

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΝΗΜΕΙΩΝ Β' ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ
ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: «Νάνο-σωματίδια του υδροξειδίου του ασβεστίου σε συνδυασμό με ενώσεις του πυριτίου για την στερέωση λίθων»

Ευαγγελία Αρβανίτη
Χημικός

Επιβλέπων: Λεκτ. Α. Μπακόλας

Αθήνα, Οκτώβριος 2013

Επιτροπή Επίβλεψης και Υποστήριξης

- Καθ. Α. Μοροπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ
- Λεκτ. Α. Μπακόλας, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ (*επιβλέπων*)
- Δρ. Α. Κωνσταντή, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ
- Υπ. Δρ. Ε. Ξυνοπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Επιτροπή Εξέτασης

- Καθ. Α. Μοροπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ
- Καθ. Μ. Μπεάζη, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ
- Καθ. Σ. Τσιβιλής, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ
- Καθ. Κ. Χαριτίδης, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ
- Λεκτ. Α. Μπακόλας, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των σπουδών του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Προστασία Μνημείων, Β' Κατεύθυνση: Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης» με σκοπό τη διερεύνηση των νάνο-διασπορών του υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ως υλικών στερέωσης πορωδών λίθων, στη συνέχεια την εφαρμογή τους σε δοκίμια λίθων Ρόδου και Ρεθύμνου και κατόπιν τη μελέτη της αλληλεπίδρασής τους με πυριτικές ενώσεις. Η εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα Λέκτορα ΕΜΠ Αστέριο Μπακόλα, για την ανάθεση καθώς και την καθοδήγηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια ΕΜΠ Αντωνία Μοροπούλου για την υποστήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην Υ. Δ. ΕΜΠ Ευαγγελία Ξυνοπούλου για τη συμμετοχή της στην επιτροπή επίβλεψης και υποστήριξης, την πολύτιμη βοήθειά της στην πραγματοποίηση και επεξεργασία των μετρήσεων, καθώς και στη συγγραφή και διόρθωση της παρούσης εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Υ. Δ. Πέτρο Σακκά, τους διδακτορικούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου Ανόργανων Υλικών, τον ΕΕΔΙΠ Νικόλαο Παναγιώτου του εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών και τον Δρ. Παναγιώτη Παπανδρέοπουλο τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, οι οποίοι μου προσέφεραν πολύτιμη βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συμφοιτητές και τις συμφοιτήτριες μου, τους γονείς μου, την αδερφή μου Όλγα και τους φίλους μου για την ενθάρρυνση και την ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου σπουδών μου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση των νάνο-διασπορών του υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ως υλικών στερέωσης πορωδών λίθων, μέσω της μελέτης της διαδικασίας της ενανθράκωσης σε διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας, η εφαρμογή τους στη συνέχεια σε δοκίμια λίθων Ρόδου και Ρεθύμνου και κατόπιν, η αποτίμηση αυτής μέσω ενόργανων και μη καταστρεπτικών μεθόδων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μελέτη της αλληλεπίδρασής τους σε συνδυασμό με πυριτικές ενώσεις.

Στο πλαίσιο της διερεύνησης της ενανθράκωσης των νάνο-διασπορών του υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ πραγματοποιήθηκε εφαρμογή Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων και Περίθλασης Ακτινών χ (XRD) για την ορυκτολογική εξέταση των κρυσταλλικών φάσεων.

Όσον αφορά την αποτίμηση της εφαρμογής της στερέωσης, πραγματοποιήθηκε φυσικοχημικός και φυσικομηχανικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων πριν και μετά την κατεργασία, διαμέσω της μέτρησης των χρωματικών παραμέτρων με Φασματοφωτομετρία (Colorimetry), της εξέτασης των επιφανειών με Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM), του προσδιορισμού του συντελεστή υδατοαπορρόφησης (Capillary Absorption Coefficient) με την εφαρμογή Υδατοαπορρόφησης μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης (Water Absorption), της εφαρμογής Υπερηχοσκόπησης (US) για τον προσδιορισμό της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων (V) και του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας (E), της μέτρησης του ρυθμού μεταφοράς υδρατμών (WVT), της περατότητας (Permeance) και της διαπερατότητας (Permeability) σε υδρατμούς, καθώς και της μελέτης των χαρακτηριστικών της μικροδομής με την εφαρμογή Πορομετρίας Υδραργύρου (MIP).

Τέλος, στο πλαίσιο της μελέτης της αλληλεπίδρασης των νάνο-διασπορών του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με το διάλυμα σταθεροποιημένου και υδρόφοβου πυριτικού καλίου σε ελεγχόμενες συνθήκες, έγινε εφαρμογή ενόργανων μεθόδων χαρακτηρισμού (FT-IR, XRD) στο εργαστήριο κατόπιν δειγματοληψίας σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για τις νάνο-διασπορές που μελετήθηκαν, η διαδικασία της ενανθράκωσης ευνοείται σε σχετική υγρασία 75%, όπου διαπιστώθηκε ότι ολοκληρώνεται στις 15 ημέρες, ενώ σε σχετικές υγρασίες 33%,

55% και 90% και σε σταθερή θερμοκρασία 20 ± 2 °C τα δείγματα δεν παρουσιάζουν πλήρη ενανθράκωση, όπως προκύπτει από την ύπαρξη του Ca(OH)_2 στα δείγματα.

Στη συνέχεια, κατά την αποτίμηση της στερέωσης σε δοκίμια λίθων παρατηρήθηκαν κάποιες μεταβολές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των λίθων μετά την κατεργασία, οι οποίες δεν προκαλούν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα χαρακτηριστικά του λίθου. Τέλος, κατά τη μελέτη του συνδυασμού των νάνο-διασπορών του Ca(OH)_2 με πυριτικές ενώσεις (υδρύαλο), διαπιστώθηκε ότι λαμβάνει χώρα η μεταξύ τους αλληλεπίδραση.

Summary

The aim of this work was the investigation of the use the nano-dispersions of calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as a stone consolidating material, through the study of the process of carbonation in different relative humidity conditions, the application then in Rhodes and Rethymno stone specimens and then to measure that through instrumental and non-destructive methods. Moreover, a study of their interaction in combination with silicate compounds.

In the context of the investigation of the carbonation of calcium hydroxide nano-dispersions, infra-red spectroscopy with Fourier transformation (FT-IR) was used, for qualitative and quantitative identification of chemical compounds which were present in samples for examination and X-Ray Diffraction (XRD) for the mineralogical examination of the crystalline phases of the samples.

Considering the application of the material in Rhodes and Rethymno stones, apart from the above mentioned methods, the following laboratory methods were applied, in order to study the changes in the physicochemical and physic-mechanical characteristics of the substrate: color parameters measurement with Spectro (Colorimetry), examination of the surfaces with Optical Microscopy (FOM), Water Absorption by Capillarity (Water Absorption) with the determination of the Water Absorption Coefficient (Water Absorption Coefficient-C), Ultrasound Velocity measurement (US), Water Vapour Permeability and *Transmission* (WVP-WVT) and study of the microstructure characteristics through Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) before and after the treatment of the stones.

Finally, in the context of the study of the interaction of nano-diasporas of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with stabilized and hydrophobic solution of potassium silicate in controlled conditions, characterization methods (FTIR, XRD) in the laboratory after sampling at specific intervals were applied.

The results showed that for the nano-dispersions studied, the process of carbonation is favored in a relative humidity of 75% and completed at 15 days, while in relative humidity 33%, 55% and 90% and a constant temperature of 20 ± 2 °C, the samples do not have complete carbonization, as evidenced by the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the samples, and the calcium carbonate occurs in other crystalline forms up to 90 days.

Then, the evaluation of the consolidation through evaluation methods, showed the widespread presence of calcium carbonate, while in general there were no significant

changes in the mineralogy, physico-chemical and mechanical characteristics of the stones after treatment with the nano-dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Finally, the investigation of the interaction of nano- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with silicate compounds (waterglass), showed a interaction, which was most conspicuous in conditions of high relative humidity.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
SUMMARY	6
1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	11
1.1. Τα Δομικά Υλικά	11
1.1.1. Εισαγωγή	11
1.1.2. Είδη δομικών υλικών	11
1.2. Παθολογία ιστορικών κατασκευών	13
1.2.1. Εισαγωγή	13
1.2.2. Παράγοντες Φθοράς	14
1.2.2.1. Φαινόμενα φθοράς σε λίθους	15
2. ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	18
2.1. Η στερέωση μνημείων	18
2.1.1. Εισαγωγή	18
2.2. Τα στερεωτικά Υλικά	19
2.2.1. Ανόργανα Στερεωτικά Υλικά	20
2.2.2. Οργανικά Στερεωτικά Υλικά	20
2.2.3. Τα νάνο-υλικά στην στερέωση μνημείων	23
2.3. Μέθοδοι στερέωσης	28
3. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	31
3.1. Διερεύνηση της χρήσης των νάνο-διασπορών του υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)_2 ως υλικών στερέωσης πορωδών λίθων	31
3.1.1. Μελέτη της Ενανθράκωσης των νάνο-σωματιδίων του Ca(OH)_2 σε ελεγχόμενες συνθήκες	31
3.1.2. Μέθοδοι ελέγχου της διαδικασίας της ενανθράκωσης	34
3.1.2.1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier	34
3.1.2.2. Περίθλαση Ακτινών Χ	35
3.2. Εφαρμογή της στερέωσης σε δοκίμια λίθου	37
3.2.1. Είδη λίθων	37
3.2.2. Ορυκτολογικός, Φυσικοχημικός και Μηχανικός Χαρακτηρισμός των δοκιμίων λίθου	39
3.2.3. Εφαρμογή της Στερέωσης στα δοκίμια λίθου	40
3.2.4. Αποτίμηση της στερέωσης μέσω ενόργανων εργαστηριακών μεθόδων	41

3.2.4.1. Μέτρηση χρωματικών παραμέτρων με Φασματοφωτομετρία (Colorimetry)	41
3.2.4.2. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)	41
3.2.4.3. Υδατοαπορρόφηση με τριχοειδή αναρρίχηση (Water Absorption) - Προσδιορισμός Συντελεστή Υδατοαπορρόφησης (Water Absorption Coefficient-C)	42
3.2.4.4. Υπερηχοσκόπηση (US)	43
3.2.4.5. Μέτρηση διαπερατότητας σε υδρατμούς (WVT-WVP)	44
3.2.4.6. Ποροσιμετρία Υδραργύρου (MIP)	45
3.2.4.7. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	46
3.2.4.8. Περίθλαση Ακτινών X (XRD)	46
3.3. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης των νάνο-σωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε συνδυασμό με πυριτικές ενώσεις	47
3.3.1. Μελέτη της αλληλεπίδρασης των νάνο-διασπορών $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με πυριτικές ενώσεις σε ελεγχόμενες συνθήκες	47
3.3.2. Ενόργανες μέθοδοι ελέγχου της αλληλεπίδρασης	48
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	49
4.1. Μελέτη της διαδικασίας της ενανθράκωσης των νάνο-διασπορών του υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$	49
4.1.1. Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	49
4.1.2. Περίθλαση Ακτινών X (XRD)	54
4.2. Εφαρμογή του στερεωτικού σε δοκίμια λίθων	55
4.2.1. Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά την διάρκεια της εφαρμογής της στερέωσης	55
4.3. Αποτίμηση της στερέωσης στα δοκίμια λίθων	57
4.3.1. Μεταβολή της μάζας μετά την εφαρμογή του στερεωτικού υλικού	57
4.3.2. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)	59
4.3.3. Μεταβολή χρωματικών παραμέτρων	67
4.3.4. Αποτίμηση της στερεωτικής δράσης διαμέσω του συντελεστή υδατοαπορρόφησης	68
4.3.5. Υπερηχοσκόπηση (US)	75
4.3.6. Μέτρηση Διαπερατότητας σε υδρατμούς (WVT)	77
4.3.7. Πορομετρία Υδραργύρου (MIP)	78

4.3.8. Αποτίμηση της ενανθράκωσης των δοκιμίων λίθων μέσω Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	82
4.3.9. Περίθλαση Ακτινών X σε δοκίμια λίθων (XRD)	84
4.4. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των νάνο-σωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου με πυριτικές ενώσεις	87
4.4.1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	87
4.4.2. Περίθλαση Ακτινών X (XRD)	94
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	101
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	103

1. Γενικό θεωρητικό μέρος

1.1. Τα Δομικά Υλικά

1.1.1. Εισαγωγή

Η γνώση του είδους των υλικών κατασκευής των μνημείων, συμπεριλαμβανομένων και των συνδετικών υλικών (από την κατασκευή τους ή από παλιές και νεότερες επεμβάσεις), οι τρόποι σχηματουργίας ή παρασκευής τους και οι ιδιότητες τους είναι πολύτιμα πρωταρχικά στοιχεία για τη συντήρησή τους. Με βάση αυτά είναι δυνατόν να πιστοποιηθούν πιο εύκολα τα είδη της φθοράς που έχουν υποστεί τα δομικά υλικά και επομένως να προβλεφθούν, να σχεδιαστούν και να επιλεγούν οι μέθοδοι και τα υλικά συντήρησης: καθαρισμός, στερέωση, προστασία.

1.1.2. Είδη δομικών υλικών

Οι κατηγορίες δομικών υλικών των μνημείων είναι τρεις. Διαφέρουν μεταξύ τους όσον αφορά στην επεξεργασία των μητρικών υλών από τις οποίες προήλθαν και χρησιμοποιήθηκαν είτε για την κατασκευή τους είτε κατά τις επεμβάσεις συντήρησης:

A) Φυσικά υλικά (πέτρες-πετρώματα, ξύλο, δέρμα, ύφασμα)

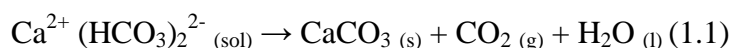
Πρόκειται για δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται χωρίς να αλλοιωθεί η χημική και η κρυσταλλική σύσταση ή η δομή των μορίων της αντίστοιχης πρώτης ύλης απ' όπου προήλθαν, και αποτελούν τα κύρια δομικά υλικά των μνημείων. Τέτοια υλικά είναι οι *πέτρες-πετρώματα*, που προήλθαν από μηχανική μόνο επεξεργασία (σχηματοουργία) της αντίστοιχης μητρικής πρώτης ύλης: πέτρωμα, ορυκτό υλικό. Στην ίδια κατηγορία υπάγονται το *ξύλο*, το *δέρμα* και το *ύφασμα* (ταφικά ευρήματα), που ανεξάρτητα από μερικές πρόσθετες –πέρα από μηχανικές- επεξεργασίες (όπως η δέψη για το δέρμα, το λουστράρισμα για το ξύλο ή η βαφή για το ύφασμα), διατηρούν σε γενικές γραμμές την αρχική χημική σύσταση και δομή τους.

Αφού τα φυσικά υλικά, όπως οι πέτρες, προέρχονται μόνο από μηχανική κατεργασία της μητρικής πρώτης ύλης, και αυτή είναι τα πετρώματα, οι πέτρες μπορούν γενικά να ονομαστούν και πετρώματα. Διακρίνουμε τρία είδη πετρωμάτων: τα πυριγενή (igneous rocks), τα ιζηματογενή (sedimentary rocks) και τα μεταμορφικά ή μεταμορφωσικά ή μεταμορφωσιγενή ή μεταμορφωμένα (metamorphic rocks).

Τα ιζηματογενή πετρώματα σχηματίστηκαν από τη διάβρωση και εξαλλοίωση των πυριγενών πετρωμάτων και γι' αυτό ονομάζονται επίσης «δευτερογενή πετρώματα». Τα πετρώματα αυτά σχηματίστηκαν με τρεις τρόπους:

α. Με μηχανικό τρόπο, δηλαδή με αποσύνθεση των πρωτογενών πυριγενών πετρωμάτων υπό την επίδραση των καιρικών συνθηκών και μεταφορά από το νερό.

β. Με χημικό τρόπο, π.χ. με καταβύθιση (ανακρυστάλλωση) ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστόλιθου) σε νερό κορεσμένο σε δισανθρακικό ασβέστιο:



γ. Με οργανικό τρόπο, ως αποτέλεσμα κατακάθισης θαλάσσιων μικροοργανισμών, φυτών ή μαλακοστράκων, οπότε το πέτρωμα είναι ασβεστόλιθος ή πυριτία (SiO_2). Στα ιζηματογενή πετρώματα ανήκουν οι ψαμμίτες (αμμόλιθοι: sandstone) και ανθρακικά πετρώματα όπως οι ασβεστόλιθοι (limestone) και οι δολομίτες (dolomites).

Οι ψαμμίτες αποτελούνται κυρίως από πυριτία με μορφή κόκκων άμμου (χαλαζία) και προέρχονται από την αποσύνθεση των πρωτογενών πετρωμάτων, συνήθως με μηχανικό τρόπο. Οι κόκκοι αυτοί συνδέονται μεταξύ τους με υλικό είτε πυριτικό (πυριτία) είτε αργιλικό (αργιλικά ορυκτά). Η συνεκτικότητα τους, εκτός από το είδος του συνδετικού υλικού, εξαρτάται και από την υγρασία. Μερικοί από αυτούς καταρρέουν με πολλή ή λίγη υγρασία, κυρίως αυτοί που έχουν αργιλικό συνδετικό υλικό, και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά.

Τα ανθρακικά πετρώματα δημιουργήθηκαν με χημικό ή οργανικό τρόπο. Σε αυτά περιλαμβάνονται οι ασβεστόλιθοι, με κύριο ορυκτό τον ασβεστίτη (τριγωνική κρυσταλλική μορφή του CaCO_3), και οι δολομίτες, με κύριο ορυκτό τον δολομίτη [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. Στους ασβεστόλιθους μπορεί να συνυπάρχει σημαντικό ποσό δολομίτη, όπως και στους δολομίτες, ασβεστίτη. Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες μπορούν να έχουν μεγάλο πορώδες και μικρή μηχανική αντοχή, όπως η κιμωλία, και σ' αυτή την περίπτωση δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά. Μερικοί από αυτούς παρουσιάζουν μεγάλη σκληρότητα, πυκνότητα και μηχανική αντοχή, παρόμοια με τα πυριγενή πετρώματα ή τα μάρμαρα. Το χρώμα τους μπορεί να είναι άσπρο, γκρίζο, γαλάζιο, ρόδινο ή κίτρινο.

Το πορώδες των ιζηματογενών πετρωμάτων κυμαίνεται μεταξύ 0,25-25% (ψαμμίτες), 5-20% (ασβεστόλιθοι), 1-5% (δολομιτικοί ασβεστόλιθοι) [1].

B) Σύνθετα υλικά

Ανάμεσα στα σύνθετα υλικά συγκαταλέγονται τα τεχνητά υλικά, τα οποία είναι τα δομικά υλικά όπου για την παρασκευή τους οι αντίστοιχες πρώτες ύλες έχουν υποστεί από τον άνθρωπο σημαντικές αλλοιώσεις χημικής και κρυσταλλικής σύστασής τους και αλλοιώσεις στη δομή των μορίων τους. Τέτοια υλικά είναι τα μέταλλα και τα κράματα, τα οποία προέρχονται από τα μεταλλεύματα [$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$], ο ασβέστης [από πέτρωμα: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (υδράσβεστος), $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$] και ο γύψος [ορυκτό: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (ημιυδρικός), $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$].

Επίσης, υπάρχουν τεχνητά υλικά που δεν προέρχονται από ένα συγκεκριμένο πέτρωμα, μέταλλευμα ή ορυκτό. Αποτελούνται από πολλές πρώτες ύλες. Τέτοια υλικά, είναι γενικά, τα τσιμέντα, τα κονιάματα, το σκυρόδεμα, τα γυαλιά, τα τούβλα, τα κεραμίδια, τα πολυμερή (πλαστικά).

1.2. Παθολογία ιστορικών κατασκευών

1.2.1. Εισαγωγή

Ως φθορά μπορεί να ονομαστεί η απομείωση στο χρόνο των ιδιοτήτων (φυσικών, χημικών, μηχανικών κ.α.) και των χαρακτηριστικών (ορυκτολογικών, υφής κ.α.), της συνοχής, των διαστάσεων και της αισθητικής των υλικών. Η μεταβολή αυτή είναι το αποτέλεσμα φυσικών, χημικών, μηχανικών και βιολογικών διεργασιών.

Η φθορά των υλικών είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης τόσο μεταξύ τους όσο και με τους περιβαλλοντικούς παράγοντες στους οποίους είναι εκτεθειμένα. Οι παράγοντες αυτοί δρουν είτε διαρκώς είτε περιοδικά, με αυξομειούμενη ένταση και καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του υλικού, ειδικά στην περίπτωση των μνημείων των οποίων το περιβάλλον δεν μπορεί ποτέ να ελεγχθεί πλήρως. Η αλληλεπίδραση εντοπίζεται στη διεπιφάνεια υλικού-υλικού ή υλικού-περιβάλλοντος. Όμως, αφού τα δομικά υλικά που εξετάζονται εδώ είναι πορώδη και συνεπώς διαπερατά από υγρά και αέρια, η φθορά λαμβάνει χώρα όχι μόνο επιφανειακά αλλά και εντός του πορώδους συστήματος τους.

1.2.2. Παράγοντες Φθοράς

Οι παράγοντες που συντελούν στη φθορά των δομικών υλικών-λίθων των ιστορικών κτιρίων και των μνημείων είναι οι ακόλουθοι:

Οι ενδογενείς παράγοντες:

- *Είδος δομικών υλικών* (πέτρες, κονιάματα, κεραμικά, γυαλιά, μέταλλα, ξύλο, σύγχρονα και σύνθετα υλικά)
- *Ιδιότητες δομικών υλικών* (ορυκτολογικές, φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές, μηχανικές)
- *Κατανομή στη μάζα* (μακροδομή-μικροδομή των υλικών)
- *Προέλευση δομικών υλικών και απόληψή τους*
- *Τεχνική και τεχνολογία παραγωγής, διαμόρφωσης και κατασκευής των δομικών υλικών*
- *Συμβατότητα* μεταξύ των δομικών υλικών
- *Ιστορία των δομικών υλικών στην κατασκευή* (τάση αρχικής κατασκευής, επεμβάσεις συντήρησης)

Οι εξωγενείς παράγοντες αναφέρονται κυρίως στο είδος των περιβαλλοντικών παραγόντων και φορτίσεων. Κάποιες από αυτές παρουσιάζονται ενδεικτικά παρακάτω:

- *Ένταση, διάρκεια και συχνότητα της επίδρασης των περιβαλλοντικών παραγόντων και φορτίσεων* (βιομηχανική, αστική ή θαλασσινή ατμόσφαιρα)
- *Είδος των μηχανικών φορτίσεων* (εφελκυστικές, διατμητικές ή θλιπτικές τάσεις, τριβή, διόγκωση πόρων υλικού, αποσάθρωση υλικού, υπερφόρτωση, σεισμικές δονήσεις, θερμοκρασιακές μεταβολές, πυρκαγιές)
- *Κατανομή περιβαλλοντικών παραγόντων* (διαφορική θερμική φόρτιση, υγρασία, κρυστάλλωση αλάτων)
- *Συνθήκες χρήσης δομικών υλικών* (λειτουργικές συνθήκες εσωτερικών ή εξωτερικών επιφανειών, πολεοδομικές κυκλοφοριακές ρυθμίσεις, δομικό περιβάλλον κατασκευής)
- *Μικροκλίμα* (προσανατολισμός, μορφολογία επιφάνειας, ιδιαίτερη θέση στο κτίριο)

- *Είδος νερού προσβολής* (ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα – νερό βροχής, διαρροές, τριχοειδή αναρρίχηση υγρασίας από το έδαφος, συμπύκνωση της ατμοσφαιρικής υγρασίας, απευθείας μεταφορά σταγονιδίων από τη θάλασσα)
- *Βιολογικοί παράγοντες* (μικροοργανισμοί, φυτά, ζώα) [2]

1.2.2.1. Φαινόμενα φθοράς σε λίθους

Είναι σημαντικό για όσους ασχολούνται με τη διάγνωση της φθοράς να έχουν υπόψη τους την μορφή με την οποία εκδηλώνεται η φθορά σε συγκεκριμένα υλικά, ώστε να είναι πιο εύκολη η εύρεση των αιτίων και των μηχανισμών που ευθύνονται για την κάθε περίπτωση. Παρακάτω αναφέρονται μερικά από τα φαινόμενα φθοράς που συναντάμε συχνά σε λίθους.

1. Επιφανειακές κρούστες

Οι επιφανειακές κρούστες ποικίλουν σε χημική σύσταση και πάχος, άλλοτε είναι προστατευτικές και άλλοτε ενισχύουν την περαιτέρω διάβρωση σε βάθος.

A. Γυψοποίηση

Αναφέρεται στον σχηματισμό γύψου με προσβολή του ανθρακικού ασβεστίου των λίθων από θειικό οξύ. Συνδέεται κυρίως με την διαβρωτική δράση των ρύπων SO_x οι οποίοι μετατρέπουν το ανθρακικό ασβέστιο των λίθων σε γύψο. Η συνεχής αποφλοίωση της φθαρμένης επιφάνειας αποκαλύπτει συνεχώς νέα επιφάνεια, που με τη σειρά της εκτίθεται στη γυψοποίηση και αποφλοίωση, με αποτέλεσμα την εξέλιξη του φαινομένου σε βάθος. Αυτό έχει σαν γενικότερο αποτέλεσμα την σταδιακή απαλοιφή των λεπτομερειών της επιφάνειας της πέτρας. Συνήθως εμφανίζεται σε περιοχές προστατευμένες από τη βροχή η οποία διαλύει τον γύψο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το πεντελικό μάρμαρο στο οποίο η διάλυση του στρώματος του γύψου στην επιφάνεια του απαλείφει τις λεπτομέρειες από το πρόσωπο και τις πτυχές του χιτώνα των Καρυάτιδων.

B. Οξίνη ανθρακική κρούστα

Στο φαινόμενο αυτό, το ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται σε όξινο ανθρακικό και στη συνέχεια με εξάτμιση του νερού σε ανακρυσταλλωμένο ανθρακικό ασβέστιο. Το στρώμα αυτό δεν έχει καλή συνοχή με το υποκείμενο ανθρακικό ασβέστιο και οδηγεί σε χαλάρωση της κρούστας που σε συνεργασία με τη βιολογική δραστηριότητα, τη χαλάρωση των αρμών και την ανάπτυξη φυτών, μπορεί

να προκαλέσει καταρρεύσεις σε τοιχοποιίες. Χαρακτηριστική η δράση της όξινης ανθρακικής κρούστας στα τείχη της Μεσαιωνικής Πόλης της Ρόδου.

Γ. Αποπλυμένες επιφάνειες – Λευκές Κρούστες

Οφείλονται σε διαδοχική διάλυση του ασβεστίτη από την όξινη βροχή όπου λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών (θερμοκρασία, σχετική υγρασία κ.α.) σχηματίζεται ανακρυσταλλωμένος ασβεστίτης με αποτέλεσμα την κοκκώδη αποσύνθεση και αποκόλληση και τη διακρυσταλλική ρήξη της συνάφειας.

Δ. Κιτρινόχρωμες κρούστες οξείδωσης (πάτινες)

Εμφανίζονται σε επιφάνειες που έχουν εκπλυθεί όπου γίνεται αναπήδηση νερού.

Ε. Τσιμεντιτικές κρούστες

Πρόκειται για σκληρό στρώμα ένυδρου πυριτικού ασβεστίου το οποίο καλύπτει τη λίθινη επιφάνεια ενώ παρουσιάζονται συνήθως πολλές κοιλότητες και ρηγματώσεις.

Στ. Φαιό – μαύρες κρούστες

Οι κρούστες αυτές είναι εγκλωβισμένες από διαφανές στρώμα δευτερογενούς ανακρυσταλλωμένου ασβεστίτη και συνδέονται σταθερά με την επιφάνεια του μαρμάρου. Συνήθως περιέχουν διάφορα αιρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας (σκόνη και αιθάλη) και οι φαιές περιοχές εμφανίζονται σε προστατευμένες επιφάνειες από το ξέπλυμα του νερού.

Ζ. Μαύρες χαλαρές αποθέσεις

Δημιουργούνται σε περιοχές προστατευμένες από το νερό. Συνήθως οφείλονται σε μαύρα ανθρακούχα σωματίδια προϊόντα ατελούς καύσης. Μπορεί να περιέχουν διάφορα σωματίδια που έχουν μεταφερθεί μέσω του αέρα.

Η. Επίδραση κονιαμάτων που περιέχουν υδραυλική άσβεστο

Πολλοί τύποι άσβεστου περιέχουν μικρές ποσότητες οργανικής ύλης που δεν προκαλούν φθορά, εκτός εάν έρθουν σε επαφή με ισχυρά αλκαλικά διαλύματα όπως, τα διαλύματα με σκόνη πλυσίματος. Αποτέλεσμα της επαφής κονιαμάτων υδραυλικής άσβεστου με αλκαλικά διαλύματα είναι ο σχηματισμός κρουστών που συνήθως εμφανίζεται με καφέ χρώμα.

Θ. Δημιουργία κρουστών από μέταλλα

Τα μέταλλα όταν σκουριάζουν συνήθως δημιουργούν μια ομοιόμορφη πάτινα οξειδωμένων μορφών του μετάλλου. Αυτά τα οξείδια μπορούν να μεταφερθούν με

διάφορους τρόπους από τα μέταλλα και να εναποτεθούν στους λίθους. Χαρακτηριστικές είναι οι κρούστες από οξειδία σιδήρου και από οξειδία χαλκού.

2. Κρυστάλλωση Αλάτων

Αναφέρεται στη μηχανική φθορά των πορωδών λίθων και δομικών υλικών μέσω της ανάπτυξης μηχανικών τάσεων στο εσωτερικό των υλικών από κρυστάλλους αλάτων και διάρρηξη της συνέχειας του υλικού, όταν οι τάσεις ξεπεράσουν την αντοχή του. Οι κύριες πηγές αλάτων σε τοιχοποιίες είναι η τριχοειδής αναρρίχηση, τα γειτονικά υλικά όπως το τσιμέντο, αλλά συχνά το ίδιο το συνδετικό κονίαμα. Αν η εξάτμιση λάβει χώρα εσωτερικά του υλικού ο τύπος αυτός της φθοράς εμφανίζεται με την μορφή κυψέλωσης δηλαδή αποκόλληση τμήματος του διερρηγμένου υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εμφάνισης κυψέλωσης ασβεστιτικού πωρόλιθου αποτελεί ο βωμός τριγλύφων Ηραίου Περαχώρας.

3. Χρήση Ασύμβατων Υλικών

A. Χρήση τσιμεντιτικών κονιαμάτων αποκατάστασης

Αν και τα τσιμεντιτικά κονιάματα χρησιμοποιούνται επιτυχημένα στις επιδιορθώσεις σύγχρονων κτηρίων σε παλαιότερες κατασκευές πρέπει να εξετάζεται η συμβατότητά τους με τα παραδοσιακά δομικά υλικά. Τα κονιάματα τσιμέντου παρουσιάζουν σχετικά μεγάλες τιμές θλιπτικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας καθιστώντας τα πολύ άκαμπτα σε σχέση με τα παραδοσιακά κονιάματα. Επίσης παρουσιάζουν γενικότερα μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής, σχεδόν διπλάσιο από εκείνον της πέτρας, με αποτέλεσμα κατά τους κύκλους ψύξης θέρμανσης να ασκούνται μηχανικές τάσεις στα υλικά που μπορεί να οδηγήσουν σε ρηγματώσεις.

B. Χρήση υλικών με ασύμβατη μικροδομή

Η αντικατάσταση και συμπλήρωση φθαρμένων λιθοσωμάτων από συμπαγέστερους και μικρότερου πορώδους υγιείς λίθους, οδηγεί σε ένταση των φαινόμενων φθοράς στη διεπιφάνεια παλαιού – νέου υλικού [1, 3-5].

2. Ειδικό Θεωρητικό Μέρος

2.1. Η στερέωση μνημείων

2.1.1. Εισαγωγή

Η στερέωση των μνημείων και των έργων τέχνης αποτελεί το στάδιο μετά τον καθαρισμό και το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό. Η στερέωση εντάσσεται στις μεθόδους αποκατάστασης και προστασίας δομικών υλικών μνημείων και ιστορικών κατασκευών και αποσκοπεί στην *αποκατάσταση της συνοχής διαβρωμένων λίθων* (ενίσχυση της δομής), στη *βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των λίθων* και στην *ενίσχυση της ανθεκτικότητας του λίθου* έναντι των συγκεκριμένων εκάστοτε παραγόντων φθοράς.

Για τη στερέωση και την προστασία του διαβρωμένου υλικού, απαιτούνται τα εξής:

1. Να είναι γνωστές οι λεπτομέρειες του μηχανισμού δράσης του κάθε παράγοντα φθοράς.
2. Να είναι γνωστές οι ιδιότητες των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν.
3. Να έχουν μελετηθεί τα χαρακτηριστικά του συστήματος: λίθος - υλικό κατεργασίας.
4. Να έχει εφαρμοστεί το υλικό στερέωσης σε πιλοτικές δοκιμές στο φυσικό περιβάλλον, δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα.
5. Να είναι πρακτικά εύκολη η εφαρμογή του υλικού στο λίθο.
6. Να διασφαλίζεται η αντιστρεψιμότητα της κατεργασίας.

Η αποτίμηση της αποτελεσματικότητας και της συμπεριφοράς των εξεταζόμενων στερεωτικών υλικών βασίζεται στις γενικότερες προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν τα στερεωτικά υλικά, οι οποίες συνοψίζονται ως εξής:

1. Αξία στερέωσης με σκοπό την αποκατάσταση της συνοχής των σωματιδίων του διαβρωμένου υποστρώματος.
2. Ενίσχυση της ανθεκτικότητας του μητρικού υλικού στο χρόνο, ώστε το στερεωμένο υπόστρωμα να παρουσιάζεται τόσο ανθεκτικό όσο και υγιές.
3. Ικανοποιητικό βάθος διείσδυσης του υλικού στερέωσης, ώστε να εμποτίζει το υπόστρωμα σε όλο το βάθος του διαβρωμένου στρώματος.
4. Μικρές μεταβολές στην κατανομή του πορώδους του υποστρώματος, ώστε να αυξάνονται οι μηχανικές αντοχές και να εμποδίζεται η κρυστάλλωση αλάτων.

5. Αποδεκτή επίδραση και έλεγχος στη μεταφορά υγρασίας, ώστε να επιτρέπεται η διαπνοή στο στερεωμένο υπόστρωμα και να μη συσσωρεύονται ποσά υγρασίας πίσω από το εξωτερικό κατεργασμένο στρώμα (φυσικο-χημική συμβατότητα υποστρώματος-στερεωτικού).
6. Φυσικό - μηχανική συμβατότητα του στερεωτικού με το αυθεντικό υλικό, ώστε να αυξάνονται οι μηχανικές αντοχές.
7. Αποφυγή της χρωματικής ή έστω συνοχής, διατήρηση των χρωματικών χαρακτηριστικών του υποστρώματος, καθώς και χρήση υλικών φιλικά προς το περιβάλλον.

2.2. Τα Στερεωτικά Υλικά

Η αύξηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στα δομικά υλικά επιτάχυνε σημαντικά τις διαδικασίες φθοράς στα μνημεία και τις ιστορικές κατασκευές, γεγονός που έχει συμβάλει στην όλο και μεγαλύτερη ανάπτυξη της ερευνητικής δραστηριότητας προς την κατεύθυνση των επεμβάσεων συντήρησης και αποκατάστασης των μνημείων, καθώς επίσης και την αύξηση του ενδιαφέροντος του επιστημονικού τομέα για την παραγωγή νέων συμβατών υλικών [6]. Οι εφαρμογές στερεωτικών υλικών τις τελευταίες δεκαετίες αφορούν κυρίως τη χρήση ακρυλικών υλικών, βινυλο-οξικών, αιθυλοπυριτικών, πολυσιλοξάνιων, πολυουρεθάνων, εποξεικών ρητινών [7]. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις, η χρήση συνθετικών πολυμερών υλικών λειτούργησε ως καταλυτικός παράγοντας που επιτάχυνε διάφορες χημικές διεργασίες, με άμεση συνέπεια την εμφάνιση μεγάλων αλλαγών στα έργα τέχνης όπως αποσυνδέσεις, ή αποφλοιώσεις των επιφανειών [8].

Τα ανθρακικά πετρώματα, όπως είναι ο ασβεστόλιθος και το μάρμαρο, τα οποία και αποτελούν αντικείμενο ενδιαφέροντος της παρούσας μελέτης, χρησιμοποιούνται ευρέως από αρχαιοτάτων χρόνων ως δομικά υλικά στο χώρο της αρχιτεκτονικής. Δεδομένου ότι τέτοιου τύπου λίθοι είναι επιδεκτικοί σε διάφορους μηχανισμούς διάβρωσης, (π.χ. κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων, κύκλους ψύξης θέρμανσης, διογκώσεις αργλικών ενώσεων [9]), η ανάπτυξη αποτελεσματικών υλικών στερέωσης για ανθρακικά πετρώματα αποτελεί βασικό στόχο όσον αφορά στην διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς. Για την ενίσχυση αυτού του είδους των λίθων σήμερα χρησιμοποιούνται ανόργανα υλικά ασβεστιτικής κυρίως σύστασης, πολυμερή και πυριτικά στερεωτικά υλικά (αλκοξυσιλάνια) [10, 11].

2.2.1. Ανόργανα Στερεωτικά Υλικά

Τα ανόργανα στερεωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη στερέωση περιλαμβάνουν κυρίως διάφορες ανόργανες ενώσεις του πυριτίου, όπως πυριτικά αλκάλια και φθοριοπυριτικά, καθώς επίσης και υδροξείδια αλκαλικών γαιών, όπως υδροξείδιο του ασβεστίου, του στροντίου και του βαρίου. Η δράση των ανόργανων στερεωτικών υλικών έγκειται στη βελτίωση της συνοχής του λίθου μέσω της εναπόθεσης ανόργανων σωματιδίων που λειτουργούν ως συνδετικό υλικό ανάμεσα στους κόκκους του διαβρωμένου λίθου [12]. Τα περισσότερα ανόργανα στερεωτικά σχηματίζουν μία λευκή αδιάλυτη φάση μέσα στα κενά και τους πόρους του λίθου, είτε λόγω της κατακρήμνισης κάποιου άλατος, είτε από τη χημική αντίδραση με το λίθο. Ωστόσο, η εφαρμογή ανόργανων στερεωτικών δεν έχει δώσει ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα και πολλές φορές έχει οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού φθοράς των λίθων [13-15]. Μερικές από τις αιτίες της χαμηλής απόδοσής τους είναι η τάση τους να σχηματίζουν σκληρές κρούστες, ο σχηματισμός διαλυτών αλάτων ως παραπροϊόντων, η ανάπτυξη κατακρημνισμένων κρυστάλλων και η αμφισβητήσιμη ικανότητά τους να συνδέουν τους κόκκους του υλικού. Η ύπαρξη χημικής συγγένειας ανάμεσα στο διαβρωμένο υλικό και στο υλικό πληρώσεως, προκειμένου η σύνθεση της σχηματιζόμενης φάσης να πλησιάζει εκείνη του μητρικού υλικού, θεωρείται σημαντική παράμετρος όσον αφορά στο βαθμό απόδοσης των στερεωτικών υλικών [16, 17].

