



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

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ
ΥΛΙΚΑ ΩΣ ΣΥΜΒΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΤΕΛΕΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
ΕΠΕΜΒΑΣΕΩΝ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ**

Ευαγγελία Ξυνοπούλου
Χημικός Μηχανικός, MSc

Επίβλεψη: Αντωνία Μοροπούλου
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2015

Μέλη τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής

Μοροπούλου Αντωνία, Καθ. ΕΜΠ (επιβλέπουσα)

Χαριτίδης Κωνσταντίνος, Καθ. ΕΜΠ

Μπακόλας Αστέριος, Επίκ. Καθ. ΕΜΠ

Μέλη επταμελούς εξεταστικής επιτροπής

Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθ. ΕΜΠ

Μοροπούλου Αντωνία, Καθ. ΕΜΠ (επιβλέπουσα)

Τσίμας Σταμάτιος, Καθ. ΕΜΠ

Χαριτίδης Κωνσταντίνος, Καθ. ΕΜΠ

Καραντώνης Αντώνης, Επίκ. Καθ. ΕΜΠ

Μπακόλας Αστέριος, Επίκ. Καθ. ΕΜΠ

Μπαδογιάννης Εσταράτιος, Λέκτ. ΕΜΠ

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

© Ευαγγελία Ξυνοπούλου
Email: eksinop@mail.ntua.gr
©ΕΜΠ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Πρόλογος

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή με τίτλο «Τροποποιημένα σωματιδιακά σύνθετα υλικά ως συμβατά και επιτελεστικά υλικά επεμβάσεων στερέωσης», εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Τομέα ΙΙΙ της Σχολής Χημικών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το διάστημα 2009-2015, με χρηματοδότηση του Ερευνητικού Έργου: Ηράκλειτος ΙΙ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επιβλέπουσα κα. Αντωνία Μοροπούλου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την ανάθεση και επίβλεψη της Διδακτορικής Διατριβής, καθώς και για την βοήθεια και την υποστήριξη της σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου. Η Διδακτορική Διατριβή στηρίχτηκε σε μία ιδέα που επεξεργαστήκαμε με την κα. Μοροπούλου στο πλαίσιο του προγράμματος Ηράκλειτος ΙΙ, η οποία βασίστηκε στα αποτελέσματα και τη βασική έρευνα που είχε διεξαχθεί από την ίδια σε προηγούμενη επιστημονική συνεργασία με το Πανεπιστήμιο του Princeton³⁰.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ Αστέριο Μπακόλα, μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής επιτροπής, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά την διεξαγωγή και επεξεργασία των μετρήσεων, καθώς και κατά την συγγραφή της παρούσας εργασίας, αλλά και για την συνεργασία, την υπομονή και την κατανόησή του σε όλη τη διάρκεια της Διδακτορικής Διατριβής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ Κωνσταντίνο Χαριτίδη, μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, καθώς και τους Υ.Δ. και Επιστ. Συνεργάτες του για την βοήθειά τους σε όλη τη διάρκεια της Διδακτορικής Διατριβής. Πιο συγκεκριμένα, για την συνεργασία μας στα αρχικά στάδια της Διδακτορικής Διατριβής με τον Επιστ. Συν. Ι. Καρτσωνάκη, τον οποίο και ευχαριστώ για την βοήθειά του στην διεξαγωγή μετρήσεων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM-EDX) στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος. Επίσης, για την συνεργασία μας κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων Νανοδιείσδυσης, στην Εργαστηριακή Μονάδα Νανομηχανικής & Νανοτεχνολογίας, του Τομέα ΙΙΙ της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Θερμές ευχαριστίες στον Αν. Καθηγητή ΕΜΠ Χ. Αργυρούση για την διάθεση της διάταξης Ηχοβόλησης του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών του Τομέα ΙV της Σχολής Χημικών Μηχανικών και τους Υ.Δ και φοιτητές του Εργαστηρίου, για την βοήθειά τους κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αν. Καθ. Ε. Παυλάτου και τους Επιστ. Συνεργάτες της, για την διεξαγωγή των μετρήσεων Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS), τον Επικ. Καθ. Αντώνη Καραντώνη για την διάθεση εργαστηριακού εξοπλισμού, την ΕΔΙΠ Ε. Ντάφλου για την βοήθειά της σε εργαστηριακά ζητήματα, τον ΕΔΙΠ Π. Σχοινά για την βοήθειά του κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων SEM-EDX στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, καθώς και τον ΕΔΙΠ Χ. Τσιάκαλο για την βοήθειά του. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους Δρ. Κ. Δελέγκου, Δρ. Κ. Λαμπρόπουλο, Υ.Δ. Ν. Σκορδάκη και τον Επιστ. Συν. Μ.Αλεξάκη για την βοήθειά τους στην διεξαγωγή μη καταστρεπτικών μετρήσεων κατά την αποτίμηση της πιλοτικής εφαρμογής στην Μεσαιωνική Πόλη της Ρόδου.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα όλα τα μέλη του εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών για την πολύτιμη βοήθεια και φιλική συμπαράσταση που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της Διδακτορικής Διατριβής και ειδικότερα την Νάσια Κιούση για την καθημερινή συμπαράσταση, την Μαρία Καρόγλου, την Κατερίνα Δελέγκου, τον Πέτρο

Μούνδουλα, την Μαίρη Αποστολοπούλου, τον Κυριάκο Λαμπρόπουλο, την Ρίτσα Κωνσταντή και τον Νίκο Καραγιάννη.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς το Ερευνητικό Πρόγραμμα Ηράκλειτος ΙΙ για τη χρηματοδότηση της διατριβής μου, καθώς και προς το διοικητικό προσωπικό του ΕΜΠ για την στήριξη που παρείχε στους υπότροφους του προγράμματος.

Ευχαριστώ τους κοντινούς μου ανθρώπους για την υπομονή, την συμπαράσταση και την υποστήριξή τους.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015,

Ευαγγελία Ξυνοπούλου

Περίληψη

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναπτύσσεται η παρασκευή τροποποιημένων σωματιδιακών σύνθετων στερεωτικών νανοϋλικών (Particle Modified Consolidants – PMC) αποτελούμενων από πυριτική βάση (τετρααιθοξυσιλάνιο - TEOS) στην οποία εισάγονται κολλοειδείς διασπορές νανοσωματιδίων πυριτίας (SiO_2) και σωματιδίων τιτανίας (TiO_2), και η αποτίμηση της αποτελεσματικότητάς τους ως συμβατά και επιτελεστικά υλικά στερέωσης πορωδών λίθων, τόσο στην κλίμακα του εργαστηρίου όσο και στην κλίμακα του μνημείου. Η παρασκευή τροποποιημένων σύνθετων νανοϋλικών πυριτικής βάσης για τη στερέωση πορωδών λίθων, αποσκοπεί στην αντιμετώπιση των συχνά αναφερόμενων μειονεκτημάτων που παρουσιάζουν τα ευρέως χρησιμοποιούμενα πυριτικά στερεωτικά υλικά, όπως είναι το φαινόμενο της συρρίκνωσης και της επακόλουθης ρηγμάτωσης κατά τη φάση της πήξης και σκλήρυνσης. Μέσω της προσθήκης νανοσωματιδίων σε πυριτική μήτρα επιδιώκεται η ενίσχυση της αποτελεσματικότητας των εν λόγω υλικών, βελτιώνοντας τις ιδιότητες και την ιξωδοελαστική τους συμπεριφορά.

Έμφαση δόθηκε στην διερεύνηση και τον σχεδιασμό της βέλτιστης πειραματικής σύνθεσης του στερεωτικού υλικού στο εργαστήριο, αποσκοπώντας στην επίτευξη σταθερής κολλοειδούς νανοδιασποράς, η οποία παράλληλα θα ικανοποιεί τα κριτήρια που πρέπει να πληρούν τα στερεωτικά υλικά. Όπως διαπιστώθηκε μέσω της εφαρμογής ενόργανων τεχνικών (DLS, MIP, SEM, Nanoindentation), η προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας συντελεί στον περιορισμό των φαινομένων συρρίκνωσης και ρηγμάτωσης των υλικών, ενώ μέσω της προσθήκης των μεγαλύτερων σωματιδίων τιτανίας επιτυγχάνεται περαιτέρω περιορισμός των ρηγματώσεων, με παράλληλη αύξηση του πορώδους του υλικού και την εμφάνιση μεγαλύτερων πόρων στο πήκτωμα.

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή των συνθέσεων που παρασκευάστηκαν, σε δύο τύπους πορωδών λίθων και η αποτίμηση της συμβατότητας και επιτελεστικότητας των στερεωτικών υλικών με χρήση τόσο ενόργανων τεχνικών και μεθόδων (SEM, MIP, TMA, Υδατοαπορρόφηση μέσω Τριχοειδούς Αναρρίχησης, προσδιορισμός Διαπερατότητας σε Υδρατμούς) όσο και μη καταστρεπτικών τεχνικών (FOM, Υπερηχοσκόπηση, Χρωματομετρία). Για τη μελέτη της ανθεκτικότητας των στερεωτικών υλικών στην κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε κύκλους θεικού νατρίου. Με βάση τα αποτελέσματα, τα στερεωτικά υλικά δεν μεταβάλλουν σημαντικά τα χαρακτηριστικά μικροδομής και την εμφάνιση των λίθων, επιτρέπουν τη διέλευση υδρατμών, ενώ παράλληλα προκαλούν αύξηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον, μέσω των δοκιμών επιταχυνόμενης γήρανσης, προέκυψε ότι τα κατεργασμένα δοκίμια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην δράση και κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων σε σύγκριση με τα ακατέργαστα.

Στο τελικό στάδιο, πραγματοποιήθηκε επί τόπου πιλοτική εφαρμογή της βελτιστοποιημένης σύνθεσης σε μνημείο από πορώδεις δομικούς λίθους και αποτίμηση της συμβατότητας και αποτελεσματικότητας του νανοϋλικού σε πραγματικές συνθήκες, μέσω μη καταστρεπτικών τεχνικών πριν και μετά την εφαρμογή. Μέσω του μη καταστρεπτικού ελέγχου προέκυψαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα, καθώς τα στερεωτικά νανοϋλικά δεν επιφέρουν σημαντικές μεταβολές στα χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων, ενώ δεν παρατηρήθηκαν ενδείξεις ασυμβατότητας των υλικών ή παρεμπόδισης της διαπνοής των λίθων.

Abstract

Objective of the current research was the preparation of particle modified consolidants (PMC), consisting of an ethyl silicate matrix (tetraethyl silicate - TEOS) loaded with colloidal silica (SiO_2) nano-particles and oxide titania (TiO_2) particles and the evaluation of their effectiveness as compatible materials for consolidation of porous stones, both in laboratory and pilot scale. The modification of the widely used silicon-based materials for stone consolidation, is aimed to overcome the commonly reported drawbacks of these materials, such as the tendency to shrink and crack during drying. The addition of nano-particle dispersions into silica matrix seeks to enhance their effectiveness in several ways, by improving their properties as well as their viscoelastic behavior.

Attention was given in investigating and designing an optimal experimental procedure for the composition of the consolidants in the laboratory, in order to achieve stable colloidal nano-dispersions, which would meet the performance criteria of stone consolidating materials. Through the application of laboratory techniques (DLS, TIP, SEM, Nanoindentation), it was found that the addition of silica nanoparticles helps to reduce the phenomena of shrinkage and cracking of the silicate matrix. Through the addition of larger titania particles, a further limitation of cracking has been achieved, while increasing the porosity of the material with the appearance of larger pores in the xerogel.

Next step was the application of the compositions prepared, in two types of porous stone and the assessment of the compatibility and performativity of the consolidating materials by using both laboratory techniques and methods (SEM, MIP, TMA, Water Absorption by Capillarity, determination of water vapor Permeability) and non-destructive techniques (FOM, Ultrasound Velocity determination, Colorimetry). To study the resistance of the consolidants prepared in the crystallization of soluble salts, accelerated aging tests were performed in sodium sulfate cycles. Based on the results, the consolidating material does not significantly alter the characteristics of the microstructure and the appearance of stones, allowing the passage of water vapor, while increasing their mechanical properties. Furthermore, the accelerated aging tests revealed that the treated with PMC samples have a higher resistance to the action and crystallization of soluble salts in comparison to untreated treated.

In the final stage, an on-site application of the optimized composition took place on a historic monument structured of porous stones. The evaluation of the compatibility and effectiveness of the nanomaterial in real conditions was carried through non-destructive techniques before and after the application. Promising results were obtained, as the consolidating nanomaterials do not cause significant changes in the characteristics of the substrate. In addition, no signs of incompatibility of the materials, or transpiration inhibition of the stones, have been observed after the on-site application.

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1. Οι λίθοι ως δομικά υλικά ιστορικών κατασκευών	5
1.1 Εισαγωγή - Γενικές αρχές συντήρησης.....	5
1.2 Η χρήση των λίθων σε ιστορικές κατασκευές	6
1.3 Οι φυσικοί λίθοι.....	7
1.3.1 Ορυκτά και πετρώματα	6
1.3.2 Είδη πετρωμάτων.....	8
1.3.3 Ο ασβεστόλιθος.....	9
1.4 Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των λίθων.....	10
1.4.1 Πυκνότητα.....	10
1.4.2 Πορώδες.....	11
1.4.3 Ιδιότητες μεταφοράς υγρασίας	13
1.5 Η φθορά των λίθων.....	13
1.5.1 Εισαγωγή- Ορισμός φθοράς.....	13
1.5.2 Παράγοντες φθοράς.....	14
1.5.3 Διάγνωση της φθοράς	23
Κεφάλαιο 2. Η στερέωση των λίθων	27
2.1 Η επέμβαση της στερέωσης	27
2.2 Τα στερεωτικά υλικά.....	28
2.2.1 Ανόργανα στερεωτικά υλικά	29
2.2.2 Αλκοξυσιλάνια.....	31
2.2.3 Οργανικά συνθετικά πολυμερή	32
2.3 Κριτήρια και μεθοδολογία αποτίμησης των στερεωτικών υλικών	32
Κεφάλαιο 3. Εξελίξεις στο γνωστικό αντικείμενο της παρούσας μελέτης	37
3.1 Περιορισμοί των πυριτικών στερεωτικών υλικών – Προσπάθειες αντιμετώπισης.....	37
3.1.1 Έλλειψη χημικής συγγένειας με λίθους ασβεστολιθικής σύστασης.....	37
3.1.2 Φαινόμενο συρρίκνωσης και ρηγμάτωσης κατά την ξήρανση	38
3.2 Τα νανοϋλικά στη στερέωση μνημείων.....	40
3.2.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων πυριτίας μέσω της διαδικασίας λύματος-πηκτής (sol-gel)	41
3.2.2 Κολλοειδή συστήματα	43
3.2.2.1 Σταθεροποίηση διασποράς.....	43
3.2.2.2 Η περίπτωση της προσθήκης πολυηλεκτρολυτών.....	44

3.2.3 Τροποποιημένα σωματιδιακά σύνθετα στερεωτικά υλικά πυριτικής βάσης (Particle-modified Consolidants, PMC).....	45
3.2.4 Άλλες προσεγγίσεις στη σύνθεση στερεωτικών νανοϋλικών	47
Κεφάλαιο 4. Σχεδιασμός πειραματικού μέρους	51
4.1 Εισαγωγή.....	51
4.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού & μέθοδοι αποτίμησης των νανοϋλικών	53
4.2.1 Ενόργανες τεχνικές & μέθοδοι.....	53
4.2.1.1 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).....	53
4.2.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	55
4.2.1.3 Νανοδιείσδυση (Nanoindentation).....	58
4.2.1.4 Πορομετρία Υδραργύρου (MIP).....	60
4.2.1.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)..	63
4.2.1.6 Περίθλαση Ακτινών χ (XRD).....	64
4.2.1.7 Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA)	65
4.2.1.8 Υδατοαπορρόφηση μέσω Τριχοειδούς Αναρρίχησης	65
4.2.1.9 Προσδιορισμός Διαπερατότητας σε Υδρατμούς.....	66
4.2.2 Μη καταστρεπτικές τεχνικές & μέθοδοι.....	67
4.2.2.1 Υπερηχοσκόπηση (US).....	67
4.2.2.2 Θερμογραφία Υπερύθρου (IR-Thermo)	68
4.2.2.3 Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)	70
4.2.2.4 Φασματοφωτομετρία	72
4.2.3 Δοκιμές Επιταχυνόμενης Γήρανσης μέσω κύκλων αλάτων (Na ₂ SO ₄).....	73
Κεφάλαιο 5. Σύνθεση τροποποιημένων σωματιδιακών στερεωτικών νανοϋλικών.....	75
5.1 Αντιδραστήρια και εργαστηριακός εξοπλισμός.....	75
5.2 Διερεύνηση της σύνθεσης των επί μέρους συστατικών.....	75
5.2.1 Παρασκευή της πυριτικής βάσης.....	75
5.2.2 Παρασκευή των νανοσωματιδίων πυριτίας	76
5.2.3 Διερεύνηση της αναλογίας TiO ₂ :SiO ₂	78
5.3 Παρασκευή του τροποποιημένου σωματιδιακού νανοϋλικού	79
5.3.1 Διαδικασία ηχοβόλησης της διασποράς	81
5.3.2 Προσθήκη (πολυ)ακρυλικού οξέος (PAA).....	82
5.4 Διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών παραμονής κατά τη διάρκεια ξήρανσης.....	82
Κεφάλαιο 6. Χαρακτηρισμός των συνθέσεων που παρασκευάστηκαν.....	85
6.1 Χαρακτηρισμός των επί μέρους συστατικών	85
6.1.1 Χαρακτηρισμός της πυριτικής βάσης	85

6.1.1.1 Αποτίμηση μορφολογικών χαρακτηριστικών	86
6.1.2 Χαρακτηρισμός της νανοδιασποράς πυριτίας	87
6.1.2.1 Μέγεθος των νανοσωματιδίων πυριτίας	88
6.1.2.2 Περιεκτικότητα των νανοδιασπορών σε στερεά (%)	90
6.2 Χαρακτηρισμός του τροποποιημένου σωματιδιακού νανοϋλικού	91
6.2.1 Χαρακτηριστικά της διασποράς.....	91
6.2.2 Αποτίμηση μορφολογικών χαρακτηριστικών μετά την ξήρανση.....	94
6.2.2.1 Επίδραση των συνθηκών ξήρανσης.....	94
6.2.2.2 Επίδραση της προσθήκης νανοσωματιδίων	95
6.2.2.3 Επίδραση της προσθήκης του PAA	97
6.2.3 Αποτίμηση χαρακτηριστικών μικροδομής	97
6.2.4 Αποτίμηση μηχανικών ιδιοτήτων.....	101
Κεφάλαιο 7. Εφαρμογή των στερεωτικών υλικών σε δοκίμια λίθου στο	
εργαστήριο.....	105
7.1 Ορυκτολογικός, φυσικοχημικός και φυσικομηχανικός χαρακτηρισμός των	
δοκιμίων λίθου	105
7.1.1 Μορφολογικά χαρακτηριστικά.....	105
7.1.2 Χρωματικές παράμετροι.....	107
7.1.3 Ορυκτολογική μελέτη	108
7.1.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	111
7.1.5 Χαρακτηριστικά μικροδομής	112
7.1.6 Υγρομετρικές ιδιότητες.....	114
7.1.7 Φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά.....	115
7.2 Εφαρμογή των υλικών στερέωσης σε δοκίμια στο εργαστήριο.....	116
7.2.1 Μέθοδος Εφαρμογής.....	117
7.2.2 Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά τη διάρκεια της εφαρμογής	118
Κεφάλαιο 8. Παρακολούθηση, έλεγχος και αποτίμηση της συμβατότητας και	
επιτελεστικότητας των στερεωτικών υλικών	123
8.1 Εισαγωγή.....	123
8.2 Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων μετά την εφαρμογή των συνθέσεων	124
8.3 Εξέταση των Μορφολογικών Χαρακτηριστικών μέσω Μικροσκοπίας Οπτικών	
Ινών (FOM)	127
8.4 Διερεύνηση του Βάθους Διείσδυσης μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης	
(SEM-EDX)	130
8.5 Υγρομετρικές Ιδιότητες.....	145
8.5.1 Μεταβολή του Συντελεστή Υδατοαπορρόφησης και της Ρόφησης νερού (%)	

μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης.....	145
8.5.2 Μεταβολές στη Διαπερατότητα των λίθων σε υδρατμούς.....	151
8.6 Εξέταση των Χαρακτηριστικών Μικροδομής μέσω	
Πορομετρίας Υδραργύρου (MIP).....	154
8.7 Υπολογισμός του Πορώδους προσβάσιμου στο νερό	160
8.8 Μεταβολές της Ταχύτητας Υπερήχων & του Δυναμικού μέτρου	
Ελαστικότητας.....	161
8.9 Μέτρηση χρωματικών παραμέτρων πριν και μετά την εφαρμογή	164
8.10 Προσδιορισμός του Συντελεστή Θερμικής Διαστολής μέσω Θερμομηχανικής	
Ανάλυσης (TMA).....	168
8.11 Έλεγχος της ανθεκτικότητας των στερεωτικών υλικών μέσω Δοκιμών	
Επιταχυνόμενης Γήρανσης σε κύκλους Na ₂ SO ₄	170
Κεφάλαιο 9. Πιλοτική εφαρμογή σε τοιχοποιία από πορώδεις	
δομικούς λίθους	177
9.1 Εισαγωγή.....	177
9.2 Θέσεις εφαρμογής.....	177
9.2.1 Η είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου	178
9.2.2 Ο ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης.....	179
9.3 Υλικά εφαρμογής	181
9.4 Μέθοδος Εφαρμογής	181
9.5 Αποτίμηση μέσω μη καταστρεπτικών τεχνικών πριν και μετά	
την εφαρμογή.....	184
9.5.1 Μελέτη της μορφολογίας πριν και μετά την εφαρμογή μέσω Μικροσκοπίας	
Οπτικών Ινών	186
9.5.2 Εφαρμογή Θερμογραφίας Υπερύθρου (IR-Thermo).....	189
9.5.3 Προσδιορισμός της ταχύτητας υπερήχων πριν και μετά την εφαρμογή..	193
Κεφάλαιο 10. Συμπεράσματα.....	195
Βιβλιογραφία	201
Δημοσιεύσεις που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της Διδακτορικής Διατριβής.....	209
Κατάλογος Εικόνων.....	211
Κατάλογος Πινάκων.....	215

Κεφάλαιο 1. Οι λίθοι ως δομικά υλικά ιστορικών κατασκευών

1.1 Εισαγωγή - Γενικές αρχές συντήρησης

Ο κλάδος της προστασίας και διατήρησης της πολιτιστικής κληρονομιάς, περιλαμβάνοντας τόσο την αποκατάσταση, συντήρηση και ανάδειξη των μνημείων και αρχαιολογικών χώρων, αλλά και σε ευρύτερο επίπεδο, θέματα σχετικά με τις εγκαταστάσεις εξυπηρέτησης επισκεπτών, συστήματα εξοπλισμού, δράσεις και μέσα προβολής, είναι ένα κατ' εξοχήν διεπιστημονικό πεδίο έρευνας το οποίο απαιτεί τη συνεργασία και τη συνύπαρξη διαφορετικών επιστημονικών ειδικοτήτων. Επιπλέον, ο πολυ-παραμετρικός χαρακτήρας της εκάστοτε μελέτης συντήρησης, καθιστά την κάθε περίπτωση μνημείου ως «μοναδική» με τους δικούς της ιδιαίτερους μηχανισμούς διάβρωσης -περιβαλλοντικούς ή ανθρωπογενείς- καθώς και τις δικές της λύσεις για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που οδηγούν στην απώλεια των αυθεντικών υλικών.

Η απειλή που δέχεται σήμερα η πολιτισμική κληρονομιά, τόσο λόγω των περιβαλλοντικών φορτίων ή των διάφορων ενδογενών και εξωγενών διαβρωτικών παραγόντων, όσο και λόγω του ίδιου του χρόνου που επιταχύνει τη φθορά των υλικών, έχει συντελέσει στην συνεχή εξέλιξη των μεθόδων και τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τη διατήρηση της. Η κατάσταση των δομικών υλικών ενός κτιρίου, ανεξάρτητα από την τυπολογία που παρουσιάζουν, εξαρτάται από τη γενικότερη κατάσταση που βρίσκεται το κτίριο που συγκροτούν. Οι οποιοσδήποτε επεμβάσεις συντήρησης τείνουν να επιβραδύνουν τη φθορά των υλικών και των δομών που το αποτελούν.

Ήδη από την αρχαιότητα έχει εφαρμοσθεί η αποκατάσταση ή αντικατάσταση λίθων προκειμένου να επιβραδυνθούν οι διάφορες διαδικασίες φθοράς των κτιρίων και των μνημείων. Το πρώτο διεθνές έγγραφο που διατυπώνει γενικές αρχές για τη συντήρηση και αποκατάσταση των ιστορικών μνημείων είναι το κείμενο της «Χάρτας των Αθηνών» για την Αποκατάσταση των Ιστορικών Μνημείων, που εγκρίθηκε από το 1^ο Διεθνές Συνέδριο Αρχιτεκτόνων και Τεχνικών των Ιστορικών Μνημείων στην Αθήνα το 1931¹. Διατυπώθηκε τότε πώς τα μνημεία πλήττονται από τους ολοένα αυξανόμενους διαβρωτικούς ατμοσφαιρικούς παράγοντες και συνεπώς ενδείκνυται, προκειμένου να επιβραδυνθεί το φαινόμενο, η συνετή χρήση σύγχρονων τεχνικών, διαφυλάσσοντας την αισθητική ακεραιότητα των μνημείων. Μετά την πάροδο 33 ετών πραγματοποιήθηκε επανεξέταση των αρχών της Χάρτας των Αθηνών κατά τη διάρκεια του 2^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου που πραγματοποιήθηκε στη Βενετία το 1964. Οι αναθεωρημένες κατευθυντήριες γραμμές συνοψίζονται στον Χάρτη της Βενετίας² όπου, όσον αφορά τη χρήση των σύγχρονων υλικών στην αποκατάσταση και τη συντήρηση αναφέρεται ότι, όπου οι παραδοσιακές τεχνικές αποδεικνύονται ανεπαρκείς, η συντήρηση ενός μνημείου μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση οποιασδήποτε σύγχρονης τεχνικής, η αποτελεσματικότητα της οποίας έχει αποδειχθεί με επιστημονικά και εμπειρικά δεδομένα.

Η έννοια της αναστρεψιμότητας (reversibility) των επεμβάσεων απασχόλησε την επιστημονική κοινότητα, η οποία άρχισε να εξετάζει κατά πόσο θα μπορούσε να αποτελέσει έναν εφικτό στόχο. Η πρόταση ήταν να αντικατασταθεί ο εξιδανικευμένος και ως εκ τούτου ανέφικτος όρος της αναστρεψιμότητας από την πιο πρακτική

¹ ICOMOS (1996) The Athens Charter for the Restoration of Historic Monuments. Adopted at the First Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments. Athens 1931

² ICOMOS (1966) The Venice Charter International Charter for the conservation and Restoration of Monuments and Sites. Approved by the 2nd International Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments. Venice, 1964

«δυνατότητα ανακατεργασίας» (re-treatability) τονίζοντας παράλληλα τη σημασία και της συμβατότητας (compatibility) των επεμβάσεων.

