κρυστάλλων όσο και στην επιφάνεια των συντεθειμένων κρυστάλλων ασβεστίτη.

Η συγκεκριμένη εργασία εστιάζει στην αξιολόγηση των ιδιοτήτων της υφής του συντεθειμένου ασβεστίτη (μορφολογία, ειδική επιφάνεια, μέση τιμή σωματιδίων, κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και ανάπτυξή τους συναρτήσει του χρόνου). Η έρευνα αυτή, αποδεικνύει πως παράγοντες, όπως η πίεση, η θερμοκρασία και η ποσότητα διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο στη μέση τιμή του μεγέθους των

σωματιδίων, στην ειδική επιφάνεια, στον αρχικό ρυθμό κατακρήμνισης και στη μορφολογία των κρυστάλλων του ανθρακικού ασβεστίου. Τέλος, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, κρύσταλλοι ασβεστίτη με μεγάλη ειδική επιφάνεια, μπορούν να παραχθούν και να δώσουν έτσι πολλαπλές εφαρμογές στη βιομηχανία, όπως για παράδειγμα στον κλάδο της παραγωγής χάρτου.

Τα σωματίδια του ανθρακικού ασβεστίου έχουν τρεις συνήθεις μορφές. Η κατάταξη έχει ως εξής: ρομβικού σχήματος ασβεστίτης, βελονοειδής αραγωνίτης, σφαιρικός βατερίτης. Ο ασβεστίτης ανήκοντας στην τάξη των τριγωνικών ή εξαγωνικών σκαληνόεδρων, αποτελεί την πλέον σταθερή μορφή υπό κανονικές συνθήκες ενώ οι άλλοι δύο (βατερίτης, αραγωνίτης) ανήκουν στην ορθορομβική-διπυραμιδωτή και στην εξαγωνική-διεξαγωνική διπυραμιδωτή τάξη αντιστοίχως. Πρόκειται για μετασταθερά πολύμορφα τα οποία με ευχέρεια μετατρέπονται στον σταθερό ασβεστίτη. Η αλλαγή τους αυτή, εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες κατά την φάση της κατακρήμνισης (pH, θερμοκρασία, υπερκορεσμός). Ο τελευταίος θεωρείται και ο πιο καθοριστικός από όλους τους παράγοντες.

Η συγκεκριμένη εργασία προσανατολίζεται, στην ποσοτικοποίηση των ιδιοτήτων αυτών, έχοντας ως εργαλείο τις τεχνικές ανάλυσης που προαναφέρθηκαν. Με εναλλαγή των αρχικών τιμών πίεσης και θερμοκρασίας και του γραμμομοριακού κλάσματος της σύνθεσης του ασβεστίτη επιτυγχάνεται η παραγωγή σωματιδίων διαφόρων μεγεθών. Νανοσωματίδια θεωρούνται εκείνα που έχουν δύο ή τρεις διαστάσεις μικρότερες των 300 nm. Η θερμοκρασία και η πίεση έχουν επίδραση και στην κολλοειδή συμπεριφορά του ασβεστίτη και στη διαλυτότητά του. Διερευνήθηκε με ποιό τρόπο, η πίεση, η θερμοκρασία και η ποσότητα διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα έχουν τον πρώτο ρόλο, στη μορφολογία των κρυστάλλων του ασβεστίτη. Σε ότι αφορά την

ενανθράκωση καλύτερα χαρακτηριστικά απέκτησαν σε πίεση 90 bar και σε 90<sup>0</sup> C θερμοκρασία ενώ καλύτερη ομογενοποίηση εμφανίζεται στους 30<sup>0</sup> C με πίεση 55 bar.

Σε διατριβή που αφορά σε καρστικούς λίθους της περιοχής Nemrut Dağ της Τουρκίας έγινε προσπάθεια να αντιμετωπιστεί η διογκωτική δράση των αργίλων και η βελτίωση των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων σε κατεργασμένο ασβεστόλιθο [24]. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν τόσο από τους κατά χώρα λίθους, όσο και από το λατομείο της περιοχής. Το σχήμα τους ήταν κυβικό. Για τις απαραίτητες μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων δηλαδή: φαινόμενη πυκνότητα, πορώδες, ρυθμός ξήρανσης, τα δείγματα ξηράθηκαν στους 60<sup>0</sup> C, στην συνέχεια εμβαπίστηκαν σε απιονισμένο νερό και έπειτα παρέμειναν σε πυραντήριο στους 20<sup>0</sup> C για 24 ώρες. Για καλύτερο κορεσμό, μπήκαν σε κενό για 20 λεπτά και ξαναζυγίστηκαν.

Μέσω της ταχύτητας διάδοσης των υπερήχων μετρήθηκε το μέτρο ελαστικότητας και η φαινόμενη πυκνότητα. Χρησιμοποιήθηκε ο λόγος του Poisson για το μάρμαρο (0.33). Επιπλέον έγιναν δοκιμές για την ανθεκτικότητα σε κύκλους επιταχυνόμενης γήρανσης.

Πραγματοποιήθηκαν 5 διαδοχικοί κύκλοι κρυστάλλωσης θειικού νατρίου σε 8 δείγματα, διάρκειας 2 ωρών, στους 60<sup>0</sup> C για κάθε κύκλο ανά 16 ώρες. Για την αξιολόγηση της ανθεκτικότητας έγινε έλεγχος της απώλειας μάζας, της φαινόμενης πυκνότητας, του πορώδους και των αλλαγών στην ταχύτητα υπερήχων. Η μείωση του μπλε μεθυλενίου ως προς την απορρόφηση, λειτούργησε ως δείκτης για την μείωση της διογκωτικής τάσης. Στο XRD καταγράφηκαν τα αποτυπώματα χαλαζία, καολινίτη, ιλλίτη, αλβίτη, γκετίτη και σμικτιτικών ομάδων. Για τον έλεγχο του βάθους διείδυσης προστέθηκε μικρή ποσότητα καλσεΐνης η οποία μετατρέπει το υδροξείδιο του ασβεστίου σε φωσφορούχο κάτω από υπεριώδη φωτισμό και έτσι γίνεται πιο εύκολος ο εντοπισμός του.

Μετά την κατεργασία, προέκυψε αύξηση της ταχύτητας των υπερήχων γεγονός που αντιστοιχεί στην απαιτούμενη αύξηση των φυσικομηχανικών αντοχών.

Η ενανθράκωση έλαβε χώρα μετά από 72 ώρες σε υψηλή σχετική υγρασία (75%-80%) και ατμόσφαιρα πλούσια σε διοξείδιο του άνθρακα (5%) αλλά χωρίς να επιτελεστεί πλήρως. Το στεατικό νάτριο σε διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την καλύτερη στερεωτική δράση κατά την ενανθράκωση κρίσιμη για την πρόσφυση με το υπόστρωμα αλλά και με τους νέους κρυστάλλους ασβεστίτη. Σε ατμόσφαιρα πλούσια σε διοξείδιο του άνθρακα 5-20% και σχετική υγρασία 75-80% προστέθηκαν 0.025 g στεατικού νατρίου σε 1000 ml διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου. Μετρήθηκαν οι αλλαγές που σημειώθηκαν κατά τον σχηματισμό του ασβεστίτη.

Δεν επισημάνθηκαν αλλαγές στο σχήμα των κρυστάλλων όμως, υπήρξε μεταβολή στο μέγεθος των συμμετεχόντων ασβεστιτικών κρυστάλλων οι οποίοι ως μεγαλύτεροι διευκόλυναν την πρόσφυση στα κενά και τις μικρορωγμές. Δεν επήλθαν άλλου είδους αλλαγές, ούτε στην συγκέντρωση μετά από 98 ώρες, ούτε και στην σταθερότητα. Στις διαρρηγμένες περιοχές εντοπίστηκαν ίχνη από ασβεστίτη, αραγωνίτη (σπανιότερα), γουεδελίτη και γουϊβελίτη (στις πιο εκτεθειμένες περιοχές).

Τα παραπάνω λειτουργούν σύμφωνα με τη διατριβή αυτή, ως σημεία κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά τη διάρκεια των κύκλων ξήρανσης-ύγρυνσης που συντελούν στη διάβρωση. Οι διαβρωμένες ζώνες παρουσιάζουν και φθορά από μικροοργανισμούς τόσο στην επιφάνεια όσο και στις διάφορες μικρορωγμές. Ο πιο συχνός τύπος φθοράς είναι η απώλεια υλικού και ο κατακερματισμός του εξαιτίας της αποσάθρωσης. Παρατηρήθηκαν, πάντως αλλαγές στο χρώμα και ίχνη από μικροοργανισμούς αλλά και διάλυση του ασβεστόλιθου και εξοχές. Στους συγκεκριμένους λίθους η

παρουσία του γκετίτη είναι κυρίαρχη, ενυπάρχουν όμως κι άλλα οξειδία όπως ο μαγνητίτης και ο μαγγεμίτης. Για το διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου (Nanorestore) σε αιθυλική αλκόολη 31 g/l και σε ισοπροπυλική αλκόολη 5 g/l η ενανθράκωση δεν είχε πλήρως επιτελεστεί μετά από τρεις ημέρες.

Το κατακρημνισμένο ανθρακικό ασβέστιο (PCC) αποτελεί τεχνητό υλικό με μεγάλο εύρος εφαρμογών. Η ασυμβατότητα της υδρόφιλης επιφάνειας του με τα υδρόφοβα πολυμερή δημιουργεί συχνά πρόβλημα. Για το λόγο αυτό η επιφάνεια του ασβεστίτη, πολλές φορές τροποποιείται με τη βοήθεια επιφανειοδραστικών ουσιών όπως είναι τα λιπαρά οξέα ή κάποιο άλας τους όπως στην περίπτωση της εργασίας που εξετάζουμε παρακάτω [25].

Έτσι σχηματίζονται, υδρόφοβες ομάδες αλκυλίων στην επιφάνεια του ορυκτού, επιδρώντας στην διεπιφάνεια πληρωτικού μέσου-πολυμερούς. Η γνώση της ελάχιστης ποσότητας μορίων λιπαρού οξέως που απαιτούνται για την υδρόφοβη καθίζηση είναι σημαντική διότι περίσσεια της επιφανειοδραστικής ουσίας μπορεί να αλλοιώσει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της σύνθεσης. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος παραγωγής PCC σε βιομηχανική κλίμακα, είναι η λεγόμενη «route carbonation» η οποία περιλαμβάνει, σαπωνοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα, αναβράζοντος σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου. Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής, είναι η περιορισμένη δυνατότητα ελέγχου προς αποφυγή του υπερκορεσμού του συστήματος. Δεδομένου του ημισυνεχούς χαρακτήρα της ενανθράκωσης, ο επιπρόσθετος αναγκαίος έλεγχος της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων είναι εφικτός.

Η ποικιλία μορφών των κρυστάλλων ασβεστίτη, (ρομβοεδρική, ασύμμετρη πρισματική, σφαιροειδής), δίνει τη δυνατότητα παραγωγής του με διαφορετική μορφολογία

εναλλάσσοντας μια σειρά από παραμέτρους όπως είναι η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του συνολικά διαλυμένου ασβεστίου, η ροή του διοξειδίου του άνθρακα, η συνολική συγκέντρωση του υδροξειδίου του ασβεστίου, το ποσοστό υδροξειδίου του ασβεστίου που προστίθεται.

Αρκετοί είναι εκείνοι που θεωρούν ότι η παρουσία πρόσθετων ή προσμίξεων, μπορεί να επηρεάσει την κρυσταλλική πυρήνωση ή ακόμη και την κρυσταλλική ανάπτυξη του ανθρακικού ασβεστίου. Οι μελετητές στην συγκεκριμένη περίπτωση, μελετούν κατά πόσο επιδρά το άλας του στεατικού νατρίου, στην κατακρήμνιση των νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης. Η διαδικασία της ενανθράκωσης επιτελέστηκε με υψηλής καθαρότητας υδροξείδιο του ασβεστίου. Με βάση τη χημική ανάλυση τα κύρια συστατικά του ασβέστη ήταν: CaO 94.66% κ.β, MgO 3.14% κ.β, SiO<sub>2</sub> 0,40% κ.β, CO<sub>2</sub> 1.80% κ.β.

Στην περίπτωση της υψηλής καθαρότητας, περιείχε τουλάχιστον 96% κ.β υδροξείδιο του ασβεστίου ενώ το ποσοστό του μαγνησίου ήταν μικρότερο από 0.5% κ.β. Το στεατικό νάτριο, παρασκευάστηκε με ανάμιξη στεατικού οξέως, και υδροξειδίου του νατρίου σε μοριακή αναλογία ένα προς ένα σε θερμό απιονισμένο νερό. Το οξείδιο του ασβεστίου ενυδατώθηκε σε 1.0 dm<sup>3</sup> απιονισμένου νερού για τρεις ώρες ώστε να προετοιμαστεί το αιώρημα σβησμένης ασβέστου. Η αναλογία μάζας NaSt/CaO κυμάνθηκε 0.00 < wNaSt < 0.03. Η ανάμιξη έγινε με θερμοστάτη σε γυάλινο αντιδραστήρα συνολικού περιεχόμενου όγκου 6.0 dm<sup>3</sup>. Η συγκέντρωση του συνολικά διαλυμένου ασβεστίου παρέμεινε η ίδια σε όλα τα πειράματα 2.0 mmol dm<sup>3</sup> < C tot. < 17.0 mmol dm<sup>3</sup> διατηρώντας σταθερή την ηλεκτρική αγωγιμότητα, του αντιδρώντος μίγματος και ενώ προηγουμένως είχαν συνυπολογιστεί ηλεκτρική αγωγιμότητα και συνολικά διαλυμένο ασβέστιο επί του διαλύματος του υδροξειδίου του

ασβεστίου. Διάλυμα του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $\gamma=132\text{gdm}^3$ . Η θερμοκρασία ήταν μεταξύ  $20 < t < 50$  και ο ρυθμός ανάδευσης  $n=1400$  min παρέμειναν το ίδιο, μέχρι το τελικό σημείο της ενανθράκωσης η οποία επιβεβαιώθηκε από την αιφνίδια πτώση της αγωγιμότητας.

Μετά το πέρας κάθε πειράματος, το ίζημα διαχωριζόταν, είτε με δεκάλεπτη φυγοκέντρηση, είτε με φιλτράρισμα σε φίλτρο ανάλογο με το μέγεθος των σωματιδίων. Το ίζημα αποπλύθηκε με νερό και ξηράνθηκε για τρεις ώρες στους  $105^\circ \text{C}$ . Η μέση τιμή του μεγέθους των κρυστάλλων (D), δείχνει σαφή διεύρυνση των γραμμών περίθλασης (XRD) με βάση τη φόρμουλα του Scherer  $D = \lambda / (\beta \cos \theta)$ . Για τη μέτρηση του μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε και TEM ενώ οι μετρήσεις ειδικής επιφάνειας έγιναν με BET. Το περιεχόμενο ασβέστιο και μαγνήσιο, μετρήθηκε με τη χρήση ιοντικής χρωματογραφίας. Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής έδωσαν σαφή στοιχεία για το βαθμό υδροφοβίωσης των δειγμάτων.

Οι δοκιμές περιλάμβαναν διαφορετικές συγκεντρώσεις για το συνολικά διαλυμένο ασβέστιο δηλαδή  $c_{\text{tot}}$ . 2.0, 9.5, και  $17.0 \text{ mmol/dm}^3$  καθώς και διαφορετικές θερμοκρασίες 20, 50 με συνολική αναλογία μάζας  $\text{NaSt} = 0.001$ . Η αρχική αύξηση του  $c_{\text{tot}}$  ανταποκρινόταν στη διάλυση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  μετά από την εισαγωγή του στο σύστημα ενώ η αρχικώς προκαθορισμένη συγκέντρωση διατηρήθηκε σε όλη τη διάρκεια με ρυθμίσεις του ρυθμού ροής του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Οι διακυμάνσεις του  $c_{\text{tot}}$  από την αρχική τιμή οφείλονται σε ένα μάλλον πολύπλοκο σύστημα καθίζησης στο οποίο κάποιες φυσικοχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε υδατική, στερεή, υγρή φάση σε αντιδραστήρα σχετικά μεγάλου όγκου. Παρά την σχετικά φτωχή ρύθμιση, για υψηλότερο  $c_{\text{tot}}$  η δημιουργία διακριτών μορφολογιών των PCC (ρομβοεδρική) είναι αναπαραγώγιμη. Η προσθήκη του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  διακόπηκε 15 λεπτά μετά από την έναρξη της

διαδικασίας ενώ η ροή του αέριου μίγματος, συνέχισε μέχρι την πλήρη ενανθράκωση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Στο σημείο αυτό η μείωση του  $c_{\text{tot}}$  επιβεβαίωσε την ολοκλήρωση της διαδικασίας σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου.

Επακόλουθη αύξηση του  $c_{\text{tot}}$  αποτελεί συνέπεια της διάλυσης του PCC στην περίσσεια ανθρακικού οξέως. Το σχήμα του  $c_{\text{tot}}$  σε σχέση με την καμπύλη του χρόνου που προκύπτει από το πείραμα με θερμοκρασία 20 και  $c_{\text{tot}} = 17.0 \text{ mmol/dm}^3$  ως ένα βαθμό, από τα υπόλοιπα διότι το  $c_{\text{tot}}$  δεν ήταν δυνατόν να ελεγχθεί πλήρως και να διατηρηθεί στην προκαθορισμένη τιμή. Στο σύστημα αυτό το  $c_{\text{tot}}$  παρουσιάζει ξαφνική αύξηση μετά από μια περίοδο σταθερότητας και η διάρκεια ενανθράκωσης διαρκεί διπλάσιο χρόνο από ότι στα υπόλοιπα συστήματα. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται ως επιφανειακή καθίζηση κατά την οποία η απότομη διάλυση των σωματιδίων του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης του ασβεστίου.

Σύμφωνα με το μοντέλο της παραπάνω εργασίας, το αδιάλυτο  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , καλύπτεται αρχικώς από μια άμορφη φάση ανθρακικού ασβεστίου, το οποίο πυρηνοποιείται σε σημείο υπερκορεσμού και το οποίο σε μια δεδομένη στιγμή διαλύεται και μετατρέπεται στην σταθερή μορφή του ασβεστίτη. Κατά συνέπεια, καθώς η επιφάνεια εκτίθεται στο διάλυμα, ο ασβέστης ξεκινά να διαλύεται ανεξέλεγκτα κι έτσι αυξάνει η συγκέντρωση του ασβεστίου. Σε προηγούμενη εργασία είχε ελεγχθεί το ζεύγος αγωγιμότητας/ συγκέντρωσης του συνολικά διαλυμένου ασβεστίου ακόμη και στη θερμοκρασία των  $20^0 \text{ C}$  με  $c_{\text{tot}} = 17.0 \text{ mmol/dm}$ , με αργή προσθήκη αιωρήματος  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  κατά την έναρξη της διαδικασίας. Με τον τρόπο αυτόν, επιβεβαιώνεται ο αποφασιστικός ρόλος της περίσσειας του αιωρήματος στον σχηματισμό της πρόδρομης φάσης του άμορφου ανθρακικού ασβεστίου (ACC) για τη δημιουργία ειδικών μορφών όπως και ειδικών επιφανειών. Αξίζει να σημειωθεί, ότι τα σχήματα



των καμπυλών προόδου και οι υπόλοιπες ιδιότητες (μορφολογία, ορυκτολογική σύσταση, μέγεθος κατανομής) των συγκρινόμενων συστημάτων ήταν παρόμοια είτε περιείχαν NaSt είτε όχι.

Ιδιαίτερη βάση έδωσαν οι μελετητές, στις ιδιότητες των PCC τα οποία και ειδικότερα του Mg παρόντος στα ορυκτά υλικά μιας και τυχόν προσμίξεις μπορούν να επηρεάσουν τη μορφολογία ή να ενσωματωθούν στην ασβεστιτική δομή. Η μονοκρυσταλλική φάση ταυτίζεται και με την ολοκλήρωση της ενανθράκωσης. Για την εκτίμηση του σχετικού ποσοστού στεατικού που απορρόφησαν τα ασβεστιτικά δείγματα συγκρίθηκαν οι κορυφές απορρόφησης του ασύμμετρου C-H. Οι τιμές αυτές αυξάνονταν διαρκώς με την αύξηση του w NaSt πράγμα που σημαίνει την άυξηση του απορροφούμενου στεατικού στην επιφάνεια των PCC .

Η ειδική επιφάνεια του ασβεστίτη χωρίς το NaSt με  $c_{tot.} = 2.0 \text{ mmol/dm}$  και  $c_{tot.} = 17.0 \text{ mmol/dm}$  ήταν αντιστοίχως  $s = 1.4 \text{ mg}$  και  $s = 35.4 \text{ mg}$  πράγμα που δείχνει πως σε υψηλότερη συγκέντρωση του διαλυμένου ασβεστίου η τιμή της πυρήνωσης ενισχύθηκε ενώ παράλληλα το μέγεθος των σωματιδίων μειώθηκε. Η προσθήκη του NaSt αύξησε εμφανώς την ειδική επιφάνεια και στα δύο συστήματα των PCC. Από την άλλη μεριά αργή προσθήκη του αιωρήματος ( $Q_{max} = 40 \text{ cm/min}$ ) η οποία εφαρμόστηκε στο σύστημα με  $c_{tot} = 17.0 \text{ mmol/dm}$  και χωρίς NaSt προκάλεσε τη μορφοποίηση των PCC με ειδική επιφάνεια  $s = 6.5 \text{ mg}$  τιμή πολύ χαμηλότερη από αυτήν που υπήρχε στην περίπτωση μη ελεγχόμενων διαδικασιών. Γεγονός που αποδεικνύει ότι ο βαθμός πυρήνωσης, ήταν χαμηλότερος και το μέγεθος των κρυστάλλων ασβεστίτη που παράχθηκαν με τον τρόπο αυτόν ήταν μεγαλύτερο. Εδώ σε αντίθεση με τα προηγούμενα συστήματα, η προσθήκη του NaSt προκάλεσε μείωση της ειδικής επιφάνειας. Σε δείγματα με συγκέντρωση NaSt από  $0.003 < w_{NaSt} < 0.03$  η τιμή της ειδικής επιφάνειας είναι  $s = 4.7 \text{ mg}$ . Η

προσθήκη NaSt στους 50<sup>0</sup> C δεν είχε σημαντική επίδραση στην ειδική επιφάνεια των PCC.

Αναλύσεις στο TEM έδειξαν παραγωγή κρυστάλλων ασβεστίτη ρομβοεδρικής μορφής με σχετικώς κανονικές ή λείες ακμές και για τις δυο θερμοκρασιακές τιμές, με  $c_{tot}$  2.0 mmol/dm. Με την προσθήκη του NaSt το μέγεθος και η μορφολογία ρομβόεδρου διατηρείται ενώ παρατηρείται μικρή κύρτωση στις ακμές των κρυστάλλων. Για τα σκαληνόεδρα το NaSt δεν επέφερε ιδιαίτερες αλλαγές. Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων ασβεστίτη στις συγκεκριμένες συνθήκες δεν αποτελεί έκπληξη. Ο συνδυασμός υψηλής συγκέντρωσης του διαλυμένου ασβεστίου μαζί με τη χαμηλή θερμοκρασία επιτρέπει υψηλότερη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα το οποίο με την σειρά του προκάλεσε μια αύξηση της δύναμης προς τον σχηματισμό της στερεής φάσης. Συνεπώς προέκυψε πολύ μεγαλύτερη τιμή πυρήνωσης εν αντιθέσει με άλλα συστήματα. Επιπλέον, ο μηχανισμός κατακρήμνισης επιτεύχθηκε. Παρά το γεγονός ότι ο μηχανισμός κατακρήμνισης δεν ήταν πλήρως ελεγχόμενος εντούτοις η αναπαραγωγιμότητα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος μπορεί να επιτελεστεί. Όταν το NaSt προστέθηκε (0.02) το σχήμα παρέμεινε ρομβοεδρικό και ένα επιπλέον κλάσμα καλά διαλυμένων σωματιδίων παράχθηκε με μέσο μέγεθος  $d_m = 5$  nm. Μετρήσεις έδειξαν πτώση της μέσης τιμής του μεγέθους των κρυστάλλων πράγμα συνεπές με την προηγούμενη άνοδο της τιμής της ειδικής επιφάνειας. Η κατακρήμνιση αποτελεί κοινό σημείο των συστημάτων η οποία αποτελείται από διακριτή και καλοσχηματισμένη μορφολογία είτε σχήματος σκαληνόεδρου είτε ρομβοεδρικού. Αλλάζοντας κάποιες από τις παραμέτρους διεκδικούμε μια ενδιάμεση μορφή. Έτσι, για παράδειγμα, με βραδεία προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου στην αρχή της διαδικασίας παρουσιάζεται μικρομετρικών διαστάσεων ασβεστίτη ενδιάμεσων σχημάτων. Ρομβοσκαληνόεδροι κρύσταλλοι

παρατηρούνται απουσία NaSt ενώ οι σκαληνορομβοεδρικοί επιτεύχθηκαν παρουσία NaSt.

Επίσης το NaSt αύξησε και το μέγεθος των κρυστάλλων. Ο κατακρήμνισμένος ασβεστίτης εμφανίστηκε υπό τη μορφή σφαιροειδούς σχήματος νανοσωματιδίων συσσωματωμένων σε μια αλυσιδωτής μορφής δομή. Για την ίδια συγκέντρωση ασβεστίου αλλά θερμοκρασία ίση με 50<sup>0</sup> C πολύ μεγαλύτεροι κρύσταλλοι ασβεστίου χωρίς όμως να έχουν καλοσχηματιστεί, παράχθηκαν. Η ρομβοεδρική μορφή είναι η πλέον σταθερή.

Αυθαίρετα επιλέχθηκε ως επιθυμητή γωνία επαφής  $\alpha > 90$  για τα υδρόφοβα δείγματα ασβεστίου (με w NaSt 0.01). Σε συγκεκριμένο πείραμα αύξηση του περιεχόμενου NaSt (μέχρι 0.03) αύξησε τη στατική γωνία επαφής μέχρι τις 130. Στη φάση παρασκευής του ασβεστίτη στους 20 με c tot.=17.0 mmol/dm με αργή προσθήκη στην αρχή της διαδικασίας σχηματίστηκε υδρόφοβη επιφάνεια μόνο όταν η αναλογία μάζας ήταν περίπου 0.02. Κάτι που ίσως να υπαγορεύεται από το μεγαλύτερο μέγεθος της ειδικής επιφάνειας και κατ' επέκταση από μεγαλύτερη απαίτηση σε NaSt ώστε να καλυφθεί πλήρως η ειδική επιφάνεια.

Πολύ διαφορετική ήταν η συμπεριφορά κατά την ενανθράκωση με θερμοκρασία 20<sup>0</sup> C και με c tot.= 17.0 nmol dm. Δεν επιτεύχθηκε υδροφοβίωση των δειγμάτων ούτε αυξάνοντας το ποσοστό του NaSt(0.03). Αυτό οφείλεται στην εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια  $s=52.8$  mg των παραγόμενων νανοσωματιδίων ασβεστίτη. Για την παραγωγή τους, χρειάστηκε περαιτέρω έρευνα. Αυξήθηκε δηλαδή το ποσοστό του NaSt (0.22) με σκοπό την πλήρη κάλυψη της ειδικής επιφάνειας. Στην περίπτωση αυτήν η γωνία επαφής έφτασε το  $\alpha = 128$ . Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση προσδιόρισε το περιεχόμενο ποσοστό NaSt. Ασβεστίτης χωρίς NaSt εμφανίζει διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου (800 απώλεια μάζας) ενώ η διάσπαση των υδρόφοβων δειγμάτων ασβεστίτη λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια 230-400<sup>0</sup> C απώλεια μάζας λόγω

της μετακίνησης του απορροφημένου στεατικού και απώλεια μάζας στους 800<sup>0</sup> C η οποία σχετίζεται με τη διάσπαση της ορυκτολογικής φάσης. Η γωνία επαφής εμφανίζει γραμμική άνοδο ως επακόλουθο της βαθμιαίας αύξησης του απορροφημένου στεατικού.

Γενικώς η σταθερότητα της τιμής της στατικής γωνίας επαφής (υδροφοβίωση) παρουσιάζεται στις υψηλότερες συγκεντρώσεις εξαιτίας της δισδιάστατης συσσωμάτωσης και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ υδρόφοβων αλκυλομάδων και των μορίων του στεατικού μες το πλέγμα.

Η επίδραση του στεατικού νατρίου στην κατακρήμνιση του ανθρακικού ασβεστίου διερευνήθηκε, με δοκιμές σε ημισυνεχή αντιδραστήρα. Για την αποκάλυψη των ιδανικών συνθηκών για την παραγωγή PCC και των επιθυμητών ιδιοτήτων (κατανομή σωματιδίων, υδροφοβίωση, μορφολογία), ένα σύνολο παραμέτρων εναλλάχθηκε συστηματικά. Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του συνολικά διαλυμένου ασβεστίου, η αρχική προσθήκη αιωρήματος υδροξειδίου του ασβεστίου και η συγκέντρωση του NaSt. Διαπιστώθηκε ότι ο ασβεστίτης είναι το μοναδικό πολύμορφο που έχουμε υπό τις διερευνούμενες πειραματικές εργασίες. Το FT-IR και η θερμοβαρυμετρική ανάλυση των δειγμάτων επιβεβαίωσαν την ύπαρξη στεατικού στην επιφάνεια του κατακρημνισμένου ανθρακικού ασβεστίου. Το σχήμα των κρυστάλλων δεν άλλαξε ιδιαίτερος από την παρουσία του NaSt αλλά έχουμε αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά την αύξησή του. Με w NaSt (0.01) μπορούν να παραχθούν υδρόφοβοι κρύσταλλοι μορφής ρομβοεδρικής, σκαληνορομβοεδρικής, σκαληνόεδρης. Εξάιρεση αποτελεί η παραγωγή νανοσωματιδίων όπου εκεί χρειάζεται αύξηση του περιεχόμενου NaSt (0.22).

Η αξία του κατακρημνισμένου ανθρακικού ασβεστίου στη βιομηχανία, ως πληρωτικό μέσο σύνθετων υλικών (πλαστικό, ύφασμα, καουτσούκ, χρώματα, πιγμέντα, χαρτί) είναι ήδη γνωστή.

Τα νανοσωματίδια (μικρότερα των 100 nm) επιδεικνύουν κάποιες μοναδικές ιδιότητες σε σύγκριση με αυτά με κανονικές διαστάσεις (1-3 μm). Μέχρι σήμερα η πιο συνηθισμένη μέθοδος παραγωγής pcc σε βιομηχανική κλίμακα είναι μέσω της ενανθράκωσης η οποία περιλαμβάνει τη διαδικασία του αναβράζοντος διοξειδίου του άνθρακα μέσω υδατικού αιωρήματος υδροξειδίου του ασβεστίου. Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η περιορισμένη δυνατότητα ελέγχου του υπερκορεσμού του συστήματος που με την σειρά του είναι καθοριστικό στο μέγεθος των σωματιδίων. Ύστερα από δοκιμές αποδείχτηκε ότι πρόσθετος έλεγχος μπορεί να γίνει στη μορφολογία και στο μέγεθος των σωματιδίων όταν η ενανθράκωση επιτελείται ως ημισυνεχής διαδικασία.

Επίσης έχει αποδειχτεί ότι οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη, δεδομένων των διαφορετικών μορφολογιών που έχουν, μπορούν να παραχθούν εναλλάσσοντας μια σειρά από παραμέτρους όπως είναι η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του συνολικά διαλυμένου ασβεστίου, η ροή του διοξειδίου του άνθρακα, η συνολική συγκέντρωση του υδροξειδίου του ασβεστίου, το ποσοστό του προστιθέμενου υδροξειδίου του ασβεστίου. Προτείνεται μια διαδικασία σε δυο στάδια κατά την οποία αφού παρασκευαστούν τα pcc επί τόπου επιτελείται και η τροποποίηση της επιφάνειας της πάστας. Η μέθοδος αυτή είναι φιλική προς το περιβάλλον διότι οι οργανικοί τοξικοί διαλύτες όπως το εξάνιο, το βενζόνιο και το χλωροφόρμιο αποφεύγονται.

Στην παρακάτω εργασία, χρησιμοποιήθηκε ένας σωληνοειδής αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα εσωτερικής διαμέτρου 110 mm και ύψους 200 mm εξοπλισμένος με υγρό εναλλάκτη θερμότητας ώστε οι ερευνητές να είναι σε θέση να ελέγχουν τη θερμοκρασία της αντίδρασης [26]. Το αέριο μίγμα εισήχθη με κατεύθυνση από κάτω προς τα πάνω με ελεγχόμενη ροή (3-45 l / min) και συνεχή ανάδευση

με ταχύτητα (800–1200 rpm). Το τελικό σημείο της ενανθράκωσης σταμάτησε με pH από 7 έως 7.5. Πέρα από την αξία της ειδικής επιφάνειας και της μορφολογίας των σωματιδίων όταν αυτά πρόκειται να εξυπηρετήσουν ειδικούς σκοπούς, η υδροφοβίωση παίζει κι αυτή σημαντικό ρόλο όταν τα νανοσωματίδια πρόκειται να λειτουργήσουν ως πληρωτικό μέσο για την σύνθεση πολυμερών. Η στατική γωνία επαφής αυξάνει όσο αυξάνει το ποσοστό του NaSt εμφανίζει δε, σημαντική άνοδο όταν το ποσοστό κυμαίνεται από 0.5%–3% ενώ παραμένει σχεδόν ίδιο όταν υπερβεί το 3%. Οπότε καταλληλότερη ποσότητα περιεχόμενου όγκου κρίθηκε μεταξύ 2.5% και 3%. Κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, το πρώτο στρώμα των ιόντων του στεατικού απορροφάται πλήρως από την επιφάνεια αφήνοντας μια υδρόφοβη αλκυλοαλυσίδα στις ανώτερες επιφάνειες. Μετά από το φιλτράρισμα και την ξήρανση τα ανώτερα στρώματα μετακινούνται και παραμένει μόνο το πρώτο στρώμα με γερή πρόσφυση χάρη στην αντίδραση μεταξύ του  $Ca_2$  και  $COOH$  δημιουργώντας τελικώς μια υδρόφοβη επιφάνεια.

Μέχρι σήμερα η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος-στη βιομηχανία - παραγωγής κατακρημνισμένου ανθρακικού ασβεστίου είναι η ενανθράκωση η οποία περιλαμβάνει την επεξεργασία του διοξειδίου του άνθρακα αναβράζοντος μέσω ενός διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η περιορισμένη δυνατότητα ελέγχου του υπερκορεσμού ο οποίος με την σειρά του καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το μέγεθος των σωματιδίων. Μελέτες σε εργαστηριακή κλίμακα έδειξαν ότι πρόσθετος έλεγχος της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων καθίσταται δυνατός στην περίπτωση της ημισυνεχούς φάσης **[27]**. Έχει αποδειχθεί ότι κρύσταλλοι ασβεστίτη διαφορετικής μορφολογίας μπορούν να παραχθούν παραλλάσσοντας ένα πλήθος παραμέτρων όπως είναι η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του συνολικά διαλυμένου

ασβεστίου, η ταχύτητα ροής του διοξειδίου του ασβεστίου, η μαζική συγκέντρωση του υδροξειδίου του ασβεστίου και το επιπρόσθετο ποσοστό αυτού. Στην συγκεκριμένη εργασία τα σωματίδια συντέθηκαν με ειδικού τύπου ενανθράκωση οποία αποτελείται από ανεσταλμένη κρυστάλλωση και την τροποποίηση της επιφάνειας διά της προσρόφησης λιπαρού άλατος (στεατικό νάτριο).

Οι μελετητές δοκίμασαν την προσθήκη διαλύματος τριπολυφωσφορικού νατρίου σε συγκέντρωση 10g/ml στον πολτό του υδροξειδίου του ασβεστίου 20 ml NATPP για 1l υδροξείδιο του ασβεστίου. Η πυκνότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου από 1-4.76 g / ml ενώ η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 18-70<sup>0</sup> C.

Στο τελικό στάδιο της ενανθράκωσης (pH 7.0-7.5) προστέθηκε στεατικό νάτριο (d=1.1 Kg/l) στον αντιδραστήρα περιέχοντας 200 ml από 13.2 g PCC. Το περιεχόμενο στεατικό νάτριο ποίκιλε από 0-5% κ.ο. Η ταχύτητα ανάδευσης του συστήματος διατηρήθηκε στα 200 rpm για 10-15 λεπτά ώστε να εξασφαλιστεί η επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωματιδίων. Οι σκόνες περισυλλέχθηκαν με φιλτράρισμα και ξηράνθηκαν στους 100 βαθμούς κελσίου για 4 ώρες. Κατά βάση η βιομηχανική παραγωγή PCC περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: α) πύρωση του ασβεστόλιθου (πέτρωμα ανθρακικού ασβεστίου) ώστε να παραχθεί καυστική άσβεστος και διοξείδιο του άνθρακα, β) έσβεση κατά την οποία η καυστική άσβεστος μετατρέπεται σε πολτό σβησμένης ασβέστου με ελεγχόμενη προσθήκη νερού, γ) την ενανθράκωση όπου το διοξείδιο του άνθρακα (υποπροϊόν) με τον αέρα του περιβάλλοντος αναδύεται στο διάλυμα του υδροξειδίου του ασβεστίου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (K) και το pH λειτουργούν ως ανιχνευτές του τελικού σταδίου της ενανθράκωσης.

Το σχήμα των νανοσωματιδίων ήταν κυβικό ενώ η υφή τους αδρή στην αρχική επιφάνεια και με πολλά

συσσωματώματα. Σε αντίθεση με τα ns-PCC τα οποία εμφανίζουν πολύ λιγότερα συσσωματώματα. Ενδιαφέρον παρουσίασε ο σχηματισμός λεπτού στρώματος στεατικού νατρίου (4.5-5 nm) που επικαλύπτει την επιφάνεια του πυρήνα των n-PCC (40-60 nm).

Η κρυσταλλική φάση είναι χαρακτηριστική της τριγωνικής δομής και ταυτοποίησε την παραγωγή του ασβεστίτη. Το μοτίβο δεν παρουσίασε κάποια χαρακτηριστική κορυφή για το στεατικό νάτριο στη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier ενώ η ένταση της πιο υψηλής κορυφής είναι ασθενέστερη από την αντίστοιχη για τα n-PCC πράγμα που δείχνει ότι η επικάλυψη με στεατικό νάτριο στην επιφάνεια των n-PCC έγινε επιτυχώς.

Οι TG/DSG έδειξαν ότι οι σκόρες n-PCC παραμένουν σταθερές για ένα θερμοκρασιακό εύρος από 25-700 βαθμούς κελσίου. Παρατηρήθηκε απώλεια βάρους 3.81% κυρίως στους 328-380<sup>0</sup> C εξαιτίας του στεατικού ιόντος. Ποσοστό απορρόφησης 95.3%.

Η γωνία επαφής αυξήθηκε λόγω της προσθήκης του NaSt. Η αύξηση που σημειώθηκε ήταν αισθητή σε ποσοστό από 0.5-3% ενώ σε ποσοστό μεγαλύτερο αυτού, δεν επέφερε σημαντικές διαφορές. Για το λόγο αυτόν, επιλέχθηκε το ποσοστό του NaSt να κινηθεί μεταξύ 2.5-3%. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπό ορισμένες συνθήκες κατά την τροποποίηση της επιφάνειας το πρώτο στρώμα στεατικών ιόντων προσροφάται στην επιφάνεια των n-PCC αφήνοντας μια υδρόφοβη αλκυλοαλυσίδα στις εξωτερικές επιφάνειες. Χάρη στις υψηλές υδρόφοβες ιδιότητες του στεατικού νατρίου σημειώθηκε καλή διασπορά και θερμική σταθερότητα.



## **Βιβλιογραφικές Παραπομπές**

### **Ειδικού Θεωρητικού Μέρους**

[1] A. Bonazza, C. Sabbioni, P. Messina, G. Guidobaldi, P. De Nuntiis Climate change impact: Mapping thermal stress on Carrara marble in Europe, Science of the Total Environment Volume 407, Issue 15, 15 July 2009, 4506-4512

[2] Katarina Malaga, Bjorn Schouenborg and Bent Grelk Cultural heritage weathering problem in new applications of marble Safeguarded Cultural Heritage: understanding & viability for the enlarged Europe.

European conference; 17th, Sauveur; Safeguarded Cultural Heritage: understanding & viability for the enlarged Europe; 839-842

[3] Heather A. Viles Microclimate and weathering in the central Namib Desert, Namibia Geomorphology 67, (2005), 189-209

[4] S. Siegesmund, T. Weiss, E. K Tschegg

Control of marble weathering by thermal expansion and rock fabrics 9th International congress on deterioration and conservation of stone, Proceedings volume 1, Venice June 19-24, 2000

[5] Thomas Weiss, Siegfried Siegesmund, Patrick N.J Rasolofosaon The relationship between deterioration, fabric, velocity and porosity constraint 9th International Congress on deterioration and conservation of stone Proceedings volume 1, Venice, June 19-24, 2000

[6] R. A Livingston The application of petrology to the prediction of stone durability Vith International Congress of deterioration and conservation of stone Proceedings, Torun, 1988

[7] Timothy Allanbrock and Robert Whilson Conservation of architectural marble at the New York public library 12th International Conference on the Deterioration of stone October, 2012.

[8] Angela Colia, Loredana Matera, Maria Teresa Lettieri Compact limestones as historical building materials properties of the Trani stone (Apulia, Southern Italy) and preliminary study for self cleaning treatments. 12<sup>th</sup> International Conference on the Deterioration of stone, 2012

[9] Doria Kosta, Jose Delgado Rodriguez, Consolidation of porous limestone with nanolime In proceedings of: 12th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, At New York, 2012

[10] Zorriozza-Indart, A. Lopez-Arce, P. Gomez-Villalba, L.S Varas-Muriel, M. Jaud Fort Consolidation of deteriorated carbonate stones with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  In proceedings of: 12th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, New York , 2012.

[11] Elisabeth Chaffari, Thomas Koberle, Johannes Weber Methods of polarising and SEM to assess the performance of nanolime consolidants in porous solids Stonecore Recent Progress in the consolidation of calcareous materials ,2010, Czech Republic

**[12]** Dita Frankeova, Zuzana Slizkova Consolidation of porous limestone with nanolime -laboratory study 12th International Conference on the Deterioration of stone, 2012

**[13]** L. S Gomez-Villalba, P. Lopez-Arce, M. Alvarez de Buergo, R. Fort Structural stability of a colloidal solution of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanocrystals exposed to high relative humidity conditions

**[14]** Jesus Garcia-Carmona, Jaime Gomez Morales, Rafael Rodriguez Clemente Morphological control of precipitated calcite obtained by adjusting the electrical conductivity in the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  system 2011

**[15]** David Chelazzi, Giovanna Poggi, Yareli Jaidar, Nicola Toccafondi, Rodorico Giorgi, Piero Baglioni Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials Journal of Colloid and Interface Science, Volume 392, 2013, Pages 42-49

**[16]** R. M Dheilily, J. Tudo, Y. Sebai bi, M. Queneudec Influence of storage conditions on the carbonation of powdered  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Construction and Building Materials, 16, (2002), 155-161

**[17]** A. El-Turki, R. J. Ball, and G. C. Allen The influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime, Cement and Concrete Research, vol. 37, no. 8, pp. 1233-1240, 2007

**[18]** F. Manoli, E. Dalas Calcium carbonate overgrowth on elastine substrate Journal of Crystal Growth, Volume 204, Issue 3, 1999, Pages 369-375

**[19]** Ellen Marie Flaten, Marion Seiersten, Jens-Petter Andreassen Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water Journal of Crystal Growth, Volume 312, Issue 7, 2010, Pages 953-960

**[20]** Alanna Cambell, Andrea Hamilton, Timothy Stratford, Sevasti Modestou, and Ioannis Ioannou Calcium Hydroxide Nanoparticles for Limestone Conservation: Imbibition and Adhesion Proceedings of Symposium Adhesives and Consolidants for Conservation, CCI, October 17-21, 2011

**[21]** Barbara Salvadori, Luigi Dei Synthesis of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Nanoparticles from Diols Langmuir 2001, 17, 2371-2374

**[22]** Moira Ambrosi, Luigi Dei, Rodorico Giorgi, Chiara Neto and Petro Baglioni Colloidal Particles of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : Properties and Applications to Restoration of Frescoes Langmuir 2001, 17, 4251-4255

**[23]** Mitsutaka Kitamura, Haruo Konno, Atsunari Yashuo, Hirokatsu Masuoka Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions Journal of Crystall Growth 236 (2002) 323-332

**[24]** G.Montes-Hernandez, A.Fernández-Martínez, L.Charlet, D. Tisserand, F. Renard

Textural properties of synthetic nano-calcite produced by hydrothermal carbonation of calcium hydroxide *Journal of Crystal Growth*, Volume 310, Issue 11, 2008, Pages 2946-2953

**[25]** Caner Evin Limestone decay in historic monuments and consolidation with nanodispersive calcium hydroxide solution School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University March 2011

**[26]** Marko Ukrainczyk, Jasminka Kontrec, Damir Kralj Precipitation of different calcite crystal morphologies in the presence of sodium stearate *Journal of Colloid and Interface Science*, September 2008, 329 (1): 89-96

**[27]** Hoang Vinh Tran, Lam Dai Tran, Hoang Ding Vu, Hoang Thai Facile surface modification by adsorption of sodium stearate in aqueous solution *Colloids and surfaces A Physicochemical and engineering aspects* Volume 366, Issues 1-3, 2010, p.95-103

### **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται τη διερεύνηση μεθόδων στερέωσης και προστασίας του πεντελικού μαρμάρου.