Το υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου (ασβεστόνερο) είναι ένα από τα πιο απλά προϊόντα στερέωσης που έχουν χρησιμοποιηθεί για την προστασία και τη στερέωση του ασβεστόλιθου. Ο μηχανισμός δράσης του εν λόγω υλικού βασίζεται στη μετατροπή του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό άλας του ασβεστίου μετά την εξάτμιση του διαλύτη-φορέα, λόγω της αντίδρασής του με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας.

2.2.2. Οργανικά Στερεωτικά Υλικά

Τα οργανικά πυριτικά στερεωτικά υλικά (αλκοξυσιλάνια) ενδείκνυνται για την στερέωση ψαμμιτών που περιέχουν ενώσεις του πυριτίου, καθώς η δράση τους έγκειται στο σχηματισμό και την ενσωμάτωση ενώσεων πυριτικής σύστασης (π.χ. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) στο εσωτερικό των πόρων του λίθου.

Τα αλκοξυσιλάνια είναι μια οικογένεια μονομερών μορίων, τα οποία όταν έρχονται σε επαφή με το νερό (είτε μέσω της ατμοσφαιρικής υγρασίας, είτε μέσω της

Αντίθετα, σε ασβεστιτικούς λίθους το silica-gel καταβυθίζεται μέσα στους πόρους, με αποτέλεσμα την απλή πλήρωση και ως εκ τούτου τον μηχανικό δεσμό με το υπόστρωμα.

Η ευρέως διαδεδομένη χρήση του πυριτικού αιθυλεστέρα οφείλεται στη χημική ανόργανη - οργανική σύνθεσή του, τα μικρά μεγέθη μονομερών και το χαμηλό ιξώδες, τα οποία παρέχουν:

1. μεγάλο βάθος διείσδυσης,
2. καλή συμβατότητα με το υπόστρωμα (λόγω της ανόργανης φύσης του τελικού προϊόντος, δηλαδή του υδροξειδίου του πυριτίου),
3. σταθερότητα με το εξωτερικό περιβάλλον (ακτινοβολία UV, ρύπανση, κλπ.), σε αντίθεση με άλλα στερεωτικά υλικά,
4. μικρή μείωση του ανοικτού πορώδες και ως εκ τούτου, της διαπερατότητας σε υδρατμούς,
5. σχηματισμός πτητικών και μη επιβλαβών για το λίθο παραπροϊόντων (πχ. αιθανόλη και νερό).

Ωστόσο, παρά την ευρεία χρήση του πυριτικού αιθυλεστέρα, τρία είναι τα κύρια μειονεκτήματα που έχουν προσδιοριστεί για αυτόν:

- Η έλλειψη χημικής συγγένειας με ασβεστιτικά υποστρώματα. Πολλές μελέτες έχουν εστιάσει στην αντιμετώπιση του εν λόγω μειονεκτήματος. Μια ερευνητική προσπάθεια που βρίσκεται τώρα σε εξέλιξη επικεντρώνεται στην επίλυση αυτού του προβλήματος μέσω της προκαταρκτικής στερέωσης του ασβεστιτικού λίθου με όξινο τρυγικό αμμώνιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αρχικά το σχηματισμό του τρυγικού ασβεστίου και στη συνέχεια τη συμπύκνωση με πυριτικό αιθυλεστέρα και τη δημιουργία Si-O-C δεσμών.
- Η εμφάνιση ρηγματώσεων και συρρίκνωσης του υλικού κατά τη διάρκεια της ξήρανσης.
- Η αργή αντιδραστικότητά του, η οποία βελτιώθηκε ωστόσο μέσω της προσθήκης καταλύτη.

Ωστόσο, ενθαρρυντικές είναι οι βελτιώσεις προς αυτή την κατεύθυνση που βρίσκονται σε εξέλιξη, μέσω της προσθήκης νανοσωματιδίων, της εισαγωγής πρόσθετων ή του υβριδισμού με υδροξύλιο του πολυδιμέθυλοσιλοξανίου [19].

2.2.3. Τα νάνο-υλικά στην στερέωση μνημείων

Η νάνο-δομή των κρυσταλλικών φάσεων από κοινού με το μέσο διασποράς αποτελούν μια κρίσιμη παράμετρο για την αποτελεσματικότητα της στερέωσης. Σύμφωνα με τους Baglioni et al., το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει σημαντικά την δραστηριότητα και την διεισδυτική ικανότητα των στερεωτικών στο πορώδες δίκτυο του λίθου. Τα ανόργανα νάνο-σωματίδια μπορούν να παραχθούν με δυο διαφορετικές θεμελιώδεις διαδικασίες, είτε με διάσπαση (break-down), είτε με επαγωγικές μεθόδους (bottom-up). Όταν το ζητούμενο τελικό προϊόν είναι ο σχηματισμός μικρής ποσότητας ανόργανων νάνο-σωματιδίων, τότε η κατακρήμνιση των στερεών κατά την υγρή φάση (αντίδραση μεταξύ δυο ή περισσότερων αναμειγμένων διαλυμάτων) αντιπροσωπεύει μια αξιόπιστη μέθοδο. 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 επιλεγούν καταλλήλως επιτρέπουν τον έλεγχο του μεγέθους των νάνο-σωματιδίων. Ο απώτερος σκοπός είναι η προετοιμασία σωματιδίων συγκεκριμένης πολύ-διασκορπισιμότητας με ένα όριο διαρροής ανεκτό.

Παράλληλα με την σύνθεση των νάνο-σωματιδίων η προετοιμασία ενός κολλοειδούς συστήματος για στερεωτικούς σκοπούς απαιτεί τη σταθερή διασπορά τους. Συστήματα ομογενοποίησης με υπερήχους χρησιμοποιούνται συνήθως για την επίτευξη μιας σχετικά σταθερής διασποράς. Επίσης, όσον αφορά τον διαλύτη, σε γενικές γραμμές διαλύτες με χαμηλή επιφανειακή τάση ευνοούν τη διείσδυση των νάνο-σωματιδίων στο πορώδες του υποστρώματος, ενώ διαλύτες με υψηλό σημείο βρασμού τείνουν να παραμένουν στους πόρους αναστέλλοντας τη διαδικασία σταθεροποίησης - gelling του στερεωτικού, η οποία λαμβάνει χώρα κατά την ξήρανση [20].

Τα νάνο-σωματίδια υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)_2 ανήκουν στην κατηγορία κολλοειδών αιωρημάτων (διασπορές στερεών σωματιδίων τάξεως 10^{-9} m). Το υλικό το οποίο αποτίθεται μετά την εφαρμογή και την εξάτμιση του οργανικού διαλύτη (αλκοόλες) είναι υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2) το οποίο μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και προκαλεί αύξηση της συνοχής του αποσαθωμένου υλικού. Η κατεργασία νάνο-διασπορών του υδροξειδίου του ασβεστίου σε αλκοόλες με ακρυλικά πολυμερή και αλκοξυσιλάνια έχει

χρησιμοποιηθεί για τη διατήρηση *in situ* νεολιθικών πήλινων ευρημάτων στην περιοχή του Δισπηλίου Καστοριάς [21].

Επιπλέον, σύμφωνα με την εργασία των *P. López-Arce κ.α., 2010*, νάνο-σωματίδια σβησμένου ασβέστη Ca(OH)_2 εκτέθηκαν σε 33% και 75% σχετική υγρασία (%RH) προς στερέωση δειγμάτων λίθων δολομίτη. Εφαρμόστηκαν μη καταστροφικές τεχνικές, όπως Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση με Δέσμη Ηλεκτρονίων (SEM/EDS), Φασματοσκοπία, Υδατοαπορρόφηση με τριχοειδής αναρρίχηση υπό κενό, Υπερηχοσκόπηση, Φασματοσκοπία Πυρηνικού Συντονισμού (NMR), Οπτική ανάλυση της τραχύτητας του υποστρώματος, καθώς και Περίθλαση Ακτινών Χ (XRD), για την στοιχειακή μικροανάλυση και για τον προσδιορισμό των χημικών, μορφολογικών και φυσικών ιδιοτήτων των λίθων, πριν και μετά από 20 ημέρες από την επεξεργασία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε 75% RH ευνοείται η διαδικασία της στερέωσης, βελτιώνοντας τις υδραυλικές ιδιότητες των δειγμάτων. Το υλικό στερέωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν αιώρημα Ca(OH)_2 με εμπορικό όνομα Nanorestore [22].

Επίσης από τους *P. López-Arce κ.α., 2011*, στερεωτικό προϊόν βασισμένο σε νανοσωματίδια σβησμένης ασβέστου (εμπορικό όνομα Nanorestore, CSGI Consortium), συγκέντρωσης 5 g/l, εκτέθηκε σε διαφορετικά ποσοστά σχετικής υγρασίας 33%, 54%, 75% και 90% κατά τη διάρκεια 7, 14, 21 και 28 ημερών. Ο χαρακτηρισμός των νάνο-σωματιδίων και των παραχθέντων πολύμορφων του ανθρακικού ασβεστίου έγινε με φασματοσκοπία Raman, με TEM, με ESEM, με EDES και με XRD. Η κατακρήμνιση και ο μετασχηματισμός των πολύμορφων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την σχετική υγρασία. Υψηλότερα ποσοστά σχετικής υγρασίας (75%-90%) δημιούργησαν άμορφο ανθρακικό ασβέστιο, μονοδροκαλσίτη καθώς επίσης ασβεστίτη, αραγωνίτη και βατερίτη, ταχύτερη ενανθράκωση και μεγαλύτερα σωματίδια με υψηλότερη κρυσταλλικότητα. Χαμηλότερα ποσοστά σχετικής υγρασίας (33%-54%) δημιούργησαν κυρίως πορτλαντίτη και βατερίτη, ενώ παρουσίασαν βραδύτερη ενυδάτωση και μικρότερα σωματίδια με χαμηλότερη κρυσταλλικότητα. Η υψηλή δραστηριότητα και οι εξαιρετικές ρεολογικές ιδιότητες του υδροξειδίου του ασβεστίου σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος των σωματιδίων παίζουν πρωταρχικό ρόλο. Η ενανθράκωση αποτελεί κυρίαρχη απαίτηση στην περίπτωση της χρήσης του Ca(OH)_2 , με σκοπό τη στερέωση αποσαθρωμένων ανθρακικών λίθων με τους οποίους παρουσιάζει παρόμοια σύσταση. Η χρήση των νάνο-σωματιδίων του Ca(OH)_2 βασίζεται στο γεγονός ότι η ειδική επιφάνεια ενός

στερεού αυξάνεται εκθετικά με τη μείωση του όγκου του. Επομένως, τα σωματίδια αποκτούν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια για να αντιδράσουν και μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης. Ο μηχανισμός του σχηματισμού των κρυστάλλων και της υφής είναι σημαντικός, εντούτοις παραμένει άγνωστος σε μεγάλο βαθμό. Υπάρχουν τουλάχιστον έξι διαφορετικές φάσεις του ανθρακικού ασβεστίου, τρία άνυδρα κρυσταλλικά πολύμορφα (καλσίτης, αραγωνίτης, βατερίτης), τρεις ένυδρες μορφές μονουδροκαλσίτης, κρυσταλλικός εξαυδρίτης (ικαίτης) και ένα άμορφο ένυδρο ανθρακικό ασβέστιο. Οι φυσικές ιδιότητες του κρυσταλλικού προϊόντος εξαρτώνται ιδιαίτερω από το ποσοστό της παρουσίας κάθε πολύμορφου σ' αυτό. Η υγρή ατμόσφαιρα επιδρά στον ασβέστη μέσω των ακόλουθων βημάτων:

α) φυσική προσρόφηση του νερού μέσω της υγρασίας της ατμόσφαιρας στην επιφάνεια των κόκκων

β) στη συνέχεια, το νερό αυτό επιτρέπει τη διάλυση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε ιόντα Ca^{2+} και OH^- . Επιπλέον, η διάλυση του CO_2 σε συνθήκες βασικού pH (περίπου 10) αποδίδει ιόντα CO_3^{2-} [23].

Φθαρμένος ασβεστόλιθος σε ιστορικά μνημεία έχει στερεωθεί με διάλυμα νάνο-διασπορών του υδροξειδίου του ασβεστίου. Η μελέτη αυτή έγινε από τον *Evin Caner* (2011) και αφορά σε καρστικούς λίθους του Nemrut Dağ που βρίσκεται στην Τουρκία. Κύριος στόχος της εργασίας ήταν η αντιμετώπιση της διογκωτικής δράσης των clays και η βελτίωση των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του επεξεργασμένου ασβεστόλιθου. Κατά τη διάρκεια της μελέτης πραγματοποιήθηκαν πλήθος μετρήσεων για τη μελέτη των πετρογραφικών χαρακτηριστικών, όπως Περίθλαση Ακτινών X (XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση με Δέσμη Ηλεκτρονίων (SEM/EDS) για την στοιχειακή μικροανάλυση και για τον χαρακτηρισμό των ορυκτολογικών τύπων. Επιπλέον, έγιναν μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων, όπως φαινόμενη πυκνότητα, ολικό πορώδες, καθώς και μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και του μέτρου ελαστικότητας μέσω της ταχύτητας υπερήχων. Στο XRD καταγράφηκαν οι κρυσταλλικές φάσεις χαλαζία, καολινίτη, ιλλίτη, αλβίτη, γκαιτίτη και σμηκτικών ομάδων. Για τον έλεγχο του βάθους διείσδυσης προστέθηκε μικρή ποσότητα χρωστικής ένωσης, καλσεΐνη, η οποία μετατρέπει το υδροξείδιο του ασβεστίου σε φωσφορούχο κάτω από υπεριώδη φωτισμό, με αποτέλεσμα να γίνεται πιο εύκολος ο εντοπισμός του. Μετά την επέμβαση, προέκυψε αύξηση της ταχύτητας

των υπερήχων γεγονός που υποδεικνύει την επιθυμητή αύξηση των φυσικομηχανικών αντοχών. Η ενανθράκωση υφίσταται μετά από 72 ώρες σε υψηλή σχετική υγρασία (75%-80%) και ατμόσφαιρα πλούσια σε διοξείδιο του άνθρακα (5%), χωρίς να ολοκληρωθεί πλήρως. Προστέθηκε το στεαρικό νάτριο σε διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου, με σκοπό την καλύτερη στερεωτική δράση κατά την ενανθράκωση και την πρόσφυση με το υπόστρωμα, αλλά και με τους εκ νέου διαμορφούμενους κρυστάλλους του ασβεστίτη. Δεν σημειώθηκαν αλλαγές στο σχήμα των κρυστάλλων, υπήρξε όμως αλλαγή στο μέγεθος των συμμετεχόντων ασβεστιτικών κρυστάλλων, οι οποίοι ως μεγαλύτεροι διευκόλυναν και την πρόσφυση στα κενά και τις μικρορωγμές [24].

Τα νανοσωματίδια του υδροξειδίου του ασβεστίου σε αλκοόλες έχουν χρησιμοποιηθεί σε μνημεία σε μελέτη των *L.Dei et B.Salvadori, 2006*. Ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των ανόργανων συμβατών θεραπείες, με βάση σωματίδια του Ca(OH)_2 (σβησμένη άσβεστος) σε συγκεντρώσεις νάνο, διασκορπισμένα σε αλκοολούχα μέσο, ως μέσο στερέωσης για ασβεστόλιθους και βαμμένες επιφάνειες που επηρεάζονται από διάφορα είδη της φθοράς. Οι εργαστηριακές δοκιμές διεξήχθησαν σε ανθρακικές, χαμηλού πορώδους πέτρες και σε τοιχογραφίες. Οι εκ νέου συγκεντρώσεις στο στάδιο της αποτελεσματικότητας ερευνήθηκε με επιφανειακές αναλύσεις BET και SEM-EDX, ώστε να ληφθεί μια εκτίμηση του βάθους της διείσδυσης του προϊόντος στο εσωτερικό της πορώδους μήτρας, υιοθετώντας νανοσωματίδια του υδροξειδίου του μαγνησίου ως δείκτες. Οι αλλαγές στις υδατοαλληλοεπιδράσεις αξιολογήθηκαν με μετρήσεις υδατοαπορρόφησης τριχοειδούς αναρρίχησης. Η εδραίωση του εφαρμοζόμενου υλικού επισημάνθηκε επίσης και από παρατηρήσεις με θερμογραφία υπερύθρου στις εφαρμοσμένες περιοχές των βαμμένων επιφανειών. Όλα τα αποτελέσματα συγκλίνουν στην εξατομίκευση των νανομετρικών διαστάσεων σωματιδίων της σβησμένης ασβέστου ως ένα καινοτόμο, πλήρως συμβατό και αποτελεσματικό υλικό για την εδραίωση καλλιτεχνικών (με βάση ασβέστη τοιχογραφίες) και αρχιτεκτονικών (ασβεστόλιθοι) επιφανειών. Μετά την εφαρμογή του υδροξειδίου του ασβεστίου στην επιφάνεια της τοιχογραφίας στην εκκλησία San Zeno παρατηρήθηκε με θερμογραφία υπερύθρου εξομάλυνση του στερεωτικού μέσου σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένη περιοχή. Η διασπορά εφαρμόστηκε στα μεγαλύτερα τμήματα των τοιχογραφιών και τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν ήταν θετικά, τόσο στην αύξηση της συνοχής, όσο και από αισθητικής απόψεως [25].

Νανοσωματίδια του υδροξειδίου και του ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου χρησιμοποιήθηκαν για την αποκατάσταση και την προστασία τοιχοποιιών, χαρτιού και ξύλου κατά τη διάρκεια της μελέτης των *P. Baglioni et R. Giorgi, 2006*. Στη συγκεκριμένη ανασκόπηση αναφέρονται οι πιο πρόσφατες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στη συντήρηση και την αποκατάσταση των μνημείων της παγκόσμιας πολιτιστικής κληρονομιάς. Τα νανοσωματίδια του υδροξειδίου και του ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου εφαρμόστηκαν στην συντήρηση τοιχοποιιών των Μάγια στο Μεξικό και στην αποξίνιση (μείωση της οξύτητας) εγγράφων χαρτιού και ξύλου. Επισημαίνονται οι συνθετικές πορείες, που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή νανοσωματιδίων και η μελέτη των μαλακών και των σκληρών νανοδομημένων υλικών, που θεωρείται ένα αναδυόμενο πεδίο για τις επόμενες δεκαετίες. Τα νανοϋλικά χαρακτηρίζονται από μήκη κλίμακας κάτω των 100 nm σε μία ή περισσότερες διαστάσεις. Τα συμβατικά κοκκώδη υλικά αποτελούνται από κόκκους των οποίων οι διαστάσεις κυμαίνονται από μικρά έως μερικά χιλιοστά, κάθε κόκκος περιέχει δισεκατομμύρια άτομα [26].

Τέλος, νάνο-διασπορές του πυριτικού αιθυλεστέρα διερευνήθηκαν από τους *F. Sandrolini, E. Franzoni et B. Pigino, 2012*, για τη στερέωση και την προστασία οπλισμένου σκυροδέματος και μοντέρνων τσιμεντιτικών κονιαμάτων Art Nouveau, κλπ. Σύμφωνα με τους *Sandrolini et al. (2012)*, παρά την ευρεία χρήση του πυριτικού αιθυλεστέρα στην στερέωση λίθου, η διερεύνηση της δραστηριότητά του σε διαφορετικά υποστρώματα είναι ακόμα σε εξέλιξη. Η ποζολανική συμπεριφορά του πυριτικού αιθυλεστέρα διερευνάται, μέσω πειραματικών μειγμάτων του εμπορικού πυριτικού αιθυλεστέρα και του σβησμένου ασβέστη, φαίνεται να σχηματίζεται ο δεσμός C-S-H. Η ικανότητα του πυριτικού αιθυλεστέρα να διεισδύει στους πόρους δομικών υλικών όπως ένα υγρό διάλυμα και, μόνο μετά από την σκλήρυνση, να δημιουργεί ένα ποζολανικό υλικό ενθαρρύνει την εφαρμογή του πυριτικού αιθυλεστέρα στη στερέωση και στην προστασία οπλισμένου σκυροδέματος, όπως και στην στερέωση μοντέρνων τσιμεντιτικών κονιαμάτων που έχουν καλλιτεχνική αξία (τσιμεντιτικά κονιάματα Art Nouveau, κλπ.). Η ποζολανική επίδραση του πυριτικού αιθυλεστέρα μπορεί να αξιοποιηθεί επίσης και για την διαμόρφωση των νέων υλικών στερέωσης (π.χ. νανοϋλικά). Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ένας εμπορικά διαθέσιμος πυριτικός αιθυλεστέρας (Estel 1000, CTS, Ιταλία, με συγκεκριμένα φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά) και ένας εμπορικά διαθέσιμος σβησμένος ασβέστης (Cari, Ιταλία). Πριν την παρασκευή των δειγμάτων αυξήθηκε η

συγκέντρωση του διαλυματος του πυριτικού αιθυλεστέρα με εξάτμιση του διαλύτη (μέχρι μείωσης του βάρους στο 20%), με σκοπό την καλύτερη αλληλεπίδρασή του με τον σβησμένο ασβέστη. Η περιεκτικότητα του σβησμένου ασβέστη σε ανθρακικά προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Dietrich – Frühling. Τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των μιγμάτων εξετάστηκαν, μετά την σκλήρυνση, με Ποροσιμετρία Υδραργύρου, ενώ μέσω της εφαρμογής υδαταπορρόφησης σε περιβαλλοντική πίεση προσδιορίστηκε η μεταβολή του βάρους (WA%). Στα πλαίσια της αποτίμησης των μιγμάτων, εφαρμόστηκαν επίσης οι τεχνικές της περίθλασης ακτινών X (XRD), της θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA Q50), καθώς και της φασματοσκοπίας υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) [19].

2.3. Μέθοδοι στερέωσης

Μετά τη διαγνωστική μελέτη των ιδιοτήτων των αυθεντικών υλικών και των μηχανισμών φθοράς τους σε κάθε ιστορικό μνημείο ακολουθούν οι επεμβάσεις συντήρησης, στις οποίες περιλαμβάνεται η προ-στερέωση (μόνο σε περιπτώσεις προχωρημένης διάβρωσης) και η στερέωση.

Για τη στερέωση των μνημείων και των έργων τέχνης ακολουθούνται οι παρακάτω τρόποι στερέωσης:

A) Εμβάπτιση του υλικού στο διάλυμα του στερεωτικού υλικού

Η μέθοδος εφαρμόζεται σε μικρά αντικείμενα και σε περιπτώσεις όπου η επιφάνεια του αντικειμένου είναι σε καλή κατάσταση. Το αντικείμενο εμβαπτίζεται ολόκληρο σε ειδική δεξαμενή που περιέχει το διάλυμα του στερεωτικού υλικού, σε πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για να προστατευθεί το αντικείμενο από τυχόν ξυσίματα ή σπασίματα των αποσαθρωμένων τμημάτων της επιφάνειάς του, είναι απαραίτητο να τυλίγεται με κάποιο προστατευτικό υλικό, όπως λεπτό φύλλο ουδέτερου χαρτιού ή κάποιο πανί [12].

B) Εφαρμογή του στερεωτικού διαλύματος με επικάλυψη στην επιφάνεια που έχει υποστεί φθορά

Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται σε περιπτώσεις μεμονωμένων αντικειμένων (γυάλινα αντικείμενα, κεραμικά, μεταλλικές επιφάνειες). Χρησιμοποιούνται ειδικά μαλακά πινέλα [4].

Γ) Εφαρμογή του στερεωτικού διαλύματος με κομπρέσα που έχει εμποτιστεί με το διάλυμα του στερεωτικού υλικού

Για την κατασκευή της κομπρέσας χρησιμοποιείται ουδέτερο χαρτί σε μικρά κομμάτια και όταν αυτή εφαρμοστεί στην επιφάνεια καλύπτεται με φύλλο κάποιου πολυμερούς, που είναι αδρανές στο διαλύτη του στερεωτικού, για να αποφεύγεται η γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη από την κομπρέσα. Η μέθοδος εφαρμόζεται συνήθως σε επιφάνειες λίγο έως πολύ σαθρές, που αποφεύγεται η απομάκρυνση των διαφόρων αποφλοιώσεων και επιτυγχάνεται η στερέωσή τους. Μια βελτίωση της μεθόδου περιλαμβάνει την εφαρμογή της κομπρέσας επάνω στην επιφάνεια και στη συνέχεια την τροφοδοσία, με αργή ροή, του διαλύματος του στερεωτικού υλικού [4].

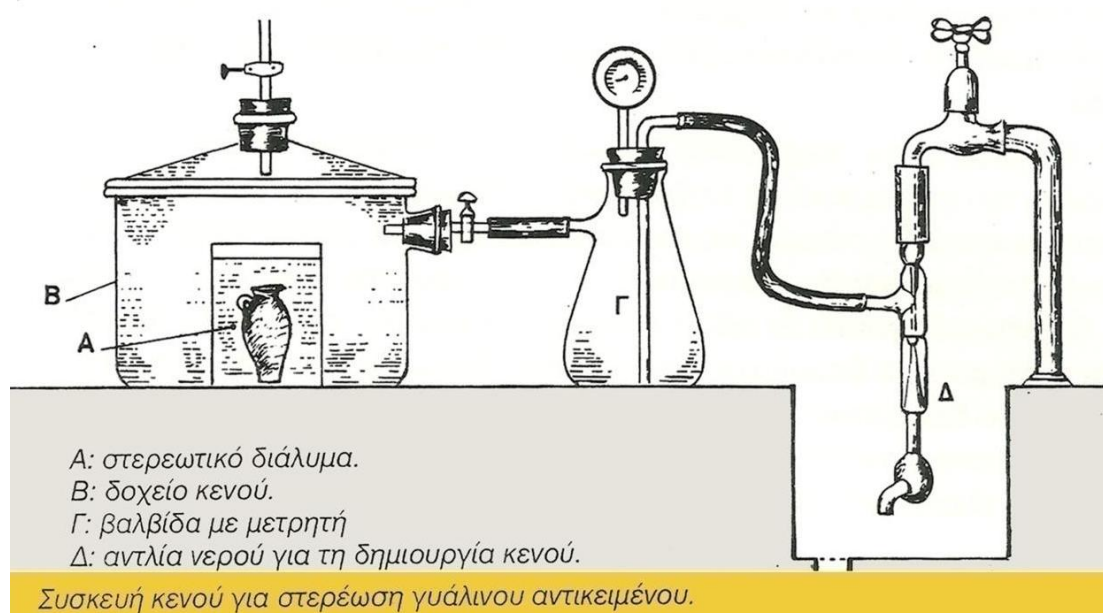
Δ) Εφαρμογή του στερεωτικού διαλύματος με ψεκασμό

Στο σημείο αυτό, ψεκάζεται η επιφάνεια με το στερεωτικό διάλυμα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε επιτόπου στερεώσεις και στο εργαστήριο και χαρακτηρίζεται από τη σημαντική εισχώρηση του στερεωτικού στους πόρους του υλικού του αντικειμένου. Ο ψεκασμός γίνεται με ειδική συσκευή πεπιεσμένου αέρα, όπου τροφοδοτείται το στερεωτικό διάλυμα σε διάφορες συγκεντρώσεις. Η πίεση και η ροή του στερεωτικού διαλύματος ρυθμίζονται κατάλληλα και συνήθως σε σαθρές επιφάνειες εφαρμόζονται χαμηλές πιέσεις, ενώ ο ψεκασμός γίνεται σε κλειστή συσκευή αφενός για να μην εκτινάσσεται το στερεωτικό διάλυμα στη γύρω περιοχή και το χρήστη και αφετέρου για να συλλέγεται και να ανακυκλώνεται το στερεωτικό διάλυμα [4].

Ε) Εφαρμογή του στερεωτικού διαλύματος στην επιφάνεια του υλικού σε κενό αέρα

Με τη μέθοδο αυτή διευκολύνεται η στερέωση για γυάλινα, κεραμικά και μεταλλικά αντικείμενα καθώς και για αντικείμενα από πετρώματα. Είναι μέθοδος με την οποία επιτυγχάνεται καλύτερη εισχώρηση του στερεωτικού μέσα στους πόρους του υλικού του αντικειμένου. Για τη μέθοδο απαιτείται να υπάρχει, στο χώρο του εργαστηρίου, θάλαμος κενού αέρα με δύο εισόδους, τη μία για την απομάκρυνση του αέρα και την άλλη για την είσοδο του διαλύματος του στερεωτικού. Αρχικά το αντικείμενο, που πρόκειται να στερεωθεί, τοποθετείται μέσα στο θάλαμο κενού και αν μειωθεί η πίεση στα 500 mmHg περίπου τότε το μεγάλο μέρος του αέρα, που υπάρχει στους πόρους, ανάμεσα στα διαδοχικά στρώματα της διάβρωσης του γυαλιού, απομακρύνεται. Επομένως, διευκολύνεται ο καλύτερος εμποτισμός με το διάλυμα του στερεωτικού, διότι όταν η πίεση αποκατασταθεί λόγω κενού που έχει δημιουργηθεί μέσα στους πόρους του υλικού θα έχει αναπτυχθεί πίεση από έξω προς τα μέσα, που ωθεί το

διάλυμα του στερεωτικού στο εσωτερικό των πόρων και αυτό συνεχίζεται μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία ανάμεσα στην ασκούμενη από μέσα και από έξω πίεση. Συνολικά, για επαρκή εμποτισμό, απαιτείται το αντικείμενο να αφεθεί για τουλάχιστον 24 ώρες μέσα στο διάλυμα του στερεωτικού. Κατά τη διαδικασία ελάττωσης της πίεσης απαιτείται αυτό να γίνει με αργό ρυθμό και ο χώρος του κενού να μην φθάνει σε πολύ χαμηλή πίεση, διότι και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα σε σαθρό υλικό. Ο ρυθμός μεταβολής της πίεσης καθώς και η στιγμιαία τιμή της παρακολουθούνται με την τοποθέτηση μανομέτρου στη συσκευή κενού [12].



Εικόνα 2.1: Συσκευή κενού για στερέωση γυάλινου αντικειμένου [5].

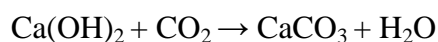
3. Σχεδιασμός Πειραματικού Μέρους

3.1. Διερεύνηση της χρήσης των νάνο-διασπορών του υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)_2 ως υλικών στερέωσης πορωδών λίθων

3.1.1. Μελέτη της Ενανθράκωσης των νάνο-σωματιδίων του Ca(OH)_2 σε ελεγχόμενες συνθήκες

Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει αρχικά τη διερεύνηση της χρήσης των νάνο-διασπορών υδροξειδίου του ασβεστίου σε αλκοόλες (εμπορική ονομασία Calosil E25 & Calosil IP25) ως στερεωτικών υλικών. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας ($\text{RH} \sim 33, 50, 75$ και 90%) σε σταθερή θερμοκρασία ($T \sim 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), με σκοπό τη μελέτη της διαδικασίας της ενανθράκωσης του υδροξειδίου του ασβεστίου.

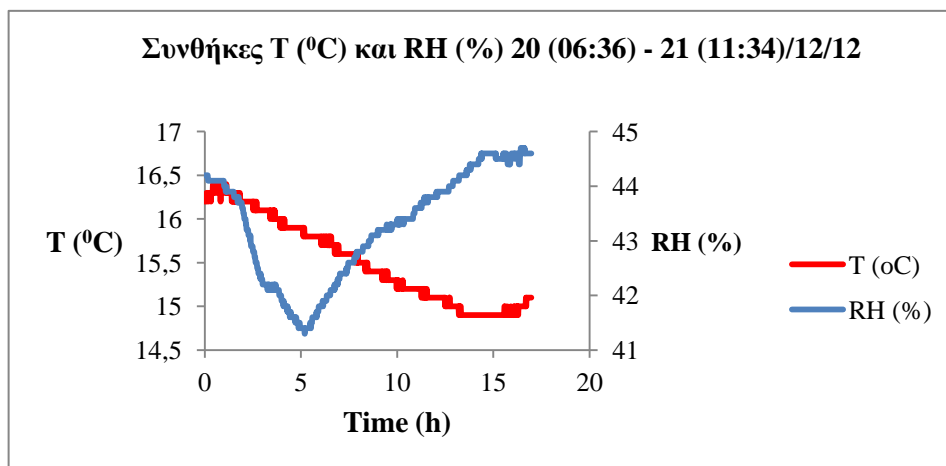
Τα στερεωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι νάνο-διασπορές του υδροξειδίου ασβεστίου Ca(OH)_2 σε αιθανόλη και ισοπροπανόλη σε συγκέντρωση 25 g/l , με κωδικό δείγματος C-E25 και C-IP25 αντίστοιχα. Αφού το υλικό διεισδύει στο εσωτερικό του λίθου, και μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας και μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Προκειμένου να καθοριστούν οι συνθήκες στις οποίες επρόκειτο να λάβει χώρα η παραπάνω διαδικασία, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση και καταγραφή των περιβαλλοντικών συνθηκών στο περιβάλλον του εργαστηρίου. Οι τιμές της θερμοκρασίας T και της σχετικής υγρασίας $\text{RH}\%$ καταγράφηκαν για συνεχή χρονικά διαστήματα με χρήση του προγράμματος του OM-CP-RHT temp2000, Humidity and Temperature Data Logger with LCD Display, προκειμένου να μελετηθούν οι διακυμάνσεις των περιβαλλοντικών συνθηκών στο χώρο διεξαγωγής των μετρήσεων. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1) και το αντίστοιχο διάγραμμα (σχήμα 3.1), φαίνονται οι μετρήσεις των περιβαλλοντικών συνθηκών για χρονικό διάστημα 1 day, 1 hour & 23 min.

Πίνακας 3.1: Τιμές των θερμοκρασιών T και των σχετικών υγρασιών RH% στο περιβάλλον του εργαστηρίου που διερευνήθηκε η ενανθράκωση.

Summary	T °C	RH%
Minimum	15,8	43,1
Maximum	17,6	52
Average	16,65	46,63
Standard Deviation	0,64	2



Σχήμα 3.1: Τιμές των θερμοκρασιών, T και των σχετικών υγρασιών, RH% του εργαστηρίου.



Εικόνα 3.1: Φωτογραφία από το περιβάλλον του εργαστηρίου στο οποίο έγιναν οι δοκιμές.

Με βάση τα αποτελέσματα της διερεύνησης των συνθηκών στο περιβάλλον του εργαστηρίου, παρατηρήθηκε η ύπαρξη έντονων διακυμάνσεων, κυρίως των τιμών της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, για τη ρύθμιση της σχετικής υγρασίας χρησιμοποιήθηκαν κορεσμένα διαλύματα αλάτων. Μέσω βιβλιογραφικών δεδομένων [27] ρυθμίστηκε η σχετική υγρασία των κλειστών δοχείων με χρήση κορεσμένων διαλυμάτων αλάτων, ενώ στη συνέχεια τα κλειστά δοχεία τοποθετήθηκαν σε συνθήκες ελεγχόμενης θερμοκρασίας, στους 20 ± 2 °C. Στον παρακάτω πίνακα 3.2 παρατίθενται επίσης τα κορεσμένα διαλύματα αλάτων με τις αντίστοιχες σχετικές υγρασίες όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αυτών που καταγράφηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα με χρήση υγρόμετρου (RH%).

Πίνακας 3.2: Τιμές της σχετικής υγρασίας από τη βιβλιογραφία (RH%) και των τιμών που καταγράφηκαν στα περιβάλλοντα που τοποθετήθηκαν τα δείγματα.

Τιμές Σχετικής Υγρασίας των Διαλυμάτων των Κορεσμένων Αλάτων στους 20±2 °C		
Διάλυμα Κορεσμένου Αλατος	RH % (από βιβλιογραφία)	RH % (πραγματικές τιμές)
MgCl ₂ ·6 H ₂ O	33	38±5
NaBr	57	57±1
NH ₄ Cl	78	77±1
BaCl ₂ ·2H ₂ O	90	85±3

Αφού ρυθμίστηκαν οι απαιτούμενες συνθήκες στο περιβάλλον όπου μελετήθηκε η διαδικασία της ενανθράκωσης των νανοσωματιδίων του Ca(OH)₂, παρασκευάστηκαν τα δείγματα C-IP25 και C-E25 μέσω της ηχοβόλησης με υπέρηχους (Sonics, Vibracell), με σκοπό την ομογενοποίηση των διαλυμάτων, την επιθυμητή συγκέντρωση και την επίτευξη σταθερής διασποράς. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 3.3) δίνονται οι τιμές της έντασης (I), των παλμών (pulses), των χρόνων (time) και της διαμόρφωσης πλάτους (Ampl.%) που χρησιμοποιήθηκε για να εξασφαλιστεί η επιθυμητή ισχύς του ηχοδίου που παλλόταν και της θερμοκρασίας (T) που αναπτύχθηκε στο διάλυμα, οι οποίες σημειώθηκαν κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της μεθόδου.

Πίνακας 3.3: Δεδομένα μετρήσεων από την διαδικασία της ομογενοποίησης των διασπορών μέσω ηχοβολής με υπέρηχους.

Nanolimes	Intensity (W/cm²)	Pulses	Time (min)	Ampl. %	T °C
C-IP25	101	On: 3 s Off: 2 s	15	53	8,8-30,4
C-E25	100	On: 3 s Off: 2 s	15	57	8,8-30,4

Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν 4 δείγματα των 5 ml από το C-IP25 και 4 δείγματα των 10 ml από το C-E25 σε κλειστά δοχεία με τιμές της σχετικής υγρασίας 33, 55, 75 και 90% αντίστοιχα.

3.1.2. Μέθοδοι ελέγχου της διαδικασίας της ενανθράκωσης

Για τη μελέτη της διαδικασίας της ενανθράκωσης εφαρμόστηκε τόσο η μέθοδος της Φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) όσο και η περίθλαση ακτινών X (XRD) σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα από την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας.

3.1.2.1. Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, χρησιμοποιείται τόσο ποιοτικά (για την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων που είναι παρούσες σε ένα δείγμα), όσο και ποσοτικά. Στη φασματοσκοπία υπέρυθρου χρησιμοποιείται ο κυματάρηθος, $\tilde{\nu}$, που ορίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας:

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 10^4/\lambda (\mu\text{m}) \quad (3.2)$$

Το υπέρυθρο καλύπτει το φάσμα από $13300 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ($0,75 - 1000 \mu\text{m}$). Υποδιαιρείται σε τρεις περιοχές, το εγγύς υπέρυθρο που καλύπτει την περιοχή $13300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, το μέσο υπέρυθρο την περιοχή $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ και το άπω υπέρυθρο την περιοχή $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία κυρίως χρησιμοποιείται το μέσο υπέρυθρο, καθώς τα άτομα δονούνται με συχνότητες σε αυτή την περιοχή. Υποδιαιρείται στην περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000 - 1250 \text{ cm}^{-1}$) και στην περιοχή των αποτυπωμάτων ($1250 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Η πρώτη περιοχή χαρακτηρίζει ειδικές δραστικές ομάδες και είναι σχετικά ανεξάρτητη της σύστασης του υπόλοιπου μορίου. Αντίθετα, η περιοχή των αποτυπωμάτων χαρακτηρίζει το μόριο ως σύνολο.

Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο εφόσον δονείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η διπολική ροπή του να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησής του, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Επιπρόσθετα, όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση. Η πηγή υπέρυθρου εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία και η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης ελέγχεται μέσω του διαφράγματος. Η δέσμη εισέρχεται στο ιντερφερόμετρο όπου γίνεται «κωδικοποίηση» και το τελικό σήμα ιντερφερογράμματος συνεχίζει την πορεία του προς το δείγμα. Η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα, και συγκεκριμένες συχνότητες της υπέρυθρης ακτινοβολίας απορροφώνται. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ειδικοί για τη μέτρηση του σήματος του ιντερφερογράμματος. Μέσω του μετασχηματισμού Fourier αναλύονται

τα σήματα έτσι ώστε να παρουσιασθούν με τη μορφή φάσματος. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση γίνονται συνήθως από το λογισμικό.

Τα σημαντικά πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας FT-IR είναι ότι μετρώνται όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα σε διάστημα μερικών δευτερολέπτων και ότι έχει βελτιωμένη ευαισθησία, καθώς οι ανιχνευτές είναι πιο ευαίσθητοι, τα επίπεδα θορύβου είναι μικρότερα λόγω μεγαλύτερης οπτικής απόδοσης. Επίσης, οι ταχείες σαρώσεις επιτρέπουν την προσθήκη και τη σύγκριση πολλαπλών σαρώσεων για μείωση του σφάλματος τυχαίου θορύβου [28, 29].

Η διαδικασία της ενανθράκωσης των νάνο-διασπορών του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μελετήθηκε κυρίως με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Οι μετρήσεις για τα δείγματα από το C-IP25 και το C-E25 έγιναν στις 7, 15, 30, 40, 60 και 90 ημέρες μετά την τοποθέτησή τους στα δοχεία με τις αντίστοιχες σχετικές υγρασίες που αναφέρονται πιο πάνω.

Τα δείγματα των νάνο-διασπορών του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ παρασκευάστηκαν με βρωμιούχο κάλιο (KBr) για τα φάσματα της φασματοσκοπία υπερύθρου. Για την ξήρανση των δειγμάτων τοποθετήθηκαν σε φούρνο για 24 ώρες στους 60°C και στην συνέχεια παρασκευάστηκαν δισκία, λίγο πριν τη διεξαγωγή των μετρήσεων, διαμέτρου ~ 13 mm και πάχους $\sim 0,3$ mm. Τα δισκία παρασκευάζονται αναμιγνύοντας ποσότητα της ουσίας με KBr. Συνήθως, αναμιγνύονται 10-20 mg της ουσίας που μελετάται με 200 mg KBr και αναδεύονται πολύ καλά με τη βοήθεια μικρού γουδιού και γουδοχέρι από αχάτη. Στο συγκεκριμένο πείραμα η αναλογία ουσίας με KBr ήταν 1:4 και οι αναλύσεις όλων των δειγμάτων έγιναν με φασματοφωτομέτρου υπερύθρου (Micro FTIR Biorad Excalibur FTS 3000MX).

3.1.2.2. Περίθλαση Ακτινών X

Η μέθοδος της περίθλασης των ακτινών X, αποσκοπεί στην ποιοτική και την ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών ενώσεων που βρίσκονται σε ανόργανα υλικά. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στην συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

όπου n ακέραιος αριθμός με τιμές 1, 2, 3 κλπ.

λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης

d η απόσταση δύο δικτυωτών επιπέδων

θ η γωνία της προσπίπτουσας ή της ανακλώμενης δέσμης ακτινών X και του δικτυωτού επιπέδου [30, 31].

Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους αναγνωρίζονται οι ενώσεις από τις οποίες αποτελείται η εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση) [30, 31].

Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία, είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι, είναι δυνατόν να γίνει ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ [36, 53].

Η εφαρμογή της μεθόδου γίνεται με τη χρήση ειδικού οργάνου, γνωστού ως περιθλασίμετρου ακτινών X (γωνιομέτρου), από το οποίο λαμβάνονται τα ακτινοδιαγράμματα που ερμηνεύονται με τη χρήση ειδικών πινάκων ή με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Επίσης, σημειώνεται ότι τα προς ανάλυση στερεά δείγματα υφίστανται αρχικά λειοτρίβιση στην επιθυμητή κοκκομετρία, η οποία προτιμάται να βρίσκεται κάτω από τα 25 μm [30, 31].

Η περιθλασιμετρία ακτινών X ή απλούστερα XRD, αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές μεθόδους προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης των πετρωμάτων και χαρακτηρίζεται από ταχύτητα και οικονομία. Στα πιο σημαντικά πλεονεκτήματά της συγκαταλέγεται η δυνατότητα προσδιορισμού ορυκτών πολύ μικρού μεγέθους ($< 2 \mu\text{m}$), που δεν μπορούν να διακριθούν στο οπτικό μικροσκόπιο. Στα μειονεκτήματά της περιλαμβάνεται η μη δυνατότητα ανίχνευσης ορυκτολογικών φάσεων που περιέχονται σε ποσοστό μικρότερο του 2%, πρόβλημα που ξεπερνάται με τον εμπλουτισμό των ορυκτολογικών φάσεων που μας ενδιαφέρουν με διαφόρους τρόπους, αλλά και με την εφαρμογή της μεθόδου της φασματοσκοπίας υπερύθρου [30, 32].

Τόσο για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό και την ποιοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των προς εξέταση δειγμάτων, όσο και για την παρακολούθηση μεταβολών κατά τη διαδικασία της ενανθράκωσης των δειγμάτων των νάνο-διασπορών του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, εφαρμόστηκε η μέθοδος της Περίθλασης ακτινών X σε προεπιλεγμένη γωνία 2θ από 5 έως 60 μοίρες. Οι αναλύσεις όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με περιθλασίμετρο ακτινών X (Siemens, D5005).

3.2. Εφαρμογή της στερέωσης σε δοκίμια λίθου

Το επόμενο στάδιο του πειραματικού μέρους περιλαμβάνει αρχικά τον ορυκτολογικό και φυσικοχημικό χαρακτηρισμό ακατέργαστων κυβικών δοκιμίων/δειγμάτων πωρόλιθου Ρόδου (RHS) και Ρεθύμνου (RES), μέσω της εφαρμογής ορισμένων πειραματικών μη καταστρεπτικών και ενόργανων τεχνικών. Στη συνέχεια, ακολούθησε εφαρμογή των νάνο-διασπορών στα δοκίμια λίθου, μέσω της μεθόδου της τριχοειδούς ρόφησης. Ακολούθησε η αποτίμηση της εφαρμογής μέσω εκ νέου εφαρμογής ενόργανων μεθόδων αποτίμησης, προκειμένου να εξεταστεί ο βαθμός σχηματισμού του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) στο εσωτερικό των λίθων, καθώς και ο βαθμός της επίδρασης της κατεργασίας στερέωσης στα φυσικοχημικά και φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά τους.

3.2.1. Είδη λίθων

Με δεδομένο την εξάρτηση της συμπεριφοράς του εκάστοτε στερεωτικού από τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των δομικών υλικών, κρίθηκε απαραίτητο να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της κατεργασίας σε διαφορετικά υποστρώματα. Προς αυτήν την κατεύθυνση επιλέχθηκαν δύο τυπικές κατηγορίες και ποιότητες πορώδων δομικών λίθων, ο γκρίζος πωρόλιθος Ρόδου και ο λευκός πωρόλιθος Ρεθύμνου, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την κατασκευή ιστορικών κτιρίων και συνόλων στον ελλαδικό χώρο. Η επιλογή των συγκεκριμένων κατηγοριών λίθων έγκειται στο πλούσιο ερευνητικό έργο της ομάδας πάνω σε πορώδεις λίθους εκτεθειμένους σε έντονα διαβρωτικό θαλασσινό περιβάλλον. Σε προηγούμενες εργασίες, έχει διερευνηθεί η επιδεκτικότητά τους στη φθορά από άλατα. Επίσης, είναι γνωστό ότι λόγω της ύπαρξης μεγάλων πόρων στον γκρίζο πωρόλιθο Ρόδου, τα προβλήματα ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς είναι αξιοσημείωτα.

A) Πωρόλιθος Ρόδου (RHS)

Ο γκρίζος πωρόλιθος της Ρόδου, δομικό υλικό της Μεσαιωνικής Πόλης της, είναι ένας τοπικός, πορώδης, ιζηματογενής βιοκαλκαρενίτης περιεχόμενος από λατομεία που βρίσκονται στην ανατολική πλευρά του νησιού. Αποτελείται κυρίως από θραύσματα θαλάσσιων οστράκων και μικρά απολιθώματα με χαλαζία και βιοτίτη. Το συνδετικό υλικό του είναι ένα μικροκρυσταλλικό, ασβεστιτικό στρώμα συμπλήρωσης του χώρου μεταξύ των κόκκων. Η υψηλή τιμή του πορώδους οφείλεται στην ανεπαρκή ποσότητα του συνδετικού υλικού, γύρω στο 12,7%. Η

πυκνότητα του λίθου είναι περίπου 2 g/cm^3 , με περιεκτικότητα σε ασβεσίτη 77%. Η τιμές των αντοχών του πωρόλιθου της Ρόδου φαίνονται στον πίνακα 3.4 [16, 30, 33]. Αναλυτικά, οι τιμές των ιδιοτήτων του συγκεκριμένου λίθου, όπως παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία, είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 3.4: Ιδιότητες πωρόλιθου Ρόδου.

Αντοχή σε θλίψη (Kg/cm^2)	54
Αντοχή σε κάμψη (Kg/cm^2)	18
Απόλυτη πυκνότητα (g/cm^3)	2,69
Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3)	1,57
Πορώδες (%)	41,5
Απορροφητικότητα σε νερό (%)	18,8
Συντελεστής διαπερατότητας σε νερό ($\times 10^{-8} \text{ m/s}$)	122
Διόγκωση σε νερό ($\times 10^{-6}$)	<1

B) Πωρόλιθος Ρεθύμνου (Αλφάς) (RES)

Η αλφόπετρα Κρήτης χαρακτηρίζεται ως ένας απολιθωματοφόρος, μικριτικός ασβεστόλιθος Μειοκαινικής ηλικίας με λίγα απολιθώματα ασπόνδυλων (κυρίως τρηματοφόρα και θραύσματα οστρακωδών), ενώ μερικές φορές υπάρχουν και καλά διατηρημένα απολιθώματα (π.χ. ιχθύες) [34].

Μακροσκοπικά εμφανίζεται σε χρώματα υποκίτρινο έως μπεζ, θραυσμό ακανόνιστο, υφή ελαφρά ταινιωτή, μερικές φορές λίγο εύθρυπτος, τις περισσότερες φορές όμως συμπαγής [34].

Μικροσκοπικά εμφανίζεται να αποτελείται από μια κύρια μάζα μικριτική ασβεστιτική με λίγους κλαστικούς κόκκους χαλαζία, εμποτισμένη με λίγα υδροξείδια του σιδήρου ή του μαγνησίου. Η μέση χημική του σύσταση δείχνει να πρόκειται για ένα σχεδόν καθαρό ασβεστόλιθο με μικρές προσμίξεις SiO_2 [34].

Πρόκειται για ένα πέτρωμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εσωτερικές και εξωτερικές επενδύσεις, τόσο υπό μορφή τυποποιημένων αγυάλιστων πλακών, όσο κυρίως υπό μορφή τυποποιημένων «κυβόλιθων» ελεύθερου μήκους και πάχους 12-20 cm με την εξωτερική τους επιφάνεια λεία ή λαξευμένη. Επίσης, αποτελεί άριστο υλικό για κάθε είδους καλλιτεχνήματα, όπως βρύσες και ανίδες. Εξορύσσεται από την περιοχή στα νότια της κοινότητας Άλφα (θέση Τρόχαλα) και ανατολικά του χωριού Καλλέργος, μεταξύ των υψομέτρων 220-240 m, η οποία έχει έκταση σχεδόν

450 στρέμματα. Οι τιμές των ιδιοτήτων του συγκεκριμένου λίθου, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί [30, 34].

Πίνακας 3.5: Ιδιότητες πωρόλιθου Ρεθύμνου (αλφόπετρας).

Αντοχή σε θλίψη (Kg/cm ²)	238
Αντοχή σε κάμψη (Kg/cm ²)	104
Απόλυτη πυκνότητα (g/cm ³)	2,45
Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)	1,73
Πορώδες (%)	29,3
Απορροφητικότητα σε νερό (%)	14
Συντελεστής διαπερατότητας σε νερό (x10 ⁻⁸ m/s)	12
Διόγκωση σε νερό (x10 ⁻⁶)	13

3.2.2. Ορυκτολογικός, Φυσικοχημικός και Μηχανικός Χαρακτηρισμός των δοκιμίων λίθου

Κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας εφαρμόστηκαν ενόργανες και μη καταστρεπτικές τεχνικές ως μέθοδοι χαρακτηρισμού των δύο ειδών λίθων που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων των προς στερέωση επιφανειών μέσω φορητού φασματοφωτομέτρου (i-scope, Moritex), ενώ τα μορφολογικά χαρακτηριστικά μελετήθηκαν με μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM) [UNI EN 15886-2010] [30]. Για τη μελέτη των υγρομετρικών χαρακτηριστικών εφαρμόστηκε η μέθοδος της υδατοαπορρόφησης μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης σε κυβικά δοκίμια [UNI EN 15801-2010] με προσδιορισμό του συντελεστή Υδατοαπορρόφησης (Water Absorption Coefficient-C), καθώς και μέτρηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς (Water Vapor Permeability test) [UNI EN 15803-2010] [35-41]. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων και του μέτρου ελαστικότητας με χρήση φορητής συσκευής υπερήχων (PUNDIT, υπερχοσκόπηση - US), ενώ για τη μελέτη των χαρακτηριστικών της μικροδομής των δύο λίθων εφαρμόστηκε πορομετρία υδραργύρου (MIP, Porosimeter Pascal 140 & 440 series, Thermo Electron S.p.A.).

Τέλος, στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των ακατέργαστων λίθων εφαρμόστηκε τόσο η μέθοδος της Φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), όσο και της περίθλασης ακτινών X (XRD). Για την εφαρμογή των

αναλυτικών τεχνικών XRD και FT-IR παρασκευάστηκαν σκόνες κοκκομετρίας μικρότερα των 43 μm .

3.2.3. Εφαρμογή της Στερέωσης στα δοκίμια λίθου

Για την στερέωση των δοκιμίων μορφοποιήθηκε συγκεκριμένος αριθμός ακατέργαστων δειγμάτων διαστάσεων 5 x 5 x 5 cm από κάθε είδος λιθότυπου. Τα υλικά κατεργασίας που εφαρμόστηκαν για τις δοκιμές στερέωσης ήταν τα παρακάτω κολλοειδή αιωρήματα (νάνο-διασπορές) του $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

1. C-E25, νάνο-διασπορά υδροξειδίου του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 25 g/l, σε αιθυλική αλκοόλη
2. C-IP25, νάνο-διασπορά υδροξειδίου του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 25 g/l, σε ισοπροπανόλη

Η στερέωση έγινε μέσω τριχοειδούς ρόφησης. Τα δοκίμια τοποθετούνται στον πυθμένα δοχείου που περιέχει απορροφητικό υλικό εμποτισμένο με το υλικό στερέωσης και στη συνέχεια αφήνονται στο δοχείο μέχρι πλήρους εμποτισμού. Ανά τακτά διαστήματα το δοχείο ανατροφοδοτείται με στερεωτικό υλικό, ενώ καταγράφεται επίσης η μάζα των δοκιμίων για να μελετηθεί η μεταβολή της μάζας κατά τη διάρκεια της εφαρμογής. Η πειραματική διαδικασία της στερέωσης των λίθων συμπεριέλαβε τα παρακάτω στάδια:

- (1) Τα κυβικά δείγματα των λίθων αρχικά εμβαπτίζονται σε H_2O για 2 ώρες, αφήνονται σε φυσικό περιβάλλον να στεγνώσουν, έπειτα ξηραίνονται στους 60°C για 48 h, τοποθετούνται σε ξηραντήρα και στη συνέχεια ζυγίζονται.
- (2) Αφού καταγραφεί η αρχική μάζα, τα δοκίμια εισάγονται στο δοχείο που περιέχει στον πυθμένα το στερεωτικό υλικό των νάνο-διασπορών του $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- (3) Κατά τη διάρκεια της στερέωσης λαμβάνονται μετρήσεις της αύξησης της μάζας ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία της στερέωσης. Επίσης, η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία παρακολουθούνται ανά τακτά διαστήματα, καθώς επηρεάζουν σημαντικά την κατεργασία στερέωσης.
- (4) Όταν ολοκληρωθεί η κατεργασία, το στερεωτικό υλικό φτάνει στο πάνω μέρος του δοκιμίου, τα δείγματα εξάγονται από το διάλυμα και τοποθετούνται σε περιβάλλον με ελεγχόμενη θερμοκρασία $20\pm 2^\circ\text{C}$, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης.
- (5) Στη συνέχεια, τα δοκίμια ζυγίζονται εκ νέου, αφού εξατμιστεί ο διαλύτης, και κατόπιν εισάγονται σε δοχείο σχετικής υγρασίας 75% RH και $T = 20\pm 2^\circ\text{C}$. Επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες συνθήκες, καθώς, όπως έχει διαπιστωθεί και θα

περιγραφεί εκτενέστερα σε επόμενη παράγραφο, αποτελούν ιδανικές συνθήκες για την εξέλιξη της διαδικασίας της ενανθράκωσης.

Όσον αφορά τις συνθήκες κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, σημειώνεται πως η διαδικασία της στερέωσης πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και $T = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

3.2.4. Αποτίμηση της στερέωσης μέσω ενόργανων εργαστηριακών μεθόδων

3.2.4.1. Μέτρηση χρωματικών παραμέτρων με Φασματοφωτομετρία (Colorimetry)

Για τη μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων (πριν και μετά την κατεργασία) και την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της στερέωσης από αισθητική άποψη. Χρησιμοποιείται ο ενιαίος χρωματικός χώρος CIEL*a*b* του 1976: Οι πολικές συντεταγμένες L^* (λαμπρότητα), a^* (θέση στον άξονα κόκκινο – πράσινο) και b^* (θέση στον άξονα κίτρινο – μπλε), θεωρούνται διανύσματα κάθετα μεταξύ τους. Η συνολική χρωματική διαφορά, ΔE , υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Όπου το ΔL^* : η διαφορά λαμπρότητας,

Δa^* : η διαφορά στο κόκκινο – πράσινο και

Δb^* : η διαφορά στο κίτρινο – μπλε

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το φορητό χρωματόμετρο Dr. Lange Spectrocolor, LMG183, με ακρίβεια μέτρησης $\pm 0,01$, σύμφωνα με το πρότυπο EN 15886 [41].

3.2.4.2. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)

Η μικροσκοπία οπτικών ινών αποτελεί μία μέθοδο για την εξέταση των επιφανειών, η οποία χρησιμοποιείται για την επί τόπου αναγνώριση των τύπων φθοράς, την εκτίμηση των αποτελεσμάτων εφαρμογών μεθόδων συντήρησης, καθαρισμού και προστασίας των επιφανειών.

Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η μη καταστρεπτική μέθοδος της μικροσκοπίας οπτικών ινών για την εξέταση και την εκτίμηση των μορφολογικών

χαρακτηριστικών των δύο λιθοτύπων. Τα δείγματα εξετάστηκαν τόσο πριν όσο και μετά την κατεργασία σε μικροσκόπιο οπτικών ινών (i-Scope της Schott Moritex), προκειμένου να εντοπισθούν τυχόν αλλοιώσεις, χρωματικές διαφορές, ή σχηματισθέντα προϊόντα. Πρόκειται για ένα φορητό μικροσκόπιο, με το οποίο μπορούν να εξετασθούν επί τόπου επιφάνειες χωρίς να απαιτείται κάποια προκατεργασία ή αλλοίωση των υλικών.

3.2.4.3. Υδατοαπορρόφηση με τριχοειδή αναρρίχηση (Water Absorption) - Προσδιορισμός Συντελεστή Υδατοαπορρόφησης (Water Absorption Coefficient-C)

Τα τριχοειδή φαινόμενα που παρατηρούνται στα πορώδη μέσα, δηλαδή η άνοδος και η πτώση ενός υγρού μέσα στη μάζα τους, οφείλονται στην επιφανειακή τάση και εξαρτώνται από τα σχετικά μεγέθη συνοχής του υγρού και συνάφειας του υγρού με τα τοιχώματα των πόρων των μέσων [42].

Η μέτρηση της υδατοαπορρόφησης μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης που πραγματοποιήθηκε για τη μελέτη του μηχανισμού της μεταφοράς του νερού μέσω των τριχοειδών πόρων των πορωδών δομικών υλικών, έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 15801. Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία, το υπό μελέτη δείγμα ξηραίνεται μέχρι να σταθεροποίησης της μάζας του. Στη συνέχεια έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του νερού. Η αύξηση της μάζας του, που προκαλείται από την υδατοαπορρόφηση σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα, παρίσταται γραφικά ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Η ποσότητα του νερού που απορροφάται, προσδιορίζεται μετρώντας τη μάζα του σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα [38].

Ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης, C, ορίζεται για κάθε δοκίμιο με επιφάνεια επαφής S με το νερό ως:

$$C = \Delta W / S t^{1/2}$$

Όπου ΔW : η ποσότητα του απορροφούμενου νερού σε χρόνο t, σε $g/cm^2s^{1/2}$ [35].

Ακολουθώντας της δοκιμής υδατοαπορρόφησης, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα του χρόνου ($t^{1/2}$) ως προς τη μεταβολή της μάζας προς την επιφάνεια ρόφησης ($\Delta W/S$) και ο συντελεστής C προκύπτει από τον υπολογισμό της κλίσης σύμφωνα με το πρότυπο [38].

Το συνολικό ποσοστό του νερού (N%) που ροφούν τα υλικά μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης ή το % ποσοστό της αύξησης της μάζας ΔM(%) ανά δείγμα, εκφράζει τον κορεσμό με τριχοειδή αναρρίχηση των ακατέργαστων υλικών. Η παράμετρος αυτή υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$N\% = \frac{M_n - M_d}{M_d} \times 100\%$$

Όπου M_n : η μάζα του δείγματος μετά από την διαδικασία της υδατοαπορρόφησης με τριχοειδή αναρρίχηση και M_d : η μάζα του ξηρού δείγματος, σε g.

3.2.4.4. Υπερηχοσκόπηση (US)

Η μέθοδος των υπερηχοσκόπησης για τον υπολογισμό της ταχύτητας μετάδοσης των υπερήχων μέσα από κάποιο υλικό συντελεί στον μη καταστρεπτικό προσδιορισμό των δυναμικού μέτρου ελαστικότητας (E), του μέτρου διατμήσεως του (G) και του λόγου Poisson του (ν). Επιπρόσθετα, η εφαρμογή της μεθόδου των υπερήχων δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού του βάθους της αποσάθρωσης από την επιφάνεια ενός πετρώματος, αποτελώντας μία πολύ καλή ένδειξη της φυσικο-μηχανικής συμπεριφοράς των λίθων (ASTM 597, ASTM D 2845-83). Η ανίχνευση της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων γίνεται με τη μέθοδο της παλμοηχούς. Επιπλέον, έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύσει τη θέση μιας ατέλειας ή ανομοιογένειας σε κάποιο υλικό με μέτρηση του χρόνου που απαιτείται από έναν σύντομο παλμό υπερήχων να εισχωρήσει στο υλικό, να ανακλάσει από την πίσω επιφάνεια ή κάποια ανομοιογένεια μέσα στο υλικό και τέλος, να επιστρέψει στον μορφοτροπέα όπου και θα ανιχνευθεί.

Οι μετρήσεις για τον υπολογισμό της ταχύτητας μετάδοσης υπερήχων γίνονται με ειδική φορητή διάταξη (Pundit 6 της CNS Farnell). Πραγματοποιούνται κατά μήκος του άξονα του πυρήνα του δείγματος και μετριέται ο χρόνος μετάδοσης παλμού πηγής 54 kHz. Ένα λιπαντικό μέσο χρησιμοποιείται ως συνδετικό μέσο για την αύξηση της ηχητικής επαφής μεταξύ του δείγματος και του μετατροπέα και για τη βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιείται μια ειδική ράβδος. Διορθώσεις του πάχους και του χρόνου μετάδοσης υπολογίζονται με γραμμική παλινδρόμηση μεταξύ του πραγματικού και των μετρούμενων χρόνων. Χρησιμοποιούνται είτε κυλινδρικά δοκίμια με διαστάσεις $d = 10 \times 12$ cm, είτε κυβικά με διαστάσεις 5×5 cm [2]. Η ταχύτητα του ήχου στο υλικό (c) απαιτείται για την εγκάρσια μετάδοση των υπερήχων

στο υλικό. Η οποία εκφράζεται σε χρόνο (t) και δίνεται, προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση:

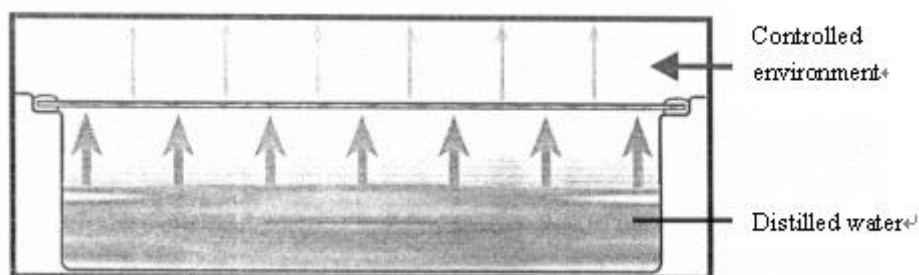
$$c = \frac{d}{t} \text{ (km/s ή mm/}\mu\text{s)}$$

Όπου d: η απόσταση μεταξύ του πομπού και του δέκτη ή η απόσταση μεταξύ των δύο επιφανειών του υλικού, σε mm.

Αρχικά, προσδιορίστηκε ο χρόνος διάδοσης παλμών και υπολογίστηκε η ταχύτητα παλμού. Στη συνέχεια υπολογίστηκε το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, E, των δειγμάτων από την πυκνότητα, d (d_{bulk} Ρεθύμνου $\approx 1,84 \text{ g/cm}^3$, d_{bulk} Ρόδου $\approx 2,22 \text{ g/cm}^3$) και την ταχύτητα του παλμού, V, σύμφωνα με τον τύπο $E = d \cdot V^2$, που ισχύει για ισότροπα μέσα.

3.2.4.5. Μέτρηση διαπερατότητας σε υδρατμούς (WVT-WVP)

Η διαπερατότητα ορίζεται ως η ιδιότητα των πορωδών υλικών να διαπερνώνται από αέρια λόγω διαφοράς πίεσης. Ο έλεγχος της διαπερατότητας του λίθου σε υδρατμούς γίνεται με τη μέθοδο “water method”, που απαιτούνται τρεις συνδεσμολογίες: ένα δοχείο με το δοκίμιο, ένα ελεγχόμενο περιβάλλον και μια συσκευή ζύγισης. Το δοχείο με το δοκίμιο πρέπει να είναι από κάποιο αντιδιαβρωτικό υλικό, αδιαπέραστο από νερό ή υδρατμούς. Παρόλο που ένα μεγάλο, ρηχό, αλλά και ελαφρού βάρους θα ήταν επιθυμητό, ώστε στον αναλυτικό ζυγό να μπορούν να ανιχνευτούν οι μικρές αλλαγές βάρους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί δοχείο οποιοδήποτε σχήματος. Στην μέθοδο υπολογισμού της διαπερατότητας σε υδρατμούς των δοκιμίων των λίθων, χρησιμοποιήθηκε γυάλινο δοχείο όπου στα σημεία επαφής και στην περίμετρο του δοκιμίου του λίθου σφραγίστηκε με σιλικόνη. Το δοχείο γεμίζεται με νερό, σύμφωνα με το ισχύον πρότυπο, έπειτα σφραγίζεται με το δοκίμιο και στη συνέχεια το σύστημα τοποθετείται σε σταθερές συνθήκες (T, RH%) και καταγράφεται το βάρος του κάθε 24h.



Σχήμα 3.2: Αρχή ελέγχου της “water method”[30].

Ο ρυθμός μετάδοσης των υδρατμών και η διαπερατότητα υπολογίζεται ως εξής:

$$WVT = G/t * A \quad (3.8)$$

Όπου G = η μεταβολή του βάρους (g)

t = ο χρόνος (h)

G/t = η κλίση της ευθείας γραμμής (g/h)

A = η επιφάνεια δοκιμίου (m^2)

WVT = ο ρυθμός μετάδοσης υδρατμών ($g / h \cdot m^2$)

$$Permeance = WVT / \Delta p = WVT / S(R_1 - R_2) \quad (3.9)$$

Όπου Δp = η διαφορά πίεσης ατμών, (Pa)

S = η πίεση κορεσμού υδρατμών στη θερμοκρασία ελέγχου, (Pa)

R_1 = η σχετική υγρασία εντός του δοχείου (RH%)

R_2 = η σχετική υγρασία στο κλειστό σύστημα όπου τοποθετείται το δοχείο (RH%)

Permeance = Περατότητα σε υδρατμούς ($g / Pa \cdot s \cdot m^2$) [30, 37, 38]

3.2.4.6. Πορομετρία Υδραργύρου (MIP)

Για την μέτρηση του πορώδους και τον υπολογισμό και άλλων χαρακτηριστικών της μικροδομής, όπως του ολικού ειδικού εισερχόμενου όγκου υδραργύρου, της φαινόμενης πυκνότητας, της ειδικής επιφάνειας, του ολικού ανοιχτού πορώδους και της κατανομής του μεγέθους των πόρων, εφαρμόστηκε η μέθοδος της ποροσιμετρίας υδραργύρου. Χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο της εταιρείας Fisons Instruments, το οποίο αποτελείται από δύο τμήματα: το Pascal 140 και το Pascal 440. Το πρώτο τμήμα (Pascal 140) χρησιμεύει για τη μέτρηση μεγάλων πόρων (ακτίνας 7,5-100 μm), ενώ το δεύτερο (Pascal 440) για τη μέτρηση μικρότερων πόρων (ακτίνας 7,5 – 0,00375 μm), και τα δύο τμήματα είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω μιας μονάδας ελέγχου, στον οποίο γίνεται απευθείας η αποθήκευση και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων [2].

Από τα δεδομένα του όγκου του υδραργύρου που εισδύει στους πόρους του δείγματος και την εφαρμοζόμενη πίεση υπολογίζονται: Ο ολικός όγκος των κενών ανά μονάδα μάζας TCV (mm^3/g), η ειδική επιφάνεια πόρων $A_s(m^2/g)$, η μέση ακτίνα

των πόρων r_A (μm), η φαινόμενη και η διορθωμένη φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος d_{bulk} , $d_{\text{bulk,cor}}(\text{g}/\text{cm}^3)$ και το % ολικό ανοιχτό πορώδες P . Επίσης, το ενσωματωμένο λογισμικό πρόγραμμα κατασκευάζει διάγραμμα ειδικού όγκου εισερχόμενου υδραργύρου-πίεσης, καθώς και το ιστόγραμμα που παρουσιάζει την κατανομή του όγκου των πόρων (ανοιχτών) με τις ακτίνες του υλικού.

3.2.4.7. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Στην παρούσα μελέτη, εφαρμόστηκε η τεχνική FT-IR τόσο σε ακατέργαστα για τον χαρακτηρισμό, όσο και σε κατεργασμένα δείγματα λίθων με διάλυμα C-E25 για διερεύνηση της ενανθράκωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου των δοκιμίων. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε πειραματική διάταξη (Jasco FTIR-4200 type A).

3.2.4.8. Περίθλαση Ακτινών X (XRD)

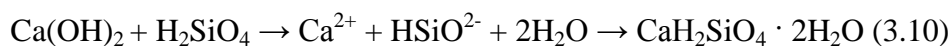
Τόσο για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό και την ποιοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των προς εξέταση ακατέργαστων δειγμάτων, όσο και για την παρακολούθηση μεταβολών μετά την στερέωση των λίθων, εφαρμόστηκε η μέθοδος της περίθλασης ακτινών X. Η περίθλαση των ακτινών X είναι δυνατή διότι το μήκος κύματος των ακτινών X είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των βασικών κελιών των κρυστάλλων. Οι αναλύσεις όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με περιθλασίμετρο ακτινών X (Siemens D5005) εξοπλισμένο με μία κλειστή πηγή/λυχνία Cu ισχύος 2,2 kW. Τα φάσματα ελήφθησαν με τις τιμές 2θ να κυμαίνονται από 5° έως 60° και το διαθλασίμετρο να είναι σε λειτουργία με γεωμετρία $\theta/2\theta$.

3.3. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης των νάνο-σωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε συνδυασμό με πυριτικές ενώσεις

Στο τελικό στάδιο ακολούθησε η διερεύνηση της αλληλεπίδρασης υδατικού διαλύματος πυριτικού καλίου με την νάνο-διασπορά του υδροξειδίου του ασβεστίου. Για τη διερεύνηση αυτή εξετάστηκαν τα παρακάτω υλικά:

- Κολλοειδή αιωρήματα (νάνο-διασπορές) $\text{Ca}(\text{OH})_2$:
 1. Εμπορική ονομασία, C-E25, νάνο-διασπορά υδροξειδίου του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 25 g/l, σε αιθυλική αλκοόλη
 2. Εμπορική ονομασία, C-IP25, νάνο-διασπορά υδροξειδίου του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 25 g/l, σε ισοπροπανόλη
- Διάλυμα σταθεροποιημένου και υδρόφοβου πυριτικού καλίου:
Εμπορική ονομασία, Albaria Silimac Primer 50% w/v σε νερό (υδρύαλος)

Η διερεύνηση βασίστηκε στην αλληλεπίδραση του πυριτικού καλίου (K_2SiO_4) μέσω της αντίδρασής τους με το υδροξείδιο του ασβεστίου, με σκοπό τη δημιουργία του δεσμού C-S-H, σύμφωνα με την ποζολανική αντίδραση:



3.3.1. Μελέτη της αλληλεπίδρασης των νάνο-διασπορών $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με πυριτικές ενώσεις σε ελεγχόμενες συνθήκες

Αρχικά τοποθετήθηκαν συγκεκριμένες ποσότητες διαλυμάτων των νάνο-σωματιδίων του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (C-IP25, E25) σε σταθερές συνθήκες (50% RH, 20 ± 2 °C). Μετά την εξάτμιση του διαλύτη προστέθηκαν τα διαλύματα των πυριτικών ενώσεων σε διαφορετικές αναλογίες και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας (RH%) με σταθερή τη θερμοκρασία (T).

Για τη ρύθμιση της σχετικής υγρασίας χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα υπέρκορων αλάτων (NH_4Cl , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ακολουθώντας όμοια διαδικασία με εκείνη της μελέτης της ενανθράκωσης των νάνο-διασπορών $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σχετική υγρασία 75% και 90% RH. Επίσης, έγινε προσδιορισμός του τελικού στερεού υπολείμματος για κάθε σύστημα που μελετήθηκε. Στον πίνακα 3.6, παρουσιάζονται οι αναλογίες σε μάζα που μελετήθηκαν.

Πίνακας 3.6: Συστήματα διερεύνησης των νάνο-διασπορών $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με πυριτικές ενώσεις των υδατικών διαλυμάτων του υδρύαλου (πυριτικό κάλιο) και του σιλανίου-σιλοξανίου.

Όνομα δείγματος	Αναλογία	Στερεό υπόλειμμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (w/v)	Αντιδρώντα	
			Όγκος διαλύματος Calosil (ml)	Προστιθέμενος όγκος πυριτικών ενώσεων (ml)
Νάνο- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ E25		1,8	10	
Νάνο- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ E50		2,5	10	
Νάνο- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ E25/Υδρύαλος	0,3:1	1,8	13,02	5
	0,5:1	1,8	19,72	5
	1:1	1,8	39,45	5
Νάνο- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ E50/Υδρύαλος	0,25:1	2,5	25	23,71
	0,5:1	2,5	50	20,38
	1:1	2,5	100	21,86

3.3.2. Ενόργανες μέθοδοι ελέγχου της αλληλεπίδρασης

Για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των διαλυμάτων των νάνο-σωματιδίων του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με τις πυριτικές ενώσεις εφαρμόστηκαν η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και η Περίθλαση ακτινών X (XRD). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα από την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας και πιο συγκεκριμένα την πρώτη μέρα, την έβδομη μέρα, τη δεκάτη πέμπτη μέρα, καθώς και την τεσσαρακοστή, την εξηκοστή και τη διακοσιοστή τεσσαρακοστή μέρα μετά από την αρχική ανάμειξη των διαλυμάτων.

4. Αποτελέσματα - Συζήτηση Αποτελεσμάτων

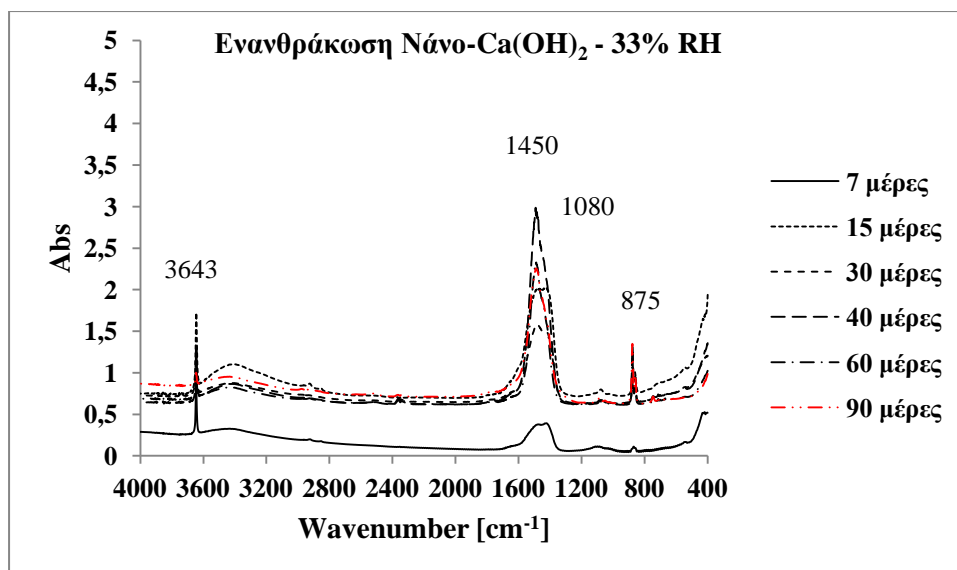
4.1. Μελέτη της διαδικασίας της ενανθράκωσης των νάνο-διασπορών του υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)_2

4.1.1. Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Μέσω της τεχνικής FT-IR, πραγματοποιήθηκε ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων, στα πλαίσια της μελέτης της διαδικασίας της ενανθράκωσης του Ca(OH)_2 . Ως εκ τούτου, ελήφθησαν δείγματα από τα διαφορετικά περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας (33, 55, 75 και 90%) ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, προκειμένου να εφαρμοστεί η τεχνική. Μέσω των λαμβανόμενων φασμάτων δύναται να εντοπιστούν μεταβολές ανάμεσα στις κορυφές οι οποίες περιέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες σχετικά με την πορεία και τον βαθμό της ενανθράκωσης του Ca(OH)_2 . Πιο συγκεκριμένα, στα φάσματα που ακολουθούν (σχήματα 4.1-4.4), η κορυφή που εμφανίζεται στους $\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ κυματάρθμους αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του Ca(OH)_2 , ενώ η κορυφή στους $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ κυματάρθμους αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη. Επιπλέον, οι κορυφές $\sim 875 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη. Συνεπώς, όταν εκλείπει η κορυφή στους $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ κυματάρθμους, ολοκληρώνεται η διαδικασία της ενανθράκωσης.