Μία περισσότερο επιστημονική προσέγγιση άρχισε να αναπτύσσεται στον κλάδο της συντήρησης και αποκατάστασης, καθώς πλέον απαιτούνταν εκτίμηση της κατάστασης των υλικών τόσο πριν όσο και μετά την κατεργασία, καθώς και μία συνολική αποτίμηση της αποτελεσματικότητας ενός υλικού σε σχέση με παλαιότερες επεμβάσεις. Η μελέτη της φθοράς των πορωδών λίθων ειδικότερα, αποτελεί σημαντικό σκέλος της επιστήμης της συντήρησης μνημείων, λόγω της ευρείας χρήσης της πέτρας ως δομικό υλικό ιστορικών κατασκευών, καθώς και των αρκετών δυσκολιών που παρουσιάζει η διατήρησή της. Μία διαγνωστική μελέτη περιλαμβάνει αρχικά τον φυσικοχημικό και ορυκτολογικό χαρακτηρισμό τόσο των ιστορικών υλικών όσο και των προϊόντων διάβρωσης, μέσω μη καταστρεπτικών και εργαστηριακών τεχνικών. Στη συνέχεια, έπειτα από συνεκτίμηση όλων των ληφθέντων αποτελεσμάτων και παραμέτρων, γίνεται η επιλογή των μέτρων προστασίας (προληπτικής ή/και ενεργητικής συντήρησης), που αρμόζουν στην εκάστοτε περίπτωση.

Οι κύριες επεμβάσεις που αποτελούν μια ολοκληρωμένη επέμβαση συντήρησης συνίστανται σε: καθαρισμός, συγκόλληση, πλήρωση, στερέωση και προστασία³. Αυτές δεν είναι όλες αναγκαίες και δεν είναι πάντα εφικτό να εκτελούνται με τη σειρά που έχουν προαναφερθεί. Η επιλογή του υλικού και της τεχνικής εφαρμογής πραγματοποιείται βάσει κατάλληλων δοκιμών που πρέπει να γίνονται σε εξειδικευμένα εργαστήρια για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητάς τους. Οποιαδήποτε επέμβαση που πραγματοποιείται σε μια συγκεκριμένη ζώνη δεν πρέπει να είναι επιβλαβής σε γειτνιάζουσες ζώνες (π.χ. νερά έκπλυσης μιας επιφάνειας). Τα κύρια χημικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των προϊόντων που εφαρμόζονται πρέπει να αναφέρονται και καταγράφονται ρητά. Επιπλέον, όλες οι επεμβάσεις που προβλέπουν τη χρήση χημικών ουσιών (π.χ. διαλυτών, συνθετικών πολυμερών, κ.τ.λ.) και μηχανικού εξοπλισμού θα πρέπει να τηρούνται αυστηρά τα πρότυπα περιβαλλοντικής υγιεινής και ασφάλειας των εργαζομένων. Διάφορες χημικές ουσίες όπως είναι η υδρύαλος, τα φθοροπυριτικά και ο πυριτικός αιθυλεστέρας έχουν δοκιμαστεί στη στερέωση του λίθου. Οργανικές ενώσεις επίσης, όπως ακρυλικά και εποξικές ρητίνες έχουν εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα.

1.2 Η χρήση των λίθων σε ιστορικές κατασκευές

Οι λίθοι αποτελούν το κατεξοχήν δομικό υλικό στην ιστορία της αρχιτεκτονικής, η χρήση των οποίων στην οικοδομική ξεκινάει από τη νεολιθική εποχή, με τη δημιουργία των πρώτων οικισμών. Στην αρχαία Αίγυπτο οι λίθοι που χρησιμοποιούνταν ήταν ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι και γρανίτες, ενώ αναλόγως των ιδιοτήτων του κάθε λίθου γινόταν και η χρήση του. Στους αρχαίους πολιτισμούς της Δυτικής Ασίας (Ασσυροβαβυλώνιοι) γινόταν επίσης χρήση των λίθων, κυρίως δε του αλάβαστρου, συνήθως στις βάσεις κτιρίων για τη γλυπτική διακόσμησή τους αλλά και σε δάπεδα, ταράτσες και υποθεμελιώσεις.

Σε μέγιστη χρήση ήταν ο λίθος στην μινωική Κρήτη αλλά και την μυκηναϊκή Ελλάδα, τα είδη του οποίου δεν περιορίζονταν στον πωρόλιθο, που υπήρχε σε αφθονία, αλλά επεκτείνονταν σε διαφόρων ειδών ασβεστόλιθους (σιδηρόπετρα), καθώς και σε γυψόλιθους, είδος αλάβαστρου που υπήρχε στο νησί της Κρήτης σε σχετική αφθονία.

³ Normal 20/85 Interventi conservativi: progettazione esecuzione e valutazione preventiva

Στην μυκηναϊκή Ελλάδα, στα μεγάλα ταφικά μνημεία, συναντώνται τόσο τοιχοποιίες λαξευτές από πωρόλιθο, όσο και θολωτές κατασκευές από λαξευτή πέτρα. Επιπλέον, στα τείχη των μυκηναϊκών ακροπόλεων συναντάται το κυκλώπειο σύστημα τοιχοποιίας, σύμφωνα με το οποίο πελώριοι λίθοι με στοιχειώδη κατεργασία κτίζονταν χωρίς παρεμβολή κονιάματος, ενώ τα μεταξύ τους κενά κλείνονταν με μικρότερους λίθους.

Κατά την αρχαϊκή, κλασική και ελληνιστική περίοδο, ο λίθος κυριαρχεί σε μνημειώδη κτήρια, ενώ κατά τον 6ο αιώνα π.Χ. έγινε μέγιστη χρήση του πωρόλιθου. Με το όνομα αυτό εννοούνται πετρώματα μαλακά, ιζηματογενή, με ενιαία μάζα, σε χρώμα υποκίτρινο ή ελαφρά κιτρινέρυθρο. Κατά την αρχαϊκή περίοδο χρησιμοποιήθηκαν πολλών ειδών πωρόλιθοι, μεταξύ των οποίων ήταν ο κογχυλιάτης λίθος και ο καστανέρυθρος πωρόλιθος, ενώ είχε ήδη αρχίσει να εμφανίζεται το μάρμαρο (Πάρου, Νάξου και Θάσου) κυρίως σε συνδυασμό με πωρόλιθο, σε σημεία που ήταν περισσότερο εκτεθειμένα στην υγρασία ή δέχονταν γλυπτική ή ζωγραφική διακόσμηση. Κατά την κλασική περίοδο ξεκίνησε η εκμετάλλευση του Πεντελικού μαρμάρου, το οποίο βρήκε ευρεία χρήση κατά την εποχή αυτή. Πρόκειται για μάρμαρο λευκό, λεπτόκοκκο και σχετικά διαφανές, το οποίο λόγω των ελάχιστων προσμειξεων σιδήρου που περιέχει, αποκτά στην ατμόσφαιρα τη γνωστή ερυθρωπή απόχρωση.

Στην Ρωμαϊκή αρχιτεκτονική γινόταν μεγάλη χρήση φυσικών λίθων και μαρμάρων, τόσο λευκών όσο και έγχρωμων. Σε ευρεία χρήση ήταν επίσης ο τραβερτίνης καθώς και τα ηφαιστειογενή πετρώματα, είδη που ήταν συνηθισμένα στην περιοχή. Οι λίθοι εξακολούθησαν να χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό και στις επόμενες ιστορικές περιόδους (παλαιοχριστιανική, Βυζαντινή και μεσαιώνα), ως υλικά δομής κυρίως των τοιχοποιιών, έπειτα από διάφορες κατεργασίες και με ποικίλους τρόπους εφαρμογής.⁴

1.3 Οι φυσικοί λίθοι

1.3.1 Ορυκτά και πετρώματα

Οι φυσικοί λίθοι προέρχονται από τα πετρώματα των επιφανειακών στρωμάτων του στερεού φλοιού της γης, ενώ η λήψη τους γίνεται στα λατομεία μέσω εξόρυξης. Τα πετρώματα (rocks) σχηματίζονται με φυσικό τρόπο μέσω γεωλογικών διεργασιών και εμφανίζονται στο στερεό φλοιό της γης ως αυτοτελείς ομοιόμορφες μάζες με ή χωρίς γεωμετρικότητα και συνήθως με σαφή περατωτικά όρια. Τα πετρώματα στη συντριπτική τους πλειονότητα αποτελούνται από αθροίσματα ορυκτών, που το καθένα τους προέρχεται από την ένωση πολλών στοιχείων. Χαρακτηρίζονται από μία μεγάλη ποικιλία, που οφείλεται στους πολυάριθμους συνδυασμούς ορυκτών για τις διάφορες συνθήκες επιφάνειας και βάθους⁵⁶.

Για να χαρακτηριστεί μία χημική ένωση ως ορυκτό (mineral), πρέπει να έχει σχηματιστεί με φυσικό τρόπο, να είναι στερεή και γενικά ανόργανης προέλευσης, να έχει συγκεκριμένη χημική σύσταση ή μεταβαλλόμενη σε καθορισμένα πλαίσια και τέλος, απόλυτα τακτοποιημένη εσωτερική οργάνωση (κρυσταλλική δομή). Τα ορυκτά

⁴ Χ. Θ. Μπούρας "Μαθήματα Ιστορίας της αρχιτεκτονικής", Α Τόμος – Εκδόσεις Συμμετρία & Β Τόμος – Εκδόσεις Μέλισσα Αθήνα (1999)

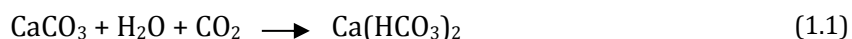
⁵ Δ.Ι. Παπανικολάου, Χρ.Ι. Σίδερης, "Γεωλογία, η Επιστήμη της Γης", Εκδόσεις Πατάκη, Αθήνα (2007)

⁶ Π.Γ. Μαρίνου, "Κεφάλαια Γεωλογίας Μηχανικού", Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. – Γεωτεχνικός τομέας, Αθήνα (1993)

είναι προϊόντα χημικών αντιδράσεων, που γίνονται σε καθορισμένα πλαίσια πίεσης και θερμοκρασίας είτε στο εσωτερικό της γης είτε στην επιφάνεια. Τα ορυκτά από τους συνδυασμούς των οποίων προκύπτουν τα κάθε είδους γήινα πετρώματα ονομάζονται πετρογενετικά. Τα κύρια πετρογενετικά ορυκτά, με την αντίστοιχη συμμετοχή τους στην σύσταση του εξωτερικού τμήματος του φλοιού της γης είναι: Άστριοι (57,9%), Πυρόξενοι, αμφίβολοι, ολιβίνης (16,3%), Χαλαζίας (12,6%), Μαρμαρυγίες (3,3%), Ασβεστίτης (1,5%), Αργιλικά ορυκτά (1%), Λειμωνίτης (0,3%), Δολομίτης (0,1%) και Σερπεντίνης, γλωρίτης, ανυδρίτης, γύψος, και άλλα οξείδια του Fe κ.λπ. (3,3%).

Ο χαλαζίας, από τα πιο σπουδαία πετρογενετικά ορυκτά που συναντώνται και στις τρεις κατηγορίες πετρωμάτων (πυριγενή - ιζηματογενή - μεταμορφωμένα) είναι καθαρό κρυσταλλικό οξείδιο του πυριτίου (SiO₂). Έχει μεγάλη σκληρότητα και είναι πολύ ανθεκτικός στους αποσθρωτικούς παράγοντες, ενώ τα πετρώματα που περιέχουν χαλαζία σε σημαντικό ποσοστό, συνήθως έχουν υψηλές τιμές αντοχής.

Από τα ανθρακικά ορυκτά το πιο σημαντικό είναι ο ασβεστίτης (CaCO₃). Είναι σχεδόν αποκλειστικό συστατικό των ασβεστόλιθων, της κρητίδας (κιμωλίας) και του μαρμάρου. Περιέχεται επίσης σε μεγάλο ποσοστό σε άλλα ιζηματογενή πετρώματα όπως είναι οι μάργες, οι ψαμμίτες ή τα κροκαλοπαγή πετρώματα. Το κύριο ορυκτοδιαγνωστικό του χαρακτηριστικό είναι ότι αναβράζει ζωηρά ακόμη και σε ψυχρό αραιό διάλυμα HCl. Σχηματίζεται από καθιζήσεις του CaCO₃ σε ύδατα, όπου λαμβάνει χώρα η ιοντική διάλυση όξινου ανθρακικού ασβεστίου Ca(HCO₃)₂. Επίσης, προσβάλλεται από το νερό που περιέχει CO₂ (π.χ. νερό της βροχής) και διαλύεται ως εξής:



1.3.2 Είδη πετρωμάτων

Τα πετρώματα, ανάλογα με τον τρόπο γένεσης και τις συνθήκες σχηματισμού τους ταξινομούνται σε πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωμένα.

1.3.2.1 Πυριγενή πετρώματα

Τα πυριγενή πετρώματα σχηματίζονται από την ψύξη και τη λιθοποίηση του μάγματος μέσα στο φλοιό ή στην επιφάνεια. Τέτοια πετρώματα δομούν το εσωτερικό της γης και το μεγαλύτερο ποσοστό του στερεού φλοιού. Ανάλογα με το χρόνο και το βάθος στερεοποίησης του μάγματος, διακρίνονται σε επιμέρους κατηγορίες: Όταν η στερεοποίηση του μάγματος λαμβάνει χώρα αργά μέσα στο φλοιό σε μεγάλο βάθος, τα πετρώματα που δημιουργούνται ονομάζονται βαθυγενή ή πλουτωνίτες και καθώς η κρυστάλλωση είναι βραδεία, οδηγεί στη δημιουργία μέσο/χονδρόκοκκων κρυστάλλων, συχνά ορατών με γυμνό μάτι. Τέτοια πετρώματα είναι οι γρανίτες, οι διορίτες, οι συηνίτες και οι γάββροι. Αντίθετα, όταν η στερεοποίηση λαμβάνει χώρα απότομα στην επιφάνεια του φλοιού της γης, τα πετρώματα που δημιουργούνται ονομάζονται ηφαιστίτες ή εκρηξιγενή. Λόγω της απότομης ανόδου του μάγματος στην επιφάνεια της γης, η θερμοκρασία του πέφτει απότομα και σχηματίζονται υαλώδεις ή μικροκρυσταλλικές μάζες. Τέτοια πετρώματα είναι ο βασάλτης και ο ρυόλιθος.

1.3.2.2 Ιζηματογενή πετρώματα

Αποτελούν το λεπτό επιφανειακό επίστρωμα του φλοιού και προκύπτουν από τη λιθοποίηση χαλαρού υλικού (ιζήματα) σε επιφανειακές συνθήκες (από την καταστροφή δηλαδή προϋπαρχόντων πετρωμάτων). Τα υλικά αποσθρώσεως ή αποσπάσεως από το υγιές πέτρωμα μεταφέρονται είτε με τη βαρύτητα είτε με τον

αέρα, είτε, κυρίως, με τα ρέοντα νερά ή μέσα σε λίμνες και θάλασσες. Εκεί με την πάροδο του χρόνου και τη συνεχή επισώρευση, τα χαλαρά ή απλώς συνεκτικά υλικά, μετατρέπονται σε συμπαγή, δηλαδή σε πετρώματα (διαγένεση). Ανάλογα με τον τρόπο που πραγματοποιείται η όλη διαδικασία έχουμε τα ακόλουθα:

Μηχανικά ή κλαστικά ιζήματα, όπου τα περιεχόμενα ορυκτά προέρχονται από πρωτογενή μαγματικά πετρώματα ή την αποσάθρωση με μηχανικές διεργασίες προϋπαρχόντων ιζηματογενών ή μεταμορφωσιγενών πετρωμάτων. Τυπικά κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα αποτελούν τα κροκαλοπαγή, τα λατυποπαγή και ο ψαμίτιης.

Χημικά ιζήματα. Τα χημικά ιζήματα είναι το αποτέλεσμα απόθεσης ορυκτών από υδατικά διαλύματα με ανόργανες χημικές διαδικασίες (π.χ. εξάτμιση νερού). Στη φύση η διαφοροποίηση μεταξύ χημικών και κλαστικών δεν είναι εύκολη. Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες έχουν συνήθως προσμίξεις, ενώ αναμιγνύονται με άργιλο σε διάφορες αναλογίες. Στα χημικά ιζηματογενή πετρώματα ανήκει ο ασβεστόλιθος, στον οποίο γίνεται ειδική αναφορά στη συνέχεια, ο δολομίτης, ο τραβερτίνης και ο όνυχας-μάρμαρο (αλάβαστρο).

Οργανικά ή βιογενή ιζήματα. Πρόκειται για πετρώματα που δημιουργήθηκαν από συσσώρευση οργανικής ύλης (φυτικής ή ζωικής, π.χ. ασβεστόλιθοι που προέκυψαν από συσσώρευση κελυφών ζώων από CaCO_3). Βιογενή ιζηματογενή πετρώματα είναι οι οργανογενείς ασβεστόλιθοι, η κιμωλία και οι κερατόλιθοι.

1.3.2.3 Μεταμορφωμένα πετρώματα

Πρόκειται για πετρώματα που προκύπτουν από τη μεταμόρφωση πυριγενών ή ιζηματογενών πετρωμάτων στα βαθύτερα τμήματα του φλοιού, μετά από ιστολογικές, ορυκτολογικές και χημικές μεταβολές, χωρίς όμως να υποστούν τήξη.

Τα πυριγενή και ιζηματογενή πετρώματα υπόκεινται σε αυξημένες πιέσεις και θερμοκρασίες και στη δράση θερμών διαλυμάτων και αερίων, όταν βρεθούν λόγω γεωλογικών διεργασιών σε μεγάλα βάθη και ανακρυσταλλώνονται σε πιο σταθερές ορυκτές φάσεις. Αναπτύσσονται έτσι νέα ορυκτά που χημικά προσομοιάζουν το μητρικό υλικό αλλά είναι πιο σταθερά στις νέες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η διαδικασία είναι αργή και συχνά λαμβάνουν χώρα αναδιπλώσεις (λόγω κίνησης των μαζών). Η θερμότητα που οφείλεται στη γεινίαση με πυριγενής μάζες, ή στη γεωθερμική δραστηριότητα, επιφέρει πλαστικότητα στα πετρώματα, επιτρέποντας τη μοριακή διάχυση από το ένα στρώμα στο άλλο, διαδικασία που διαρκεί εκατομμύρια χρόνια. Τα κυριότερα μεταμορφωμένα πετρώματα είναι το μάρμαρο, που προέρχεται από τη μεταμόρφωση του ασβεστόλιθου, ο γνεύσιος, ο σχιστόλιθος και ο σερπεντίτης.

1.3.3 Ο ασβεστόλιθος

Οι ασβεστόλιθοι έχουν προέλθει είτε από βιογενή, είτε από χημικά ιζήματα, είτε από συνδυασμό βιογενών και χημικών ιζημάτων. Πρόκειται για ιζηματογενή πετρώματα, που έχουν ως κύριο ορυκτολογικό συστατικό τον ασβεστίτη (CaCO_3). Επομένως η χημική σύσταση ενός καθαρού ασβεστολιθικού πετρώματος είναι CaO 56%, CO_2 44%. Συνήθως, όμως, οι ασβεστόλιθοι περιέχουν διάφορες προσμίξεις ενώσεων οξειδίων και υδροξειδίων του αργιλίου (<5%), του σιδήρου κ.ά., η παρουσία των οποίων επηρεάζει και το χρωματισμό των πετρωμάτων. Συχνά περιέχουν απολιθώματα τα οποία μας βοηθούν να εκτιμήσουμε την ηλικία και την προέλευσή τους. Η μεταμόρφωση του ασβεστόλιθου δίνει στο πέτρωμα κρυσταλλικό χαρακτήρα και οδηγεί στο σχηματισμό του μαρμάρου. Οι ασβεστόλιθοι που περιέχουν 5-15% MgO

καλούνται μαγνησιούχοι ασβεστόλιθοι, ενώ όταν η περιεκτικότητά τους σε MgO είναι πάνω από 15% καλούνται δολομιτικοί ασβεστόλιθοι. Η κύρια χρήση των ασβεστόλιθων είναι στην οικοδομική.

Τα ασβεστολιθικά πετρώματα, εκτός από τα απολιθώματα που τα χαρακτηρίζουν, έχουν και όψη που ποικίλλει ανάλογα με την περίοδο και το χώρο που έλαβε χώρα η ιζηματογένεση. Έτσι, οι ασβεστόλιθοι των διάφορων γεωλογικών περιόδων παρουσιάζουν μακροσκοπικές διαφορές, οι οποίες αποτελούν καθοδηγητικά στοιχεία για τη στρωματογραφική τους διαίρεση. Συνεπώς, τόσο οι προσμείξεις, όσο και η θέση της ιζηματογένεσης των ασβεστολιθικών αποθέσεων, είτε είναι σε αβαθή είτε σε βαθιά γεωσύγκλινα, σχετίζονται με το χρώμα των ασβεστόλιθων. Γενικά, οι μαύροι ασβεστόλιθοι έχουν σχηματισθεί σε αβαθή νερά, κοντά σε παράκτιες ζώνες όπου παρασύρονται διάφοροι χερσαίοι οργανισμοί. Οι κόκκινοι ή οι ροδόχρωμοι οφείλουν το χρώμα τους σε οξειδία του σιδήρου (αιματίτη). Οι γκριζοκίτρινοι ασβεστόλιθοι οφείλουν το χρώμα τους στην παρουσία διθειούχου σιδήρου σε λεπτότατο διαμερισμό, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ιζηματογένεσή τους έλαβε χώρα σε αβαθή νερά, αφού ο διθειούχος σίδηρος προέρχεται από την αποσύνθεση οργανικών ουσιών με την περαιτέρω οξειδωσή τους. Το ειδικό βάρος των ασβεστόλιθων είναι συνήθως 2,7, ενώ η αντοχή τους στη θλίψη κυμαίνεται από 900-1900 kg/cm², ανάλογα με την περιεχόμενη ποσότητα αργίλου.

1.4 Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των λίθων

1.4.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα (ρ) ενός υλικού μπορεί να διακριθεί σε πραγματική (ρ_{real}) και φαινόμενη ή φαινομενική (ρ_{bulk}). Η διαφορά ανάμεσα στα δύο μεγέθη είναι ότι η τιμή της φαινόμενης πυκνότητας συμπεριλαμβάνει την ύπαρξη του πορώδους, σε αντίθεση με την πραγματική, η αποτελεί ένδειξη της ορυκτολογικής σύστασης και της φύσης του υλικού. Για παράδειγμα το δολομιτικό μάρμαρο μπορεί να διαφοροποιηθεί από το ασβεστίτικο, λόγω της διαφορετικής πυκνότητας της εκάστοτε κύριας ορυκτολογικής φάσης (ασβεστίτης 2.710 g/cm³, δολομίτης 2.866 g/cm³). Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της φαινόμενης και της πραγματικής πυκνότητας. Μια απλή μέθοδος είναι η μέτρηση της άνωσης που ασκείται σε ένα δείγμα βυθισμένο στο νερό μέσω της μεθόδου του Αρχιμήδη⁷.

Οι τιμές της φαινόμενης πυκνότητας για αντιπροσωπευτικά πλουτωνικά πετρώματα κυμαίνονται μεταξύ 2,55 g/cm³ και 3,26 g/cm³. Σε αντίθεση με τα πλουτωνικά πετρώματα, όπου οι τιμές της φαινόμενης και της πραγματικής πυκνότητας είναι συχνά παρόμοιες λόγω του πολύ χαμηλού πορώδους, οι ιζηματογενείς λίθοι παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαφοροποίηση. Για παράδειγμα, σε δείγματα ψαμμίτη με τιμές πορώδους ~15% και πραγματικής πυκνότητας στα 2,67 g/cm³, η φαινόμενη πυκνότητα κυμαίνεται στα 2,27 g/cm³. Αυτό συμβαίνει διότι η φαινόμενη πυκνότητα επηρεάζεται σημαντικά από το πορώδες του υλικού, ενώ η πραγματική πυκνότητα σχετίζεται κατά κύριο λόγο με την ορυκτολογική σύσταση. Επίσης χαρακτηριστικές είναι οι διαφοροποιήσεις και για τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα, οι οποίες οφείλονται τόσο στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μικροδομής όσο και στις ποικίλες ορυκτολογικές φάσεις που συμμετέχουν στη σύστασή τους. Τα μεταμορφωμένα

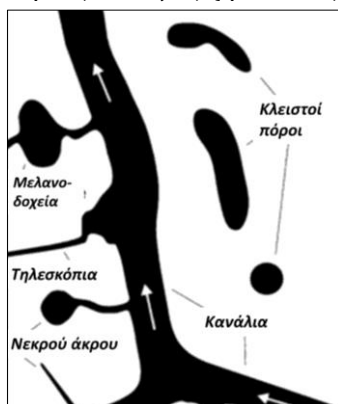
⁷ R.P. Monicard, Porosity of Reservoir Rocks. In Properties of Reservoir Rocks: Core Analysis, Springer (1980)

πετρώματα (~2,7 g/cm³), παρουσιάζουν πολύ μικρότερες αποκλίσεις, λόγω του πολύ μικρού, σχεδόν μηδενικού, ποσοστού πορώδους στη μάζα τους.

1.4.2 Πορώδες

Το πορώδες ενός λίθου ορίζεται από το λόγο του όγκου των κενών (πόροι) προς το συνολικό όγκο του δείγματος. Υπάρχουν δύο τύποι πορώδους, το ανοιχτό και το κλειστό, το άθροισμα των οποίων συνιστά το ολικό πορώδες. Το ανοιχτό πορώδες αντιπροσωπεύει το σύνολο των κενών χώρων που είναι προσβάσιμοι σε ρευστά, ενώ το κλειστό αναφέρεται σε απομονωμένους κενούς χώρους που περιβάλλονται από στερεή μάζα του υλικού.

Το πορώδες, επηρεάζει είτε έμμεσα είτε άμεσα τις σημαντικότερες φυσικό-μηχανικές ιδιότητες των πετρωμάτων για αυτό και θεωρείται κύρια παράμετρος του χαρακτηρισμού των υλικών. Το συνολικό πορώδες επηρεάζει ιδιότητες όπως είναι η πυκνότητα, οι μηχανικές αντοχές (αντοχή σε θλίψη, κάμψη ή εφελκυσμό) ή οι θερμικές ιδιότητες (θερμική αγωγιμότητα), ενώ το ανοιχτό πορώδες ενός υλικού παίζει κυρίαρχο ρόλο στην εξέλιξη των φαινομένων μεταφοράς ρευστών μέσω του υλικού. Για το λόγο αυτό το ανοιχτό πορώδες αποτελεί παράμετρο πρωταρχικού ενδιαφέροντος κατά τη μελέτη των φαινομένων φθοράς των φυσικών λίθων. Το μέγεθος ενός πόρου δίδεται από την ακτίνα των πόρων, ο υπολογισμός της οποίας βασίζεται στο κυλινδρικό μοντέλο (προσομοιάζοντας την ιδανική μορφή ενός πόρου). Ωστόσο, οι φυσικοί πόροι εμφανίζουν συνήθως πιο σύνθετη γεωμετρική μορφή (Εικόνα 1.1). Ως εκ τούτου, ο προσδιορισμός του μεγέθους του πόρου αντανακλά μόνο τη μικρότερη διάμετρο ή ακτίνα πόρου, η οποία είναι συνήθως ο λαϊμός (ή είσοδος) ενός πόρου.