Κρίθηκε σκόπιμο η κατεργασία να πραγματοποιηθεί σε πεντελικό μάρμαρο, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό αποκατάστασης, ώστε να αποτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των υλικών και μεθόδων κατεργασίας έναντι της περικρυσταλλικής διάβρωσης, σε υλικό εκτεθειμένο σε πραγματικές συνθήκες έκθεσης και ήδη διαβρωμένο. Με τον τρόπο αυτόν, τα αποτελέσματα ανταποκρίνονται πιο άμεσα στις επικρατούσες συνθήκες διάβρωσης του υπό μελέτη υλικού και κατά συνέπεια, είναι και πιο εφαρμόσιμα σε σχέση με δοκιμές που θα γίνονταν σε δοκίμια υγιή ή και διαβρωμένα κατόπιν τεχνητής γήρανσης.

Για τον σκοπό αυτόν, κατόπιν σχετικής αίτησης στην Επιτροπή Συντήρησης Μνημείων Ακροπόλεως (Ε.Σ.Μ.Α), εγκρίθηκε η χορήγηση τμημάτων πεντελικού μαρμάρου προερχόμενα από την αναστήλωση του Νικόλαου Μπαλάνου (1909-1917) και του Αναστάσιου Ορλάνδου (1947-1957) από τα Προπύλαια της Ακρόπολης των Αθηνών, ώστε να πραγματοποιηθεί σε αυτά, η εφαρμογή και η αποτίμηση των υλικών στερέωσης και προστασίας.

Αρχικά, έγινε διάγνωση της κατάστασης διατήρησης της επιφάνειας των δοκιμίων που χορηγήθηκαν και του βαθμού φθοράς τους. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε κατεργασία των δοκιμίων με τα υλικά στερέωσης και προστασίας και τέλος, έγινε έλεγχος και αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των υλικών στερέωσης και προστασίας στο πεντελικό μάρμαρο.

### 3.1. Διαγνωστικός έλεγχος της φθοράς

Η κατάσταση διατήρησης της επιφάνειας των δοκιμίων ελέγχθηκε με μικροσκοπικές μεθόδους εξέτασης: τη μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM) και το στερεομικροσκόπιο. Επιπλέον, για την εξέταση των δοκιμίων εφαρμόστηκε η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (ESEM-EDX) και η μέθοδος της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT - IR).

Στα τμήματα πεντελικού μαρμάρου που προέρχονται από την αναστήλωση του Νικόλαου Μπαλάνου (1909-1917) και αυτήν του Αναστάσιου Ορλάνδου (1947-1957) από τα Προπύλαια της Ακρόπολης των Αθηνών δόθηκαν οι κωδικοί «ΜΠ» και «ΟΡ» αντίστοιχα.

Τα τμήματα αυτά κόπηκαν σε πρισματικού σχήματος δοκίμια διαστάσεων:  $2 \times 4 \times 0.8 \pm 1 \text{ mm}$  («ΟΡ»), και  $2.8 \times 2.8 \times 1 \pm 1 \text{ mm}$  («ΜΠ»). Ο αριθμός των δοκιμίων ήταν συνολικά 78 (59 «ΟΡ» και 19 «ΜΠ»). Για την απομάκρυνση επικαθίσεων, σκόνης και άλλων προϊόντων φθοράς αλλά και για την πιο ευκρινή παρατήρησή τους στο μικροσκόπιο τα δοκίμια εμβαπίστηκαν σε απιονισμένο νερό για 24 ώρες. Στη συνέχεια, μετρήθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού και έγινε ποιοτικός έλεγχος για την ανίχνευση χλωριόντων, με χρήση νιτρικού αργύρου ( $\text{AgNO}_3$ ), και θειικών ιόντων, με χρήση χλωριούχου βαρίου ( $\text{BaCl}_2$ ). Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων δεν ανιχνεύτηκαν τα παραπάνω ανιόντα. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε πυραντήριο στους  $60^0 \text{ C}$  για 48 ώρες, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για 3 ώρες και ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό.

### **3.2 Υλικά κατεργασίας στερέωσης και προστασίας: Εφαρμογή**

Αφορμή για την επιλογή των υλικών κατεργασίας που εφαρμόστηκαν αποτέλεσε το γεγονός ότι το υδροξειδίο του ασβεστίου με την προσθήκη 6% της μάζας του σε ανθρακικό ασβέστιο, η λεγόμενη «ενισχυμένη υδράσβεστος», χρησιμοποιείται ήδη, εδώ και αρκετά χρόνια για την στερέωση του πεντελικού μαρμάρου στον τομέα της συντήρησης αρχαιοτήτων [1,2]. Η χρήση του υδροξειδίου του ασβεστίου γίνεται με κριτήριο τη χημική συνάφεια που παρουσιάζει με το ασβεστιτικό υπόστρωμα του μαρμάρου και τις καλές μηχανικές αντοχές που προσδίδει στο μάρμαρο με την εκ των προτέρων προσθήκη 6% ανθρακικού ασβεστίου [3-4]. Το ασβεστόνερο λόγω της υψηλής αλκαλικότητάς του λειτουργεί επίσης και απολυμαντικά, όπου εφαρμόζεται, μειώνοντας σημαντικά τις αποικίες μικροοργανισμών.

Έγινε σύγκριση της μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενης στερεωτικής μεθόδου, του υδατικού αιωρήματος υδροξειδίου του ασβεστίου, με το κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου.

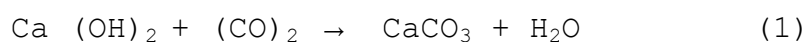
Στο υδατικό αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου προστέθηκε επίσης στεατικό νάτριο, ώστε παράλληλα με την στερέωση να επιτευχθεί και προστασία της επιφάνειας του μαρμάρου προσδίδοντάς του υδροφοβία [5-8]. Το κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου (150 nm), παρά το γεγονός ότι έχει δοκιμαστεί σε αρκετές περιπτώσεις διεθνώς, κατά κύριο λόγο σε τοιχογραφίες, αλλά και σε αρκετά είδη λίθων (ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, πορώλιθοι) εντούτοις δεν έχει δοκιμαστεί σε πεντελικό μάρμαρο.

Προκειμένου να προσδιοριστεί το κατάλληλο υλικό στερέωσης και προστασίας δοκιμάστηκαν τα εξής:



1. α. Υδατικό αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου με προσθήκη 6% του βάρους του ασβέστη σε ανθρακικό ασβέστιο
- β. Υδατικό αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου με προσθήκη 6% του βάρους του ασβέστη σε ανθρακικό ασβέστιο και προσθήκη στεατικού νατρίου (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>Na) 30 mg/l
- γ. Υδατικό αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου με προσθήκη 6% του βάρους του ασβέστη σε ανθρακικό ασβέστιο και προσθήκη στεατικού νατρίου (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>Na) 90 mg/l
2. α. Κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου σε καθαρή αιθυλική αλκοόλη (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)
- β. Κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου σε καθαρή αιθυλική αλκοόλη (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) με προσθήκη στεατικού νατρίου (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>Na) 30 mg/l
- γ. Κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου σε καθαρή αιθυλική αλκοόλη (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) και προσθήκη στεατικού νατρίου (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>Na) 90 mg/l

Η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την στερέωση είναι κοινή και στις δύο περιπτώσεις, δηλαδή στην κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου και στην κατεργασία με κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου, και είναι η παρακάτω:



όπου το υδροξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας και μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο. Με την προσθήκη 6% της μάζας της υδρασβέστου σε ανθρακικό ασβέστιο επιταχύνεται η μετατροπή του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο, οι κόκκοι του ανθρακικού ασβεστίου είναι μικρότεροι και οι αντοχές μεγαλύτερες [3].

Στην περίπτωση της κατεργασίας με κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου χρησιμοποιήθηκε ως φορέας η αιθυλική αλκοόλη. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε αιθυλική αλκοόλη υψηλής καθαρότητας της εταιρείας Merck (ethanol absolute for analysis 100983).

Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της αιθυλικής αλκοόλης σύμφωνα με το τεχνικό δελτίο της εταιρείας Merck.

**Πίνακας 5:** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της αιθυλικής αλκοόλης

| <b>Αιθυλική Αλκοόλη</b>        | <b>Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά</b>      |
|--------------------------------|---|
| Όριο αυτανάφλεξης              | 425° C                                  |
| Σημείο Βρασμού                 | 78.3 °C (1013 hPa)                      |
| Τάση ατμών                     | 59 hPa (20° C)                          |
| Σημείο τήξης                   | -114.5 °C                               |
| Μοριακή μάζα                   | 46.07 g/mol                             |
| Πυκνότητα                      | 0.790 – 0.793 g/cm <sup>3</sup> (20° C) |
| pH                             | 7.0 (10 g/l, H <sub>2</sub> O, 2°C)     |
| Όριο αυτοανάφλεξης             | 3.5 – 15 % (V)                          |
| Ελάχιστη θερμοκρασία ανάφλεξης | 12 °C                                   |
| Δείκτης διάθλασης              | 1.36                                    |
| Διαλυτότητα                    | Πλήρως αναμίξιμη (20 °C)                |

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του ασβεστόνερου είναι αυτή που εφαρμόζεται και στον Τομέα Συντήρησης της Επιφάνειας της Υπηρεσίας Συντήρησης Μνημείων Ακροπόλεως (Υ.Σ.Μ.Α.) και έχει ως εξής: Σε 5 l απιονισμένου νερού προστέθηκαν 25 g υδροξειδίου του ασβεστίου και 1.5 g ανθρακικού ασβεστίου (της εταιρείας Novocarb). Στην συνέχεια, έγινε ανάδευση και παρέμεινε σε δοχείο για 24 ώρες ώστε να καθιζάνει η περίσσεια των σωματιδίων του υδροξειδίου ασβεστίου και τα σωματίδια του ανθρακικού ασβεστίου και να χρησιμοποιηθεί το υλικό.

Η αρχική συγκέντρωση του κολλοειδούς αιωρήματος του υδροξειδίου του ασβεστίου, από τον προμηθευτή, ήταν 25 g/l (Calosil E-25), ωστόσο αυτή που χρησιμοποιήθηκε τελικώς για την κατεργασία ήταν 15 g/l και προήλθε μετά από αραιώση με αιθυλική αλκοόλη.

Με σκοπό την παρασκευή ενός ομογενούς και αναπαραγωγίμου αιωρήματος, το τελευταίο ηχοβολήθηκε στην συσκευή υπερήχων (VCX 750 της εταιρείας SONICS & MATERIALS, INC) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Πρώτα τοποθετήθηκε το κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου στην συσκευή υπερήχων και στην συνέχεια προστέθηκαν 30 mg/l στεατικού νατρίου. Επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία για τα 90 mg/l στεατικού νατρίου. Στον πίνακα 6 παρουσιάζεται η βαθμονόμηση της μεταλλικής ακίδας των υπερήχων, όπως διαμορφώθηκε κατά την συγκεκριμένη διαδικασία.

**Πίνακας 6:** Τιμές του ηχώδειου κατά την ηχοβόληση των δοκιμών

| Ηχώδειο  | Intensity<br>(W/cm <sup>2</sup> ) | Pulses              | Time   | Ampl% | T <sup>0</sup> C |
|--|-----------------------------------|---------------------|--------|-------|------------------|
| Νανοδιασπορά<br>Ca (OH) <sub>2</sub>                 | 101                               | On:3sec<br>Off:2sec | 15 min | 42%   | 8.8-30.4         |
| Νανοδιασπορά<br>Ca (OH) <sub>2</sub> +NaSt<br>30mg/l | 101                               | On:3sec<br>Off:2sec | 15 min | 69%   | 8.8-30.4         |
| Νανοδιασπορά<br>Ca (OH) <sub>2</sub> +NaSt<br>90mg/l | 101                               | On:3sec<br>Off:2sec | 15 min | 69%   | 8.8-30.4         |

\*(Intensity): τιμή έντασης, (Pulses): παλμοί, (Time): χρόνος, (Ampl%): % διαμόρφωση πλάτους, (T<sup>0</sup>C): θερμοκρασία.

Σε μεγάλης κλίμακας έργα, για πρακτικούς λόγους, χρησιμοποιείται η μέθοδος του ψεκασμού κατά την στερέωση με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου. Η εφαρμογή στα δοκίμια του πεντελικού μαρμάρου έγινε με ψεκασμό από απόσταση 15 cm από την επιφάνειά τους. Για την κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου με το υδατικό αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου έγιναν 40 ψεκασμοί σε διάστημα 20 ημερών (δύο ανά ημέρα). Ο αριθμός των 40 ψεκασμών ακολουθείται και στην επί τόπου εφαρμογή μέχρι και σήμερα. Για την κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου με αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου έγιναν 4 ψεκασμοί σε διάστημα 28 ημερών (ένας ανά εβδομάδα). Οι 4 ψεκασμοί με τη νανοδιασπορά αντιστοιχούν σύμφωνα με υπολογισμούς στους 40 ψεκασμούς με το αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου. Η μείωση του αριθμού των ψεκασμών αποτελεί ζητούμενο για λόγους οικονομίας χρόνου και κόστους, σε μια ενδεχόμενη επί τόπου εφαρμογή.

Μετά την ολοκλήρωση της κατεργασίας τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε υγραντήρα με 75% σχετική υγρασία σε υπέρκορο διάλυμα  $\text{NH}_4\text{Cl}$  για δύο μήνες, ώστε να επιτελεστεί η διαδικασία της ενανθράκωσης. Έχει παρατηρηθεί ότι το πλέον ευνοϊκό ποσοστό σχετικής υγρασίας για την επίτευξη της πλήρους ενανθράκωσης αλλά και για τη δημιουργία σταθερών πολύμορφων του ανθρακικού ασβεστίου είναι 75% **[9-10]**.

Μετά το πέρας των δύο μηνών, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε πυραντήριο στους  $60^{\circ}\text{C}$  για 48 ώρες, στην συνέχεια σε ξηραντήρα για τρεις ώρες και τέλος ζυγίστηκαν στον αναλυτικό ζυγό. Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα υλικά κατεργασίας τα οποία εφαρμόστηκαν για την στερέωση και την προστασία του πεντελικού μαρμάρου έναντι της περικρυσταλλικής (ζαχαροειδούς) φθοράς.

Πίνακας 7: Υλικά κατεργασίας για την στερέωση και την προστασία του πεντελικού μαρμάρου

| ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ | ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ                                      | ΑΡΙΘΜΟΣ ΨΕΚΑΣΜΩΝ |
|------------|--|------------------|
| A          | Νανοδιασπορά $\text{Ca}(\text{OH})_2$                  | 4                |
| B          | Αιώρημα $\text{Ca}(\text{OH})_2$                       | 40               |
| C          | Νανοδιασπορά $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>+30mg/l NaSt  | 4                |
| D          | Αιώρημα $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>+30mg/l NaSt       | 40               |
| E          | Νανοδιασπορά $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>+90 mg/l NaSt | 4                |
| F          | Αιώρημα $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>+90 mg/l NaSt      | 40               |

### 3.3 Έλεγχος και αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των υλικών κατεργασίας για την στερέωση και προστασία του πεντελικού μαρμάρου

Μετά την κατεργασία των δοκιμίων έγινε έλεγχος και αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των υλικών που εφαρμόστηκαν για την στερέωση και προστασία του πεντελικού μαρμάρου.

Από τη μεταβολή της μάζας των δοκιμίων πριν και μετά την κατεργασία έγινε μια πρώτη εκτίμηση για την αποτελεσματικότητα της στερέωσης. Αρχικά τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε πυραντήριο στους  $60^{\circ}\text{C}$ , στην συνέχεια παρέμειναν σε ξηραντήρα για 3 ώρες και μετά ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό. Μετρήθηκε η μάζα τους, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, πριν και μετά από την κατεργασία.

Παράλληλα, εξετάστηκε η μορφολογία και η στερεωτική δράση των υλικών κατεργασίας με τις μικροσκοπικές

μεθόδους εξέτασης καθώς και με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και την στοιχειακή μικροανάλυση (SEM-EDX).

Προσδιορίστηκε η μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας ( $L^*a^*b$ ) με τη χρήση φασματοφωτόμετρου με βάση το σύστημα CIE Lab και σύμφωνα με το σχετικό πρότυπο UNI 15886 (2010), ώστε να προσδιοριστεί η τυχόν χρωματική μεταβολή της επιφάνειας του πεντελικού μαρμάρου μετά από την κάθε κατεργασία **[11-12]**.

Κατά τη φάση της αποτίμησης υπολογίστηκε η στατική γωνία επαφής, με σκοπό τον προσδιορισμό του βαθμού υδροφοβίωσης της κάθε κατεργασίας και εμμέσως της στερεωτικής δράσης των υλικών κατεργασίας. Για τον έλεγχο του βαθμού πρόσφυσης των υλικών κατεργασίας στην επιφάνεια του πεντελικού μαρμάρου έγινε ηχοβόλιση των δοκιμίων σε λουτρό υπερήχων σε πέντε διαδοχικούς κύκλους με συχνότητα 20 KHz.

### **3.4 Τεχνικές εξέτασης**

#### **3.4.1 Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM)**

Πρόκειται για μέθοδο εξέτασης δειγμάτων μη καταστρεπτική, η οποία επιτυγχάνεται μέσω ενός φορητού μικροσκοπίου, διευκολύνοντας πολύ την επιτόπια μελέτη των υλικών με σκοπό είτε την αρχική εκτίμηση των πιο συχνά εμφανιζόμενων τύπων φθοράς στο υπό εξέταση σημείο, είτε την σε δεύτερο χρόνο αποτίμηση των πειραματικών δοκιμών: καθαρισμού, στερέωσης, προστασίας **[13-14]**.

Οι φακοί των οπτικών ινών αποτελούν τον σκελετό του μικροσκοπίου. Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί μια λάμπα αλογόνου ως φωτεινή πηγή. Η πηγή αυτή λειτουργεί ως ένας αρμονικός ταλαντωτής που επηρεάζεται από τις αλλαγές του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου στο χώρο και στο χρόνο. Το χρησιμοποιούμενο αυτό λευκό φως δεν είναι ούτε

πολωμένο ούτε μονοχρωματικό. Αυτό σημαίνει ότι μέσω της οπτικής μικροσκοπίας μπορούμε να εξαγάγουμε ποιοτικής φύσης συμπεράσματα και όχι ποσοτικής. Τα κύρια μέρη της συσκευής αποτελούν μια λάμπα αλογόνου (100W), ένα σύστημα εστίασης και τέλος οι αντικειμενικοί φακοί.

Οι φακοί είναι αποσπώμενοι και αυτό σημαίνει ότι η συσκευή παρέχει αρκετές διαφορετικές μεγεθύνσεις οι οποίες προσαρμόζονται κάθε φορά βάσει των αναγκών του χρήστη.

Έλεγχος της έντασης του φωτός: η ποσότητα του φωτός που ανακλάται από το υλικό εξαρτάται τόσο από το χρώμα του όσο και από την υφή του ίδιου του αντικειμένου. Το επίπεδο φωτεινότητας είναι σταθερό και αυτοματοποιημένο.

Για τις φωτογραφίες με μικροσκόπιο οπτικών ινών χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Ο τύπος του μικροσκοπίου είναι Scopeman Moritex και δεν προαπαιτείται επεξεργασία των δειγμάτων για τη χρήση του.

### **3.4.2 Στερεομικροσκόπιο**

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια φωτός είτε ανακλώμενου, είτε διερχόμενου από τα προς μεγέθυνση αντικείμενα. Η μεγέθυνση μπορεί να φτάσει μέχρι (2000X). Το όργανο αποτελείται από τα εξής τμήματα: α) μια πηγή φωτός, β) έναν συγκεντρωτικό φακό, γ) έναν αντικειμενικό φακό και δ) έναν προσοφθάλμιο φακό. Το υπό εξέταση αντικείμενο τοποθετείται πολύ κοντά σε έναν συγκλίνοντα φακό (αντικειμενικός ή αντοφθάλμιος φακός), πολύ μικρής εστιακής απόστασης, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Το μάτι όμως παρατηρεί το είδωλο που σχηματίζεται από έναν δεύτερο φακό, τον προσοφθάλμιο ή συγκλίνοντα φακό και ο οποίος βρίσκεται ανάμεσα στην

ελάχιστη και τη μέγιστη απόσταση ευκρινούς όρασης του ματιού. Το μήκος του σωλήνα του μικροσκοπίου είναι συνήθως σταθερό και για αυτό η εστίαση γίνεται μέσω της μετακίνησης ολόκληρου του οπτικού συστήματος ως προς το αντικείμενο.

Δύο είναι οι βασικοί τύποι των σύγχρονων μικροσκοπίων: α) μικροσκόπιο ανάκλασης, β) μικροσκόπιο διέλευσης του φωτός. Η διαφορά μεταξύ τους έγκειται στον τρόπο που φωτίζεται το υπό μελέτη αντικείμενο. Οι δύο αυτοί τύποι αποτελούνται από τα παρακάτω μέρη: α) μια πηγή φωτός, β) ένα διάφραγμα πεδίου, γ) έναν συγκεντρωτικό φακό, δ) έναν εγγύ συγκεντρωτικό φακό, ε) έναν αντικειμενικό φακό, στ) αδρή εστίαση, ζ) λεπτή εστίαση, η) διάφραγμα φωτισμού, το οποίο καθορίζει την ενεργό διάμετρο του συγκεντρωτικού φακού με τυπικές τιμές από 5X έως 2500X.

Για τη λήψη των φωτογραφιών στο στερεομικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας και συγκεκριμένα του τμήματος «Μονάδα μεταλλογραφικής μελέτης και έκθεσης αντικειμένων πραγματογνωμοσυνών» του ΕΜΠ.

Ο τύπος του στερεομικροσκοπίου είναι Leica MZ6 και το λογισμικό που χρησιμοποιείται παράλληλα με αυτό, είναι το LAS της Leica.

### **3.4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελεί ένα από τα πιο χρήσιμα όργανα ανάλυσης της μικροδομής ενός πλήθους στερεών υλικών [13-14]. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ μιας προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του προς εξέταση δείγματος. Η αλληλεπίδραση αυτή προσφέρει πληροφορίες σχετικά με το σημείο πρόσπτωσης στο δείγμα, οι οποίες



εντοπίζονται με την χρήση ειδικών αισθητήρων. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημά του σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής, είναι το βάθος ανάλυσης, το οποίο μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 1-5 nm. Ένα ακόμη θετικό στοιχείο της τεχνικής είναι η εντύπωση τρισδιάστατης παρουσίασης της εικόνας η οποία εξηγείται από το μεγάλο βάθος πεδίου καθώς και από το φαινόμενο σκίασης που δημιουργούν τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια ανάκλασης κάτι που κάνει πιο αναγνώσιμη την πληροφορία για τον μελετητή.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα εξής υποσυστήματα:

- *σύστημα παραγωγής* δέσμης ηλεκτρονίων
- *σύστημα κατεύθυνσης* της δέσμης ηλεκτρονίων που επιτρέπει τη δημιουργία συνεκτικής δέσμης και σάρωσής της πάνω στο δείγμα
- *σύστημα πληροφοριών* το οποίο συνίσταται στους αισθητήρες που λαμβάνουν τα διάφορα σήματα τα οποία εκπέμπονται ως προϊόν της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα
- *σύστημα κενού* που διατηρεί τα διάφορα υποσυστήματα της στήλης στο αντίστοιχο κενό
- *σύστημα παρουσίασης* (μεγέθυνση-καταγραφή αποτελεσμάτων)

Με σκοπό τη μελέτη της ορυκτολογικής μορφολογίας των δοκιμίων του πεντελικού μαρμάρου, της κρυσταλλικής δομής, της χημικής σύστασης αλλά και νέων φάσεων που μπορεί να σχηματίστηκαν μετά από την κατεργασία έγινε λήψη μικροφωτογραφιών με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, τύπου Quanta 200 της εταιρείας Fei. Ο συγκεκριμένος τύπος μικροσκοπίου δεν απαιτεί την επικάλυψη των δειγμάτων με άνθρακα ή χρυσό. Φτάνει σε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες των 100.000X με διακριτική ικανότητα 6 nm. Η τάση επιτάχυνσης κατά τη διαδικασία ήταν 25-30 KV.

#### **3.4.4 Στοιχειακή Μικροανάλυση (EDX)**

Μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (1-50 KV) προσπίπτει στο δείγμα μέσω ηλεκτρομαγνητικών φακών. Τα άτομα διεγείρονται κατά το βομβαρδισμό τους με ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας και ακτίνων X ενδεικτικών για κάθε δοκίμιο. Μέσω αυτής της σύζευξης του SEM με το σύστημα EDAX δίνεται η δυνατότητα ανίχνευσης όχι μόνο δευτερογενών ορυκτών αλλά και στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα σε πολύ περιορισμένη ποσότητα.

Το λογισμικό EDX Genesis εμφανίζει τα αποτελέσματα της ανάλυσης με ακτίνες X [13]. Η στοιχειακή χημική ανάλυση αφορά, είτε σε ένα μεμονωμένο σημείο του δείγματος (spot analysis), οπότε παρουσιάζονται φάσματα κλασσικής μορφής είτε, σε μια ευρύτερη περιοχή (mapping) η οποία χαρτογραφεί και ταξινομεί τα διάφορα στοιχεία που ανιχνεύονται κατά την σάρωση. Χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του Κέντρου Περιβάλλοντος και Ποιότητας Ζωής (Οριζόντιο Εργαστήριο) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

#### **3.4.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)**

Η συγκεκριμένη μέθοδος αναπτύχθηκε για να αντιμετωπίσει τους περιορισμούς των οργάνων τύπου διασποράς [13]. Η κύρια δυσκολία ήταν η σχετικά αργή σάρωση των συχνοτήτων. Αντίθετα, η φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier προσφέρει τη δυνατότητα ταυτόχρονης σάρωσης όλων των συχνοτήτων στην υπέρυθη περιοχή που εξετάζεται.

Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας συσκευής που ονομάζεται ιντεφερόμετρο ή και συμβολόμετρο. Το

ιντεφερόμετρο παράγει ένα μοναδικού τύπου σήμα που έχει όλες τις υπέρυθρες συχνότητες «κωδικοποιημένες» σε αυτό.

Τα περισσότερα ιντεφερόμετρα χρησιμοποιούν έναν τεμαχιστή δέσμης που διαχωρίζει την εισερχόμενη υπέρυθρη δέσμη σε δύο τμήματα. Το ένα τμήμα ανακλάται από κάποιο σταθερό κάτοπτρο, ενώ το δεύτερο τμήμα ανακλάται από κάτοπτρο αναρτημένο σε μηχανισμό που επιτρέπει κίνηση σχετικά μικρή σε κατεύθυνση μακριά από τον τεμαχιστή δέσμης. Οι δύο δέσμες ανακλώνται από τα αντίστοιχα κάτοπτρα και συνδυάζονται όταν βρεθούν πάλι στον τεμαχιστή δέσμης. Επειδή η διαδρομή που ακολουθεί η μια δέσμη είναι σταθερού μήκους, ενώ η άλλη ακολουθεί διαδρομή που μεταβάλλεται συνεχώς όσο το κάτοπτρο μετακινείται, το σήμα που εξέρχεται από το ιντεφερόμετρο είναι το αποτέλεσμα παρεμβολής των δύο δεσμών μεταξύ τους.

Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα ιντεφερόγραμμα που έχει την ικανότητα να περιέχει πληροφορίες για όλες τις υπέρυθρες συχνότητες που προέρχονται από την πηγή. Δηλαδή, κατά τη διάρκεια μέτρησης του ιντεφερογράμματος, καταγράφονται ταυτόχρονα όλες οι συχνότητες, επιταχύνοντας έτσι σημαντικά τις μετρήσεις του δείγματος. Το σήμα του ιντεφερογράμματος δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει (για παρουσίαση απορρόφησης συναρτήσει συχνότητας) αλλά πρέπει προηγουμένως να αποκωδικοποιηθεί. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μαθηματική ανάλυση Fourier.

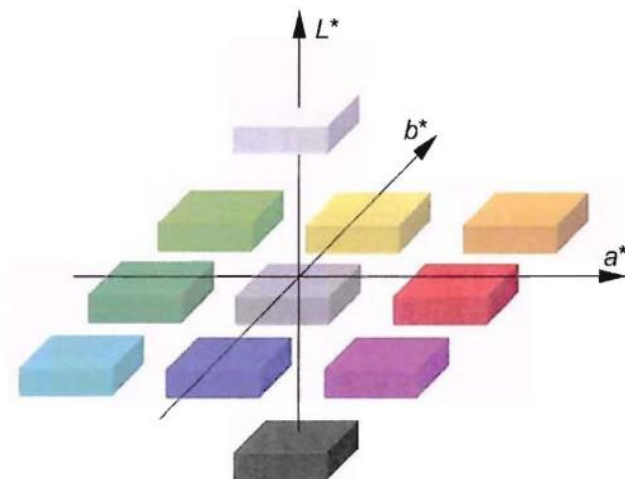
Ο μετασχηματισμός ολοκληρώνεται μέσω ενός λογισμικού το οποίο ελέγχει και αναλύει τα δεδομένα του οργάνου και παρουσιάζει την επιθυμητή μορφή δεδομένων. Στην συνέχεια, η δέσμη ανακλάται από αριθμό κατόπτρων ώστε να οδηγηθεί στο θάλαμο με την κυψέλη του δείγματος. Διαπερνώντας το δείγμα, ποσοστό αυτής της δέσμης απορροφάται και μετά την

έξοδο της από την κυψέλη του δείγματος η έντασή αυτή καταγράφεται από τον ανιχνευτή.

Το λογισμικό αναλαμβάνει την ανάλυση των δεδομένων και την παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε αναγνώσιμη μορφή ενώ συχνά διατίθεται η δυνατότητα αναγνώρισης και ποσοτικοποίησης των κορυφών απορροφήσεως μέσω μιας βάσης δεδομένων. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιήθηκε αφενός για την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων που υπάρχουν στα δείγματα και αφετέρου για τον ποσοτικό καθορισμό των ενώσεων αυτών δεδομένου ότι το ύψος των κορυφών απορρόφησης εξαρτάται από την ποσότητα της ένωσης που περιέχεται στο κάθε δείγμα. Έτσι, το FT-IR σε συνδυασμό με την στοιχειακή μικροανάλυση και τις μικροσκοπικές τεχνικές ανάλυσης δίνει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις περιεχόμενες ανόργανες και οργανικές ουσίες σε ένα δείγμα. Για την προετοιμασία των δειγμάτων, λήφθηκε πολύ μικρή ποσότητα από την αρχική επιφάνεια των δοκιμίων, με τη βοήθεια νυστεριού, η οποία αναμείχθηκε με το αλκαλικό αλογονίδιο, βρομιούχο κάλιο (KBr). Τα υπό εξέταση δοκίμια και το βρομιούχο κάλιο παρέμειναν σε φούρνο σε θερμοκρασία 100<sup>0</sup> C για 24 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία και έτσι τα εξαγόμενα φάσματα να είναι όσο το δυνατόν πιο ακριβή. Μετά την απομάκρυνσή τους από το φούρνο, το δείγμα και το KBr αναμείχθηκαν σε γουδί και κονιορτοποιήθηκαν. Με τη χρήση ειδικής πρέσσας κατασκευάστηκε το κάθε δισκίο. Στην συνέχεια, η πούδρα τοποθετήθηκε στο μέσον δύο ατσάλινων κυλίνδρων και μετά σε πρέσσα, η πίεση της οποίας, αυξάνει μέχρι τους 10 τόνους. Ύστερα από αυτό, τα δισκία ήταν πλέον έτοιμα και φυλάχθηκαν σε ξηραντήρα μέχρις ότου αναλυθούν. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Micro FTIR Biorad Excalibur FTS 3000MX συνοδευόμενο από οπτικό μικροσκόπιο Inspect IR Plus και

οθόνη Chugai CEC-CM14" του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

### 3.4.6 Φασματοφωτόμετρο



**Σχήμα 1:** Σχηματική αναπαράσταση του ενιαίου χρωματικού χώρου CIE Lab.

Το σύστημα CIE Lab (Σχήμα 1), σύμφωνα με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις των χρωματικών μεταβολών των δοκιμίων, αποτελεί τη μετρική έκφραση του CIE XYZ, του τριχρωματικού συστήματος το οποίο εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1931 από τη Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού (CIE) [13-14].

Ο τρόπος λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου είναι αρκετά απλός. Ως πηγή λευκού φωτός χρησιμοποιεί συνήθως μια λάμπα αλογόνου και εκπέμπει συγκεκριμένης ισχύος ακτινοβολία η οποία διεισδύει στο μονοχρωμάτορα και από εκεί χωρίζεται σε μονοχρωματικές ακτινοβολίες. Στην συνέχεια, οι ακτινοβολίες αυτές μέσω ενός προκαθορισμένου σημείου προσπίπτουν ταυτόχρονα στο δείγμα και στο δείγμα αναφοράς. Η φασματική ισχύς μετατρέπεται σε ηλεκτρικό παλμό διά μέσου ενός ανιχνευτή. Ανάλογα με την ένταση του φωτός σε κάθε μήκος κύματος προκύπτει ένα ηλεκτρικό σήμα

το οποίο καταγράφεται σε ειδικό λογισμικό έτοιμο καθιστώντας εφικτή την περαιτέρω επεξεργασία.

Το φασματοφωτόμετρο προσφέρει τη δυνατότητα της εκτίμησης της συνολικής μεταβολής του χρώματος ενός δείγματος σε σχέση με το προκαθορισμένο δείγμα αναφοράς ( $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ ) όπου  $\Delta L^* = L^*_{1} - L^*_{2}$  (διαφορά της φωτεινότητας),  $\Delta a^* = a^*_{2} - a^*_{1}$  διαφορά στο κόκκινο - πράσινο,  $\Delta b^* = b^*_{2} - b^*_{1}$  διαφορά στο κίτρινο - μπλε. Η κλίμακα για τη φωτεινότητα κυμαίνεται από το 0 (μαύρο) ως το 100 (λευκό). Το σύστημα αναφοράς  $a^*$  όταν είναι θετικό αφορά στις αποχρώσεις του κόκκινου κι όταν είναι αρνητικό στις αποχρώσεις του πράσινου. Το σύστημα αναφοράς  $b^*$  όταν είναι θετικό αφορά στις αποχρώσεις του κίτρινου κι όταν είναι αρνητικό στις αποχρώσεις του μπλε.

Συγχρόνως μπορεί να παρέχει και το μέσο όρο των μετρούμενων τιμών. Συμπεριλαμβάνεται στις μη καταστρεπτικές τεχνικές. Χαρακτηριστικό ιδιαίτερα θετικό της μεθόδου είναι το γεγονός ότι η συσκευή του φασματοφωτόμετρου είναι φορητή.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο τύπου Doctor Lang LM6 159-160 του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

### **3.4.7 Μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής**

Η μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής έγινε σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 15802:2010 [13]. Συγκεκριμένα, για τον υπολογισμό της στατικής γωνίας επαφής χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Young :  $\theta = 2 \arctg 2h/d$ , όπου  $d$  είναι η διάμετρος της επιφάνειας επαφής του υγρού επί του στερεού σε χιλιοστά,  $h$  είναι το ύψος σε χιλιοστά και  $\theta$  η γωνία επαφής σε μοίρες. Οι μετρήσεις αφορούν τόσο σε

δείγματα κατεργασμένα με νερό όσο και σε κατεργασμένα δείγματα.

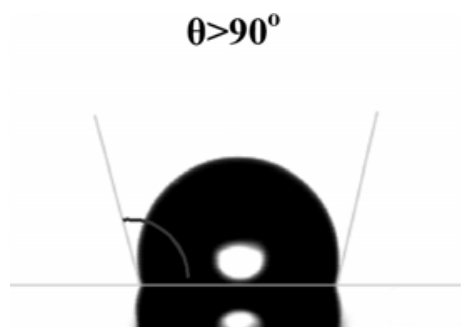
Η εξίσωση Young θεωρεί την επιφάνεια του στερεού ως άκαμπτη, ομοιογενή και ομαλή. Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα δοκίμια δεν πληρούσαν τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Η επιφάνειά τους ήταν κυματοειδούς μορφής και τραχιά. Σύμφωνα με την εξίσωση Young, όταν μια επιφάνεια είναι συμβαίνει «μη ιδανική», όπως συμβαίνει στην προκειμένη περίπτωση, τότε η στατική γωνία επαφής δεν επηρεάζεται μόνο από τις επιφανειακές τάσεις, αλλά και από αρκετά ακόμη φαινόμενα.

Πρωτεύων ρόλο στην περίπτωση των «μη ιδανικών επιφανειών», έχει η χημική ετερογένεια του υλικού, τα φαινόμενα ρόφησης, ο προσανατολισμός των μορίων, η κατάσταση της επιφάνειας του ίδιου του στερεού και η διάλυση των στοιχείων επί του στερεού. Η μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής είναι μια μέθοδος που συνδράμει στην εξαγωγή συμπερασμάτων για το βαθμό που η επιφάνεια ενός στερεού είναι υδρόφιλη ή υδρόφοβη και αφορά κυρίως το ανώτατο επιφανειακό στρώμα αυτής, πάχους 3–10 Å [14].

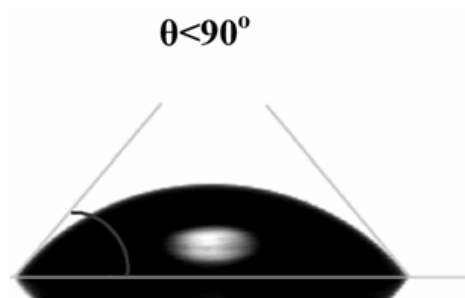
Όλα τα υγρά έχουν την ιδιότητα της επιφανειακής τάσης. Τείνουν δηλαδή, να φέρουν τον όγκο που περιέχουν σε ένα σχήμα μέχρις ότου επιτευχθεί το μικρότερο δυνατό επιφανειακό εμβαδό. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενέργεια ενός στερεού σε σχέση με την επιφανειακή τάση ενός υγρού τόσο μεγαλώνει η διαβροχή και τόσο μικραίνει η γωνία επαφής. Ενώ, όσο πιο μικρή είναι η επιφανειακή ενέργεια του στερεού τόσο πιο μικρή είναι η διαβροχή και κατ' επέκταση τόσο πιο μεγάλη και η γωνία επαφής. Όταν η  $\theta$  είναι ίση με το μηδέν τότε το υγρό διαβρέχει πλήρως την επιφάνεια.

Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα απεικονίζεται ακριβώς η σχέση της στατικής γωνίας επαφής με την διαβροχή ή μη μιας επιφάνειας [14]. Έτσι στο σχήμα 2 έχουμε μικρή

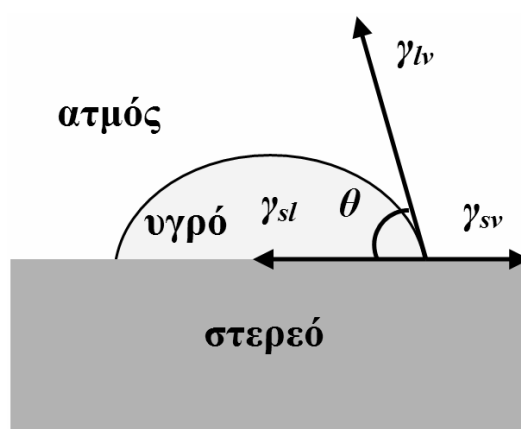
διαβροχή και μικρή επιφανειακή ενέργεια συνεπώς υδρόφοβη επιφάνεια. Αντιθέτως, στο σχήμα 3 μεγάλη διαβροχή και μεγάλη επιφανειακή ενέργεια συνεπάγεται υδρόφιλη επιφάνεια. Στο σχήμα 4 απεικονίζονται σχηματικά οι δυνάμεις που ασκούνται στο σημείο όπου συνυπάρχει το στερεό, το υγρό, το αέριο και η γωνία επαφής.



**Σχήμα 2:** Υδρόφοβη Επιφάνεια



**Σχήμα 3:** Υδρόφιλη Επιφάνεια



**Σχήμα 4:** Σχηματική απεικόνιση του σημείου συνύπαρξης στερεού, υγρού, αέριου και της στατικής γωνίας επαφής.

Βάσει του προτύπου, για την αποφυγή δυσκολιών κατά τον υπολογισμό της γωνίας επαφής συνιστάται λείανση των δειγμάτων [13]. Αυτό δεν έγινε στα συγκεκριμένα δοκίμια μιας και ήταν πιθανό να προξενήσει άλλου είδους προβλήματα. Η λείανσή τους θα είχε κατά πάσα πιθανότητα ως αποτέλεσμα την απώλεια αυθεντικού υλικού (κρύσταλλοι ασβεστίτη) και συγχρόνως απώλεια μέρους της ποσότητας των



υλικών στερέωσης και προστασίας με τα οποία ήταν κατεργασμένα τα δοκίμια. Έτσι, πριν από τη μέτρηση τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο πυραντήριο στους 60<sup>0</sup> C, και αφού παρέμειναν σε ξηραντήρα για 3 ώρες, ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό και επανατοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα.

Κατά τη λήψη των φωτογραφιών η φωτογραφική μηχανή (Nikon D70 με φακό macro) ήταν συνδεδεμένη με υπολογιστή ώστε να υπάρχει καλύτερη επόπτευση της φωτογραφικής τεκμηρίωσης. Στην συνέχεια, έγινε ψηφιακή επεξεργασία των εικόνων με τη χρήση ειδικού λογισμικού (Image Pro-Plus 4.5) για τον ακριβή υπολογισμό της στατικής γωνίας επαφής. Για την έγχυση της σταγόνας χρησιμοποιήθηκε μικροσύριγγα η οποία δημιουργούσε αναπαραγώγιμες σταγόνες των 15 ml, ποσότητα που εξακριβώθηκε και μετά από επανειλημμένες ζυγίσεις αρκετών σταγόνων σε αναλυτικό ζυγό πριν από την εφαρμογή. Η σύριγγα ήταν κάθετα τοποθετημένη σε σχέση με την επιφάνεια των δοκιμίων. Σε καθένα από τα δοκίμια έγιναν 15 μετρήσεις δηλαδή εγχύθηκαν 15 σταγόνες ανά 3 χιλιοστά.