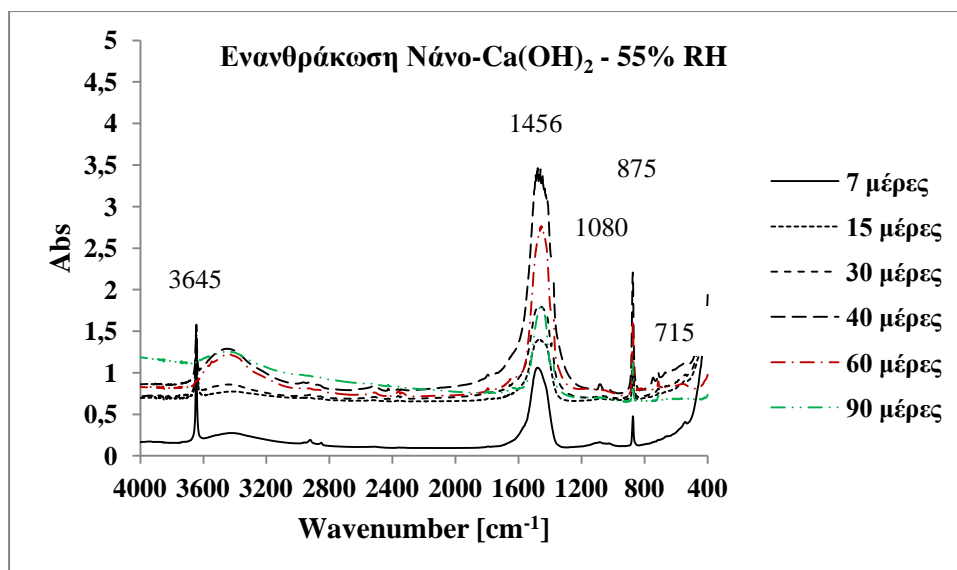
Τέλος, το CaCO_3 παρουσιάζεται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές. Με τη χρήση της FT-IR έγινε ποιοτικός προσδιορισμός και των άλλων ορυκτολογικών φάσεων του ανθρακικού ασβεστίου μέσω των διαφορετικών κορυφών που εμφανίζονται στα φάσματα. Πιο συγκεκριμένα, για την περίπτωση του βατερίτη ανιχνεύθηκε μια ασθενής κορυφή στους $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ κυματάρθμους, ενώ όσον αφορά τον αραγωνίτη μια ασθενής κορυφή στους $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ κυματάρθμους. Ομοίως, η διπλή κορυφή στους $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ πιθανόν να οφείλεται στην συνύπαρξη διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων του ανθρακικού ασβεστίου [23].

Στη συνέχεια παρατίθενται τα φάσματα υπέρυθρου που ελήφθησαν έπειτα από μετρήσεις στις 7, 15, 40, 60 και 90 μέρες για το κάθε δείγμα Ca(OH)_2 στην αντίστοιχη σχετική υγρασία και σε θερμοκρασία $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



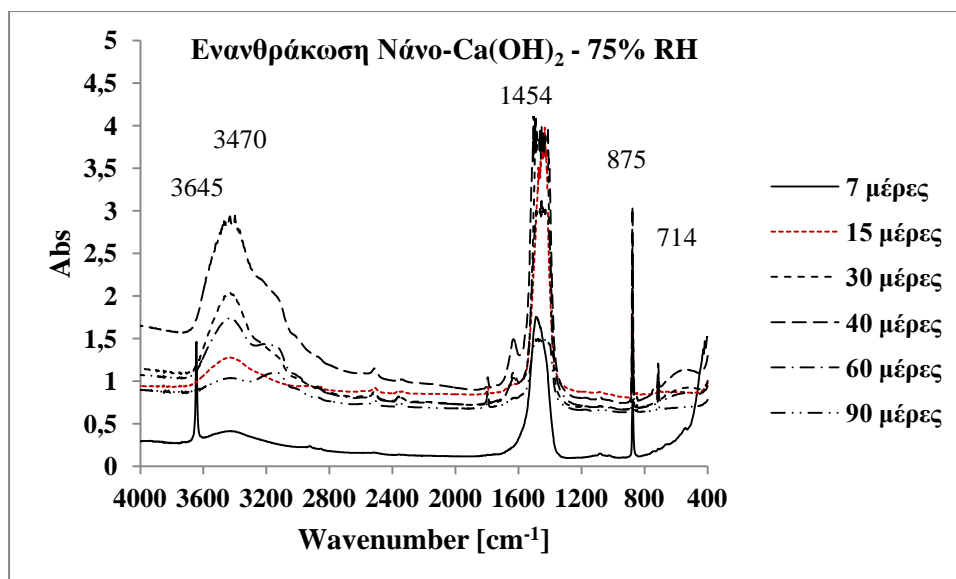
Σχήμα 4.1: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπεράυθρου για τη διερεύνηση της ενανθράκωσης της νανοδιασποράς του Ca(OH)₂ σε σχετική υγρασία 33%.

Σύμφωνα με το σχήμα 4.1, παρατηρείται ότι στις 7 μέρες από την έναρξη του πειράματος και σε 33% σχετική υγρασία συνυπάρχουν οι ενώσεις του Ca(OH)₂ (πορτλαντίτης) και CaCO₃, όπως προκύπτει από τις εμφανιζόμενες κορυφές στους 3643 cm⁻¹ και στους 1440 cm⁻¹ κυματαριθμούς αντίστοιχα. Στις 15 μέρες εξακολουθεί να εμφανίζεται στο λαμβανόμενο φάσμα η κορυφή που αντιστοιχεί στην δόνηση του O-H η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη του Ca(OH)₂, ενώ στις 30 μέρες παρατηρείται ότι εκτός από Ca(OH)₂ και CaCO₃ στο δείγμα υπάρχουν και άλλες φάσεις του ανθρακικού ασβεστίου, όπως είναι ο βατερίτης ή ο αραγωνίτης (1080 cm⁻¹ κυματάρηθμους) [25]. Όσον αφορά το υδροξείδιο του ασβεστίου παρατηρήθηκε πως συνεχίζει να συνυπάρχει με την φάση του ασβεστίτη μέχρι και τις 90 μέρες. Επομένως, στο συγκεκριμένο δείγμα δεν λαμβάνει χώρα πλήρης ενανθράκωση.



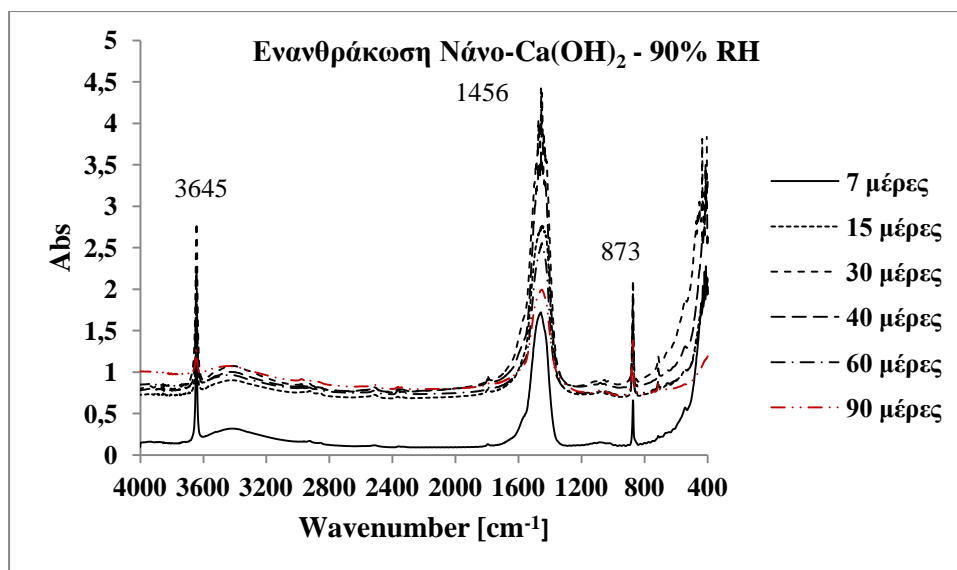
Σχήμα 4.2: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπεράυθρου για τη διερεύνηση της ενανθράκωσης της νανοδιασποράς του Ca(OH)₂ σε σχετική υγρασία 55%.

Από το σχήμα 4.2, προκύπτει πως, ομοίως με το σχήμα 4.1 (33%RH), σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 55% και στις 7 μέρες από την έναρξη της διαδικασίας, συνυπάρχουν το Ca(OH)₂ και το CaCO₃, όπως τεκμηριώνεται από τις κορυφές των 3645 cm⁻¹ και 1456 cm⁻¹ κυματαριθμούς αντίστοιχα και δεν υπάρχει βατερίτης. Η κορυφές των 2900 cm⁻¹ και 2856 cm⁻¹ κυματαριθμών εμφανίζονται λόγω του δεσμού -CH και αποδίδονται στην ύπαρξη του διαλύτη. Μετά τις 15 μέρες συνυπάρχουν ο πορτλαντίτης και ο βατερίτης (πιθανή κορυφή 1080 cm⁻¹), ενώ μετά τις 30 μέρες ανιχνεύεται και η ύπαρξη του αραγωνίτη (715 cm⁻¹) όπου παραμένει μέχρι και τις 60 μέρες. Το δε Ca(OH)₂, συνεχίζει να εμφανίζεται στα φάσματα που ελήφθησαν στις 15, 30 και 60 ημέρες, ενώ στις 90 μέρες παρατηρείται επίσης ότι παραμένει η κορυφή του (3645 cm⁻¹). Επομένως, όσον αφορά το δείγμα το οποίο βρίσκεται σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 55%, εφόσον ανιχνεύεται έπειτα από την πάροδο χρονικού διαστήματος 90 ημερών το Ca(OH)₂, δεν ολοκληρώνεται η ενανθράκωση.



Σχήμα 4.3: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπερόθρου για τη διερεύνηση της ενανθράκωσης της νανοδιασποράς του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε σχετική υγρασία 75%.

Το σχήμα 4.3 απεικονίζει τα λαμβανόμενα φάσματα έπειτα από εφαρμογή της φασματοσκοπίας υπερόθρου στο δείγμα της νάνο-διασποράς του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 75%. Σύμφωνα με το σχήμα, στις 7 ημέρες υπάρχει τόσο η ένωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ όσο και του CaCO_3 , όπως τεκμηριώνεται από τις κορυφές των 3645 cm^{-1} και 1456 cm^{-1} αντίστοιχα. Μετά από 15 μέρες ωστόσο, δεν εμφανίζεται πια η κορυφή που αντιστοιχεί στο $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Συνεπώς, μετά τις 15 μέρες το δείγμα ενανθρακώνεται πλήρως και σχηματίζεται μόνο ασβεστίτης, όπως προκύπτει από την κορυφή στους 3470 cm^{-1} .



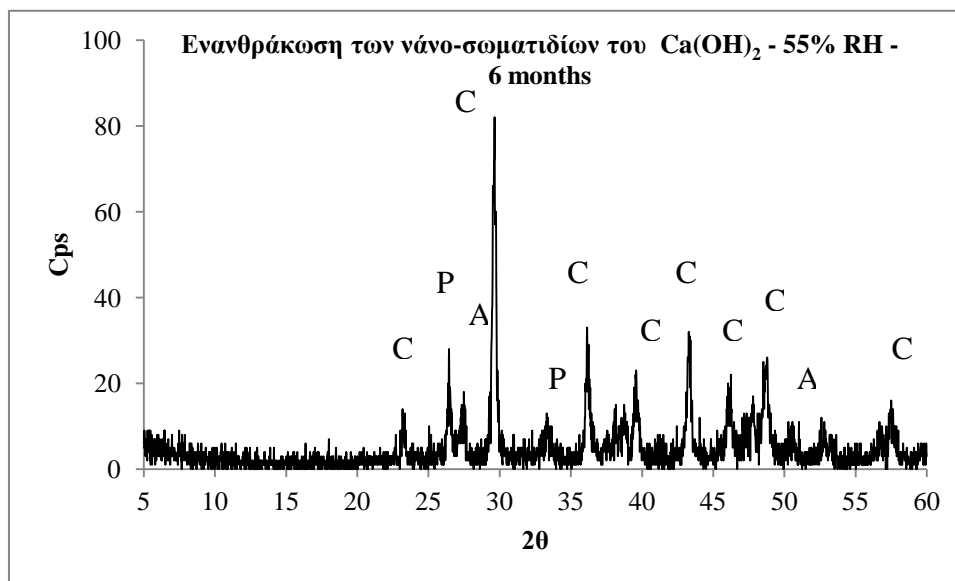
Σχήμα 4.4: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπερώθρου για τη διερεύνηση της ενανθράκωσης της νανοδιασποράς του Ca(OH)_2 σε σχετική υγρασία 90%.

Από το σχήμα 4.4 προκύπτει ότι στο δείγμα της νανοδιασποράς του Ca(OH)_2 σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 90%, μετά από 7 μέρες συνυπάρχουν το Ca(OH)_2 και το CaCO_3 , ενώ μετά από 90 μέρες εξακολουθεί να παραμένει στο δείγμα κάποια ποσότητα Ca(OH)_2 (κορυφή 3645 cm^{-1}), οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι δεν ολοκληρώνεται η ενανθράκωση του υδροξειδίου του ασβεστίου και μόνο ένα μέρος του ενανθρακώνεται στις εν λόγω συνθήκες.

Συμπερασματικά, μέσω της εφαρμογής της φασματοσκοπίας υπερώθρου σε δείγματα νάνο- Ca(OH)_2 λαμβανόμενα από διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, προέκυψε ότι για τα δείγματα της σχετικής υγρασίας 55% η διαδικασία της ενανθράκωσης δεν ολοκληρώνεται μετά την πάροδο 90 ημερών. Όσον αφορά τις συνθήκες σχετικής υγρασίας 75% παρατηρήθηκε ότι στις 15 μέρες (2 εβδομάδες) από την έναρξη του πειράματος ολοκληρώνεται η ενανθράκωση και σχηματίζεται κατά κύριο λόγο ασβεστίτης. Στις σχετικές υγρασίες 33% και 90% δεν προκύπτει η ενανθράκωση εντός του χρονικού διαστήματος που μελετάται.

4.1.2. Περίθλαση Ακτινών X (XRD)

Στο πλαίσιο του ορυκτολογικού χαρακτηρισμού των μελετώμενων υλικών καθώς και τη μελέτης της πορείας της ενανθράκωσης, εφαρμόστηκε η τεχνική της περίθλασης ακτινών X. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται το γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X δείγματος νάνο-διασποράς, μετά από 6 μήνες παραμονής σε συνθήκες θερμοκρασίας 20 ± 2 °C και σχετικής υγρασίας 55%.



Σχήμα 4.5. Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Δείγμα νάνο-διασποράς του Ca(OH)₂.

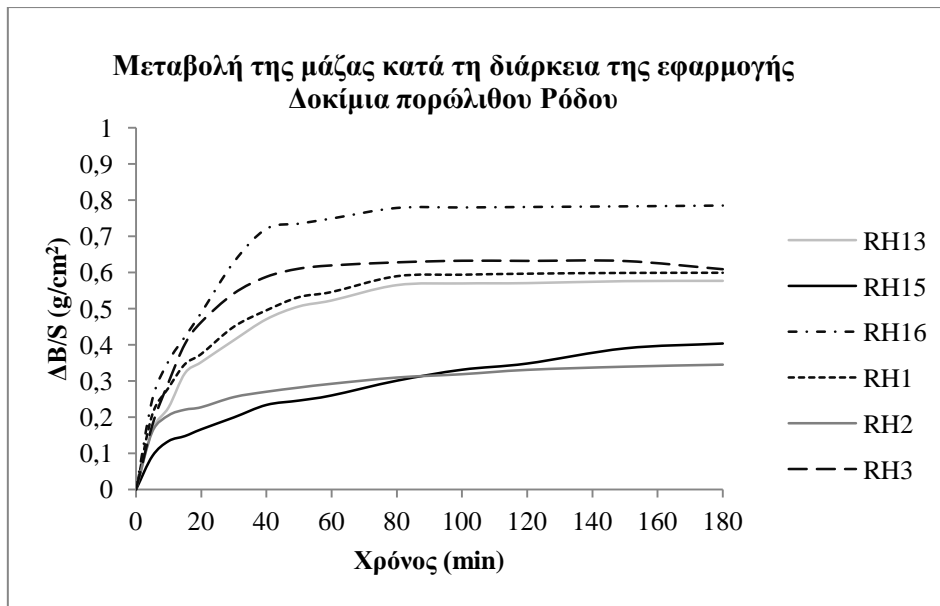
Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5, η αντιστοιχία στις 2θ μοίρες για τον ασβεστίτη ήταν στις 23·30, 29·65 και 36·15 μοίρες, για το Ca(OH)₂ ήταν στις 33·40 μοίρες, για το CaO στις 57·50 μοίρες, για τον πορτλαντίτη στις 25·05 και 26·50 μοίρες και επαληθεύεται ότι δεν ολοκληρώνεται η διαδικασία της ενανθράκωσης ακόμα και μετά από 6 μήνες, όπως προκύπτει από την ανίχνευση του πορτλαντίτη.

4.2. Εφαρμογή του στερεωτικού σε δοκίμια λίθων

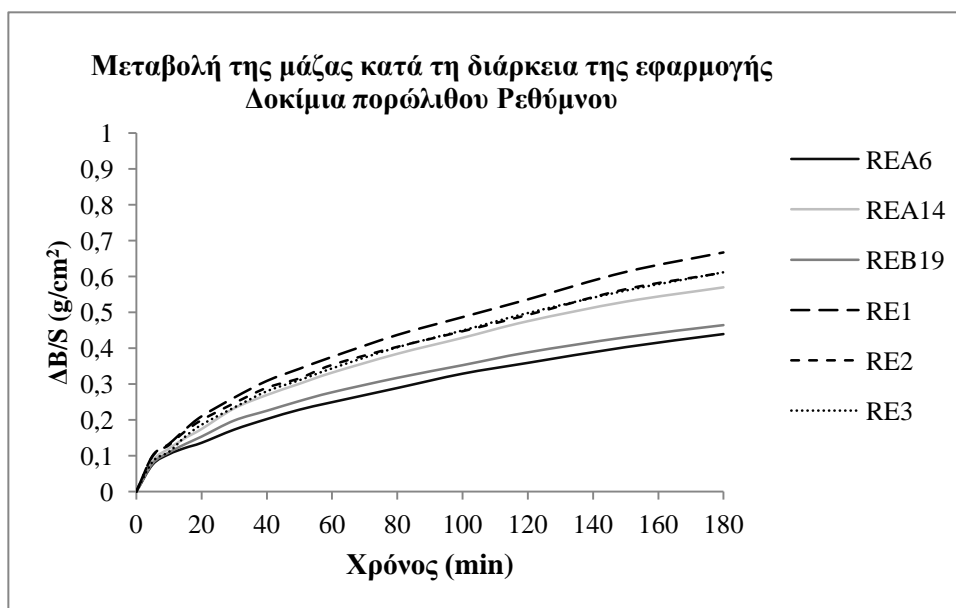
4.2.1. Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά την διάρκεια της εφαρμογής της στερέωσης

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας των δοκιμίων Ρόδου (RH13, RH15, RH16, RH1, RH2, RH3) και Ρεθύμνου (REA6, REA14, REB19, RE1, RE2, RE3) κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του στερεωτικού σε δοκίμια λίθων διαστάσεων 5x5x5cm, μέσω τριχοειδούς ρόφησης μέχρι το διάστημα 3 ωρών από την έναρξη της διαδικασίας της στερέωσης. Στα σχήματα 4.6 και 4.7 που ακολουθούν, απεικονίζεται γραφικά η διαφοροποίηση στη συμπεριφορά των δύο λίθων με βάση τα ληφθέντα δεδομένα, όσον αφορά την απορροφητική ικανότητα. Πιο συγκεκριμένα, ο πωρόλιθος Ρόδου, εντός του διαστήματος των 3 πρώτων ωρών της εφαρμογής έχει σχεδόν ολοκληρώσει τη ρόφηση και το στερεωτικό έχει πληρώσει την πάνω έδρα του κύβου, κάτι που παρατηρείται μακροσκοπικά από την αντίστοιχη καμπύλη ρόφησης. Επίσης, στον ίδιο λίθο (πωρόλιθος Ρόδου) μερικά δοκίμια, όπως στο δοκίμιο RH1, παρουσιάζουν διαφορετική ροφητική ικανότητα (ακόμα και διπλάσια) και αυτό δείχνει την μεγάλη ανομοιογένεια που παρουσιάζει ο λίθος. Τέλος, σε κάποια δείγματα το στερεωτικό φτάνει στο επάνω μέρος μέχρι τα 40 min, ενώ σε άλλα δείγματα αυτό επιτυγχάνεται μέχρι και 150 min.

Αντίθετα, στην περίπτωση των δειγμάτων Ρεθύμνου, η ανοδική τάση των καμπυλών μετά το πέρας των 3 πρώτων ωρών αποτελεί ένδειξη ότι το στερεωτικό δεν καταφέρνει να φτάσει στην κορυφή των δοκιμίων εντός του αντίστοιχου χρονικού διαστήματος, χωρίς συνεπώς να επέρχεται ο πλήρης εμποτισμός των δοκιμίων, γεγονός που οφείλεται στη μικροδομή, το πορώδες και το εύρος των πόρων σε σχέση με την ακτίνα του συγκεκριμένου λίθου. Παρόλα αυτά όμως ο πωρόλιθος Ρεθύμνου φαίνεται ότι είναι πιο ομοιογενής, καθώς τα δοκίμια δεν παρουσιάζουν τόσο μεγάλη απόκλιση. Οι διαφορές που παρατηρούνται ανάμεσα στα δύο είδη λίθων οφείλονται στο διαφορετικό πορώδες και την κατανομή του πορώδους ως προς την ακτίνα του εκάστοτε λίθου. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα.



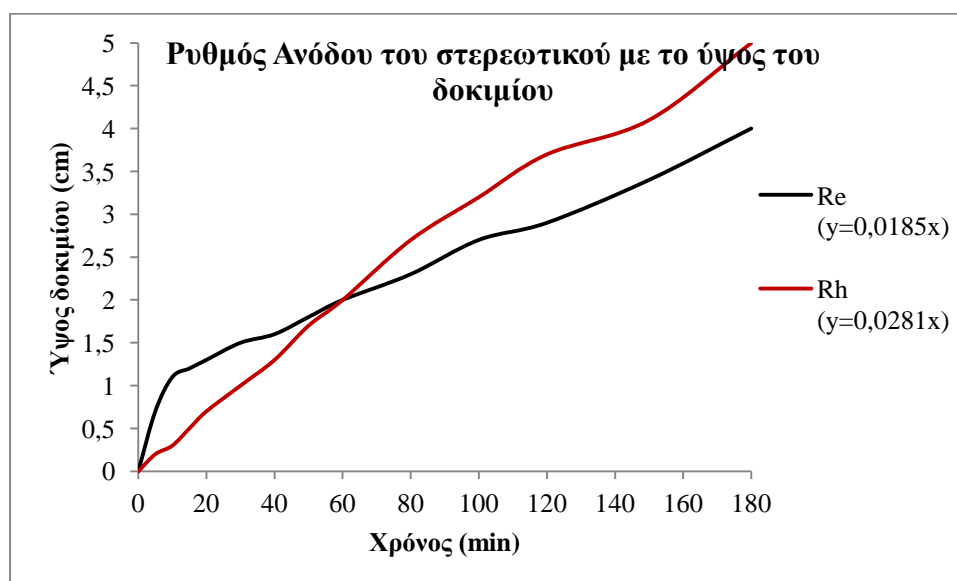
Σχήμα 4.6. Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά τη στερέωση. Πωρόλιθος Ρόδου.



Σχήμα 4.7. Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά τη στερέωση. Πωρόλιθος Ρεθύμνου.

Μέσω της παρακολούθησης της ανόδου του στερεωτικού κατά τη διάρκεια της εφαρμογής στα δοκίμια των λίθων, προσδιορίστηκε ο ρυθμός ανόδου της νάνο-διασποράς καθ' ύψος σε σύγκριση με το χρόνο για κάθε λίθο, η οποία για τον πορώλιθο Ρόδου κυμαίνεται στα είναι 0,03cm/min (δηλαδή ~0,05m/s), ενώ για τον πορώλιθο Ρεθύμνου στα 0,02cm/min (δηλαδή ~0,04m/s). Στο διάγραμμα του σχήματος 4.8 που ακολουθεί, παρουσιάζεται το ύψος της ρόφησης του στερεωτικού

υλικού κατά τη στερέωση δύο κυβικών δοκιμίων, συναρτήσει του χρόνου για κάθε τύπο λίθου.



Σχήμα 4.8. Ύψος της ρόφησης κατά την εφαρμογή του στερεωτικού συναρτήσει του χρόνου για τους πωρόλιθους Ρόδου (Rh) και Ρεθύμνου (Re).

4.3. Αποτίμηση της στερέωσης στα δοκίμια λίθων

4.3.1. Μεταβολή της μάζας μετά την εφαρμογή του στερεωτικού υλικού

Μετά το πέρας της εφαρμογής των υλικών, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε περιβάλλον με σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας 20 ± 2 °C προκειμένου να ολοκληρωθεί η εξάτμιση του διαλύτη και κατόπιν, μεταφέρθηκαν σε δοχείο με περιβάλλον σχετικής υγρασίας 75% RH για να ξεκινήσει η διαδικασία της ξήρανσης. Μέσω της καταγραφής της μάζας των δοκιμίων και των μεταβολών που λαμβάνουν χώρα, προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες αναφορικά με την συμπεριφορά του στερεωτικού στον εκάστοτε λιθότυπο, αλλά και με την πορεία της ενανθράκωσης του υδροξειδίου του ασβεστίου που έχει εναποτεθεί στο εσωτερικό των λίθων. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η καταγραφή της μάζας των κατεργασμένων δοκιμίων και η % μεταβολή της μάζας των δοκιμίων μέχρι διάστημα 2 μηνών από την πραγματοποίηση της εφαρμογής του στερεωτικού. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.1, παρατηρούμε ότι την χρονική περίοδο από τις 15 μέρες μέχρι τον πρώτο μήνα μετά την εφαρμογή της στερέωσης υπάρχει μία τάση σταθεροποίησης της μεταβολής της μάζας των δοκιμίων. Παρόμοιες παρατηρήσεις προκύπτουν από τα αποτελέσματα της

φασματοσκοπίας υπερύθρου, όπου όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ενανθράκωση λαμβάνει χώρα μέσα στην εν λόγω χρονική περίοδο, στο περιβάλλον της 75% σχετικής υγρασίας.

Πίνακας 4.1. Καταγραφή της μάζας και η μεταβολή της μάζας (%) των δοκιμίων μετά την εφαρμογή του στερεωτικού σε 24 ώρες, 2 μέρες, 1 εβδομάδα, 15 μέρες, 1 μήνα και 2 μήνες.

Όνομα	Μεταβολή της μάζας % σε σχέση με την αρχική μάζα του ξηρού δοκιμίου						
	Μετά την εφαρμογή (t ₀)	24 ώρες	2 μέρες	1 εβδομάδα	15 μέρες	1 μήνας	2 μήνες
Πωρόλιθος Ρόδου (RHS)							
RHS 13	5,86	1,68	1,25	1,02	0,59	0,51	0,50
RHS 15	4,68	4,34	1,97	1,32	0,48	0,40	0,38
RHS 16	8,96	2,36	1,58	1,09	0,61	0,54	0,51
RHS 1	6,87	0,43	0,42	0,40	0,39	0,32	0,32
RHS 2	4,64	0,37	0,36	0,29	0,28	0,28	0,26
RHS 3	7,01	0,50	0,49	0,47	0,41	0,37	0,33
Πωρόλιθος Ρεθύμνου (RES)							
RES A6	8,64	5,65	5,29	4,02	0,75	0,52	0,42
RES A16	10,62	8,19	6,49	4,95	0,80	0,53	0,49
RES B19	8,97	6,10	5,45	3,99	0,80	0,53	0,48
RES 1	10,64	7,44	2,29	0,40	0,40	0,29	0,08
RES 2	10,50	6,72	1,96	0,44	0,40	0,29	0,08
RES 3	10,29	6,59	1,82	0,38	0,36	0,23	0,09

Σύμφωνα με τον πίνακα 4.1 αρχικά παρατηρείται έντονη μείωση της μεταβολής της μάζας των δοκιμίων μέχρι την πρώτη εβδομάδα, λόγω της εξάτμισης του διαλύτη, της τάξης του ~50% της αρχικής μάζας (t_0). Ο διαλύτης στον πωρόλιθο Ρόδου εξατμίζεται πιο γρήγορα και στα περισσότερα δείγματα η μάζα έχει σταθεροποιηθεί από την πρώτη εβδομάδα, ενώ στον πωρόλιθο Ρεθύμνου η μάζα αρχίζει να σταθεροποιείται σε δύο εβδομάδες, παρόλο που ακόμα παρατηρείται μια μικρή ποσότητα διαλύτη. Σε γενικές γραμμές, μέσα σε διάστημα ενός μήνα από την εφαρμογή, οι τιμές της μάζας παρουσιάζουν μία σταθεροποίηση, ενώ στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση του δεύτερου μήνα, παρατηρείται μικρή μείωση στη μεταβολή της μάζας των δοκιμίων (σε σχέση με το ξηρό ακατέργαστο δοκίμιο). Συνεπώς, σύμφωνα με τα όσα παρατηρήθηκαν, η διαδικασία της μεταβολής της μάζας θεωρείται ότι ολοκληρώνεται μέσα στον πρώτο μήνα μετά την κατεργασία.

4.3.2. Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)

Για τη μελέτη των μεταβολών της μορφολογίας των λίθων πριν και μετά την κατεργασία των δειγμάτων, έγινε χρήση του μικροσκοπίου οπτικών ινών. Ο πωρόλιθος Ρόδου είναι ένα ασβεστίτικο πέτρωμα περιεκτικότητας σε CaCO_3 ~75% και πορώδους στο ~15% [30]. Η σύστασή του αποτελείται κυρίως από θραύσματα θαλάσσιων οστράκων και μικρά απολιθώματα από χαλαζία και βιοτίτη, ενώ το συνδετικό του υλικό είναι ένα μικροκρυσταλλικό ασβεστίτικο στρώμα πλήρωσης του χώρου μεταξύ των κόκκων. Ο πωρόλιθος Ρεθύμνου χαρακτηρίζεται ως απολιθωματοφόρος, μικριτικός ασβεστόλιθος (περιεκτικότητα σε CaCO_3 ~90-95%), με λίγα απολιθώματα ασπόνδυλων, ενώ μερικές φορές εμφανίζουν και καλά διατηρητέα απολιθώματα. Παρουσιάζεται σε χρώματα από υποκίτρινο έως εκρού, έχει θραυσμό ακανόνιστο, υφή ελαφρά ταινιωτή και είναι συμπαγής [30]. Στην συνέχεια παρατίθενται εικόνες που ελήφθησαν με το μικροσκόπιο οπτικών ινών πριν και μετά την κατεργασία στις επιφάνειες των δειγμάτων, σε μεγεθύνσεις x30, x50 και x120.

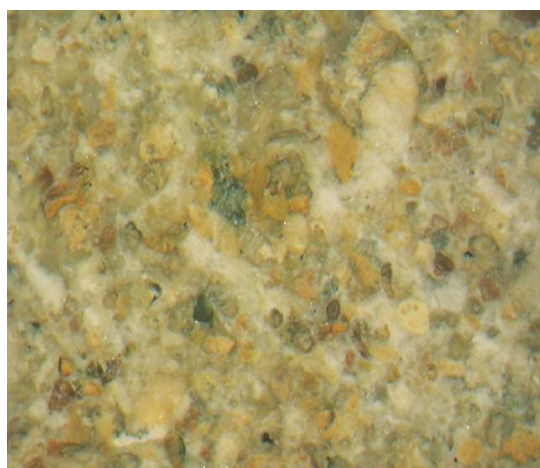
I. Πορόλιθος Ρόδου



Σχ. 4.9.α. Rh5 – ακατέργαστο δείγμα, 30x



Σχ. 4.9.β. Rh4 – ακατέργαστο δείγμα, 30x



Σχ. 4.9.γ. Rh2 – κατεργασμένο δείγμα, 30x
(επιφάνεια στερέωσης)



Σχ. 4.9.δ. Rh3 – κατεργασμένο δείγμα, 30x
(διεπιφάνεια/πλαϊνή στην επιφάνεια στερέωσης)



Σχ. 4.9.ε. Rh5 – ακατέργαστο δείγμα, 50x



Σχ. 4.9.στ. Rh4 – ακατέργαστο δείγμα, 50x

Σύμφωνα με τις παραπάνω εικόνες (4.9α - 4.9στ), μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών, παρατηρήθηκε μια διαφοροποίηση στη μορφολογία των επιφανειών μετά την κατεργασία. Η εναπόθεση του στερεωτικού στο εσωτερικό του λίθου γίνεται

εμφανής μέσω της ανοιχτόχρωμης μάζας του στερεωτικού, που δρα σαν συνδετικό υλικό πληρώνοντας τα κενά ανάμεσα στους κόκκους του λίθου. Συνεπώς, σημειώνεται κάποια μείωση του πορώδους, η οποία επιβεβαιώνεται στη συνέχεια και μέσω της εφαρμογής της πορομετρίας υδραργύρου.



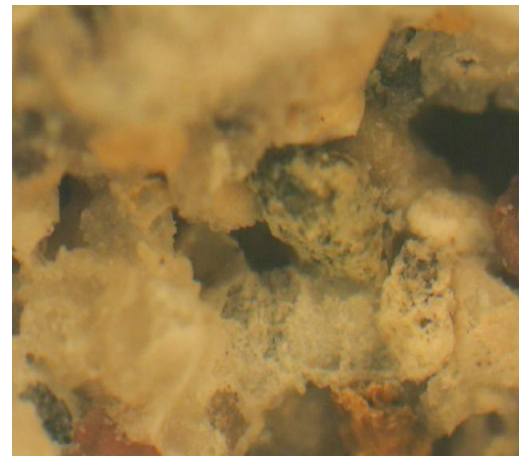
Σχ. 4.10.ζ. Rh3 – κατεργασμένο δείγμα, 50x
(επιφάνεια στερέωσης)



Σχ. 4.10.η. Rh3 – κατεργασμένο δείγμα, 50x
(διεπιφάνεια στερέωσης)



Σχ. 4.10.θ. Rh5 – ακατέργαστο δείγμα, 120x



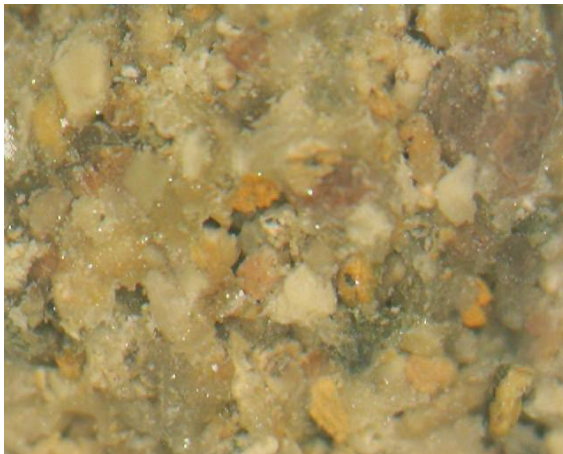
Σχ. 4.10.ι. Rh4 – ακατέργαστο δείγμα, 120x



Σχ. 4.10.α. Rh3 – κατεργασμένο δείγμα, 120x
(επιφάνεια στερέωσης)

Σχ. 4.10.β. Rh3 – κατεργασμένο δείγμα, 120x
(διεπιφάνεια στερέωσης)

Σχήμα 4.10: Εικόνες Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM) από δείγματα Γκρίζου Πορώλιθου Ρόδου.



Σχήμα 4.11: Εικόνες Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM) από δείγματα Γκρίζου Πορώλιθου Ρόδου στην επιφάνεια τομής, 50x.

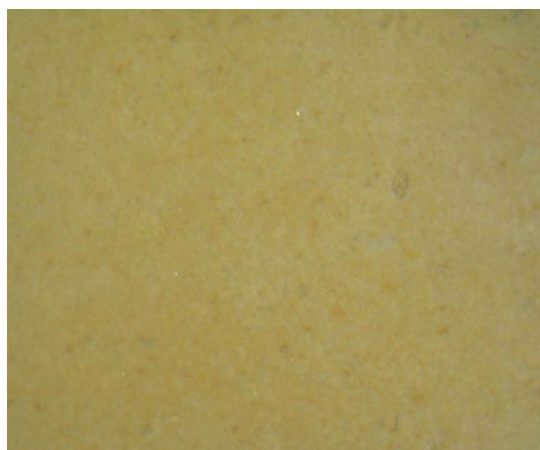
Στις παραπάνω εικόνες παρατηρείται σχηματισμός στερεωτικού υλικού ανάμεσα στους κόκκους του πωρόλιθου της Ρόδου. Παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση του δείγματος Rh3 (Σχ. 4.10.ια) όπου ορατή είναι η εναπόθεση του στερεωτικού στο πορώδες του υλικού, το οποίο έχει υποστεί κατεργασία με Calosil E25, διακρίνεται δε η ένταση του φαινομένου σε σύγκριση με τις 4.9.ε και 4.10.θ, στις οποίες το δείγμα δεν έχει υποστεί κατεργασία. Όπως παρατηρείται και από τις εικόνες του σχήματος 4.11 η εναπόθεση του στερεωτικού στους πόρος του λίθου της Ρόδου γίνεται στα πρώτα χιλιοστά της επιφάνειας του δοκιμίου.