Εικόνα 1.1. Κατάταξη πόρων ανάλογα με το σχήμα και την προσβασιμότητά τους από τα ρευστά

Υπάρχουν αρκετά διαφορετικά συστήματα κατάταξης του μεγέθους των πόρων των υλικών, κατά κύριο λόγο διαχωρίζοντάς τους σε μικρο-, μεσο- και μακρο- πόρους. Ωστόσο, είναι δύσκολο να υπάρξει ένα συνολικό σύστημα ταξινόμησης καθώς τα όρια μεταξύ των κατατάξεων ποικίλουν (Πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1. Συστήματα κατάταξης μεγέθους πόρων⁸

	Micropores (μm)	Mesopores (μm)	Macropores (μm)	Large pores (μm)
De Quervain (1967) ⁹	<5	5–200 (fine pores)	200–2,000 (coarse pores)	>2,000
Dubinin (1979) ¹⁰	0.003 to 0.0032– 0.0012 to 0.0014	0.2 to 0.4– 0.003 to 0.0032	<0.2–0.4	
IUPAC (Gregg & Sing 1982) ¹¹	<0.002	0.002–0.05	>0.05	
Klopfer (1985) ¹²	<0.1	0.1–1,000 (capillary pores)	>1,000	
DIN 66131 (1993) ¹³	<0.002	0.002–0.05	>0.05	
Kodikara et al. (1999) ¹⁴	1 to 30		10–1,000	

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των πόρων βασίζεται στην εξίσωση Washburn¹⁵, η οποία προέρχεται από το συνδυασμό του νόμου του Poiseuille για την ιξώδη ροή και την εξίσωση Young-Laplace για το τριχοειδές φαινόμενο:

$$r = -2\gamma \cos\theta / P \quad (1.2)$$

όπου r η ακτίνα του τριχοειδούς (πόρου), γ η επιφανειακή τάση του υγρού, θ η γωνία επαφής υγρού-στερεού και P η εφαρμοζόμενη πίεση. Η εξίσωση βασίζεται στην αρχή ότι κάθε τριχοειδής ακτίνα πόρου χαρακτηρίζεται από μία ορισμένη τιμή πίεσης που είναι απαραίτητη για να ωθήσει ένα ρευστό μέσα στον πόρο¹⁶. Αυτή η σχέση ισχύει μόνο για μη-διαβρέχοντα υγρά με γωνία επαφής $\theta > 90^\circ$, όπως ο υδράργυρος, όπου αποτελεί μη-διαβρέχον υγρό για όλες σχεδόν τις επιφάνειες. Ως εκ τούτου, σε εργαστηριακή κλίμακα, για την μελέτη του πορώδους και της κατανομής του μεγέθους των πόρων των πετρωμάτων, εφαρμόζεται κυρίως η τεχνική της πορομετρίας υδραργύρου (βλ. 4.2.1.4).

Η μέθοδος της Πορομετρίας Υδραργύρου μπορεί να μετρήσει το πορώδες και την κατανομή του μεγέθους των πόρων σε ένα εύρος ακτινών από περίπου 0,0020 μm έως 200 μm . Μεταξύ περίπου 0,001 μm και 0.1 μm η κατανομή ακτίνας πόρου και ο όγκος των πόρων μπορεί να προσδιοριστεί από τη μέθοδο ρόφησης αζώτου με βάση την θεωρία Brunauer-Emmett-Teller (BET). Η κατανομή πόρων ακτίνας μεταξύ 0,1 μm και 4,0 μm μπορεί μόνο να καθοριστεί αξιόπιστα με την πορομετρία υδραργύρου, ενώ

⁸ S. Siegesmund, H. Dürrast., Physical and mechanical properties of rocks, Stone in Architecture (pp.97-316) Springer, Berlin (2011)

⁹ F. De Quervain, Technische Gesteinskunde. Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Wissenschaften. Mineralogisch-geotechnische Reihe, Bd 1. Birkhäuser, Basel, (1967)

¹⁰ M.M. Dubinin, Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model. Proc Acad Sci USSR 8, 1691–1696 (1979)

¹¹ S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic, London. (1982)

¹² H. Klopfer Feuchte. In: Lutz P, Jenisch R, Klopfer H, et al. (eds) Lehrbuch der Bauphysik Teubner Verlag, Stuttgart (1985)

¹³ DIN 66131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), Berlin (1993)

¹⁴ J. Kodikara, S.L. Barbour, D.G. Fredlund, Changes in clay structure and behavior due to wetting and drying. In: 8th Australian-New Zealand Conference on Geomechanics, Australian Geomechanics, Australia (1999)

¹⁵ E.W. Washburn, A method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. Proc Nat Acad Sci 7, 115 (1921)

¹⁶ J.H. Doveton, Log analysis of petrofacies and lithofacies. GFZ Logging Course. Geoforschungszentrum Potsdam, Potsdam (1987)

για τους πόρους με ακτίνα $>4.0 \mu\text{m}$, της τάξης μακρο-, ένας συνδυασμός μεταξύ πορομετρίας και ανάλυσης εικόνας με βάση λεπτές τομές θα ήταν πιο κατάλληλος.

1.4.3 Ιδιότητες μεταφοράς υγρασίας

Το νερό αποτελεί έναν από τους κύριους παράγοντες φθοράς. Οι περισσότερες διαδικασίες φθοράς που λαμβάνουν χώρα στα δομικά υλικά ιστορικών κατασκευών εξαρτώνται από την παρουσία νερού (βλ παρ. 1.4) και ως εκ τούτου τα υδρομετρικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν κατά μεγάλο βαθμό τη σταθερότητα και ανθεκτικότητα των λίθων. Από την άλλη, η περιεκτικότητα των υλικών σε υγρασία εξαρτάται κατά μεγάλο βαθμό από το πορώδες του υλικού. Το πορώδες και η κατανομή του πορώδους σχετίζονται άμεσα με το ποσοστό πρόσληψης νερού, την κυκλοφορία του νερού διαμέσω του λίθου, καθώς και την τιμή της ειδικής επιφάνειας η οποία είναι διαθέσιμη για χημικές δράσεις. Οι κύριες ιδιότητες που σχετίζονται με την μεταφορά της υγρασίας διαμέσω των λίθων είναι η απορροφητική ικανότητα, η διαπερατότητα σε υδρατμούς, η απορρόφηση μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης, το ποσοστό πρόσληψης νερού, καθώς και οι μηχανισμοί ξήρανσης.

Η κινητήρια δύναμη διάδοσης των υδρατμών είναι η τάση για την αποκατάσταση ισορροπίας ανάμεσα σε ένα περιβάλλον υψηλότερης συγκέντρωσης υδρατμών και ένα χαμηλότερης. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία στον αέρα, δηλαδή, της σχετικής υγρασίας, ευνοείται η διαδικασία ρόφησης υδρατμών. Συνεπώς, μέσω της επιφανειακής διάχυσης υδρατμών στα τοιχώματα των πόρων, ευνοείται η ενδεχόμενη μεταφορά υγρασίας μέσω των τριχοειδών. Μέσω του υπολογισμού του ποσοστού πρόσληψης νερού, μπορεί να προσδιοριστεί ο βαθμός κορεσμού για ένα είδος λίθου. Επίσης σημαντική ιδιότητα των λίθων είναι η υδατοαπορρόφηση μέσω των τριχοειδών, όταν μόνο μία επιφάνεια του δείγματος έρχεται σε επαφή με νερό. Συμπληρωματική ιδιότητα προς την συνολική απορρόφηση και την τριχοειδή απορρόφηση νερού, είναι ο μηχανισμός ξήρανσης ενός πορώδους λίθου, ο οποίος σχετίζεται με την κίνηση του νερού και των υδρατμών κατά την έξοδο από το πορώδες δίκτυο.

1.5 Η φθορά των λίθων

1.5.1 Εισαγωγή – Ορισμός φθοράς

Ως συνέπεια της συνεχούς έκθεσης στους ατμοσφαιρικούς διαβρωτικούς παράγοντες, τα μνημεία και τα ιστορικά αντικείμενα κατασκευασμένα από φυσικό λίθο, άρχισαν να παρουσιάζουν ποικίλα συμπτώματα με την πάροδο του χρόνου. Ο λίθος συγκαταλέγεται ανάμεσα στα ανθεκτικά υλικά, έναντι άλλων δομικών υλικών όπως είναι το ξύλο. Ωστόσο, δεν παύει να παρουσιάζει μεγάλη επιδεκτικότητα στα διάφορα φαινόμενα φθοράς. Συμπτώματα φθοράς αναφέρονται ήδη στα συγγράμματα του Ηρόδοτου, όταν παρατήρησε την επιδείνωση των λίθων των πυραμίδων της αρχαίας Αιγύπτου, κατά τον 5ο αιώνα π.Χ. Μερικά από τα συχνότερα είναι η αποσάθρωση, αποφλοίωση ή αποκόλληση επιφανειακών στρώσεων, καθώς και οι χρωματικές αλλοιώσεις όπως οι εξανθήσεις αλάτων και ο σχηματισμός κρουστών στις επιφάνειες.

Η διαδικασία αλλοίωσης των χημικών, φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των δομικών υλικών ακολουθεί ένα πολύπλοκο μηχανισμό και για το λόγο αυτό, οι λέξεις

και οι ορισμοί που χρησιμοποιούνται κατά την περιγραφή της ποικίλουν. Ο όρος διάβρωση κατά κύριο λόγο αναφέρεται σε μεταλλικά υλικά, ωστόσο συμβαίνει πολύ συχνά στη φύση και τα αποτελέσματά της είναι ορατά και σε μη μεταλλικές κατασκευές (όπως π.χ. η διάβρωση του μαρμάρου λόγω της όξινης βροχής). Ο γενικός ορισμός της διάβρωσης των τεχνητών και φυσικών υλικών, όπως προκύπτει από συνδυασμό των ορισμών που δόθηκαν στα πλαίσια του Διεθνούς Συμβουλίου για τη Διάβρωση (International Corrosion Council) είναι ο ακόλουθος: «Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας [εξωτερικής και εσωτερικής (πόροι)] των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικού».

Στην περίπτωση των φυσικών λίθων, χρησιμοποιείται περισσότερο ο όρος φθορά για την περιγραφή των εν λόγω φαινομένων. Ως φθορά ορίζεται «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». Συνήθως η εμφάνιση κάποιου τύπου φθοράς είναι αποτέλεσμα της συνέργειας δύο ή περισσότερων διαβρωτικών παραγόντων, ενώ ένας τύπος φθοράς μπορεί να οδηγήσει σε αλυσιδωτή δράση περαιτέρω μηχανισμών. Τα φαινόμενα φθοράς σε γενικές γραμμές εξαρτώνται από τα ίδια τα υλικά και την επιδεκτικότητα τους στη φθορά, από την ποιότητα της ατμόσφαιρας, από τις κλιματολογικές συνθήκες και το μικροκλίμα. Όλα τα υλικά ακολουθούν τις επιταγές του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου, ο οποίος καθορίζει την αυθόρμητη εξέλιξη των φαινομένων προς καταστάσεις μικρότερης ελεύθερης ενέργειας (G), ελεύθερης ενθαλπίας (H), χημικού δυναμικού (μ), και μεγαλύτερης εντροπίας (S). Η τάση αυτή των υλικών να υποβαθμίζονται ενεργειακά και να μετασχηματίζονται σε άλλα σταθερότερα, αποτελεί το κύριο αίτιο της φθοράς τους. Τα δομικά υλικά που στην πλειοψηφία τους είναι ανισότροπα, κατά τη δυναμική διεργασία της φθοράς, εκτός από ενεργειακή υποβάθμιση υφίστανται αύξηση της εντροπίας τους, δηλαδή αύξηση της αταξίας των φάσεων του συστήματός τους. Στην περίπτωση των πετρωμάτων, αυτό συνεπάγεται ρηγμάτωση του κρυσταλλικού τους πλέγματος, διάχυση ιόντων τους προς το περιβάλλον και σχηματισμό νέων μορφωμάτων στην επιφάνειά τους. Οι νέες φάσεις που σχηματίζονται στην επιφάνεια των δομικών υλικών, βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το περιβάλλον. Τα φαινόμενα της φθοράς, εκδηλώνονται στις διεπιφάνειες περιβάλλοντος-υλικών και είναι συνάρτηση τόσο ενδογενών όσο και εξωγενών παραγόντων^{17 18}.

1.5.2 Παράγοντες φθοράς

Προκειμένου να εκτιμηθεί η σημασία των διαφόρων διεργασιών υποβάθμισης, μια κατανόηση των υποκείμενων μηχανισμών είναι απαραίτητη. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τον εκάστοτε τύπο φθοράς ποικίλουν και μπορεί να σχετίζονται είτε με το κλίμα, τη γεωγραφική θέση, τον προσανατολισμό και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, είτε με τη φύση των δομικών υλικών και την επιδεκτικότητά τους στη φθορά. Επιπλέον, οι μηχανισμοί φθοράς μπορεί να είναι ταχέως εξελισσόμενοι, όπως για παράδειγμα τα αιφνίδια ή φυσικά φαινόμενα, ή βραδέως εξελισσόμενοι, όπως η

¹⁷ M.A. Steiger, E. Charola, K. Sterflinger, *Weathering and deterioration, Stone in Architecture*, (pp.227-316) Springer, Berlin (2011)

¹⁸ Α. Μοροπούλου, Διδακτικές σημειώσεις στο μάθημα "ΥΛΙΚΑ Ι: Φυσικοχημεία της Φθοράς και Τεχνική της Συντήρησης των Δομικών Υλικών", Ε.Μ.Π., Τμ. Χημ.-Μηχ., Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Αθήνα 1998

περίπτωση της δράσης των διαλυτών αλάτων.

Οι παράγοντες φθοράς διακρίνονται σε φυσικό-μηχανικούς, χημικούς και βιολογικούς. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι κύριοι παράγοντες φθοράς, οι μηχανισμοί δράσης τους, καθώς και τα κύρια συμπτώματα φθοράς που παρουσιάζονται στα υλικά.

Πίνακας 1.2. Παράγοντες φθοράς των λίθων

Παράγοντες Φθοράς	Μηχανισμός δράσης	Κύρια συμπτώματα φθοράς
<p>Φυσικό-μηχανικοί <i>Θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, Ασύμβατα γειτονικά υλικά, Παγετός, Κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων, Διόγκωση μεταλλικού σπλισμού, Αιφνίδια γεγονότα, Φυσικές καταστροφές</i></p> <p>Χημικοί <i>Ατμοσφαιρική ρύπανση, Αργιλο-πυριτική αντίδραση, Δράση του νερού (μεταφορά ατμοσφαιρικών ρυπαντών, διαλυτική δράση σε κάποιους τύπους λίθου, μεταφορά και κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων, ανερχόμενη υγρασία)</i></p> <p>Βιολογικοί <i>Χημικές διεργασίες μέσω της δράσης προϊόντων, Ανάπτυξη τάσεων στο υπόστρωμα λόγω συστολών-διαστολών</i></p>	<p>Ανάπτυξη τάσεων στον λίθο</p> <p>Χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό του λίθου</p> <p>Ανάπτυξη μικροοργανισμών</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ρηγμάτωση • Απολέπιση επιφανειακών στρωμάτων • Εξάνθηση • Απώλεια συνοχής • Ανάπτυξη επιφανειακών κρουστών • Χρωματική αλλοίωση • Διόγκωση λόγω του σχηματισμού μεγαλύτερων ενώσεων • Σχηματισμός όξινων διαλυμάτων, επιβλαβών για το λίθο • Πρόσληψη υγρασίας με περαιτέρω επιπτώσεις στο λίθο

Η μηχανική ή φυσική φθορά αφορά σε μηχανική χαλάρωση των δομών και διαχωρισμό των συστατικών του υλικού λόγω θλιπτικών, εφελκυστικών ή διατμητικών τάσεων, αναπτυσσόμενων δυνάμεων εντός του υλικού λόγω ανισοτροπίας, ή διαδικασιών που σχετίζονται με την παρουσία διαλυτών αλάτων και των κύκλων ύγρανσης – ψύξης. Η χημική φθορά, περιλαμβάνει τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο υλικό υπό την επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων ή λόγω θερμοδυναμικής αστάθειας ορισμένων συστατικών του υλικού. Τέλος, η βιολογική φθορά αφορά τη διαβρωτική δράση διαφόρων οργανισμών στα υλικά και σχετίζεται με τις δύο προηγούμενες κατηγορίες. Ο σημαντικότερος παράγοντας φθοράς είναι το νερό, καθώς η παρουσία και συμμετοχή του (με άμεσο ή έμμεσο τρόπο) σε χαρακτηριστικά φαινόμενα ενισχύει την δράση τόσο των μηχανικών όσο και των χημικών και βιολογικών αιτιών. Η διαβρωτική του δράση είναι έντονη και στις τρεις φυσικές του καταστάσεις (πάγος, υγρό, υδρατμοί).

1.5.2.1 Φυσικο-μηχανικοί παράγοντες φθοράς

Οι μηχανικοί παράγοντες φθοράς, ανάλογα με τα αίτια πρόκλησής τους, διακρίνονται σε εξωτερικούς και εσωτερικούς. Οι εξωτερικοί μηχανικοί παράγοντες αφορούν στις ακραίες θερμοκρασιακές μεταβολές ή άνισες κατανομές θερμοκρασίας καθώς και στις τάσεις που μπορούν να αναπτυχθούν μεταξύ γειτονικών υλικών λόγω

ασυμβατότητας (διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής). Επίσης, στα φαινόμενα φθοράς λόγω εξωτερικών μηχανικών παραγόντων συγκαταλέγονται και οι καταπονήσεις των δομικών υλικών από τις σεισμικές δονήσεις ή άλλες ανθρωπογενείς ή όχι καταστροφές. Από την άλλη, οι εσωτερικοί μηχανικοί παράγοντες, σχετίζονται με τη μεταβολή των χαρακτηριστικών της μικροδομής των υλικών, λόγω της κρυστάλλωσης διαλυτών αλάτων, ή του σχηματισμού πάγου στο πορώδες δίκτυο.

Θερμοκρασιακές μεταβολές

Οι ακραίες θερμοκρασιακές μεταβολές ή οι άνισες κατανομές θερμοκρασίας σε δομικά υλικά δύναται να αποτελέσουν την αφορμή για την ανάπτυξη τάσεων σε αυτά, με αποτέλεσμα την εκκίνηση φυσικο-μηχανικών διαδικασιών φθοράς. Εάν δε, οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις λαμβάνουν χώρα σε πορώδη υλικά παρουσία υγρασίας, τα φαινόμενα περιπλέκονται και συσχετίζονται με τις μεταβολές της φυσικής κατάστασης του νερού (π.χ. σχηματισμός πάγου).

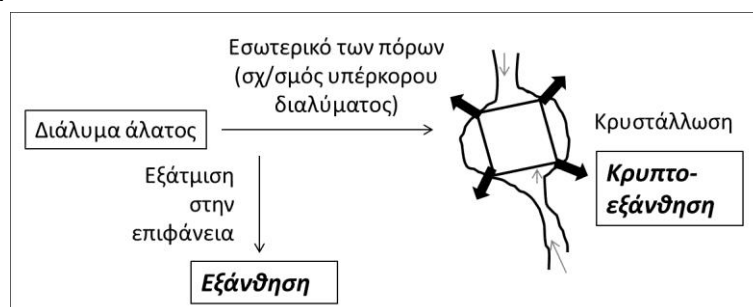
Ιδιαίτερα επιρρεπή στις θερμοκρασιακές μεταβολές του περιβάλλοντος δομικά υλικά, είναι τα μάρμαρα και οι ασβεστόλιθοι, δεδομένου της ανισοτροπίας που παρουσιάζουν. Τα εν λόγω δομικά υλικά, ενώ θεωρητικά δύναται να ανταποκριθούν ελαστικά σε θερμικές τάσεις, οι οποίες προκαλούνται από θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες των 30°C, στην πραγματικότητα, η ύπαρξη ζωνών αδυναμίας ή επιπέδων ασυνέχειας στα μάρμαρα και κυρίως στους ασβεστόλιθους, διευκολύνει την εκκίνηση διαβρωτικών διαδικασιών ακόμα και κατά τους συνήθεις θερμοκρασιακούς κύκλους του περιβάλλοντος. Στην περίπτωση πολύ έντονης θέρμανσης και ακραίων θερμοκρασιακών μεταβολών όπως στην περίπτωση των πυρκαγιών, εκδηλώνονται ρηγματώσεις στο όριο μεταξύ θερμού και ψυχρού στρώματος. Η πολύ υψηλή θερμοκρασία (~900°C) για τα μάρμαρα, τους ασβεστόλιθους, τα ασβεστιτικά κονιάματα καθώς και για τους δολομίτες (~800°C), προκαλεί τη διάσπαση του ασβεστίτη (CaCO₃).

Κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων

Το φαινόμενο της κρυστάλλωσης αλάτων αποτελεί σύνηθες χαρακτηριστικό στις επιφάνειες των κτιρίων, ειδικά κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών. Η κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων θεωρείται ο κύριος και δυνητικά πιο καταστροφικός παράγοντας φθοράς των δομικών λίθων, με επιπτώσεις σε όλα τα πορώδη υλικά, ανεξάρτητα από τη χημική τους σύσταση. Επιπλέον, με την εκδήλωση του φαινομένου, ενισχύονται οι πρωταρχικές αιτίες φθοράς των λίθων. Η πραγματική διεργασία του φαινομένου δεν έχει αποσαφηνιστεί, ενώ για την ερμηνεία του μηχανισμού του, έχουν προταθεί διαφορετικές θεωρίες.

Η κρυστάλλωση αλάτων αναφέρεται στη μηχανική φθορά των πορωδών λίθων και δομικών υλικών, μέσω της ανάπτυξης μηχανικών τάσεων στο εσωτερικό των υλικών (πόρους) από κρυστάλλους αλάτων και διάρρηξη της συνέχειας του υλικού, όταν οι τάσεις ξεπεράσουν την αντοχή του. Η διάλυση του συνδετικού υλικού μεταξύ των κόκκων του λίθου λόγω της κρυστάλλωσης αλάτων, συνεπάγεται τη λύση της συνοχής του, δημιουργώντας έτσι την αναγκαιότητα εφαρμογής κατάλληλων κατεργασιών συντήρησης (στερέωση, προστασία) για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων του λίθου. Οι κύριες πηγές αλάτων σε τοιχοποιίες (ή σε τείχη) είναι η τριχοειδής αναρρίχηση (από το έδαφος), τα γειτονικά υλικά (όπως το τσιμέντο) και συχνά το ίδιο το συνδετικό κονίαμα (εάν υπάρχει).

Τα φαινόμενα φθοράς που οφείλονται στην κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων εκδηλώνονται στα υλικά με τη μορφή εξανθήσεων ή κρυπτοεξανθήσεων. Στην πρώτη περίπτωση, η ανάπτυξη και η απόθεση των κρυστάλλων πραγματοποιείται στην επιφάνεια του λίθου. Η εξέλιξη αυτή του φαινομένου καθίσταται δυνατή όταν ο ρυθμός μεταφοράς του διαλύματος άλατος στην επιφάνεια υπερβαίνει το ρυθμό εξάτμισης. Στην περίπτωση της εκδήλωσης κρυπτοεξανθήσεων, η ανάπτυξη των κρυστάλλων πραγματοποιείται στο εσωτερικό των πόρων του λίθου, με ταυτόχρονη απόθεση του διαλύτη του διαλύματος άλατος εντός των πόρων. Η εξέλιξη αυτή του φαινομένου, σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση, καθίσταται δυνατή όταν ο ρυθμός μεταφοράς του διαλύματος άλατος στην επιφάνεια είναι μικρότερος από το ρυθμό εξάτμισης. Αυτή η εκδοχή θεωρείται η πιο επικίνδυνη εκ των δύο, καθώς οδηγεί σε ανάπτυξη πίεσης στα τοιχώματα των πόρων του λίθου, ανάλογα με το είδος του άλατος, το μέγεθος και την κατανομή των πόρων του υλικού. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων στο εσωτερικό των πόρων, συνεπάγεται τη μεταφορά ιόντων στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Εκεί λαμβάνουν χώρα διάφορες επιφανειακές αντιδράσεις (ρόφηση, επιφανειακή πυρήνωση, επιφανειακή διάχυση, αφυδάτωση, ιοντανταλλαγή) που οδηγούν στην ενσωμάτωση του ιόντος στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η πίεση που ασκείται, μπορεί να διακριθεί σε πίεση κρυστάλλωσης και πίεση ενυδάτωσης. Δεν είναι εξακριβωμένο ποιος από τους δύο τύπους πίεσης είναι κύρια υπεύθυνος για τη φθορά που προκαλείται.



Εικόνα 1.2. Κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων

Τύποι διαλυτών αλάτων

Θειικά: Τα άλατα που συναντώνται πιο συχνά είναι ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο τεναδρίτης (Na_2SO_4) που βρίσκονται σε διαφορετικές καταστάσεις ενυδάτωσης. Ο αρκανίτης (K_2SO_4) είναι πολύ σπάνιος και μπορεί να βρεθεί σαν δευτερεύον συστατικό μαζί με το ανθρακικό νάτριο. Το θειικό μαγνήσιο σε διαφορετικές καταστάσεις ενυδάτωσης είναι επίσης πολύ σπάνιο. Τα συγκεκριμένα άλατα προέρχονται από α) υπόγεια νερά β) θαλασσινό νερό (σε παραθαλάσσιες περιοχές συναντάται μαζί με μεγάλες ποσότητες χλωριούχων και μικρές ποσότητες θειικού μαγνησίου), και γ) την ατμοσφαιρική ρύπανση. Τα θειικά είναι λιγότερο διαλυτά και ευκίνητα, συγκρινόμενα με τα υπόλοιπα άλατα και κατά συνέπεια μετακινούνται μέσα στους πόρους των υλικών κατά την αρχική φάση σχηματισμού τους όσο βρίσκονται δηλαδή ακόμη στο διάλυμα.

Ο τύπος και η εμφάνιση των εξανθήσεων, συνδέονται με τη φύση της κρυστάλλωσης των αλάτων και τους ρυθμούς εξάτμισης. Για παράδειγμα, το θειικό νάτριο (Na_2SO_4) συχνά προκαλεί λευκές και μαλακές εξανθήσεις, ενώ το θειικό ασβέστιο (CaSO_4) ξηρές αποθέσεις οι οποίες είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν.

Χλωριούχα: Τα πιο συνηθισμένα χλωριούχα άλατα είναι ο αλίτης (NaCl), ο συλβίνης (KCl) και ο ανταρκτίτης (CaCl₂·6H₂O). Δύο είναι οι κύριοι τρόποι εισχώρησής τους στα υλικά: α) από το υπέδαφος μέσω της αναρριχόμενης υγρασίας και β) από τα θαλάσσια αερολύματα με τη βοήθεια του ανέμου. Τα χλωριούχα άλατα είναι εξαιρετικά επικίνδυνα, εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας, ευκινησίας και υγροσκοπικότητας που παρουσιάζουν. Η τελευταία αυτή ιδιότητα, διευκολύνει την απορρόφηση υγρασίας από την ατμόσφαιρα και την συγκράτησή της στο υλικό. Επιπλέον, η παρουσία τους μειώνει την θερμοκρασία μετασχηματισμού των ένυδρων αλάτων, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται ο μετασχηματισμός από την μια κατάσταση ενυδάτωσης σε κάποια άλλη, κάτι το οποίο ισχύει κυρίως για τα θειώδη άλατα.

Δράση παγετού

Το φαινόμενο της ψύξης πορωδών στερεών που περιέχουν υγρασία, μπορεί να προκαλέσει σε περιπτώσεις ακόμη και εντοπισμένη θραύση των υλικών τοιχοποιίας. Προκειμένου να κατανοηθούν οι επιπτώσεις του παγετού στα δομικά υλικά, θα πρέπει αρχικά να περιγραφούν οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε επίπεδο μικροκλίμακας, κατά την ψύξη του περιεχόμενου νερού στο πορώδες δίκτυο. Έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες για την ερμηνεία του μηχανισμού της διάβρωσης, χωρίς όμως καμία να είναι σε θέση να ερμηνεύσει το σύνολο των φαινομένων φθοράς που παρουσιάζουν τα υλικά.