#### 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

##### 4.1 Διαγνωστικός έλεγχος των δοκιμίων πριν από την κατεργασία

###### 4.1.1 Έλεγχος μορφολογίας μέσω μικροσκοπικών τεχνικών

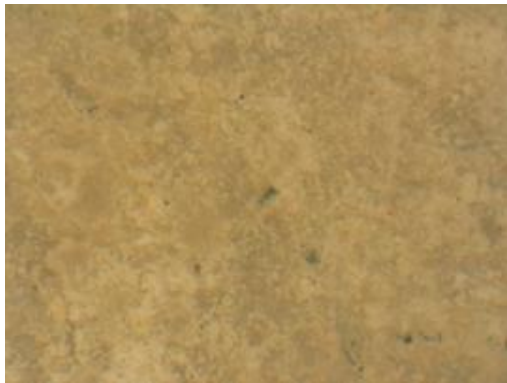
Οι εικόνες που παρατίθενται στην συνέχεια λήφθηκαν με τη χρήση της μικροσκοπίας οπτικών ινών και είναι χαρακτηριστικές της περικρυσταλλικής διάβρωσης που εμφανίζουν τα δοκίμια του πεντελικού μαρμάρου.



Εικόνα 1: Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



Εικόνα 2: Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



Εικόνα 3: Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



Εικόνα 4: Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



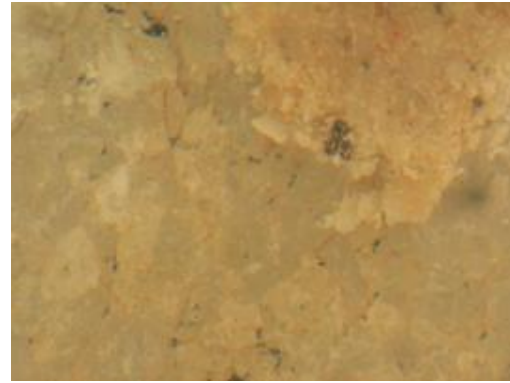
Εικόνα 5: Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



Εικόνα 6: Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



Εικόνα 7: Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



Εικόνα 8: Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



Εικόνα 9: Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



Εικόνα 10: Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



Εικόνα 11: Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)



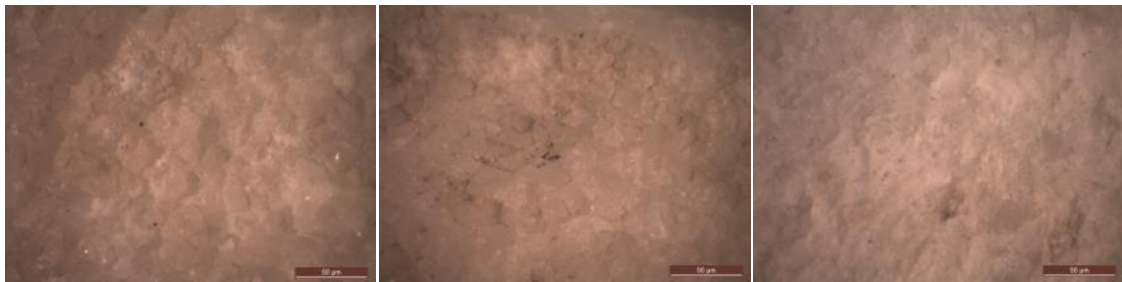
Εικόνα 12: Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασμένο με νερό  
(X120)

Τα δοκίμια Ορλάνδου, παρότι είναι μεταγενέστερα χρονικά, φαίνεται να έχουν υποστεί εντονότερη διάβρωση. Αυτό πιθανότατα να σχετίζεται με την ποιότητα του μαρμάρου. Την περίοδο που έγιναν οι δύο αναστηλώσεις, Μπαλάνου και Ορλάνδου, η εξορυκτική δραστηριότητα επιτρεπόταν ακόμη στα λατομεία της Πεντέλης. Έτσι, παρότι οι αναστηλώσεις έγιναν με διαφορά αρκετών ετών, η λατόμευση έγινε από το ίδιο σημείο. Συνηθίζεται, από το ίδιο σημείο λατόμευσης, ανάλογα με τον τρόπο κοπής και με το είδος των προσμίξεων που περιέχει το μάρμαρο, να εμφανίζονται διαφοροποιήσεις στην ποιότητα. Η εντονότερη διάβρωση που παρουσιάζουν τα δοκίμια Ορλάνδου, ενδέχεται να οφείλεται στην επίταση του φαινομένου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που κατά την περίοδο 1947-1957 δηλαδή κατά το διάστημα της αναστήλωσης του Ορλάνδου, κυμαινόταν σε υψηλότερα επίπεδα από ότι κατά το διάστημα 1909-1917 κατά την αναστηλωτική περίοδο του Μπαλάνου. Ένας άλλος λόγος που μπορεί να παίζει ρόλο στη διαφοροποίηση αυτήν, είναι οι συνθήκες όπου ήταν τα θραύσματα. Ο ρόλος του μικροκλίματος είναι πρωταρχικός σε ό,τι αφορά το βαθμό διάβρωσης των υλικών. Ο προσανατολισμός, η κατεύθυνση του ανέμου, η ηλιακή ακτινοβολία, η συχνότητα των βροχοπτώσεων, ο βαθμός

έκθεσης του υλικού είναι παράγοντες που μπορεί επιταχύνουν τη διάβρωσή του.

Η απώλεια συνοχής των κόκκων (περικρυσταλλική διάβρωση) είναι εμφανής, στο σύνολο των δοκιμίων. Εμφανής είναι και η βιολογική προσβολή των δοκιμίων, η οποία παρουσιάζεται με τη μορφή μαύρων στιγμάτων.

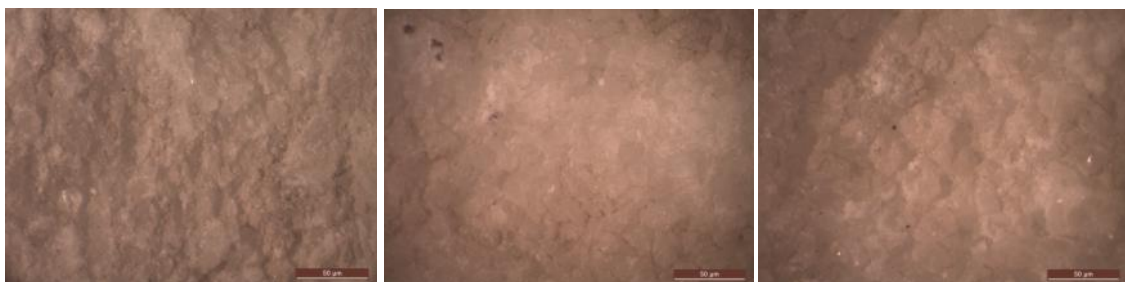
Οι παρακάτω φωτογραφίες έχουν ληφθεί από στερεομικροσκόπιο και προέρχονται από δοκίμια της αναστήλωσης του Ορλάνδου. Πρόκειται για φωτογραφίες πριν από την κατεργασία στερέωσης. Και σε αυτήν την περίπτωση είναι ξεκάθαρη η διάρρηξη της συνοχής των κρυστάλλων και η απώλεια υλικού κυρίως στα περικρυσταλλικά όρια.



Εικόνα 13: Δοκίμιο OP Κατεργασμένο με νερό

Εικόνα 14: Δοκίμιο OP Κατεργασμένο με νερό

Εικόνα 15: Δοκίμιο OP Κατεργασμένο με νερό

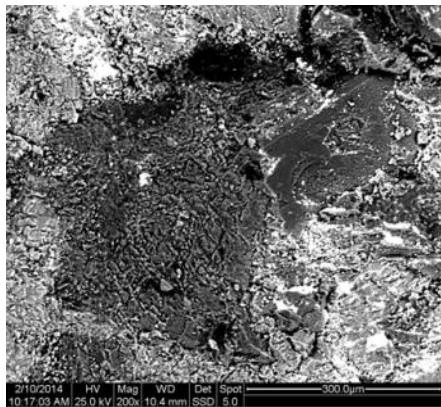


Εικόνα 16: Δοκίμιο OP Κατεργασμένο με νερό

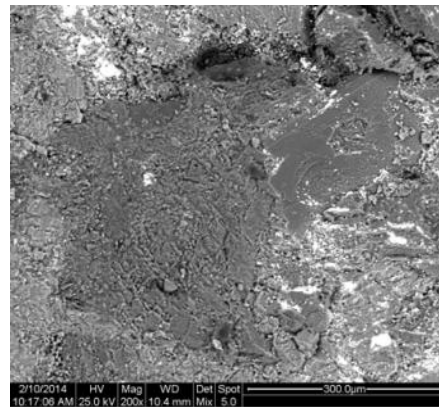
Εικόνα 17: Δοκίμιο OP Κατεργασμένο με νερό

Εικόνα 18: Δοκίμιο OP Κατεργασμένο με νερό

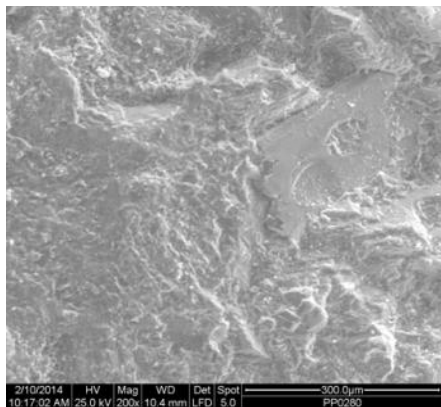
Η λήψη των παρακάτω φωτογραφιών έγινε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, κατά τη διάρκεια του διαγνωστικού ελέγχου και αφορούν σε δοκίμια κατεργασμένα με νερό και σε δοκίμια μη κατεργασμένα. Χαρακτηριστική είναι στο σύνολο των φωτογραφιών η απώλεια της συνοχής των κρυστάλλων με αποτέλεσμα την απώλεια υλικού αλλά και τον σχηματισμό μεγάλων διάκενων, όπως χαρακτηριστικά διακρίνεται στις εικόνες 33 και 34.



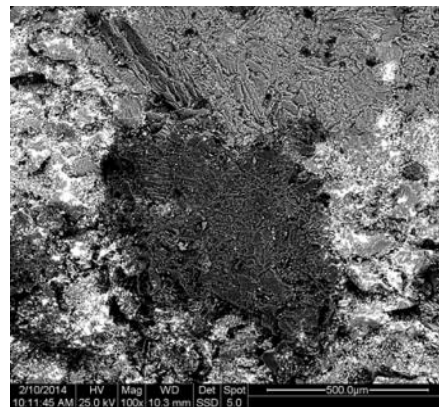
Εικόνα 19: BL-H<sub>2</sub>O (200X)



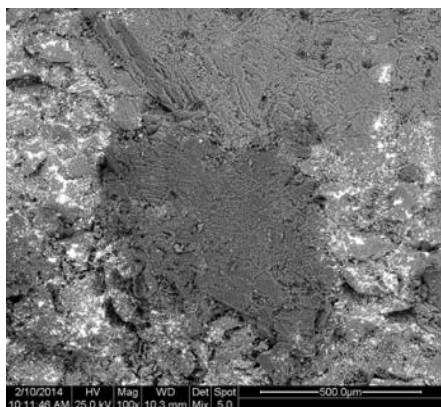
Εικόνα 20: BL-H<sub>2</sub>O (200X)



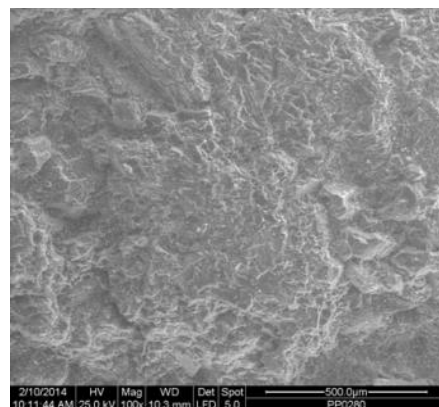
Εικόνα 21: BL-H<sub>2</sub>O (200X)



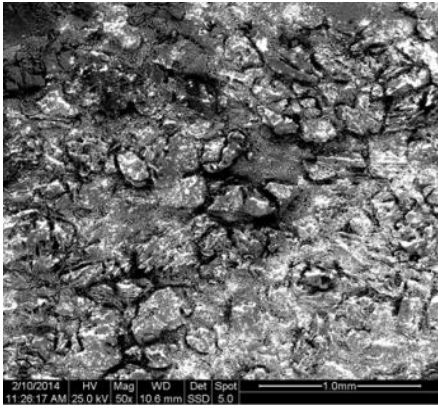
Εικόνα 22: BL-H<sub>2</sub>O (100X) (bsc)



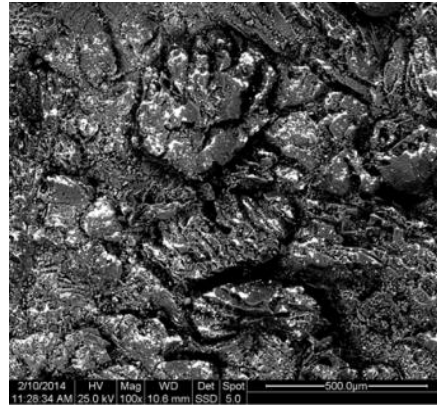
Εικόνα 23: BL-H<sub>2</sub>O (100X)



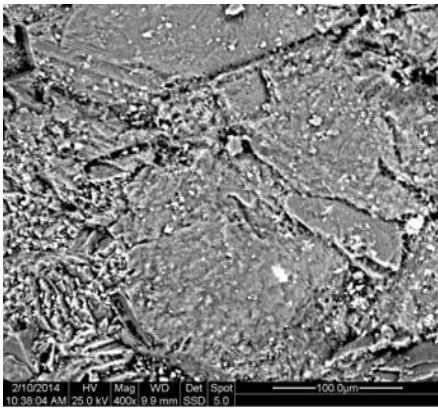
Εικόνα 24: BL-H<sub>2</sub>O (100X)



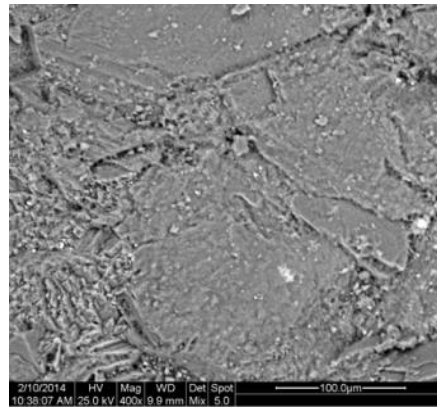
Εικόνα 25: BL-H<sub>2</sub>O (50X) bsc



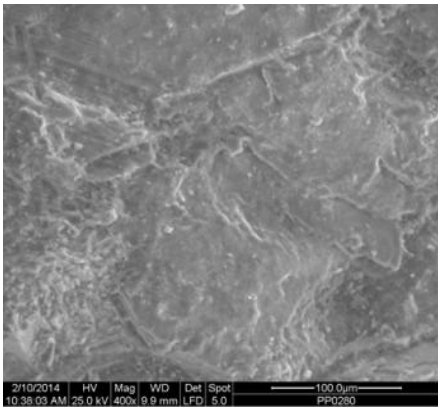
Εικόνα 26: BL-H<sub>2</sub>O (100X) bsc



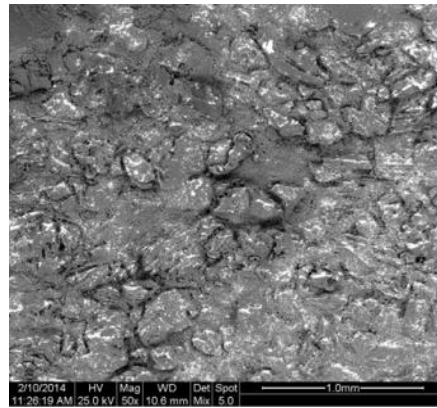
Εικόνα 27: BL-H<sub>2</sub>O (400X) bsc



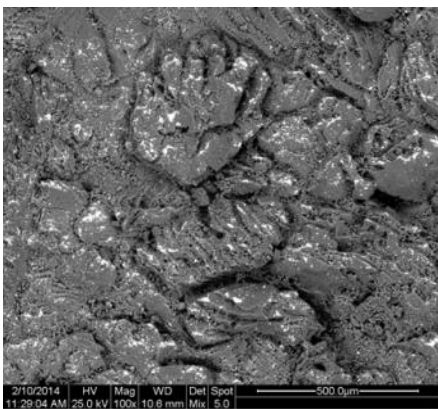
Εικόνα 28: BL-H<sub>2</sub>O (400X)



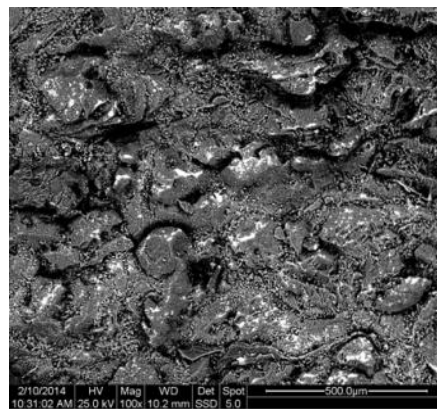
Εικόνα 29: BL-H<sub>2</sub>O (400X)



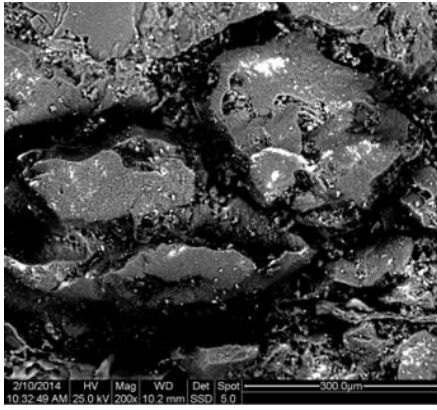
Εικόνα 30: BL-H<sub>2</sub>O (50X)



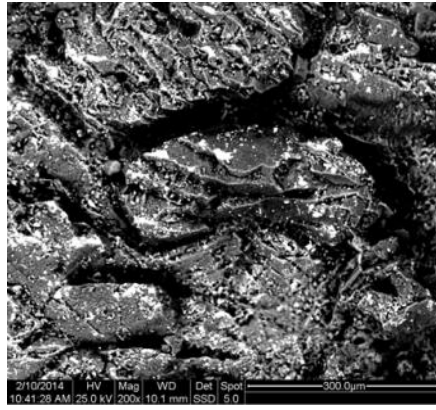
Εικόνα 31: BL-H<sub>2</sub>O (100X)



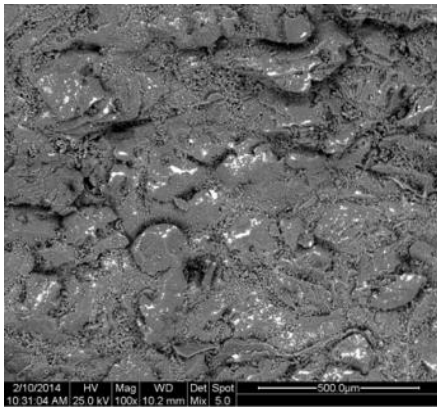
Εικόνα 32: BL-H<sub>2</sub>O (100X) bsc



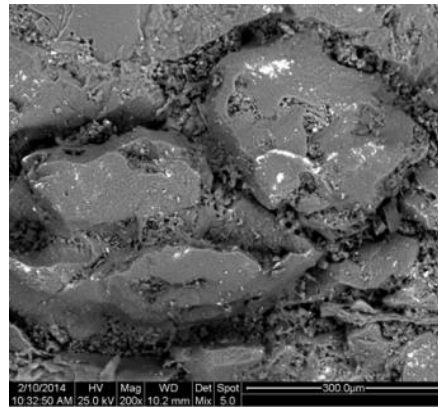
Εικόνα 33: BL-H<sub>2</sub>O (200X) bsc



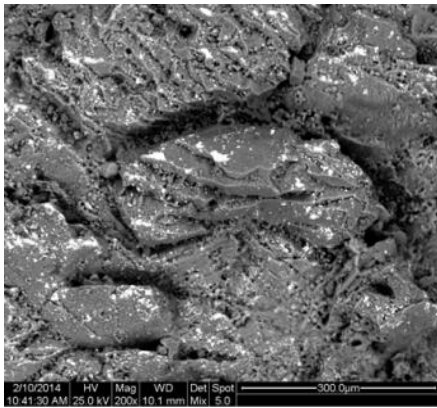
Εικόνα 34: BL-H<sub>2</sub>O (200X)



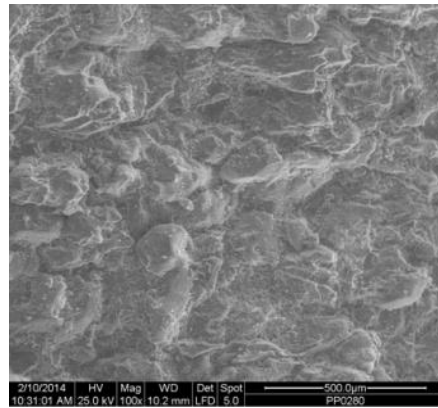
Εικόνα 35: BL-H<sub>2</sub>O (100X)



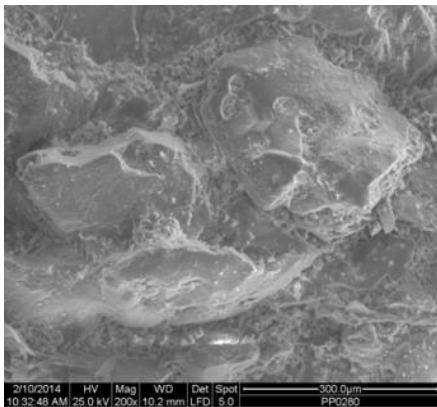
Εικόνα 36: BL-H<sub>2</sub>O (200X)



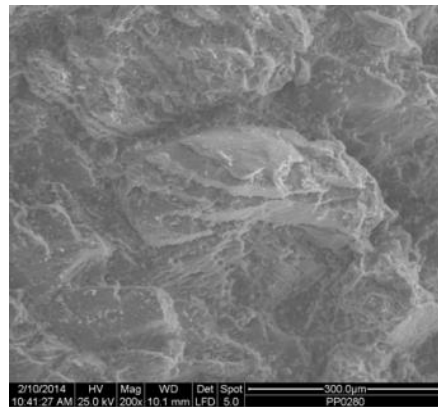
Εικόνα 37: BL-H<sub>2</sub>O (200X)



Εικόνα 38: BL-H<sub>2</sub>O (100X)

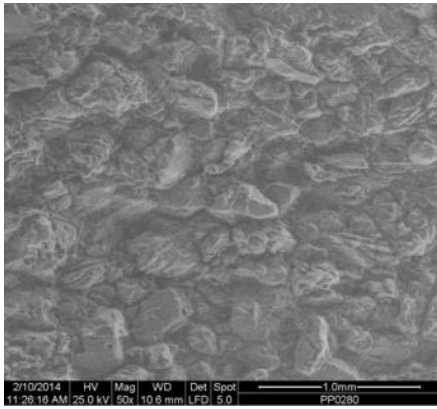


Εικόνα 39: BL-H<sub>2</sub>O (200X)

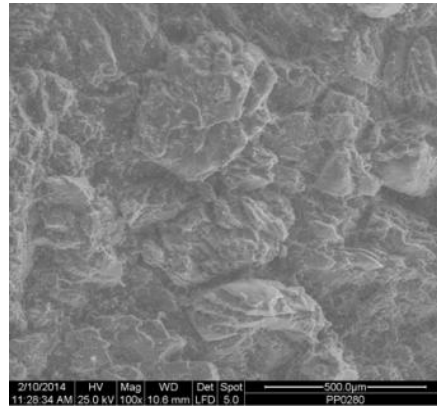


Εικόνα 40: BL-H<sub>2</sub>O (200X)





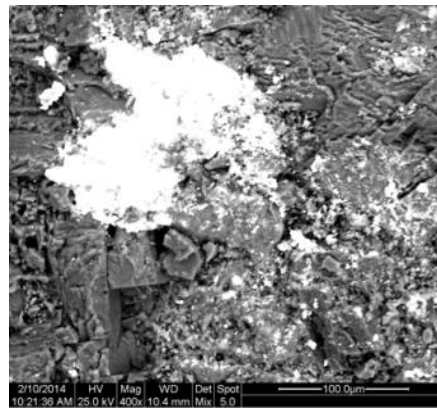
Εικόνα 41: BL-H<sub>2</sub>O (50X)



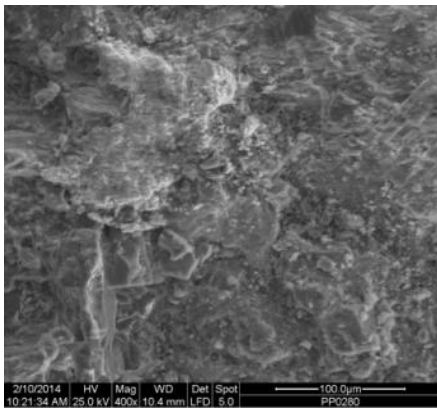
Εικόνα 42: BL-H<sub>2</sub>O (100X)



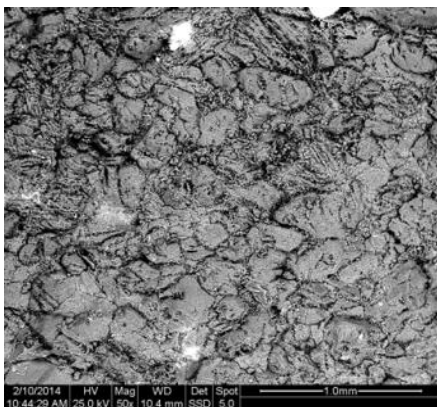
Εικόνα 43: BL-H<sub>2</sub>O (400X)



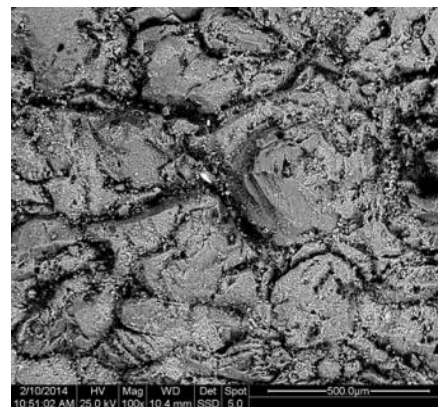
Εικόνα 44: BL-H<sub>2</sub>O (400X)



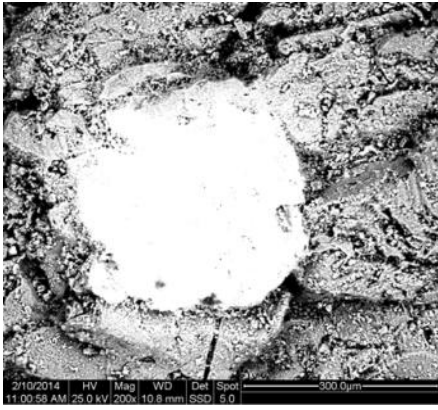
Εικόνα 45: BL-H<sub>2</sub>O (400X)



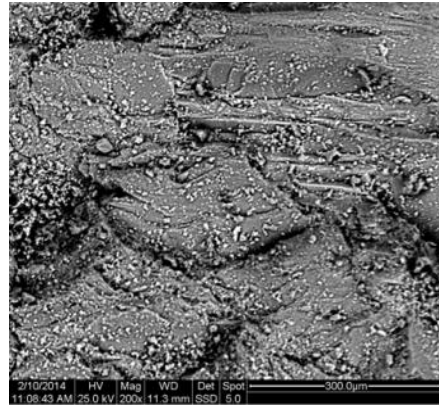
Εικόνα 46: BL -un (50X) bsc



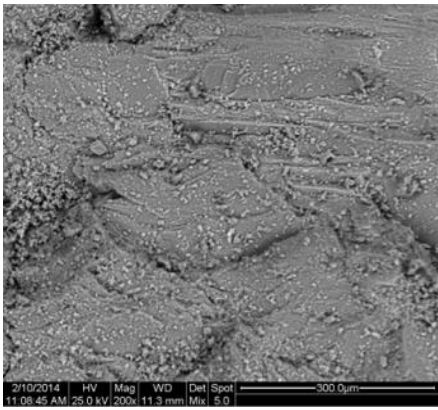
Εικόνα 47: BL -un (100X) bsc



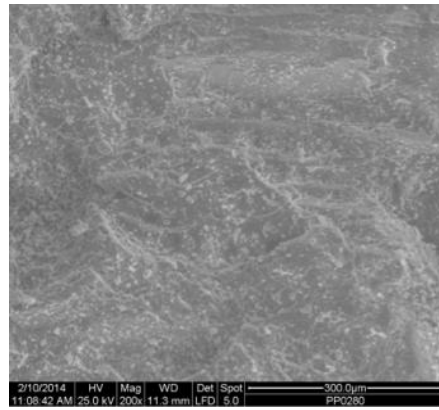
Εικόνα 48: BL - un(200X)



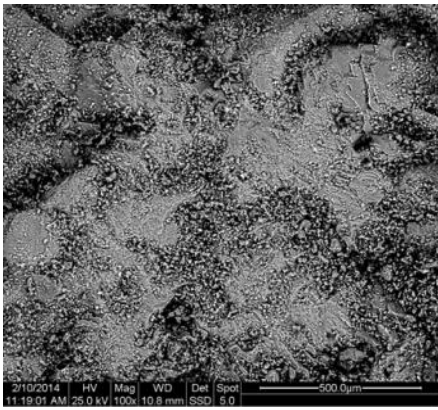
Εικόνα 49: BL - un(200X)bsc



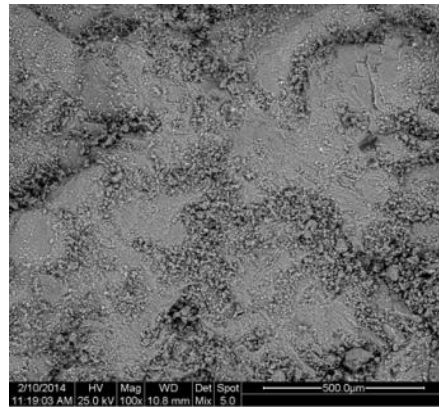
Εικόνα 50: BL - un(200X)



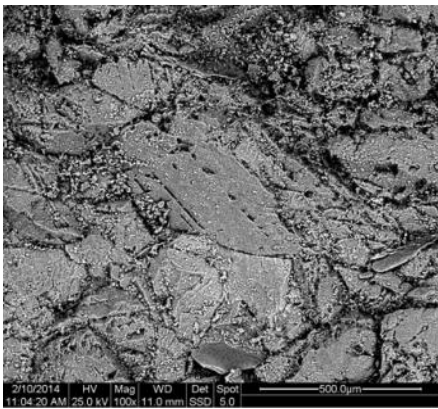
Εικόνα 51: BL - un(200X)



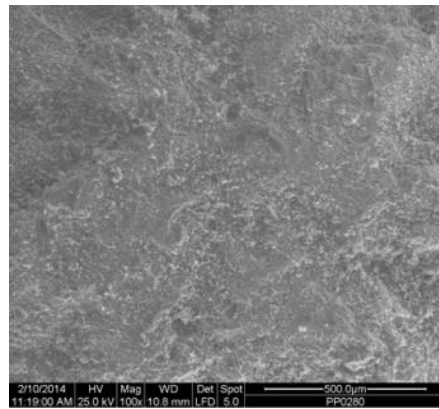
Εικόνα 52: BL - un(100X)bsc



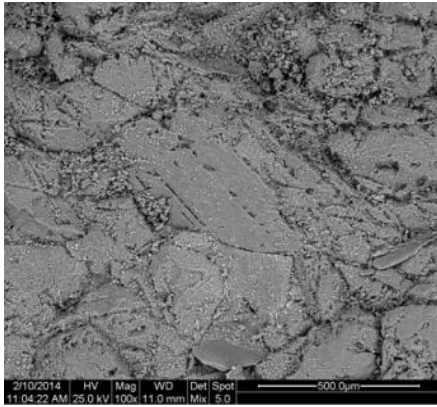
Εικόνα 53: BL - un(100X)



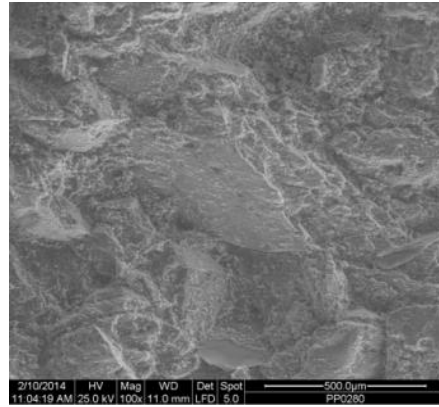
Εικόνα 54: BL - un(100X)



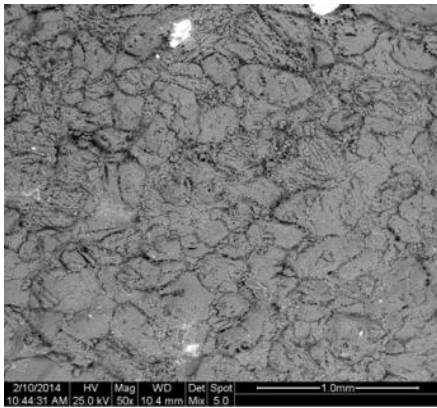
Εικόνα 55: BL - un(100X)bsc



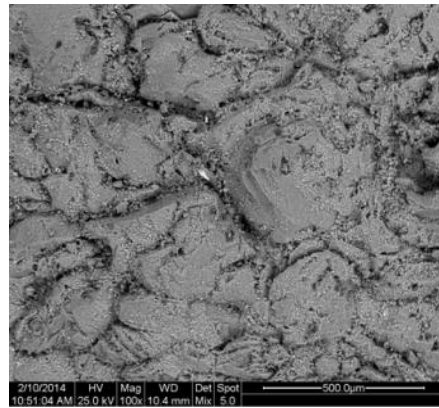
Εικόνα 56: BL - un(100X)



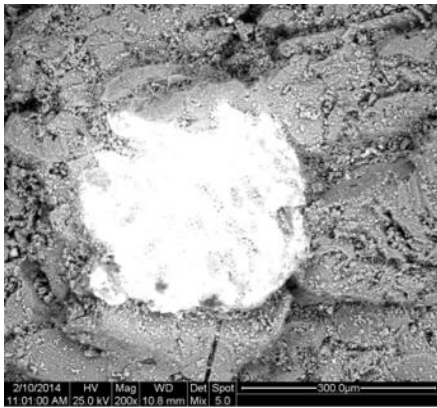
Εικόνα 57: BL - un(100X)



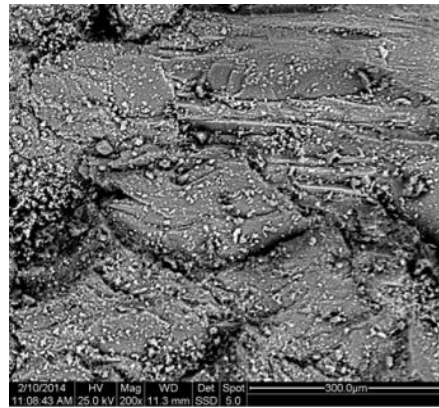
Εικόνα 58: BL - un(50X)



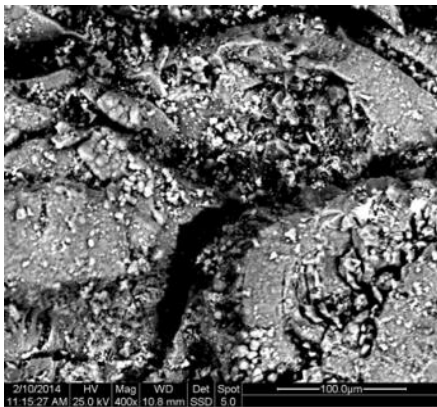
Εικόνα 59: BL - un(100X)



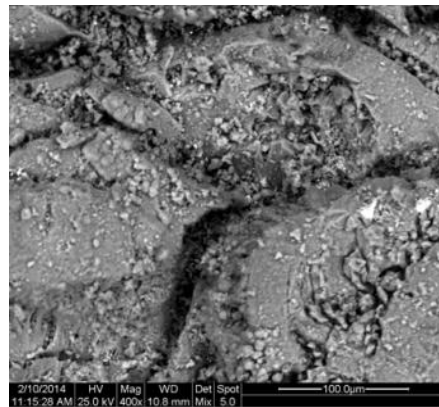
Εικόνα 60: BL - un(200X)



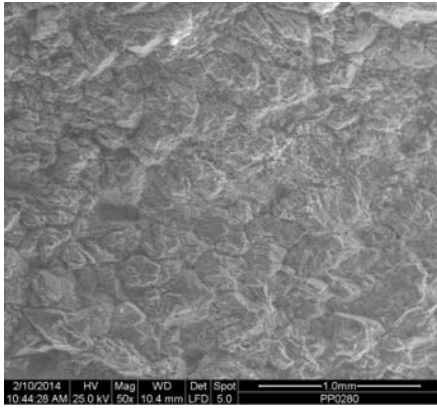
Εικόνα 61: BL - un(200X)



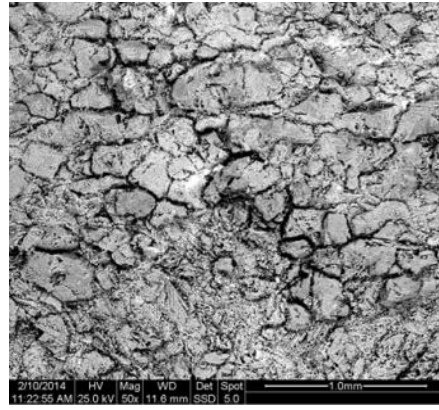
Εικόνα 62: BL - un(400X)



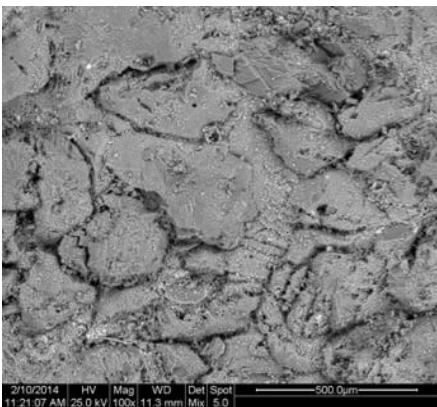
Εικόνα 63: BL - un(400X)



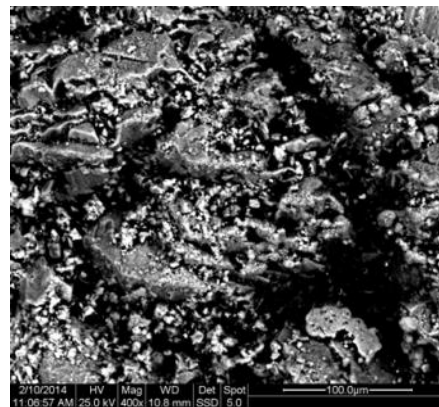
Εικόνα 64: BL - un (50X)



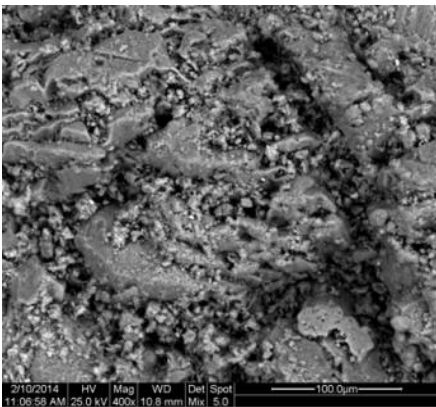
Εικόνα 65: BL - un (50X) bsc



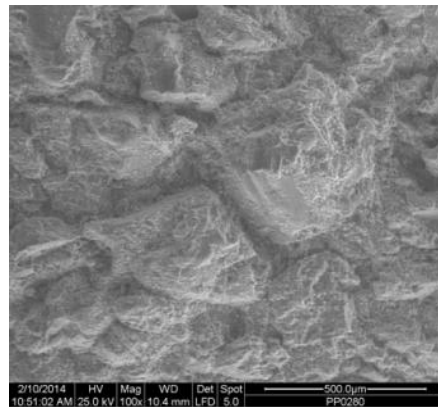
Εικόνα 66: BL - un (100X)



Εικόνα 67: BL - un (400X)

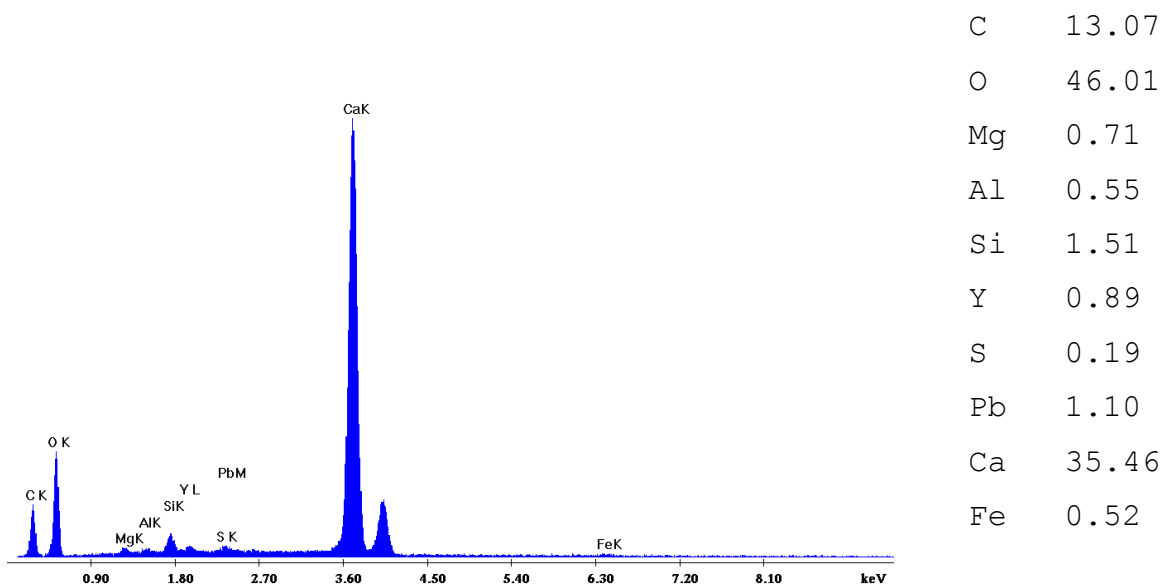


Εικόνα 68: BL - un (400X)

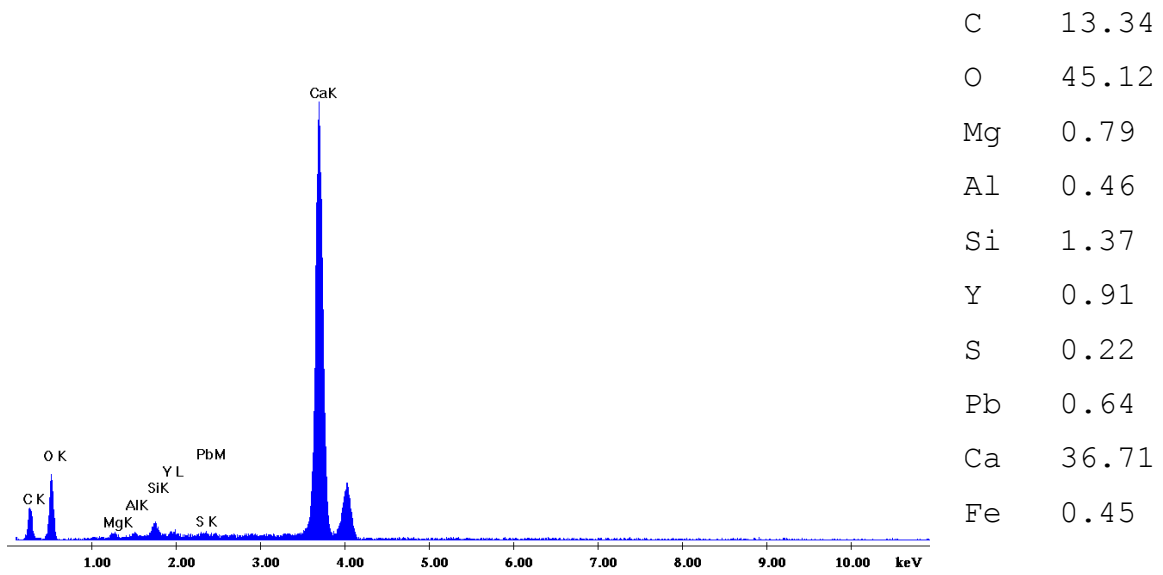


Εικόνα 69: BL - un (100X)

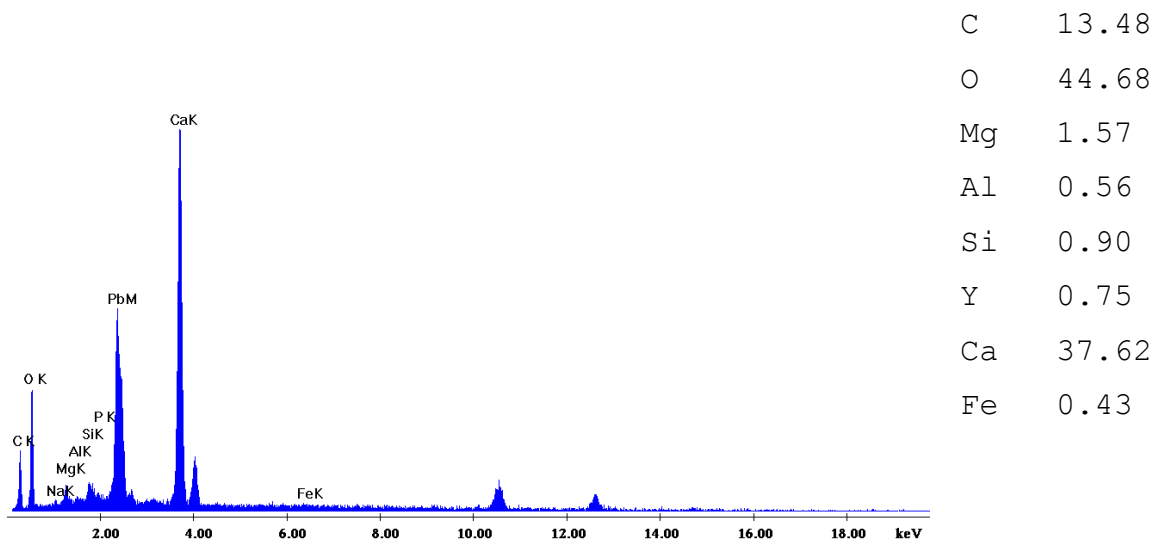
Τα παρακάτω φάσματα προέρχονται από τη χαρτογράφηση περιοχών μέσω της σύζευξης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με το σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης. Αφορούν σε μη κατεργασμένα δοκίμια κατ' αντιστοιχία με τις φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης οι οποίες προηγούνται.