II. Πωρόλιθος Ρεθύμνου

Όσον αφορά τον πωρόλιθο Ρεθύμνου, λόγω της μορφολογίας του, παρατηρούμε ότι διακρίνονται δυσκολότερα οι χρωματικές μεταβολές συγκριτικά με τον πωρόλιθο Ρόδου. Παρακάτω, στα σχήματα 4.12 και 4.13, παρατίθενται εικόνες που ελήφθησαν από δείγματα πωρόλιθου Ρεθύμνου, όπου παρατηρείται μετά την στερέωση αφενός μεν πλήρωση της κατεργασμένης επιφάνειας με το στερεωτικό διάλυμα, αφετέρου δε μερική πλήρωση των περιμετρικών επιφανειών της κατεργασμένης, στις οποίες διακρίνονται τα όρια του ύψους της τριχοειδούς ρόφησης.



Σχ. 4.12.α. Re4 – ακατέργαστο δείγμα, 30x



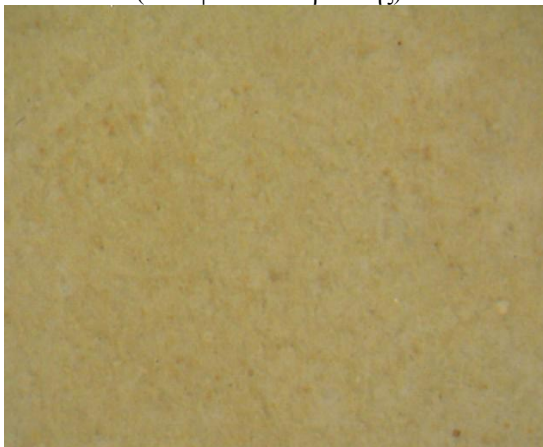
Σχ. 4.12.β. Re5 – ακατέργαστο δείγμα, 30x



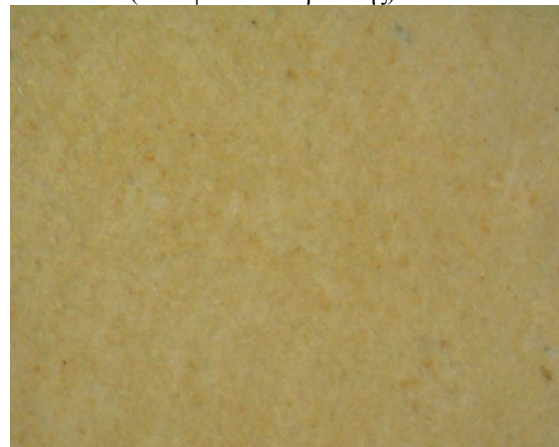
Σχ. 4.12.γ. Re2 – κατεργασμένο δείγμα, 30x
(διεπιφάνεια στερέωσης)



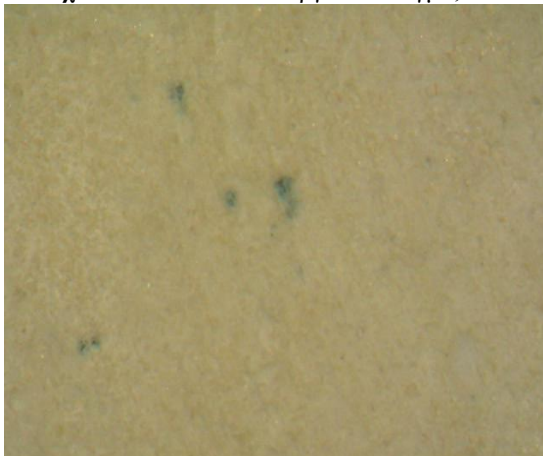
Σχ. 4.12.δ. Re3 – κατεργασμένο δείγμα, 30x
(διεπιφάνεια στερέωσης)



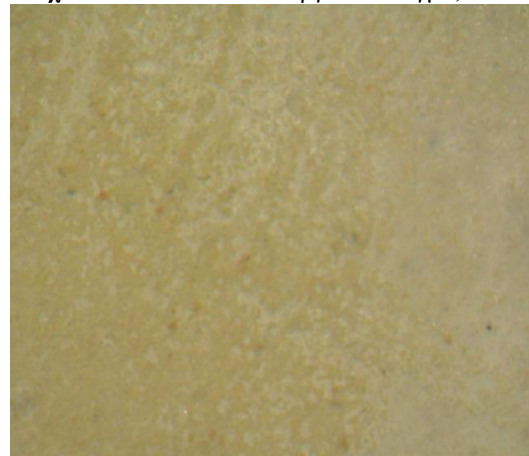
Σχ. 4.12.ε. Re4 – ακατέργαστο δείγμα, 50x



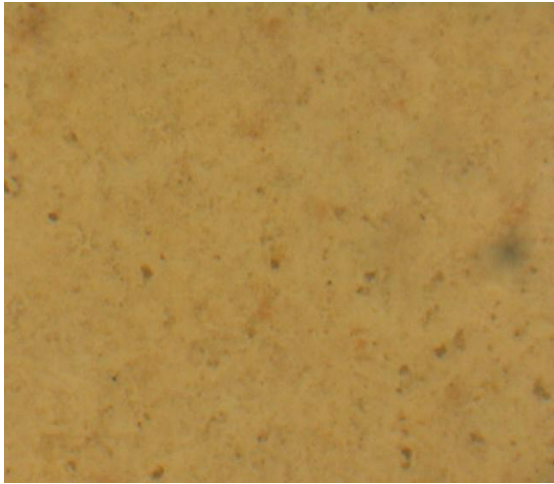
Σχ. 4.12.στ. Re5 – ακατέργαστο δείγμα, 50x



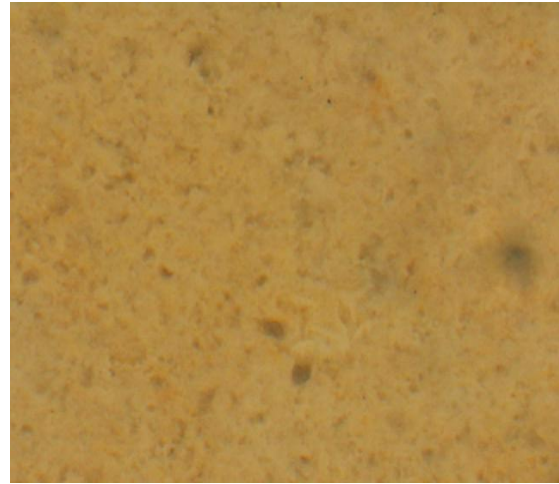
Σχ. 4.12.ζ. Re3 – κατεργασμένο δείγμα, 50x
(επιφάνεια στερέωσης)



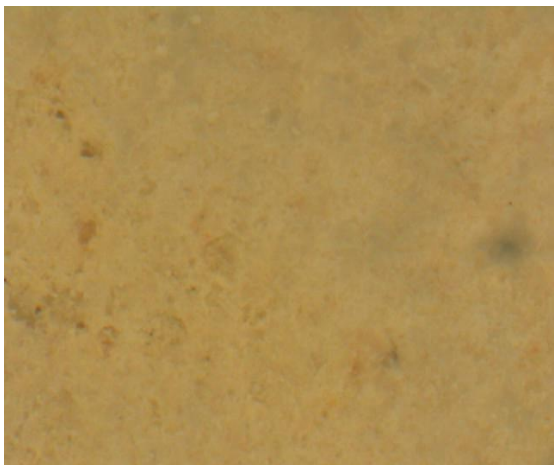
Σχ. 4.12.η. Re2 – κατεργασμένο δείγμα, 50x
(διεπιφάνεια στερέωσης)



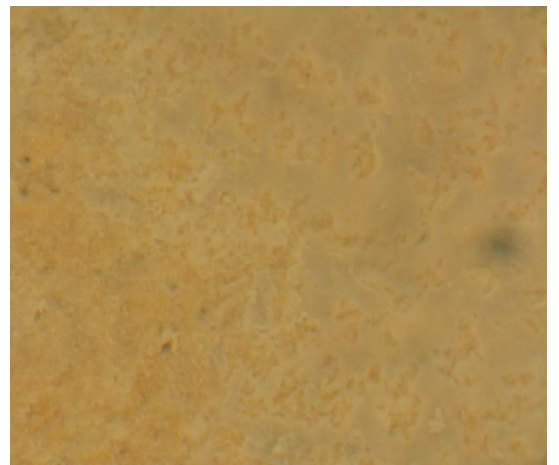
Σχ. 4.12.θ. Re4 – ακατέργαστο δείγμα, 120x



Σχ. 4.12.ι. Re5 – ακατέργαστο δείγμα, 120x



Σχ. 4.12.ια. Re3 – κατεργασμένο δείγμα, 120x
(επιφάνεια στερέωσης)

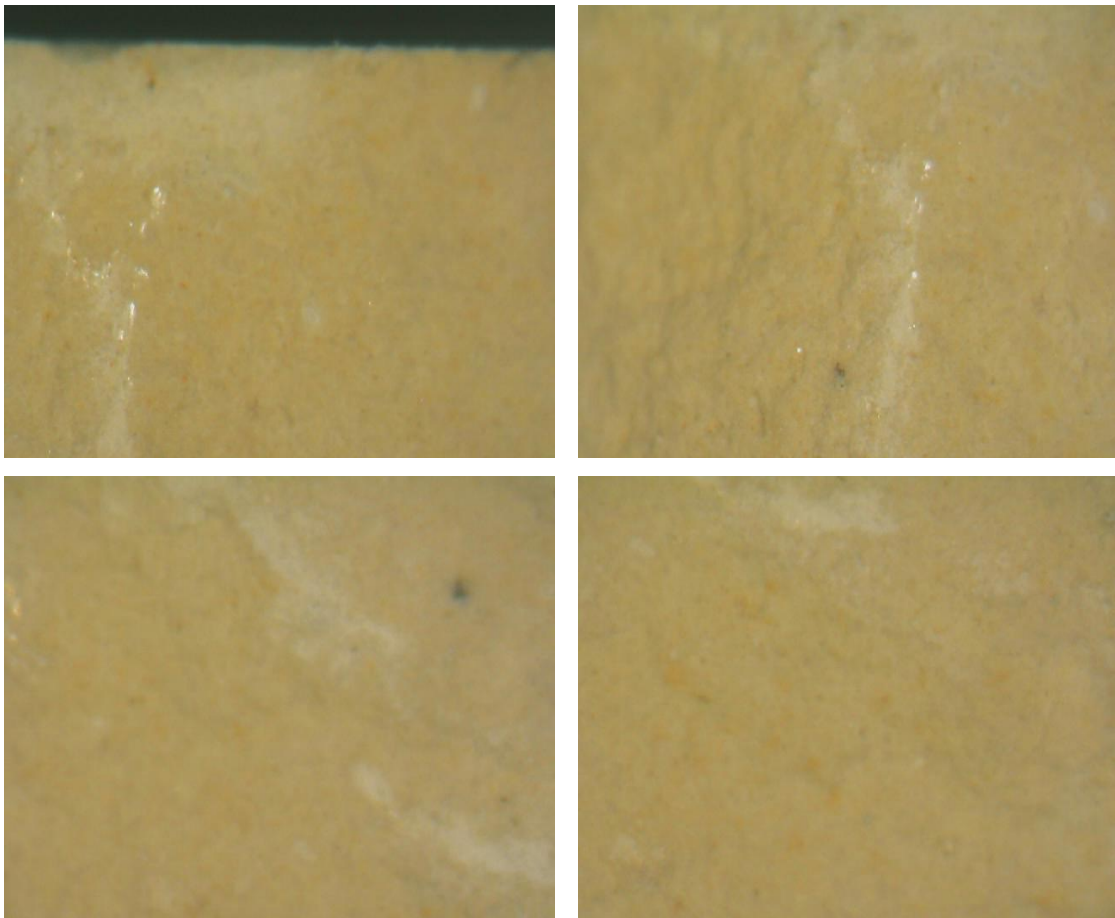


Σχ. 4.12.ιβ. Re2 – κατεργασμένο δείγμα, 120x
(διεπιφάνεια στερέωσης)

Σχήμα 4.12: Εικόνες Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM) από δείγματα Λευκού Πωρόλιθου Ρεθύμνου.

Όσον αφορά στις εικόνες των δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου, παρατηρείται επίσης η σποραδική εμφάνιση λευκών στιγμάτων στην επιφάνεια του λίθου, τα οποία και πάλι διακρίνονται εντονότερα καθώς αυξάνεται η μεγέθυνση της εικόνας. Κάτι τέτοιο γίνεται εμφανές στις εικόνες 4.12.δ, 4.12.η, και 4.12.ιβ του σχήματος 4.12, όπου είναι ορατή η διαφορά στις περιμετρικές επιφάνειες με την εμφάνιση λευκών περιοχών στην κατεργασμένη επιφάνεια, γεγονός που οφείλεται στη συσσώρευση και εναπόθεση πλεονάζοντος υλικού στην επιφάνεια του λίθου.

Τέλος, μέσω της παρατήρησης των εικόνων (σχήματα 4.11 και 4.13) που δείχνουν τα δοκίμια σε τομή κάθετη στην επιφάνεια ρόφησης, μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με το βάθος διείσδυσης του στερεωτικού στο εκάστοτε είδος λίθου, τα οποία σε συνέργια με άλλες τεχνικές, όπως η πορομετρία υδραργύρου, βοηθούν στον σχηματισμό μιας σαφέστερης εικόνας της συμπεριφοράς του στερεωτικού. Πιο συγκεκριμένα, στις εικόνες των σχημάτων 4.11 και 4.13 που ελήφθησαν στην επιφάνεια τομής του δοκιμίου του πωρόλιθου του Ρεθύμνου, το στερεωτικό υλικό φαίνεται να έχει εισχωρήσει μέχρι βάθους 1-2mm.



Σχήμα 4.13: Εικόνες Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM) από δείγματα Λευκού Πωρόλιθου Ρεθύμνου στην επιφάνεια τομής, 50x.

4.3.3. Μεταβολή χρωματικών παραμέτρων

Για τον προσδιορισμό των χρωματικών παραμέτρων πριν και μετά την στερέωση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε φορητό φασματοφωτόμετρο εφαρμόζοντας τον ενιαίο χρωματικό χώρο CIE L*a*b* (1976). Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι ότι μετρά εύκολα τη διαφορά χρώματος μεταξύ δύο αντικείμενων. Ο άξονας L* αντιστοιχεί στη φωτεινότητα του χρώματος, ο άξονας a* στη διαφορά κόκκινο-πράσινο και ο άξονας b* στη κίτρινο-μπλε. Οι τιμές του L* είναι πάντα θετικές, συμβολίζοντας με 0 το ιδανικό μαύρο και με 100 το ιδανικό λευκό. Οι κόκκινες αποχρώσεις έχουν θετικές τιμές στον a* και οι πράσινες αποχρώσεις αρνητικές. Ομοίως, οι κίτρινες αποχρώσεις έχουν θετικές τιμές στον b* και οι μπλε αποχρώσεις αρνητικές. Η ολική διαφορά χρώματος ΔE ορίζεται ως $\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ όπου ΔL η διαφορά φωτεινότητας, Δa η διαφορά κόκκινο-πράσινο και Δb η διαφορά κίτρινο-μπλε [40].

Στον πίνακα 4.6 παρατίθενται οι τιμές της μεταβολής των παραμέτρων ΔL, Δa, Δb και της συνολικής μεταβολής του χρώματος ΔE των δοκιμίων.

Πίνακας 4.6: Μεταβολές των παραμέτρων χρώματος πριν και μετά την κατεργασία για δείγματα Ρόδου και Ρεθύμνου.

Δείγματα	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Ρόδος (RHS)				
Rh 13	-4,22	0,46	0,39	4,26
Rh 15	1,2	0,2	-1,06	1,61
Rh 16	0,55	0,3	-0,89	1,09
Rh 1	0,17	0,2	-0,39	0,47
Rh 2	-0,25	0,01	-0,23	0,34
Rh 3	1,72	-0,09	-1,27	2,14
RH - M.O.	-0,14 ±2,12	0,18±0,2	-0,58±0,62	1,65±1,45
Ρεθύμνο (RES)				
Re A6	3,5	-0,04	-9,58	10,20
Re A14	2,08	0,56	-8	8,28
Re B19	1,57	0,4	6,48	6,68
Re 1	0,9	0,02	-3,4	3,52
Re 2	0,17	0,41	-0,17	0,48
Re 3	-0,35	0,44	-3,09	3,14
RE - M.O.	1,31 ±1,39	0,3±0,25	-2,96±5,77	5,38±3,63

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 4.6, όσον αφορά τον πωρόλιθο Ρόδου παρατηρείται μεγάλη μεταβολή της παραμέτρου λαμπρότητας L μετά την κατεργασία και μείωση του συντελεστή b, ο οποίος καθορίζει την παράμετρο του μπλε-κίτρινου. Ο συντελεστής a παρουσιάζει μικρές μεταβολές, θετικού προσήμου, ενώ όπως

προκύπτει και από τον πίνακα 4.6 η συνολική μεταβολή χρώματος είναι $\Delta E = 1,65 \pm 1,45$. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα και τους δείκτες συμβατότητας των επεμβάσεων για επιφάνειες λίθων σε σχέση με τις οπτικές ιδιότητες, τα αποδεκτά όρια όσον αφορά τη συνολική διαφορά χρώματος μετά από μία επέμβαση, είναι $\Delta E < 5$. Επομένως, από τα παραπάνω συνεπάγεται ότι η κατεργασία δεν επηρεάζει αισθητά τη συνολική διαφορά χρώματος, καθώς οι τιμές που καταγράφονται κινούνται σε παρόμοια επίπεδα [18, 40].

Όσον αφορά την περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου, παρατηρείται διακύμανση της μεταβολής λαμπρότητας ΔL μεταξύ κατεργασμένου και ακατέργαστου δείγματος, μικρότερες διακυμάνσεις θετικού προσήμου του συντελεστή Δa , ο οποίος καθορίζει την παράμετρο του πράσινου-κόκκινου και μεγάλες διακυμάνσεις όσον αφορά την παράμετρο Δb . Γενικά, παρατηρούμε πως οι διακυμάνσεις είναι πολύ μεγαλύτερες στις χρωματικές παραμέτρους και στη συνολική διαφορά χρώματος ΔE σε σύγκριση με εκείνες του πωρόλιθου Ρόδου, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.6. Πιο συγκεκριμένα οι διακυμάνσεις είναι μεγαλύτερες στα δείγματα ReA6, ReA14 και ReB19 και παρατηρούμε πως αυξάνεται η τιμή της ολικής διαφοράς χρώματος $\Delta E (>5)$, κάτι που ενδέχεται να συνδέεται με την εμφάνιση λευκών στιγμάτων στις επιφάνειες κατεργασίας, όπως παρατηρήθηκε και μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών. Τέλος, πρέπει να επισημανθεί η σκοπιμότητα του να καθαρίζονται αμέσως μετά την κατεργασία οι επιφάνειες εφαρμογής του στερεωτικού διαλύματος με χρήση αιθανόλης ή ισοπροπανόλης.

4.3.4. Αποτίμηση της στερεωτικής δράσης διαμέσω του συντελεστή υδατοαπορρόφησης

Για να διερευνηθούν οι μεταβολές στην υγραμετρική συμπεριφορά των δύο λίθων, πραγματοποιήθηκε υδατοαπορρόφηση μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης στα δοκίμια πριν και μετά την κατεργασία, σύμφωνα με ισχύοντα πρότυπα [UNI-EN 15801-2010]. Η ποσοτική εκτίμηση του ρυθμού της υδατοαπορρόφησης μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης, προσδιορίζεται μέσω του συντελεστή υδατοαπορρόφησης που ορίζεται ως: $C = \Delta B / S t^{1/2}$

Όπου ΔB : η ποσότητα του απορροφούμενου νερού σε χρόνο t , σε $g/cm^2 s^{1/2}$

S : η επιφάνεια του δοκιμίου που έρχεται σε επαφή με το νερό, σε cm^2

t : ο χρόνος επαφής του δείγματος με το νερό, σε s

Αφού κάνουμε το τεστ της υδατοαπορρόφησης, τα δεδομένα του βάρους και του χρόνου καταγράφονται σε διάγραμμα και από το σχετικά ευθύ τμήμα της καμπύλης ΔΒ/S συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου ($t^{1/2}$), υπολογίζεται η κλίση που είναι ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης για το συγκεκριμένο δοκίμιο. Από τις καμπύλες υδατοαπορρόφησης προσδιορίζονται οι συντελεστές υδατοαπορρόφησης, προκειμένου να μελετηθούν τυχόν μεταβολές πριν και μετά την κατεργασία για κάθε δείγμα. Στη συνέχεια (πίνακας 4.7), παρατίθενται οι τιμές αυτών για τα δύο είδη λίθων [35, 36, 39].

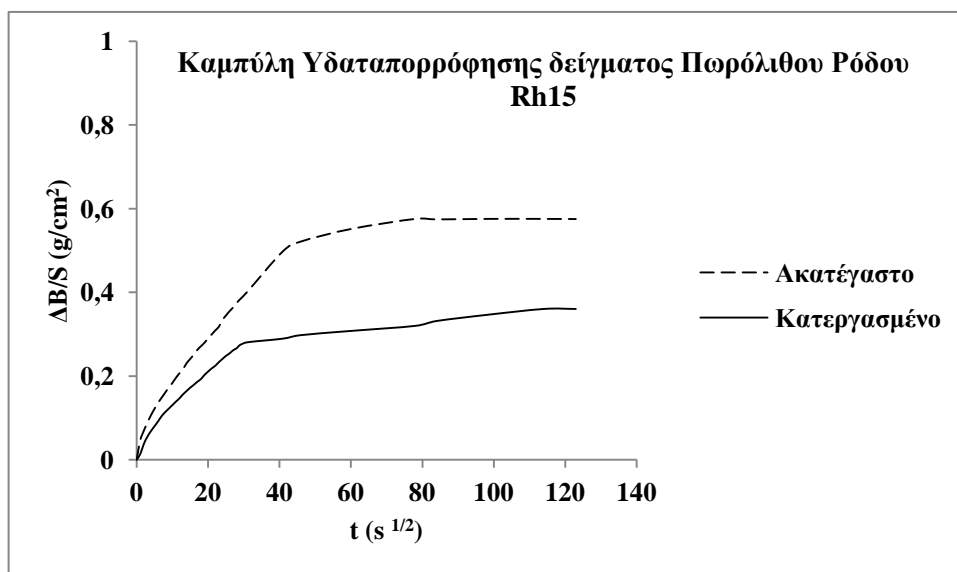
Πίνακας 4.7: Συντελεστής υδατοαπορρόφησης C ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}^{1/2}$) για τα δύο είδη λίθων, πριν και μετά την κατεργασία.

Λίθος	$C_{\text{ακατέργαστο}}$ ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}^{1/2}$)	$C_{\text{κατεργασμένο}}$ ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}^{1/2}$)
Ρόδος (RHS)		
Rh 15	0,021	0,014
Rh 2	0,021	0,020
Rh 3	0,027	0,023
Ρεθύμνο (RES)		
Re A6	0,018	0,013
Re 2	0,016	0,014
Re 3	0,014	0,009

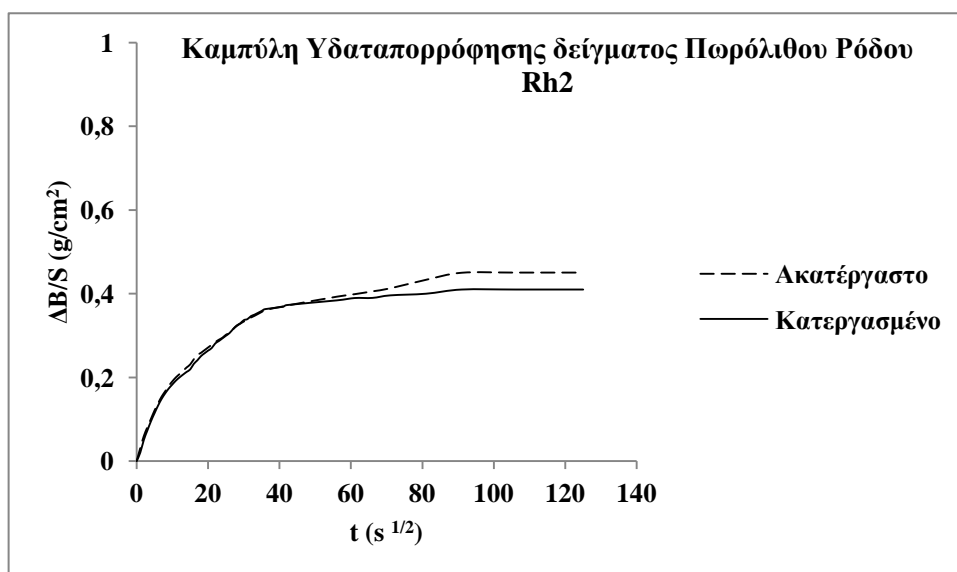
Από τον πίνακα 4.7 προκύπτει πως ο ακατέργαστος πωρόλιθος Ρεθύμνου παρουσιάζει ελαφρά μικρότερες τιμές συντελεστή υδατοαπορρόφησης από τον γκρίζο πωρόλιθο Ρόδου. Σε κάθε περίπτωση, μετά την κατεργασία παρατηρήθηκε μείωση του συντελεστή υδατοαπορρόφησης, η οποία κυμαίνεται στην τάξη του ~9% για τον πωρόλιθο Ρόδου, ενώ είναι εντονότερη για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου που κυμαίνονται περίπου στο 25%. Για την περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου, οι τιμές του συντελεστή C πριν και μετά την κατεργασία παρουσιάζουν μικρή διαφοροποίηση, γεγονός που σημαίνει πως ο πωρόλιθος παρουσιάζει μικρές μεταβολές ως προς το ρυθμό ρόφησης. Αντιθέτως, στην περίπτωση του λιθότυπου Ρεθύμνου, ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης μετά την κατεργασία παρουσιάζει μεγαλύτερη μείωση, κάτι που γίνεται αντιληπτό και από τις καμπύλες υδατοαπορρόφησης των δειγμάτων.

Σύμφωνα με τις καμπύλες υδατοαπορρόφησης των δειγμάτων υπάρχει μια μείωση του ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας στα κατεργασμένα δείγματα. Όσο μεγαλύτερη είναι η μείωση, τόσο περισσότερο στερεωτικό υλικό έχει διεισδύσει στο εσωτερικό των λίθων. Ενώ, όσο μεγαλώνει η διαφορά ανάμεσα στις καμπύλες, μπορεί να παρουσιαστούν προβλήματα που σχετίζονται με τη διαπνοή σε υδρατμούς.

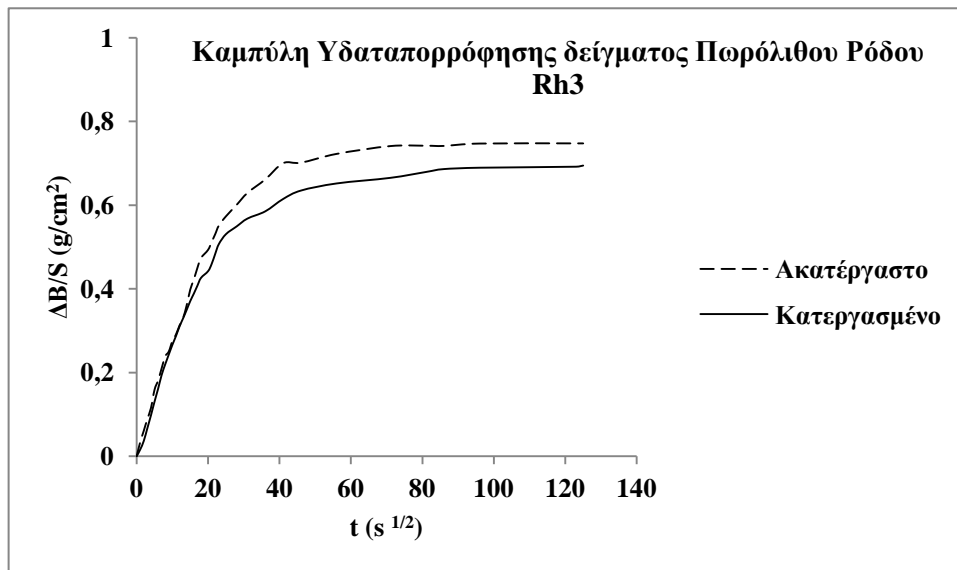
Παρακάτω στα σχήματα παρουσιάζονται οι καμπύλες υδατοαπορρόφησης διαμέσω τριχοειδούς αναρρίχησης των δοκιμίων λίθων του πωρόλιθου Ρόδου.



Σχήμα 4.14: Καμπύλη Υδατοαπορρόφησης δείγματος Πωρόλιθου Ρόδου Rh15



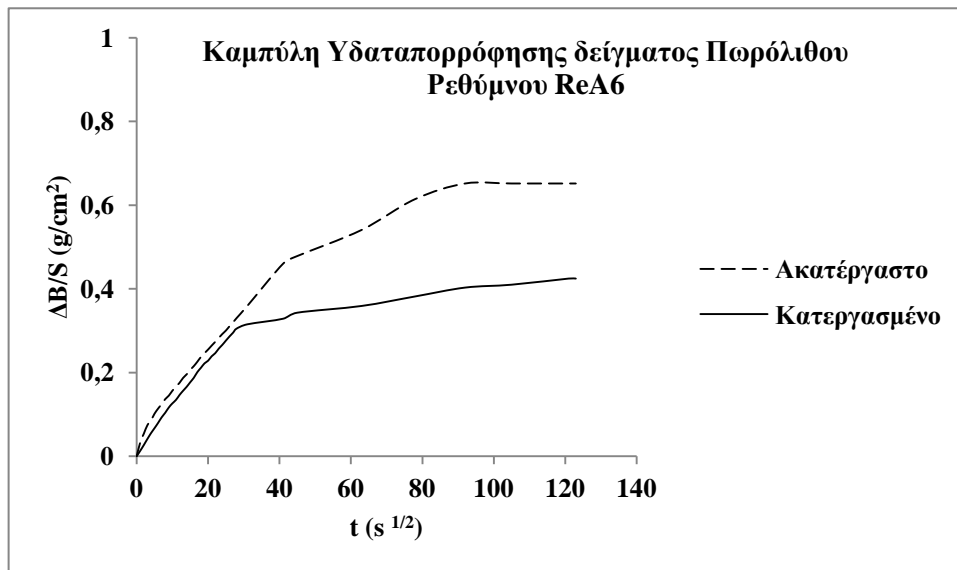
Σχήμα 4.15: Καμπύλη Υδατοαπορρόφησης δείγματος Πωρόλιθου Ρόδου Rh2



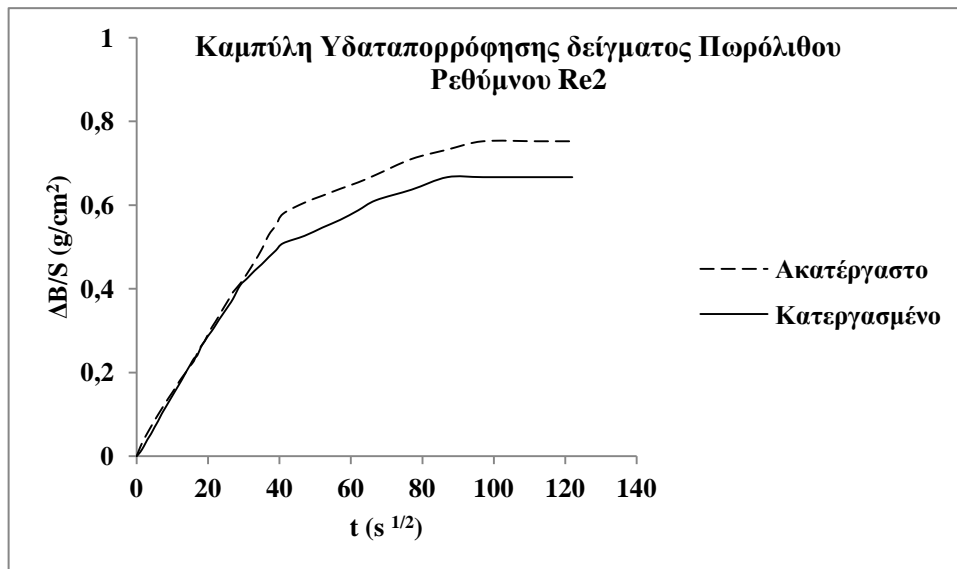
Σχήμα 4.16: Καμπύλη Υδατοαπορρόφησης δείγματος Πωρόλιθου Ρόδου Rh3

Στα σχήματα 4.14, 4.15 και 4.16 παρατηρείται μια μικρή μείωση του συντελεστή υδατοαπορρόφησης που ενδεχομένως αποτελεί δείκτη της στερεωτικής δράσης του υλικού στα δείγματα πωρόλιθου Ρόδου.

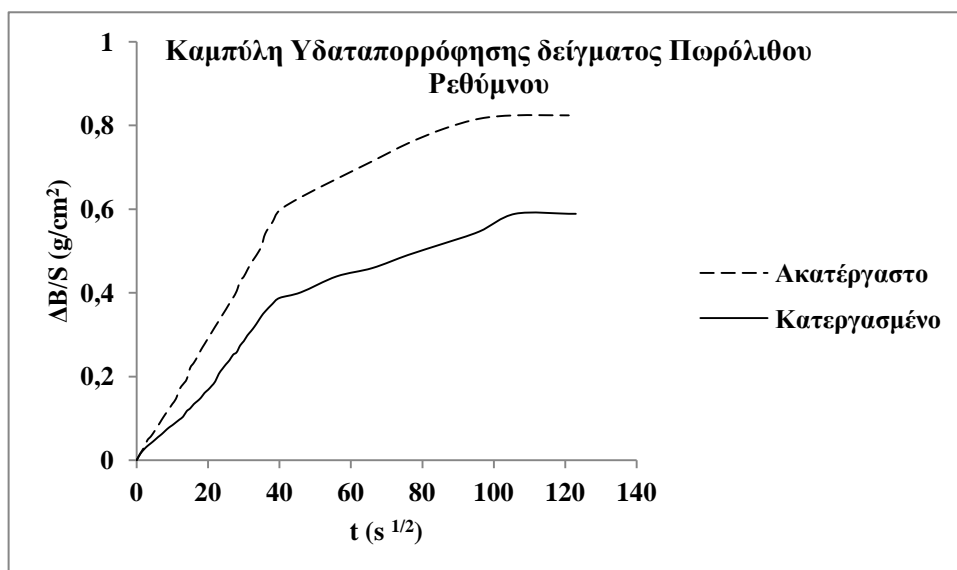
Στην συνέχεια παρατίθενται τα σχήματα που παρουσιάζουν τις καμπύλες υδατοαπορρόφησης διαμέσω τριχοειδούς αναρρίχησης των δοκιμίων λίθων του πωρόλιθου Ρεθύμνου. Όπως και προηγουμένως, στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου παρατηρούνται διακυμάνσεις μεταξύ των καμπύλων, μεγαλύτερες για τα δείγματα ReA6 και Re3 και μικρότερες για το δείγμα Re2. Επειδή οι διακυμάνσεις δεν είναι σταθερές φαίνεται η εναπόθεση να μην είναι ομοιόμορφη ακόμα και στον ίδιο τύπο λίθου.



Σχήμα 4.17: Καμπύλη Υδαταπορρόφησης δείγματος Πωρόλιθου Ρεθύμνου ReA6



Σχήμα 4.18: Καμπύλη Υδαταπορρόφησης δείγματος Πωρόλιθου Ρεθύμνου Re2



Σχήμα 4.19: Καμπύλη Υδατοαπορρόφησης δείγματος Πωρόλιθου Ρεθύμνου Re3

Στα σχήματα 4.17, 4.18 και 4.19 παρατηρείται πως η μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά τη διάρκεια της υδατοαπορρόφησης είναι μικρότερη για τα κατεργασμένα δείγματα, συνεπώς είναι μικρότερη η ποσότητα του απορροφημένου νερού, κάτι που αποτελεί ένδειξη της στερεωτικής δράσης του υλικού στα δείγματα πωρόλιθου Ρεθύμνου.

Από τις τιμές της συνολικής μεταβολής της μάζας λαμβάνουμε την % μεταβολή της μάζας μετά την εφαρμογή της μεθόδου για κάθε δείγμα.

Πίνακας 4.8: % Μεταβολή Μάζας μέσω υδατοαπορρόφησης σε ακατέργαστα και κατεργασμένα δείγματα πωρόλιθου Ρόδου και Ρεθύμνου και μέσες τιμές

Λίθος	ΔB % ακατέργαστο	ΔB % κατεργασμένο
Γκρίζος πωρόλιθος Ρόδου		
Rh15	5,96	5,75
Rh2	5,4	5,09
Rh3	8,6	8,14
RH-M.O.	6,65±1,71	6,33±1,6
Λευκός πωρόλιθος Ρεθύμνου		
ReA6	7,47	7,01
Re2	11,41	11,3
Re3	10,92	8,92
RE-M.O.	9,93±2,15	9,08±2,15

Επιπλέον, με βάση τον πίνακα 4.8 η τιμή της μεταβολής της μάζας των δοκιμίων Ρεθύμνου κατά τη διαδικασία της ρόφησης, μειώνεται από 9,93% σε 9,08% (μέσες τιμές) και συνεπώς, η ποσότητα του ροφημένου νερού είναι μικρότερη στα κατεργασμένα δείγματα. Η μείωση του ποσοστού προσροφούμενου νερού στον κατεργασμένο πωρόλιθο Ρεθύμνου αποτελεί ένδειξη της θετικής στερεωτικής δράσης του υλικού και της επίδρασης της κατεργασίας σε κάποιο βαθμό στην υδρομετρική συμπεριφορά του λίθου. Πιο μικρή μείωση παρατηρήθηκε στη μεταβολή της μάζας του πωρόλιθου Ρόδου μετά την εφαρμογή της υδατοαπορρόφησης (από 6,65% σε 6,33%). Γενικά, η % μεταβολή της μάζας μετά την δοκιμή υδατοαπορρόφηση στα κατεργασμένα δείγματα παρουσίασε μείωση σε σχέση με τα ακατέργαστα και για τις δύο περιπτώσεις λίθων.

Από τα στοιχεία που έχουμε της μεταβολής της μάζας του νερού που έχει ροφηθεί με τριχοειδή αναρρίχηση, μετατρέπουμε σε όγκο του προσροφημένου νερού (V_w) για κάθε δείγμα γνωρίζοντας τη θερμοκρασία που έγινε η ρόφηση (T_s), κατά την υδατοαπορρόφηση με τριχοειδή αναρρίχηση για κάθε δοκίμιο ακατέργαστου λίθου. Στην συνέχεια από τον όγκο του προσροφημένου νερού (V_w) για κάθε δείγμα που υπολογίζεται μέσω της πυκνότητας του νερού για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, μπορούμε να εκτιμήσουμε τον όγκο του νερού ανά μονάδα μάζας, επομένως και τον όγκο των κενών που είναι προσβάσιμα στο νερό ανά μονάδα μάζας (V_w / m). Στη συνέχεια πολλαπλασιάζοντας τον όγκο των κενών προσβάσιμων στο νερό ανά μονάδα μάζας (V_w / m) με τη φαινόμενη πυκνότητα (d_{bulk}), η οποία προσδιορίστηκε σε $\sim 2,2 \text{ g/cm}^3$ για τον πωρόλιθο Ρόδου και σε $\sim 1,845 \text{ g/cm}^3$ για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου μέσω της πορομετρίας υδραργύρου, υπολογίζεται το ποσοστό του πορώδους (P%) των δοκιμίων που είναι προσβάσιμο στο νερό διαμέσω τριχοειδούς αναρρίχησης.