Η πιο διαδομένη θεωρία βασίζεται στο γεγονός ότι η πτώση της θερμοκρασίας κάτω των 0°C προκαλεί τη στερεοποίηση του νερού που περιέχεται στους πόρους του υλικού, με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου του (κατά 9,3 %). Ως αποτέλεσμα, αναπτύσσονται στο εσωτερικό του λίθου ισχυρές μηχανικές τάσεις, οι οποίες έμμεσα ασκούνται από τον σχηματιζόμενο πάγο: το μέτωπο του πάγου ασκεί πιέσεις στο νερό που περιέχεται στους πόρους και τις ρωγμές, με αποτέλεσμα οι πιέσεις τελικά να ασκούνται από το νερό. Το μέγεθος των πιέσεων εξαρτάται από την δυνατότητα διαφυγής του νερού μέσα στο υλικό¹⁹. Άλλη θεωρία αποδίδει τις μηχανικές πιέσεις που ασκούνται στα τοιχώματα του υλικού, στην ύπαρξη και διαστολή υπόψυκτου νερού, υποστηρίζοντας ότι το νερό μέσα σε ένα πορώδες μέσο, δεν πήζει εξολοκλήρου στους 0°C, αλλά ένα μέρος του παραμένει στην υγρή φάση και μάλιστα διατηρείται για καταστάσεις πολύ χαμηλών θερμοκρασιών που φτάνουν μέχρι τους -40°C.²⁰ Τέλος, έχει υποστηριχθεί επίσης ότι οι μηχανικές πιέσεις ασκούνται από τους κρυστάλλους του πάγου, οι οποίοι αναπτύσσονται στους τριχοειδείς ή και στους μεγαλύτερους πόρους εις βάρος του νερού που έχει ροφηθεί σε αυτούς. Το νερό των τριχοειδών λειτουργεί σαν τροφοδότης του σχηματιζόμενου πάγου με αποτέλεσμα ο τελευταίος να αυξάνει συνεχώς την πίεση του²¹.

Στην περίπτωση των λίθων, η δράση του παγετού εκδηλώνεται είτε με τη μορφή απολέπισης των επιφανειακών στρωμάτων του υλικού, είτε με τη μορφή ρηγματώσεων. Σε κάθε περίπτωση, η ένταση της μηχανικής φθοράς που προκαλείται είναι ανάλογη της περιεκτικότητας των πόρων του υλικού σε νερό. Επίσης, η μηχανική φθορά γίνεται μεγαλύτερη όσο αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης. Ένα υλικό μπορεί να ανταπεξέλθει σε αρκετούς κύκλους ψύξης-απόψυξης χωρίς φθορά, αν ο ρυθμός ψύξης είναι χαμηλός.

¹⁹ T. C. Powers, Basic considerations pertaining to freezing-and-thawing tests, In ASTM Proceedings (1955)

²⁰ J.R. Dunn, P.P. Hudec. Water, clay and rock soundness (1966)

²¹ S. Taber, The mechanics of frost heaving. The Journal of Geology, 303-317 (1930)

Σεισμικές Δονήσεις

Στα ιστορικά κτίρια, σε αντίθεση με τα νεότερα που είναι σχεδιασμένα σύμφωνα με τους ισχύοντες κανονισμούς, κυριαρχεί ο παράγοντας των υφιστάμενων βλαβών και της φθοράς των υλικών. Πιο συγκεκριμένα, κτίρια που έχουν υποστεί δομικές βλάβες είτε λόγω παρελθόντων σεισμικών δονήσεων είτε λόγω φθοράς των υλικών τους, θα υποστούν περαιτέρω ζημιές και ίσως πλήρη κατάρρευση σε μικρότερες τιμές δυναμικών επιταχύνσεων από αυτές που μπορούν να αντέξουν καινούργια, ισχυρά και κατάλληλα σχεδιασμένα κτίρια.

Διόγκωση μεταλλικών συνδέσμων

Στα περισσότερα μνημεία του ελλαδικού χώρου για τη σύνδεση, των διαφόρων αρχιτεκτονικών στοιχείων, έχουν χρησιμοποιηθεί μεταλλικοί σύνδεσμοι από χάλυβα, χαλκό ή ορείχαλκο, βυθισμένοι σε μολυβδο (μολυβδοχόηση) ή άλλοτε δοκοί ξύλου βυθισμένοι σε θειάφι ή πίσσα. Κατά τις αναστηλώσεις που ακολούθησαν χρησιμοποιήθηκε εκτός από τα παραπάνω υλικά και ανοξειδωτος χάλυβας βυθισμένος σε σκυρόδεμα ή κονία.

Τα προϊόντα της οξειδωσης, κυρίως οξειδία του σιδήρου ή ανθρακικά άλατα χαλκού, τα οποία δημιουργούνται στην επιφάνεια των συνδέσμων αυξάνουν σημαντικά τον όγκο του συστήματος μέταλλο – προϊόντα διάβρωσης. Τα νέα οξειδία σχηματίζονται πάντα στην εξωτερική επιφάνεια μέσω της διάχυσης των μεταλλοκατιόντων προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από το ήδη σχηματισμένο στρώμα των προϊόντων διάβρωσης. Η διόγκωση του εγκιβωτισμένου συνδέσμου προκαλεί την ανάπτυξη ισχυρότατων τάσεων, που οδηγούν στη ρήξη του υλικού όταν υπερβούν την αντοχή του.

1.5.2.2 Χημικοί παράγοντες φθοράς

Οι κυριότερες χημικές δράσεις που οφείλονται τόσο σε εξωγενείς όσο και σε ενδογενείς παράγοντες είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση, η πυριτο-αλκαλική προσβολή, και η χημική δράση του νερού.

Ατμοσφαιρική ρύπανση

Κατά τον εικοστό αιώνα η επιβάρυνση των αστικών κέντρων (μεγάλη αύξηση του αριθμού των αυτοκινήτων, συσσώρευση βιομηχανιών) είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση των τοπικών επιπέδων ρύπανσης, προκαλώντας την επιτάχυνση της φθοράς των μνημείων και την δημιουργία νέων μορφών και μηχανισμών φθοράς.

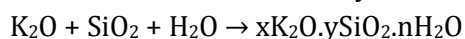
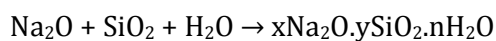
Η ατμόσφαιρα και συγκεκριμένα ο ξηρός αέρας, αποτελείται κυρίως από άζωτο (78,09%), οξυγόνο (20,94%) και αργό (0,93%). Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί το πιο σημαντικό δευτερεύον συστατικό (320ppm) ενώ σε ίχνη περιέχονται τα ευγενή αέρια νέο (18ppm), ήλιο (5,2ppm), κρυπτό (1ppm) και ξένο (0,08ppm). Τέλος σε ίχνη περιέχονται και αέρια όπως N₂O, CO, H₂, SO₂, NO₂, καθώς και διάφοροι υδρογονάνθρακες. Ο όρος ρυπαντής αναφέρεται σε κάθε συστατικό που προκαλεί σοβαρή φθορά στα μνημεία ανεξάρτητα από την προέλευσή τους (φυσική διεργασία ή ανθρωπίνη δραστηριότητα). Οι κύριες πηγές ρυπαντών είναι :

- Οι βιομηχανίες, που ανήκουν στην κατηγορία των σταθερών πηγών ρύπανσης
- Οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής (σταθερές πηγές)
- Η κεντρική θέρμανση (οικιακή πηγή)
- Τα αυτοκίνητα και τα αεροπλάνα (κινητές πηγές)
- Η μεταφερόμενη ρύπανση, από άλλες πόλεις ή χώρες

Η δράση των αέριων ρυπαντών και των αερολυμάτων ενισχύεται με την παρουσία νερού. Για αρκετούς από τους αέριους ρυπαντές δεν έχει προσδιοριστεί ο μηχανισμός και η ένταση των φαινομένων διάβρωσης που προκαλούν στις επιφάνειες των υλικών (π.χ. φθόριο και υδροφθόριο) ενώ για κάποιους άλλους έχει παρατηρηθεί ότι ο ρόλος τους είναι έμμεσος στις διαδικασίες φθοράς, κυρίως μέσω της συμμετοχής τους σε αντιδράσεις οξείδωσης άλλων ρυπαντών (π.χ. το όζον είναι σπουδαίος οξειδωτικός παράγοντας και συμμετέχει στην οξείδωση του SO₂).

Πυριτο-αλκαλική προσβολή

Ο τύπος αυτός φθοράς αποτελεί συνδυασμό χημικών (χημικές αντιδράσεις) και μηχανικών (άσκηση τάσεων) δράσεων. Τα οξείδια του νατρίου (Na₂O) και καλίου (K₂O) που περιέχονται στα υδραυλικά, τσιμεντιτικά κονιάματα και το οξείδιο του πυριτίου SiO₂ που βρίσκεται είτε στα αδρανή είτε στα λιθοσώματα της τοιχοποιίας, αντιδρούν σχηματίζοντας ενώσεις με μεγαλύτερο όγκο μέσα στους πόρους του υλικού. Οι ενώσεις αυτές με την σειρά τους και εξαιτίας του αυξημένου όγκου τους, ασκούν πιέσεις στα τοιχώματα των πόρων, με αποτέλεσμα τη ρηγμάτωση του υλικού. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι:



Η χημική δράση του νερού

Η χημική δράση του νερού, έντονα συνδεδεμένη με τη διαδικασία της μεταφοράς και κυκλοφορίας του στα δομικά υλικά, αποτελεί χαρακτηριστικό παράγοντα φθοράς. Όλα τα ανόργανα υλικά αποτελούνται από ορυκτά και όλα τα ορυκτά είναι σε κάποιο επίπεδο διαλυτά. Μέσω της μετανάστευσης του νερού μεταφέρονται ουσίες από το περιβάλλον στο πορώδες δίκτυο, όπως ατμοσφαιρικοί ρύποι και διαλυτά άλατα, καθώς και άλλοι ρυπαντές από τα υπόγεια ύδατα. Εάν η χημική δράση αποτελεί τον δευτερεύοντα ή τον κύριο μηχανισμό φθοράς, εξαρτάται από την εκάστοτε περίπτωση, όμως υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όπου η χημική δράση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό και η μεταφορά του νερού είναι το μέσον για την ανάπτυξή του. Επιπλέον, οι διάφορες μορφές της χημικής δράσης, οι οποίες περιλαμβάνουν τη χημική αντίδραση, τη διαλυτοποίηση και την απόθεση, είναι συχνά η κύρια αιτία της μηχανικής βλάβης στα δομικά υλικά, επηρεάζοντας κατά μεγάλο βαθμό τα όρια της αντοχής τους.²²

Τρόποι μεταφοράς του νερού

Οι τρόποι μεταφοράς του νερού από το περιβάλλον στο πορώδες δίκτυο των υλικών συνοψίζονται ως εξής:

Μέσω ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων (νερό της βροχής). Ποσοστό του νερού της βροχής απορροφάται από τις πορώδεις επιφάνειες των κτιρίων και παγιδεύεται στο εσωτερικό της μικροδομής τους, ώστε να ελευθερωθεί στη συνέχεια μέσω των φαινομένων εξάτμισης. Η χημική σύσταση του εισερχόμενου νερού συνδέεται άμεσα με την ποιότητα της ατμόσφαιρας.

Μέσω ανερχόμενης υγρασίας (υπόγεια νερά). Τα υλικά της τοιχοποιίας ως πιο μικροπορώδη, απορροφούν υγρασία από το έδαφος, με αποτέλεσμα να αυξάνονται τα ποσοστά υγρασίας στο εν λόγω βάθος. Κατόπιν, το νερό μέσω των τριχοειδών αναρριχάται στην τοιχοποιία. Λόγω του ότι δεν υφίστανται φαινόμενα εξάτμισης στο

²² H. Christopher, W.D. Hoff, Water transport in brick, stone and concrete, Spon Press, (2002)

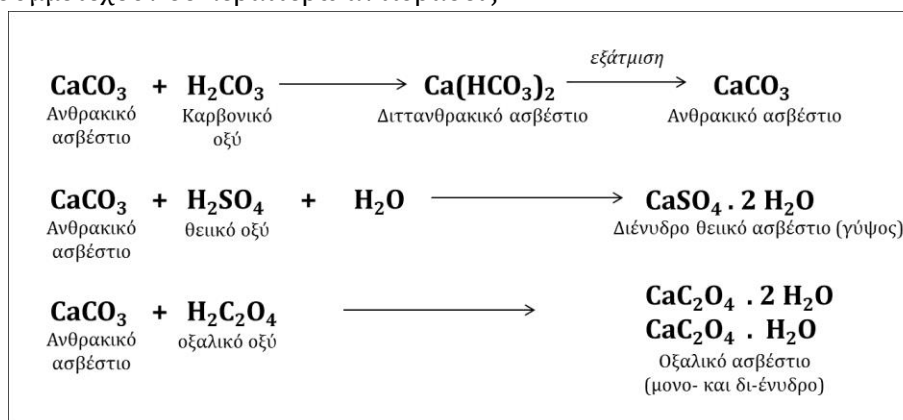
επίπεδο του εδάφους, σε πολλές περιπτώσεις τα ποσοστά υγρασίας των δομικών υλικών πλησιάζουν τον κορεσμό. Επομένως, σε κάθε τοιχοποιία λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ανερχόμενης υγρασίας. Εάν δεν υπήρχαν απώλειες λόγω της εξάτμισης του νερού, τότε θα ακολουθούσε μια κατάσταση ισορροπίας σύμφωνα με την οποία η μεταβολή της περιεκτικότητας σε νερό με το ύψος θα καθοριζόταν αποκλειστικά από τον μηχανισμό της ύγρανσης μέσω του εδάφους. Στις περισσότερες περιπτώσεις ωστόσο, το φαινόμενο της ξήρανσης λόγω εξάτμισης, επηρεάζει τη διαδικασία της τριχοειδούς αναρρίχησης με αποτέλεσμα ο βαθμός εξάπλωσης του φαινομένου να καθορίζεται από την ισορροπία ανάμεσα στην άνοδο του νερού και την εξάτμισή του μέσω της επιφάνειας.

Με συμπύκνωση της ατμοσφαιρικής υγρασίας. Λόγω των απότομων θερμοκρασιακών μεταβολών, είναι δυνατόν να αποτεθούν σημαντικές ποσότητες νερού στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των υλικών, εφόσον η ατμόσφαιρα περιέχει σχετικά μεγάλο ποσοστό υγρασίας. Το φαινόμενο εκδηλώνεται όταν η θερμοκρασία της επιφάνειας του υλικού πέφτει κάτω από το σημείο δρόσου των ατμών κοντά στην επιφάνεια.

Με απευθείας μεταφορά σταγονιδίων από τη θάλασσα, όπου τα σταγονίδια μπορούν να φθάσουν στα διάφορα σημεία ενός κτιρίου, άλλοτε άμεσα μέσω του αφρισμού και άλλοτε με τη βοήθεια του ανέμου σε απόσταση μερικών μέτρων έως και χιλιομέτρων από τη θάλασσα, ανάλογα με τη διεύθυνση/ένταση των ανέμων, καθώς και την μορφολογία της επιφάνειας. Το χαρακτηριστικό του θαλασσινού νερού είναι η υψηλή περιεκτικότητά του σε άλατα και κυρίως σε NaCl.

Χημική διάβρωση των ασβεστιτικών πετρωμάτων

Τα πετρώματα που έχουν ως κύριο συστατικό τα ανθρακικό ασβέστιο (μάρμαρο, ασβεστόλιθοι, τραβερτίνες, καλκαρενίτες), συχνά προσβάλλονται από το οξέα που περιέχονται στο νερό τις ατμόσφαιρας. Το τελικό αποτέλεσμα της χημικής προσβολής εξαρτάται τόσο από τον τύπο του οξέος όσο και από τον μηχανισμό εναπόθεσης του νερού από το περιβάλλον στα υλικά. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (σε θεωρητικό επίπεδο) είναι αυτές που φαίνονται στην Εικόνα 2.3. Στην πραγματικότητα, λαμβάνουν χώρα πιο πολύπλοκοι μηχανισμοί, καθώς διάφορες ουσίες που βρίσκονται στον ατμοσφαιρικό αέρα δύναται να ροφηθούν στην επιφάνεια και να συμμετέχουν σε περαιτέρω αντιδράσεις²³.



Εικόνα 1.3. Χημική προσβολή των ασβεστιτικών πετρωμάτων

²³ G. Torraca, Lectures on Materials Science for Architectural Conservation The Getty Conservation Institute, Los Angeles. 2009

Εάν τα σχηματιζόμενα προϊόντα είναι ευδιάλυτα, όπως στην περίπτωση του διττανθρακικού ασβεστίου και του θειικού ασβεστίου, τότε μπορεί να μεταφερθούν και να εναποτεθούν σε άλλες περιοχές, ανάλογα με την περιεχόμενη υγρασία στο εσωτερικό του λίθου. Τα δυσδιάλυτα προϊόντα όπως το οξαλικό ασβέστιο δε μεταναστεύουν μέσω του νερού αλλά παραμένουν στα σημεία του αρχικού σχηματισμού τους. Ως συνέπεια, σχηματίζονται επιφανειακές κρούστες ή πατίνες στα υλικά. Οι οξαλικές πατίνες απαντώνται συχνά στην επιφάνεια των αρχαίων λίθων (ρωμαϊκά, μεσαιωνικά, αλλά περιστασιακά και σε πιο πρόσφατα) εκτεθειμένων σε αστικές ατμόσφαιρες και το χρώμα τους μπορεί να ποικίλει.

Νερό και κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων

Η κυκλοφορία του νερού αποτελεί καθοριστικό παράγοντα εξέλιξης του φαινομένου της κρυστάλλωσης αλάτων στο πορώδες των υλικών. Το εν λόγω φαινόμενο εκδηλώνεται μέσω της εμφάνισης εξανθήσεων στις επιφάνειες, ως αποτέλεσμα των διαδικασιών εξάτμισης που λαμβάνουν χώρα στο πορώδες σύστημα των δομικών υλικών, κατά την εναλλαγή των εποχών. Το νερό, είτε σε υγρή μορφή, είτε υπό τη μορφή ατμών ή σταγονιδίων αποτελεί μέσο μεταφοράς διαλυτών αλάτων, τα οποία μετά την εξάτμισή του παραμένουν στο εσωτερικό των πόρων των υλικών. Εάν το νερό που απομακρύνεται δεν αντικατασταθεί κάπως, τότε η συγκέντρωση του άλατος στο απομένον διάλυμα αυξάνεται, ενδεχομένως υπερβαίνοντας τις τιμές διαλυτότητας του άλατος. Οι επιφάνειες των ορυκτών αποτελούν ιδανικές συνθήκες για την δημιουργία πυρήνων και την ανάπτυξη κρυστάλλων στα εν λόγω σχηματισθέντα κορεσμένα διαλύματα. Όταν πρόκειται για υγροσκοπικά άλατα, τότε η ύπαρξή τους συνδράμει συνεργικά στην φθορά λόγω ανερχόμενης υγρασίας. Η μεταφορά και κυκλοφορία των αλάτων μπορεί να οδηγήσει σε άλλες μορφές φθοράς, συμπεριλαμβανομένης της θειικής προσβολής σε κονιάματα και επιχρίσματα, των φαινομένων κρυπτο-εξάνθησης στους πορώδεις λίθους, καθώς και άλλα είδη χημικών και μηχανικών βλαβών.

Τα άλατα εξανθήσεως, σηματοδοτούν τις διάφορες θέσεις μετώπων εξάτμισης, εντοπισμένες είτε σποραδικά στην επιφάνεια του υλικού, είτε εξίσου συχνά, κάτω από την επιφάνεια, εντός των πόρων. Τα φαινόμενα της εξάτμισης που λαμβάνουν χώρα στις τοιχοποιίες, κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου της ξήρανσης (υψηλότερα ποσοστά υγρασίας) επηρεάζονται από τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ανέμου, ενώ κατά το δεύτερο στάδιο της ξήρανσης (χαμηλότερα ποσοστά υγρασίας) καθορίζονται από το ρυθμό της μεταφοράς του νερού δια μέσω του υλικού προς τις επιφάνειες εξάτμισης. Εάν υποθέσουμε σταθερές περιβαλλοντικές συνθήκες, τότε η μεταβολή της περιεκτικότητας σε νερό μέσα στην τοιχοποιία προσδιορίζει κατά μεγάλο βαθμό το ρυθμό εξάτμισης σε διαφορετικά σημεία επί της επιφάνειας του τοιχώματος. Τελικά, η ανερχόμενη υγρασία σταθεροποιείται στο ύψος για το οποίο ισχύει ότι η συνολική εισροή υγρασίας από τη βάση του τοιχώματος ισούται με τις συνολικές απώλειες λόγω εξάτμισης.

1.5.2.3 Βιολογικοί παράγοντες φθοράς

Η φθορά ενός υλικού από τους βιολογικούς παράγοντες, οφείλεται στη δραστηριότητα, συνύπαρξη και διαδοχή πολλών και διαφορετικών ομάδων οργανισμών. Οι κύριοι παράγοντες βιοδιάβρωσης στους λίθους είναι οι μύκητες, οι λειχήνες, τα άλγη και τα βακτήρια, στην πλειονότητα δε των περιπτώσεων τα

φαινόμενα φθοράς οφείλονται σε συνδιαστική δράση αυτών. Οι μικροοργανισμοί, η χλωρίδα και η πανίδα μπορούν να προκαλέσουν εκτεταμένες φθορές χημικής ή μηχανικής φύσης στα υλικά μιας κατασκευής. Ειδικότερα, η μηχανική φθορά προκαλείται λόγω πιέσεων που ασκούν οι θαλλοί των λειχήνων στο υπόστρωμα εξαιτίας συστολών και διαστολών τους ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, (ξηρασία, υγρασία, θερμοκρασιακή διακύμανση) κατόπιν απορρόφησης νερού (επέκταση και συρρίκνωση). Με αυτό τον τρόπο μικροσκοπικά τμήματα ή κρύσταλλοι του πετρώματος αποσπώνται από αυτό και ενσωματώνονται στο λειχήνα, ενώ κατά τη μικροσκοπική παρατήρηση επιδεικνύουν συνήθως έντονη κατάτμηση. Οι λειχήνες επίσης κατακρατούν υγρασία και επιβραδύνουν την αποστράγγιση των επιφανειών, με συνέπεια το πρόβλημα της διάβρωσης να είναι εντονότερο σε περιοχές με αυξημένες τιμές υγρασίας.

Η διάβρωση λόγω χημικών διεργασιών θεωρείται σημαντικότερη και περιλαμβάνει τις εξής 3 περιπτώσεις : α) την παραγωγή ανθρακικού οξέος, β) την έκκριση οξαλικού οξέος και γ) την παραγωγή υδατοδιαλυτών λειχηνικών ενώσεων που έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν ευδιάλυτα μεταλλικά σύμπλοκα.

Γενικά τα φαινόμενα της φθοράς που σχετίζονται με τη δράση των μικροοργανισμών συχνά υποτιμούνται σε σχέση με αποτελέσματα άλλων παραγόντων π.χ. της άμεσης χημικής διάβρωσης, ωστόσο μπορούν να ενταθούν με την παρουσία οργανικών οξέων και διοξειδίου του άνθρακα.

1.5.3 Διάγνωση της φθοράς

Είναι σημαντικό να επισημάνουμε ότι ο ίδιος τύπος φθοράς μπορεί να προκύψει από διαφορετικούς μηχανισμούς ενώ κάθε ένας συγκεκριμένος μηχανισμός μπορεί μεμονωμένα να οδηγήσει σε διαφορετικό αποτέλεσμα, ανάλογα με το υπόστρωμα. Για παράδειγμα, η αποσάθρωση επιφανειακών κόκκων μπορεί να είναι αποτέλεσμα χημικής προσβολής, παγετού ή άλλων διεργασιών. Ως εκ τούτου, στην πράξη, είναι γενικά αδύνατο να συναγάγει κανείς τις κύριες αιτίες απλά παρατηρώντας το μοτίβο φθοράς. Η οπτική παρατήρηση χρησιμεύει κυρίως για να επιτευχθεί μια συνολική εκτίμηση του βαθμού και του τύπου της παρούσας φθοράς. Ο προσδιορισμός της προέλευσης της ζημίας απαιτεί μία ή περισσότερες αναλύσεις ώστε να ερμηνευτεί το παρατηρούμενο μοτίβο.

Για να ολοκληρωθεί μία μελέτη συντήρησης πρέπει να προηγηθεί μία ολοκληρωμένη μεθοδολογία διάγνωση της φθοράς των υλικών. Η πορεία της διαγνωστικής φάσης περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα ^{17 24 25 26}:

1. Ιστορική τεκμηρίωση

Η μελέτη των ιστορικών αρχείων προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες τόσο για την προέλευση των υλικών όσο και για τυχόν προγενέστερες επεμβάσεις. Η γνώση των μνημείων και του είδους των επεμβάσεων που έγιναν παλαιότερα αποτελούν στοιχεία απαραίτητα, που συμπληρώνουν και πολλές, φορές εξηγούν τη σημερινή εικόνα του μνημείου, γι' αυτό και η τήρηση λεπτομερών αρχείων κάθε επέμβασης,

²⁴ Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, Μ. Κουή, Τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού των δομικών υλικών και διάγνωσης της φθοράς, Μεθοδολογία ανάλυσης και χαρτογράφησης των δομικών υλικών και της φθοράς στα αρχιτεκτονικά μνημεία, Αθήνα (1998)

²⁵ Θ. Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης (2000)

²⁶ Ν. Κουλουμπή, Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, ΥΛΙΚΑ Ι, Φθορά Μετάλλων και Πορωδών Υλικών, Φυσικοχημεία της φθοράς και Τεχνική της Συντήρησης των Δομικών Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα (2004)

μπορεί να βοηθήσει καθοριστικά τον επόμενο μελετητή ή συντηρητή.

2. Επί τόπου παρατηρήσεις και εφαρμογή μη καταστρεπτικών μετρήσεων

Κατά το στάδιο αυτό συλλέγονται και ταξινομούνται στοιχεία, κατά το δυνατόν λεπτομερή σχετικά με το βαθμό της φθοράς (φωτογραφική, φωτογραμμετρική, σχεδιαστική αποτύπωση προϋποτίθεται).

Μακροσκοπικές παρατηρήσεις (τυπολογία των φαινομένων διάβρωσης). Επιχειρείται η περιγραφή και καταγραφή των διαφόρων μορφών φθοράς, και η συσχέτιση τους με παράγοντες όπως το μικροκλίμα.

Επί τόπου μη καταστρεπτικός έλεγχος στην περιοχή του μνημείου. Εφαρμογή μη καταστρεπτικών τεχνικών για την εξέταση της μορφολογίας των επιφανειών (υφή, χρώμα), της μικροδομής των υλικών και της κατανομή της υγρασίας, για τυχόν ύπαρξη υπογείων νερών κ.λπ. Ακόμα, συλλογή στοιχείων σχετικά με τα υδροθερμικά και τα γενικά κλιματικά δεδομένα της ευρύτερης περιοχής. Αν κριθεί αναγκαίο, ορισμένοι από τους προηγούμενους παράγοντες είναι δυνατόν να παρακολουθούνται μόνιμα, στο άμεσο περιβάλλον του μνημείου.

3. Χαρακτηρισμός των δομικών υλικών

Προϋποθέτει δειγματοληψία από υγιή (αδιάβρωτη) πέτρα στο μνημείο. Η δειγματοληψία αυτή, πρέπει να καλύπτει όλα τα είδη λίθου που χρησιμοποιήθηκαν τόσο στην αρχική κατασκευή όσο και στις μεταγενέστερες επεμβάσεις. Η μεθοδολογία χαρακτηρισμού περιλαμβάνει τις εξής τεχνικές:

- *Πετρογραφική μελέτη* με εξέταση λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο
- *Ορυκτολογική μελέτη* με τη μέθοδο της περίθλασης ακτινών X. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον εντοπισμό αργίλων, ορυκτών ευαίσθητων στους παράγοντες διάβρωσης.
- *Μελέτη της χημικής σύστασης.* Συμπληρώνει την εικόνα (ταυτότητα) του δομικού υλικού, και ανάλογα με το σημείο που θέλουμε να διερευνήσουμε χρησιμοποιούμε την κατάλληλη μέθοδο ή συνδυασμό μεθόδων (μικροανάλυση, ατομική απορρόφηση, διαφορική θερμική ανάλυση).
- *Μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών,* όπως είναι το πορώδες, η μέση ακτίνα πόρων, η κατανομή του πορώδους, η διαπερατότητα σε νερό και ατμούς, ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης, τα μηχανικά χαρακτηριστικά κ.α. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται επί δοκιμίων υγιούς λίθου, αφού έχει συμπληρωθεί, ήδη η αναγνώριση της προέλευσης του δομικού υλικού.