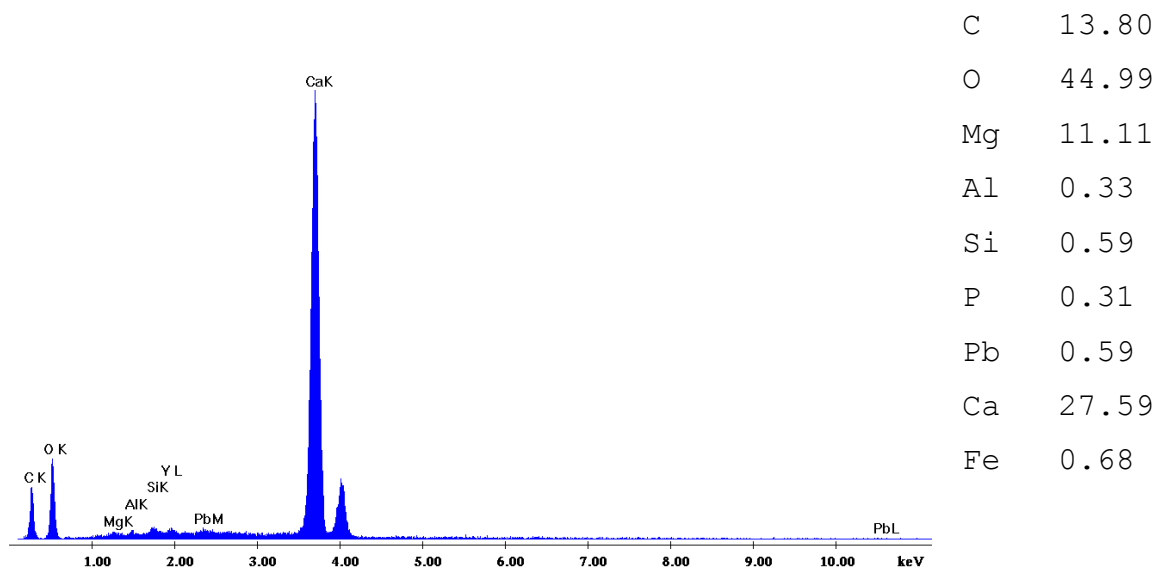
Σχήμα 5: BL - Un (X100)



Σχήμα 6: Bl-H<sub>2</sub>O (X400) - (por 2 map 001)



Σχήμα 7: Bl-H<sub>2</sub>O (X800) - whitearea map



**Σχήμα 8:** B1-H<sub>2</sub>O (x400)- blackarea map 001

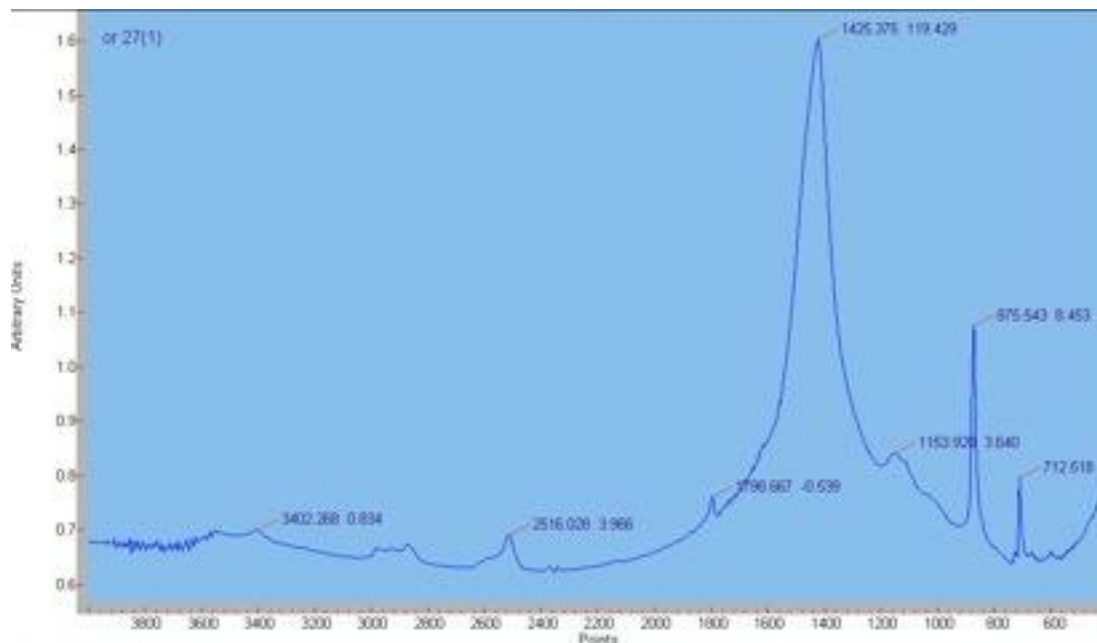
Το σχήμα 5 αντιστοιχεί στις εικόνες 46-69 της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και αφορά σε δοκίμιο μη κατεργασμένο (BL-un). Το σχήμα 6 αναφέρεται σε δοκίμιο κατεργασμένο με νερό (BL- H<sub>2</sub>O) και ανταποκρίνεται στις εικόνες 19-45 της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Τα σχήματα 7 και 8 αφορούν στις ίδιες εικόνες και περιγράφουν συγκεκριμένα σημεία στα οποία εστιάζει κάθε φορά το σύστημα της στοιχειακής μικροανάλυσης. Η έντονη διάρρηξη των κρυστάλλων είναι χαρακτηριστική στο σύνολο σχεδόν των εικόνων.

Από τα αποτελέσματα της στοιχειακής μικροανάλυσης, προκύπτει πως κυρίαρχη ένωση είναι το ανθρακικό ασβέστιο, αναμενόμενο για δοκίμια πεντελικού μαρμάρου με κύριο συστατικό τους το ανθρακικό ασβέστιο. Χαρακτηριστική είναι και η παρουσία του μολύβδου. Ο σίδηρος, το πυρίτιο, το αργίλιο, το μαγνήσιο ανιχνεύονται σε πολύ μικρές ποσότητες. Πρόκειται πιθανότατα για αργιλοπυριτικές προσμίξεις σε πολύ μικρή περιεκτικότητα πράγμα σύνηθες

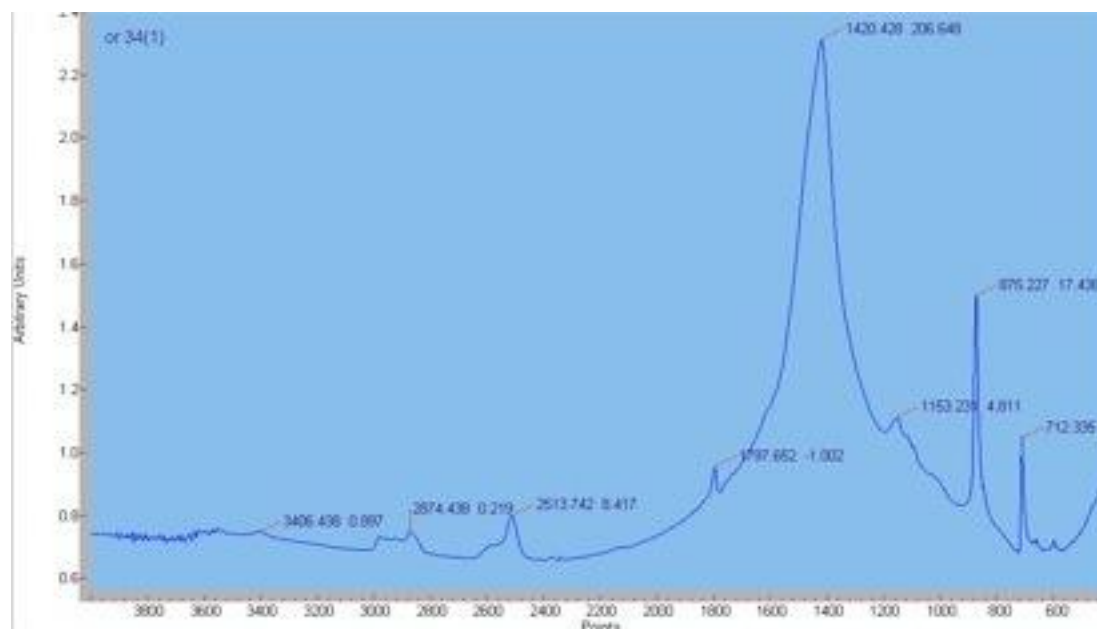
στο πεντελικό μάρμαρο. Η παρουσία του μολύβδου είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι τα δοκίμια προέρχονται από δυο διαφορετικές αναστηλωτικές φάσεις του μνημείου των Προπυλαίων, όπου η παρουσία του μολύβδου λόγω της τεχνικής της μολυβδοχόησης που γινόταν στην περιοχή των συνδέσμων κατά την αρχαιότητα είναι γενικευμένη [15]. Έχει διαπιστωθεί ότι οι σιδερένιοι σύνδεσμοι προστατεύονταν κατά την αρχαιότητα με μόλυβδο. Σύνδεσμοι που αποτελούνταν από δύο διακριτές μορφές σιδήρου: μαλακό σίδηρο με ελάχιστο άνθρακα και από σκληρό χάλυβα συγκολλημένοι μεταξύ τους με σφηνυλασία σε θερμοκρασίες 1200-1250<sup>0</sup> C. Η παρουσία του θείου στο χάλυβα δημιουργεί προβλήματα διάσπασης της συνοχής του μετάλλου σε υψηλή θερμοκρασία πράγμα που θα πρέπει να είχαν αντιληφθεί οι αρχαίοι μεταλλουργοί και για αυτό χρησιμοποιούσαν την τεχνική της μολυβδοχόησης.



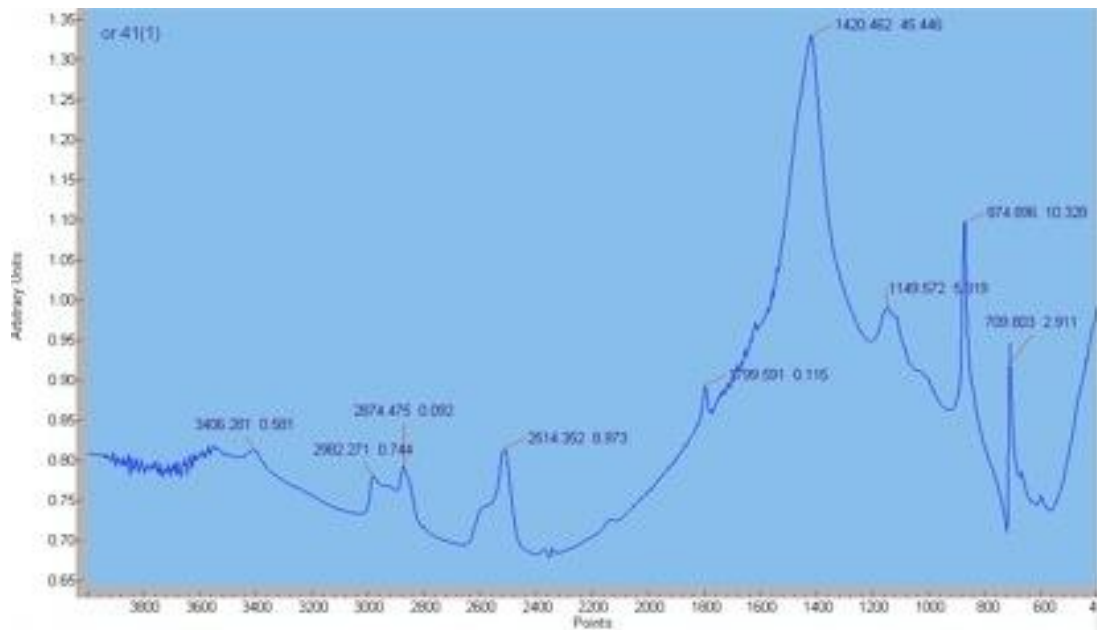
#### 4.1.2 Έλεγχος προϊόντων φθοράς μέσω της φασματοσκοπίας υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)



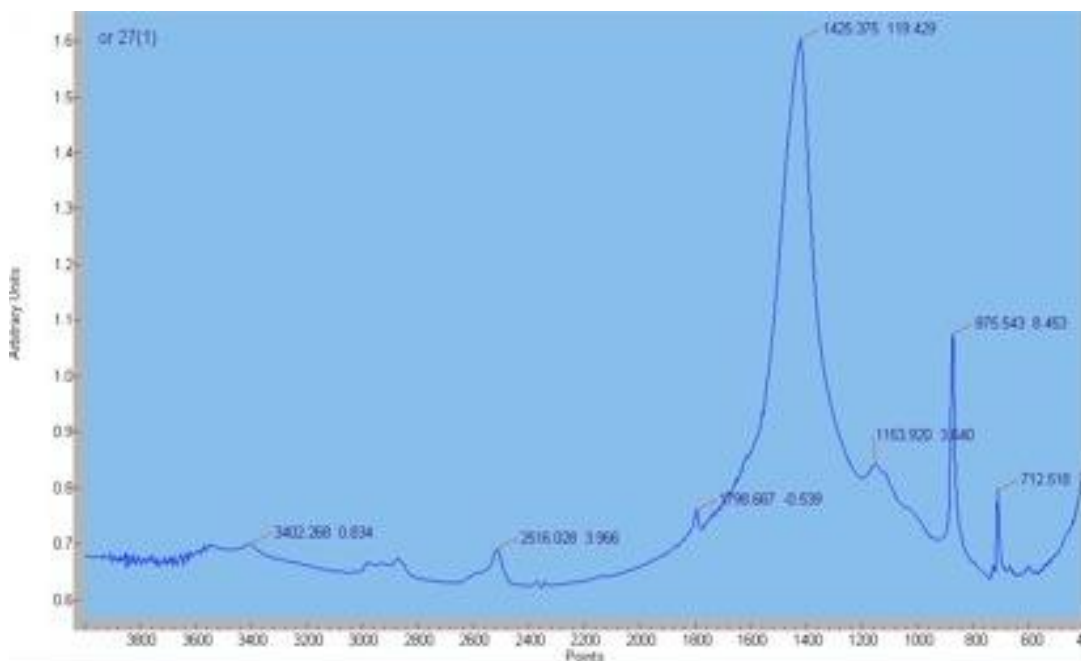
Σχήμα 9: Δοκίμιο ΟΡ Κατεργασμένο με νερό



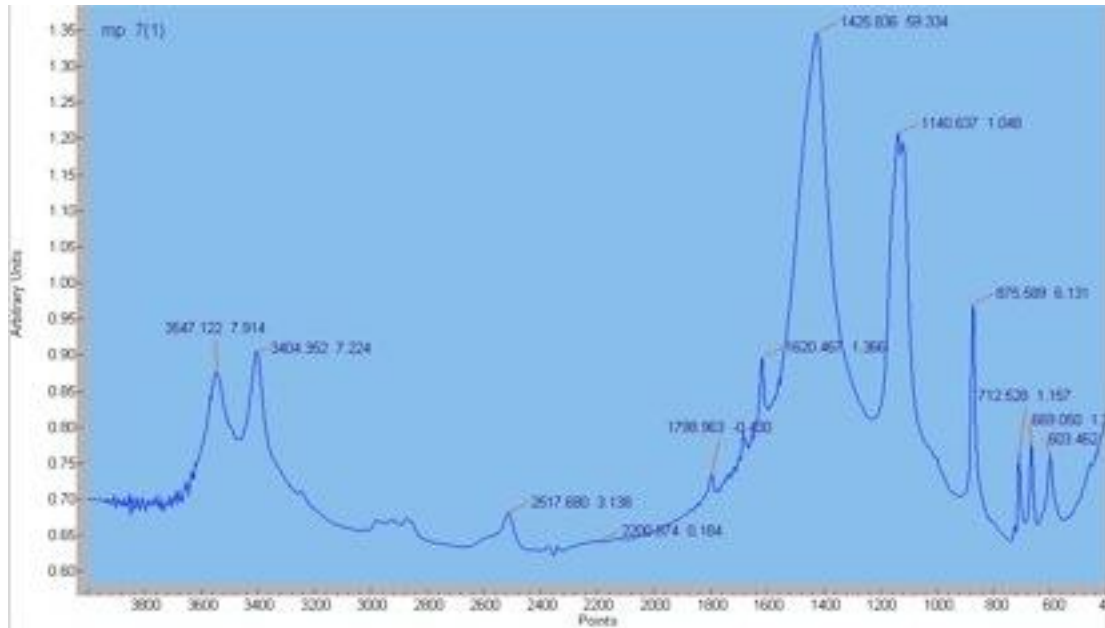
Σχήμα 10: Δοκίμιο ΟΡ Κατεργασμένο με νερό



Σχήμα 11: Δοκίμιο ΟΡ Κατεργασμένο με νερό



Σχήμα 12: Δοκίμιο ΟΡ Κατεργασμένο με νερό



**Σχήμα 13:** Δοκίμιο ΜΠ Κατεργασμένο με νερό

Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης από τη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, ταυτοποιήθηκαν οι κύριες ενώσεις των δοκιμίων μέσω των χαρακτηριστικών κορυφών. Μέσω της αξιολόγησης των κυρίαρχων ενώσεων γίνεται αντιληπτή και η κατάσταση διατήρησης των δοκιμίων και συνεπώς και ο βαθμός φθοράς τους.

Στο σχήμα 9 παρατηρούμε σε δοκίμιο της περιόδου του Ορλάνδου κατεργασμένο με νερό την (έντονη) κορυφή  $3402\text{cm}^{-1}$  (3000–1800), η οποία αντιστοιχεί σε γύψο ( $\text{CaSO}_4$ ) καθώς και την παρουσία του ασβεστίτη  $\text{CaCO}_3$  στην κορυφή  $875\text{cm}^{-1}$  και  $850\text{cm}^{-1}$  (1000–800) [16]. Ασβεστίτης εμφανίζεται στην κορυφή (αδύναμη)  $712\text{cm}^{-1}$  καθώς και στις κορυφές  $1798\text{cm}^{-1}$  (1800–1600) και  $1425\text{cm}^{-1}$  (1600–1400) ενώ γύψος εμφανίζεται ακόμη στην κορυφή  $1153\text{cm}^{-1}$  (1400–1100).

Στο σχήμα 10 μελετάται και πάλι δοκίμιο της περιόδου του Ορλάνδου κατεργασμένο με νερό και επισημαίνονται και εδώ η παρουσία γύψου στην κορυφή  $3406\text{cm}^{-1}$  (4000–3000) (έντονη) και στην κορυφή 1153. Ακόμη, στις κορυφές  $2513\text{cm}^{-1}$  (3000–1800),  $1797\text{cm}^{-1}$  (1800–1600),  $1420\text{cm}^{-1}$  (1600–

1400), 875  $\text{cm}^{-1}$  και 712  $\text{cm}^{-1}$  (700) παρατηρείται η παρουσία του ασβεστίτη. Στην κορυφή 2874  $\text{cm}^{-1}$  (3000-1800) εμφανίζονται άλλες οργανικές ενώσεις.

Στο σχήμα 11 εξετάζεται δοκίμιο Ορλάνδου μη κατεργασμένο και παρατηρούνται τα εξής : στις κορυφές 3406  $\text{cm}^{-1}$  και 1143  $\text{cm}^{-1}$  (1400-1100) υπάρχει γύψος. Στις κορυφές 2982  $\text{cm}^{-1}$  (3000-1800) και 2874  $\text{cm}^{-1}$  (3000-1800) υπάρχουν οργανικές ενώσεις. Ασβεστίτης υπάρχει στις κορυφές 2514  $\text{cm}^{-1}$  (3000-1800), 1799  $\text{cm}^{-1}$  (1800-1600), 1420  $\text{cm}^{-1}$ , 874  $\text{cm}^{-1}$  (1000-800) και στην (αδύναμη) 720  $\text{cm}^{-1}$  (700).

Στην συνέχεια, στο σχήμα 12 παρατηρούμε ίχνος χαλαζία στην κορυφή 1163  $\text{cm}^{-1}$  (1400-1100)  $\text{SiO}_2$  ενώ και εδώ εμφανίζεται γύψος στις κορυφές 3402  $\text{cm}^{-1}$  (3000-1800) (έντονη) και ασβεστίτης στις παρακάτω κορυφές: 2516  $\text{cm}^{-1}$  (3000-1800) , 1798  $\text{cm}^{-1}$  (1800-1600), 1425  $\text{cm}^{-1}$  (1600-1400), 875  $\text{cm}^{-1}$  (1000-800) και 712  $\text{cm}^{-1}$  (700).

Τέλος, στο σχήμα 13 παρατηρούμε το φάσμα δοκιμίου Μπαλάνου, κατεργασμένο με νερό όπου κυρίαρχες ενώσεις είναι και σε αυτήν την περίπτωση ο ασβεστίτης και η γύψος στις εξής κορυφές: ο ασβεστίτης : 1795  $\text{cm}^{-1}$  (1800-1600), 1425  $\text{cm}^{-1}$  (1600-1400) και 875  $\text{cm}^{-1}$  (1000-800) ενώ η γύψος: 3547  $\text{cm}^{-1}$  (4000-3000), 3404  $\text{cm}^{-1}$  (4000-3000), 1620  $\text{cm}^{-1}$  (1800-1600), 1140  $\text{cm}^{-1}$  (1400-1100) και 669  $\text{cm}^{-1}$  (600).

#### 4.1.3 Προσδιορισμός των χρωματικών παραμέτρων με τη χρήση φασματοφωτόμετρου

Στον πίνακα 8 παρατίθεται ο μέσος όρος για κάθε χρωματική παράμετρο πριν από την έναρξη των δοκιμών.

**Πίνακας 8:** Μέσος όρος των χρωματικών παραμέτρων

| <b>A/A</b>                         | <b><math>\Delta L^*</math></b> | <b><math>\Delta a^*</math></b> | <b><math>\Delta b^*</math></b> |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Δοκίμια ΟΡ πριν από την κατεργασία | 75,18                          | 1,69                           | 7,08                           |
| Δοκίμια ΜΠ πριν από την κατεργασία | 77,36                          | 1,43                           | 8,55                           |

## 4.2 Αποτίμηση της κατεργασίας στερέωσης και προστασίας

### 4.2.1 Έλεγχος της αποτελεσματικότητας της στερέωσης και της προστασίας

Στον πίνακα 9 που ακολουθεί, υπολογίζεται η απόλυτη μεταβολή της μάζας των δοκιμίων ανά είδος κατεργασίας, η επί τοις εκατό αύξηση της μάζας των δοκιμίων ανά κατηγορία κατεργασίας, η μεταβολή της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας καθώς και η τυπική απόκλιση που παρουσιάζεται σε καθεμία από τις υποπεριπτώσεις.

Πίνακας 9 : Μεταβολή στη μάζα των δοκιμίων OP

| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ ΝΑΝΟΔΙΑΣΠΟΡΑ Ca(OH)<sub>2</sub></b>               |                             |       |   |   |
|--|-----------------------------|-------|---|---|
| <b>(A)</b>   |                             |       |   |   |
| OR   | Απόλυτη<br>Μεταβολή<br>(mg) | Μάζας | Μεταβολή μάζας<br>στερεωμένης<br>επιφάνειας (%) | Μεταβολή μάζας ανά<br>επιφάνεια (mg/cm <sup>2</sup> ) |
| Μέσος<br>Όρος  | 6,70                        |       | 0,037%  | 0,818   |
| T.A.   | 0,0032                      |       | 0,0002  | 0,3984  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ ΑΙΩΡΗΜΑ Ca(OH)<sub>2</sub></b>                    |                             |       |   |   |
| <b>(B)</b>   |                             |       |   |   |
| OR   | Απόλυτη<br>Μεταβολή<br>(mg) | Μάζας | Μεταβολή μάζας<br>στερεωμένης<br>επιφάνειας (%) | Μεταβολή μάζας ανά<br>επιφάνεια (mg/cm <sup>2</sup> ) |
| Μέσος<br>Όρος  | 7,00                        |       | 0,039%  | 0,878   |
| T.A.   | 0,0010                      |       | 0,00005   | 0,1032  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ ΝΑΝΟΔΙΑΣΠΟΡΑ Ca(OH)<sub>2</sub> +30 mg/l NaSt</b> |                             |       |   |   |
| <b>(C)</b>   |                             |       |   |   |

| OR  | Απόλυτη<br>Μεταβολή<br>Μάζας<br>(mg) | Μεταβολή<br>στερεωμένης<br>επιφάνειας (%) | Μεταβολή<br>μάζας<br>ανά<br>επιφάνεια (mg/cm <sup>2</sup> ) |
|---|--------------------------------------|---|---|
| Μέσος<br>Όρος   | 4,10                                 | 0,023%                                    | 0,544   |
| T.A.  | 0,0011                               | 0,00007                                   | 0,1952  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ ΑΙΩΡΗΜΑ Ca(OH)<sub>2</sub> +30 mg/l NaSt<br/>(D)</b> |                                      |   |   |
| OR  | Απόλυτη<br>Μεταβολή<br>Μάζας<br>(mg) | Μεταβολή<br>στερεωμένης<br>επιφάνειας (%) | Μεταβολή<br>μάζας<br>ανά<br>επιφάνεια (mg/cm <sup>2</sup> ) |
| Μέσος<br>Όρος   | 3,60                                 | 0,019%                                    | 0,438   |
| T.A.  | 0,0011                               | 0,00005                                   | 0,1095  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ Ca(OH)<sub>2</sub> +90 mg/l NaSt<br/>(E)</b>         |                                      |   |   |
| OR  | Απόλυτη<br>Μεταβολή<br>Μάζας<br>(mg) | Μεταβολή<br>στερεωμένης<br>επιφάνειας (%) | Μεταβολή<br>μάζας<br>ανά<br>επιφάνεια (mg/cm <sup>2</sup> ) |
| Μέσος<br>Όρος   | 3,70                                 | 0,020%                                    | 0,455   |
| T.A.  | 0,0012                               | 0,00006                                   | 0,1325  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ ΑΙΩΡΗΜΑ Ca(OH)<sub>2</sub> +90 mg/l NaSt<br/>(F)</b> |                                      |   |   |
| OR  | Απόλυτη<br>Μεταβολή<br>Μάζας<br>(mg) | Μεταβολή<br>στερεωμένης<br>επιφάνειας (%) | Μεταβολή<br>μάζας<br>ανά<br>επιφάνεια (mg/cm <sup>2</sup> ) |
| Μέσος<br>Όρος   | 4,70                                 | 0,026%                                    | 0,577   |
| T.A.  | 0,0016                               | 0,00009                                   | 0,2062  |

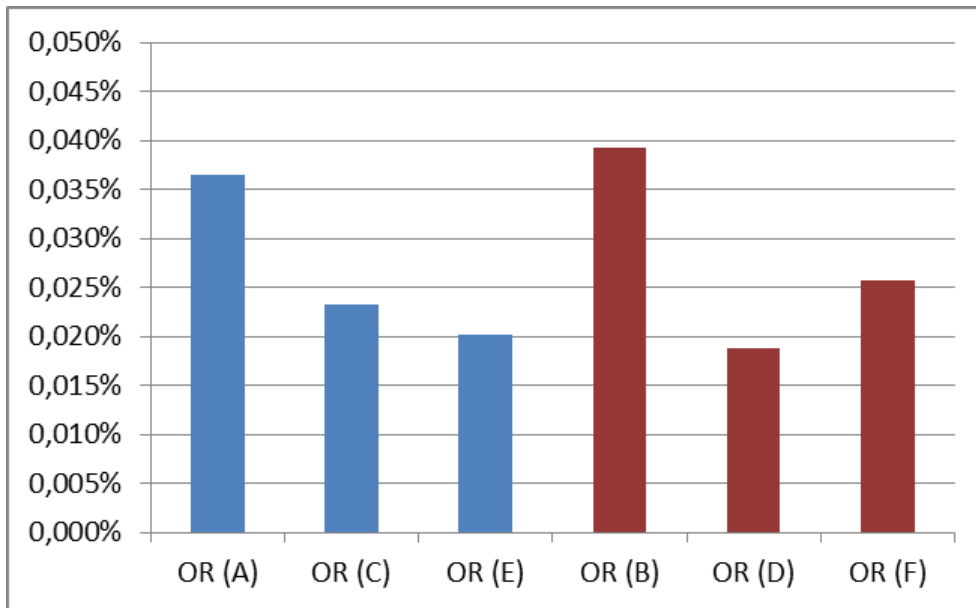
Πίνακας 10: Μεταβολή στη μάζα των δοκιμίων ΜΠ

| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ ΝΑΝΟΔΙΑΣΠΟΡΑ Ca(OH)<sub>2</sub></b>               |                                      |              |  |   |
|--|--------------------------------------|--------------|--|---|
| <b>(A)</b>   |                                      |              |  |   |
| <b>ΜΠ</b>  | <b>Απόλυτη<br/>Μεταβολή<br/>(mg)</b> | <b>Μάζας</b> | <b>Μεταβολή μάζας<br/>στερεωμένης<br/>επιφάνειας (%)</b> | <b>Μεταβολή μάζας ανά<br/>επιφάνεια (mg/cm<sup>2</sup>)</b> |
| Μέσος<br>Όρος  | 5,40                                 |              | 0,045%   | 1,290   |
| T.A.   | 0,0015                               |              | 0,0001   | 0,2282  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ ΑΙΩΡΗΜΑ Ca(OH)<sub>2</sub></b>                    |                                      |              |  |   |
| <b>(B)</b>   |                                      |              |  |   |
| <b>ΜΠ</b>  | <b>Απόλυτη<br/>Μεταβολή<br/>(mg)</b> | <b>Μάζας</b> | <b>Μεταβολή μάζας<br/>στερεωμένης<br/>επιφάνειας (%)</b> | <b>Μεταβολή μάζας ανά<br/>επιφάνεια (mg/cm<sup>2</sup>)</b> |
| Μέσος<br>Όρος  | 5,20                                 |              | 0,043%   | 1,220   |
| T.A.   | 0,0007                               |              | 0,0001   | 0,1939  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ ΝΑΝΟΔΙΑΣΠΟΡΑ Ca(OH)<sub>2</sub> +30 mg/l NaSt</b> |                                      |              |  |   |
| <b>(C)</b>   |                                      |              |  |   |
| <b>ΜΠ</b>  | <b>Απόλυτη<br/>Μεταβολή<br/>(mg)</b> | <b>Μάζας</b> | <b>Μεταβολή μάζας<br/>στερεωμένης<br/>επιφάνειας (%)</b> | <b>Μεταβολή μάζας ανά<br/>επιφάνεια (mg/cm<sup>2</sup>)</b> |
| Μέσος<br>Όρος  | 2,50                                 |              | 0,020%   | 0,580   |
| T.A.   | 0,0009                               |              | 0,00007  | 0,2092  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ ΑΙΩΡΗΜΑ Ca(OH)<sub>2</sub> +30 mg/l NaSt</b>      |                                      |              |  |   |
| <b>(D)</b>   |                                      |              |  |   |
| <b>ΜΠ</b>  | <b>Απόλυτη<br/>Μεταβολή<br/>(mg)</b> | <b>Μάζας</b> | <b>Μεταβολή μάζας<br/>στερεωμένης<br/>επιφάνειας (%)</b> | <b>Μεταβολή μάζας ανά<br/>επιφάνεια (mg/cm<sup>2</sup>)</b> |
| Μέσος  | 2,90                                 |              | 0,024%   | 0,695   |



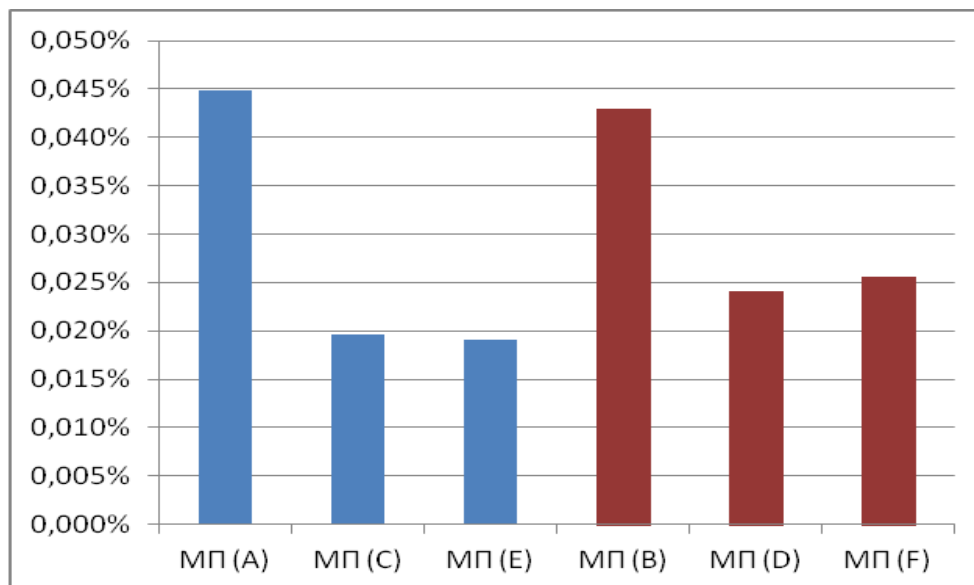
|   |  |  |   |
|---|--|--|---|
| Όρος  |  |  |   |
| T.A.  | 0,0006   | 0,00005  | 0,1412  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ Ca(OH)<sub>2</sub> +90 mg/l NaSt (E)</b> |  |  |   |
| <b>MP</b>   | <b>Απόλυτη<br/>Μεταβολή<br/>Μάζας<br/>(mg)</b> | <b>Μεταβολή<br/>στερεωμένης<br/>επιφάνειας (%)</b> | <b>Μεταβολή μάζας<br/>ανά<br/>επιφάνεια (mg/cm<sup>2</sup>)</b> |
| Μέσος<br>Όρος   | 2,20   | 0,019%   | 0,536   |
| T.A.  | 0,0004   | 0,00004  | 0,1051  |
| <b>ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ ΜΕ Ca(OH)<sub>2</sub> +90 mg/l NaSt (F)</b> |  |  |   |
| <b>MP</b>   | <b>Απόλυτη<br/>Μεταβολή<br/>Μάζας<br/>(mg)</b> | <b>Μεταβολή<br/>στερεωμένης<br/>επιφάνειας (%)</b> | <b>Μεταβολή μάζας ανά<br/>επιφάνεια (mg/cm<sup>2</sup>)</b>     |
| Μέσος<br>Όρος   | 2,90   | 0,026%   | 0,687   |
| T.A.  | 0,0021   | 0,0002   | 0,4929  |

Στο παρακάτω ιστόγραμμα εμφανίζεται ο μέσος όρος της σχετικής επί τοις εκατό αύξησης της μάζας των δοκιμίων OP σύμφωνα με τα είδη της κατεργασίας. Την υψηλότερη μεταβολή παρουσιάζουν τα δοκίμια τα οποία στερεώθηκαν με ασβεστόνερο και με νανοδιασπορά, ενώ ακολουθούν όλα τα υπόλοιπα σε πολύ κοντινές τιμές.



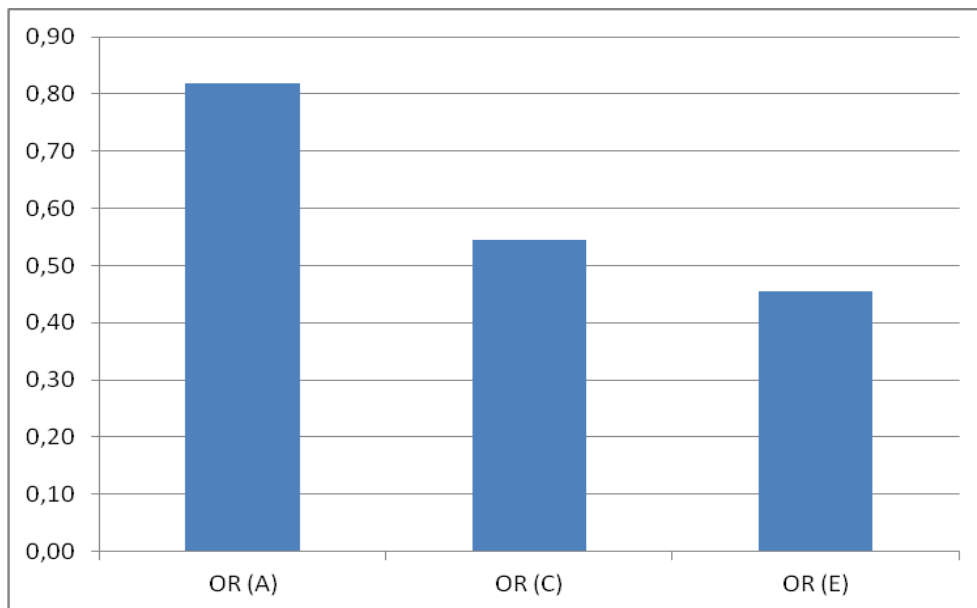
**Σχήμα 14:** Ποσοστιαία Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων ανά κατεργασία (Δοκίμια OR)

Την ίδια τάση παρατηρούμε και στα δοκίμια ΜΠ.

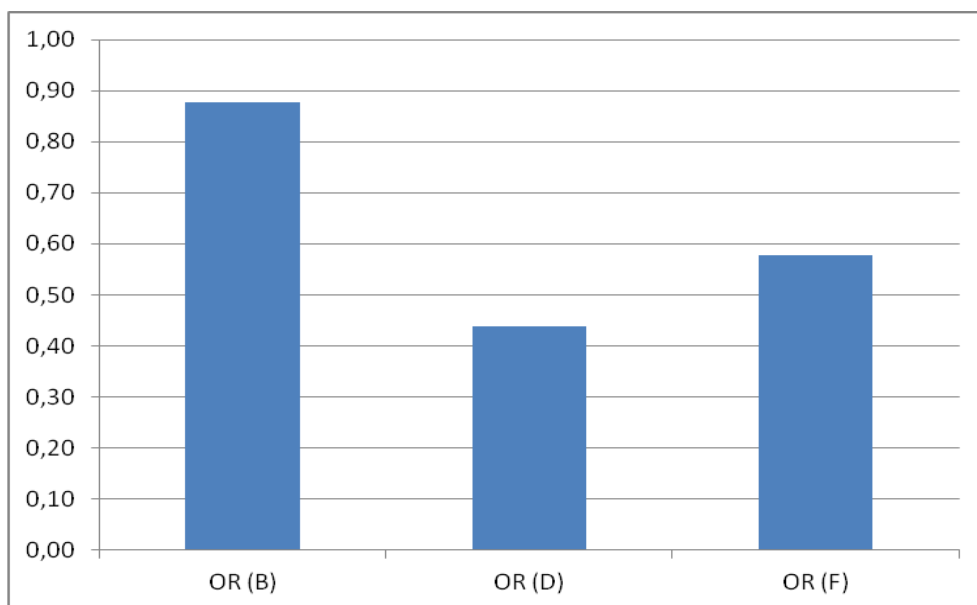


**Σχήμα 15:** Ποσοστιαία Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων ανά κατεργασία (Δοκίμια ΜΠ)

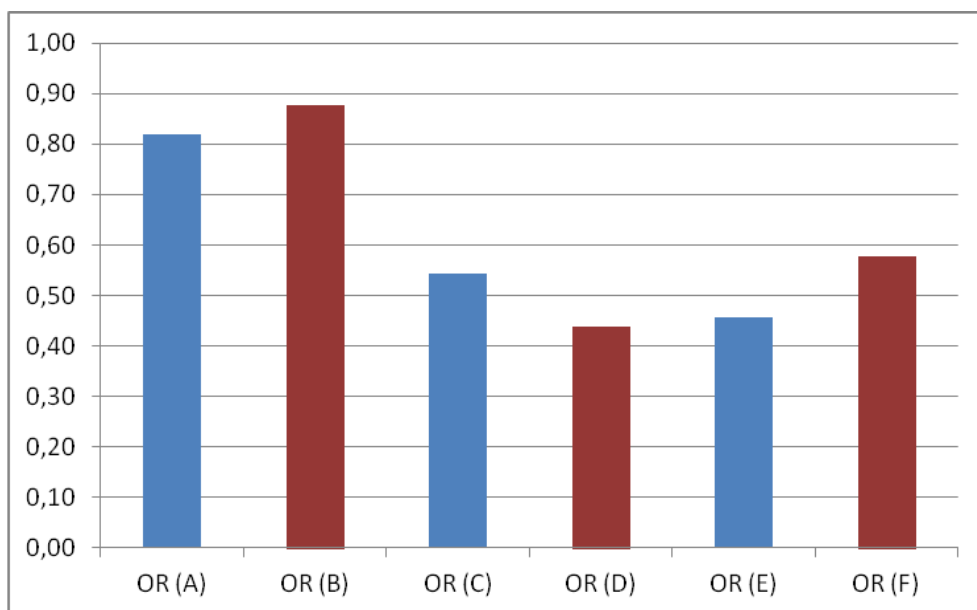
Στο σχήμα 15 παρατηρούμε τη μεταβολή στη μάζα ανά μονάδα επιφάνειας κάτι που μας ενδιαφέρει ως προς το είδος φθοράς που εξετάζουμε εφόσον η φθορά αναπτύσσεται κυρίως στην επιφάνεια του μαρμάρου και όχι σε βάθος.