Πίνακας 4.9: Προσδιορισμός του πορώδους προσβάσιμου στο νερό για κατεργασμένα και ακατέργαστα δοκίμια λίθων που υπολογίστηκαν μέσω της υδατοαπορρόφησης με τριχοειδή αναρρίχηση.

Δείγματα	T _s (°C)	d _{bulk} (g/cm ³)	V _w (cm ³)	V _w /m (mm ³ /g)	P%
Ρόδος (RHS)					
Rh15 Ακατεργ.	19,9	2,2	13,84	59,78	13,15
Rh15 Κατεργ.	20,9		13,37	57,64	12,68
Rh2 Ακατεργ.	25,6	2,2	13,93	58,26	12,82
Rh2 Κατεργ.	27,1		12,25	51,11	11,24
Rh3 Ακατεργ.	25,3	2,2	18,54	86,20	18,96
Rh3 Κατεργ.	20,9		17,51	81,04	17,83
Ρέθυμο (RES)					
Re A6 Ακατεργ.	17,2	1,845	25,93	103,47	19,09
Re A6 Κατεργ.	20,9		25,15	100,28	18,50
Re 2 Ακατεργ.	25,1	1,845	25,79	114,39	21,10
Re 2 Κατεργ.	27,1		25,59	113,35	20,91
Re 3 Ακατεργ.	26,0	1,845	24,04	109,53	20,21
Re 3 Κατεργ.	27,5		19,65	89,44	16,5

Από τον πίνακα 4.9 παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις δοκιμών μείωση στον όγκο των κενών μετά την κατεργασία, η οποία επιφέρει επίσης μια ελάττωση στις τιμές του % ανοικτού πορώδους. Επομένως, προκύπτει ότι μειώνεται το πορώδες που είναι προσβάσιμο στο νερό μετά την κατεργασία των δοκιμών.

4.3.5. Υπερηχοσκόπηση (US)

Η μέθοδος της υπερηχοσκόπησης δίνει τη δυνατότητα μελέτης των μεταβολών στη μάζα του υλικού και ενδεχομένως των μεταβολών στα φυσικό-μηχανικά χαρακτηριστικά των δοκιμών των λίθων μετά την εφαρμογή. Για τον σκοπό αυτό προσδιορίστηκε η ταχύτητα διάδοσης των υπερήχων πριν και μετά την κατεργασία των δειγμάτων, ώστε να διαπιστωθούν τυχόν διαφοροποιήσεις. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες 4.10 και 4.11.

Πίνακας 4.10: Ταχύτητα διάδοσης υπερήχων (V) και προσδιορισμός του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας (E) για δείγματα πωρόλιθου Ρόδου πριν και μετά την κατεργασία.

Λίθος/Δείγμα	Velocity (m/s)	E (GPa)	Velocity (m/s)	E (GPa)
Πωρόλιθος Ρόδου	<i>Ακατέργαστα Δείγματα</i>		<i>Κατεργασμένα Δείγματα</i>	
RHS 13	3947	34,58	3994	35,41
RHS 2	3191	22,60	3255	23,52
RHS 3	3172	22,34	3252	23,48

Πίνακας 4.11: Ταχύτητα διάδοσης υπερήχων (V) και προσδιορισμός του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας (E) για δείγματα πωρόλιθου Ρεθύμνου πριν και μετά την κατεργασία.

Λίθος/Δείγμα	Velocity (m/s)	E (GPa)	Velocity (m/s)	E (GPa)
Πωρόλιθος Ρεθύμνου	<i>Ακατέργαστα Δείγματα</i>		<i>Κατεργασμένα Δείγματα</i>	
RESA6	3483	22,32	3571	23,46
RES2	3829	26,98	3961	28,87
RES3	3249	19,42	3425	21,59

Από τους πίνακες 4.10 και 4.11 προκύπτει πως ο πωρόλιθος Ρόδου παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές ταχύτητας διάδοσης υπερήχων απ' ό,τι ο πωρόλιθος Ρεθύμνου, κάτι που συνεπάγεται ότι ενδεχομένως να παρουσιάζει μικρότερες αντοχές σε θλίψη και η μικρή μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας να δείχνει τη μικρή στερεωτική δράση στα δείγματα. Επίσης, παρατηρείται πως η ταχύτητα διάδοσης υπερήχων σε κατεργασμένα δείγματα αυξάνεται ελαφρώς σε κάποιες περιπτώσεις μετά την κατεργασία σε σύγκριση με των ακατέργαστων, και στις δύο περιπτώσεις. Αυτό φαίνεται και από τις τιμές του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και της ταχύτητας, που επίσης αυξάνεται μετά την κατεργασία των λίθων, πιθανόν λόγω των σχηματιζόμενων προϊόντων στο εσωτερικό του λίθου. Η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας αποτελεί επίσης μία ένδειξη της θετικής στερεωτικής δράσης του μελετούμενου υλικού. Ωστόσο, σε γενικές γραμμές, δεν προκαλούνται μεγάλες μεταβολές στο μέτρο ελαστικότητας των λίθων.

4.3.6. Μέτρηση Διαπερατότητας σε υδρατμούς (WVT)

Ένας από τους δείκτες αποτίμησης της στερέωσης είναι ο προσδιορισμός του ρυθμού μετάδοσης των υδρατμών και η μεταβολή της περατότητας και της διαπερατότητας σε υδρατμούς μέσω της μελέτης των τυχών μεταβολών τους που προκαλούνται από την εφαρμογή της στερέωσης. Αυτό που επιδιώκεται όμως είναι μια οποιαδήποτε κατεργασία για να είναι αποδεκτή να προκαλεί όσο το δυνατόν μικρότερη μείωση του ρυθμού μετάδοσης υδρατμών, της περατότητας και της διαπερατότητας σε υδρατμούς [37, 38, 40].

Στον Πίνακα 4.12 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τους δύο λιθότυπους Rh και Re σε κατεργασμένα και ακατέργαστα δείγματα.

Πίνακας 4.12: Ρυθμός μετάδοσης υδρατμών, περατότητα και διαπερατότητα σε υδρατμούς για τα δείγματα λίθου πριν και μετά την κατεργασία.

Κωδ. Δείγματα	Ρυθμός μετάδοσης υδρατμών - WVT (g/h*m ²)		Περατότητα - Permeance (g/Pa*s*m ²)		Διαπερατότητα - Permeability (g/Pa*s*m)	
	Ακατεργ.	Κατεργ.	Ακατεργ.	Κατεργ.	Ακατεργ.	Κατεργ.
Ρόδος (RHS)						
Rh1	2,10	1,70	1,66 x 10 ⁻⁵	1,34 x 10 ⁻⁵	2,76 x 10 ⁻⁷	2,23 x 10 ⁻⁷
Rh2	2,84	1,98	2,24 x 10 ⁻⁵	1,56 x 10 ⁻⁵	4,60 x 10 ⁻⁷	3,21 x 10 ⁻⁷
Rh3	6,70	2,77	2,70 x 10 ⁻⁵	2,18 x 10 ⁻⁵	5,28 x 10 ⁻⁶	4,27 x 10 ⁻⁷
Ρεθύμνο (RES)						
Re1	5,75	4,24	4,53 x 10 ⁻⁵	3,34 x 10 ⁻⁵	3,97 x 10 ⁻⁷	2,92 x 10 ⁻⁷
Re2	5,89	4,66	4,64 x 10 ⁻⁴	3,67 x 10 ⁻⁵	3,50 x 10 ⁻⁷	2,77 x 10 ⁻⁷
Re3	5,05	4,23	3,98 x 10 ⁻⁵	3,33 x 10 ⁻⁵	4,32 x 10 ⁻⁷	3,62 x 10 ⁻⁷

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι γενικά τα στερεωτικά μειώνουν τη διαπερατότητα των λίθων σε υδρατμούς, το οποίο ήταν αναμενόμενο με βάση όσα προαναφέρθηκαν. Για τα δοκίμια των λίθων της Ρόδου το ποσοστό μεταβολής του ρυθμού μετάδοσης υδρατμών είναι 22,86%, ενώ για τα δοκίμια των λίθων του Ρεθύμνου 21,13%. Δηλαδή η μείωση διαπερατότητας είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα δείγματα των λίθων του Ρεθύμνου. Το γεγονός οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το στερεωτικό διάλυμα έχει καλύτερη συμβατότητα ως προς τη διαπνοή στον πωρόλιθο της Ρόδου και αυτό οφείλεται εν μέρει στα χαρακτηριστικά της μικροδομής του λίθου αυτού.

4.3.7. Πορομετρία Υδραργύρου (MIP)

Για τον προσδιορισμό των μεταβολών των χαρακτηριστικών της μικροδομής των λίθων μετά την κατεργασία, εφαρμόστηκε η μέθοδος της πορομετρίας υδραργύρου σε ακατέργαστα και κατεργασμένα δείγματα. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων (πίνακας 4.13). Όσον αφορά τη δειγματοληψία, προκειμένου να μελετηθούν οι μεταβολές στα χαρακτηριστικά της μικροδομής των δοκιμίων που προκαλούνται από την κατεργασία, ελήφθησαν δείγματα από την περιοχή στην επιφάνεια ρόφησης των δοκιμίων (δηλαδή στη ζώνη 0-1cm απόστασης από την επιφάνεια ρόφησης). Επιπλέον, ελήφθησαν δείγματα από την κορυφή τους (στα 4-5 cm από την επιφάνεια ρόφησης), που θεωρείται τμήμα του δοκιμίου που δεν έχει διεισδύσει το στερεωτικό, κάτι που διαπιστώθηκε και μέσω της Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (παράγραφος 4.3.2) και έχει διεισδύσει μόνο ο διαλύτης του στερεωτικού.

Πίνακας 4.13. Παράμετροι μικροδομής που προσδιορίστηκαν μέσω της πορομετρίας υδραργύρου σε διαφορετικά βάρη από την επιφάνεια εφαρμογής.

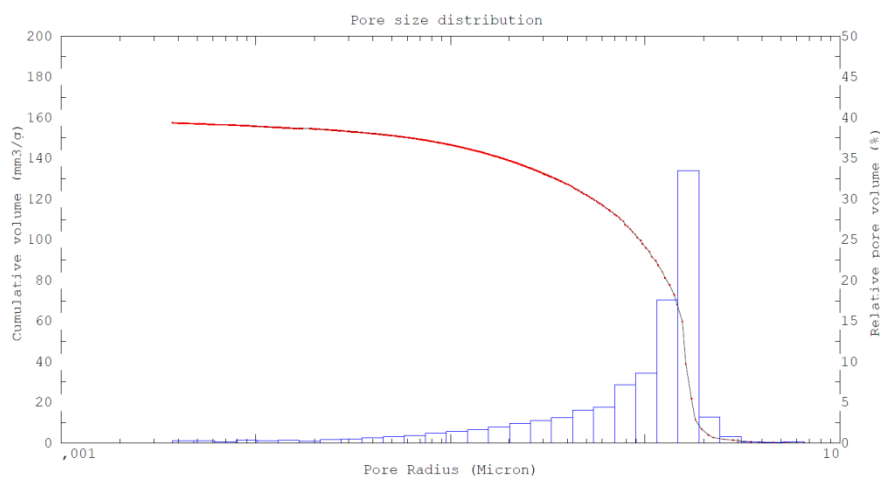
Δείγμα/θέση	TCV (mm ³ /g)	d _B (g/cm ³)	P (%)	A _s (m ² /g)	r _A (μm)
Επιφάνεια (0-1cm) (Κατεργασμένο τμήμα)					
RE_Cal_1	157,46	1,81	28,5	1,52	1,27
RE_Cal_2	158,30	1,81	28,66	1,52	1,24
RH_Cal_1	88,99	2,09	18,63	1,18	14,91
RH_Cal_2	77,35	2,13	16,50	1,35	13,92
Κορυφή (4-5 cm) (Ακατέργαστο τμήμα)					
RE_Cal_top	177,2	1,76	31,18	1,49	1,36
RH_Cal_top	97,93	2,08	20,37	1,30	6,88

Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την πορομετρία υδραργύρου και με βάση τον πίνακα 4.13 γενικά παρατηρείται μείωση του ειδικού όγκου των κενών των δειγμάτων που ελήφθησαν κοντά στην επιφάνεια σε σχέση με το ακατέργαστο τμήμα. Συγκεκριμένα, στο δείγμα RE_Cal_1 παρατηρούμε ότι σε δείγμα που ελήφθη από την επιφάνεια έχουν σημειωθεί μεταβολές και συγκεκριμένα μείωση του ειδικού εισερχόμενου όγκου TCV (mm³/g), του πορώδους P (%), καθώς και της μέσης ακτίνας των πόρων r_A (μm), σε σχέση με το δείγμα που προέρχεται από την κορυφή, δηλαδή στα 4-5 cm από την επιφάνεια. Αντίστοιχα για το δείγμα RH_Cal_1 της

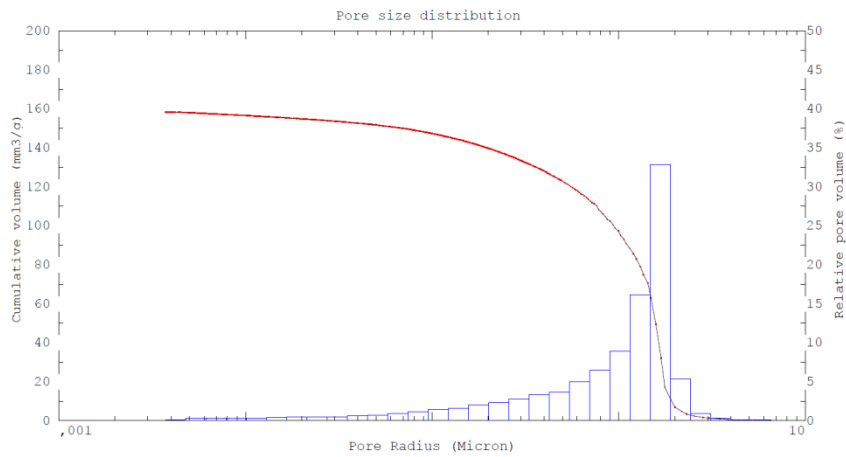
Ρόδου παρατηρείται μεν κάποια μείωση στα εν λόγω χαρακτηριστικά, αλλά μικρότερη.

Μέσω της μεθόδου της ποροσιμετρίας υδραργύρου διαπιστώνονται τάση μείωσης του πορώδους % και μεγαλύτερες διαφορές στο πορώδες % σε σχέση με τον προσδιορισμό του πορώδους που προσδιορίστηκε διαμέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης, αν και στον πωρόλιθο Ρόδου οι διαφορές είναι μικρές.

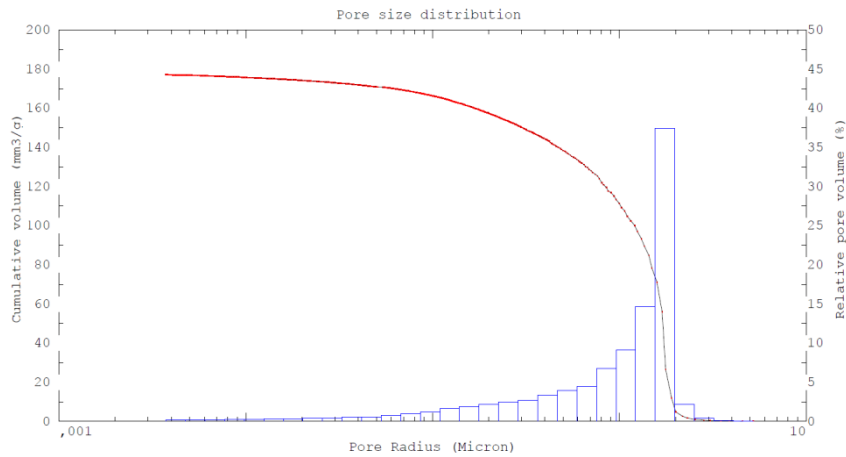
Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα κατανομής του όγκου των κενών (πόρων) ως προς την ακτίνα στα κατεργασμένα δείγματα των δοκιμίων λίθων που ελήφθησαν κοντά στην επιφάνεια εφαρμογής του στερεωτικού (κατεργασμένο τμήμα) και στην κορυφή της επιφάνειας (ακατέργαστο τμήμα).



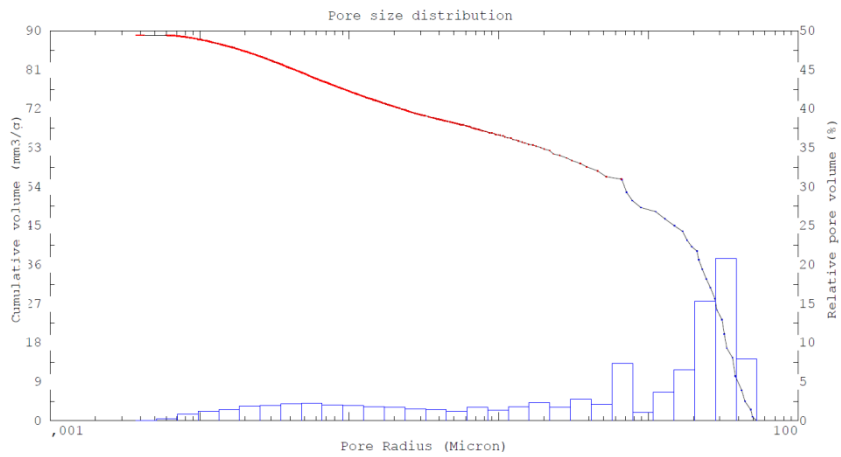
Σχήμα 4.20: Διάγραμμα κατανομής του όγκου των κενών ως προς την ακτίνα για το δείγμα πωρόλιθου Ρεθύμνου κοντά στην επιφάνεια εφαρμογής (RE_Cal_surf1)



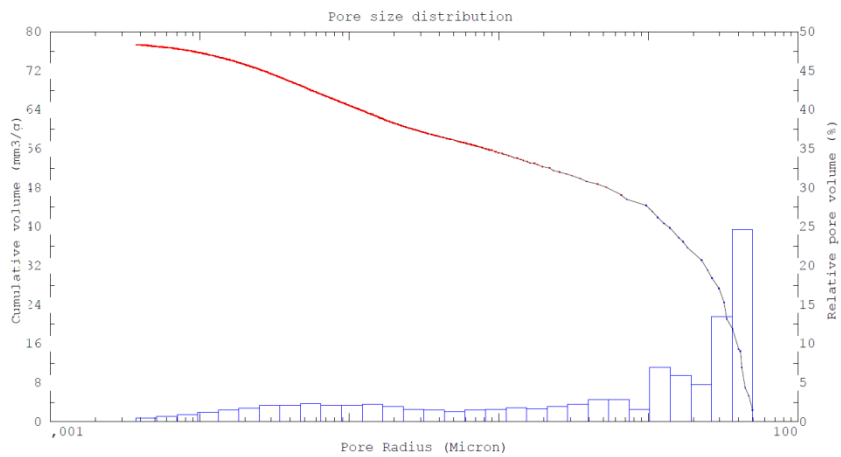
Σχήμα 4.21: Διάγραμμα κατανομής του όγκου των κενών ως προς την ακτίνα για το δείγμα πωρόλιθου Ρεθύμνου κοντά στην επιφάνεια εφαρμογής (RE_Cal_surf2)



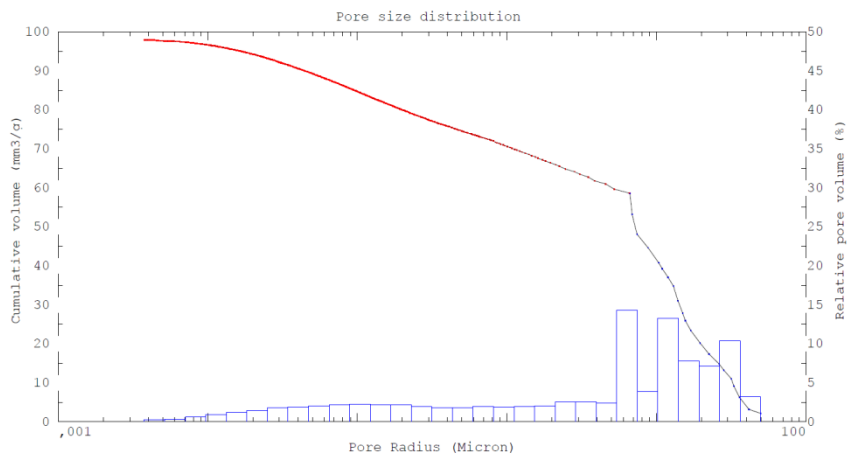
Σχήμα 4.22: Διάγραμμα κατανομής του όγκου των κενών ως προς την ακτίνα για το δείγμα πωρόλιθου Ρεθύμνου στην κορυφή της επιφάνειας εφαρμογής (RE_Cal_top)



Σχήμα 4.23: Διάγραμμα κατανομής του όγκου των κενών ως προς την ακτίνα για το δείγμα παρόλιθου Ρόδου κοντά στην επιφάνεια εφαρμογής (RH_Cal_surf1)



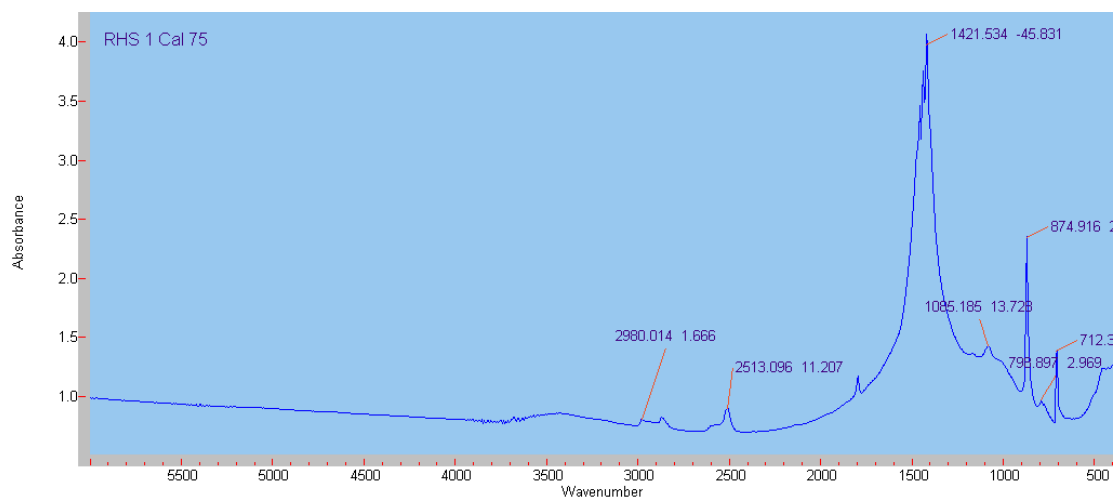
Σχήμα 4.24: Διάγραμμα κατανομής του όγκου των κενών ως προς την ακτίνα για το δείγμα παρόλιθου Ρόδου κοντά στην επιφάνεια εφαρμογής (RH_Cal_surf2)



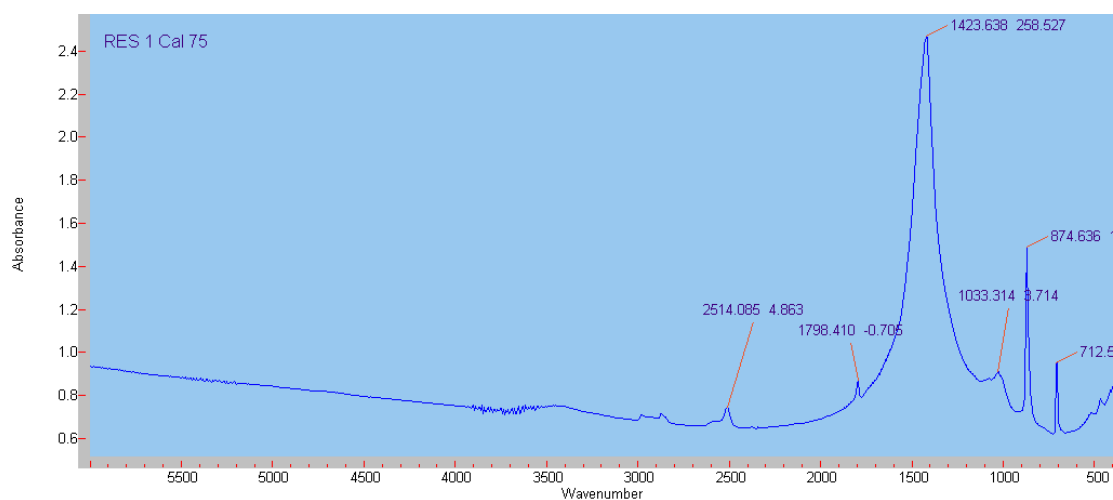
Σχήμα 4.25: Διάγραμμα κατανομής του όγκου των κενών ως προς την ακτίνα για το δείγμα παρόλιθου Ρόδου στην κορυφή της επιφάνειας εφαρμογής (RH_Cal_top)

4.3.8. Αποτίμηση της ενανθράκωσης των δοκιμίων λίθων μέσω Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

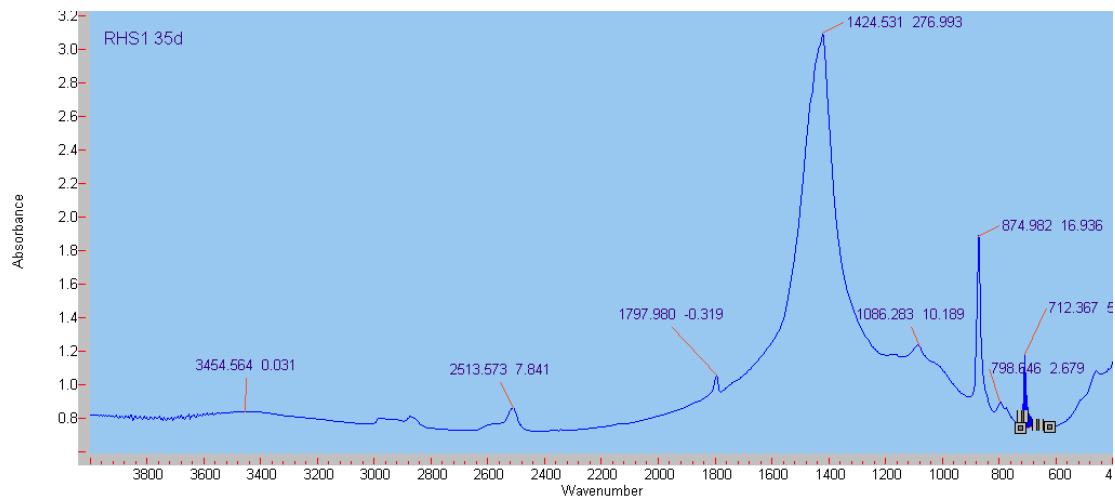
Κατά τη διαδικασία αποτίμησης, εφαρμόστηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου σε δείγματα στερεωμένου λίθου, προκειμένου να διερευνηθεί ο σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου μετά την κατεργασία. Τα δοκίμια λίθων μετά την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη της νάνο-διασποράς του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ τοποθετήθηκαν σε σχετική υγρασία 75% RH, σε θερμοκρασία εργαστηρίου. Στη συνέχεια παρατίθενται τα φάσματα που ελήφθησαν μετά από εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα που ελήφθησαν από την περιοχή των 0-5mm βάθους από την επιφάνεια για τα δύο είδη λίθου (πωρόλιθος Ρόδου, RHS 1 και πωρόλιθος Ρεθύμνου, RES 2). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις 15 και στις 35 μέρες από την εφαρμογή.



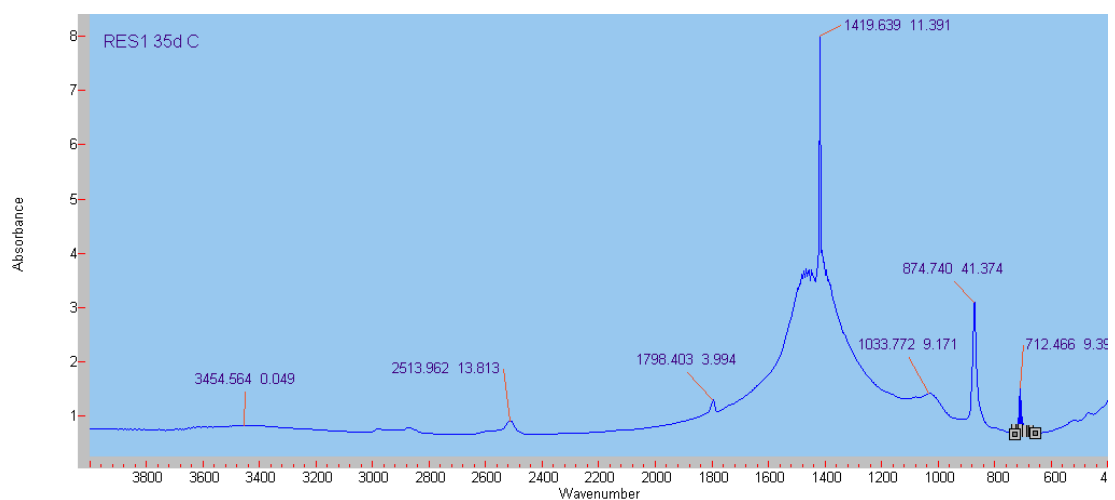
Σχήμα 4.26. 15^η μέρα από την κατεργασία - Πωρόλιθος Ρόδου (RHS)



Σχήμα 4.27. 15^η μέρα από την κατεργασία - Πωρόλιθος Ρεθύμνου (RES)



Σχήμα 4.28. 35^η μέρα από την κατεργασία - Πωρόλιθος Ρόδου (RHS)



Σχήμα 4.29. 35^η μέρα από την κατεργασία - Πωρόλιθος Ρεθύμνου (RES)

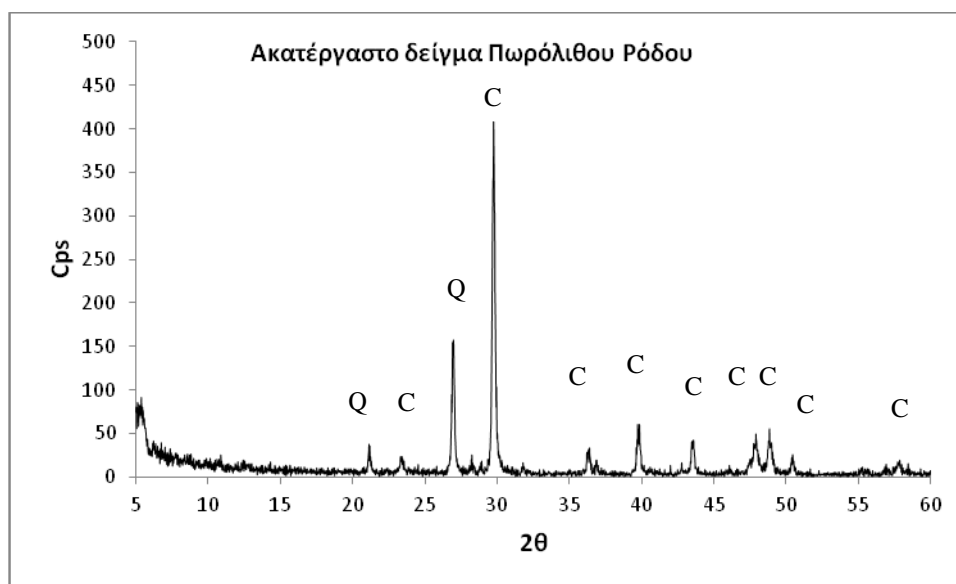
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα φάσματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, επιβεβαιώνεται η ασβεστική φύση και των δύο ειδών λίθου, με την ανίχνευση πυριτικών προσμίξεων στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου. Όπως έχει αναφερθεί, η κορυφή στους $3454,56 \text{ cm}^{-1}$ κυματάρια αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H και συνεπώς αποδίδεται στην ύπαρξη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στο δείγμα. Οι δύο επόμενες που εμφανίζονται στους 2960 cm^{-1} και 2514 cm^{-1} περίπου κυματάρια αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-H και αποδίδονται στον διαλύτη του στερεωτικού. Η κορυφή στους 1798 cm^{-1} περίπου κυματάρια αντιστοιχούν στην υπέρτονη κορυφή του CaCO_3 . Η κορυφή στους 1420 cm^{-1} περίπου κυματάρια αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη, ενώ οι κορυφές 875 cm^{-1} και $712,5 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη. Η κορυφή στους $1033\text{-}1086 \text{ cm}^{-1}$ περίπου κυματάρια αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης Si-O-Si λόγω πυριτικών προσμιξεων

που πιθανόν ανήκουν στην αρχική σύσταση των δειγμάτων. Σύμφωνα με τα ληφθέντα φάσματα, παρατηρήθηκε ένδειξη της ενανθράκωσης του στερεωτικού μέσου παρατηρήθηκε μετά την 15^η μέρα από την κατεργασία, καθώς η κορυφή που αποδίδεται στην ύπαρξη του υδροξειδίου του ασβεστίου φαίνεται να έχει εκλείψει. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του δείγματος του πωρόλιθου Ρεθύμνου, η κορυφή στους 3454,56 cm⁻¹ κυματάριθμους που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του O-H δεν εμφανίζεται μετά τη 35^η μέρα από την κατεργασία.

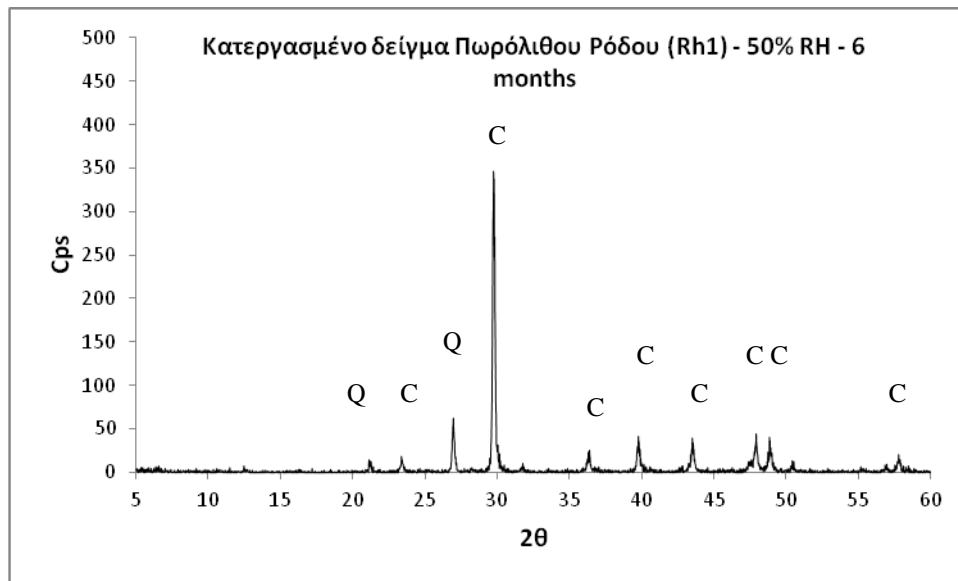
4.3.9. Περίθλαση Ακτινών X σε δοκίμια λίθων (XRD)

Για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό των λίθων εφαρμόστηκε η μέθοδος της περίθλασης των ακτινών X πριν και μετά την κατεργασία στερέωσης με νάνο-σωματίδια του Ca(OH)₂. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα γωνιογράμματα περίθλασης ακτινών X που ελήφθησαν από το περιθλασίμετρο, τόσο για την περίπτωση του δείγματος του πωρόλιθου Ρόδου, όσο και για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου, σε στερεωμένα δοκίμια με συνθήκες συντήρησης σχετικής υγρασίας 75% RH και θερμοκρασία εργαστηρίου.

I. Πωρόλιθος Ρόδου



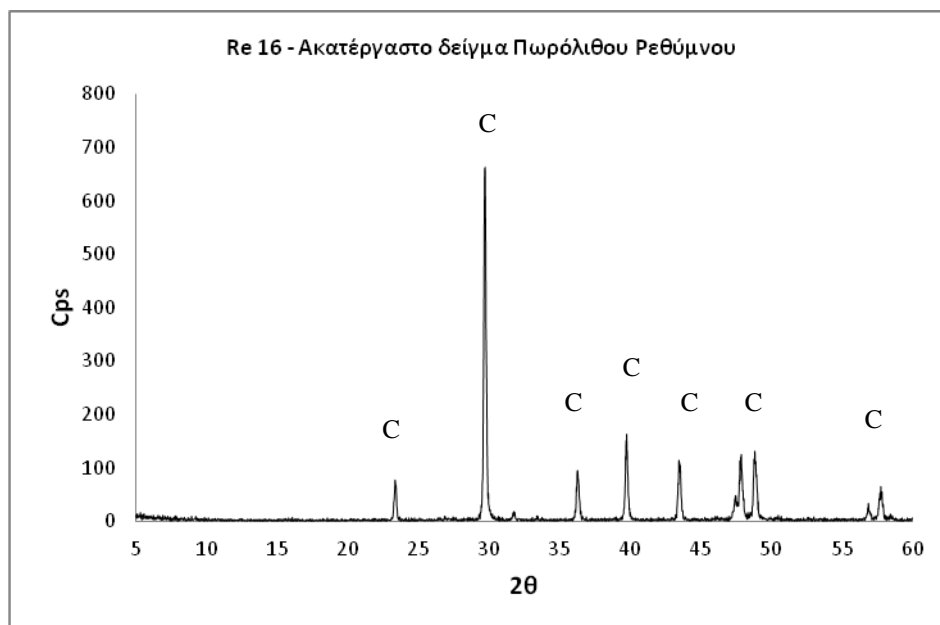
Σχήμα 4.30. Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Δείγμα Πωρόλιθου Ρόδου



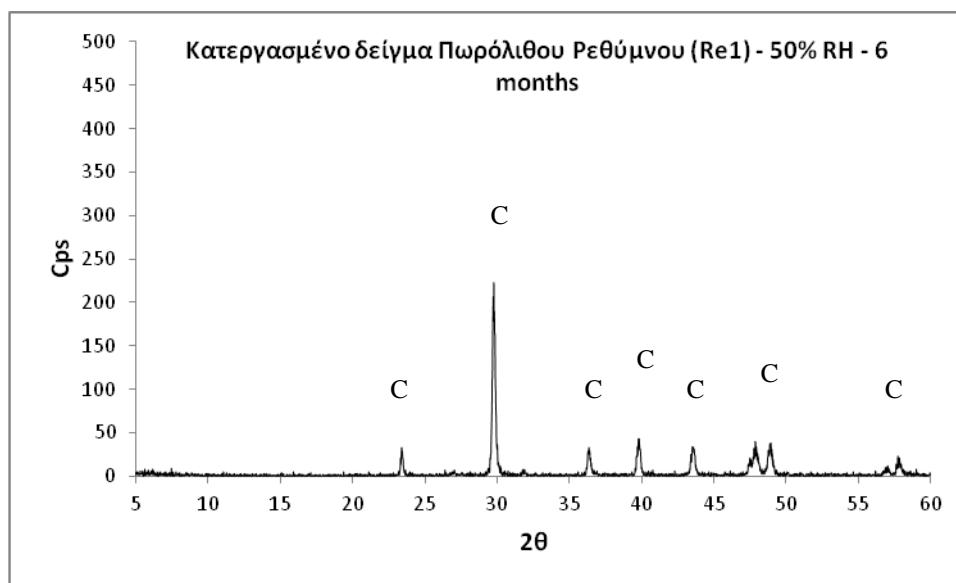
Σχήμα 4.31. Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτίνων X- Δείγμα Πωρόλιθου Ρόδου

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής εξέτασης με περίθλαση ακτίνων X στα δείγματα του πωρόλιθου Ρόδου, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως ο λίθος είναι κυρίως ασβεστιτικής σύστασης, ενώ διαπιστώθηκε και η ύπαρξη του χαλαζία (Q), ως δευτερεύουσα ορυκτολογική φάση.