4. Διάγνωση της φθοράς με εφαρμογή εργαστηριακών μετρήσεων

Προϋποθέτει συστηματική δειγματοληψία από τα διαβρωμένα εξωτερικά τμήματα της πέτρας, και με τρόπο ώστε, να καλύπτει όλες τις μορφές διάβρωσης που καταγράφηκαν το προηγούμενο στάδιο. Η μελέτη των δειγμάτων γίνεται με τις ίδιες μεθόδους που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο στάδιο. Τα αποτελέσματα αυτής της εξέτασης συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα από τη μελέτη δειγμάτων υγιούς πέτρας οδηγούν σε συμπεράσματα σχετικά με το είδος και το βαθμό διάβρωσης, την κατάσταση των προϊόντων διάβρωσης, την κατάσταση της διαβρωμένης πέτρας, καθώς και τα αίτια της φθοράς.

5. Συζήτηση αποτελεσμάτων – Προτάσεις για αποκατάσταση

Ο κύριος στόχος της παραπάνω μεθοδολογίας είναι ο προσδιορισμός των αιτιών της φθοράς και η παροχή μιας επιστημονικής βάσης για τη λήψη αποφάσεων σχετικά

με τα κατάλληλα μέτρα αποκατάστασης¹⁷. Ως εκ τούτου, όλες οι πληροφορίες που λαμβάνονται σχετικά με την υγρασία, τη δράση των διαλυτών αλάτων και τις ιδιότητες των λίθων καθώς και την αλλοίωση αυτών στις διαβρωμένες ζώνες θα πρέπει να τεθούν και να συζητηθούν μαζί. Θα πρέπει λοιπόν στη συνέχεια να συσχετισθούν τα αποτελέσματα, με τους περιβαλλοντικούς παράγοντες που συνθέτουν το μικροκλίμα της κάθε θέσης (προσανατολισμός επιφάνειας, ύψος, έκθεση στη βροχή, στους ανέμους κ.λπ.). Οι καταγεγραμμένοι τύποι φθοράς ενδέχεται να είναι αποτέλεσμα διαφορετικών, άλλοτε λιγότερο άλλοτε περισσότερο, σημαντικών μηχανισμών και παραγόντων. Μέσα από τη συστηματική επεξεργασία όλων των δεδομένων, θα πρέπει να προσδιοριστούν οι σημαντικότεροι παράγοντες φθοράς. Τα αποτελέσματα θα πρέπει να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με:

- Τις πηγές των αλάτων και την διαδρομή τους διαμέσου των υλικών,
- Το βάθος της φθοράς
- Την εκτίμηση της μεταβολής των ιδιοτήτων του υλικού στην ζώνη της φθοράς
- Την εκτίμηση των κλιματικών συνθηκών σε σχέση με την δραστηριότητα των αλάτων και τη συμπεριφορά των υλικών (προτάσεις για αλλαγές, εάν χρειάζεται),
- Προτάσεις για τα υλικά αποκατάστασης

Κεφάλαιο 2. Η στερέωση των λίθων

2.1 Η επέμβαση της στερέωσης

Όταν η απώλεια της συνοχής του λίθου προκαλείται σε τέτοιο βαθμό, ώστε να απειλείται η ακεραιότητα του υλικού, κρίνεται αναγκαία η εφαρμογή της στερέωσης, με σκοπό τη μείωση του ρυθμού φθοράς των υλικών. Η στερέωση εντάσσεται στις ενεργητικές 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 παραγόντων φθοράς. Στην πραγματικότητα, απώτερος στόχος της στερέωσης είναι η αύξηση της διάρκειας ζωής του λίθου, χωρίς να προκληθούν ανεπιθύμητα αποτελέσματα σε βάθος χρόνου. Αποτελεί μέρος μιας σειράς διαδικασιών για την συντήρηση και αποκατάσταση, οι οποίες περιλαμβάνουν την διάγνωση, τον καθαρισμό, εργασίες προ-στερέωσης, την στερέωση και τέλος, την προστασία της επιφάνειας.

Η στερέωση αποτελεί μία σύνθετη διαδικασία, καθώς είναι αρκετές οι παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία επέμβαση. Η επιλογή του υλικού, η μέθοδος εφαρμογής και οι συνθήκες μετά την εφαρμογή είναι εξαιρετικά σημαντικές παράμετροι για την επίτευξη μιας επιτυχημένης στερέωσης²⁷. Η επιλογή του υλικού εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως ο τύπος του προς στερέωση υλικού, τα φαινόμενα διάβρωσής του, ο βαθμός διάβρωσής του, το περιβάλλον του, η έκταση που θα πρέπει να στερεωθεί και η ιστορική και καλλιτεχνική αξία της κατασκευής. Η συντήρηση μιας κατασκευής πρέπει να αντιμετωπίζεται ως μοναδική περίπτωση, καθώς οι παράμετροι που μεταβάλλονται δεν επιτρέπουν τη χρήση συγκεκριμένου υλικού στερέωσης για κάθε περίπτωση.

Πίνακας 2.1. Παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη διάρκεια μίας επέμβασης στερέωσης²⁸

Σημαντικές παράμετροι σε μία επέμβαση στερέωσης
- Ιστορικές κατευθυντήριες γραμμές για τη συντήρηση
- Προηγούμενες επεμβάσεις
- Χαρακτηρισμός του ακατέργαστου λίθου
- Μέθοδος εφαρμογής
- Συνθήκες εφαρμογής
- Συνθήκες μετά την εφαρμογή
- Προστασία του περιβάλλοντος

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται σημαντικές παράμετροι που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σε μία επέμβαση στερέωσης. Αρχικά, η εφαρμογή θα πρέπει να γίνεται σε συμφωνία με τις ιστορικές κατευθυντήριες γραμμές, όπως έχουν εγκριθεί από την κοινότητα της συντήρησης και προστασίας της πολιτιστικής κληρονομιάς. Επίσης, τυχόν προηγούμενες επεμβάσεις θα πρέπει να μελετώνται, καθώς μπορεί να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα της κατεργασίας που πρόκειται να πραγματοποιηθεί. Προτού ξεκινήσει η στερέωση, θα πρέπει να πραγματοποιείται χαρακτηρισμός του ακατέργαστου λίθου, τόσο για την εκτίμηση του βαθμού και του

²⁷ A.P. Ferreira Pinto, J. Delgado Rodrigues, Stone Consolidation: The role of treatment Procedures, Journal of Cultural Heritage 9 (2008) 38-53

²⁸ ASTM E2167-2008 Standard Guide for Selection and Use of Stone Consolidants

μηχανισμού της φθοράς, όσο και για τον προσδιορισμό της κατάστασης του λίθου και τον καθορισμό της αναγκαιότητας για την εφαρμογή στερέωσης. Θα πρέπει λοιπόν να μελετώνται ο τύπος, η δομή και η υφή του λίθου, η χημική και ορυκτολογική του σύσταση, καθώς και το πορώδες και η κατανομή του πορώδους του.

Μέθοδοι εφαρμογής της στερέωσης

Η μέθοδος εφαρμογής της στερέωσης επιλέγεται ανάλογα με τον τύπο της προς στερέωση επιφάνειας, το πορώδες, το μέγεθος του τμήματος που θα στερεωθεί, καθώς και το επιθυμητό βάθος διείσδυσης. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι: εμφάνιση του λίθου σε διάλυμα του στερεωτικού υπό ατμοσφαιρική πίεση, εμπότισμός του λίθου σε διάλυμα του στερεωτικού υπό κενό, εκβιασμένη έγχυση, εφαρμογή επιθεμάτων εμποτισμένων με το υλικό στερέωσης, ψεκασμός της επιφάνειας και επάλειψη με πινέλο μέχρι κορεσμού.

Για την εφαρμογή των υλικών στερέωσης στο εργαστήριο δύο είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συχνότερα: η εφαρμογή του υλικού στην επιφάνεια και μεταφορά του μέσω των τριχοειδών (τριχοειδής αναρρίχηση) και η εμφάνιση δοκιμίων στο στερεωτικό υλικό. Για την εφαρμογή πεδίου η μέθοδος της εμφάνισης δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε μνημείο μεγάλης έκτασης, πολύ δε περισσότερο η εμφάνιση υπό κενόν. Εκβιασμένη έγχυση θα μπορούσε να επιτευχθεί με δημιουργία καννάβου οπών, μέθοδος όμως που τις περισσότερες φορές αποδεικνύεται καταστρεπτική για το μνημείο. Η επιτυχής εφαρμογή επιθεμάτων εξαρτάται από το είδος της επιφάνειας. Σε περίπτωση ανώμαλης επιφάνειας του υλικού δεν επιτρέπεται ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος και καθίσταται δυσχερής η αφαίρεση των επιθεμάτων. Αποφεύγεται επίσης η εφαρμογή με πινέλο, αφού προκαλεί απόσπαση κόκκων από την επιφάνεια υλικών (όπως ο πωρόλιθος) σε περιπτώσεις προχωρημένης φθοράς. Μεταξύ των προαναφερθεισών τεχνικών και όταν οι συνθήκες το επιτρέπουν, αρκετά αποτελεσματική τεχνική θεωρείται ο ψεκασμός της επιφάνειας, εξαιτίας της ευκολίας στην εφαρμογή και προκειμένου να επιτευχθεί ταχύτατη μεταφορά του διαλύματος με εκμετάλλευση του ανεπτυγμένου δικτύου των τριχοειδών του λίθου. Κατά την εφαρμογή ωστόσο είναι πιθανό να παρουσιαστούν προβλήματα για τον συντηρητή όταν στο διάλυμα του στερεωτικού ο διαλύτης είναι ιδιαίτερα πτητικός. Τέτοιου είδους προβλήματα δεν παρουσιάζονται όταν το διάλυμα είναι υδατικό.

Τέλος, η χρήση του στερεωτικού υλικού και του διαλύτη θα πρέπει να γίνεται έτσι ώστε να αποφεύγεται η απελευθέρωση επικίνδυνων ουσιών προς το περιβάλλον. Η περιεκτικότητα του στερεωτικού σε πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) θα πρέπει να αναφέρεται από τον κατασκευαστή. Επίσης, η εφαρμογή θα πρέπει να πραγματοποιείται σύμφωνα με τους ισχύοντες περιβαλλοντικούς κανονισμούς.

2.2 Τα στερεωτικά υλικά

Για αιώνες, τα διαθέσιμα υλικά συντήρησης ήταν κατά κύριο λόγο υλικά με κύριο συστατικό την άσβεστο (ασβεστόνερο), διάφορα κεριά, ζωικές και φυτικές κόλλες καθώς και η «γύψος του Παρισιού» (Plaster of Paris). Διάφορα μίγματα τους έβρισκαν εφαρμογή σε εργασίες πλήρωσης κενών ή συγκόλλησης θραυσμάτων. Επίσης, επιφανειακές επικαλύψεις διαφόρων συνθέσεων εφαρμόζονταν συνδυάζοντας προστασία με αισθητικό αποτέλεσμα, προσδίδοντας αδιαβροχοποίηση σε εξωτερικές επιφάνειες. Για ορισμένα κεριά έχει διαπιστωθεί ότι παρουσίαζαν εξαιρετικές ικανότητες στερέωσης. Ως εκ τούτου, σε εξωτερικούς χώρους γινόταν η κατά κόρον

χρήση του κεριού μελισσών, το οποίο προσέφερε αποτελεσματική αδιαβροχοποίηση σε λίθινες ή μαρμάρινες επιφάνειες. Ωστόσο, τα κεριά τείνουν να διατηρούν μία κολλώδη υφή συσσωρεύοντας στον λίθο ακαθαρσίες και σκόνη²⁹.

Επιστημονικές μελέτες πάνω στους μηχανισμούς φθοράς των δομικών υλικών ξεκίνησαν για πρώτη φορά τον 19^ο αιώνα, η ανάπτυξη των οποίων αντανάκλα σε γενικές γραμμές τη γενική πρόοδο της χημικής έρευνας. Εντωμεταξύ, η αύξηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στα δομικά υλικά η οποία επιτάχυνε σημαντικά τις διαδικασίες φθοράς στα μνημεία και τις ιστορικές κατασκευές, συνέβαλλε στην όλο και μεγαλύτερη ανάπτυξη της ερευνητικής δραστηριότητας για την παραγωγή νέων συμβατών υλικών αποκατάστασης³⁰. Οι εφαρμογές στερεωτικών υλικών τις τελευταίες δεκαετίες αφορούν κυρίως τη χρήση ακρυλικών υλικών, βινυλο-οξικών, αιθυλοπυριτικών, πολυσιλοξάνιων, πολυουρεθάνων, εποξεικών ρητινών³¹. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις, η χρήση συνθετικών πολυμερών υλικών λειτούργησε ως καταλυτικός παράγοντας που επιτάχυνε διάφορες χημικές διεργασίες, με άμεση συνέπεια την εμφάνιση φαινομένων φθοράς στα έργα τέχνης όπως αποφλοιώσεις των επιφανειών³². Κάτι τέτοιο οφείλεται στο ότι τα ανόργανα υλικά και ορισμένα οργανικά πολυμερή έχουν την τάση να σχηματίζουν λεπτά εύθραυστα στρώματα κοντά στην επιφάνεια της πέτρας. Σαν συνέπεια, αυτά τα κατεργασμένα στρώματα συχνά αποκολλώνται από τα ενδότερα στρώματα του ακατέργαστου υλικού.

2.2.1 Ανόργανα στερεωτικά υλικά

Χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα κατά τον 19^ο αιώνα και ακόμα χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση. Τα ανόργανα στερεωτικά υλικά 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 λίθου³³. 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^{34 35 36}. Μερικές από τις αιτίες της χαμηλής απόδοσής τους είναι η τάση τους να σχηματίζουν σκληρές κρούστες, ο σχηματισμός διαλυτών αλάτων ως παραπροϊόντων, η ανάπτυξη κατακρήμνισμένων κρυστάλλων και η αμφισβητήσιμη ικανότητά τους να συνδέουν τους κόκκους του υλικού.

Το υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου (ασβεστόνερο) είναι ένα από τα πιο απλά προϊόντα στερέωσης που έχουν χρησιμοποιηθεί για την προστασία και τη

²⁹ R. Snethlage, K. Sterflinger, *Stone Conservation, Stone in Architecture* (pp.477-478) Springer, Berlin (2011)

³⁰ M.R. Escalante, R.J. Flatt, G.W. Scherer, D. Tsiourva, A. Moropoulou, "Particle - modified consolidants", 5th International Symposium on the Conservation of monuments in the mediterranean Basin(2000) 425-429

³¹ G. Wheeler Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone, Publ. Getty Conservation Institute (2005)

³² J. Delgado Rodrigues, Consolidation of decayed stones. A delicate problem with few practical solutions, *Historical Constructions*, P.B. Lourenço, P. Roca (Eds.), Guimarães (2001)

³³ L. Lazzarini, M.L. Tabasso, *Il restauro della pietra*. CEDAM. Casa editrice dott. Antonio Milani (1986)

³⁴ A.R. Warnes, *Building Stones, Their Properties, Decay, and Preservation*, Ernest Benn Ltd., London (1926)

³⁵ I.E. Marsh, *Stone Decay and Its preservation*, Basil Blackwell, Oxford (1926)

³⁶ A.P. Laurie, C. Ranken, the Preservation of Decaying Stone, *Journal of the Society of the Chemical Industry* 37 (1918) 137-147

στερέωση του ασβεστόλιθου. Πρόκειται για κορεσμένα διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 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. Συνήθως απαιτούνται πολλαπλές εφαρμογές του λίθου με ασβεστόνερο, διαδικασία που μπορεί να διαρκέσει εβδομάδες ή και μήνα, καθώς μεταξύ των εφαρμογών θα πρέπει να στεγνώνει τελείως ο κατεργασμένος λίθος.

Παρά την χημική συμβατότητα αυτού του είδους των στερεωτικών υλικών με το ασβεστιτικό υπόστρωμα, υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί που πολλές φορές τείνουν να μειώσουν το ποσοστό επιτυχίας της κατεργασίας, όπως το σχετικά μικρό βάθος διείσδυσης, ο εξαιρετικά αργός ρυθμός μετατροπής του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε CaCO_3 και η περιορισμένη διαλυτότητα του ασβέστη στο νερό, που δύναται επιπρόσθετα να προκαλέσει χρωματική αλλοίωση της επιφάνειας της πέτρας³⁷ ³⁸. Πρόσφατα μελετήθηκε η περίπτωση των νάνο-σωματιδίων $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ως υλικού στερέωσης (nanolime). Πρόκειται για διασπορά νάνο-σωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου σε αλκοόλες, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες, έχει παρατηρηθεί αύξηση της συνοχής και αισθητή μεταβολή των φυσικών χαρακτηριστικών του υπό στερέωση λίθου (πορώδες, συντελεστής υδατοαπορρόφησης, χρωματικές παράμετροι) έπειτα από την κατεργασία με νάνο-διασπορές υδροξειδίου του ασβεστίου³⁹. Εργαστηριακοί και επί τόπου έλεγχοι έχουν πραγματοποιηθεί για την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου σε αλκοόλες, εφαρμοσμένων τόσο σε πορώδεις λίθους όσο και σε τοιχογραφίες, όπου τα αποτελέσματα έδειξαν καλή συμβατότητα με τα υποστρώματα⁴⁰. Έχει επίσης εξεταστεί η κατεργασία πήλινων αρχιτεκτονικών κατασκευών με νάνο-διασπορές υδροξειδίου του ασβεστίου σε αιθανόλη ή προπανάλη⁴¹. Η στερεωτική δράση των συγκεκριμένων στερεωτικών επιτυγχάνεται με το σχηματισμό κρυστάλλων ανθρακικού ασβεστίου στο πορώδες δίκτυο του λίθου⁴².

Έρευνες επίσης έχουν πραγματοποιηθεί σε αλκοξείδια του ασβεστίου σε αλκοόλες⁴³, νανοσωματίδια του υδροξειδίου του στροντίου⁴⁴, καθώς και σύνθετα σωματιδιακά υλικά με φθοροπολυμερή και νανοσωματίδια από αργιλοπυριτικά συστατικά⁴⁵.

³⁷ E.M. Winkler, *Stone in architecture – Properties, durability*, Springer, New York (1997)

³⁸ V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima, *The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterization and analysis of the carbonatation process*, *J Cult Herit* 9 (2008) 294-301

³⁹ 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*, *J Cult Herit* 11(2010) 102-106

⁴⁰ 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

⁴¹ 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* (2008)

⁴² 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) 122-32

⁴³ M. Favaro, P. Tomasin, F. Ossola, P. A. Vigato, *A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides*, *Applied Organometallic Chemistry* 22 (12) (2008) 698-704

⁴⁴ 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: Materials Science & Processing* 92 (1) (2008) 137-141

⁴⁵ 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 (3) (2008) 253-260

2.2.2 Υλικά πυριτικής φύσης (αλκοξυσιλάνια)

Τα στερεωτικά υλικά πυριτικής βάσης έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα τις τελευταίες δεκαετίες και συνεχίζουν να βρίσκουν ευρεία εφαρμογή μέχρι και σήμερα^{32 46 47}. Αυτό οφείλεται σε δύο σημαντικές ιδιότητες: κατά πρώτον το χαμηλό ιξώδες τους και κατά δεύτερον, στην ικανότητα σχηματισμού σταθερών δεσμών -Si-O-Si- μετά τη σταθεροποίησή τους. Το χαμηλό ιξώδες και η χαμηλή επιφανειακή τάση επιτρέπουν στα υγρά να διαβρέχουν και να διεισδύουν μέσα στο πορώδες δίκτυο των λίθων. Από την άλλη, οι ομάδες σιλοξανίων αποτελούνται από σχετικά ισχυρούς και σταθερούς δεσμούς, οι οποίοι παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία. Ως εκ τούτου, τα πυριτικά gel που σχηματίζονται παρουσιάζουν μικρή τάση να μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά τους ενώ η σταθερότητά τους στην υπεριώδη ακτινοβολία σε αντίθεση με τις οργανικές ρητίνες, τα καθιστά καταλληλότερα για εφαρμογή σε εξωτερικούς χώρους.

Τα αλκοξυσιλάνια είναι μια οικογένεια μονομερών μορίων, τα οποία όταν έρχονται σε επαφή με το νερό (είτε μέσω της ατμοσφαιρικής υγρασίας, είτε μέσω της περιεχόμενης υγρασίας στους λίθους) υποβάλλονται σε αντιδράσεις υδρόλυσης, έτσι ώστε οι αιθοξυ-ομάδες (OC₂H₅) αντικαθίσταται σταδιακά από ομάδες υδροξυλίου (OH). Στη συνέχεια, καθώς οι ομάδες υδροξυλίου διαφορετικών μορίων ξεκινούν να αλληλεπιδρούν, τα μόρια υπόκεινται σε αντιδράσεις συμπύκνωσης με αποτέλεσμα το σχηματισμό πυριτίας ή αλκυλοπολυσιλοξανίου, υπό τη μορφή πηκτώματος (silica gel). Η στερεωτική δράση των αλκοξυσιλάνιων οφείλεται στο σχηματισμό αλυσίδων -Si-O-Si- που συνδέουν τους κόκκους ή τους κρυστάλλους της πέτρας μεταξύ τους⁴⁸. Τα πυριτικά στερεωτικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στη στερέωση λίθων είναι το τετρααιθοξυ-σιλάνιο (TEOS), το τριαιθοξυ-μεθυλο-σιλάνιο και το τριμεθοξυ-μεθυλο-σιλάνιο και αποτελούν την βάση των περισσότερων εμπορικών προϊόντων (Wacker OH, Tegonakon V, κ.λπ.).

Τα εμπορικά πυριτικά στερεωτικά υλικά συνήθως περιέχουν διάλυμα μονομερών και oligομερών μορίων. Τα oligομερή είναι λιγότερο πτητικά από τα μονομερή, με αποτέλεσμα ο ρυθμός εξάτμισης να είναι μικρότερος⁴⁷. Έτσι, διασφαλίζεται η αντίδραση με την ατμοσφαιρική υγρασία, προτού ολοκληρωθεί η εξάτμιση. Για να επιταχυνθεί περαιτέρω η αντίδραση υδρόλυσης, γίνεται η προσθήκη ενός καταλύτη στη σύνθεση. Τα περισσότερα στερεωτικά υλικά περιέχουν οργανοασιτερικές ενώσεις (πχ dibutyltin dilaurate). Επιπλέον, τα αλκοξυσιλάνια αραιώνονται με διαλύτες ώστε να μειωθεί το ιξώδες τους. Οι παλαιότερες συνθέσεις περιείχαν οργανικούς διαλύτες, σε αντίθεση με μεταγενέστερα. Με τη χρήση του διαλύτη, ο ρυθμός αντίδρασής τους και το βάθος διείσδυσης στην πέτρα μπορεί επίσης να ελεγχθεί έως ένα βαθμό.

Παρά τα πλεονεκτήματα και την ευρύτατη χρήση των αλκοξυσιλάνιων στη στερέωση των μνημείων, δεν παύουν να εμφανίζουν δύο κοινώς αποδεκτά μειονεκτήματα. Το πρώτο αφορά την τάση που έχουν τα εν λόγω στερεωτικά να συρρικνώνονται κατά τη φάση της ξήρανσης και απομάκρυνσης του διαλύτη, ευνοώντας την ανάπτυξη τριχοειδών πιέσεων. Ως συνέπεια, σχηματίζονται μικρο-

⁴⁶ C.A. Price, E. Doehne, Stone Conservation: An overview of Current Research, The Getty Conservation Institute (2010)

⁴⁷ G.W. Scherer, G.S. Wheeler, Silicate Consolidants for Stone, Key Engineering Materials 391 (2009) 1-25

⁴⁸ C.V. Horie, Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings. Oxford: Butterworth-Heinemann (1999)

ρωγμές στο εσωτερικό του υλικού^{31 48 49}. Το δεύτερο είναι η έλλειψη χημικής συγγένειας με τα ασβεστιτικά υποστρώματα. Σε αντίθεση με την περίπτωση των πετρωμάτων που περιέχουν πυριτικές προσμίξεις, στα ανθρακικά πετρώματα, λόγω της έλλειψης των απαιτούμενων ομάδων OH, η σύνδεση μεταξύ των κόκκων του υποστρώματος και του πυριτικού gel είναι κυρίως φυσική και όχι χημική. Κατά συνέπεια, τα πυριτικά στερεωτικά είναι πολύ λιγότερο αποτελεσματικά σε λίθους ασβεστιτικής σύστασης⁵⁰.

2.2.3 Οργανικά συνθετικά πολυμερή συστήματα

Τα συνθετικά οργανικά πολυμερή συστήματα που χρησιμοποιούνται για τη στερέωση των λίθων περιλαμβάνουν δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία, μονομερή οργανικά μόρια τα οποία αρχικά πολυμερίζονται, διαλύονται σε κατάλληλους διαλύτες και στη συνέχεια εφαρμόζονται στο λίθο. Η απόθεσή τους γίνεται στα κενά και στους πόρους και ο διαλύτης εξατμίζεται σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα. Στην δεύτερη κατηγορία, μονομερή οργανικά μόρια, καθαρά ή διαλυμένα σε διαλύτη διαλύονται μέσα στα κενά και στους πόρους του υλικού. Πολυμερή υψηλού ιξώδους διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη έτσι, ώστε να επιτυγχάνεται σε βάθος διείσδυση. Για τη στερέωση έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο θερμοπλαστικά (πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυαιθυλένιο, το πολυστυρένιο και ο μεθακρυλικός πολυμεθυλεστέρας), όσο και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (πολυεστέρες, εποξειδικές ρητίνες και πολυουρεθάνες).

Τα πολυμερικά συστήματα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στο παρελθόν, καθώς παρέχουν τη δυνατότητα της παράλληλης στερέωσης και προστασίας (υδροφοβίωση) των υλικών. Ωστόσο, η χρήση των πολυμερών μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω προβλήματα, συσχετιζόμενα κυρίως με το βάθος διείσδυσης, τις χρωματικές αλλοιώσεις λόγω της υπερϊώδους ακτινοβολίας καθώς και την βιοδιάβρωση λόγω της ανάπτυξης διαφόρων μικροοργανισμών (όπως βακτήρια, αποικίες μυκήτων κλπ.)^{37 51 52 53}.

2.3 Κριτήρια και μεθοδολογία αποτίμησης των στερεωτικών υλικών

Δεδομένου ότι η εφαρμογή της στερέωσης επηρεάζει σημαντικά τα φυσικοχημικά και φυσικό-μηχανικά χαρακτηριστικά του λίθου, τα στερεωτικά υλικά θα πρέπει να πληρούν ορισμένα κριτήρια. Η ικανότητα εμποτισμού και το ικανοποιητικό βάθος διείσδυσης κατά την εφαρμογή του, καθώς και η διατήρηση των υγρομετρικών και των αισθητικών χαρακτηριστικών της πέτρας, αποτελούν θεμελιώδη κριτήρια για την αποτίμηση της επιτελεστικότητας των στερεωτικών υλικών. Επιπλέον, μετά τη διαδικασία σταθεροποίησης του υλικού μέσα στο πορώδες δίκτυο, θα πρέπει να παρατηρείται βελτίωση των μηχανικών αντοχών του υποστρώματος.