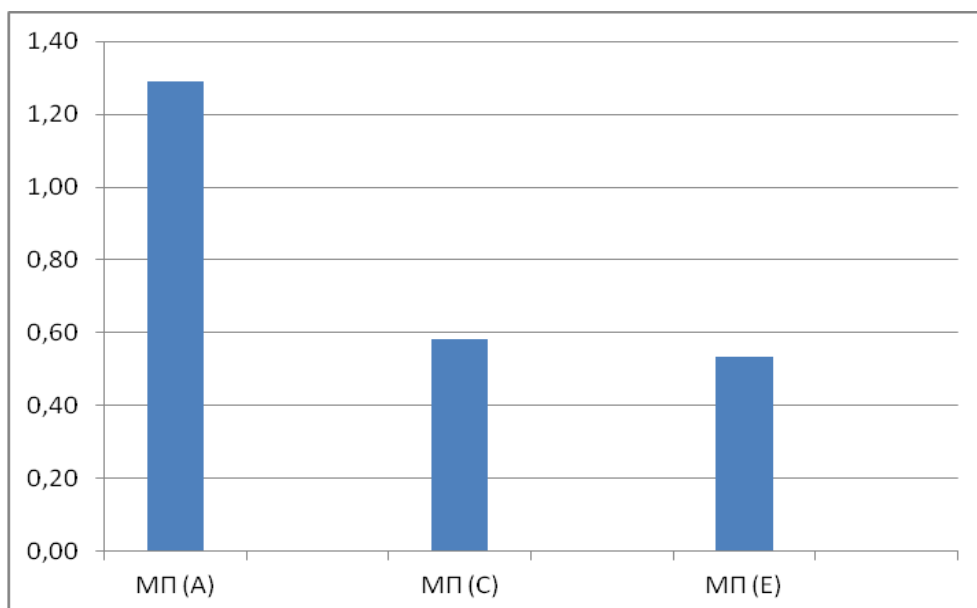
**Σχήμα 16:** Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια στερέωσης (mg/cm<sup>2</sup>) για την κατεργασία με νανοδιασπορά Ca(OH)<sub>2</sub> ή / και στεατικό νάτριο (Δοκίμια OP)



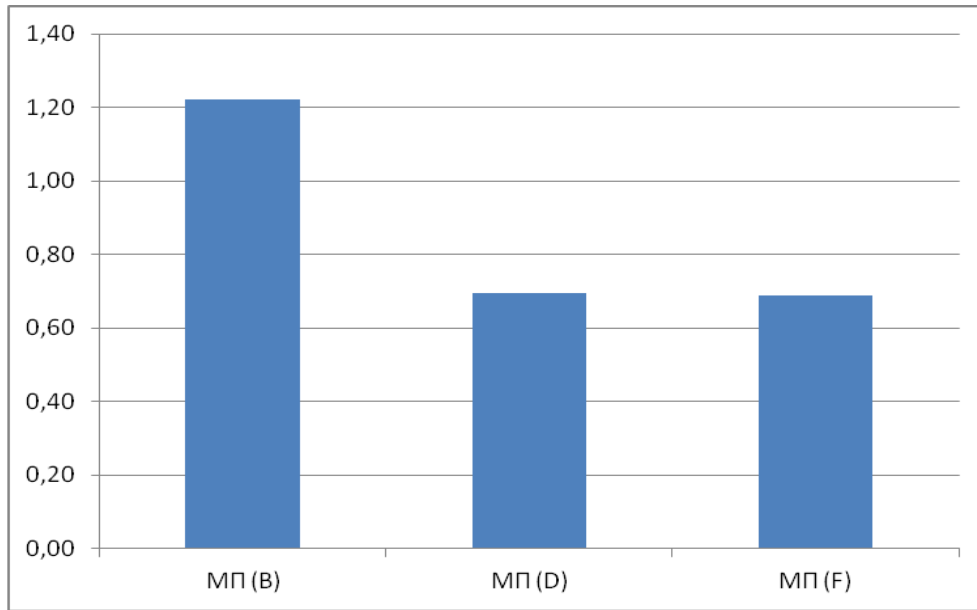
**Σχήμα 17:** Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια στερέωσης (mg/cm<sup>2</sup>) για την κατεργασία με αιώρημα Ca(OH)<sub>2</sub> ή/και στεατικό νάτριο (Δοκίμια OP)



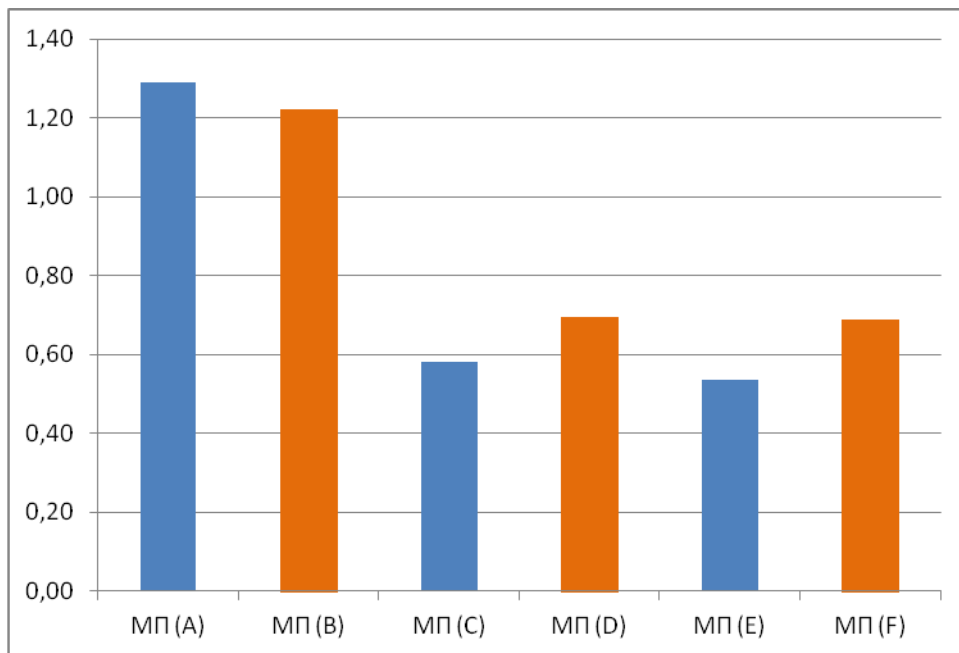
**Σχήμα 18:** Μεταβολή μάζας ανά μονάδα επιφάνειας για το σύνολο των κατεργασιών (Δοκίμια OP)



**Σχήμα 19:** Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια στερέωσης ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) για την κατεργασία με νανοδιασπορά  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ή/και στεατικό νάτριο (Δοκίμια ΜΠ)

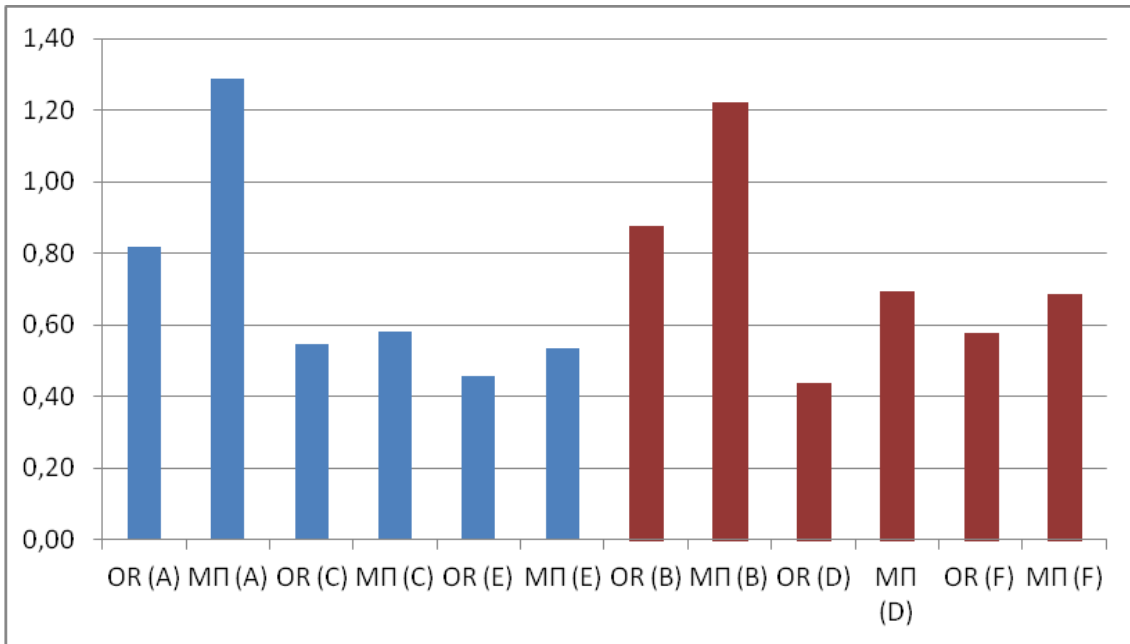


**Σχήμα 20:** Μεταβολή μάζας ανά επιφάνεια στερέωσης (mg/cm<sup>2</sup>) για κατεργασία με αιώρημα Ca(OH)<sub>2</sub> ή/και στεατικό νάτριο (Δοκίμια ΜΠ)



**Σχήμα 21:** Μεταβολή μάζας ανά μονάδα επιφάνειας για το σύνολο των κατεργασιών (Δοκίμια ΜΠ)

Στο επόμενο σχήμα (22) έχουμε μια πιο εποπτική εικόνα της ποσότητας στερεωτικού που προσροφήθηκε από κάθε δοκίμιο μέσω της αύξησης της μάζας του ανά μονάδα επιφάνειας. Το σχήμα 22 περιέχει το σύνολο των δοκιμίων Ορλάνδου.



**Σχήμα 22:** Μεταβολή μάζας ανά μονάδα επιφάνειας για το σύνολο των κατεργασιών και των δειγμάτων (Μπλε: Νανοδιαπορά, Κόκκινο: Αιώρημα Υδροξειδίου του ασβεστίου)

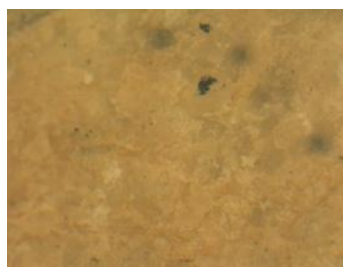
#### 4.2.2 Εξέταση της μορφολογίας των δοκιμίων μέσω μικροσκοπικών τεχνικών

Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών στερέωσης και προστασίας, η επιφάνεια των δοκιμίων μελετήθηκε ως προς τα μορφολογικά της χαρακτηριστικά, μέσω μικροσκοπικών τεχνικών, ώστε να αποτιμηθεί ο βαθμός αποτελεσματικότητας κάθε κατεργασίας.

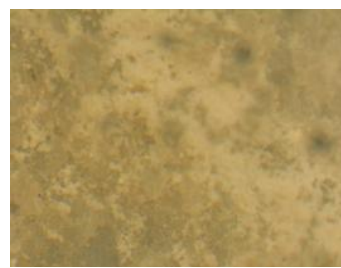
Οι φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο έχουν ληφθεί μετά από την ολοκλήρωση των δοκιμών στερέωσης και προστασίας και είναι ενδεικτικές των δύο διαφορετικών ειδών κατεργασίας (A, B, C, D, E, F) για δοκίμια: Μπαλάνου και Ορλάνδου  
 Δοκίμια ΜΠ (120x)



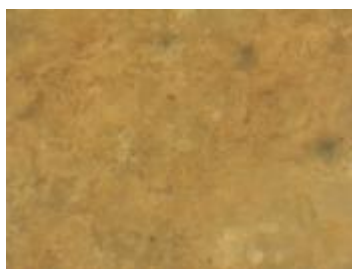
Εικόνα 70:Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασία: (A) (X120)



Εικόνα 71:Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασία: (B) (X120)



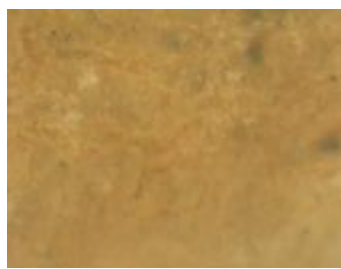
Εικόνα 72:Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασία: (C) (X120)



Εικόνα 73:Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασία: (D)  
(X120)



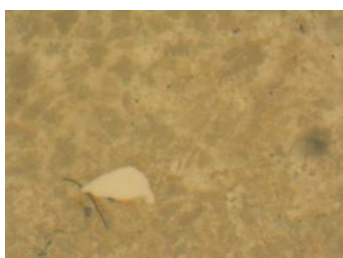
Εικόνα 74:Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασία: (E)  
(X120)



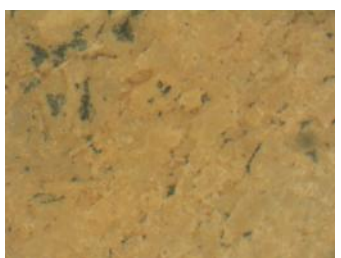
Εικόνα 75:Δοκίμιο ΜΠ  
Κατεργασία: (F)  
(X120)



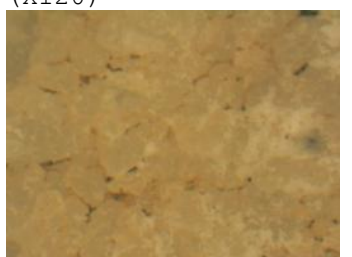
Εικόνα 76:Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (A)  
(X120)



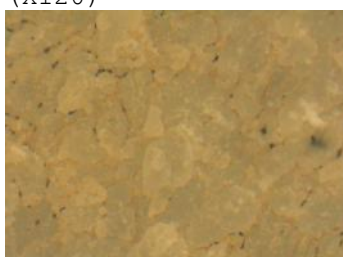
Εικόνα 77:Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (B)  
(X120)



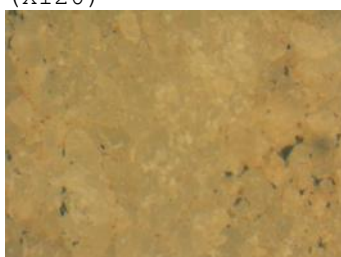
Εικόνα 78:Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (C)  
(X120)



Εικόνα 79:Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (D)  
(X120)



Εικόνα 80:Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (E)  
(X120)



Εικόνα 81:Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (F)  
(X120)

Αξιολογώντας τις παραπάνω εικόνες, παρατηρείται μια πιο ομοιογενής μορφή ως προς τη μορφή των κρυστάλλων σε σύγκριση με την εικόνα των ίδιων δοκιμίων πριν από την

κατεργασία στερέωσης. Φαίνεται πως έχει επέλθει μια εξομάλυνση του υλικού σε σχέση με την αρχική τραχιά του μορφή. Στην εικόνα 77, όπου απεικονίζεται δοκίμιο που έχει υποστεί κατεργασία στερέωσης Β, επισημαίνεται με ευδιάκριτο τρόπο κάτι που παρατηρήθηκε και σε άλλες φωτογραφίες: η παρουσία ενός μεμονωμένου κρυστάλλου ανθρακικού ασβεστίου πράγμα που συμφωνεί με την άτακτη κατανομή του αιωρήματος του υδροξειδίου του ασβεστίου. Γεγονός που διαπιστώθηκε και από τις φωτογραφίες μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στα δοκίμια που έχουν υποστεί κατεργασία με το αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου.

Στις επόμενες φωτογραφίες βλέπουμε εικόνες από το στερεομικροσκόπιο μετά από την ολοκλήρωση των δοκιμών στερέωσης σε κατεργασμένα δοκίμια της περιόδου Ορλάνδου για καθένα από τα είδη των δοκιμών: (Α, Β, C, D, E, F).



Εικόνα 82: Δοκίμιο OP Κατεργασία: (Α)



Εικόνα 83: Δοκίμιο OP Κατεργασία: (Α)



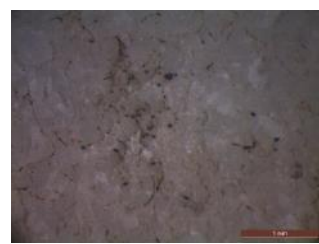
Εικόνα 84: Δοκίμιο OP Κατεργασία: (Α)



Εικόνα 85: Δοκίμιο OP Κατεργασία: (Β)



Εικόνα 86: Δοκίμιο OP Κατεργασία: (Β)

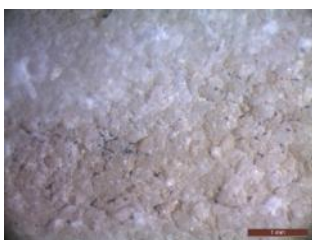


Εικόνα 87: Δοκίμιο OP Κατεργασία: (Β)





Εικόνα 88: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (C)



Εικόνα 89: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (C)



Εικόνα 90: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (C)



Εικόνα 91: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (D)



Εικόνα 92: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία : (D)



Εικόνα 93: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (D)



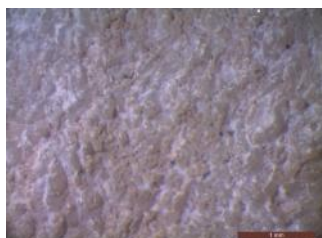
Εικόνα 94: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (E)



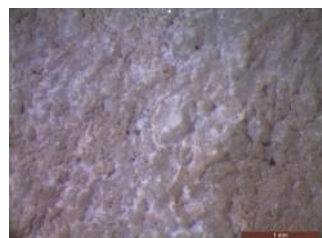
Εικόνα 95: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (E)



Εικόνα 96: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (E)



Εικόνα 97: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (F)



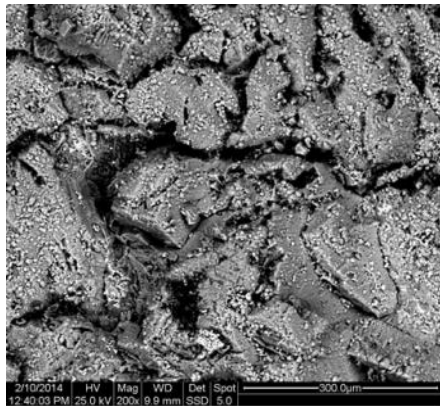
Εικόνα 98: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (F)



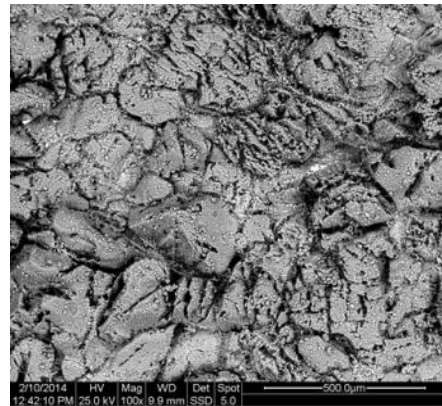
Εικόνα 99: Δοκίμιο OP  
Κατεργασία: (F)

Μετά από την ολοκλήρωση των δοκιμών έγινε λήψη φωτογραφιών και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπως επίσης και χαρτογράφηση τμημάτων των δοκιμίων μέσω της στοιχειακής μικροανάλυσης με σκοπό την εκτίμηση των δοκιμών στερέωσης και τη μελέτη της μορφολογίας των δοκιμίων ύστερα από την εφαρμογή των στερεωτικών.

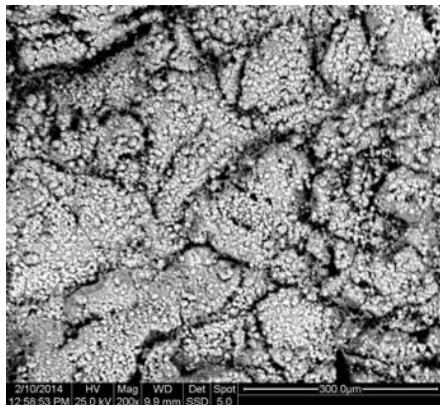
Δοκίμιο κατεργασμένο με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου: Εικόνες 100-123 (B)



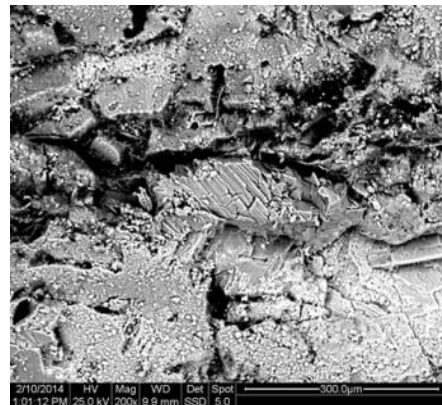
Εικόνα 100: B-TL(200X)bsc



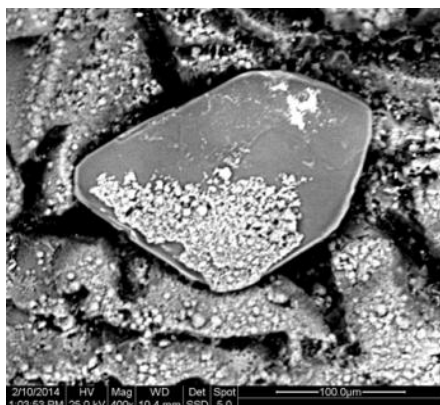
Εικόνα 101: B-TL(100x)bsc



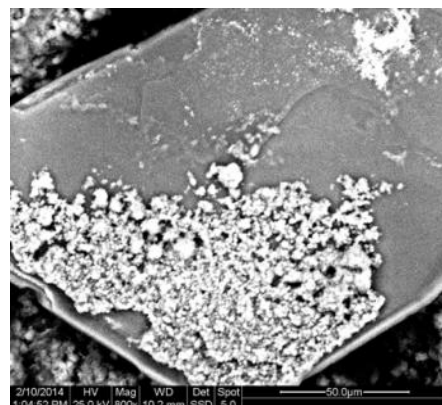
Εικόνα 102: B-TL(200X)bsc



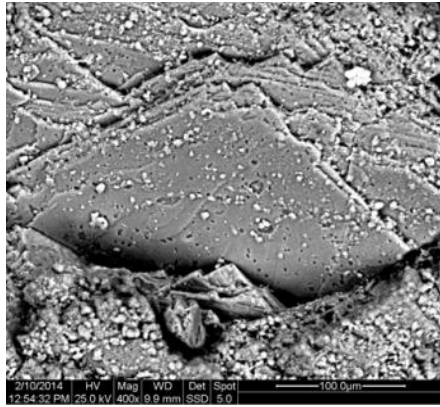
Εικόνα 103: B-TL(200X)bsc



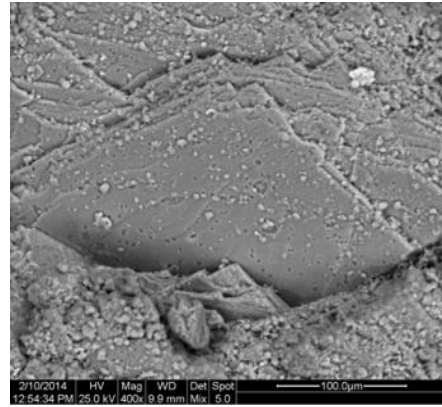
Εικόνα 104: B-TL(400X)bsc



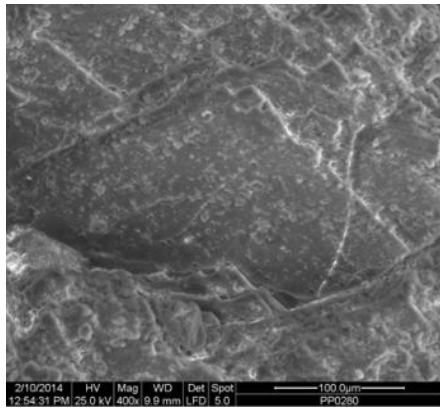
Εικόνα 105: B-TL(800X)bsc



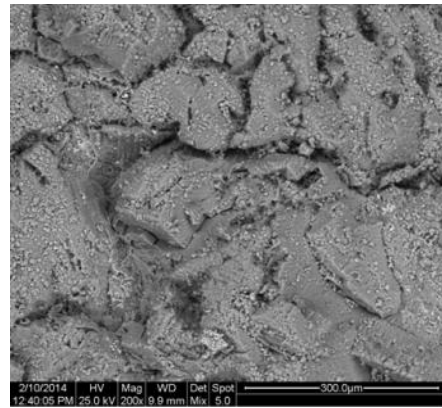
Εικόνα 106: B-TL (400X) bsc



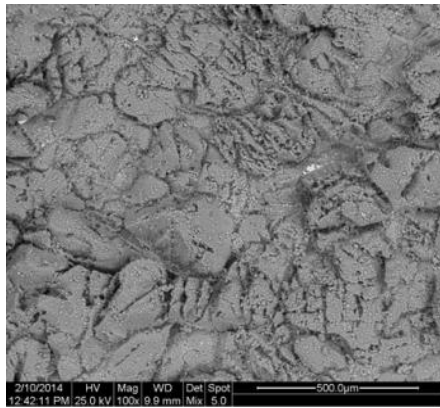
Εικόνα 107: B-TL (400X)



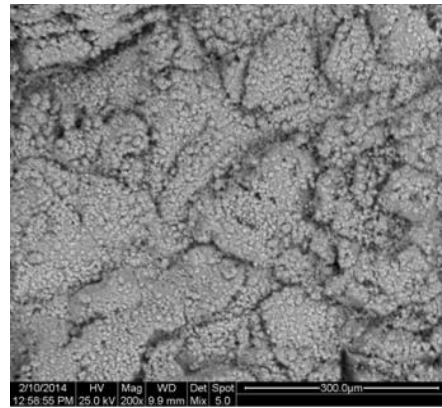
Εικόνα 108: B-TL (400X)



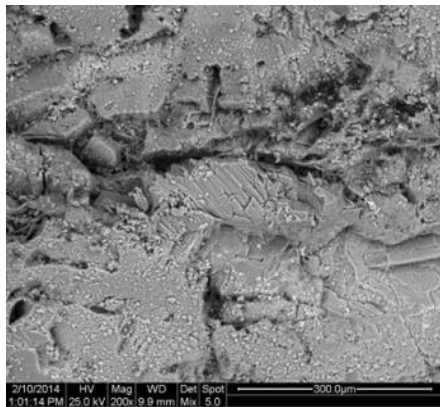
Εικόνα 109: B-TL (200X)



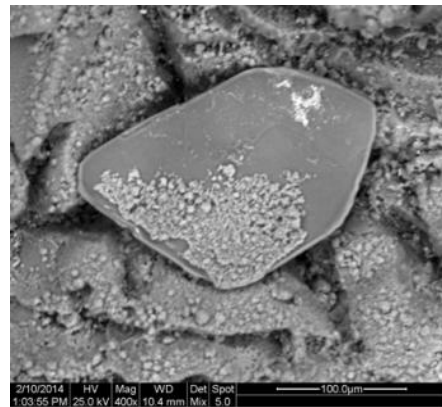
Εικόνα 110: B-TL (100X)



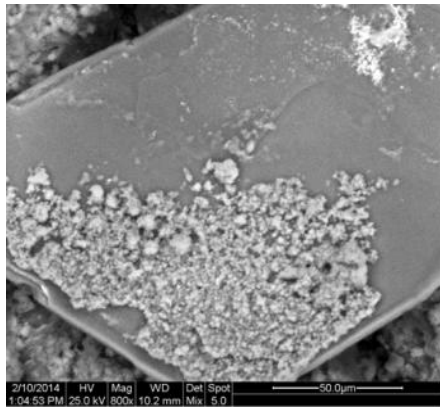
Εικόνα 111: B-TL (200X)



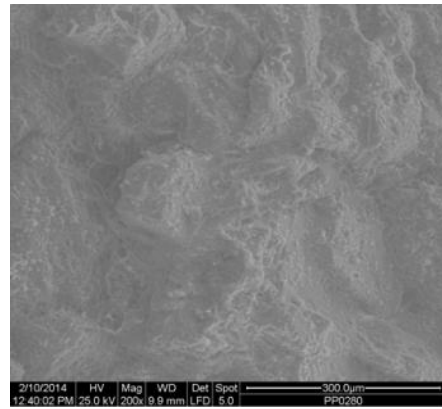
Εικόνα 112: B-TL (200X)



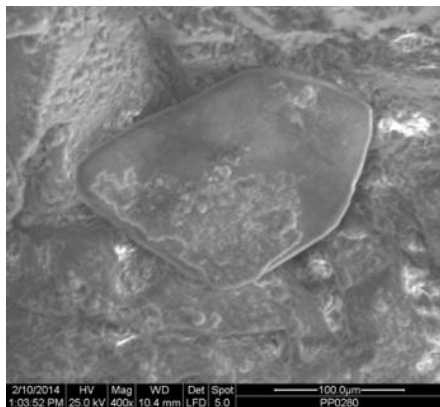
Εικόνα 113: B-TL (400X)



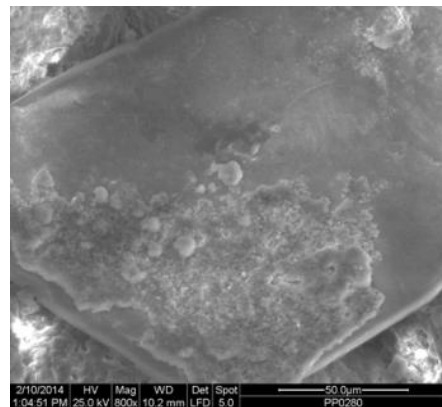
Εικόνα 114: B-TL(800X)



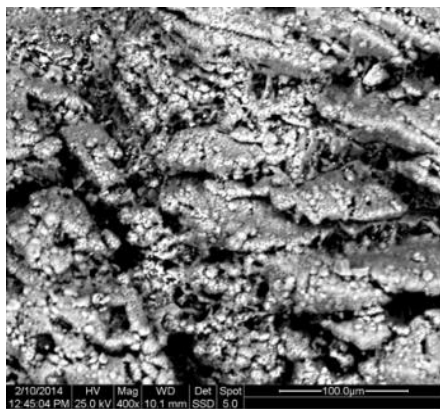
Εικόνα 115: B-TL(200X)



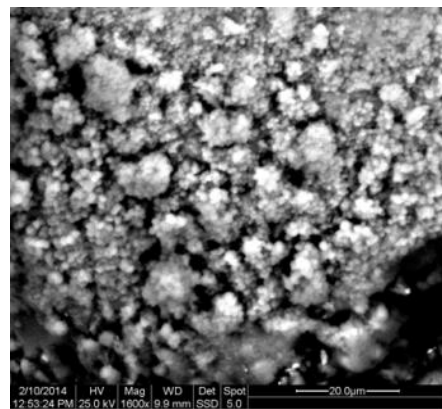
Εικόνα 116: B-TL(400X)



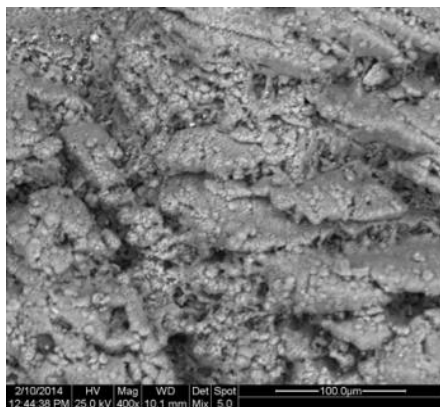
Εικόνα 117: B-TL(800X)



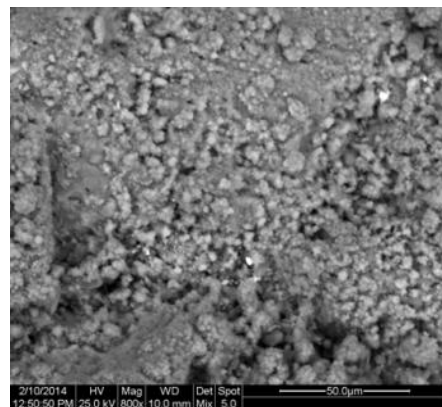
Εικόνα 118: B-TL(400X)bsc



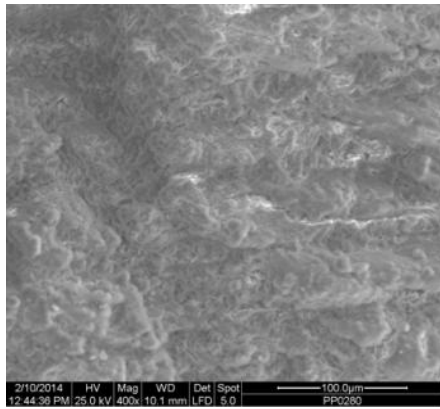
Εικόνα 119: B-TL(1600X)bsc



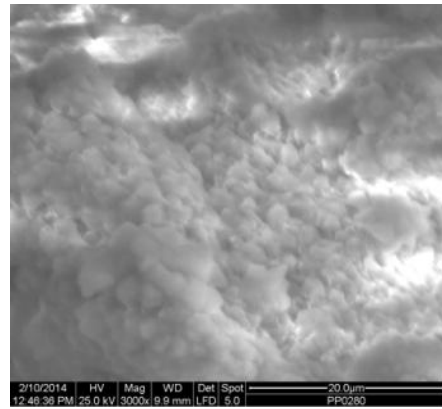
Εικόνα 120: B-TL(400X)



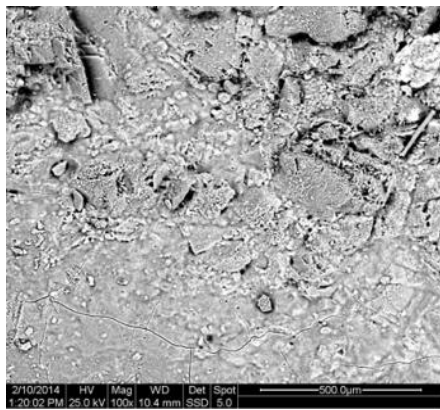
Εικόνα 121: B-TL(800X)



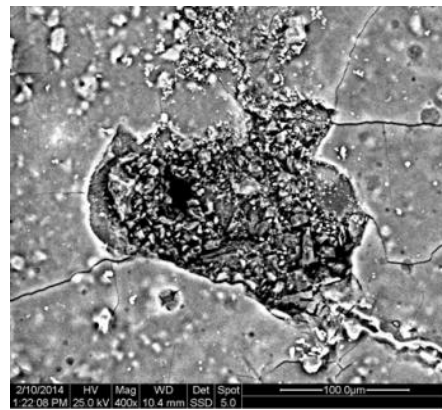
Εικόνα 122: B-TL(400X)



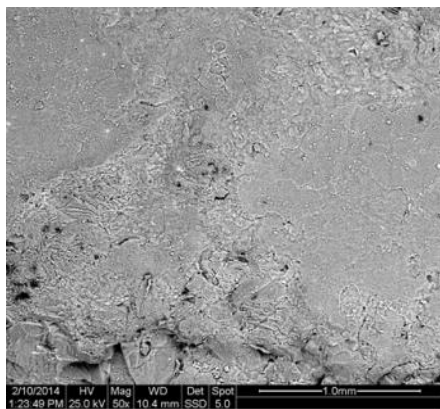
Εικόνα 123: B-TL(3000X)



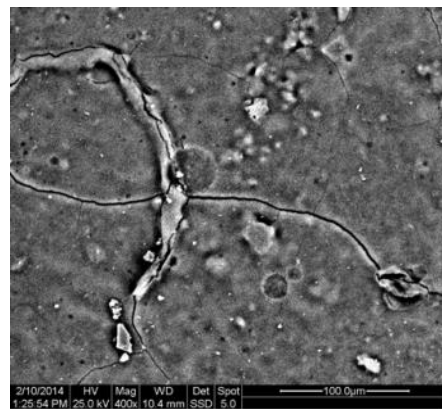
Εικόνα 124: A-CL(100X)bsc



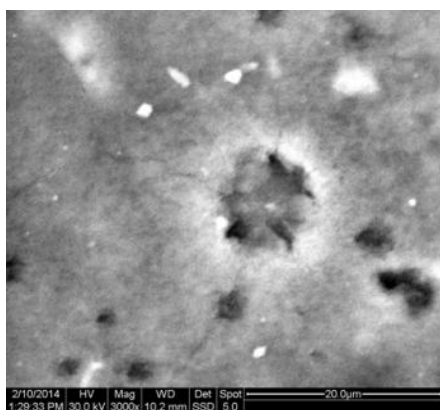
Εικόνα 125: A-CL(400X)bsc



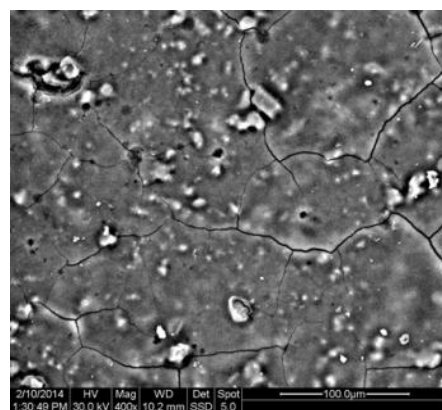
Εικόνα 126: A-CL(50X)bsc



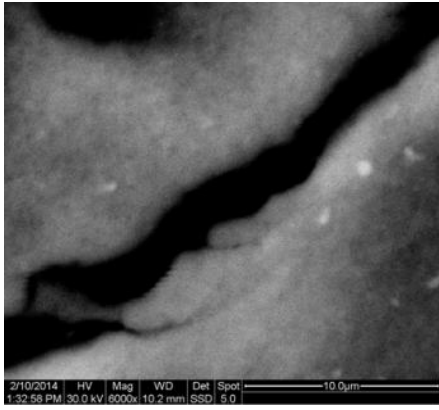
Εικόνα 127: A-CL(400X)bsc



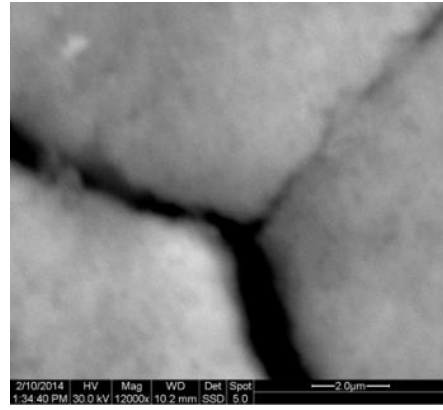
Εικόνα 128: A-CL(3000X)bsc



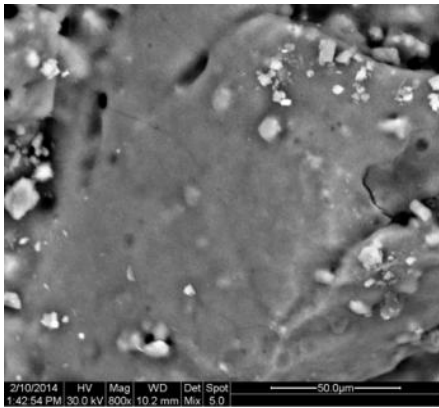
Εικόνα 129: A-CL(400X)bsc



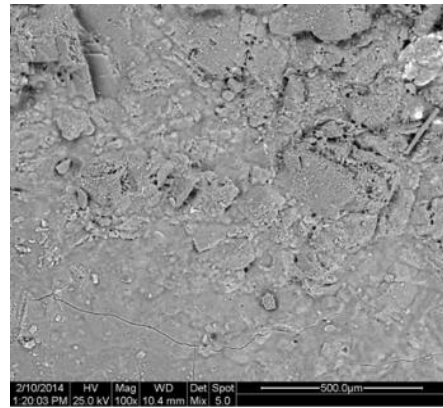
Εικόνα 130: A-CL(6000X)bsc



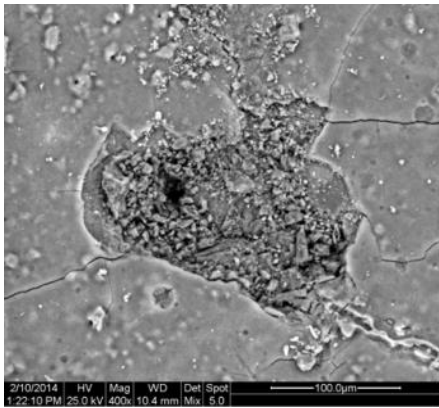
Εικόνα 131: A-CL(12000X)bsc



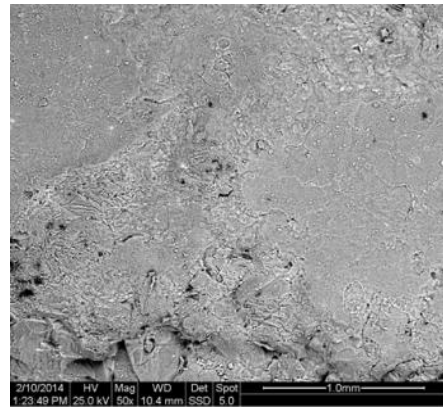
Εικόνα 132: A-CL(800X)bsc



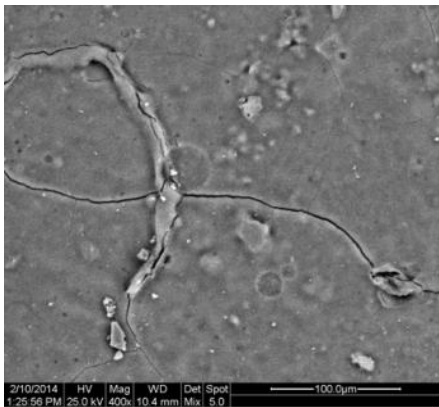
Εικόνα 133: A-CL(100X)



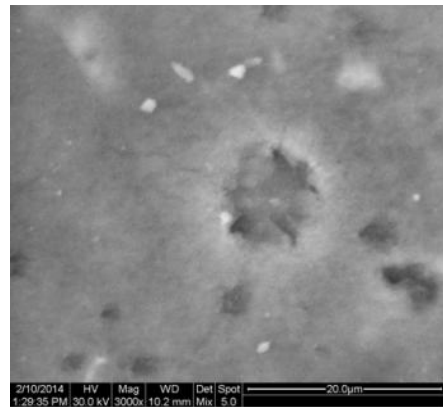
Εικόνα 134: A-CL(400X)



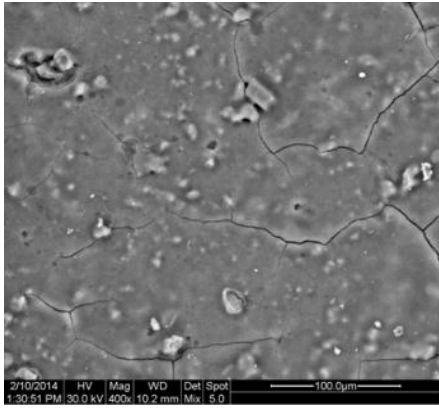
Εικόνα 135: A-CL(50X)bsc



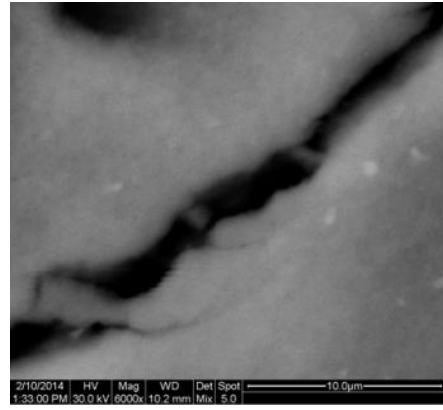
Εικόνα 136: A-CL(400X)



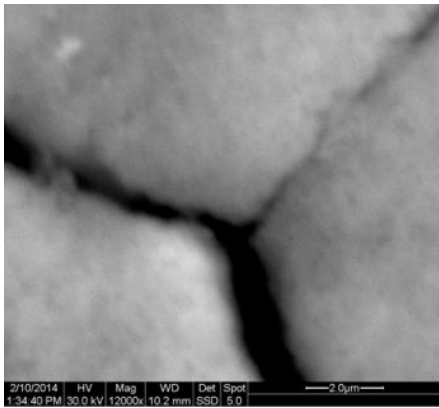
Εικόνα 137: A-CL(3000X)