II. Πωρόλιθος Ρεθύμνου



Σχήμα 4.32. Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτίνων X- Δείγμα Πωρόλιθου Ρεθύμνου



Σχήμα 4.33. Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Δείγμα Πωρόλιθου Ρεθύμνου

Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση των γωνιογραμμμάτων περίθλασης ακτινών χ του πωρόλιθου Ρεθύμνου ταυτοποιήθηκε ο ασβεστίτης (C), ως κύρια ορυκτολογική φάση.

Η ορυκτολογική μελέτη των λίθων με βάση τα παραπάνω γωνιογράμματα (σχήμα 4.30 και 4.32) έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα για κάθε είδος λίθου, όσον αφορά τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό (πίνακας 4.14).

Πίνακας 4.14: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των λίθων με βάση τα διαγράμματα XRD.

Είδος λίθου	Κύρια ορυκτολογική φάση	Δευτερεύουσες φάσεις
Πωρόλιθος Ρόδου (Rh1)	Ασβεστίτης (C)	Χαλαζίας (Q)
Πωρόλιθος Ρεθύμνου (Re1)	Ασβεστίτης (C)	

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης συμφωνούν με αυτά της φασματοσκοπίας υπερύθρου για τη διερεύνηση της ενανθράκωσης της νάνο-διασποράς του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, όπου παρατηρήθηκε πλήρως ενανθράκωση σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 75% μετά τις 15 ημέρες.

4.4. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των νάνο-σωματιδίων του υδροξειδίου του ασβεστίου με πυριτικές ενώσεις

Στη συνέχεια διερευνήθηκε η πιθανή αλληλεπίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου με πυριτικές ενώσεις, μέσω της ανάπτυξης χημικών δεσμών ανάμεσα στις πυριτικές ενώσεις και τις ομάδες του υδροξυλίου του ασβεστίου, που δύναται να υπάρχουν είτε στην επιφάνεια των πόρων των λίθων, είτε να έχουν εναποτεθεί στο πορώδες δίκτυο μετά την εφαρμογή των νάνο-διασπορών που μελετώνται. Με βάση την πιθανή αλληλεπίδραση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ της με το υδατικό διάλυμα του πυριτικού καλίου (ή υδρύαλου), εφαρμόστηκαν μετρήσεις μέσω των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και της Περίθλασης Ακτινών χ (XRD). Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων, παρασκευάστηκαν μείγματα αναλογίας 1:1 ως προς τη μάζα, τα οποία τοποθετήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας (55%, 75% και 90%).

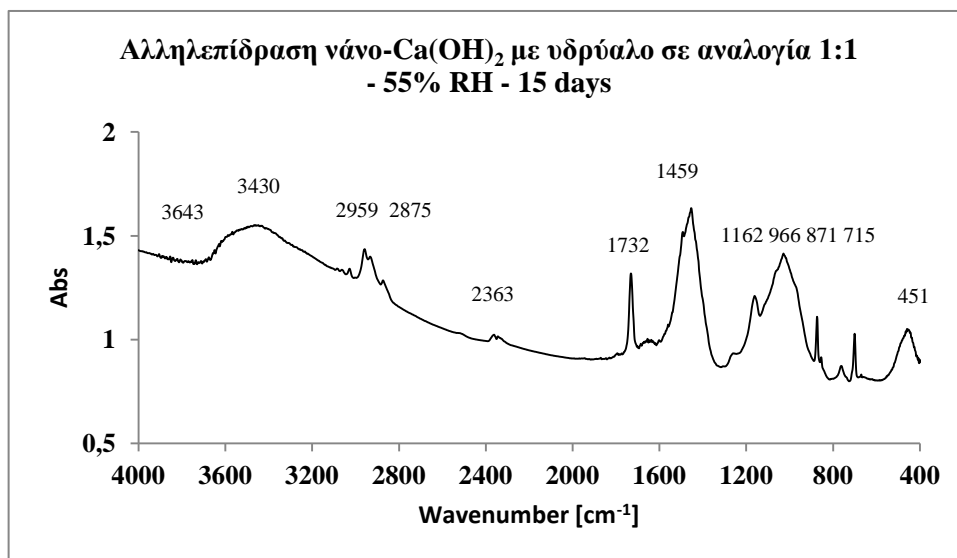
4.4.1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Στα φάσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου που ακολουθούν (σχήματα 4.34-4.46), η κορυφή που εμφανίζεται στους $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ κυματάριθμους αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ενώ η κορυφή στους $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ κυματάριθμους αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη. Επιπλέον, οι κορυφές $\sim 875 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 712 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, όταν εμφανιστεί μία έντονη/μέση κορυφή στους $\sim 970\text{-}960 \text{ cm}^{-1}$ κυματάριθμους ο δεσμός Si-O του πυριτικού οξέως των πυριτικών ενώσεων αλληλεπιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου του υπόστρωμα και ανατίθεται ο δεσμός C-S-H [19].

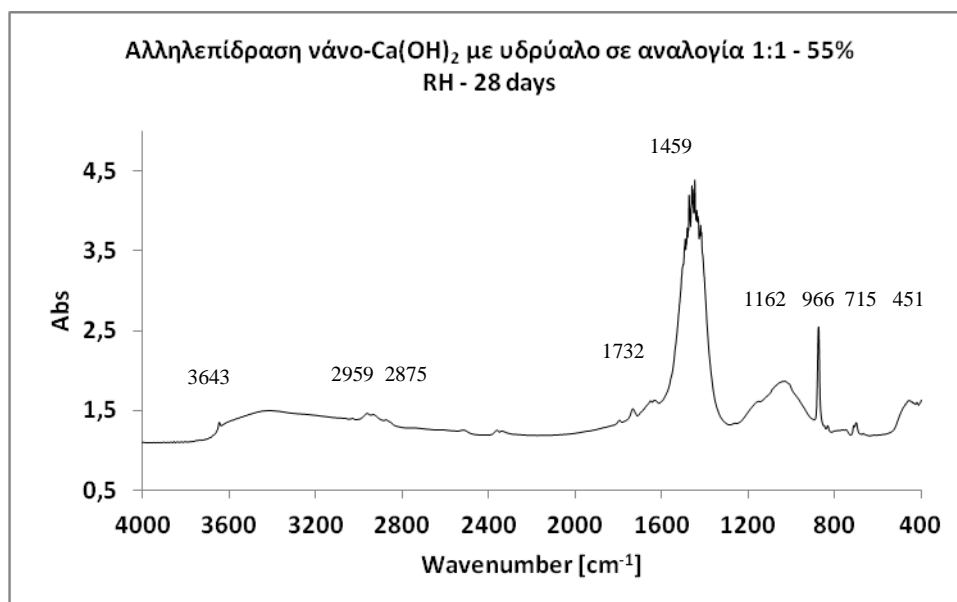
Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου, κατά τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης των νανο-διασπορών $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με το διάλυμα πυριτικού καλίου (υδρύαλο) σε αναλογία μαζών ένα προς ένα. Τα δείγματα ελήφθησαν στις ακόλουθες μέρες από διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας (55%, 75% και 90% RH).

Όπως παρατηρείται και στα διαγράμματα 4.34-4.37 σε σχετική υγρασία 55% στις 15 μέρες ταυτοποιείται η ύπαρξη του ασβεστίτη στο δείγμα (κορυφές στους 1459 cm^{-1} , 871 cm^{-1} και 715 cm^{-1} κυματάριθμους). Επίσης, η κορυφή στους 966 cm^{-1} κυματάριθμους, αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσεων του δεσμού C-S-H και αποτελεί ένδειξη της αλληλεπίδρασης του πυριτικού οξέως της υδρύαλου με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ της

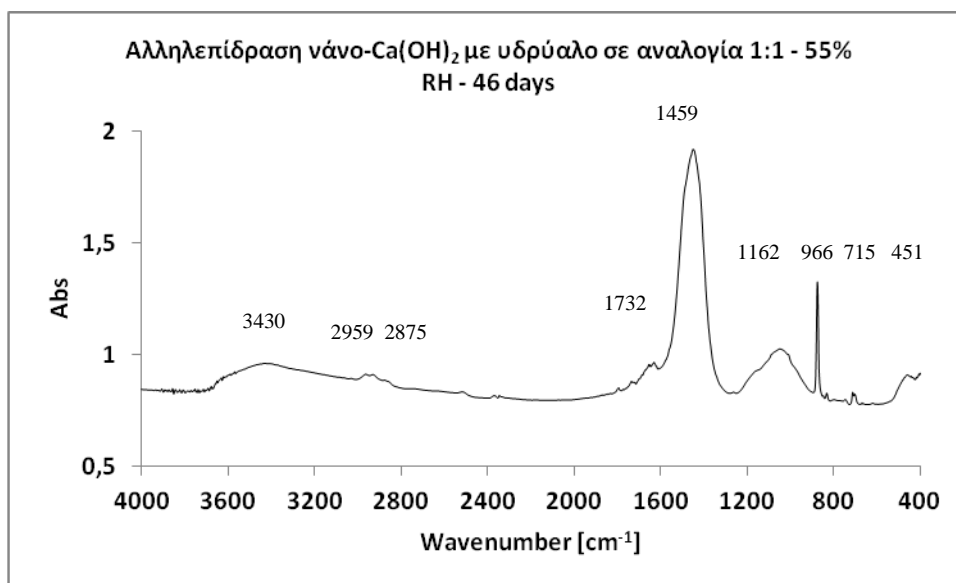
νάνο-διασποράς. Επιπλέον, οι κορυφές στους 2959 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} και στους 2363 cm^{-1} κυματάρθμους πιθανόν να αντιστοιχούν στην ύπαρξη ομάδων $-\text{CH}$ λόγω του διαλύτη, ή σε ομάδες σιλανίου (δεσμοί Si-OH). Στην συνέχεια, προκύπτει ότι στις 30 μέρες παραμένει η κορυφή στους $\sim 3640\text{ cm}^{-1}$, η οποία αντιστοιχεί στον δεσμό O-H και αποδίδεται στη ύπαρξη του Ca(OH)_2 (πορτλαντίτης) στο δείγμα που εξετάζεται.



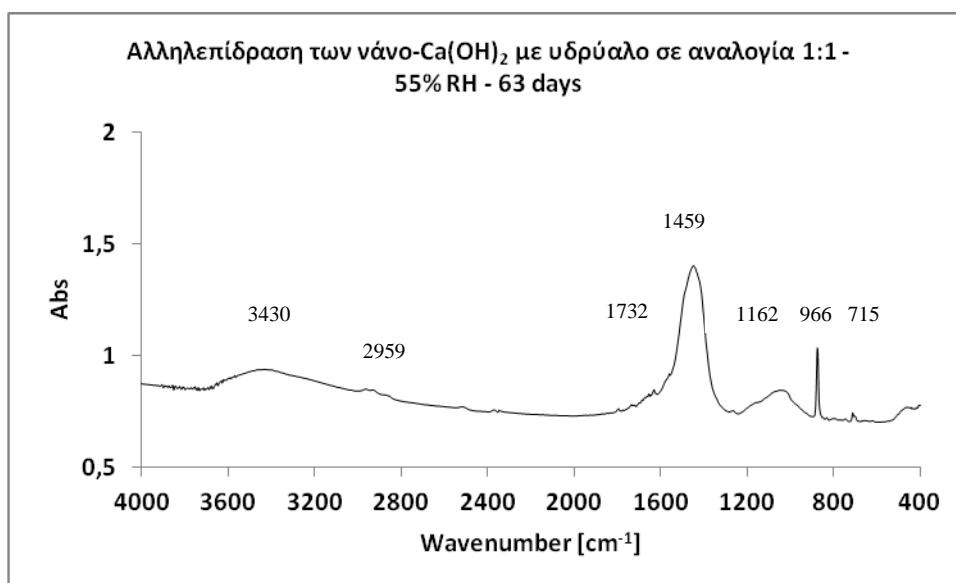
Σχήμα 4.34: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπεράυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 55% στις 15 μέρες.



Σχήμα 4.35: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπεράυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 55% στις 30 μέρες.

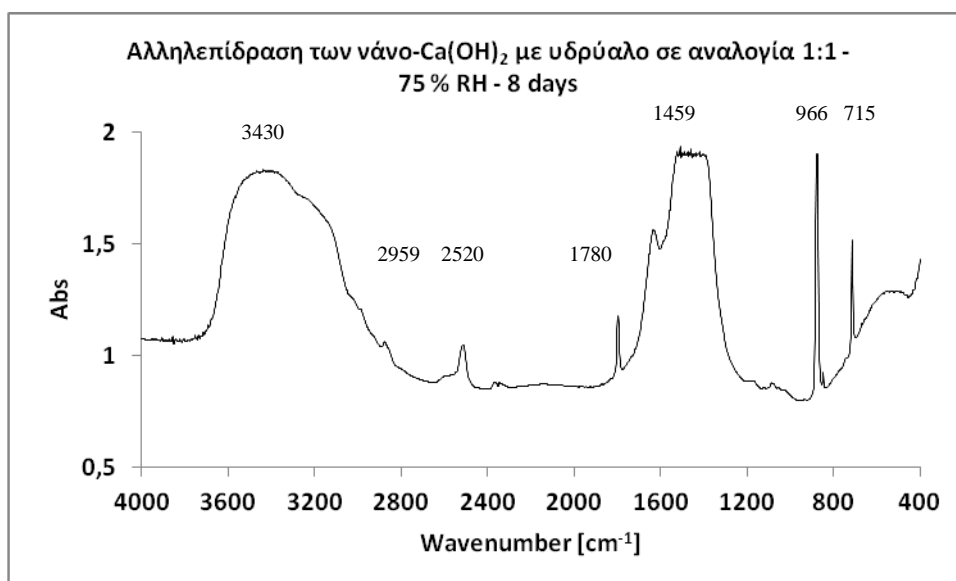


Σχήμα 4.36: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπερέυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)₂ με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 55% στις 40 μέρες.

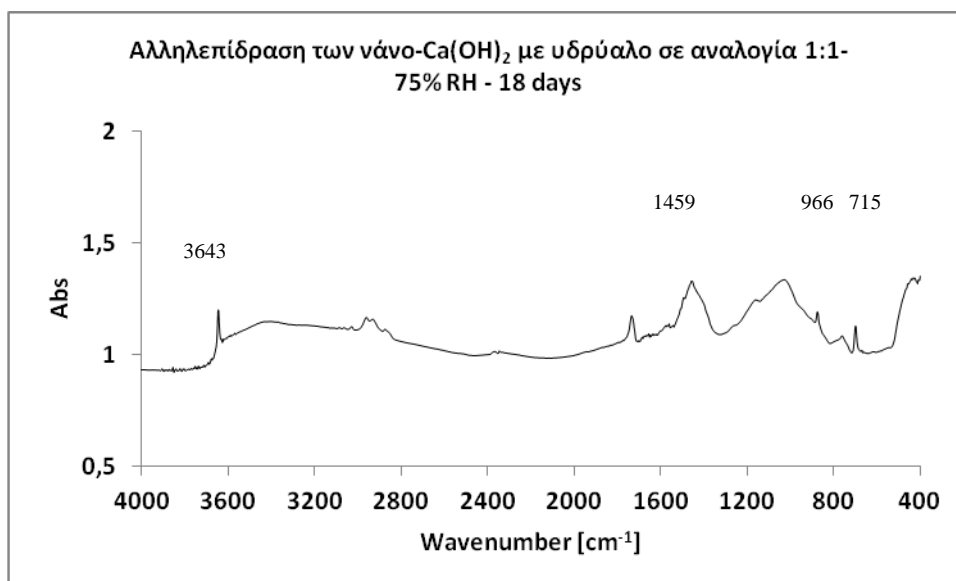


Σχήμα 4.37: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπερέυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)₂ με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 55% στις 60 μέρες.

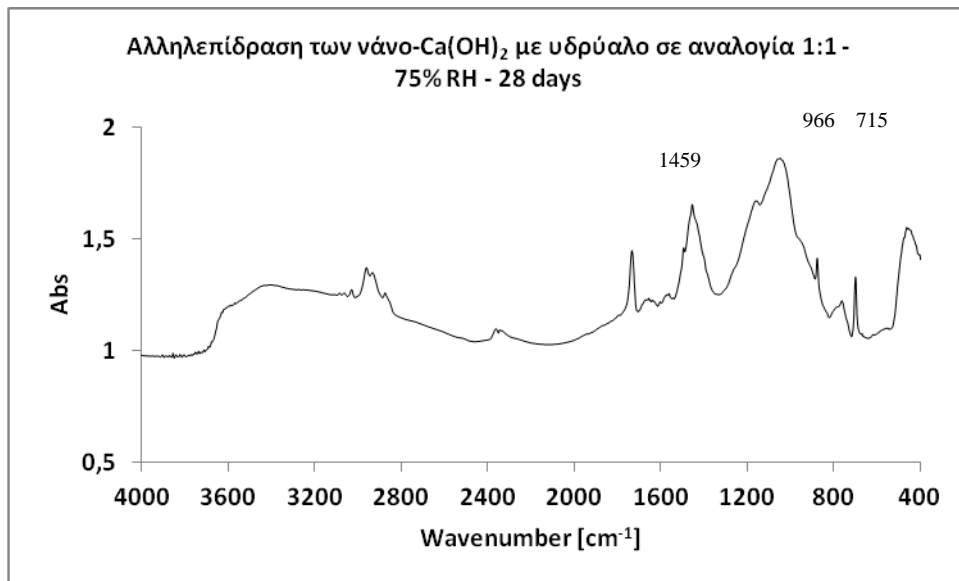
Στα διαγράμματα 4.38-4.42 φαίνονται τα φάσματα που ελήφθησαν από την εφαρμογή FT-IR σε δείγματα που παρέμειναν σχετική υγρασία 75%. Σύμφωνα με τα παρακάτω σχήματα, στις 15 μέρες από την έναρξη της αλληλεπίδρασης, παρατηρείται και πάλι η ύπαρξη του ασβεστίτη, ενώ η κορυφή στους 966 cm⁻¹ που εμφανίζεται και στα υπόλοιπα δείγματα (55%RH), αποτελεί ένδειξη της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα αντιδρώντα που μελετώνται. Παρατηρήθηκε επίσης πως το υδροξείδιο του ασβεστίου συνεχίζει να παραμένει στο δείγμα (~3640 cm⁻¹).



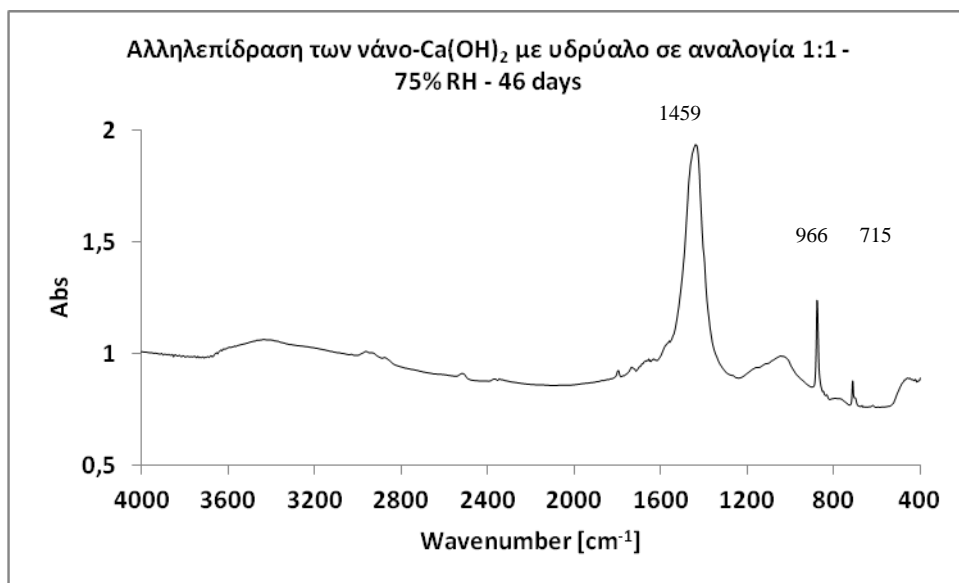
Σχήμα 4.38: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπεράυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 75% στις 7 μέρες.



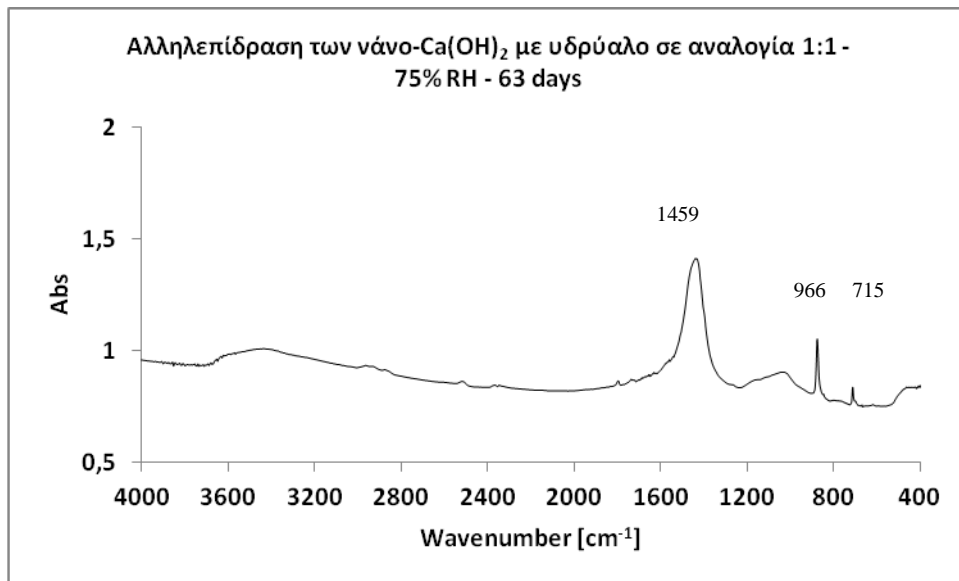
Σχήμα 4.39: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπεράυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 75% στις 15 μέρες.



Σχήμα 4.40: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπερέυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 75% στις 30 μέρες.

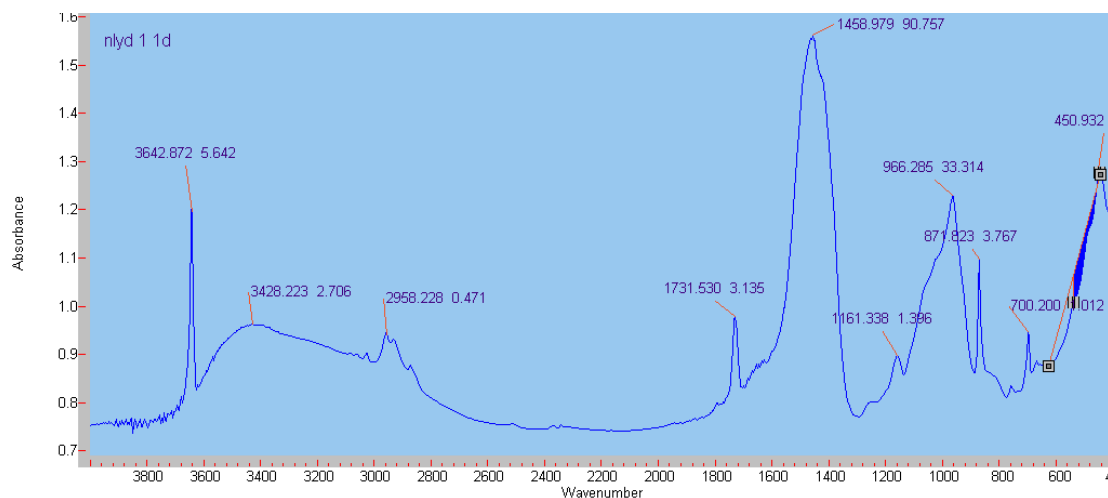


Σχήμα 4.41: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπερέυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 75% στις 40 μέρες.

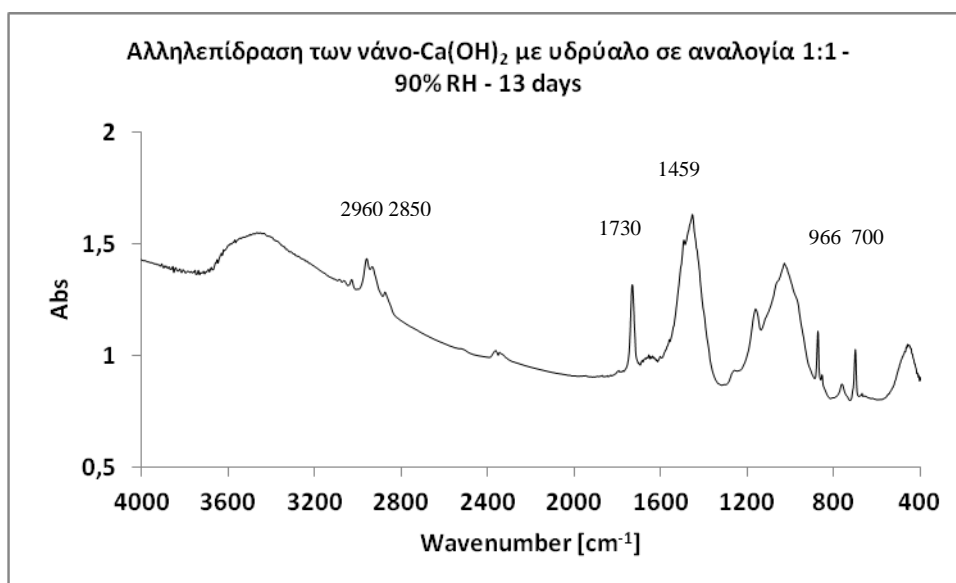


Σχήμα 4.42: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπερέυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 75% στις 60 μέρες.

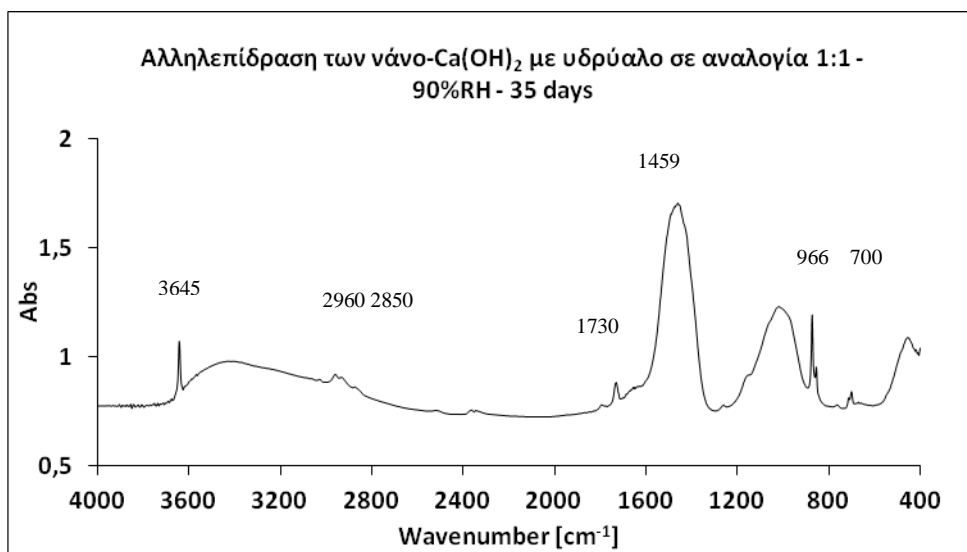
Τέλος, με βάση τα διαγράμματα 4.43-4.46, τα οποία αφορούν συνθήκες σχετικής υγρασίας 90%, προκύπτει πως στο εξεταζόμενο δείγμα του νάνο- Ca(OH)_2 με την υδρύαλο, υπάρχει ένδειξη της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης, κάτι που διαπιστώνεται από την κορυφή στους 966 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στο δεσμό Si-O και αποδίδεται στον σχηματισμό C-S-H στο δείγμα. Ανιχνεύτηκε ομοίως και με τις προηγούμενες περιπτώσεις, η ύπαρξη του ασβεστίτη, πιθανόν άλλων κρυσταλλικών φάσεων του ανθρακικού ασβεστίου, των υδροξυλίων που αντιστοιχούν στο Ca(OH)_2 , καθώς και οργανικών ενώσεων στην περιοχή των $\sim 2980\text{cm}^{-1}$.



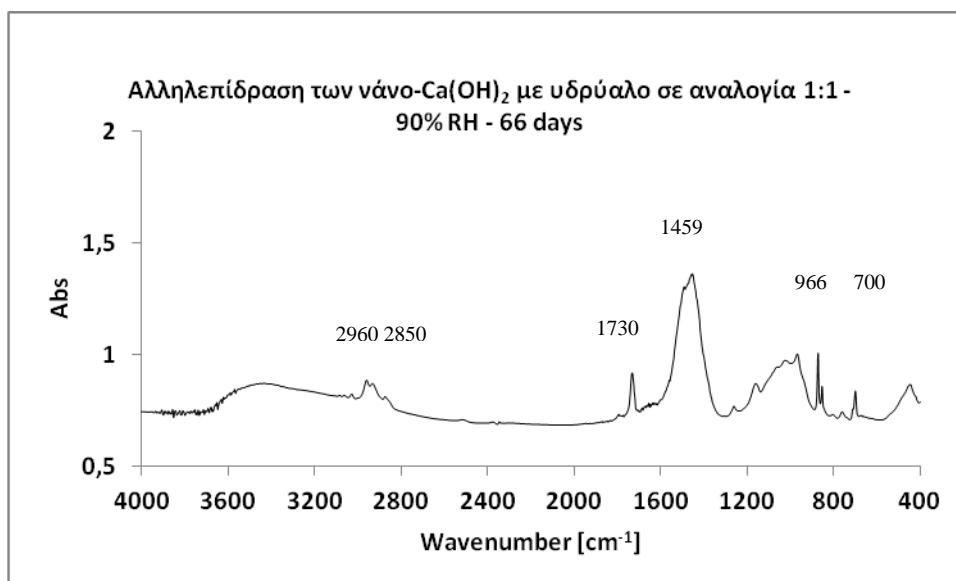
Σχήμα 4.43: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπερέυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 90% την 1^η μέρα.



Σχήμα 4.44: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπεράυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 90% στις 15 μέρες.



Σχήμα 4.45: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπεράυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 90% στις 40 μέρες.

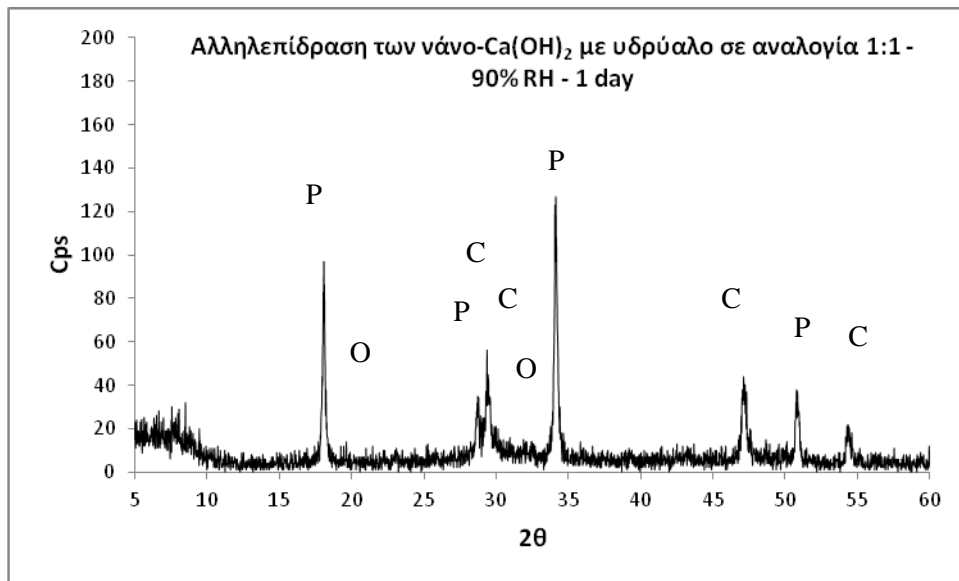


Σχήμα 4.46: Φάσμα Φασματοσκοπίας υπερέυθρου για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης της νάνο-διασποράς του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με την υδρύαλο σε σχετική υγρασία 90% στις 60 μέρες.

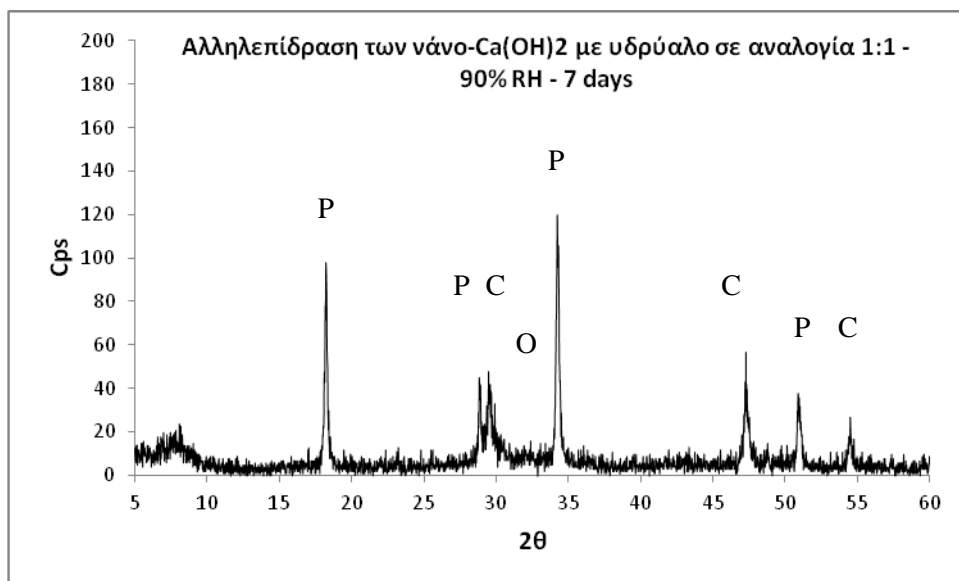
4.4.2. Περίθλαση Ακτινών X (XRD)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα γωνιογράμματα από την εφαρμογή περίθλασης ακτινών X σε δείγματα που ελήφθησαν από το σύστημα της νάνο-διασποράς $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με την υδρύαλο, στις ίδιες αναλογίες με αυτές που μελετήθηκαν με τη φασματοσκοπία υπερέυθρου, μετά από 24 ώρες, 7, 15 μέρες και 6 μήνες από την έναρξη της αντίδρασης σε ελεγχόμενες συνθήκες (90% RH, 20 ± 2 °C).

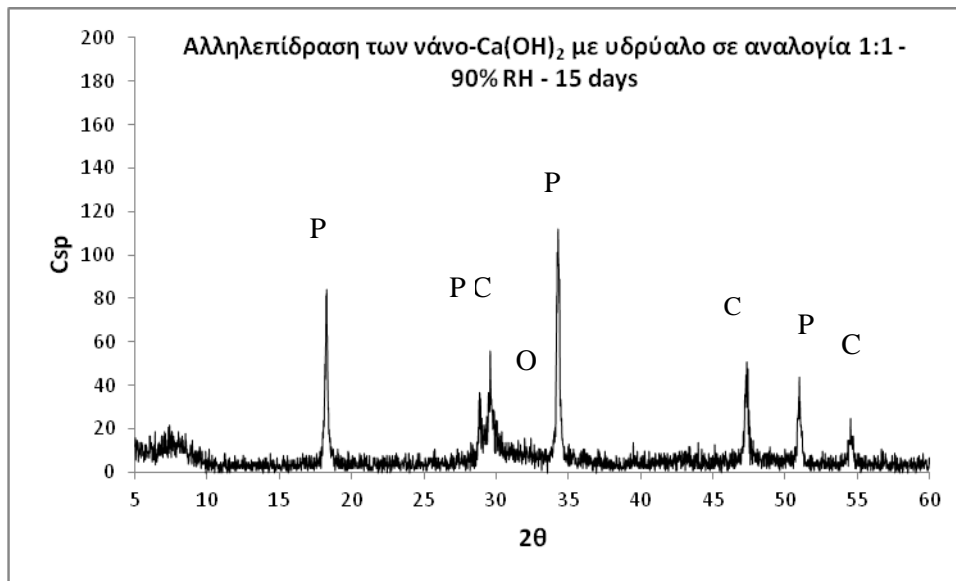
Με βάση τα παρακάτω γωνιογράμματα των σχημάτων 4.47-4.50 σε αναλογία μαζών 1:1 και σχετική υγρασία 90% ανιχνεύονται οι ενώσεις του ασβεστίτη (C), του πορτλαντίτη (P) και των οργανικών προσμίξεων (O), καθώς και η παρουσία άμορφων πυριτικών ενώσεων (S) μέχρι τους πρώτους έξι μήνες.



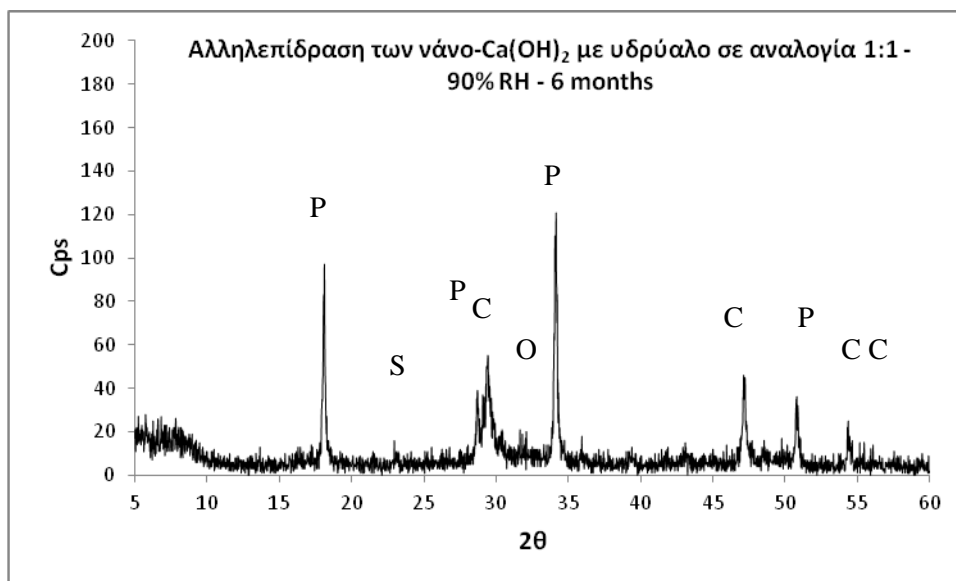
Σχήμα 4.47: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:1 σε σχετική υγρασία 90% την 1^η μέρα.