Στον Πίνακα 3.1 συνοψίζονται τα γενικά κριτήρια που θα πρέπει να πληρούν τα στερεωτικά υλικά. Κριτήρια για την αποτίμηση των επεμβάσεων στερέωσης έχουν

⁴⁹ J.R. Clifton, Stone Consolidating Materials: A Status Report, NBS technical note. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington (1980)

⁵⁰ R. Zárraga, J. Cervantes, C. Salazar-Hernandez, G. Wheeler, Effect of the addition of hydroxylterminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants, J Cult Herit 11 (2010) 138-144

⁵¹ 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, Polym Degrad Stabil 91 (2006) 3083-3096

⁵² S. Vicini, S. Margutti, G. Moggi, E. Pedemonte, In situ copolymerisation of ethylmethacrylate and methylacrylate for the restoration of stone artefacts, J Cult Herit 2 (2001) 143-147

⁵³ F. Cappitelli, P. Principi, R. Pedrazzani, L. Toniolo, C. Sorlini, Bacterial and fungal deterioration of the Milan Cathedral marble treated with protective synthetic resins, Sci Total Environ 385 (2007) 172-181

επίσης συσταθεί από τους Snethlage et al.²⁹ Laurenzi-Tabasso et al.⁵⁴. Ενώ οι Snethlage et al. προτείνουν τον καθορισμό αριθμητικών κριτηρίων αξιολόγησης, οι Tabasso et al. πραγματοποιούν μία περιγραφική αξιολόγηση των κριτηρίων. Επίσης, οι Rodrigues et al.⁵⁵ πρότειναν μία κλίμακα αξιολόγησης των παραμέτρων, ορίζοντας όρια ασυμβατότητας μίας επέμβασης στερέωσης, περιλαμβάνοντας τόσο αριθμητικά όσο και ποιοτικά κριτήρια.

Πίνακας 2.2. Κριτήρια που πρέπει να πληρούν τα στερεωτικά υλικά ^{3 28}

Κριτήρια Αποτίμησης Στερεωτικών Υλικών

- Ικανοποιητικό βάθος διείσδυσης
 - Βελτίωση μηχανικών αντοχών
 - Μικρή επιρροή στον Ρυθμό Διάδοσης Υδρατμών – Διασφάλιση της Διαπνοής του λίθου
 - Αντοχή σε εσωτερικές τάσεις λόγω κρυστάλλωσης αλάτων ή κύκλων ψύξης θέρμανσης
 - Συντελεστής θερμικής διαστολής του κατεργασμένου λίθου παρόμοιος με του υγιή λίθου
 - Μικρές αλλαγές στην εμφάνιση του λίθου
 - Ο κατεργασμένος λίθος δεν θα πρέπει να είναι περισσότερο επιρρεπής στην προσέλκυση/απορρόφηση αερομεταφερόμενων σωματιδίων και σκόνης
 - Ανθεκτικότητα - βελτιωμένες ιδιότητες για παρατεταμένο χρονικό διάστημα
 - Αντοχή στη διαβρωτική δράση του νερού
 - Βιοδιάβρωση – η κατεργασία δε θα πρέπει να ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών
-

Ικανοποιητικό Βάθος διείσδυσης

Το στερεωτικό θα πρέπει να διεισδύει σε βάθος τέτοιο ώστε να καλύπτεται το διαβρωμένο στρώμα του λίθου. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος διείσδυσης τόσο περισσότερο επιτυχημένη θεωρείται μία επέμβαση. Επιπλέον, η πρόσφυση του διαβρωμένου τμήματος με τα ενδότερα στρώματα του λίθου συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση των φαινομένων αποφλοιώσης. Η ικανότητα διείσδυσης του στερεωτικού εξαρτάται από τις ιδιότητες του ίδιου του υλικού, όπως είναι το ιξώδες και η επιφανειακή του τάση, αλλά και από τη μέθοδο και τις συνθήκες εφαρμογής και το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη. Επίσης, εξίσου σημαντική επιρροή για τη διεισδυτική ικανότητα του στερεωτικού είναι και τα χαρακτηριστικά της μικροδομής του λίθου και ιδιαίτερα η κατανομή του πορώδους του³¹. Οι Snethlage et al. προτείνουν να λαμβάνεται υπόψη ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης του λίθου κατά την αποτίμηση του βάθους διείσδυσης²⁹.

Βελτίωση μηχανικών αντοχών

Η κατεργασία θα πρέπει να επιφέρει βελτίωση της θλιπτικής η εφελκυστικής αντοχής του λίθου, της αντοχής σε εκτριβή και της ανθεκτικότητας στη φθορά. Αύξηση της αντοχής του διαβρωμένου λίθου σημαντικά πάνω από αυτές του υγιούς, είναι πιθανό να επιταχύνει τη φθορά του υγιούς λίθου.

Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας E του λίθου, δύο είδη μπορεί να ληφθούν υπόψη, το ένα προέρχεται από μετρήσεις αντοχής E [στατικό], το άλλο προέρχεται από τη μέτρηση υπερήχων E [δυναμικό]. Αμφότεροι οι συντελεστές συσχετίζονται, η

⁵⁴ M. Laurenzi-Tabasso, S. Simon, Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials. Rev Conserv 7 (2006) 67–82

⁵⁵ J.D. Rodrigues, A. Grossi, Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions Journal of Cultural Heritage 8 (2007) 32-43

αναλογία μεταξύ τους, ωστόσο, διαφέρει από λίθο σε λίθο. Σε πολλά παραδείγματα η τιμή του E [δυναμικό] είναι υψηλότερη από την τιμή του E [στατικό]. Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας, έχουν προταθεί στην βιβλιογραφία αριθμητικά όρια ανάμεσα στο ακατέργαστο και το κατεργασμένο λίθο²⁹:

$$[E_{\text{κατ.}} - E_{\text{ακατ.}}] / E_{\text{κατ.}} \leq 50\% \quad (2.1)$$

Επίσης, η ταχύτητα υπερήχων είναι ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο για την αξιολόγηση των υλικών στερέωσης. Η ταχύτητα του υπερηχητικού κύματος εξαρτάται κυρίως από το πορώδες και την E-μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Οι τιμές της ταχύτητας μετά τη στερέωση θα πρέπει να είναι παρόμοιες με τις τιμές του υγιούς λίθου.

Διασφάλιση της διαπνοής του υποστρώματος

Μια επέμβαση στερέωσης δε θα πρέπει να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό διάδοσης υδρατμών διαμέσου του λίθου¹³⁶. Η δημιουργία ενός φιλμ το οποίο εμποδίζει τη μεταφορά νερού διαμέσου των κατεργασμένων λίθων, επιτρέπει όμως τη διέλευση υδρατμών, συνεπάγεται εξάτμιση του νερού πίσω από την κατεργασμένη περιοχή, δημιουργώντας αποθέσεις αλάτων. Επειδή, όμως οι υδρατμοί μπορούν να κυκλοφορούν διαμέσου του λίθου, τα άλατα μεταπίπτουν σε ενυδατωμένες μορφές και μετατρέπονται σε κρυστάλλους άλλης μορφής. Επίσης, μεγαλύτεροι κρύσταλλοι μπορούν να αναπτυχθούν εξαιτίας της διάλυσης των μικρών και της ανακρυστάλλωσης των μεγαλύτερων. Οι διεργασίες αυτές μπορεί να οδηγήσουν σε διάρρηξη της μικροδομής του λίθου και στην λύση της συνοχής των κόκκων. Εξάλλου, η παρεμπόδιση της διέλευσης των υδρατμών, προκαλεί αύξηση της επιδεκτικότητας στη φθορά από παγετό και θερμικό σοκ. Αν ένα στερεωτικό υλικό δημιουργεί φιλμ το οποίο εμποδίζει τη διέλευση του νερού, αλλά και των υδρατμών, μεγάλα ποσά υγρασίας συσσωρεύονται στην κατασκευή. Εκτός από τη μείωση της αντοχής σε παγετό, η επιπλέον υγρασία προκαλεί διάβρωση και των μεταλλικών στοιχείων της.

Συμβατότητα του στερεωτικού υλικού με το λίθο

Τα υλικά στερέωσης θα πρέπει να είναι συμβατά με το λίθο και να σχηματίζουν ένα ανθεκτικό (συγγενές) σύστημα. Επίσης, 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^{56 57}. Στις ειδικότερες απαιτήσεις συμβατότητας περιλαμβάνονται οι ακόλουθες :

- ***Τα υλικά στερέωσης θα πρέπει να έχουν παρόμοιο συντελεστή θερμικής διαστολής με αυτόν του υγιούς λίθου.***

Τα στερεωτικά υλικά, όταν βρίσκονται στο εσωτερικό των πόρων, μπορεί να υποστούν μεγαλύτερες και ταχύτερες διαστολές από τον λίθο με την υγρασία⁴⁷. Συνεπώς είναι πολύ σημαντικό τα στερεωτικά υλικά να έχουν ιδιότητες θερμικής διαστολής παρόμοιες με το υπόστρωμα⁵⁸.

⁵⁶ 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. Zezza, E. Kollias & I. Papachristodoulou, Publ. Technical Chamber of Greece, Rhodes, 3 (1997)239-256.

⁵⁷ Moropoulou, A., Theoulakis, p., Tsiourva, Th., Haralampopoulos, G., "Compatibility evaluation of consolidation treatments in monuments scale", PACT, J. European Study Group on Physical, Chemical, Biological and Mathematical Techniques Applied to Archaeology, 59 (2000) 209-230

⁵⁸ M. Yang, G.W. Scherer, G.S. Wheeler, Compatible consolidants. In PACT 56, 201-208, Conseil de l'Europe (1998)

- **Αντοχή σε εσωτερικές τάσεις λόγω κρυστάλλωσης αλάτων ή κύκλων ψύξης θέρμανσης**

Ο σχηματισμός του σύνθετου πλέον υλικού δεν πρέπει να οδηγεί σε ανάπτυξη τάσεων στο εσωτερικό του λίθου. Η διείσδυση και απόθεση του στερεωτικού υλικού στο εσωτερικό του λίθου θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε, μέσω της κατάλληλης αναλογίας μικρών/μεγάλων πόρων να καθίσταται ο λίθος περισσότερο ανθεκτικός στη δράση και κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων¹³⁷. Συνεπώς, η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών θα πρέπει να αυξάνει την ανθεκτικότητα του λίθου στην φθορά λόγω κρυστάλλωσης αλάτων ή κύκλων ψύξης θέρμανσης, μέσω της αύξησης της αντοχής των υλικών στην ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων.

Ανθεκτικότητα - βελτιωμένες ιδιότητες για παρατεταμένο χρονικό διάστημα

Ο στερεωμένος λίθος θα πρέπει να διατηρεί τις βελτιωμένες ιδιότητές του σε βάθος χρόνου.

Χρωματικά χαρακτηριστικά

Η ιδανική περίπτωση θα ήταν η κατεργασία να προκαλεί μόνο μικρές αλλαγές στα χρωματικά χαρακτηριστικά του λίθου, όπως είναι η υφή, η απόχρωση, η φωτεινότητα, η στιλπνότητα και η ανακλαστικότητα της επιφάνειας. Η επιτρεπόμενη αλλαγή χρώματος του υλικού επηρεάζεται από τη θέση του διαβρωμένου λίθου στην κατασκευή, την έκταση της διάβρωσης και την ιστορική και καλλιτεχνική αξία της κατασκευής.

Η στερέωση με TEOS προκαλεί συνήθως μια σκουρόχρωμη επιφάνεια αυξάνοντας την ένταση των χρωμάτων, λόγω της αυξημένης απορρόφησης του φωτός από το εναποτιθέμενο gel. Συχνά αυτή η σκουρόχρωμη απόχρωση μπορεί να αποτελέσει κριτήριο μη αποδεκτής επέμβασης. Στην βιβλιογραφία έχουν προταθεί αριθμητικά κριτήρια για την αποτίμηση μίας επέμβασης όσον αφορά την συνολική διαφορά χρώματος (ΔE^*)⁵⁵. Χρησιμοποιώντας όρους «κινδύνου ασυμβατότητας» μίας επέμβασης στερέωσης, τα εν λόγω κριτήρια έχουν ως εξής: $0 < \Delta E < 3$ χαμηλός κίνδυνος ασυμβατότητας, $3 < \Delta E < 5$, μέτριος κίνδυνος ασυμβατότητας, $5 < \Delta E$, υψηλός κίνδυνος ασυμβατότητας.

Επιπλέον κριτήρια

Τα επιπλέον κριτήρια που πρέπει να πληρούν τα υλικά στερέωσης αναφέρονται στα προβλήματα της συγκεκριμένης εφαρμογής, όπως:

- Ο κατεργασμένος λίθος δεν θα πρέπει να είναι περισσότερο επιρρεπής στην προσέλκυση/απορρόφηση αερομεταφερόμενων σωματιδίων και σκόνης.
- Βιοδιάβρωση – Το στερεωτικό υλικό δε θα πρέπει να παρέχει θρεπτικά συστατικά που να ευνοούν την ανάπτυξη διαβρωτικού τύπου μικροοργανισμών.
- Αντοχή στη δράση του νερού. Η κατεργασία θα πρέπει να βελτιώνει την ικανότητα του λίθου να αντιστέκεται στη χημική ή διαβρωτική δράση του νερού. Ο κατεργασμένος λίθος θα πρέπει να παρουσιάζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από τον ακατέργαστο.
- Τα στερεωτικά δε θα πρέπει να σχηματίζουν παραπροϊόντα

Κεφάλαιο 3. Εξελίξεις στο γνωστικό αντικείμενο της παρούσας μελέτης

3.1 Περιορισμοί των πυριτικών στερεωτικών υλικών – Προσπάθειες αντιμετώπισης

Τα ασβεστιτικά πετρώματα όπως ο ασβεστόλιθος και το μάρμαρο, χρησιμοποιούνται ευρέως από αρχαιοτάτων χρόνων ως δομικά υλικά στον χώρο της αρχιτεκτονικής. Δεδομένου ότι τέτοιου τύπου λίθοι παρουσιάζουν επιδεκτικότητα στους διάφορους μηχανισμούς φθοράς, η ανάπτυξη αποτελεσματικών υλικών στερέωσης για ασβεστιτικά πετρώματα αποτελεί βασικό στόχο για τη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς. Το όλο και αυξανόμενο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων επιτελεστικών στερεωτικών υλικών διαπιστώνεται από την πλούσια ερευνητική δραστηριότητα των τελευταίων δεκαετιών.

Η χρήση των αλκοξυσιλανίων στη στερέωση έχει μακρά ιστορία. Ήδη από τη δεκαετία του 1970 είχαν δημιουργηθεί οι πρώτες επίσημες πατέντες στερεωτικών βασισμένων στο τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο και τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο/μεθυλ-τριαιθοξυ-σιλάνιο, γνωστά αργότερα με την εμπορική ονομασία Wacker OH και Wacker H (Conservare OH και H για τις Ηνωμένες Πολιτείες). Στη συνέχεια ακολούθησαν και άλλα υλικά με παρόμοια σύνθεση, όπως το Keim OH και H ή το Tegonakon T και V. Όλα τα εμπορικά υλικά περιείχαν καταλύτες προκειμένου να μειώνεται αφενός ο χρόνος σχηματισμού του πηκτώματος και αφετέρου ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη (βλ. και παράγραφο 3.3.2).

Το μεγάλο ενδιαφέρον στη χρήση των αλκοξυσιλανίων οφείλεται στο ότι προσέφεραν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα οργανικά στερεωτικά υλικά του παρελθόντος, όπως είναι το χαμηλό ιξώδες τους, επομένως το μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης²⁷, η δημιουργία σταθερών δεσμών Si-O-Si και το χαρακτηριστικό τους να πολυμερίζονται μετά την εφαρμογή στο λίθο. Ωστόσο άρχισε από νωρίς να παρατηρείται ότι παρουσιάζουν δύο κοινώς αποδεκτά μειονεκτήματα. Το πρώτο αφορά την έλλειψη χημικής συγγένειας με τα ασβεστιτικά υποστρώματα και το δεύτερο, την τάση που έχουν να συρρικνώνονται κατά την πήξη και ξήρανση δημιουργώντας μικρό-ρωγμές.

3.1.1 Έλλειψη χημικής συγγένειας με λίθους ασβεστιτικής σύστασης

Μέσω της ευρείας εφαρμογής των αλκοξυσιλανίων σε πορώδεις λίθους, άρχισε σύντομα να παρατηρείται ότι παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά σε διαφορετικά υποστρώματα. Ελάχιστα είναι γνωστά για τους δεσμούς που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα σε ένα στερεωτικό και το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμόζεται. Η άποψη που υποστηρίζεται ευρέως, είναι ότι τα αλκοξυσιλάνια μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς με τις ομάδες Si-OH που υπάρχουν στην επιφάνεια των λίθων πυριτικής φύσης (ψαμμίτες). Αντιθέτως, αδυνατούν να σχηματίσουν χημικούς δεσμούς με τον ασβεστίτη των ασβεστιτικών πετρωμάτων, με αποτέλεσμα την φυσική μόνο αγκύρωση. Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι τα αλκοξυσιλάνια, λόγω χημικής συγγένειας, παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση σε πυριτικούς λίθους, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον και στη στερέωση ασβεστιτικών πετρωμάτων^{37 59 60 61}.

⁵⁹ K.L. Gauri, J.K. Bandyopadhyay, Carbonate stone: chemical behavior, durability and conservation, Wiley Interscience, New York, 1999

⁶⁰ N.R. Weiss, I. Slavid, G. Wheeler, Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (Elsevier, Amsterdam, 2000) 533

Για την αντιμετώπιση αυτού του περιορισμού έχει προταθεί η εισαγωγή διαφόρων ενώσεων σύζευξης στο εσωτερικό του λίθου, οι οποίες φέρουν στο ένα άκρο κατάλληλη ομάδα ώστε να συνδέεται με τους ασβεστιτικούς κόκκους και στο άλλο μία ομάδα OH η οποία δημιουργεί δεσμούς με το πυριτικό υλικό⁴⁷. Μία τέτοια προσέγγιση αποτελεί η χρήση αλκοξυσιλανίων εμπλουτισμένων με ενώσεις σύζευξης (alkoxysilane coupling agents), υλικά τα οποία βρίσκουν ήδη ευρεία εφαρμογή κατά την παρασκευή σύνθετων υλικών (αποτελούμενων από συστήματα ανόργανων πληρωτικών – οργανικών ρητινών), βελτιώνοντας την αντοχή τους. Τα εν λόγω υλικά μελετήθηκαν ως υλικά στερέωσης σε ασβεστολιθικά και μαρμάρια υποστρώματα με θετικά αποτελέσματα⁶².

Σε άλλη περίπτωση μελετήθηκε η χημική τροποποίηση της επιφάνειας του λίθου, προτού γίνει η εφαρμογή του αλκοξυσιλανίου. Κάτι τέτοιο επιδιώχθηκε εμπλουτίζοντας την επιφάνεια που πρόκειται να στερεωθεί με υδροξυλομάδες (OH), ώστε να ευνοηθεί με αυτό τον τρόπο η αντίδραση συμπύκνωσης των αλκοξυσιλανίων. Εισάγοντας στον λίθο τρυγικό αμμώνιο (ammonium hydrogen tartrate), αυτό αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο, σχηματίζοντας τρυγικό ασβέστιο (calcium tartrate). Το τρυγικό ασβέστιο δύναται να λειτουργήσει ως παράγοντας σύζευξης ανάμεσα στην ασβεστιτική επιφάνεια και το πυριτικό πήκτωμα, συμμετέχοντας στην αντίδραση συμπύκνωσης του υδρολυμένου αιθοξυσιλανίου ((EtO)₃Si-OH). Παράλληλα, δημιουργούνται δεσμοί Si-O-C, επιτυγχάνοντας χημική πλέον σύνδεση ανάμεσα στο σχηματιζόμενο πήκτωμα και τον ασβεστίτη⁶⁰.

Μία άλλη πρόταση αφορά τη στερέωση ασβεστιτικών πετρωμάτων μέσω του σχηματισμού υδροξυαπατίτη (HAP) μέσα στο πορώδες δίκτυο του λίθου, ως προϊόν χημικής αντίδρασης⁶³. Ο HAP αποτελεί το βασικό ανόργανο συστατικό των σκληρών ιστών των ανώτερων θηλαστικών και λόγω των ιδιοτήτων του. Η μέθοδος που προτάθηκε για in situ εφαρμογή⁶⁴ αφορά την αντίδραση του ασβεστίτη με όξινο φωσφορικό διαμμώνιο (DAP, (NH₄)₂HPO₄) προς σχηματισμό ανθρακικών αλάτων (HAP) στο εσωτερικό του λίθου σε θερμοκρασίες κοντά στους 40°C. Η χημική αντίδραση έχει ως εξής:



όπου τα PO₄³⁻ και OH⁻ μπορεί εν μέρει να αντικατασταθούν από CO₃²⁻. Ο HAP λόγω των ιδιοτήτων του, εκτιμάται πως δύναται να αποτελέσει ένα συμβατό υλικό με τον ασβεστίτη των ανθρακικών πετρωμάτων.

3.1.2 Φαινόμενο συρρίκνωσης και ρηγμάτωσης κατά την ξήρανση

Ο δεύτερος σημαντικός περιορισμός που εμφανίζουν τα στερεωτικά υλικά πυριτικής φύσης είναι η τάση που έχουν να συρρικνώνονται κατά τη φάση της απομάκρυνσης του διαλύτη. Ως συνέπεια παράγονται διαφορικές τριχοειδείς πιέσεις εντός του πορώδους δικτύου με άμεσο αποτέλεσμα την ανάπτυξη ρηγματώσεων στο

⁶¹ G. Wheeler, J. Mendez-Vivar, E.S. Goins, A. Fleming, C.J. Brinker, Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Elsevier, Amsterdam (2000) 541-545

⁶² G. Wheeler, J. Mendez-Vivar, E.S. Goins, S.A. Fleming, C.J. Brinker., Evaluation of alkoxysilane coupling agents in the consolidation of limestone, Proceedings of 9th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Elsevier, Amsterdam (2000) 541-545

⁶³ E. Sassoni, E. Franzoni, G.W. Scherer, S. Naidu, Consolidation of a porous limestone by means of a new treatment based on hydroxyapatite, 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone (2012)

⁶⁴ M. Kamiya, J. Hata, E. Shimida, Y. Ikuma, M. Yoshimura, H. Monma, AFM analysis of initial stage of reaction between calcite and phosphate, Mater Sci Eng B 111 (2004) 226-231

υλικό⁶⁵. Παράδειγμα αποτελούν τα δείγματα της Εικόνας 3.1, όπου απεικονίζεται η ευρεία ανάπτυξη μικρορωγμών σε εργαστηριακά παρασκευασμένο πυριτικό αιθυλεστέρα. Ο βαθμός και η ένταση που εκδηλώνεται το φαινόμενο σε κάθε σύνθεση διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες παραμονής κατά τη φάση της ξήρανσης.



Εικόνα 3.1. Το φαινόμενο της ρηγμάτωσης πυριτικών στερεωτικών υλικών. Εργαστηριακά παρασκευασμένη σύνθεση TEOS /αιθανόλη/ DBTL

Μία πιο αναλυτική προσέγγιση⁶⁶ για την επεξήγηση του φαινομένου υποστηρίζει ότι κατά τη διάρκεια της πήξης και σκλήρυνσης, το πήκτωμα (gel) που σχηματίζεται μέσα στο πορώδες δίκτυο του λίθου βρίσκεται υπό την επίδραση δύο δυνάμεων: από τη μία είναι η πίεση των τριχοειδών που δημιουργείται ως συνέπεια της εξάτμισης του διαλύτη και από την άλλη είναι η πίεση συναίρεσης από τις αντιδράσεις συμπύκνωσης εντός του δικτύου του πηκτώματος. Επομένως, κατά τη συρρίκνωση ενός στερεωτικού είναι δυνατόν να αναπτυχθούν εφελκυστικές τάσεις που μπορεί να οδηγήσουν σε ρωγμές. Τα στερεωτικά υλικά πυριτικής φύσης σχηματίζουν ένα μικροπορώδες gel κατά τη φάση της ξήρανσης και σταθεροποίησης. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει σε εμπορικά στερεωτικά με βάση το TEOS, έχει διαπιστωθεί ότι σχηματίζουν μία άμορφη μικροπορώδη δομή με μέση ακτίνα πόρων της τάξης των $\sim 3\text{-}4\text{nm}$ ^{67 68}. Δεδομένου ότι η τριχοειδής πίεση είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την ακτίνα του πόρου (βλ. παράγραφο 1.2.2), είναι προφανές ότι ευνοείται η ανάπτυξη υψηλών πιέσεων. Σε ένα πήκτωμα που βρίσκεται στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου και επομένως έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα σε όλες τις τρεις διαστάσεις, η πίεση είναι ίση με την τριχοειδή πίεση, η οποία μπορεί να είναι πολύ μεγάλη. Εάν υπάρχει μια ελεύθερη επιφάνεια (όταν ένα στρώμα πηκτώματος εναποτίθεται στην επιφάνεια ενός πόρου), τότε η πίεση μπορεί να μειωθεί, καθώς το πήκτωμα συρρικνώνεται σε κατεύθυνση κάθετη προς την ελεύθερη επιφάνεια. Σε αυτή την περίπτωση, το μέγεθος της ασκούμενης τάσης εξαρτάται και από τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες του πηκτώματος.

Όταν οι παραπάνω διαδικασίες λαμβάνουν χώρα μέσα στο πορώδες δίκτυο των δομικών υλικών, δύναται να προκληθούν περαιτέρω περιορισμοί ώστε τελικά η επέμβαση στερέωσης να επιδεινώσει τους υπάρχοντες μηχανισμούς φθοράς. Για

⁶⁵ M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, A. Montes, Producing New Stone Consolidants for the Conservation of Monumental Stones, Material Research Society Symp. Proc. 852 (2005)

⁶⁶ G.W. Scherer, G.E. Wheeler, Stress Development During Drying of Conservare OH in: A. Moropoulou, F. Zezza, E. Kollias, I. Papachristodoulou (Eds.), 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean (Rhodes) 3 (1997) 355

⁶⁷ M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, A. Montes and L. Valdez-Castro, New Nanomaterials for Consolidating Stone, Langmuir 24 (2008) 2772-2778

⁶⁸ M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, T. Rivas, P. Sanmartín and B. Silva, New Nanomaterials for Protecting and Consolidating Stone, Journal of Nano Research 8 (2009) 1-12

παράδειγμα, μία ρηγματώση του στερεωτικού στο εσωτερικό του λίθου, δύναται να δημιουργήσει μείωση ή και απόφραξη τελικά του πορώδους του. Κάτι τέτοιο μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση στο ρυθμό διάδοσης υδρατμών διαμέσου του λίθου, εμποδίζοντας την επιθυμητή απομάκρυνση της υγρασίας, η οποία συμπυκνώνεται τελικά στα δομικά υλικά.