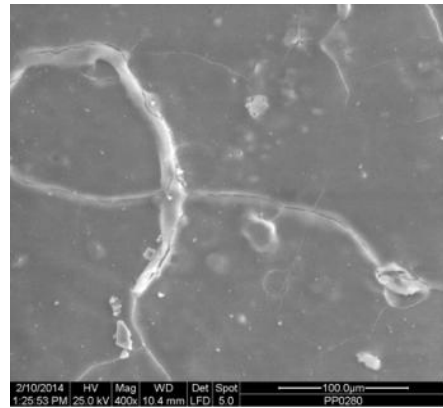
Εικόνα 138: A-CL(400X)



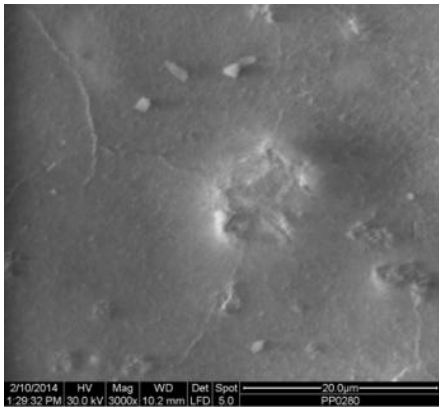
Εικόνα 139: A-CL(6000X)



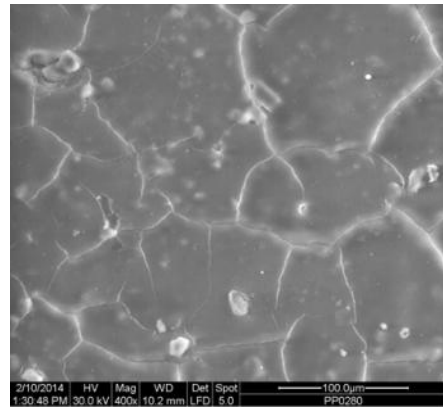
Εικόνα 140: A-CL(400X)



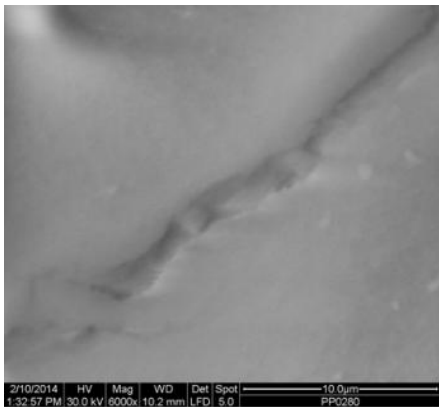
Εικόνα 141: A-CL(400X)



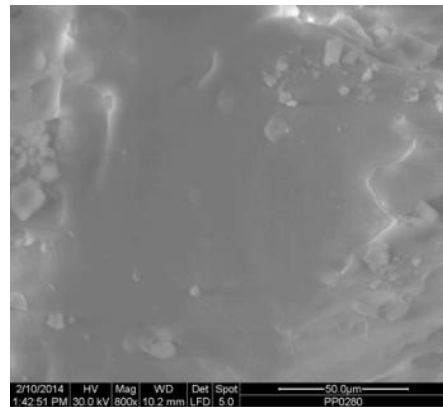
Εικόνα 142: A-CL(3000X)



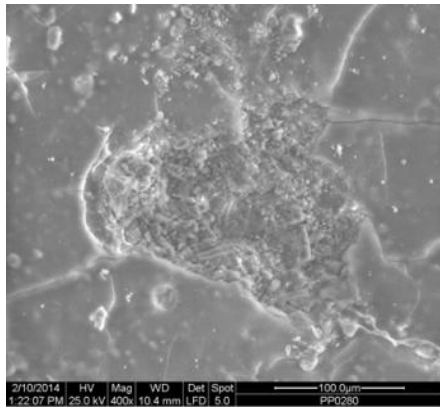
Εικόνα 143: A-CL(400X)



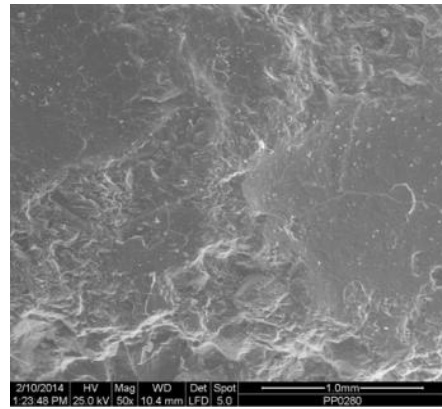
Εικόνα 144: A-CL(6000X)



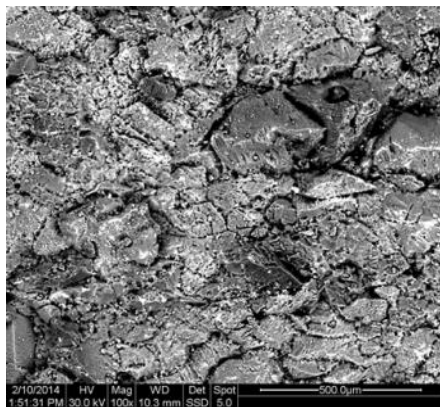
Εικόνα 145: A-CL(800X)



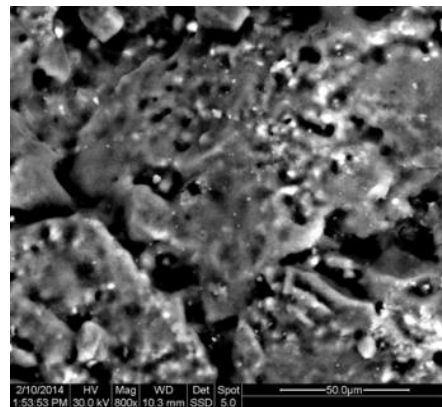
Εικόνα 146: A-CL(400X)



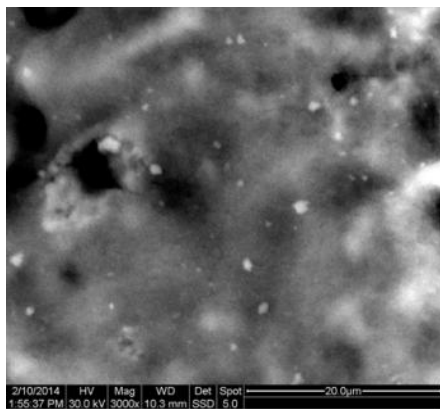
Εικόνα 147: A-CL(50X)



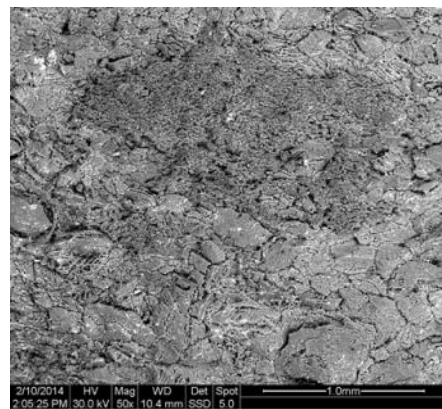
Εικόνα 148: E-CL-ST(100X)bsc



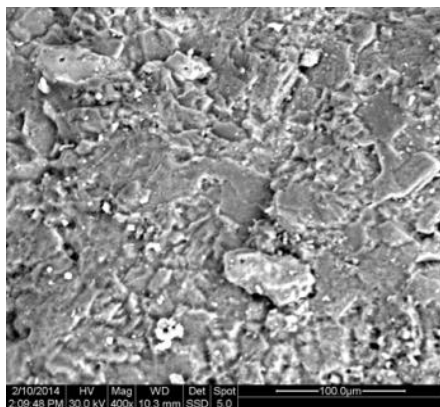
Εικόνα 149: E-CL-ST(800X)bsc



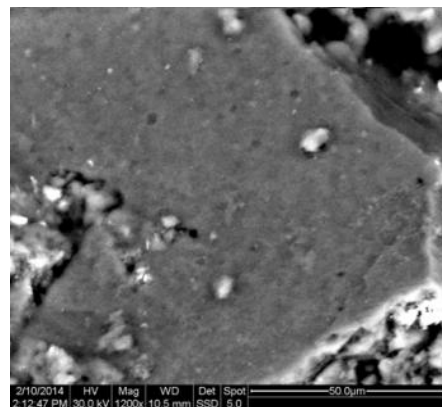
Εικόνα 150: E-CL ST(3000X)bsc



Εικόνα 151: E-CL-ST(50X)bsc

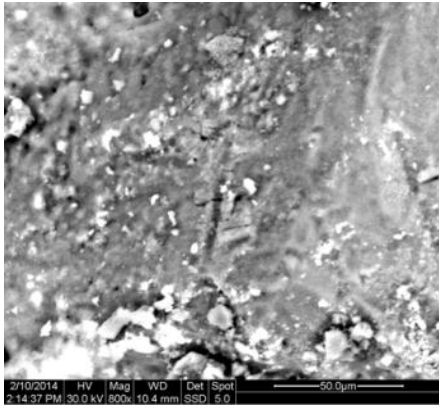


Εικόνα 152: E-CL-ST (400X)bsc

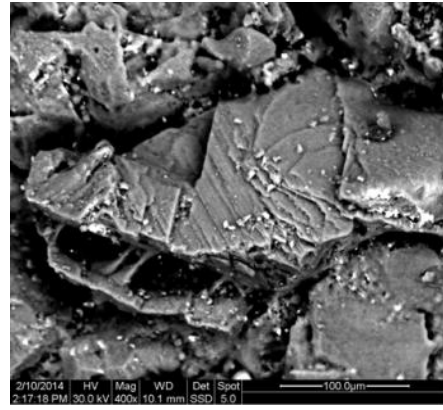


Εικόνα153: E-CL-ST(1200X)bsc

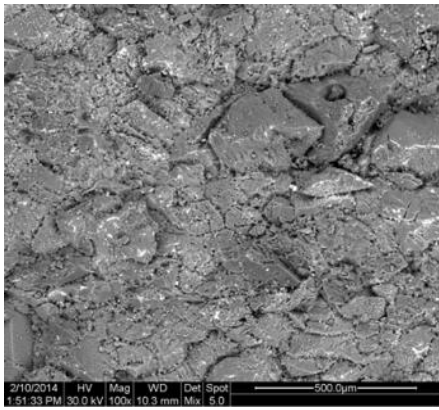




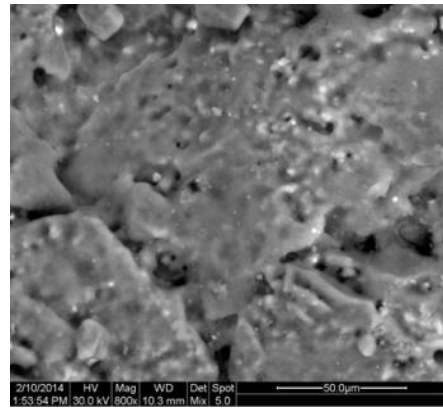
Εικόνα 154: E-CL-ST (800X)bsc



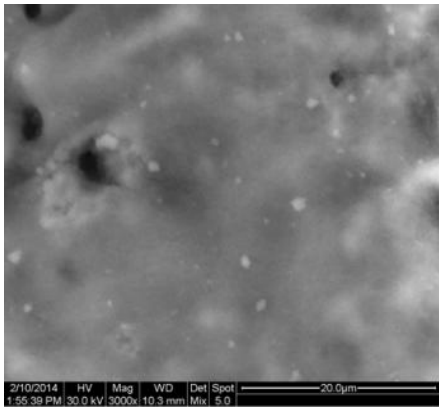
Εικόνα155: E-CL-ST (400X)bsc



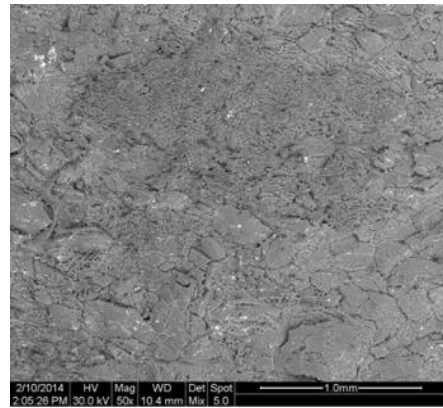
Εικόνα 156: E-CL-ST(100X)



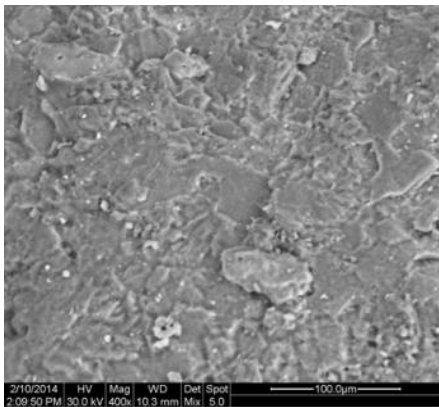
Εικόνα 157: E-CL-ST(800X)



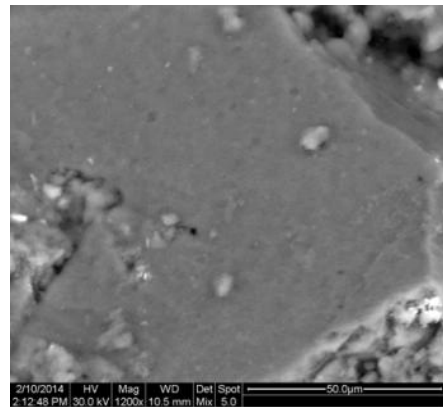
Εικόνα 158: E-CL-ST(3000X)



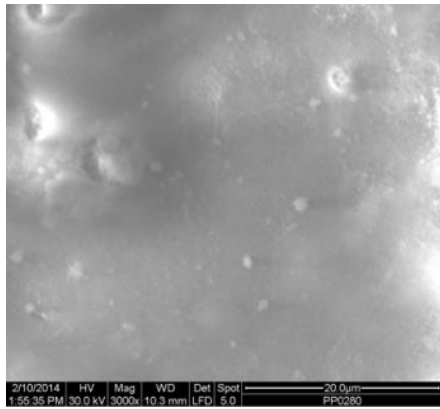
Εικόνα 159: E-CL-ST(50X)bsc



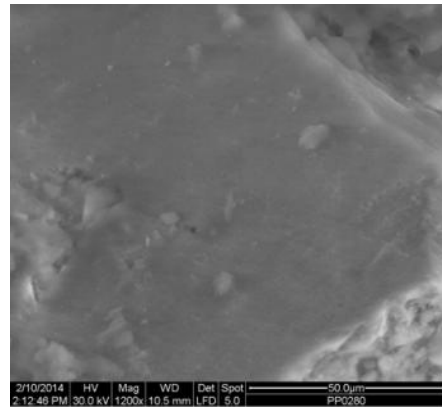
Εικόνα 160: E-CL-ST(400X)



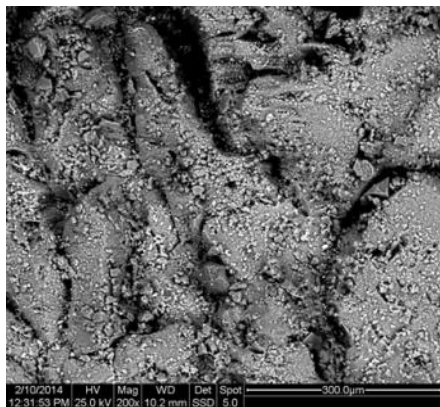
Εικόνα 161: E-CL-ST(1200X)



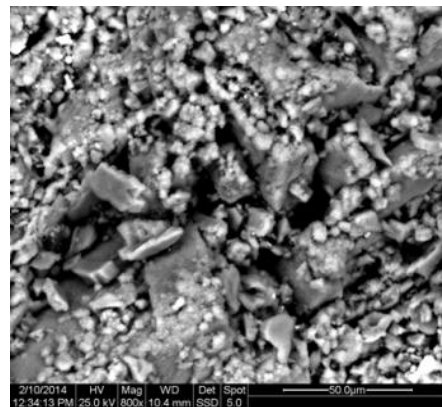
Εικόνα 162: E-CL-ST(3000X)



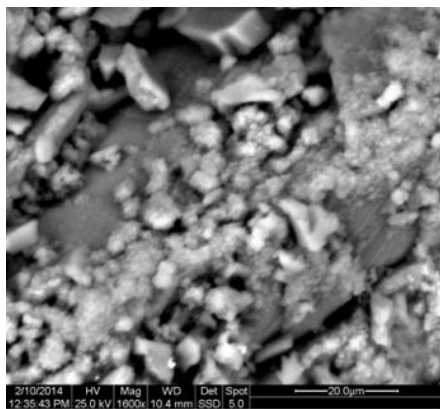
Εικόνα163: E-CL-ST(1200X)bsc



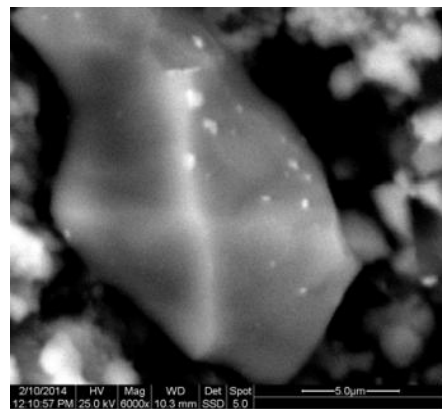
Εικόνα 164: F-TL ST(200X)bsc



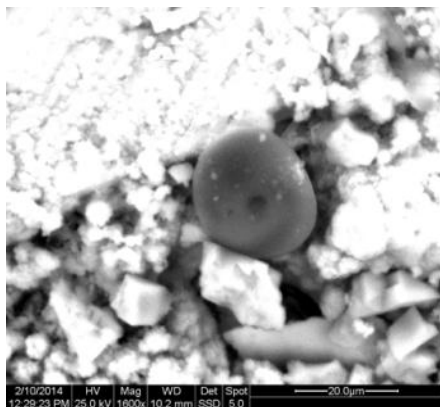
Εικόνα 165: F-TL ST(800X)bsc



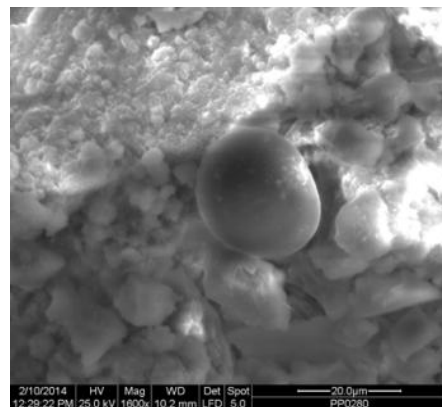
Εικόνα 166: F-TL ST(1600X)bsc



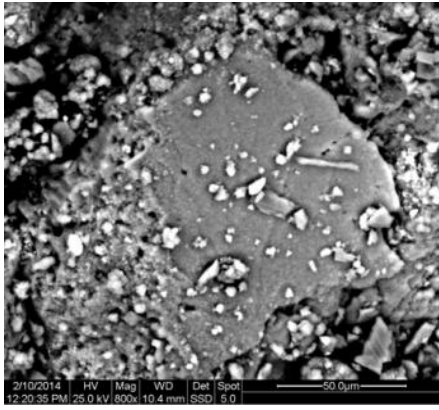
Εικόνα167: F-TL ST(6000X)bsc



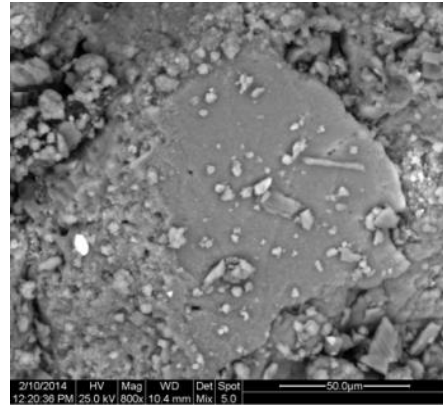
Εικόνα 168: F-TL ST(1600X)bsc



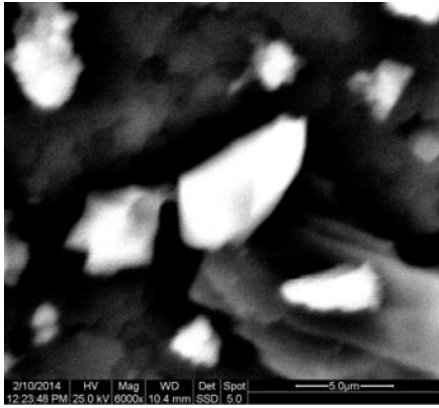
Εικόνα169: F-TL ST(1600X)bsc



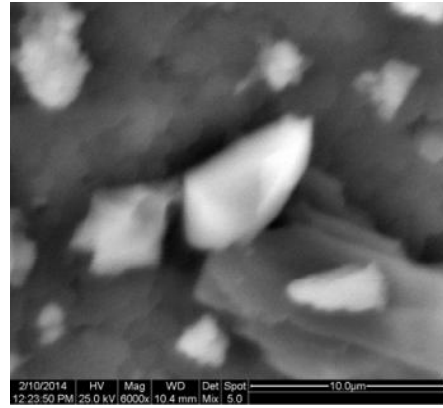
Εικόνα 170: F-TL ST(800X)bsc



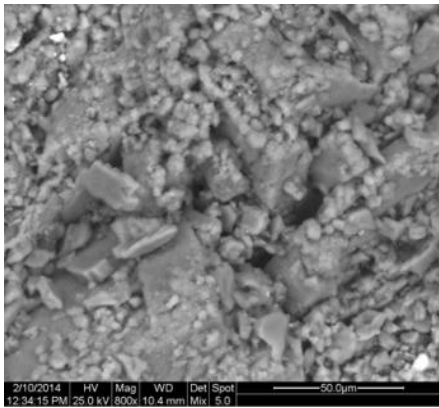
Εικόνα 171: F-TL ST(800X)



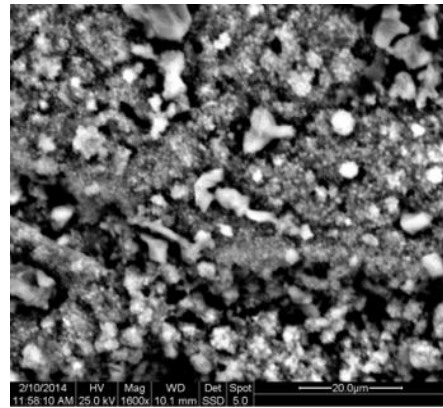
Εικόνα 172: F-TL ST(6000X)bsc



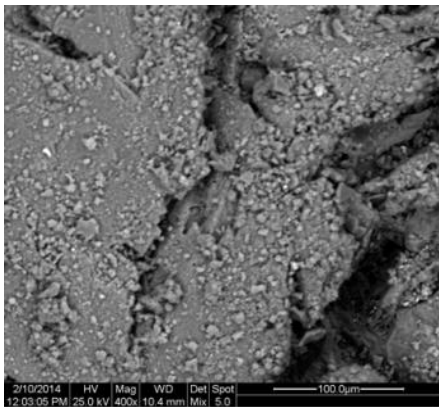
Εικόνα 173: F-TL ST(6000X)



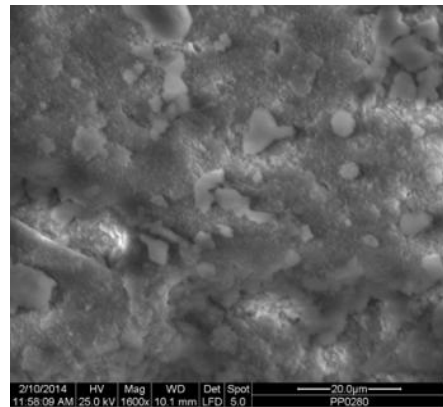
Εικόνα 174: F-TL ST(800X)



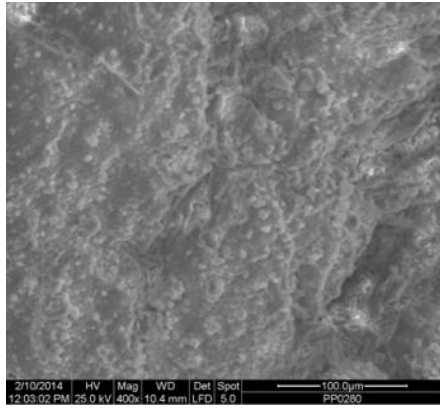
Εικόνα 175: F-TL ST(1600X)bsc



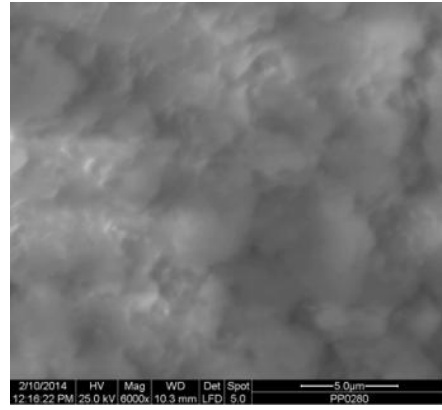
Εικόνα 176: F-TL ST(400X)



Εικόνα 177: F-TL ST(1600X)



Εικόνα 178: F-TL ST(400X)



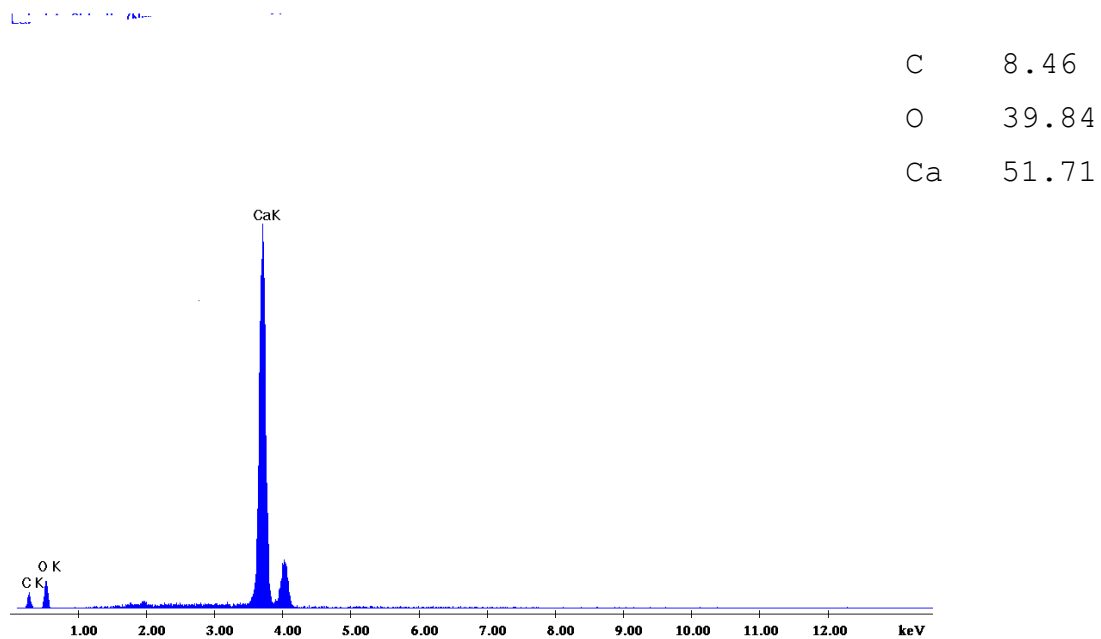
Εικόνα 179: F-TL ST(6000X)

Οι εικόνες 100-123 είναι χαρακτηριστικές της μορφολογίας του δοκιμίου μετά από την κατεργασία με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου. Διακρίνονται καθαρά οι κρύσταλλοι ανθρακικού ασβεστίου μετά την εναπόθεσή αλλά όπως προκύπτει και από τις εικόνες δεν έχουν καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα και έχουν εναποτεθεί ανομοιογενώς σε αυτό. Ενδεικτικές ως προς τον τρόπο εναπόθεσης είναι οι εικόνες 113 και 114 όπου το ανθρακικό ασβέστιο έχει εναποτεθεί σε συγκεκριμένο τμήμα και όχι σε ολόκληρη την επιφάνεια. Γενικώς οι κρύσταλλοι που έχουν σχηματιστεί εμφανίζουν ανομοιομορφία τόσο ως προς το μέγεθος όσο και ως προς την κατανομή τους στην επιφάνεια του κατεργασμένου δοκιμίου. Στις εικόνες 164-179 έχει υπάρξει κατεργασία με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου με προσθήκη στεατικού νατρίου. Οι διαφορές δεν είναι μεγάλες, ωστόσο διακρίνεται μια σχετική διαφοροποίηση ως προς τον τρόπο κατανομής. Μολονότι και εδώ η κατανομή είναι αρκετά άτακτη φαίνεται ότι η παρουσία του στεατικού νατρίου επιδρά ως ένα βαθμό στον τρόπο που οι κρύσταλλοι διατάσσονται με αποτέλεσμα να έχουν εμφανώς καλύτερη πρόσφυση με το υπόστρωμα.

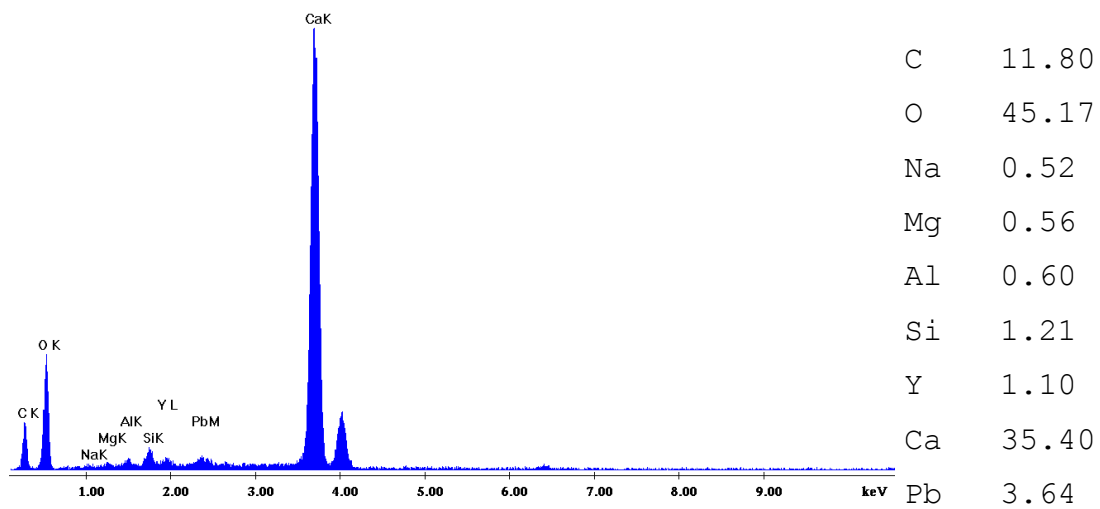
Οι εικόνες 124-147 που αφορούν στην κατεργασία με κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου είναι τελείως διαφορετικές. Υπάρχει μεγάλη μορφολογική ομοιογένεια, η οποία οφείλεται στον

σχηματισμό ενός ενιαίου στρώματος και που έχει ως αποτέλεσμα την πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα. Εντούτοις, παρατηρούνται τριχοειδείς ρωγμές που εμφανίζονται υπό τη μορφή «κρακελαρίσματος». Με δεδομένο ότι πρόκειται για κλίμακα νανόμετρων, οι ρωγμές αυτές δεν είναι ανησυχητικές· έχει παρόλα αυτά σημασία να προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε για ποιό λόγο εμφανίστηκαν ώστε να εξαλειφθεί το φαινόμενο αυτό. Πιθανώς, να σχετίζονται με την υφή του ίδιου του υποστρώματος ή ακόμη και με τον αριθμό των ψεκασμών ή και με το ρυθμό των ψεκασμών, τη χρονική απόσταση δηλαδή δύο διαδοχικών ψεκασμών. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ, ότι η υφή των δοκιμίων ήταν αδρή και κυματοειδής γεγονός που δυσχεραίνει την επίτευξη ενός ομοιόμορφα κατανομημένου ψεκασμού. Στις εικόνες 148–163 αντιστοιχούν σε δοκίμια κατεργασμένα με κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου και προσθήκη 90 mg/l στεατικού νατρίου. Εδώ παρατηρείται επίσης, η ίδια ομοιογενής κατανομή όπως και προηγουμένως και μάλιστα χωρίς τη δημιουργία μικρορωγμών και ασυνεχειών. Πιθανώς αυτό να οφείλεται στην παρουσία στεατικού νατρίου ως επιφανειοδραστική ουσία. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται η εικόνα που παράχθηκε κατά τη χαρτογράφηση της αντίστοιχης περιοχής με τη χρήση της στοιχειακής μικροανάλυσης. Πρόκειται για δοκίμιο κατεργασμένο με αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου (κατεργασία Α) το οποίο αφορά στις εικόνες 124–147 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για δοκίμιο κατεργασμένο με αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου.

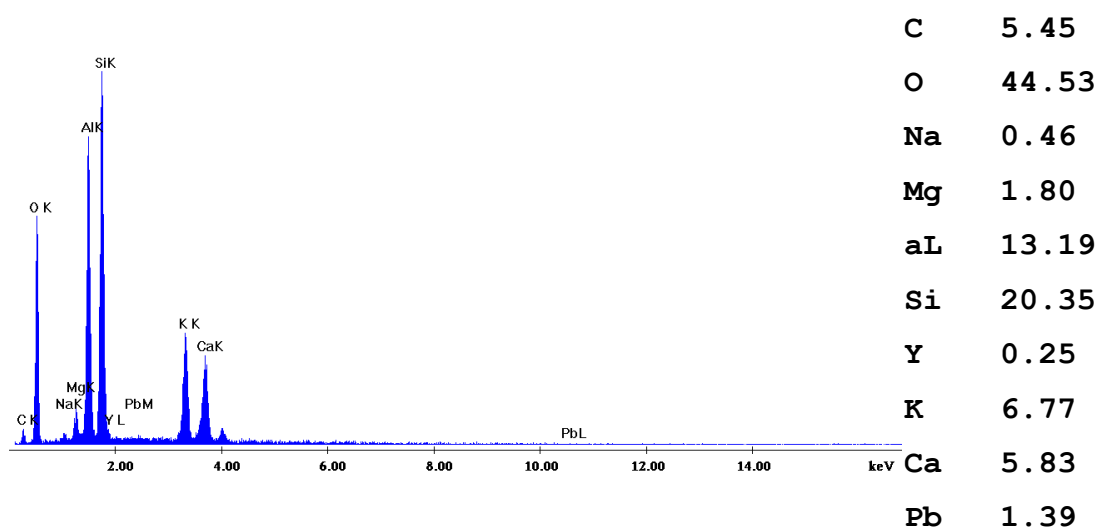
Τα σχήματα 23, 24, 25 αντιστοιχούν στις εικόνες 100-123 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και του δοκιμίου που έχει υποστεί κατεργασία με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου. Τέλος τα σχήματα 26, 27 και 28 αφορούν στην κατεργασία με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου και προσθήκη στεατικού νατρίου 90 mg/l. Οι αντίστοιχες εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των περιοχών αυτών είναι οι εικόνες 165-179.



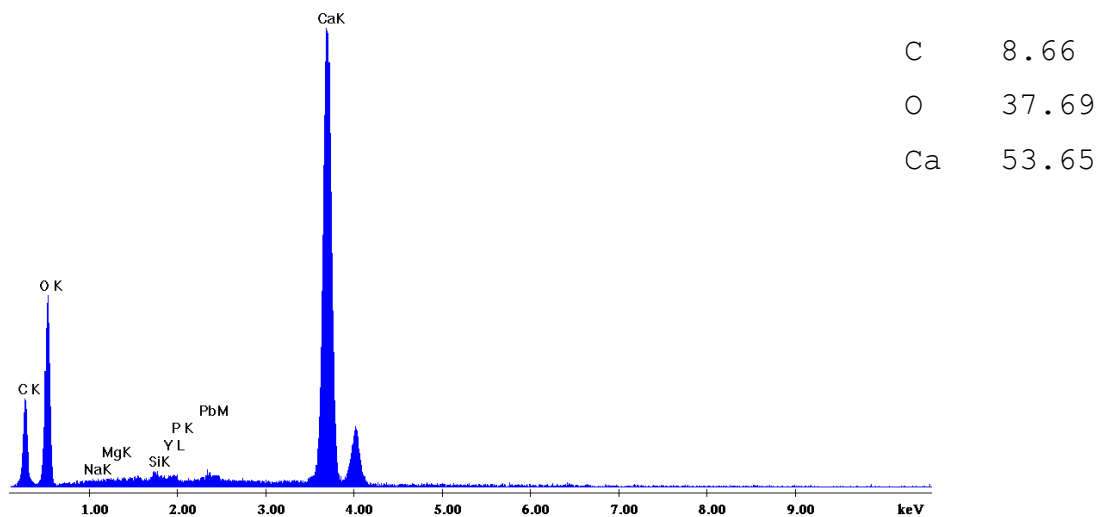
Σχήμα 23: A-CL (x12000) - Με στερεωτικό A



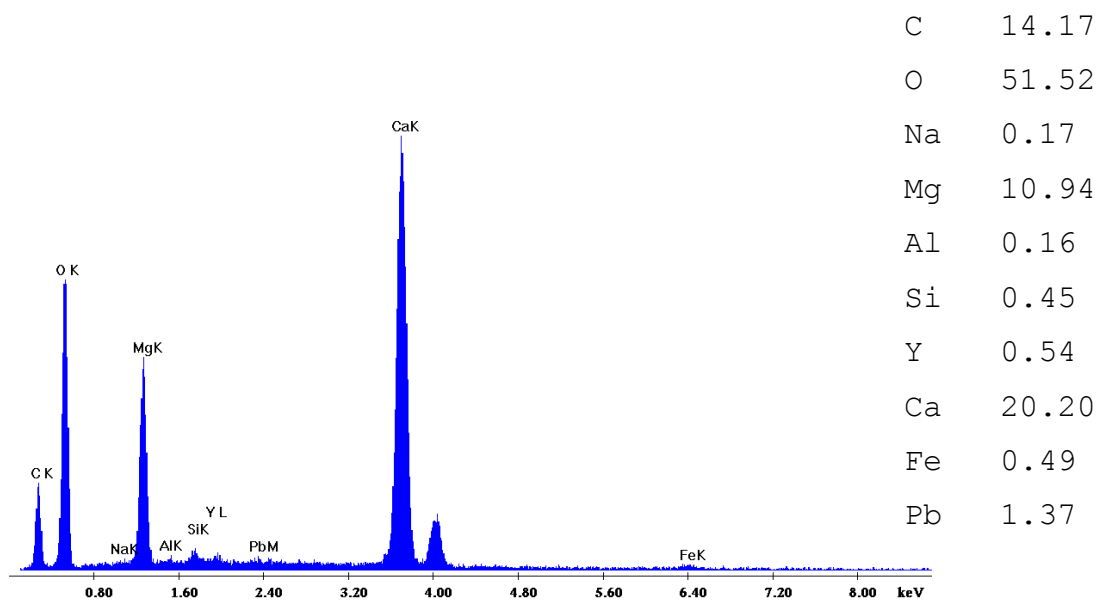
Σχήμα 24: B-TL (white cr.spot 001) - Στερεωτικό (B)



Σχήμα 25: B-TL (BTL map 001) - Στερεωτικό (B)

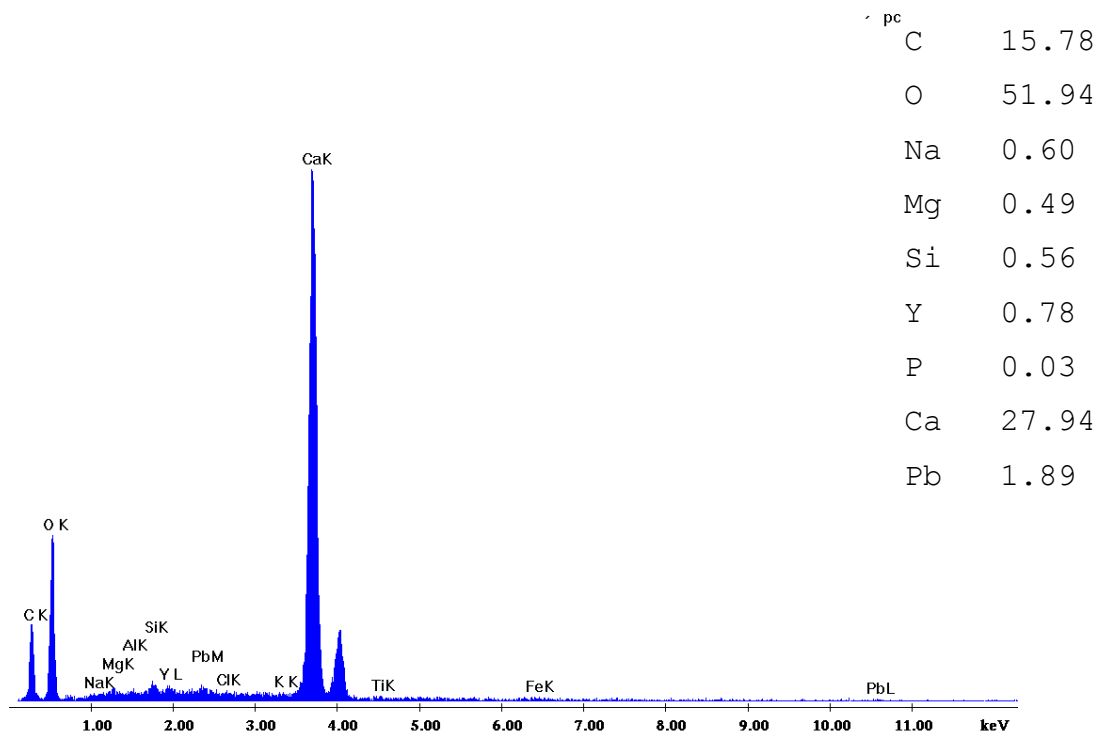


**Σχήμα 26:** B-TL (BTl piato map 001 ) -Στερεωτικό (B)

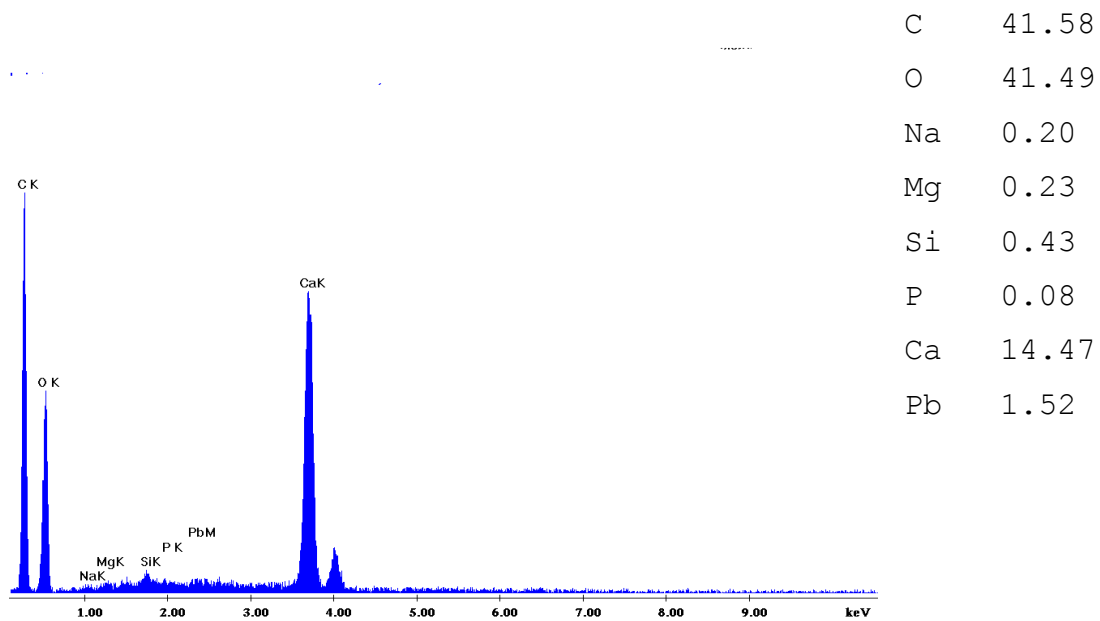


**Σχήμα 27:** F - TL ST(white crystal spot 001)-Με στερεωτικό(F)





**Σχήμα 28:** F-TL ST(X1600) (F-Tl stearate egg x1600 spot 003) Με στερεωτικό (F)



**Σχήμα 29:** F-Tl Stearate whitecr.x6000 spot 002 Με στερεωτικό (F)

Αναφορικά με το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε μη κατεργασμένα δοκίμια και το είδος των ενώσεων που εντοπίζονται στα κατεργασμένα δοκίμια, η παραπάνω χαρτογράφηση δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές με τα στοιχεία της χαρτογράφησης που προηγήθηκε των δοκιμών στερέωσης σε σχέση με το είδους των ενώσεων που υπάρχουν σε μη κατεργασμένα δοκίμια και εκείνα που εντοπίζονται στα κατεργασμένα δοκίμια.