Σχήμα 4.48: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:1 σε σχετική υγρασία 90% στις 7 μέρες.

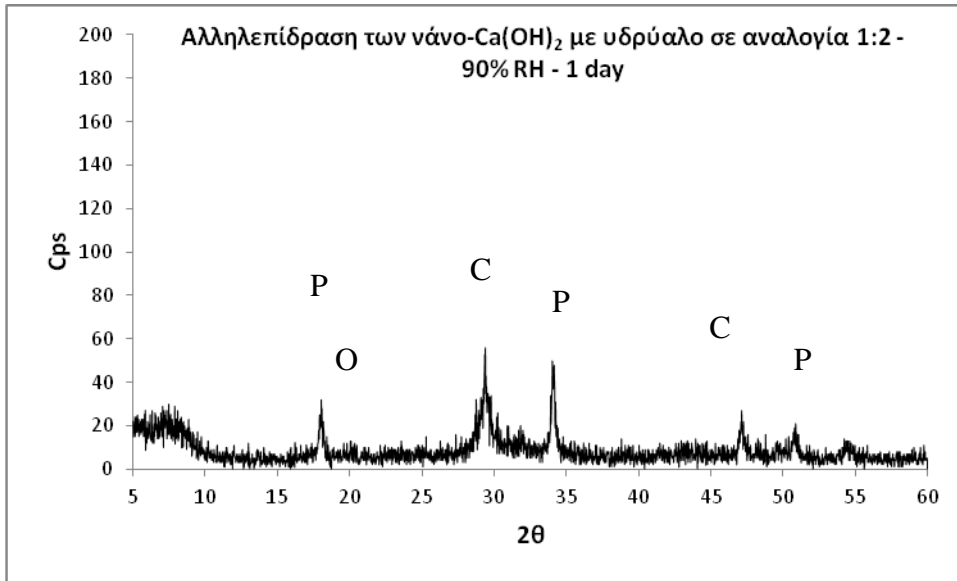


Σχήμα 4.49: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:1 σε σχετική υγρασία 90% στις 15 μέρες.

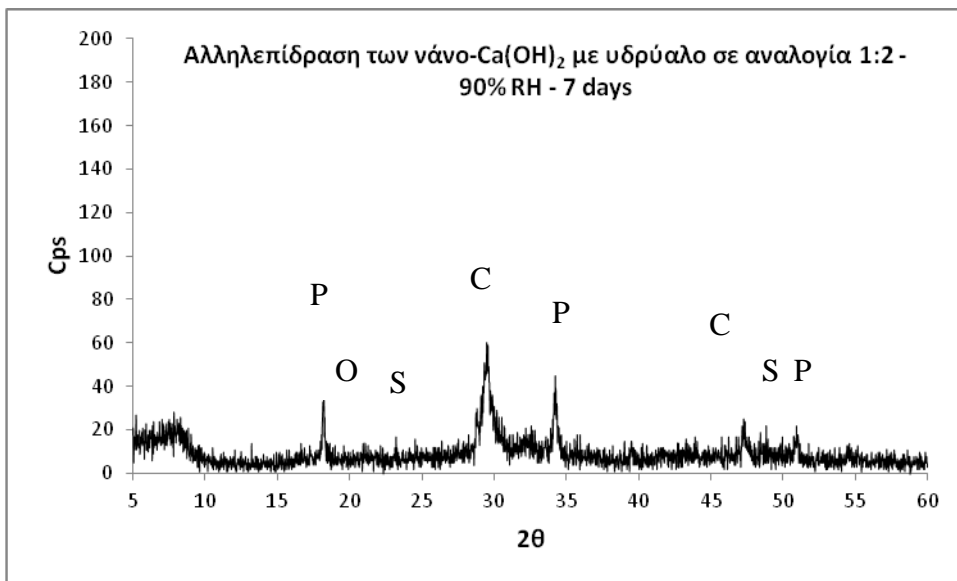


Σχήμα 4.50: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:1 σε σχετική υγρασία 90% στους 6 μήνες.

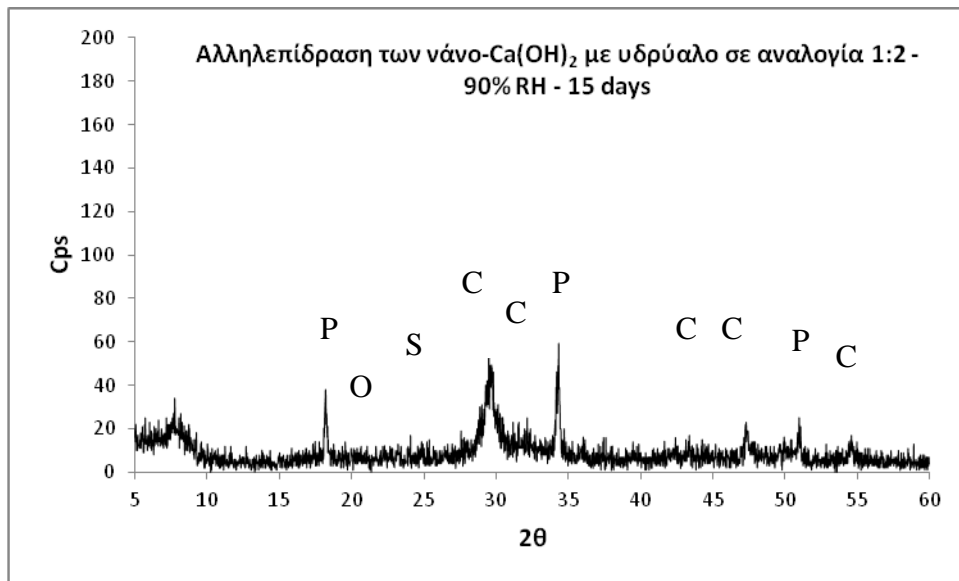
Τα γωνιογράμματα της αλληλεπίδρασης των νάνο- Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών ένα προς δύο μετά από 1, 7, 15 μέρες, 2 και 6 μήνες που παρατίθενται παρακάτω στα σχήματα 4.51-4.55. Ομοίως, ανιχνεύονται οι ενώσεις του ασβεστίτη (C), του πορτλαντίτη (P), η πιθανή παρουσία οργανικών προσμίξεων (O), καθώς και άμορφων πυριτικών ενώσεις (S) μέχρι τους δύο πρώτους μήνες.



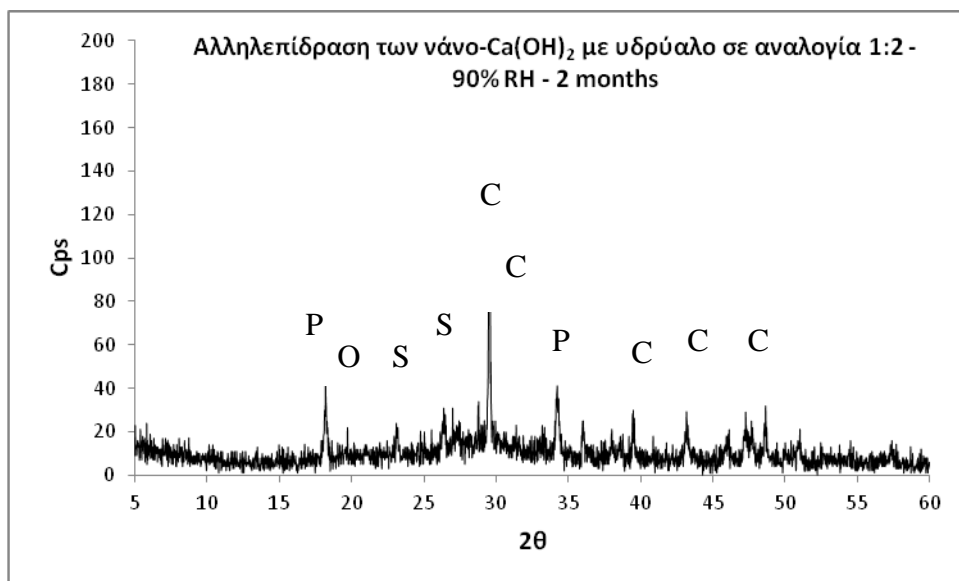
Σχήμα 4.51: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:2 σε σχετική υγρασία 90% την 1^η μέρα.



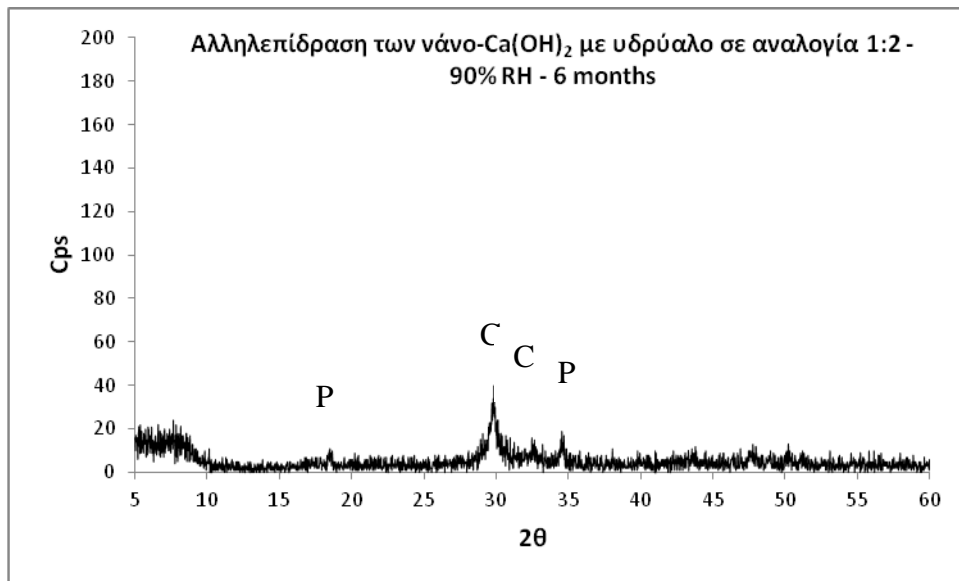
Σχήμα 4.52: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:2 σε σχετική υγρασία 90% στις 7 μέρες.



Σχήμα 4.53: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:2 σε σχετική υγρασία 90% στις 15 μέρες.

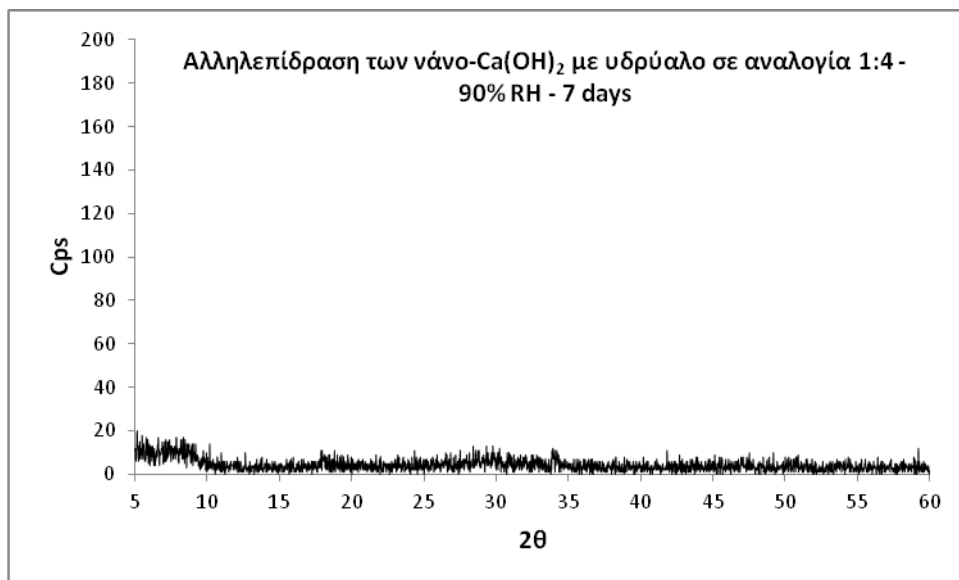


Σχήμα 4.54: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:2 σε σχετική υγρασία 90% στους 2 μήνες.

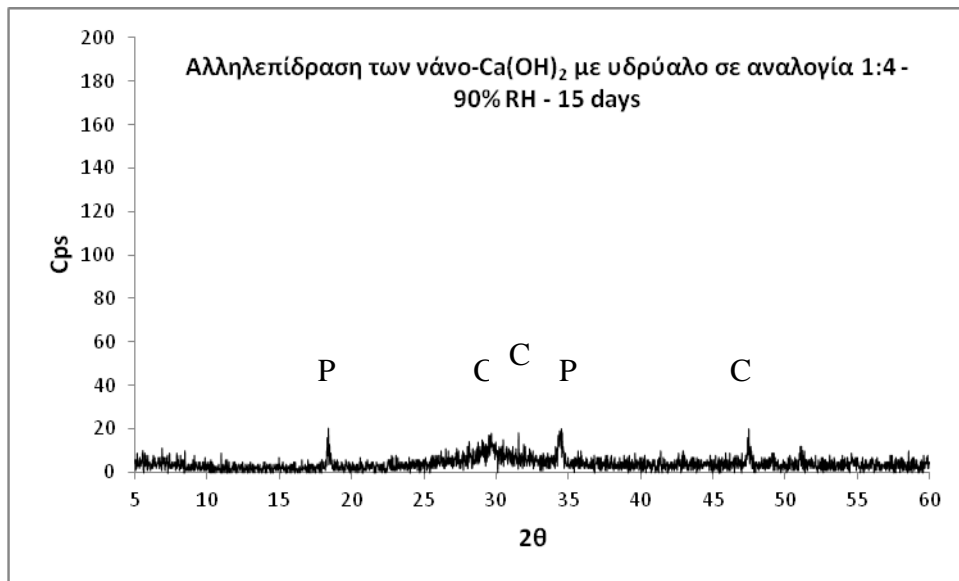


Σχήμα 4.55: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:2 σε σχετική υγρασία 90% στους 6 μήνες.

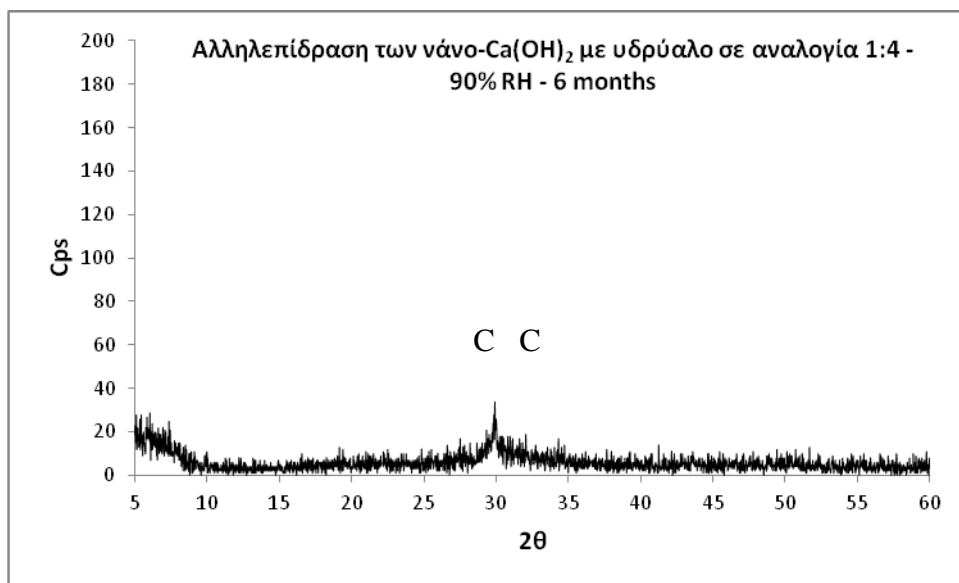
Τέλος, σε εξεταζόμενη αναλογία μαζών 1:4, μετά από 7, 15 μέρες και 6 μήνες και σχετική υγρασία 90% στα γωνιογράμματα των σχημάτων 4.56-4.58 παρατηρείται ότι ανιχνεύονται οι ενώσεις του ασβεστίτη και του πορτλαντίτη μόνο στο γωνιόγραμμα της αλληλεπίδρασης που ελήφθησε στις 15 ημέρες.



Σχήμα 4.56: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:4 σε σχετική υγρασία 90% στις 7 μέρες.



Σχήμα 4.57: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με την υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:4 σε σχετική υγρασία 90% στις 15 μέρες.



Σχήμα 4.58: Γωνιόγραμμα περίθλασης ακτινών X- Αλληλεπίδραση της νάνο-διασποράς του Ca(OH)_2 με τον υδρύαλο σε αναλογία μαζών 1:4 σε σχετική υγρασία 90% στους 6 μήνες.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η νάνο-διασπορά του υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)_2) ως υλικό στερέωσης πορωδών λίθων, η εφαρμογή και η αποτίμησή της σε δοκίμια πορωδών λίθων Ρόδου και Ρεθύμνου και η μελέτη της αλληλεπίδρασής της σε συνδυασμό με πυριτικές ενώσεις.

Κατά τη διερεύνηση της ενανθράκωσης των νάνο-διασπορών του Ca(OH)_2 σε διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας μέσω της εφαρμογής Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και Περίθλασης Ακτινών χ (XRD), διαπιστώθηκε ότι το ευνοϊκότερο περιβάλλον για την διαδικασία της ενανθράκωσης αποτελεί η σχετική υγρασία 75%, όπου παρατηρήθηκε πλήρης ενανθράκωση μετά την πάροδο των 15 ημερών, με το σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης του ασβεστίτη. Όσον αφορά τα υπόλοιπα περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας, διαπιστώθηκε ότι δεν ολοκληρώνεται η διαδικασία της ενανθράκωσης, καθώς ανιχνεύτηκε η παρουσία Ca(OH)_2 και μετά την πάροδο 90 ημερών.

Από την εφαρμογή των νάνο-διασπορών σε δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου και Ρεθύμνου μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης, παρατηρήθηκε ότι υπάρχουν διαφορές ανάμεσα στους δύο λιθότυπους ως προς τη ροφητική ικανότητα, οι οποίες αποδίδονται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά της μικροδομής τους.

Κατά την αποτίμηση της εφαρμογής, παρατηρήθηκε μέσω μικροσκοπίας ότι το στερεωτικό υλικό διεισδύει μέχρι βάθους 2-3 mm και στα δύο είδη λίθου. Μέσω της υδατοαπορρόφησης με τριχοειδή αναρρίχηση μετά την κατεργασία, διαπιστώθηκε μικρή μείωση του συντελεστή υδατοαπορρόφησης, καθώς και του πορώδους προσβάσιμου στο νερό. Μείωση του % ανοιχτού πορώδους και της μέσης ακτίνας των πόρων παρατηρήθηκε επίσης μέσω της εφαρμογής πορομετρίας υδραργύρου σε κατεργασμένα δείγματα. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ελαφριά μείωση του ρυθμού μετάδοσης υδρατμών, της περατότητας και διαπερατότητας, της τάξης του ~0,34% και ~0,27% για τον πωρόλιθο Ρόδου και Ρεθύμνου αντίστοιχα. Επίσης, η συνολική διαφορά χρώματος ΔE πριν και μετά την κατεργασία κινείται κοντά στα αποδεκτά όρια, ενώ η σποραδική εμφάνιση λευκών στιγμάτων στις επιφάνειες του πωρόλιθου Ρεθύμνου μπορεί να αντιμετωπιστεί με την απομάκρυνση του πλεονάζοντος υλικού μετά την εφαρμογή. Τέλος, κατά την αποτίμηση των φυσικομηχανικών χαρακτηριστικών μετά την εφαρμογή, σημειώθηκε αύξηση της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων και του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας πριν και μετά την κατεργασία και για τις δύο περιπτώσεις λίθων, ενδεικτικό της στερεωτικής δράσης του υλικού.

Όσον αφορά την παρακολούθηση της ενανθράκωσης των δοκιμίων μετά την εφαρμογή διαμέσω Φασματοσκοπίας Υπερύθρου και Περίθλασης ακτινών χ, παρατηρείται ότι στο ευνοϊκότερο περιβάλλον της σχετικής υγρασίας 75%, ολοκληρώνεται η ενανθράκωση με τον σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης του ασβεστίτη μετά την 15^η μέρα.

Από τη μελέτη του συνδυασμού των νάνο-διασπορών του Ca(OH)_2 και του πυριτικού καλίου μέσω Φασματοσκοπίας Υπερύθρου και της Περίθλασης ακτινών χ, τεκμηριώνεται η αλληλεπίδρασή τους με τον σχηματισμό φάσεων C-S-H.

Για περαιτέρω έρευνα προτείνεται η μελέτη των νάνο-διασπορών του Ca(OH)_2 σε συνδυασμό με το πυριτικό κάλιο μεταβάλλοντας τις αναλογίες και τις συνθήκες διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας, προς διεξοδικότερη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τους, καθώς και η εφαρμογή τους σε δοκίμια λίθων και η αποτίμηση αυτής σύμφωνα με τα ισχύοντα κριτήρια και τις προδιαγραφές για τα στερεωτικά υλικά. Επιπλέον, προτείνεται η διερεύνηση της αλληλεπίδρασης των νάνο-σωματιδίων του Ca(OH)_2 σε συνδυασμό με πυριτικό αιθυλεστέρα, καθώς και με σιλάνια-σιλοξάνια.

Βιβλιογραφία

1. Θ. Σκουλικίδης, «Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων», Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης 2000.
2. Α. Μοροπούλου, «Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας των Υλικών, Αθήνα 2011, σελ. 87-105.
3. Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, «Διάβρωση και Προστασία Υλικών», Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2000, σελ. 5-8, 16-35, 37.
4. Ε. Κοντού, Δ. Κοτζαμάνη, Β. Λαμπρόπουλος, «Γυαλί, Τεχνολογία, Διάβρωση, Συντήρηση», Αθήνα, 1995.
5. Β. Λαμπρόπουλος, «Κεραμικά, Τεχνολογία, Διάβρωση, Συντήρηση», Αθήνα, 1996
6. M.R. Escalante, R.J. Flatt, G.W. Scherer, D. Tsiourva and A. Moropoulou, "Particle - modified consolidants", 5th International Symposium on the Conservation of monuments in the Mediterranean Basin, Seville, Spain, 2000, pp. 425-429.
7. G. Wheeler, "Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone", Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2005.
8. A.P. Ferreira Pinto, J. Delgado Rodrigues, "Stone consolidation: The role of treatment procedures", Journal of Cultural Heritage 9 (2008) 38-53.
9. G.W. Scherer, G.S. Wheeler, "Silicate Consolidants for Stone", Key Engineering Materials 391 (2009) 1-25.
10. E.M. Winkler, "Stone in architecture - Properties, durability", Springer, New York, 1997.
11. K.L. Gauri, J.K. Bandyopadhyay, "Carbonate stone: Chemical behavior, durability and conservation", Wiley Interscience, New York, 1999.
12. L. Lazzarini, M.L. Tabasso, "Il Restauro della pietra", CEDAM, Padova, 1986.
13. A.R. Warnes, "Building Stones: Their Properties, Decay, and Preservation", Ernest Benn Ltd., London, 1926.
14. I.E. Marsh, "Stone Decay and its preservation", Basil Blackwell, Oxford, 1926.
15. A.P. Laurie, C. Ranken, "The Preservation of Decaying Stone", Journal of the Society of the Chemical Industry 37 (1918) 137T-147T.

16. A. Moropoulou, Th. Tsiourva, G. Biscontin, A. Bakolas, P. Michailidis, E. Zendri, "Evaluation of consolidation treatments of porous stones - Application on the Medieval City of Rhodes", 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Conference Proceedings, edited by A. Moropoulou, F. Fezza, E. Kollias and I. Papachristodoulou, Technical Chamber of Greece, Rhodes, Vol. 3, 1997, pp. 239-256.
17. A. Moropoulou, P. Theoulakis, Th. Tsiourva, G. Haralampopoulos, "Compatibility evaluation of consolidation treatments in monuments scale", PACT, Journal European Study Group on Physical, Chemical, Biological and Mathematical Techniques Applied to Archaeology 59 (2000) 209-230.
18. J. Delgado Rodrigues, A. Grossi, "Indicators and ratings for compatibility assessment of conservation actions", Journal of Cultural Heritage 8 (2007) 32-43.
19. F. Sandrolini, E. Franzoni, B. Pigino, "Ethyl silicate for the surface treatment of concrete - Part I: Pozzolanic effect of ethyl silicate", Cement & Concrete Composites 34 (2012) 306-312.
20. D. Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Toccafondi, R. Giorgi, P. Baglioni, "Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials", Journal of Colloid and Interface Science 392 (2012) 42-49.
21. Π. Θεουλάκης, Ν.Α. Στεφανής, Γ. Γερογιάννης, Κ. Ζιώγα, Κ. Χατζή, «Η διατήρηση in situ των πήλινων αρχιτεκτονικών κατασκευών στο Δισπηλιό», Εργαστηριακές δοκιμές στερέωσης και αποτίμηση των κατεργασιών, Ανάσκαμα, Τεύχος 03, 2009, σελ. 89-100.
22. P. López-Arce, L.S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M.E. Fernández-Valle, M. Álvarez de Buergo, R. Fort, "Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques", Materials Characterization 61 (2010) 168-184.
23. P. Lopez-Arce, L.S Gomez-Villalba, S. Martinez-Ramirez, M. Alvarez de Buergo, R. Fort, "Influence of relative humidity on the carbonation of calcium nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs", Powder Technology 205 (2011) 263-269.

- 24.** E. Caner, “Limestone decay in historic monuments and consolidation with nanodispersive calcium hydroxide solution”, Middle East Technical University, Thesis PhD, Ankara Turkey, 2011.
- 25.** L. Dei, B. Salvadori, “Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay”, *Journal of cultural Heritage* 7 (2006) 110-115.
- 26.** P. Baglioni, R. Giorgi, “Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation”, *Journal of cultural heritage, The Royal Society of Chemistry* 2 (2006) 293-303.
- 27.** L. Greenspan, “Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* 81A (1977) 89-96.
- 28.** Α. Μοροπούλου, «Σημειώσεις για το μάθημα Επιστήμη και Τεχνική των Δομικών Υλικών» Δ.Π.Μ.Σ. «Προστασία Μνημείων-Β’ Κατεύθυνση: Υλικά και Επεμβάσεις συντήρησης», Ε.Μ.Π Αθήνα 2001, σελ. 140-144.
- 29.** Π. Βασιλείου, Μ. Κουή, Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, Ι. Σαγιάς, Α. Καραντώνης, Α. Μπακόλας, «Σημειώσεις Ασκήσεων Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών για το μάθημα: 9^ο Εξαμήνου "Φθορά και προστασία υλικών"» Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
- 30.** Μ. Κόψα, «Συσχέτιση ελαστικών σταθερών με τη μέθοδο της υπερηχοσκόπησης και συμβατικών δοκιμών μηχανικών αντοχών στα δομικά υλικά ιστορικών μνημείων και συνόλων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. «Προστασία Μνημείων-Β’ Κατεύθυνση: Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης», Ε.Μ.Π. Αθήνα, 2007.
- 31.** Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Εργαστηριακές Ασκήσεις», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 1999.
- 32.** Ι. Κατσίκης, Ε. Κωνσταντινίδου, Μ. Δημήτρουλα, , «Αναλυτικές Τεχνικές στη μελέτη των δομικών λίθων», Πρακτικά Διεπιστημονικής Ημερίδας: Ο δομικός λίθος στα μνημεία, εκδόσεις ΙΓΜΕ, Αθήνα 2002, σελ. 235-248.
- 33.** P. Theoulakis, A. Moropoulou, “Porous Stone decay by salt crystallization- The case of building material of the Medieval City of Rhodes”, 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Conference Proceedings, edited by A. Moropoulou, F. Fezza, E. Kollias and I. Papachristodoulou, Technical Chamber of Greece, Rhodes, Vol. 4, 1997, pp. 647-673.

- 34.** Μ. Αργυριάδης, «Αποτίμηση της φθοράς και των επεμβάσεων στερέωσης στο εργαστήριο και επί τόπου στην κλίμακα των μνημείων βάσει των μηχανικών ιδιοτήτων των δομικών λίθων - Εφαρμογή σε παρόλιθους (Ρόδου, Κύπρου, Κρήτης)», Μεταπτυχιακή Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. «Προστασία Μνημείων-Β' Κατεύθυνση: Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης», Ε.Μ.Π. Αθήνα, 2000.
- 35.** UNI EN 10859:2000, "Cultural heritage-natural and artificial stones-determination of water absorption by capillarity".
- 36.** J. Martin, M. Mosquera, "A new protocol for quantifying capillary water absorption by porous building materials", 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Conference Proceedings, edited by A. Moropoulou, F. Fezza, E. Kollias and I. Papachristodoulou, Technical Chamber of Greece, Rhodes, Vol. 2, 1997, pp. 161-170.
- 37.** ASTM, American Society for Testing and Materials, Standard Test Methods of Water Vapor Transmission of Materials, Designation E 96-95, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995
- 38.** UNI EN 15801:2010, "Conservation of cultural property - Test methods - Determination of water absorption by capillarity".
- 39.** T. Togkalidou, M. Karoglou, A. Bakolas, A. Giakoumaki, A. Moropoulou, "Correlation of Water Vapor Permeability with Microstructure Characteristics of Building Materials Using Robust Chemometrics", *Transport in Porous Media* 99 (2013) 273-295.
- 40.** M. Karoglou, A. Bakolas, N. Kouloumbi, A. Moropoulou, "Reverse engineering methodology for studying historic buildings coatings: The case study of the Hellenic Parliament neoclassical building", *Progress in Organic* 72 (2011) 202-209.
- 41.** UNI EN 15886:2010, "Conservation of cultural property-Test methods-Colour measurement of surfaces".
- 42.** R.V. Giles, «Μηχανική των Ρευστών και Υδραυλική» (Μετάφραση: Νουτσόπουλος Γεώργιος, Μέγγος Αλέξανδρος, 1986), McGraw-Hill, New York - ΕΣΠΙ, Αθήνα, 1962.
- 43.** R.C. Machenzie, "Differential Thermal Analysis 2", 1st Edition, Academic Press, London, 1970.
- 44.** G. Wheeler, J. Mendez-Vivar, E.S. Goins, S.A. Fleming, C.J. Brinker, "Evaluation of alkoxysilane coupling agents in the consolidation of limestone", 9th

International Conference on the Deterioration and Conservation of Stone, Amsterdam, Netherland, 2000, pp. 541-545.

45. F. Bosch Reig, J.V. Gimeno Adelantado, M.C.M. Moya Moreno, "FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples", *Talanta* 58 (2002) 811-821.
46. S. Nasrazadani, E. Euseste, "Application of FTIR for Quantitative Lime Analysis", University of North Texas, Denton Texas, 2008.
47. E. Hansen, E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, C. Rodriguez-Navarro, E.S. Pardo, C. Price, A. de Tagle, J.M. Teutonico, N. Weiss, "A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials", *Reviews in Conservation* 4 (2003) 13-25.
48. B. Pigino, A. Leemann, E. Franzoni, P. Lura, "Ethyl silicate for surface treatment of concrete-Part II: Characteristics and performance", *Cement and Concrete Composites* 34 (2012) 313-321.
49. A.P. Ferreira Pinto, J.D. Rodrigues, "Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants", *Journal of Cultural Heritage* 13 (2012) 154-166.
50. A.P.B. Fernandes, J.D. Rodriguez, "Stone consolidation experiments in rock art outcrops at the Coa Valley Archaeological Park, Portugal", Lisbon, 2008, pp. 111-120.
51. J. Delgado Rodriguez, "Consolidation of decayed stones. A delicate problem with few practical solutions", *Historical Constructions*, P.B. Lourenco, P. Roca (Eds.), Guimaraes, 2001.
52. M.I. Daskalakis, A. Magoulas, G. Kotoulas, I. Catsikis, A. Bakolas, A.P. Karageorgis, A. Mavridou, D. Doulia, F. Rigas, "Pseudomonas, Pantoea and Cupriavidus isolates induce calcium carbonate precipitation for biorestitution of ornamental stone", *Journal of Applied Microbiology* 115 (2013) 409-423.
53. V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima, "The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterization and analysis of the carbonatation process", *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008) 294-301.
54. V. Daniele, G. Taglieri, "Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: The influence of concentration and residual water content on carbonatation process and on treatment effectiveness", *Journal of Cultural Heritage* 11 (2010) 102-106.

- 55.** V. Daniele, G. Taglieri, “Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary results”, *Journal of Cultural Heritage* 13 (2012) 40-46.
- 56.** L.S. Gomez-Villalba, P. López-Arce, R. Fort, “Nucleation of CaCO_3 polymorphs from a colloidal alcoholic solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals exposed to low humidity conditions”, *Applied Physics A* 106 (2012) 213-217.
- 57.** L.S. Gomez-Villalba, P. López-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* 104 (2011) 1249-1254.
- 58.** M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni, “Colloidal Particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Properties and Applications to Restoration of Frescoes”, *Langmuir* 17 (2001) 4251-4255.
- 59.** K. Elert, E. Sebastian, I. Valverde, C. Rodriguez-Navarro, “Alkaline treatment of clay minerals from the Alambra formation: implications for the conservation of earthen architecture”, *Applied Clay Science* 39 (2008) 122-132.
- 60.** M. Favaro, P. Tomasin, F. Ossola, P.A. Vigato, “A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides”, *Applied Organometallic Chemistry* 22(2008) 698-704.
- 61.** E. Ciliberto, G.G. Condorelli, S. La Delfa, E. Viscuso, “Nanoparticles of $\text{Sr}(\text{OH})_2$: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts”, *Applied Physics A* 92 (2008) 137-141.
- 62.** L. D'Arienzo, P. Scarfato, L. Incarnato, “New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone”, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008) 253-260.
- 63.** R. Zarraga, J. Cervantes, C. Salazar-Hernandez, G. Wheeler, “Effect of the addition of hydroxylterminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants”, *Journal of Cultural Heritage* 11 (2010) 138-144.
- 64.** M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, U. Russo, S. Simon, P. Tomasin, P.A. Vigato, “Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photooxidative weathering”, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3083-3096.
- 65.** S. Vicini, S. Margutti, G. Moggi, E. Pedemonte, “In situ copolymerisation of ethylmethacrylate and methylacrylate for the restoration of stone artefacts”, *Journal of Cultural Heritage* 2 (2001) 143-147.

66. F. Cappitelli, P. Principi, R. Pedrazzani, L. Toniolo, C. Sorlini, "Bacterial and fungal deterioration of the Milan Cathedral marble treated with protective synthetic resins", *Science of the Total Environment* 385 (2007) 172-181.
67. E.N. Maslen, V.A. Streltsov, N.R. Streltsova, N. Ishizawa, "Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III. Synchrotron X-ray studies of CaCO_3 , MgCO_3 and MnCO_3 ", *Acta Crystallographica Section B-structure Science* 51 (1995) 929-939.
68. S.V. Dorozhkin, "Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine", *Materials* 2 (2009) 399-498.
69. C. Liu, Y. Huang, W. Shen, J. Cui, "Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11", *Biomaterials* 22 (2001) 301-306.
70. A. Osaka, Y. Miura, K. Takeuchi, M. Asada, K. Takahashi, "Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid", *Journal of Material Science: Materials in Medicine* 2 (1991) 51-55.
71. T. Brendel, A. Engel, C. Russel, "Hydroxyapatite coatings by a polymeric route", *Journal of Material Science: Materials in Medicine* 3 (1992) 175-179.
72. M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto, K. Ioku, "Hydrothermal synthesis of biocompatible whiskers", *Journal of Materials Science* 29 (1994) 3399-3402.
73. A. Slosarczyk, E. Stobierska, Z. Paskiewicz, M. Gawlicki, "Calcium Phosphate Materials Prepared from Precipitates with Various Calcium: Phosphorous Molar Ratios", *Journal of American Ceramic Society* 79 (1996) 2539-2544.
74. E. Sassoni, S. Naidu, G.W. Scherer, "The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones", *Journal of Cultural Heritage* 12 (2011) 346-355.
75. S. Koutsopoulos, "Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods", *Journal of Biomedical Materials Research* 62 (2002) 600-612.
76. S.I. Smedley, "The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids", Plenum Press, New York, 1980.
77. C. Miliani, M.L. Velo-Simpson, G.W. Scherer, "Particle-Modified Consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness", *Journal of Cultural Heritage* 8 (2007) 1-6.
78. A. Nanni, L. Dei, " $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanoparticles from W/O Microemulsions", *Langmuir* 19 (2003) 933-938.

- 79.** M. Karoglou, A. Moropoulou, M.K. Krokida, Z.B. Maroulis, “A powerful simulator for moisture transfer in buildings”, *Building and Environment* 42 (2007) 902-912.
- 80.** M. Karoglou, A. Moropoulou, A. Giakoumaki, M.K. Krokida, “Capillary rise kinetics of some building materials”, *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 260-264.
- 81.** A. Moropoulou, N. Kouloumbi, G. Haralampopoulos, A. Konstanti, P. Michailidis, “Criteria and methodology for the evaluation of conservation interventions on treated porous stone susceptible to salt decay”, *Progress in Organic Coatings* 48 (2003) 259-270.
- 82.** UNI EN 15803:2010, “Conservation of cultural property - Test methods- Determination of water vapour permeability”.
- 83.** L.W. Teng, R. Huang, J. Chen, A. Cheng, H.M. Hsu, “A Study of Crystalline Mechanism of Penetration Sealer Materials”, *Materials* 7 (2014) 399-412.
- 84.** J. Wang, X.L. Wu, J.X. Wang, C.Z. Liu, Y.M. Lai, Z.K. Hong, J.P. Zheng, “Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag-fly ash-metakaolin cementitious materials” *Microporous and Mesoporous Materials* 155 (2012) 186-191.
- 85.** A. Eisazadeh, K.A. Kassim, H. Nur, “Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays” *Applied Clay Science* 67-68 (2012) 5-10.
- 86.** M. Frias, H. Savastano. E. Villar, M.I.S. de Rojas, S. Santos, “Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes” *Cement and Concrete Composites* 34 (2012) 1019-1023.
- 87.** P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou, “Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete” *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1577-1586.
- 88.** A. Moropoulou, A. Bakolas, E. Aggelakopoulou, T. Pineli, “Estimation of elastic constants of stones, used in historic monuments, using ultrasonic technique and correlation to their microstructure parameters” *3th International Conference on Non-Destructive Testing if the Hellenic Society for NDT, Chania, Greece, 2013*, pp. 242-245.