Αρκετές μελέτες προσανατολίζονται στην αντιμετώπιση του φαινομένου της συρρίκνωσης εξετάζοντας την τροποποίηση της σύνθεσης των στερεωτικών υλικών πυριτικής βάσης. Τα τελευταία 15 χρόνια έχουν αναπτυχθεί πολλές ενδιαφέρουσες εργαστηριακές πειραματικές διαδικασίες για την σύνθεση πυριτικών στερεωτικών με βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Με την προσθήκη σωματιδίων ή άλλων πρόσθετων ενώσεων, συνδυάζοντας εμπορικά προϊόντα σε πειραματικές εργαστηριακές διαδικασίες, μεταβάλλοντας τις συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας, επιδιώκεται η μείωση του φαινομένου της συρρίκνωσης και ο σχηματισμός ενός περισσότερο πορώδους gel. Μία προσέγγιση περιλαμβάνει την ανάπτυξη πυριτικών υλικών με βελτιωμένες ελαστικές ιδιότητες, τα ονομαζόμενα "elastified silanes"^{69 70 71}. Η διαδικασία παρασκευής περιλαμβάνει την εισαγωγή τμημάτων γραμμικών μορίων σε πυριτικούς αιθυλεστέρες, τα οποία στη συνέχεια ενσωματώνονται στο κύριο πυριτικό πλέγμα του gel. Έχουν κυκλοφορήσει εμπορικά στερεωτικά υλικά αυτού του είδους. Οι περισσότερες μελέτες ωστόσο με σκοπό τη μείωση του φαινομένου της συρρίκνωσης περιλαμβάνουν την προσθήκη νανοσωματιδίων σε πυριτική βάση με ή χωρίς την παρουσία άλλων πρόσθετων ενώσεων και συστατικών. Η εξέλιξη στο εν λόγω ερευνητικό πεδίο θα αναπτυχθεί παρακάτω σε ξεχωριστή παράγραφο.

3.2 Τα νανοϋλικά στη στερέωση πορώδων λίθων

Η προσθήκη ανόργανων νανοσωματιδίων σε πυριτική βάση συμβάλλει στη μείωση του φαινομένου συρρίκνωσης και τον περιορισμό των ρηγματώσεων κατά την εξάτμιση του διαλύτη. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της αύξησης του μεγέθους των πόρων του πηκτώματος, οδηγώντας έτσι σε ελάττωση των πιέσεων που αναπτύσσονται στα τριχοειδή κατά την φάση της πήξης και ξήρανσης. Ωστόσο, η παρασκευή νανοςύνθετων στερεωτικών υλικών είναι μια περίπλοκη διαδικασία, λόγω της τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων που οδηγούν σε ασταθείς κολλοειδείς διασπορές⁷². Επιπλέον, εκτός από τη σταθερότητα της διασποράς, εξακολουθούν να υπάρχουν και άλλες παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την παρασκευή των νανοϋλικών. Το μέγεθος των σωματιδίων, η περιεκτικότητα σε στερεά, οι αρχικές συγκεντρώσεις και οι συνθήκες υπό οποίες λαμβάνει χώρα η διαδικασία πήξης και ξήρανσης, επηρεάζουν επαρκώς το τελικό υλικό. Επιπλέον, η επιλογή του καταλύτη ή του διαλύτη σε μια διαδικασία λύματος – πηκτής (sol-gel) παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού υλικού. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω ζητήματα, μια κατάλληλη διαδικασία θα πρέπει να ακολουθηθεί, η οποία θα συμβάλλει στη μείωση της συρρίκνωσης, χωρίς να εμποδίζεται η διείσδυση της διασποράς στο λίθο.

⁶⁹ M. Boos, J. Grobe, G. Hilbert, J. Muller-Rochholz, 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (1996) 1179

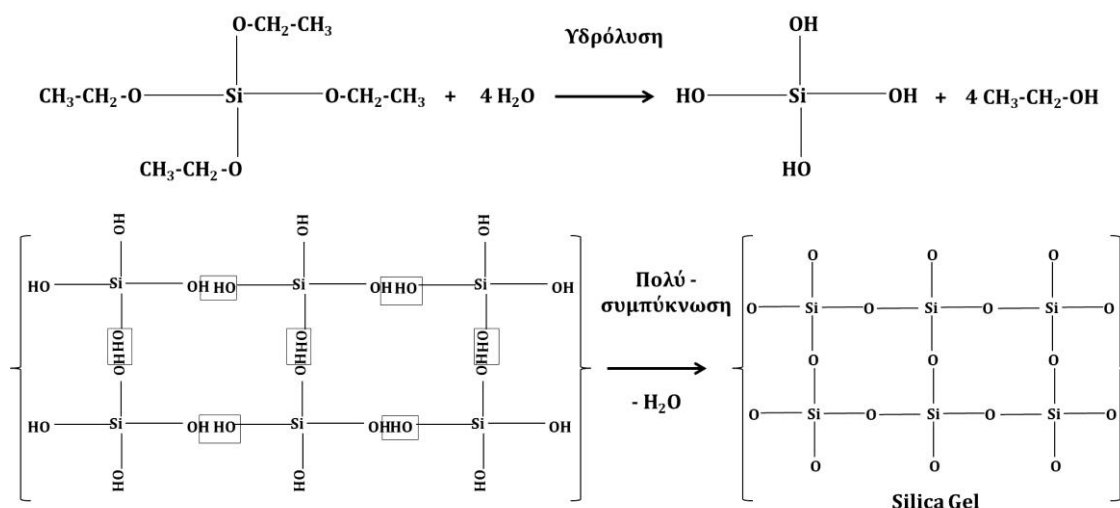
⁷⁰ E.K. Kim, J. Won, J.J. Kim, Y.S. Kang, S.D. Kim, TEOS/GPTMS/silica nanoparticle solutions for conservation of Korean heritage stones, 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Poland (2008) 915-23.

⁷¹ P. Maravelaki-Kalaitzaki, N. Kallithrakas-Kontos, Z. Agioutantis, S. Maurigiannakis, D. Korakaki, A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents. Progress in Organic Coatings 62(1) (2008) 49-60.

⁷² P. Baglioni, R. Giorgi, Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage, Soft Matter, 2 (2006) 293-303

3.2.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων πυριτίας μέσω της διαδικασίας λύματος - πηκτής (sol-gel)

Ο όρος της διαδικασίας λύματος - πηκτής (sol-gel) αποδίδεται στην διεργασία κατά την οποία μία υγρή ουσία (sol), μετατρέπεται σε ένα πορώδες πήκτωμα (gel). Η τεχνική sol-gel εφαρμόζεται κατά την παρασκευή μεγάλων ανόργανων πολυμερών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μίας διεργασίας sol-gel αποτελεί ο σχηματισμός της άμορφης πυριτίας με τη μορφή πηκτώματος (silica gel) από το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS). Η διαδικασία αποτελείται από δύο στάδια, όπου οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται παράλληλα²⁹. Το πρώτο στάδιο είναι η υδρόλυση, όπου οι αλκοξυομάδες (-OCH₂CH₃) αντικαθίσταται από τις ομάδες υδροξυλίου (-OH). Αυτό το βήμα μπορεί να ενισχυθεί είτε με όξινη ή αλκαλική κατάλυση ή με έναν οργανοκασσιτερικό καταλύτη, που περιέχεται ήδη στην πλειονότητα των εμπορικών προϊόντων. Το δεύτερο στάδιο είναι η συμπύκνωση των ενδιάμεσων ασταθών ομάδων σιλανόλης (-Si-OH) προς άμορφη πυριτική γέλη (-Si-O-Si-). Τα δύο στάδια φαίνονται στην Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2. Τα στάδια υδρόλυσης και συμπύκνωσης του TEOS

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού μπορεί να ξεκινήσουν ταυτόχρονα σε διαφορετικά μόρια Si(OCH₂CH₃)₄ και H₂O μέσα στο διάλυμα καθώς αναμιγνύονται τα δύο κύρια συστατικά. Όταν ένας επαρκής αριθμός Si-O-Si δεσμών σχηματίζεται σε μία περιοχή του διαλύματος, τότε σχηματίζονται κολλοειδή σωματίδια. Με τη πάροδο του χρόνου σχηματίζεται ένα δίκτυο τριών διαστάσεων. Το ιξώδες αυξάνει απότομα, και σαν αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου προκύπτει ο σχηματισμός ενός πηκτώματος (gel). Η κατάσταση σχηματισμού πηκτώματος λέγεται ζελατινοποίηση (gelation). Αφού τελειώσει η μετατροπή sol-gel, τότε ο διαλύτης απομακρύνεται. Ανάλογα με τον τρόπο απομάκρυνσης του διαλύτη έχουμε διαφορετικά προϊόντα. Αν ο διαλύτης απομακρύνεται με κλασική ξήρανση (εξάτμιση), το σχηματιζόμενο προϊόν παίρνει τη μορφή ξηρού πηκτώματος (xerogel).⁷³

Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα που καθιστά το TEOS κατάλληλο για χρήση ως στερεωτικό υλικό πορώδων λίθων, είναι το γεγονός ότι μέσω αυτής της διαδικασίας δεν σχηματίζονται παραπροϊόντα, ενώ η προκύπτουσα αιθανόλη εξατμίζεται πλήρως.

⁷³ J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, Advanced Chemistry Texts, CRS PRESS 4 (2001)

Ανάλογα με το τρόπο παραγωγής υπάρχουν δύο είδη TEOS που διατίθεται στην αγορά, το μονομερές και τα ολιγομερή TEOS. Η διαδικασία σχηματισμού του πηκτώματος πυριτίας είναι πανομοιότυπη, με τη μόνη διαφορά την παρουσία και συμμετοχή των μορίων ολιγομερούς στο διάλυμα. Ανάλογα με τον καταλύτη, και τις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, η δομή που σχηματίζεται μπορεί να είναι μαλακότερη ή σκληρότερη. Το νερό είναι ουσιώδες για την αντίδραση του TEOS και το σχηματισμού πηκτώματος πυριτίας. Ως εκ τούτου, τα πορώδη υλικά που πρόκειται να κατεργαστούν θα πρέπει να περιέχουν κάποιο ποσοστό υγρασίας για την έναρξη της υδρόλυσης. Σε ξηρά κλίματα, το TEOS συχνά δεν είναι αποτελεσματικό λόγω της έλλειψης υγρασίας και συνεπώς το εφαρμοζόμενο TEOS εξατμίζεται χωρίς να έχει τη δυνατότητα σχηματισμού πηκτώματος.

Υπάρχουν πολλές παράμετροι που εμπλέκονται στην τεχνική sol-gel, οι οποίες έχουν σημαντική επιρροή τόσο στα μορφολογικά χαρακτηριστικά, όσο και τις δομικές ιδιότητες του συντιθέμενου υλικού. Η διαδικασία επηρεάζεται βασικά από τις αρχικές συνθήκες της αντιδράσεως, όπως οι πρόδρομες ενώσεις, το pH τη θερμοκρασία, οι γραμμομοριακές αναλογίες των αντιδρώντων, ο διαλύτης, καθώς και οι συνθήκες γήρανσης και ξήρανσης. Υπάρχει αρκετή ερευνητική δραστηριότητα γύρω από την επιλογή των εν λόγω παραμέτρων κατά τη διαδικασία παρασκευής πυριτικών στερεωτικών υλικών^{74 75}.

Οι Salazar-Hernandez et al.⁷⁶ εξέτασαν την επίδραση που έχει η επιλογή του διαλύτη στο πορώδες του υλικού, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το DBTL, το οποίο προωθεί την αντίδραση υδρόλυσης του TEOS σε ουδέτερες συνθήκες. Πραγματοποίησαν μία διερεύνηση παρασκευάζοντας συνθέσεις με διαφορετικούς διαλύτες (πρωτικούς, απρωτικούς και συνδυασμός με ενδιάμεσες ιδιότητες). Κατά την αποτίμηση διαπιστώθηκε ότι το με τη χρήση του DBTL ως καταλύτη, σχηματίζονται gel με πολύ μικρό πορώδες, σε σχέση με περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται όξινος ή βασικός καταλύτης (HCl ή NH₄OH). Οι μεγαλύτερες τιμές πορώδους παρατηρήθηκαν όταν στην σύνθεση προστίθεται η αιθανόλη. Διαπιστώθηκε επίσης πως η αιθανόλη εκτός από το πορώδες επηρεάζει και το βαθμό συμπύκνωσης, εμφανίζοντας λιγότερο συμπτυκνωμένες δομές. Οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι όταν χρησιμοποιούνται πρωτικοί διαλύτες όπως η αιθανόλη, είναι πιο πιθανό να ληφθούν gels με μειωμένο βαθμό συμπύκνωσης καθώς η αιθανόλη, ως δότης H⁺, σταθεροποιεί τα ενδιάμεσα πυρηνόφιλα SiO⁻, ευνοώντας τις αντιδράσεις επανα-εστεροποίησης⁷⁷. Τέλος, παρατηρήθηκαν επίσης διαφορές ανάμεσα στα μεγέθη των σχηματιζόμενων σωματιδίων ανάλογα με το διαλύτη.

Η χρήση του καταλύτη δεν περιορίζεται μόνο στην επιτάχυνση της αντίδρασης υδρόλυσης, αλλά συμβάλλει και στην προώθηση της διαδικασίας γήρανσης του σχηματιζόμενου πηκτώματος. Η διαδικασία της γήρανσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μία αργή διαδικασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να επιταχύνει την διαδικασία σταθεροποίησης, ωστόσο, αφενός κάτι τέτοιο δεν αποτελεί πρακτική λύση για τη σύνθεση στερεωτικών υλικών, αφετέρου μπορεί να οδηγήσει σε

⁷⁴ C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (Academic Press Inc, San Diego, 1990)

⁷⁵ C.A, Milea, C. Bogatu, A. Duta, The influence of parameters in silica sol-gel process, Bulletin of The Transilvania University of Brasov 4 (2011) 53.

⁷⁶ C. Salazar-Hernandez, R. Zarraga, S. Alonso, S. Sugita, S. Calixto, J. Cervantes, Effect of solvent type on polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for stone consolidation, J Sol-Gel Sci Technol, 49 (2009) 301-310

⁷⁷ C.J. Brinker Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 31-50

μεγάλη αύξηση του πορώδους. Η προσθήκη καταλύτη θεωρείται καταλληλότερη μέθοδος για την επιτάχυνση της διαδικασίας γήρανσης. Με αυτό τον τρόπο προκύπτουν υλικά με σταθερές ιδιότητες και πιο συμβατά για πρακτικές χρήσεις.

3.2.2 Κολλοειδή συστήματα

Ο όρος κολλοειδές αναφέρεται στη διασπορά σωματιδίων μίας ουσίας (διεσπαρμένη φάση) σε μία άλλη ουσία ή διάλυμα (συνεχής φάση)⁷⁸. Ένα κολλοειδές σύστημα μπορεί να αποτελείται από μία ή περισσότερες διεσπαρμένες φάσεις και από ένα συνεχές μέσο. Το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων κυμαίνεται από 1 nm έως 1 μm⁷⁹. Τα συστήματα στα οποία το μέγεθος ενός σημαντικού κλάσματος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο από το κολλοειδές εύρος, ονομάζονται αιωρήματα. Μερικά κολλοειδή συστήματα όπως κάποια διαλύματα πολυμερών ή κάποια διαλύματα που περιέχουν επιφανειοδραστικά, είναι θερμοδυναμικά σταθερά και σχηματίζονται αυθόρμητα. Αυτοί οι τύποι των κολλοειδών ονομάζονται λυόφιλα κολλοειδή. Ωστόσο, τα περισσότερα συστήματα που συναντώνται περιέχουν λυόφοβα κολλοειδή (σωματίδια αδιάλυτα στο διαλύτη). Κατά την παρασκευή τέτοιων λυόφοβων κολλοειδών διασπορών, η παρουσία μίας σταθεροποιητικής ουσίας είναι απαραίτητη. Σε ένα κολλοειδές σύστημα, όπου διάφορες ελκτικές και απωστικές δυνάμεις λαμβάνουν χώρα μεταξύ των σωματιδίων, συγκρούσεις μπορεί να συμβούν όταν τα σωματίδια είναι αρκετά μικρά. Δεδομένου ότι οι δυνάμεις van der Waals συνήθως τείνουν να οδηγήσουν σε συσσωμάτωση (κροκίδωση) των σωματιδίων, η σταθερότητα των εν λόγω κολλοειδών προϋποθέτει ότι τα σωματίδια απωθούνται το ένα από το άλλο, είτε λόγω ηλεκτροστατικού φορτίου ή μέσω επικάλυψης με ένα στρώμα προσροφημένων μορίων συμβατών με το διαλύτη.

3.2.2.1 Σταθεροποίηση διασποράς

Τα κολλοειδή συστήματα που παρασκευάζονται για να χρησιμοποιηθούν ως υλικά στερέωσης του λίθου, θα πρέπει να έχουν σταθερότητα στο χρόνο και χαμηλό ιξώδες, έτσι ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί μια εφαρμογή. Ως εκ τούτου, προκειμένου να διατηρηθεί η σταθερότητα της διασποράς, η απωστική δύναμη ανάμεσα στα σωματίδια είναι απαραίτητη⁸⁰.

Υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί σταθεροποίησης: η ηλεκτροστατική και η στερεοχημική σταθεροποίηση. Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση συμβαίνει όταν εξίσου φορτισμένα σωματίδια έρχονται σε επαφή με το ένα το άλλο. Η κλασική επιστήμη των κολλοειδών συστημάτων αναφέρεται στην ύπαρξη ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας η οποία αναπτύσσεται γύρω από τα σωματίδια. Όταν ένα φορτίο δημιουργείται στην επιφάνεια ενός κολλοειδούς σωματιδίου, ένα διάχυτο σύννεφο αντίθετα φορτισμένων ιόντων αναπτύσσεται γύρω από αυτό. Καθώς τα δύο σωματίδια προσεγγίζουν το ένα το άλλο, το φορτίο παρέχει ένα φράγμα εμποδίζοντας να ενισχυθούν οι αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων. Η σταθεροποίηση αυξάνεται ανάλογα με το πάχος αυτού του στρώματος. Κατά τη στερεοχημική σταθεροποίηση πραγματοποιείται συνήθως η προσθήκη ενός πολυμερούς στη διασπορά, έτσι ώστε η επιφάνεια των σωματιδίων να είναι πλήρως καλυμμένη από την πολυμερική αλυσίδα, καθιστώντας

⁷⁸ D.D. Ebbing, S.D. Gammon, General Chemistry, Houghton Mifflin Company, Boston (2005)

⁷⁹ P. Somasundaran, Somil C. Mehta, X. Yu, S. Krishnakumar Handbook of surface and colloid chemistry. 3rd edition. Chapter 6: Colloid Systems and Interfaces Stability of Dispersions through Polymer and Surfactant Adsorption (2009)

⁸⁰ M.H. Oh, J.H. So, J.D. Lee, S.M. Yang, Preparation of silica dispersion and its phase stability in the presence of salts. Korean Journal of Chemical Engineering 16(4) (1999) 532-537

αδύνατη την επαφή ανάμεσα στα σωματίδια. Ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και του διαλύτη (οργανικό διαλύτη ή νερό) εμποδίζει τα πολυμερή να έλθουν σε κοντινή επαφή.

Για την σταθεροποίηση των κολλοειδών διαλυμάτων, η τιμή του pH πρέπει να διατηρείται σε ένα εύρος εκτός από το σημείο μηδενικού φορτίου (όταν το pH είναι στο 2,2, το ισοηλεκτρικό σημείο του πυριτίου). Τα προκύπτοντα επιφανειακά φορτία μειώνουν την αλληλεπίδραση σωματιδίου προς σωματίδιο και έτσι αποφεύγεται η συσσωμάτωση. Με την αλλαγή του pH ή, εάν η απόσταση σωματιδίου προς σωματίδιο μειώνεται με εξάτμιση του διαλύτη, μειώνονται αυτά τα φορτία και η πηκτωματοποίηση λαμβάνει χώρα. Εάν τα σωματίδια αναπτύσσονται σε πολύ μεγάλο μέγεθος, η καθίζηση λαμβάνει χώρα. Στην περίπτωση των συστημάτων sol-gel με βάση οξειδία, οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίου προς σωματίδιο είναι ισχυρές (με βάση τις γέφυρες οξειδίων που συνοδεύονται από γέφυρες υδρογόνου), έτσι ώστε, ειδικά μετά την ξήρανση, η συσσωμάτωση είναι μη αναστρέψιμη⁸¹.

Η χρήση υπέρηχων για την υποβοήθηση της διαδικασίας της σύνθεσης νανοπυριτίας έχει επίσης εφαρμοστεί ⁸². Η κατεργασία με υπερήχους ευνοεί τη μεταφοράς μάζας στερεού-υγρού στο διάλυμα της αντίδρασης με τον συνεχή σχηματισμό, την ανάπτυξη και την κατάρρευση των φυσαλίδων στο υγρό. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ομογενοποίηση σε κολλοειδή συστήματα. Επιπλέον, συντελεί στη σχηματισμό μικρότερων συσσωματωμάτων, ή/ και στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό αλλάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες στο πλαίσιο της διαδικασίας σύνθεσης.

3.2.2.2 Η περίπτωση της προσθήκης πολυηλεκτρολυτών

Τα πρόσθετα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση της διασποράς σε τέτοια συστήματα είναι κυρίως πολύ-ηλεκτρολύτες υψηλού μοριακού βάρους. Πρόκειται για μακρομόρια που διαθέτουν επαναλαμβανόμενες ιονιζόμενες ομάδες στις μονάδες τους. Λόγω της ηλεκτροστατικής φύσης τους, αυτά τα υλικά, συνήθως, υδατοδιαλυτά, ταξινομούνται ως πολύ-βάσεις, πολύ-οξέα, ή πολύ-άλατα, ανάλογα με τη φύση του διαχωρισμού τους. Η παρουσία των κατιονικών και ανιονικών ριζών στην αλυσίδα προκαλεί απωστικές δυνάμεις στην αλυσίδα, με συνέπεια τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Εκτός από τα πολυφωσφορικά, πολλά παράγωγα πολυκαρβοξυλικού οξέος χρησιμοποιούνται ως πολυηλεκτρολύτες στην βιομηχανία επιχρισμάτων. Οι πολυηλεκτρολύτες προσροφώνται στην επιφάνεια της χρωστικής και κατά συνέπεια μεταφέρουν το φορτίο τους στα σωματίδια. Μέσω ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ εξίσου φορτισμένων σωματιδίων, η τάση κροκίδωσης μειώνεται δραματικά. Η ηλεκτροστατική σταθεροποίηση είναι αποτελεσματική σε μέσα με υψηλή διηλεκτρική σταθερά, κυρίως νερό, αν και ακόμη και σε υδατικά επιχρίσματα, ένας συνδυασμό ηλεκτροστατικής και στερεοχημικής σταθεροποίησης παρέχουν συχνά καλύτερα αποτελέσματα.

Στην περίπτωση της προσθήκης ενός πολύ-ηλεκτρολύτη σε κολλοειδή νανοδιασπορά πυριτίας, το προσροφημένο στρώμα πολυμερούς διαχωρίζει τις επιφάνειες του πυριτίου σε βαθμό που εμποδίζει την άμεση επαφή των ομάδων

⁸¹ H.K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, R.P. Winkler, The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties. In: Journal of Sol-Gel Science and Tech. 13 (1-3) (1998) 397-404

⁸² M. Edrissi, M. Soleymani, M. Adinehnia, Synthesis of Silica Nanoparticles by Ultrasound-Assisted Sol-Gel Method: Optimized by Taguchi Robust Design, Chemical Engineering & Technology 34(11) (2011) 1813-1819

σιλανόλης (στερεοχημική σταθεροποίηση)⁸³. Από την άλλη πλευρά, οι απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που εμφανίζονται στην ηλεκτρική διπλής στοιβάδας μεταξύ των δύο επιφανειών μπορούν επίσης να συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση, λόγω των ηλεκτρικά φορτισμένων αλυσίδων του πολυηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να έχουμε συνδυασμό ηλεκτροχημικής και στερεοχημικής παρεμπόδισης (electrosteric stabilization).

Πολλές μελέτες αφορούν τη σταθεροποίηση πυριτικής διασποράς μέσω της προσθήκης πολυακρυλικού οξέος (PAA)^{84 85 86}. Οι Janet et al⁸⁷, παρασκεύασαν πηκτώματα πυριτίας με διαφορετικά πορώδη και τιμές ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο sol-gel χρησιμοποιώντας TEOS και (πολύ)ακρυλικό οξύ (PAA) σε όξινο περιβάλλον. Οι Wisniewska et al⁸⁸, υποστηρίζουν πως ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τον μηχανισμό προσρόφησης του πολυακρυλικού οξέος στην επιφάνεια του πυριτίου είναι το pH του διαλύματος. Αύξηση του pH προκαλεί μια αύξηση του αριθμού των διασπώμενων καρβοξυλ-ομάδων στις αλυσίδες PAA, προκαλώντας αλλαγές στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ενεργών θέσεων προσρόφησης και των λειτουργικών ομάδων του πολυμερούς. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, η σταθερότερη διασπορά χωρίς το πολυμερές παρατηρήθηκε σε pH 6 και 9 (ηλεκτροστατική σταθεροποίηση). Το πιο ασταθές σύστημα σε pH 3, οφείλεται στην κροκίδωση των ουδέτερων σωματιδίων. Η προσθήκη PAA στο διάλυμα με pH 3 προκάλεσε σημαντική βελτίωση της σταθερότητας (στερεοχημική σταθεροποίηση). Σε pH 9, εμφανίζεται ο συνδυασμός, ή αλλιώς η «electrosteric» σταθεροποίηση. Σε pH 6 μόνο το πολυμερές με το χαμηλότερο μοριακό βάρος προκαλεί την «electrosteric» σταθεροποίηση των στερεών σωματιδίων, ενώ η παρουσία του PAA υψηλότερου μοριακού βάρους οδηγεί σε μείωση της σταθερότητας.

3.2.3 Τροποποιημένα σωματιδιακά σύνθετα στερεωτικά υλικά πυριτικής βάσης (Particle- modified Consolidants, PMC)

Μία προσέγγιση για την αντιμετώπιση του φαινομένου της συρρίκνωσης των πυριτικών στερεωτικών ήταν η διερεύνηση της απλής προσθήκης σωματιδίων πυριτίας (SiO₂) σε πυριτική μήτρα (TEOS) μέσω της διαδικασίας sol-gel. Η αρχική ιδέα διατυπώθηκε από τους Yang et al⁵⁸. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι η προσθήκη σωματιδίων οδήγησε σε μείωση της ογκομετρικής συρρίκνωσης κατά τη διαδικασία πήξης και σκλήρυνσης του σχηματιζόμενου gel. Στην εν λόγω μελέτη εξετάστηκε τόσο η προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας (με μέγεθος~40nm) όσο και μεγαλύτερων σωματιδίων πυριτίας Stober (0.35μm). Τα προβλήματα που προέκυψαν ήταν ότι στην πρώτη περίπτωση δημιουργήθηκε αύξηση του ιξώδους ακόμη και με μικρές ποσότητες νανο-πυριτίας, ενώ στη δεύτερη περίπτωση προέκυπτε καθίζηση των σωματιδίων. Ως

⁸³ R.K. Iler, The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry (Wiley, 1979)

⁸⁴ C.L. de Vasconcelos, M.R. Pereira, J.L.Fonseca, Polyelectrolytes in solution and the stabilization of colloids, Journal of Dispersion Science and Technology, 26 (2005) 59-79

⁸⁵ K. Nakanishi, N. Soga, Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition, Journal of Non-Crystalline Solids 139 (1992) 1-13

⁸⁶ K. Nakanishi, N. Soga, Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid IV. Effect of chemical additives, Journal of Non-Crystalline Solids 142 (1992) 45-54

⁸⁷ J. Gallardo, P.G. Galliano, J.P. Lopez, Preparation and in vitro evaluation of porous silica gels. Biomaterials 23(21) (2002) 4277-4284

⁸⁸ M. Wisniewska, K. Terpilowski, S. Chibowski, T. Urban, V.I. Zarko, V.M. Gun'ko, Stability of colloidal silica modified by macromolecular polyacrylic acid (PAA)-Application of turbidimetry method, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry 50 (2013) 639-643

εξέλιξη αυτής της ιδέας, υποστηρίχθηκε από τους Escalante et al.,⁸⁹ ότι η τριχοειδής πίεση που αναπτύσσεται κατά τη φάση συρρίκνωσης, είναι άμεσα συνδεδεμένη με το μέτρο ελαστικότητας του gel. Από τη μία η άσκηση τριχοειδούς πίεσεως προκαλεί τη συστολή και από την άλλη, το gel αντιστέκεται στη συστολή αυτή λόγω του μέτρου ελαστικότητάς του. Προτάθηκε λοιπόν η προσθήκη σωματιδίων σε πυριτικά διαλύματα προκειμένου να αυξηθεί το μέτρο ελαστικότητας αλλά και το μέγεθος των πόρων του σχηματιζόμενου gel, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ανάπτυξη της τριχοειδούς πίεσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ένα λιγότερο ρηγματωμένο υλικό. Οι συγγραφείς αναφέρθηκαν στο εν λόγω υλικό ως particle-modified consolidant (PMC).