Το συμπέρασμα αυτό είναι θετικό, εφόσον σημαίνει ότι οι δοκιμές στερέωσης και προστασίας που πραγματοποιήθηκαν δεν αλλοιώνουν τη χημική σύσταση του μαρμάρου, ούτε «επεμβαίνουν» στην ορυκτολογική δομή του. Κυριαρχεί και εδώ όπως και στα μη κατεργασμένα δοκίμια, το ανθρακικό ασβέστιο ενώ σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις διαπιστώνεται η παρουσία των εξής ενώσεων: πυρίτιο, μαγνήσιο, αργίλιο, μόλυβδος και σίδηρος. Με εξαίρεση τον μόλυβδο οι υπόλοιπες ενώσεις εξηγούνται εφόσον είναι γνωστό πως το πεντελικό μάρμαρο περιέχει συχνά αργιλοπυριτικές προσμίξεις. Ο μόλυβδος όπως ήδη σχολιάστηκε και κατά τη φάση της εκτίμησης της αρχικής κατάστασης, είναι πιθανό να οφείλεται στη μολυβδοχόηση.

#### 4.2.3 Έλεγχος των χρωματικών παραμέτρων με τη χρήση φασματοφωτόμετρου

Τα δοκίμια Ορλάνδου ελέγχθηκαν με χρωματόμετρο πριν την στερέωση και μετά από αυτήν. Για κάθε στερεωτικό που χρησιμοποιήθηκε, παρατηρούνται οι παρακάτω μεταβολές στις επιμέρους χρωματικές παραμέτρους και παράλληλα σημειώνεται η συνολική μεταβολή του χρώματος ανά τύπο δοκιμής:

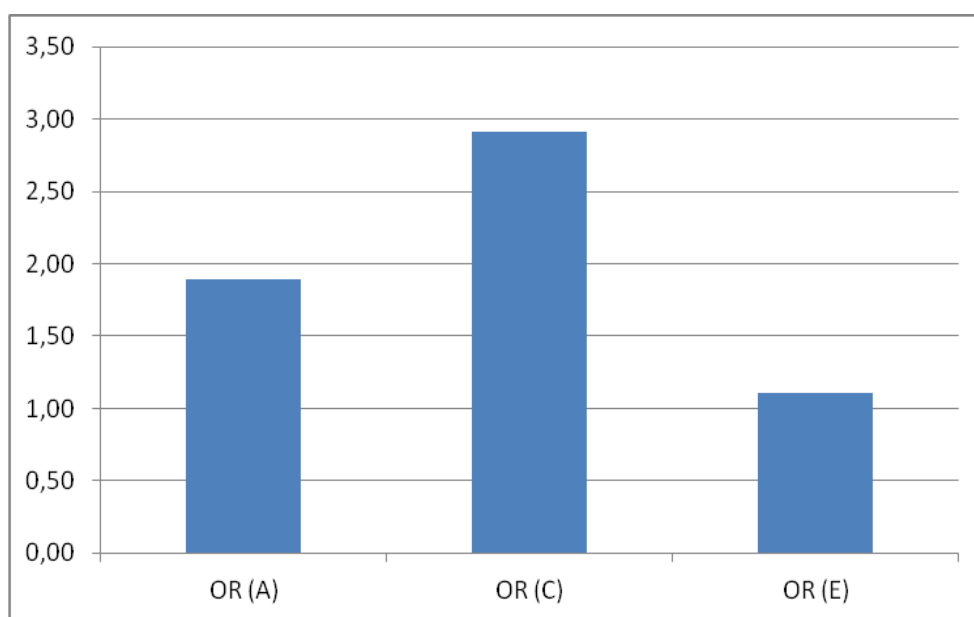
**Πίνακας 9:** Μεταβολές χρωματικών παραμέτρων ανά είδος κατεργασίας Δοκίμια Ορλάνδου

| Είδος κατεργασίας                       | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ | ( $\Delta E$ ) |
|---|--------------|--------------|--------------|----------------|
| Νανοσωματίδια<br>$Ca(OH)_2$             | 0,36         | 0,20         | -0,01        | 1,89           |
| Αιώρημα $Ca(OH)_2$                      | - 0,60       | - 0,71       | -0,13        | 1,30           |
| Νανοσωματίδια<br>$Ca(OH)_2 + 30mg NaSt$ | 2,90         | 0,27         | -0,10        | 2,91           |
| Αιώρημα $Ca(OH)_2 +$<br>30mg NaSt       | -0,71        | -0,20        | 2,75         | 2,85           |
| Νανοσωματίδια<br>$Ca(OH)_2 + NaSt 90mg$ | - 0,98       | 0,35         | -0,38        | 1,11           |
| Αιώρημα $Ca(OH)_2 +$<br>NaSt 90mg       | 1,62         | 0,85         | 3,10         | 3,60           |

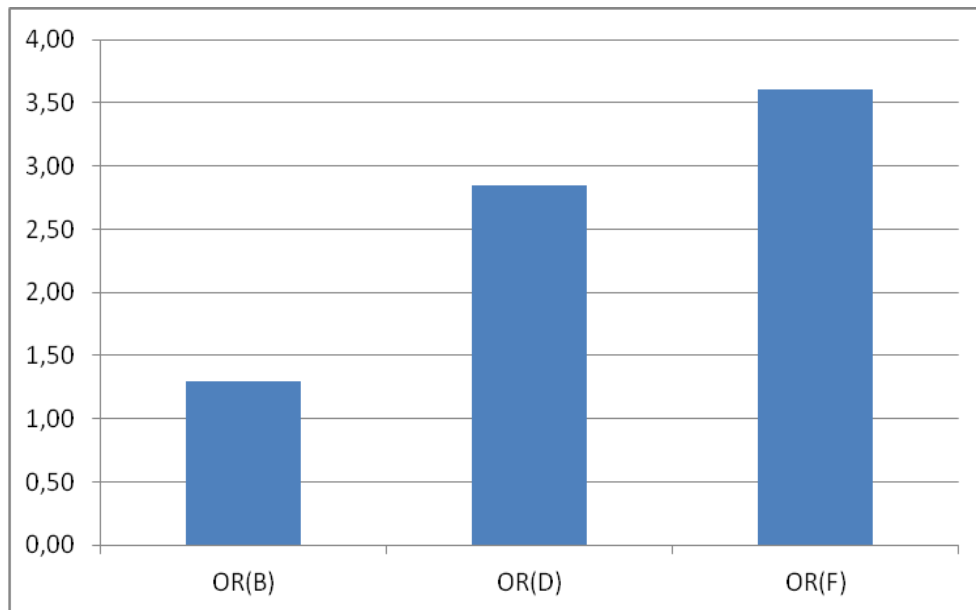
#### ΔΟΚΙΜΙΑ ΟΡ

Ο μέσος όρος της μεταβολής του χρώματος για όλα τα δοκίμια της περιόδου του Ορλάνδου είναι χαμηλότερος του 5 (παρακάτω γράφημα), το οποίο σημαίνει πως τα είδη των δοκιμών κυμαίνονται στα επιτρεπτά όρια. Τη μεγαλύτερη μεταβολή χρώματος εμφανίζουν τα δοκίμια τα οποία στερεώθηκαν με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου + 90

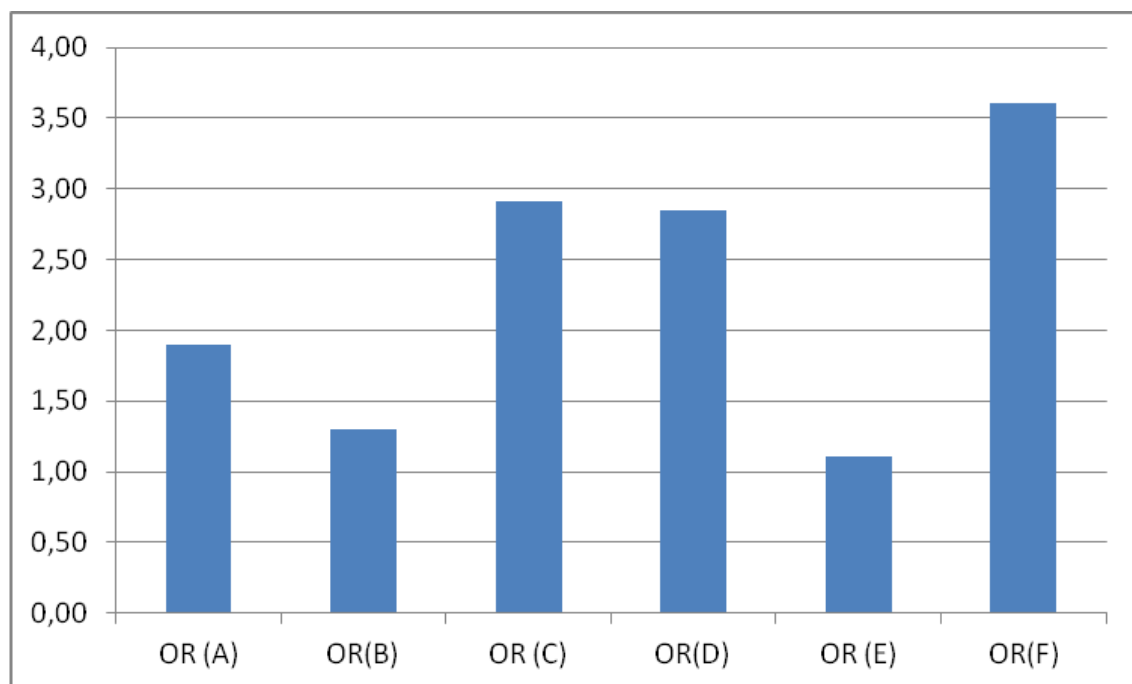
mg/l στεατικό νάτριο, ενώ την μικρότερη τα δοκίμια που στερεώθηκαν με νανοσωματίδια  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + 90mg/l στεατικό νάτριο καθώς και εκείνα που έχουν υποστεί κατεργασία με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου. Μεταβολή χρώματος κάτω από 2, εμφανίζουν και τα δοκίμια τα οποία στερεώθηκαν μόνο με νανοσωματίδια υδροξειδίου του ασβεστίου χωρίς προσθήκη στεατικού νατρίου.



**Σχήμα 30:** Συνολική μεταβολή χρώματος στα δοκίμια που στερεώθηκαν με (A), (C) και (E)-κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  σε καθαρή αιθανόλη με ή χωρίς προσθήκη στεατικού νατρίου.



**Σχήμα 31:** Συνολική μεταβολή χρώματος στα δοκίμια που στερεώθηκαν με (B), (D) και (F). Αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου με προσθήκη στεατικού νατρίου 30 και 90 mg/l ή και χωρίς προσθήκη.



**Σχήμα 32:** Συνολική μεταβολή του χρώματος (ΔE) ανά κατηγορία στερεωτικού. Δοκίμια Ορλάνδου

## ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΠ

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα δοκίμια του Μπαλάνου. Παρακάτω φαίνεται ο μέσος όρος της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων ανά στερεωτικό, καθώς και ο μέσος όρος της συνολικής μεταβολής του χρώματος.

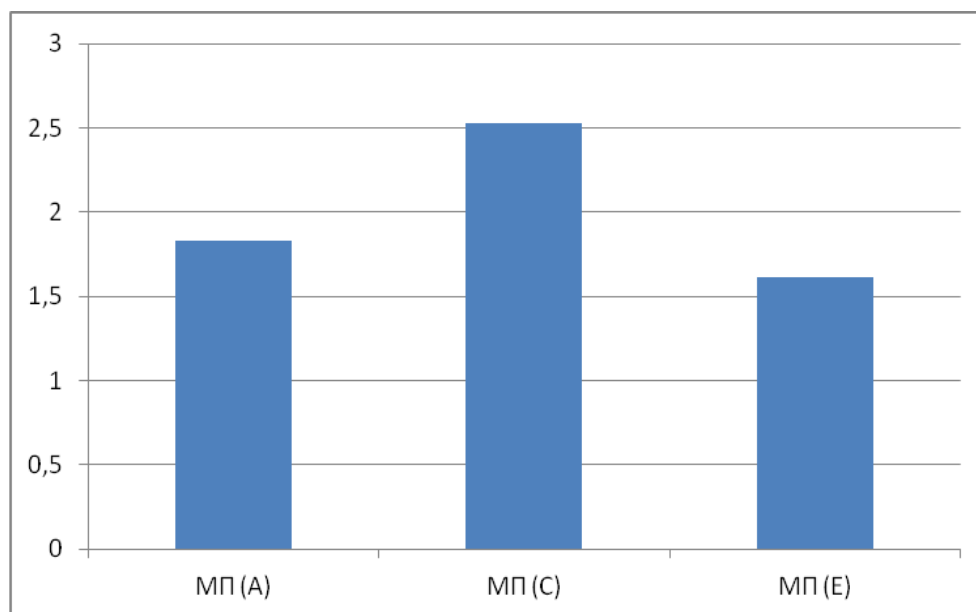
**Πίνακας 10:** Μεταβολές χρωματικών παραμέτρων ανά κατηγορία κατεργασίας Δοκίμια Μπαλάνου

| A/A   | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ | $\Delta E$ |
|---|--------------|--------------|--------------|------------|
| Νανοδιασπορά<br>$Ca(OH)_2$ (A)                  | 0,27         | 0,04         | -1,81        | 1,83       |
| Αιώρημα $Ca(OH)_2$<br>(B)                       | - 2,48       | -0,24        | -1,22        | 2,77       |
| Νανοδιασπορά<br>$Ca(OH)_2 + 30mg/1$<br>NaSt (C) | - 1,20       | -0,04        | -2,23        | 2,53       |
| Αιώρημα $Ca(OH)_2 +$<br>$30mg/1$ NaSt (D)       | - 0,42       | 1,64         | 2,45         | 2,98       |
| Νανοδιασπορά<br>$Ca(OH)_2 + 90mg/1$<br>NaSt (E) | 0,50         | -0,07        | -1,43        | 1,61       |
| Αιώρημα $Ca(OH)_2 +$<br>$90mg/1$ NaSt (F)       | - 0,01       | -0,32        | -0,13        | 0,35       |

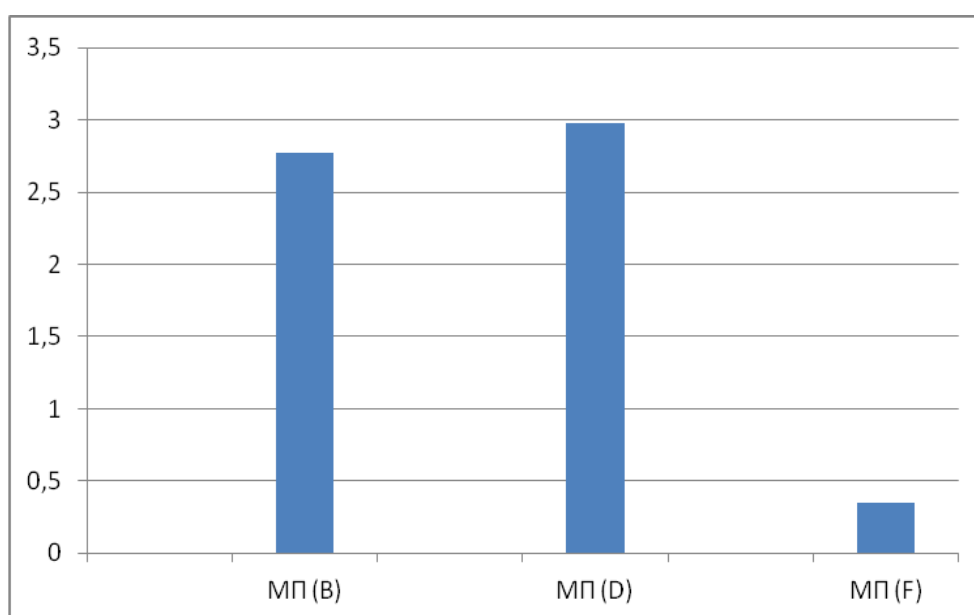
Ο μέσος όρος της μεταβολής του χρώματος για όλα τα δοκίμια του Μπαλάνου είναι χαμηλότερος του 5, οπότε και σε αυτήν την περίπτωση όλες οι δοκιμές στερέωσης είναι αποδεκτές [14]. Συγκεκριμένα, όλες οι τιμές κυμαίνονται κάτω από 3.

Στην περίπτωση των δοκιμίων Μπαλάνου, κατά την συσχέτιση των συνολικών μεταβολών με καθένα από τα διαφορετικά είδη κατεργασίας που εφαρμόστηκαν, παρατηρείται διαφορετική τάση στην μεταβολή του χρώματος.

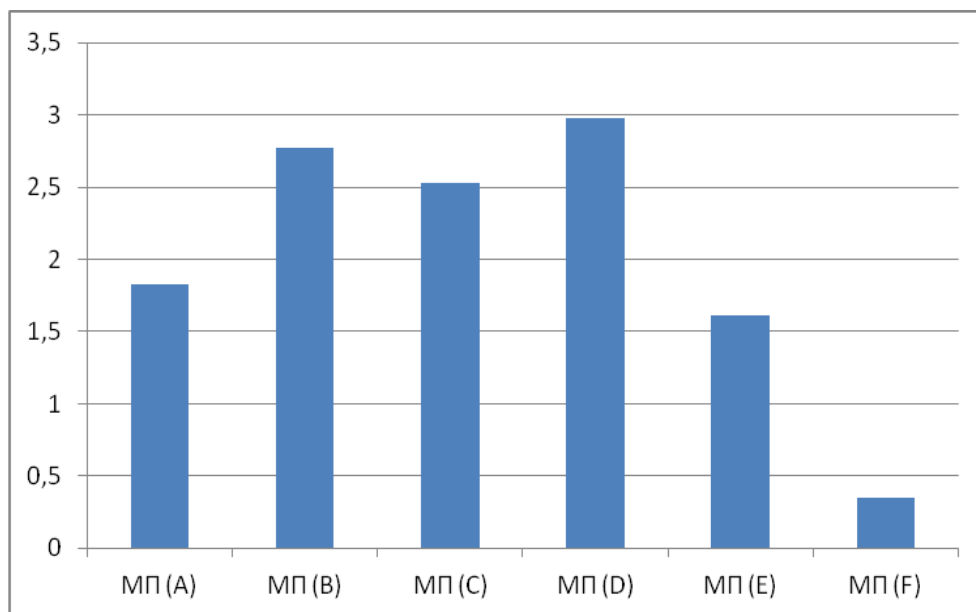
Συγκεκριμένα, τη μεγαλύτερη μεταβολή χρώματος παρουσιάζουν τα δοκίμια τα οποία στερεώθηκαν με αιώρημα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (B) και τα δοκίμια που στερεώθηκαν με αιώρημα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και 30mg/l NaSt(D). Αντιθέτως, τη μικρότερη μεταβολή παρουσιάζουν όσα στερεώθηκαν με αιώρημα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + 90mg/l NaSt(F). Ισχύει δηλαδή το αντίστροφο από ότι στα δοκίμια Ορλάνδου.



**Σχήμα 33:** Συνολική μεταβολή χρώματος στα δοκίμια που στερεώθηκαν (A), (C) και (E)-κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  σε καθαρή αιθανόλη με ή χωρίς προσθήκη στεατικού νατρίου



**Σχήμα 34:** Συνολική μεταβολή χρώματος στα δοκίμια που στερεώθηκαν με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου (B, D, F)



**Σχήμα 35:** Συνολική μεταβολή χρώματος για όλα τα είδη κατεργασίας (Δοκίμια ΜΠ)

Η διαφορά στην επίδραση των κατεργασιών σε σχέση με τη χρωματική μεταβολή μεταξύ των δοκιμίων Μπαλάνου και Ορλάνδου, οφείλεται στις χρωματικές παραμέτρους των αρχικών, μη κατεργασμένων, δοκιμίων οι οποίες εμφάνιζαν διαφορές.



#### 4.2.4 Αποτίμηση του βαθμού πρόσφυσης των υλικών στερέωσης μετά από την κατεργασία μέσω ηχοβόλισης

Με σκοπό τον έλεγχο του βαθμού πρόσφυσης του κάθε στερεωτικού, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε ηχοβόλιση, μετά το πέρας των κατεργασιών στερέωσης και προστασίας. Η ηχοβόλιση έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ σε λουτρό υπερήχων τύπου Emmi 30HC της EMAG.

Τα δοκίμια εμβαπίζονταν κάθετα τοποθετημένα σε δοχείο ζέσεως με απιονισμένο νερό και τοποθετούνταν στο λουτρό υπερήχων [17]. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πέντε διαδοχικοί κύκλοι ηχοβόλισης διάρκειας πέντε λεπτών ο καθένας [18].

Μετά από την ολοκλήρωση κάθε κύκλου ηχοβόλισης, (20 KHz) τα δείγματα ξηραίνονταν σε πυραντήριο στους 60<sup>0</sup> C για 24 ώρες, παρέμεναν σε ξηραντήρα και ζυγίζονταν σε αναλυτικό ζυγό. Κατόπιν αυτού, επανατοποθετούνταν στο λουτρό υπερήχων. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν στο τέλος κάθε κύκλου. Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια κατεργασμένα, καθώς και δοκίμια αναφοράς δίχως κατεργασία. Στο σχήμα 180 διακρίνεται ο τρόπος τοποθέτησης των δοκιμίων και στο σχήμα 181 η συσκευή των υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 180: Λουτρό Υπερήχων



Εικόνα 181: Συσκευή Υπερήχων

Στον πίνακα 11 υπολογίζεται η ποσοστιαία μεταβολή βάρους του κάθε δείγματος μετά από την ολοκλήρωση των πέντε κύκλων, ο μέσος όρος της απώλειας μάζας ανά κατηγορία κατεργασίας μετά από τις πέντε επαναλήψεις, και η τυπική απόκλιση που εμφανίζει η κάθε μια κατηγορία.

**Πίνακας 11:** Μεταβολή μάζας των δοκιμίων μετά από την ηχοβόληση των δοκιμίων

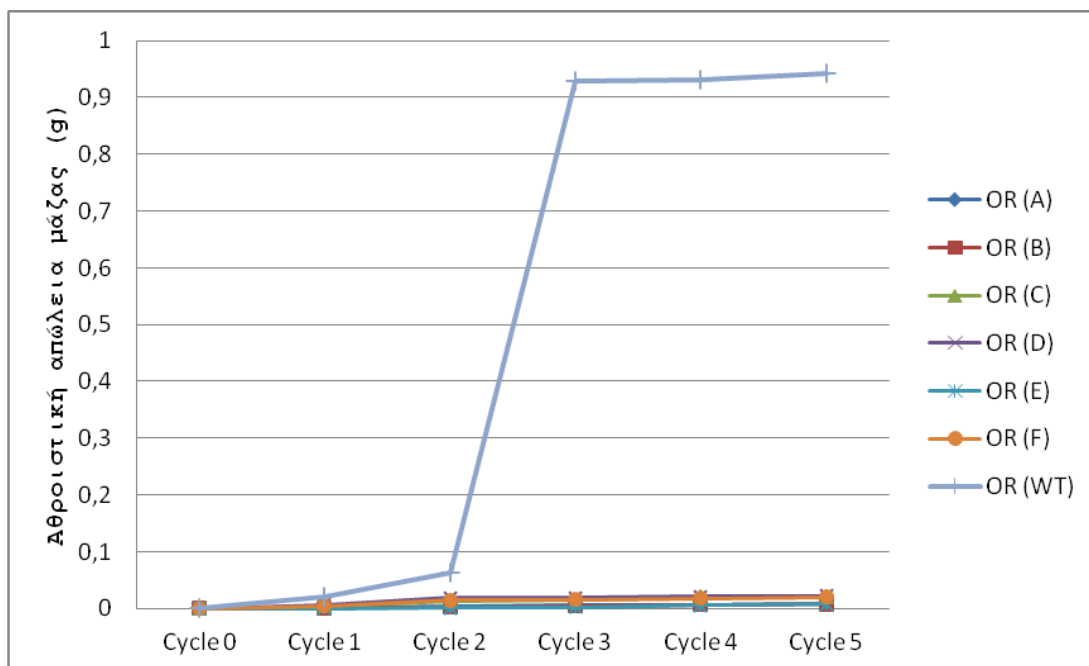
| Κωδικός Δείγματος                          | Ποσοστιαία Μεταβολή μάζας (%) | Τυπική Απόκλιση | Μ.Ο. Μεταβολής Μάζας ΣΥΝΟΛΙΚΑ (mg) | Τυπική Απόκλιση | Μ.Ο. Μεταβολής μάζας ανά επιφάνεια (mg/cm <sup>2</sup> ) | Τυπική Απόκλιση |
|--|-------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|--|-----------------|
| <b>Δοκίμια κατεργασμένα με νερό</b>        |                               |                 |                                    |                 |  |                 |
| OR<br>(Κατεργασμένο με νερό)               | 5,041%                        | 0,0<br>120      | 941,2                              | 0,2<br>107      | 117,65   | 5,6299          |
| ΜΠ<br>(Κατεργασμένο με νερό)               | 0,19%                         | 0,0<br>001      | 23,0                               | 0,0<br>006      | 5,82   | 0,0390          |
| <b>Νανοδιασπορά Ca(OH)<sub>2</sub> (A)</b> |                               |                 |                                    |                 |  |                 |
| OR (A)                                     | 0,047%                        | 0,0<br>000      | 8,3                                | 0,0<br>013      | 1,05   | 0,0477          |
| ΜΠ (A)                                     | 0,085%                        | 0,0<br>000      | 10,4                               | 0,0<br>000      | 2,67   | 0,0000          |
| <b>Αιώρημα Ca(OH)<sub>2</sub> (B)</b>      |                               |                 |                                    |                 |  |                 |
| OR (B)                                     | 0,043%                        | 0,0<br>001      | 8,1                                | 0,0<br>030      | 0,97   | 0,3263          |
| ΜΠ (B)                                     | 0,084%                        | 0,0<br>000      | 10,2                               | 0,0<br>000      | 2,43   | 0,0000          |

| Νανοδιασπορά Ca(OH) <sub>2</sub> +30 mg/l NaSt (C)       |        |            |      |            |      |        |
|--|--------|------------|------|------------|------|--------|
| OR (C)   | 0,115% | 0,0<br>002 | 21,3 | 0,0<br>077 | 2,71 | 0,5498 |
| ΜΠ (C)   | 0,108% | 0,0<br>006 | 13,4 | 0,0<br>067 | 3,14 | 1,6067 |
| Αιώρημα Ca(OH) <sub>2</sub> +30 mg/l NaSt (D)            |        |            |      |            |      |        |
| OR (D)   | 0,116% | 0,0<br>003 | 21,7 | 0,0<br>052 | 2,79 | 0,7416 |
| ΜΠ (D)   | 0,128% | 0,0<br>000 | 16,6 | 0,0<br>000 | 4,12 | 0,0000 |
| Νανοδιασπορά Ca(OH) <sub>2</sub> +90 mg/l NaSt (E)       |        |            |      |            |      |        |
| OR (E)   | 0,050% | 0,0<br>002 | 8,2  | 0,0<br>010 | 1,09 | 0,2440 |
| ΜΠ (E)   | 0,087% | 0,0<br>001 | 10,0 | 0,0<br>011 | 2,42 | 0,2978 |
| Αιώρημα Ca(OH) <sub>2</sub> +90 mg/l NaSt Στερεωτικό (F) |        |            |      |            |      |        |
| OR (F)   | 0,106% | 0,0<br>005 | 20,1 | 0,0<br>105 | 2,42 | 0,6245 |
| ΜΠ (F)   | 0,123% | 0,0<br>004 | 14,8 | 0,0<br>051 | 3,17 | 0,7251 |

#### ΔΕΙΓΜΑΤΑ OP

Στην συνέχεια, φαίνεται σχηματικά η μεταβολή της μάζας, και συγκεκριμένα η απώλεια μάζας, μετά από κάθε κύκλο ηχοβόλισης, ανά είδος κατεργασίας, για όλα τα δείγματα Ορλάνδου. Είναι φανερό ότι τα μη κατεργασμένα δείγματα χάνουν πολύ μεγαλύτερο ποσοστό μάζας, ειδικά μετά το δεύτερο κύκλο ηχοβόλισης, γεγονός που συνεπάγεται και τη μεγαλύτερη απώλεια υλικού.

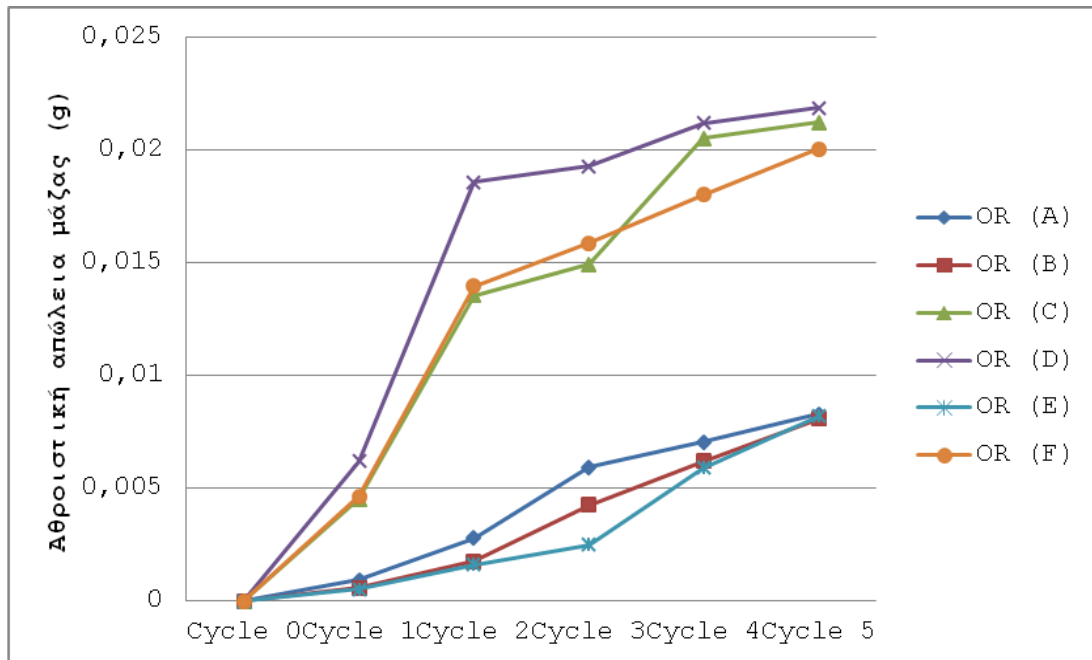
Αντιθέτως, στα δείγματα τα οποία έχουν κατεργαστεί η απώλεια υλικού είναι εμφανώς μικρότερη.



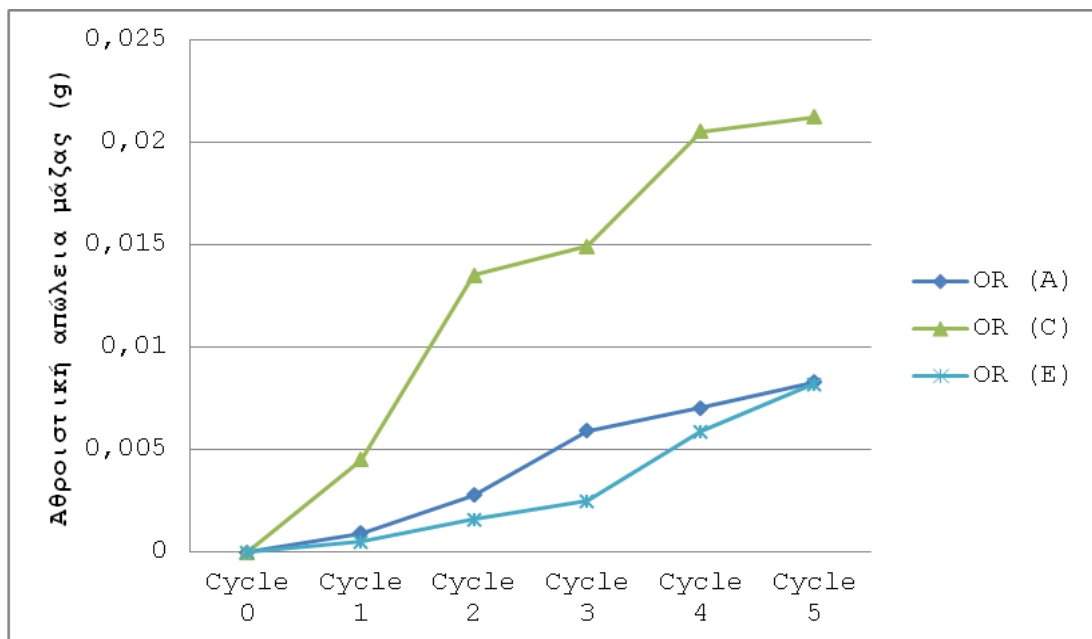
**Σχήμα 36:** Αθροιστική απώλεια μάζας ανά είδος κατεργασίας στα δοκίμια της περιόδου Ορλάνδου

Όσον αφορά στα κατεργασμένα δείγματα, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα όλες οι μέθοδοι κατεργασίας επέφεραν χαμηλό ποσοστό απώλειας μάζας. Συγκεκριμένα, αυτά που κατεργάστηκαν με νανοδιασπορά και με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου παρουσίασαν τη μικρότερη συνολικά απώλεια και ακολουθούν τα δείγματα που κατεργάστηκαν με αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου και προσθήκη 90 mg/l στεατικού νατρίου. Ωστόσο, τα δείγματα που στερεώθηκαν με αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου + 30 mg/l στεατικού νατρίου (C) και με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου και 30 mg/l στεατικού νατρίου (D) φαίνεται να έχουν μια τάση σταθεροποίησης μετά το δεύτερο κύκλο.

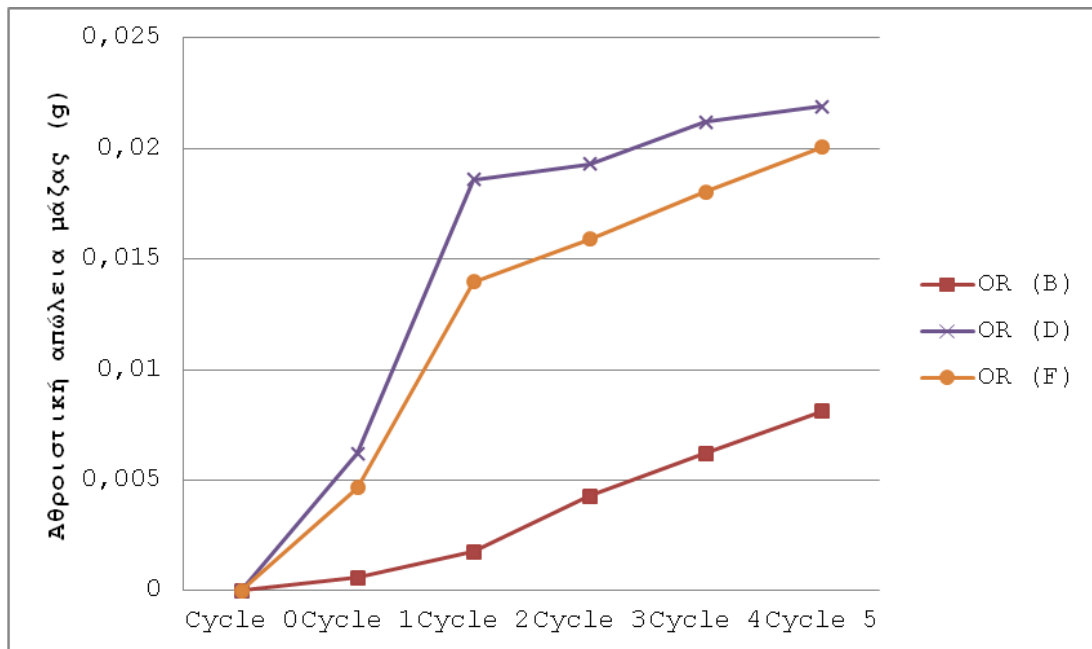
Για τα δοκίμια Ορλάνδου που κατεργάστηκαν μόνο με νανοδιασπορά  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα:



**Σχήμα 37:** Δοκίμια της περιόδου Ορλάνδου κατεργασμένα μόνο με νανοδιασπορά



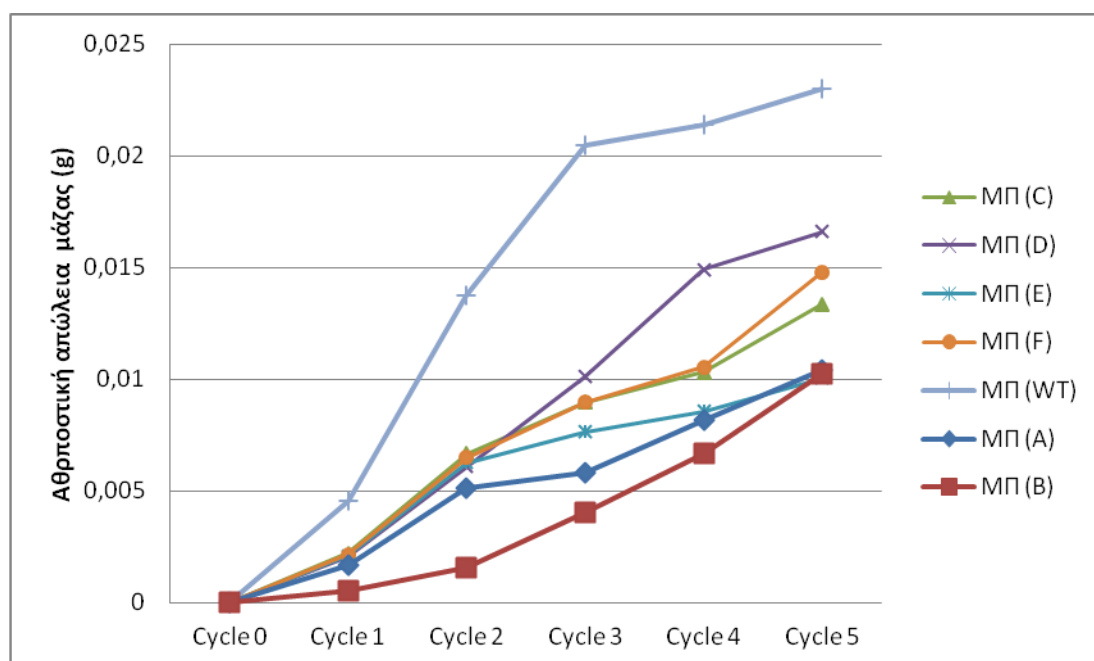
**Σχήμα 38:** Δοκίμια της περιόδου Ορλάνδου που στερεώθηκαν μόνο με αιώρημα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



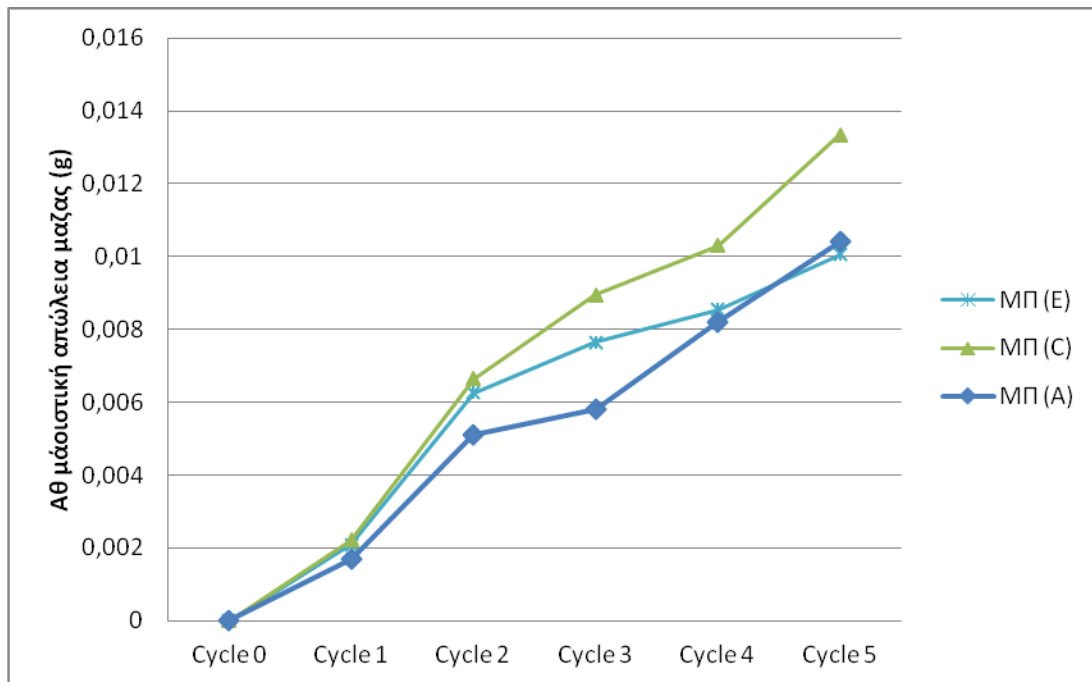
**Σχήμα 39:** Δοκίμια OR Συνολική απώλεια μάζας για κατεργασία με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου και/ή στεατικό νάτριο.

## ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΠ

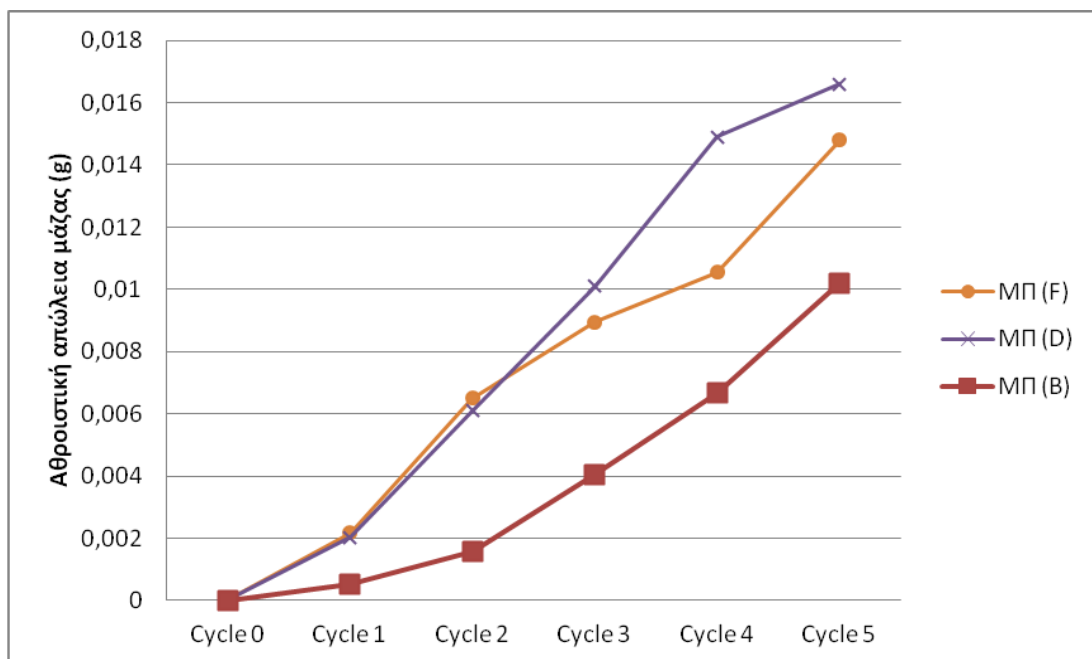
Αντίθετα, στα δείγματα Μπαλάνου, τα μη κατεργασμένα δοκίμια δεν εμφανίζουν τόσο έντονη διαφοροποίηση σε σχέση με τα κατεργασμένα, όπως εμφάνισαν τα δείγματα του Ορλάνδου. Παρόλα αυτά, και πάλι παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια μάζας, σε σύγκριση με όλα τα δοκίμια που έχουν υποστεί κατεργασία στερέωσης και προστασίας. Η μικρότερη απώλεια μάζας επισημαίνεται στα δείγματα που έχουν στερεωθεί με νανοδιασπορά και προσθήκη στεατικού νατρίου (90 mg/l) (E). Και πάλι σχετικά σταθεροποιητική τάση διακρίνεται στα δείγματα που στερεώθηκαν με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου και 30 mg/l στεατικού νατρίου (D) μετά το πέρας των πέντε κύκλων.



**Σχήμα 40:** Απώλεια μάζας των δοκιμίων ΜΠ κατά τη διάρκεια των κύκλων ηχοβόλισης σε λουτρό υπερήχων.

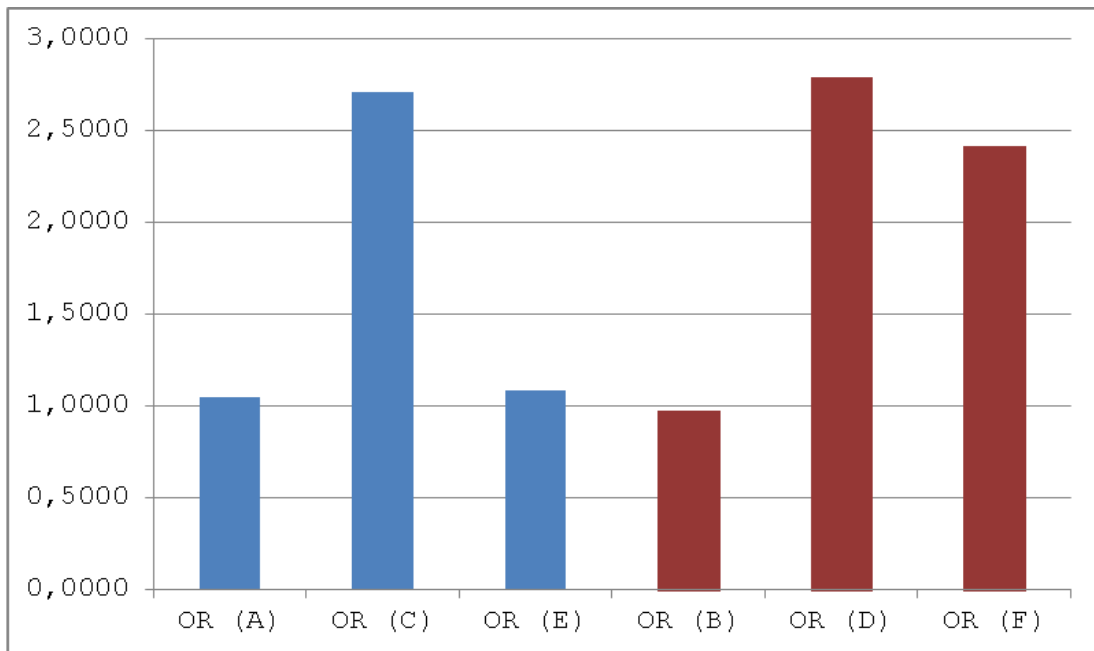


**Σχήμα 41:** Δοκίμια ΜΠ που στερεώθηκαν μόνο με αιώρημα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

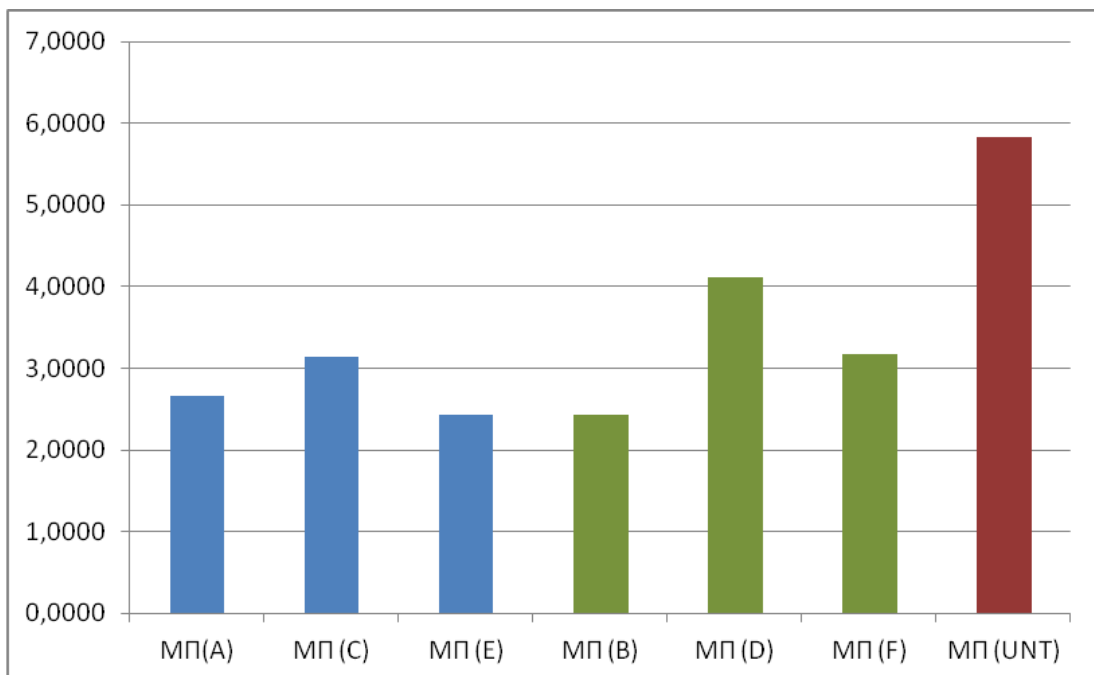


**Σχήμα 42:** Απώλεια μάζας ανά μονάδα κατεργασμένης επιφάνειας ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) για τα δοκίμια ΟΡ (Με Μπλε: Νανοδιασπορά  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Με Κόκκινο: Αιώρημα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

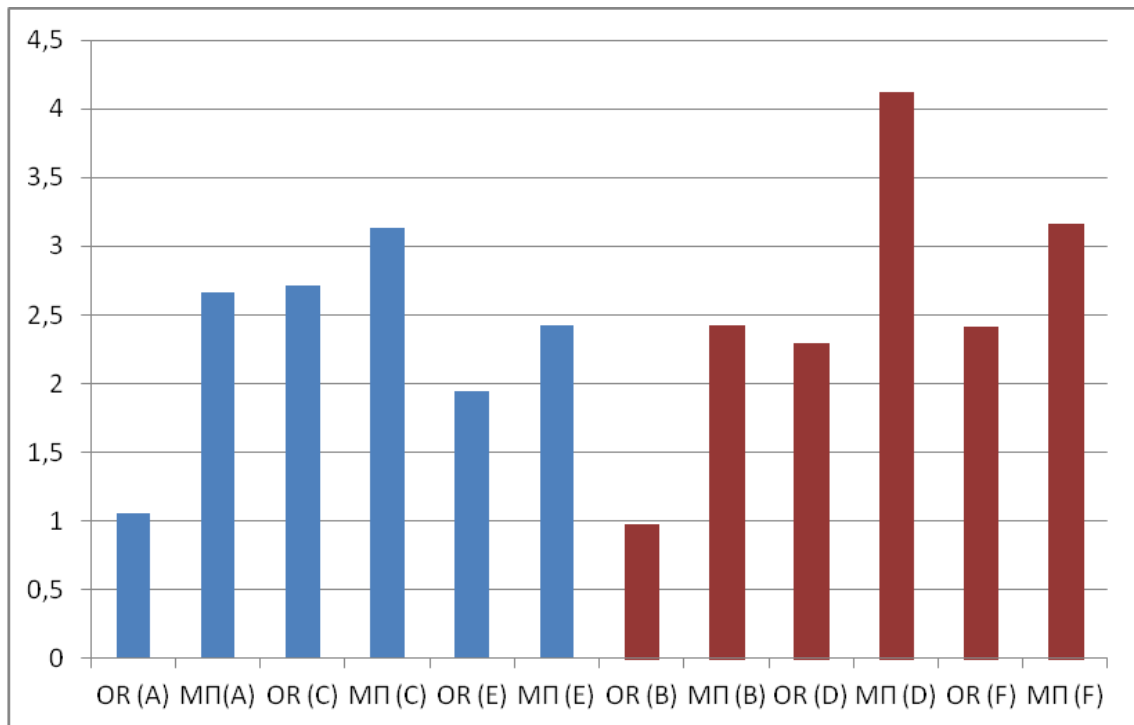




**Σχήμα 43:** Απώλεια μάζας ανά μονάδα στερεωμένης επιφάνειας (g/cm<sup>2</sup>) για τα δοκίμια Μπαλάνου (Με Μπλε: Νανοδιασπορά Ca(OH)<sub>2</sub>, Με Πράσινο: Αιώρημα Ca(OH)<sub>2</sub>, Με Κόκκινο: Δείγμα κατεργασμένο με νερό)



**Σχήμα 44:** Συνολική απώλεια μάζας για όλες τις κατεργασίες στα δοκίμια ΜΠ

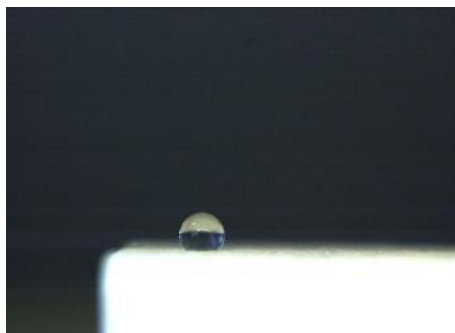


**Σχήμα 45:** Απώλεια μάζας για τα δοκίμια OR και ΜΠ στο σύνολό τους

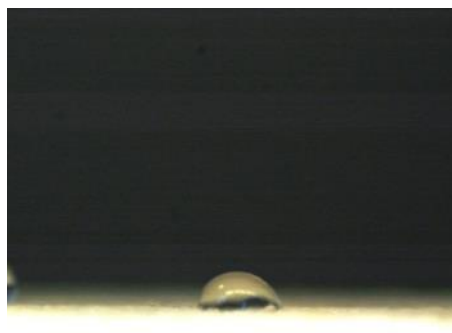
#### 4.2.5 Αποτίμηση βαθμού στερέωσης και προστασίας μέσω του προσδιορισμού της στατικής γωνίας επαφής

Στις αμέσως επόμενες εικόνες (182-185) παρουσιάζεται δοκίμιο κατεργασμένο με νερό κατά τον προσδιορισμό της στατικής γωνίας επαφής.

Μη κατεργασμένο δοκίμιο OP

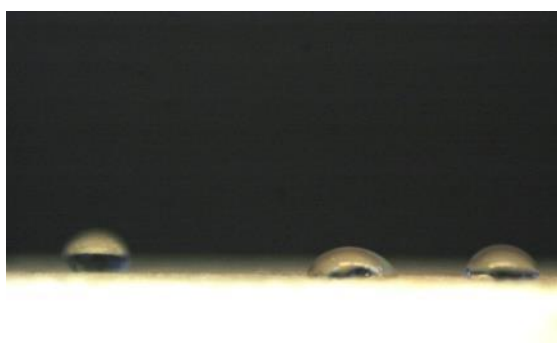


Εικόνα 182:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασμένο με νερό

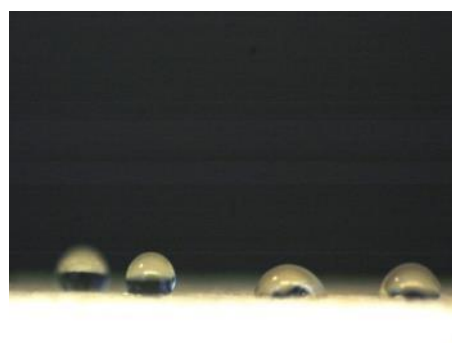


Εικόνα 183:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασμένο με νερό

Στις εικόνες 184-185 παρατηρούμε δοκίμιο κατεργασμένο με νερό. Παρατηρούμε ότι η διαβροχή του δοκιμίου από το νερό γίνεται σχετικά γρήγορα. Σε αντίθεση με τις αμέσως επόμενες εικόνες 186-189 όπου σημειώνεται σημαντική διαφορά στην συμπεριφορά των κατεργασμένων δοκιμίων με αιώρημα νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου.



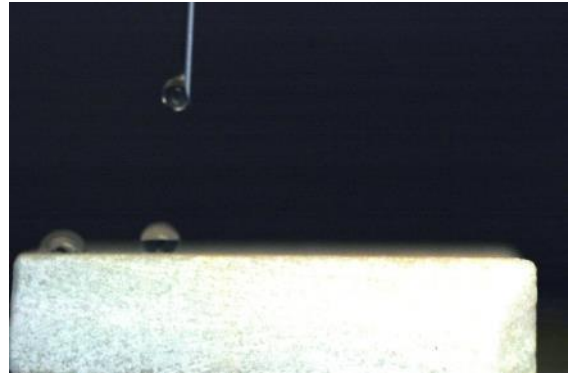
Εικόνα 184:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασμένο με νερό



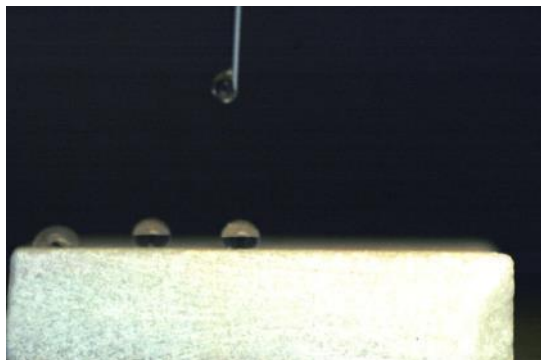
Εικόνα 185:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασμένο με νερό



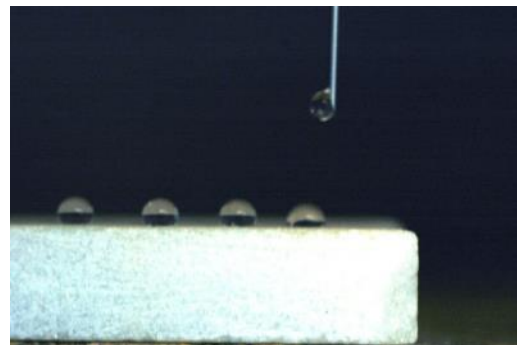
Εικόνα 186:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Α)



Εικόνα 187:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Α)

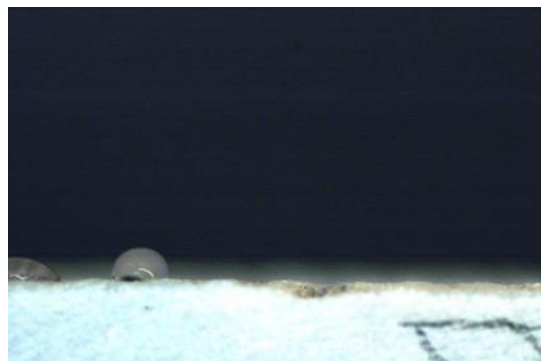


Εικόνα 188:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Α)

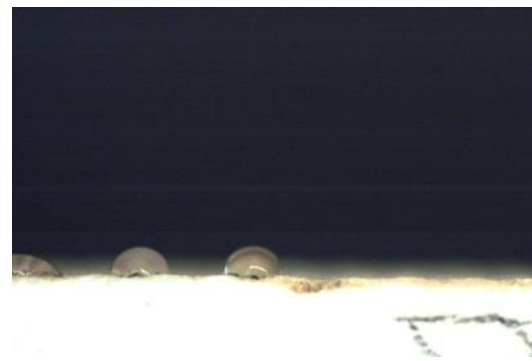


Εικόνα 189:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Α)

Οι εικόνες 190-195 δείχνουν τη μορφολογία της σταγόνας επί δοκιμίου που έχει υποστεί κατεργασία μόνο με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου και αφορούν σε δοκίμιο Ορλάνδου.



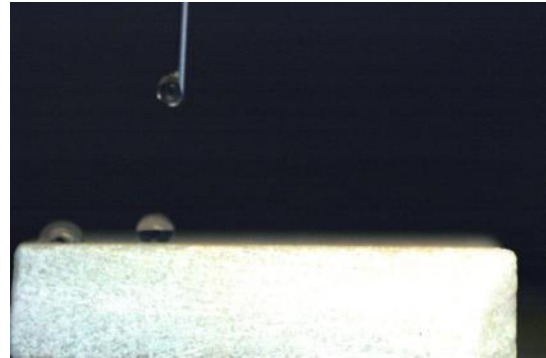
Εικόνα 190:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Β)



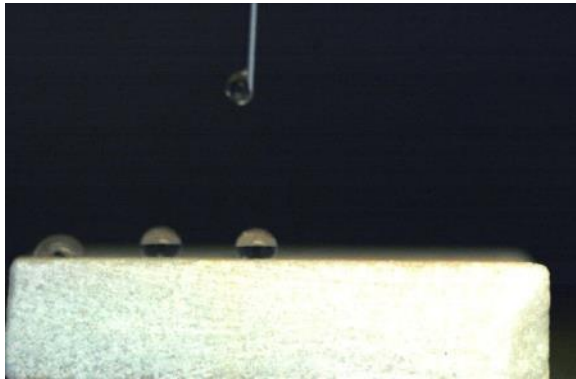
Εικόνα 191:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Β)



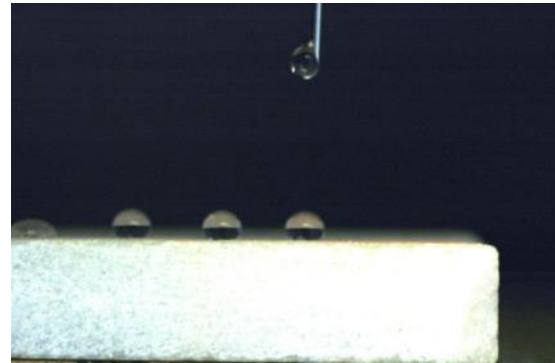
Εικόνα 192:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Β)



Εικόνα 193:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Β)



Εικόνα 194:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Β)

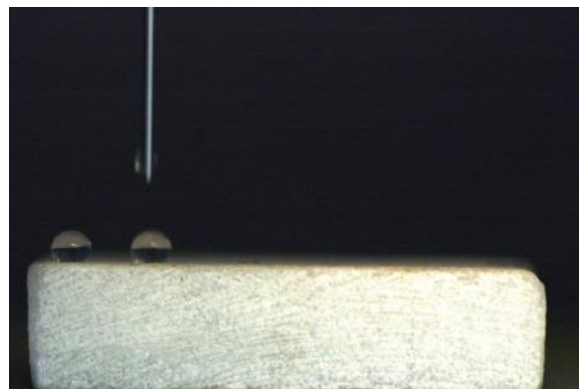


Εικόνα 195:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (Β)

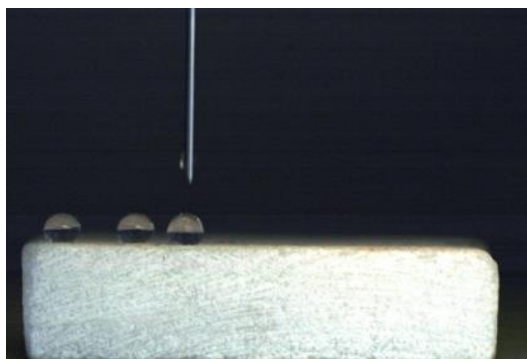
Οι εικόνες 196-199 τα δοκίμια έχουν υποστεί επεξεργασία με αιώρημα νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου και στεατικό νάτριο σε συγκέντρωση 30 mg/l.



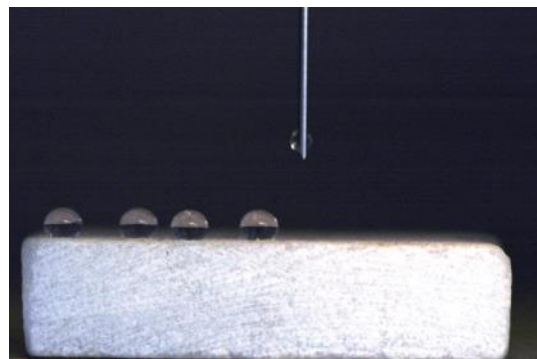
Εικόνα 196:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (C)



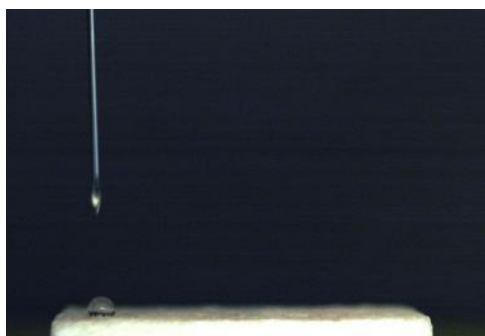
Εικόνα 197:  
Δοκίμιο ΟΡ  
Κατεργασία (C)



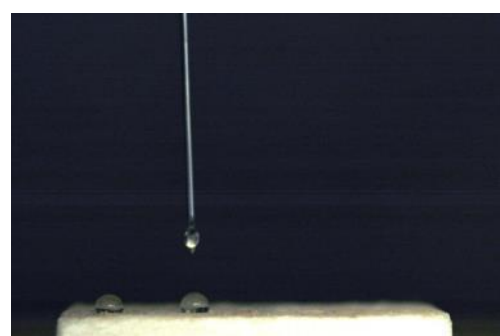
Εικόνα 198:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (C)



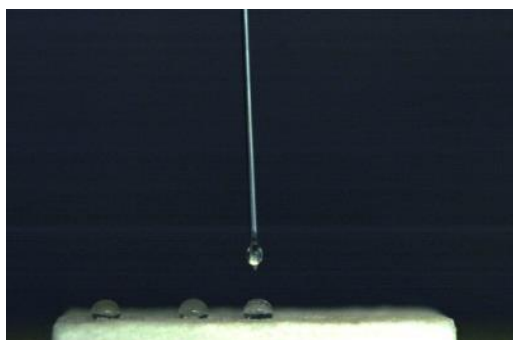
Εικόνα 199:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (C)



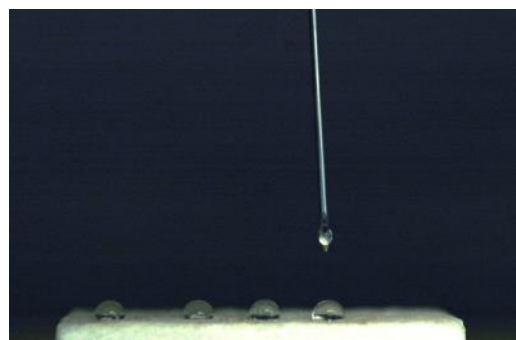
Εικόνα 200:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (D)



Εικόνα 201:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (D)

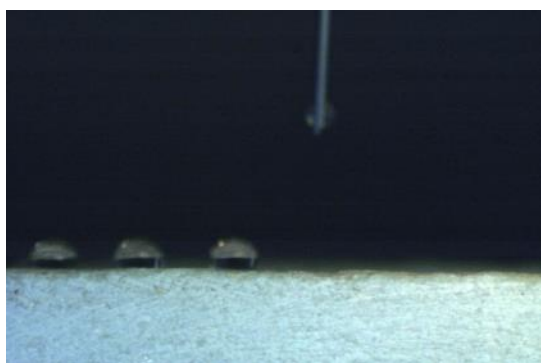


Εικόνα 202:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (D)

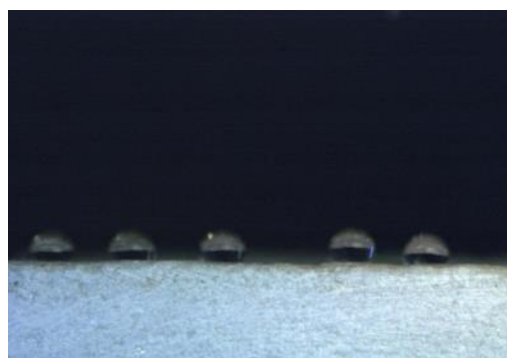


Εικόνα 203:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (D)

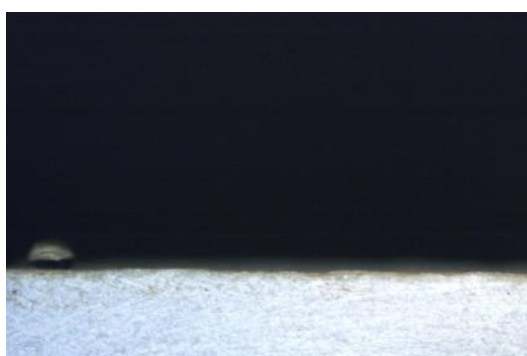
Οι εικόνες 204-207 αφορούν σε δοκίμια κατεργασμένα με αιώρημα νανοσωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου και στεατικό νάτριο σε συγκέντρωση 30mg/l.



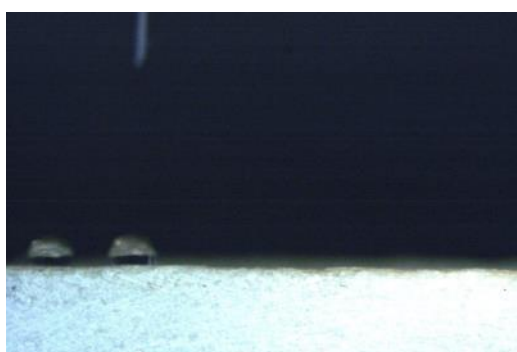
Εικόνα 204:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (E)



Εικόνα 205:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (E)

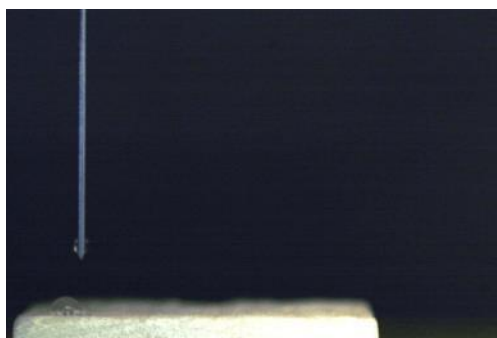


Εικόνα 206:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (E)

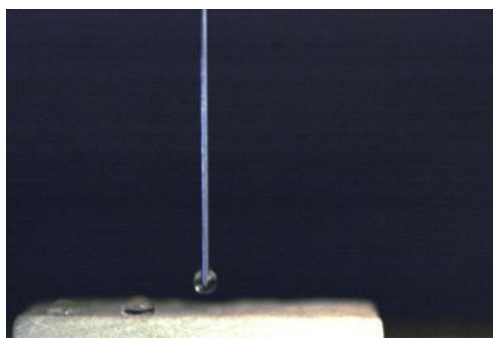


Εικόνα 207:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (E)

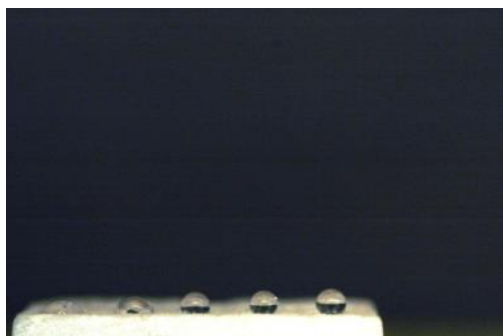
Ενώ, οι εικόνες 208-211 αφορούν σε δοκίμια που έχουν κατεργαστεί με αιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου και 90 mg/l στεατικού νατρίου.



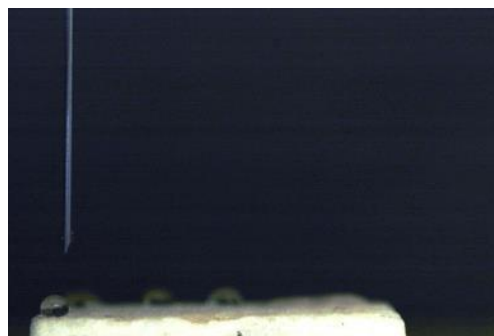
Εικόνα 208:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (F)



Εικόνα 209:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (F)



Εικόνα 210:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (F)



Εικόνα 211:  
Δοκίμιο OP  
Κατεργασία (F)

Στον πίνακα 10 παρατίθενται τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό της στατικής γωνίας επαφής για καθένα από τα είδη της κατεργασίας καθώς και για τον υπολογισμό της στατικής γωνίας επαφής σε δοκίμια μη κατεργασμένα.

**Πίνακας 10:** Υπολογισμός στατικής γωνίας επαφής για δοκίμιο μη κατεργασμένο και για τα έξι είδη κατεργασίας

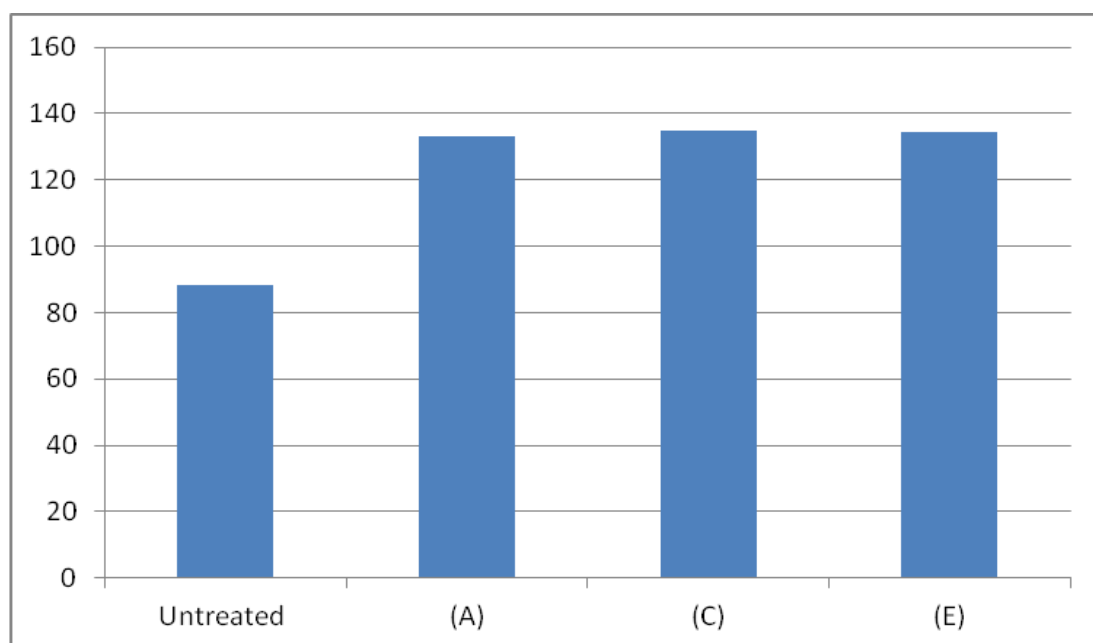
| Είδος Δοκιμής                                   | Μέσος όρος | Τυπική απόκλιση |
|---|------------|-----------------|
| Μη κατεργασμένο δοκίμιο                         | 88,17      | 3,57            |
| Νανοδιασπορά Ca(OH) <sub>2</sub>                | 133,28     | 1,14            |
| Νανοδιασπορά+30mg/l NaSt                        | 134,73     | 1,85            |
| Νανοδιασπορά+90mg/l NaSt                        | 134,52     | 1,53            |
| Αιώρημα Υδροξειδίου του ασβεστίου               | 125,51     | 1,49            |
| Αιώρημα Υδροξειδίου του ασβεστίου + 30mg/l NaSt | 128,63     | 0,34            |
| Αιώρημα Υδροξειδίου του ασβεστίου + 90mg/l NaSt | 128,49     | 0,78            |



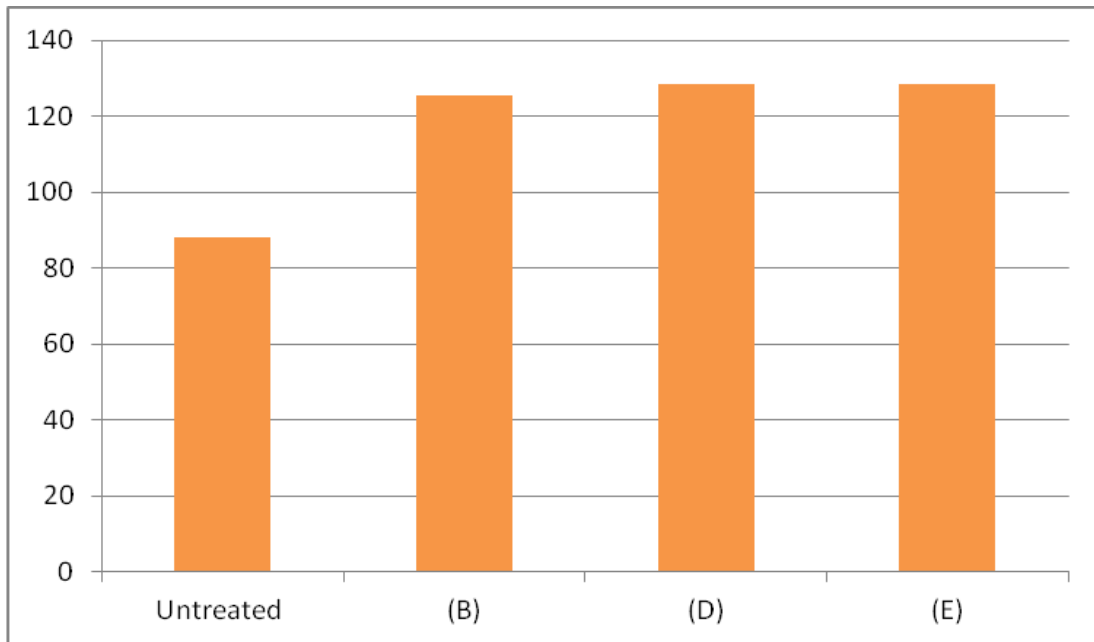
Η αύξηση στην τιμή της στατικής γωνίας επαφής όλων των κατεργασμένων δοκιμίων σε σχέση με αυτήν των μη κατεργασμένων δοκιμίων, υποδηλώνει ότι οι κατεργασίες που εφαρμόστηκαν παρέχουν στο υλικό την απαιτούμενη προστασία από τη διάβρωση λόγω εξωγενών παραγόντων.

Υψηλότερη τιμή στην στατική γωνία επαφής εμφανίζουν τα κατεργασμένα δοκίμια με κολλοειδές αιώρημα νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου και κυρίως εκείνα με την προσθήκη 30 mg/l στεατικού νατρίου. Η συμπεριφορά των δοκιμίων που είναι κατεργασμένα με αιώρημα του υδροξειδίου του ασβεστίου είναι και αυτή αρκετά ικανοποιητική. Η στατική γωνία επαφής των μη κατεργασμένων δειγμάτων είναι λίγο μικρότερη από 90 μοίρες αλλά σε αυτά εμφανίζεται και η μεγαλύτερη τυπική απόκλιση.

Στα σχήματα που ακολουθούν διακρίνονται και σχηματικά τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό της στατικής γωνίας επαφής.



**Σχήμα 47:** Γωνία επαφής για δοκίμιο μη κατεργασμένο, για δοκίμιο που στερεώθηκε με αιώρημα νανοσωματιδίων  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (A), με προσθήκη στεατικού νατρίου 30 mg/l (C), και με προσθήκη 90 mg/l (E).



**Σχήμα 48:** Γωνία επαφής για δοκίμιο μη κατεργασμένο και για την κατεργασία με αιώρημα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  με/ή χωρίς προσθήκη στεατικού νατρίου.

## 5. Συμπεράσματα – Προοπτικές

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων, στο σύνολό τους οι επεμβάσεις μπορούν να χαρακτηριστούν αποδεκτές από αισθητικής πλευράς, δεδομένου ότι οι τιμές σε ότι αφορά τις χρωματικές μεταβολές, δεν ξεπερνούν το 5, αλλά είναι αρκετά μικρότερες από αυτό. Κατά την εξέταση της επιφάνειας με τη χρήση μικροσκοπικών τεχνικών, παρατηρήθηκε ανομοιογενής εναπόθεση των κρυστάλλων του ασβεστίτη στα δοκίμια στα οποία έγινε κατεργασία με το αιώρημα του  $\text{Ca(OH)}_2$ . Το πρόβλημα αυτό, εξαλείφθηκε στην κατεργασία με το αιώρημα νανοσωματιδίων του  $\text{Ca(OH)}_2$ , όπως προκύπτει και από την παρατήρηση των εικόνων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης στις οποίες η επιφάνεια εμφανίζεται ομοιόμορφη και λεία.

Όσον αφορά στην προστατευτική δράση των υλικών, ως προς την αύξηση του βαθμού υδροφοβίωσης της επιφάνειας των εξεταζόμενων δοκιμίων, με βάση τον προσδιορισμό της στατικής γωνίας επαφής, προστασία προσέφεραν σε ικανοποιητικό βαθμό όλα τα είδη των κατεργασιών που εφαρμόστηκαν. Οι τιμές της στατικής γωνίας επαφής όλων των κατεργασμένων δοκιμίων εμφανίζονται σαφώς υψηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των δοκιμίων αναφοράς (μη κατεργασμένα δοκίμια). Το αιώρημα των νανοσωματιδίων του  $\text{Ca(OH)}_2$  υπερέχει των υπόλοιπων και σε αυτήν τη μέτρηση. Η προσθήκη του στεατικού νατρίου επηρέασε θετικά την αύξηση της στατικής γωνίας επαφής, όμως η αλλαγή στο ποσοστό προσθήκης στεατικού νατρίου, δε φάνηκε να επηρεάζει περαιτέρω τις τελικές τιμές. Οι τιμές δηλαδή, της στατικής γωνίας επαφής είναι πολύ κοντινές, είτε πρόκειται για προσθήκη 30, είτε για προσθήκη 90 mg/l στεατικού νατρίου σε ότι αφορά την κατεργασία με το αιώρημα νανοσωματιδίων  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Ως προς τις προοπτικές που αναφύονται: περαιτέρω διερεύνηση σχετικά με το περιεχόμενο ποσοστό στεατικού νατρίου, θα άξιζε να γίνει, ώστε να μελετηθεί κατά πόσο, μια αύξηση των συγκεκριμένων ποσοστών, θα μπορούσε να επιφέρει ταυτόχρονα και περαιτέρω αύξηση στο βαθμό υδροπροστασίας. Ενδιαφέρουσα θα ήταν επίσης, η αντικατάσταση του στεατικού νατρίου με άλλα παρεμφερή υλικά και η αποτίμηση της επίδρασής τους, όπως για παράδειγμα το στεατικό ασβέστιο. Επιπλέον, θα μπορούσαν να δοκιμαστούν εναλλακτικά, κάποια είδη επιστρώσεων, όπως το διοξείδιο του τιτανίου, και να αποτιμηθεί η δράση τους σε συνδυασμό με τα ήδη δοκιμασμένα υλικά. Το ενδεχόμενο μιας πιλοτικής εφαρμογής έχει αξία, διότι θα εξασφάλιζε αφενός, μια πιο εποπτική παρατήρηση των κατεργασιών που προτείνονται, - σε πραγματικές συνθήκες έκθεσης - αφετέρου, θα έδινε τη δυνατότητα της παρακολούθησης των υλικών σε βάθος χρόνου αλλά και σε πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος, πράγμα εξίσου σημαντικό για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

## **Βιβλιογραφικές Παραπομπές**

### **Πειραματικού Μέρους**

**[1]** Θ.Ν Σκουλικίδης Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 2000, σελ. 212-213

**[2]** Θ.Ν Σκουλικίδης Ενίσχυση της αντοχής του ανθρακικού ασβεστίου Συντήρηση της επιφάνειας των Μνημείων της Ακροπόλεως ΕΣΜΑ Αθήνα 1994, σελ.36-36

**[3]** Θ.Ν Σκουλικίδης Μέθοδοι συντηρήσεως του πεντελικού μαρμάρου Πρακτικά της 5<sup>ης</sup> διεθνούς συνάντησης για την αποκατάσταση των μνημείων της Ακροπόλεως, Αθήνα, 2002, σελ.61

**[4]** Theodor Skoulikidis, Panayota Vassiliou and Katerina Tsakona Surface consolidation of pentelic marble. Criteria for the selection of methods and materials. The Acropolis case ESPR, (1), 2005, 28-33

**[5]** Marko Ukrainczyk, Jashminka Kontrec, Damir Kralj Precipitation of different calcite crystal morphologies in the presence of sodium stearate Journal of Colloid and Interface Science 329 (2009)89-96

**[6]** Hoang Vinh Tran, Lam Dai Tran, Hoang Dinh Vu, Hoang Thai Facile surface modification of nano precipitated calcium carbonate by adsorption of sodium stearate in aqueous solution Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects 366 (2010) 95-103

**[7]** Paul Fenter and Neil C.Sturchio Structure and growth of stearate monolayers on calcite First results of an in

-situ X-Ray Reflectivity study *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol.63 No 19/20 3145-3152 1999

**[8]** Xuetao Shi, Imre Bertoti, Bela Pukanscky, Roberto Rosa, Andrea Lazzeri Structure and surface coverage of water-based stearate coatings on calcium carbonate nanoparticles *Journal of Colloid and Interface Science* 362 (2011) 67-73

**[9]** L.S Gomez-Villalba, P.Lopez Arce, M.Alvarez de Buergo, R.Fort Structural stability of a colloidal solution of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanocrystals exposed to high relative humidity conditions *Applied Physics A Materials Science and Processing* (2011)104: 1249-1254

**[10]** Evin Caner Limestone Decay in historic monuments and consolidation with nanodispersive calcium hydroxide solutions Thesis, Graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University 2011

**[11]** UNI EN 1588 (2010) (English/Italian): Conservation of cultural property. Test methods: Colour measurement of surfaces p. 1-24

**[12]** M. Karoglou, A. Bakolas, N. Couloumbi, A. Moropoulou Reverse engineering methodology for studying historic buildings coatings. The case study of the Hellenic Parliament neoclassical building. *Progress in organic coatings* 72 (2011) 202-209

**[13]** Αντωνία Μοροπούλου, Σχολή Χημικών Μηχανικών Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του ΕΜΠ. Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών

τεχνικών. Επιστήμη και τεχνική των υλικών. Σημειώσεις του έβδομου εξαμήνου. Αθήνα, 2012.

**[14]** Αικατερίνη Δελέγκου Κριτήρια και μεθοδολογία αποτίμησης υλικών και στρατηγικός σχεδιασμός επεμβάσεων καθαρισμού σε μαρμάρινες επιφάνειες μνημείων. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2011

**[15]** UNI EN 15802 (2010) (English/Italian): Conservation of cultural property. Test methods: Determination of static contact angle p. 1-24

**[16]** Πηνελόπη Μπαγιάτη Κατεργασία και Τροποποίηση Πολυμερικών Υλικών για την κατασκευή και ενεργοποίηση με ηλεκτροδιαβροχή μικρορευστομηχανικών διατάξεων. Διδακτορική Διατριβή Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Χημείας, Αθήνα 2007, σελ. 7-8

**[17]** Γιώργος Βαρουφάκης Μεταλλουργική μελέτη σιδερένιων συνδέσμων του ναού της Τραπεζιάς, υστεροαρχαϊκής εποχής. Περιοδικό Αρχαιολογία και Τέχνες Τεύχος 114

**[18]** Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin P. Maravelaki-Kalaitzaki Analytica Chimica Acta 532 (2005) 187-198