Παρά τα θετικά αποτελέσματα, παρουσιάστηκαν καινούργιοι περιορισμοί στην υλοποίηση αυτής της ιδέας. Η προσθήκη σωματιδίων σε πυριτική μήτρα, μπορούσε να προκαλέσει αύξηση του ιξώδους του διαλύματος, κάτι που θα επηρέαζε τη διεισδυτική ικανότητα του στερεωτικού σε μία μελλοντική εφαρμογή. Αφετέρου, δημιουργούνταν προβλήματα λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων στη διασπορά, με επερχόμενη καθίζηση και διαχωρισμό φάσεων. Έπρεπε λοιπόν, να επιτευχθεί η δημιουργία μίας σταθερής sol φάσης, ή οποία θα μπορεί να διεισδύσει στο λίθο, σχηματίζοντας ένα περισσότερο πορώδες και με περιορισμένες ρηγματώσεις gel.

Έτσι, σε επόμενη μελέτη⁹⁰ άρχισαν να εξετάζονται τα ρεολογικά χαρακτηριστικά κατά τη διαδικασία σύνθεσης των PMC. Για την αντιμετώπιση του φαινομένου της συσσωμάτωσης, προτάθηκε η προσρόφηση νανοσωματιδίων πυριτίας σε μεγαλύτερα ανόργανα σωματίδια, προκειμένου να εμποδιστεί η φυσική έλξη των διεσπαρμένων σωματιδίων. Οι σημαντικές παράμετροι κατά τη διαδικασία παρασκευής του PMC διατυπώθηκαν ως εξής:

1. Το ιξώδες της διασποράς να είναι συγκρίσιμο με εκείνο των εμπορικών πυριτικών στερεωτικών υλικών.
2. Η περιεκτικότητα σε στερεά να είναι της τάξης του 10%. Αύξηση αυτού του ποσοστού καθιστά όλο και πιο δύσκολο να ληφθεί μία σταθερή διασπορά. Ωστόσο, μια επαρκής ποσότητα σωματιδίων είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί ουσιαστική τροποποίηση των ιδιοτήτων του στερεωτικού.
3. Η περιεκτικότητα σε πυριτική βάση όσο το δυνατόν υψηλότερη, χωρίς να επηρεάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της διασποράς.
4. Σχηματισμός διασποράς που να είναι σταθερή στο χρόνο και να απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία επί τόπου.

Για την αντιμετώπιση του φαινομένου του διαχωρισμού φάσεων, το διάλυμα υποβλήθηκε σε κατεργασία ομογενοποίησης με υπερήχους. Ωστόσο, οι διασπορές που σχηματίστηκαν παρουσίασαν τόσο προβλήματα διείσδυσης κατά την εφαρμογή σε λίθους, όσο και τάση διαχωρισμού σε σύντομο χρονικό διάστημα, με ρυθμό ταχύτερο από τον αναμενόμενο. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι δεν μπορούσε να αυξηθεί το ποσοστό περιεκτικότητας σε TEOS (πυριτική βάση) πάνω από 5%κ.ο., διότι συνέβαλλε στη αύξηση των συσσωματωμάτων της υδρόφιλης νανοπυριτίας, η οποία βρίσκεται διεσπαρμένη σε υδρόφοβο διάλυμα. Προτάθηκε λοιπόν η εισαγωγή πυριτικών oligομερών, ώστε η τελική σύνθεση να περιλαμβάνει συνδυασμό μονομερών/ολιγομερών. Η τελική διασπορά που παρασκευάστηκε περιλάμβανε σωματίδια τιτανίας (TiO₂), είχε πυκνότητα ~ 1,17-1,19 g/cm³ και δεν παρουσίασε τάση

⁸⁹ M. Escalante, J. Valenza, G. Scherer, 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (2000) 459

⁹⁰ E. Aggelakopoulou, P. Charles, M.E. Acerra, A.I. Garcia, R.J. Flatt, G.W. Scherer, Rheology Optimization of Particle Modified Consolidants, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 712 (Materials Research Society, 2002)

διαχωρισμού για μία ημέρα. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής σε λίθους ήταν επίσης ενθαρρυντικά.

Ως επόμενο βήμα στην εξέλιξη των PMC, οι Miliani et al.⁹¹ πραγματοποίησαν την εισαγωγή διαφορετικών πιγμέντων στη σύνθεση και την συγκριτική αποτίμησή τους. Παρασκευάστηκαν τρεις διαφορετικές διασπορές, προσθέτοντας ανόργανα σωματίδια αλούμινας (Al₂O₃), τιτανίας (TiO₂) και πυριτίας (SiO₂-PMC), σε πυριτικό στερεωτικό ευρείας χρήσης (Conservare OH), με περαιτέρω προσθήκη διαλύτη (ισοπροπανόλη). Μέσω του ποιοτικού χαρακτηρισμού των συνθέσεων προέκυψε πως η διασπορά σωματιδίων τιτανίας (TiO₂-PMC) παρουσίασε αρκετά καλή συμπεριφορά (βλ. Πίνακα 3.1). Το SiO₂-PMC παρότι παρουσίασε επίσης καλά χαρακτηριστικά, παρουσίασε τις χαμηλότερες τιμές μέτρου ελαστικότητας ανάμεσα στις τρεις συνθέσεις. Από την άλλη, η εφαρμογή TiO₂-PMC προκάλεσε μεγάλη διαφορά χρώματος στις επιφάνειες (ΔE = 29), λόγω του υψηλού δείκτη διάθλασης του οξειδίου του τιτανίου. Η αλούμινα και το διοξείδιο του πυριτίου προκάλεσαν μικρότερες χρωματικές διαφορές (ΔE = 8.0 και 7.4).

Πίνακας 3.1. Χαρακτηρισμός διαφορετικών συνθέσεων PMC ⁹¹

Στερεωτικό Υλικό	Vol% Σωματιδίων	Πυκνότητα (g/cm ³)	Ιξώδες (mPa.s)/T(°C)	Σταθερότητα (days)	Βάθος διείσδυσης (mm)
Conservare OH	0	1.002	2.044/20	N	40
TiO ₂ -PMC	10	1.180	2.616/20	>5	27
Al ₂ O ₃ -PMC	5	1.159	2.786/19	2	20
SiO ₂ -PMC	5	1.005	2.586/20	>5	25

Στο μεταξύ διάστημα, άρχισε να αναπτύσσεται περαιτέρω η ερευνητική δραστηριότητα προς αυτή την κατεύθυνση. Σύμφωνα με τους Mosquera et al.⁶⁵, υποστηρίχθηκε πως είναι δυνατή η παρασκευή σύνθετου νανοϋλικού με βάση το TEOS, το οποίο οδηγεί σε μείωση των μικρορωγμών, συγκρινόμενο με εμπορικό πυριτικό στερεωτικό (Tegonakon V). Η σύσταση του σύνθετου υλικού περιλάμβανε την εισαγωγή κολλοειδούς διαλύματος πυριτίας (εμπορικής προέλευσης) σε μήτρα τετρααιθοξυσιλανίου. Σαν καταλύτης χρησιμοποιήθηκε η οργανοκασιτερική ένωση Dibutyltin Dilaurate (DBTDL, DBTL) στη θέση ισχυρών οξέων ή βάσεων που χρησιμοποιούνται συνήθως κατά την sol-gel διεργασία, προκειμένου να δημιουργηθεί ουδέτερο pH κατά το στάδιο της υδρόλυσης. Για τη μείωση του ιξώδους προστέθηκε επιπλέον διαλύτης στη σύνθεση. Με βάση τα αποτελέσματα, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη σωματιδίων προκαλεί μία αύξηση του πορώδους του υλικού.

3.2.4 Άλλες προσεγγίσεις στη σύνθεση στερεωτικών νανοϋλικών

Με σκοπό την αντιμετώπιση των ίδιων περιορισμών και την επίτευξη ολοένα και περισσότερο βελτιωμένων υλικών, άρχισαν να εισάγονται στη σύνθεση των νανοστερεωτικών διάφορες άλλες πρόσθετες χημικές ενώσεις. Μία περίπτωση αποτελεί η προσθήκη επιφανειοδραστικών ενώσεων (surfactant) στη σύνθεση, με στόχο την αύξηση του πορώδους του xerogel. Οι Mosquera et al.⁶⁷ πρότειναν τη χρήση της πρωτοταγούς αμίνης n-octylamine για αυτό το σκοπό. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, το επιφανειοδραστικό προλαμβάνει τη ρηγμάτωση μειώνοντας την επιφανειακή τάση

⁹¹ 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

του διαλύτη. Η μείωση της επιφανειακής τάσης προκαλεί μείωση της τριχοειδούς πίεσης (σύμφωνα με την εξίσωση Young-Laplace).

Η προσθήκη της οργανικής ένωσης PDMS-OH (hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane) σε πυριτική βάση έχει επίσης εξεταστεί. Αρχικά εισήχθη από τους Wendler et al. και βρίσκεται ακόμα υπό έρευνα. Οι Zarraga⁵⁰ et al. υποστήριξαν ότι το φαινόμενο της ρηγμάτωσης μειώνεται μέσω της ελαστικότητας των αλυσίδων SiO₂ που δημιουργούνται (όπου μέσω του PDMS έχουν ένα μεθύλιο σε κάθε άτομο πυριτίου). Οι Liu et al.⁹² μελέτησαν την παρασκευή ενός νανοσύνθετου τριών συστατικών PDMS-TEOS-nanosilica, υποστηρίζοντας ότι υπάρχει συνδυαστική δράση ανάμεσα στην πυριτία και το PDMS. Οι Mosquera et al.^{67 68} πρότειναν την ταυτόχρονη προσθήκη στη σύνθεση του PDMS, και της αμίνης, λαμβάνοντας επίσης θετικά αποτελέσματα: Μέσω της εφαρμογής ρόφησης-εκρόφησης αζώτου διαπιστώθηκε ότι το υβριδικό υλικό παρουσιάζει ομοιογένεια στην κατανομή του πορώδους. Με βάση τα αποτελέσματα συγκριτικής μελέτης με εμπορικό στερεωτικό (Tegonakon V), οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι η προσθήκη της αμίνης είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία μεσοπόρων στην κατανομή. Παρατηρήθηκε επίσης πως η σύνθεση παρουσιάζει καλές υδροφοβικές ιδιότητες.

Διαφορετικές προσεγγίσεις αφορούν νανοδιασπορές άλλης σύστασης, όπως είναι οι διασπορές νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου (nanolime). Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη της τεχνολογίας του νανοασβέστη εμφανίστηκε ως εξέλιξη της πολύ διαδεδομένης στο παρελθόν υδρασβέστου, η οποία εφαρμόζεται μέχρι τις μέρες μας στη μνημεία^{93 94}. Υπάρχουν ήδη αρκετές μελέτες πάνω στο αντικείμενο των διασπορών νανοσωματιδίων Ca(OH)₂ σε αλκοόλες^{40 95 96 97}. Η χρήση των αλκοολών αντί του νερού ως μέσω διασποράς σε συνδυασμό με το μέγεθος των σωματιδίων, επιτρέπει μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης και μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε Ca(OH)₂. Η χρήση των νανοσωματιδίων Ca(OH)₂ βασίζεται στο γεγονός ότι η ειδική επιφάνεια ενός στερεού αυξάνεται με τη μείωση του όγκου του. Επομένως, τα σωματίδια αποκτούν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια για να αντιδράσουν και μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης. Η μέθοδος είναι εμπορικά διαθέσιμη και βρίσκει εφαρμογή σε αρκετές περιπτώσεις. Κάποιοι ερευνητές ασχολήθηκαν με τη διαδικασία ενανθράκωσης των διασπορών και την επίδραση του περιβάλλοντος σχετικής υγρασίας στο οποίο αυτή λαμβάνει χώρα. Οι López-Arce et al.⁹⁸, τοποθέτησαν τις διασπορές νανο-Ca(OH)₂ (εμπορικό όνομα Nanorestore) σε 33% και 75% σχετική υγρασία (%RH) και μέσω αναλυτικών τεχνικών διαπίστωσαν ότι σε 75%RH ευνοείται η διαδικασία της ενανθράκωσης. Η ίδια ομάδα στη συνέχεια πραγματοποίησε μία πιο αναλυτική

⁹² R. Liu, X. Han, X. Huang, W. Li, H. Luo, Preparation of three component TEOS-based composites for stone conservation by sol-gel process, *Journal of Sol-Gel Science Technology* 68 (2013) 19-30

⁹³ I. Brajer, N. Kalsbeek, Limewater absorption and calcite crystal formation on a limewater-impregnated secco wall painting, *Studies in Conservation* 44 (3) (1999) 145-56

⁹⁴ O. Oudbashi, B. Siapoosh, M. Siapoosh, A. Shekofte. Consolidation of limestone by the lime method in Sangneveshteh Historic Monument, Khoramabad, west of Iran: A practical case. In *Stone Consolidation in Cultural Heritage: Research and Practice Proc.* (Eds. J. Delgado Rodrigues, J. M. Mimoso, Lisbon 2008) 289-98

⁹⁵ R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol, *Studies in Conservation* 45 (3) (2000) 154-61

⁹⁶ M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni. Colloidal particles of Ca(OH)₂: Properties and applications to restoration of frescoes. *Langmuir* 17 (14) (2001) 4251-55

⁹⁷ G. Ziegenbalg, Colloidal calcium hydroxide: A new material for consolidation and conservation of carbonatic stones. 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (ed. J. W. Lukaszewicz and P. Niemcewicz, Poland, 2008) 1109-15

⁹⁸ 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

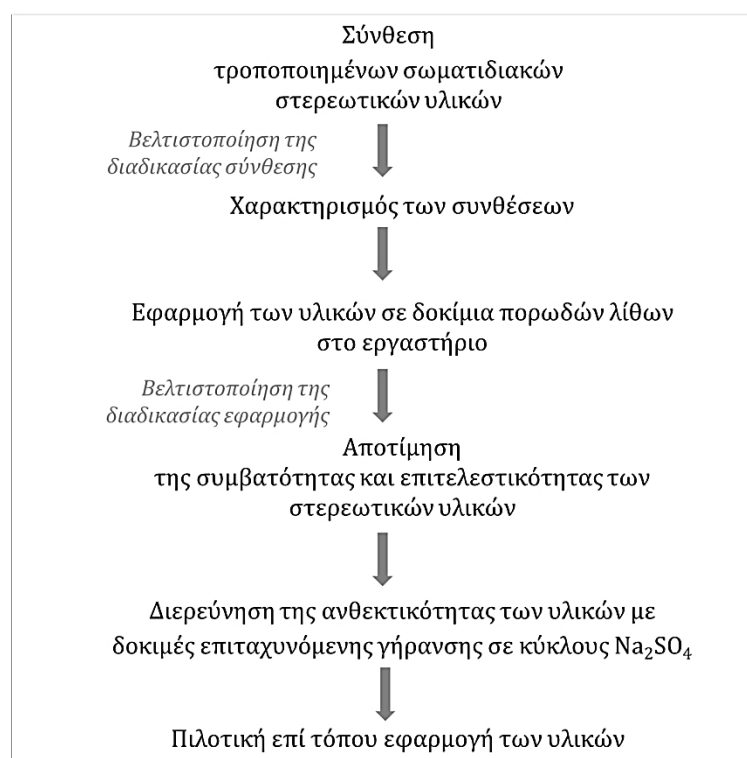
διερεύνηση⁹⁹ εκθέτοντας το ίδιο υλικό σε 33%, 54%, 75% και 90% RH και παρακολουθώντας σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα τη σύσταση και τη μικροδομή των δειγμάτων.

⁹⁹ P. López-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

Κεφάλαιο 4. Σχεδιασμός Πειραματικού Μέρους

4.1 Εισαγωγή

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής περιλαμβάνει την παρασκευή τροποποιημένων σωματιδιακών στερεωτικών νανοϋλικών (Particle Modified Consolidants - PMC), αποτελούμενων από πυριτική βάση (TEOS) στην οποία εισάγονται κολλοειδείς διασπορές νανοσωματιδίων πυριτίας (SiO_2) και σωματιδίων τιτανίας (TiO_2). Μέσω της προσθήκης της νανοπυριτίας επιδιώκεται ο περιορισμός των φαινομένων συρρίκνωσης και ρηγμάτωσης των πυριτικών υλικών. Η προσθήκη των μεγαλύτερων σωματιδίων τιτανίας αποσκοπεί σε περαιτέρω μείωση των ρηγματώσεων, με παράλληλη αύξηση του πορώδους κατά την πήξη και σκλήρυνση του υλικού. Ακολουθεί χαρακτηρισμός των συνθέσεων στο πλαίσιο της αριστοποίησης της συντιθέμενης διασποράς και στη συνέχεια, πραγματοποιείται η εφαρμογή των τροποποιημένων νανοϋλικών σε δύο τύπους πορωδών λίθων. Κατόπιν, ακολουθεί αποτίμηση της συμβατότητας και επιτελεστικότητας των στερεωτικών υλικών με εφαρμογή ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών, τόσο πριν όσο και μετά την κατεργασία. Επιπλέον, η ανθεκτικότητα των υλικών στη δράση των διαλυτών αλάτων διερευνάται μέσω δοκιμών επιταχυνόμενης γήρανσης σε κύκλους θειικού νατρίου. Τέλος, προκειμένου να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των υλικών σε ρεαλιστικές συνθήκες πραγματοποιείται επί τόπου πιλοτική εφαρμογή σε μνημείο από πορώδεις λίθους και η αποτίμηση αυτής με μη καταστρεπτικές τεχνικές πριν και μετά την εφαρμογή. Η δομή της διδακτορικής διατριβής διακρίνεται στα εξής επί μέρους στάδια:



Εικόνα 4.1. Σχεδιασμός του Πειραματικού Μέρους της Διδακτορικής Διατριβής

1. Σύνθεση Τροποποιημένων Σωματιδιακών Στερεωτικών υλικών

Η διαδικασία της σύνθεσης αποτελείται από τρία στάδια. Αρχικά λαμβάνει χώρα η σύνθεση της πυριτική βάσης (Binder). Σε δεύτερη φάση παρασκευάζεται η νανοδιασπορά σωματιδίων $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ και στο τρίτο στάδιο γίνεται η διερεύνηση διαφορετικών αναλογιών κατά την ανάμειξη των επί μέρους συστατικών. Κατόπιν, το μείγμα υποβάλλεται σε ομογενοποίηση με υπερήχους. Τα δείγματα τοποθετούνται σε ελεγχόμενες συνθήκες ($T^\circ\text{C}$, $\text{RH}\%$), προκειμένου να εξετασθεί η επιρροή των συνθηκών τόσο στον χρόνο ξήρανσης όσο και στα τελικά μορφολογικά χαρακτηριστικά του υλικού. Διερευνήθηκε επίσης η προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων (πολύ)ακρυλικού οξέος (PAA) προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση του στα χαρακτηριστικά της διασποράς.

2. Χαρακτηρισμός των συνθέσεων

Στο πλαίσιο της αριστοποίησης των συντιθέμενων υλικών, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των συνθέσεων. Ο χαρακτηρισμός αφορά την μελέτη των ιδιοτήτων των διασπορών (sol), όπως είναι η περιεκτικότητα σε στερεά (%), το μέγεθος των συσσωματωμάτων, η σταθερότητα της διασποράς το pH, αλλά και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και τα χαρακτηριστικά μικροδομής μετά την πήξη και σκλήρυνση των υλικών (xerogel).

3. Εφαρμογή των υλικών στερέωσης σε δοκίμια στο εργαστήριο - Ορυκτολογικός, φυσικοχημικός και φυσικο-μηχανικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων λίθου

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ορυκτολογικός χαρακτηρισμός και μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των δοκιμίων λίθων, μέσω της εφαρμογής τόσο ενόργανων όσο και μη καταστρεπτικών μεθόδων. Στη συνέχεια, τα στερεωτικά υλικά εφαρμόστηκαν στα κυβικά δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου και Ρεθύμνου, μέσω τριχοειδούς ρόφησης. Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, τα δείγματα ζυγίζονταν ανά κατάλληλα χρονικά διαστήματα ώστε να εξεταστεί ο ρυθμός της αύξησης της μάζας στο χρόνο της εφαρμογής. Καταγράφηκε επίσης το ύψος της ρόφησης κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, ενδεικτικό του ρυθμού διείσδυσης στο πορώδες δίκτυο του υποστρώματος.

4. Αποτίμηση εφαρμογής μέσω φυσικοχημικών και φυσικο-μηχανικών μετρήσεων

Μετά το πέρας χρονικού διαστήματος ενός μήνα από την κάθε εφαρμογή, ακολουθεί έλεγχος της αποτελεσματικότητας της στερέωσης με εφαρμογή ενόργανων και μη καταστρεπτικών μεθόδων στα κατεργασμένα δείγματα, σύμφωνα με τα κριτήρια αποτελεσματικότητας και συμβατότητας των στερεωτικών υλικών. Η ανθεκτικότητα των υλικών στη δράση των διαλυτών αλάτων μελετήθηκε μέσω προσομοίωσης επιθετικού περιβάλλοντος διάβρωσης με δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε κύκλους θειικού νατρίου (Na_2SO_4).

5. Επί τόπου πιλοτική εφαρμογή

Τέλος, προκειμένου να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα των υλικών σε πραγματικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκε πιλοτική εφαρμογή του υλικού σε δύο τοποθεσίες της Μεσαιωνικής πόλης της Ρόδου. Η αποτίμηση της συμβατότητας των υλικών έγινε μέσω εφαρμογής μη καταστρεπτικών τεχνικών πριν και μετά την επέμβαση.

4.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού & μέθοδοι αποτίμησης των νανοϋλικών

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται οι τεχνικές και οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια του πειραματικού μέρους της διατριβής. Οι διάφορες τεχνολογίες που χρησιμοποιήθηκαν διαχωρίζονται σε Ενόργανες Τεχνικές & Μεθόδους και σε Μη Καταστρεπτικές Τεχνικές & Μεθόδους και εφαρμόστηκαν στα εξής στάδια:

- Κατά τον Ποιοτικό Χαρακτηρισμό των νανοϋλικών εφαρμόστηκε η Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS), η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX), η Νανοαδειείσδυση (Nanoindentation), η Πορομετρία Υδραργύρου (MIP) καθώς και η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).
- Για την Αποτίμηση της Εφαρμογής των σύνθετων στερεωτικών υλικών σε δοκίμια πορωδών λίθων καθώς και κατά τον Ορυκτολογικό, Φυσικοχημικό και Φυσικομηχανικό Χαρακτηρισμό των δοκιμίων, εφαρμόστηκε η Περίθλαση Ακτινών χ (XRD), η Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA), η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικροανάλυση (SEM-EDX), η Πορομετρία Υδραργύρου (MIP), η μέθοδος της Υδατοαπορρόφησης μέσω Τριχοειδούς αναρρίχησης, ο Προσδιορισμός της Διαπερατότητας σε Υδρατμούς, καθώς και οι Δοκιμές Επιταχυνόμενης Γήρανσης σε Κύκλους Αλάτων (Na_2SO_4). Εφαρμόστηκαν επίσης στο εν λόγω στάδιο οι μη καταστρεπτικές τεχνικές της Υπερηχοσκόπησης, της Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM) και της Φασματοφωτομετρίας πριν και μετά την εφαρμογή.
- Κατά την αποτίμηση της επί τόπου εφαρμογής των νανοϋλικών στην κλίμακα του μνημείου εφαρμόστηκαν οι μη καταστρεπτικός έλεγχος των επιφανειών μέσω της εφαρμογής τεχνικών της Υπερηχοσκόπησης, της Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM) και της Θερμογραφίας Υπερύθρου πριν και μετά την εφαρμογή των υλικών.

4.2.1 Ενόργανες Τεχνικές & Μέθοδοι

4.2.1.1 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering - DLS)

Σύμφωνα με την αρχή της μεθόδου, μέσω μίας δέσμης laser προσδιορίζεται η κίνηση Brown των μορίων ενός διαλύματος πολυμερούς και κατόπιν, συσχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων, βάσει των διακυμάνσεων της έντασης στο σκεδαζόμενο φως¹⁰⁰.

Όταν ένα σωματίδιο φωτίζεται από μία πηγή φωτός, όπως μία δέσμη laser, τότε το σωματίδιο προκαλεί σκέδαση του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις. Εάν υπάρχει μία οθόνη-καταγραφέας κοντά στο σωματίδιο, τότε η οθόνη θα φωτιστεί από το σκεδαζόμενο φως. Στην περίπτωση χιλιάδων σωματιδίων ο καταγραφέας θα δείξει ένα μοτίβο που αποτελείται από φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Οι φωτεινές περιοχές προκαλούνται από το φως που διαχέεται από τα σωματίδια και φθάνει στην οθόνη. Στην πραγματικότητα, τα σωματίδια που βρίσκονται διεσπαρμένα σε ένα διάλυμα δεν είναι ποτέ στάσιμα. Τα σωματίδια κινούνται συνεχώς λόγω της κίνησης Brown. Η κίνηση Brown είναι η κίνηση των σωματιδίων λόγω της τυχαίας σύγκρουσης με τα μόρια του υγρού που περιβάλλει το σωματίδιο (πχ του διαλύτη). Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της κίνησης Brown για τη δυναμική σκέδαση φωτός είναι ότι τα μικρά σωματίδια κινούνται γρήγορα και μεγάλα σωματίδια κινούνται πιο αργά. Η σχέση

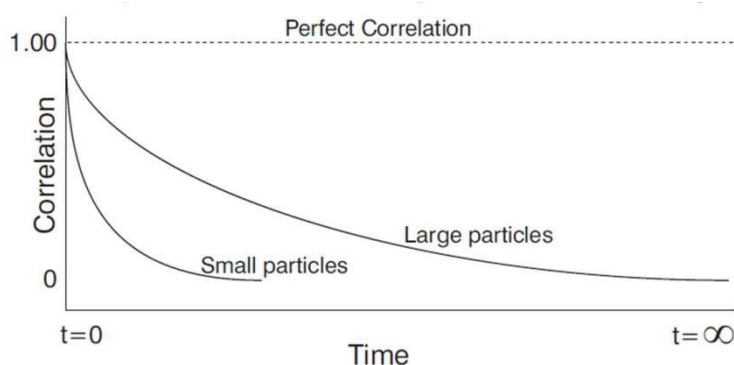
¹⁰⁰ Zeta Sizer Nano Series User Manual, Mano 317, Issue 1.1, Feb.2004

μεταξύ του μεγέθους του σωματιδίου και της ταχύτητάς του λόγω της κίνησης Brown, ορίζεται από την εξίσωση Stokes-Einstein¹⁰¹.

Καθώς τα σωματίδια βρίσκονται συνεχώς σε κίνηση, το αποτύπωμά τους θα εμφανίζεται επίσης να μετακινείται. Συνεπώς, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας θα φαίνεται να παρουσιάζει διακυμάνσεις. Μέσω της μέτρησης του ποσοστού διακύμανσης της έντασης, υπολογίζεται το μέγεθος των σωματιδίων.

Το σύστημα που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός λέγεται Zetasizer Nano. Μέσω ενός ψηφιακού μέσου συσχέτισης μετράται το ποσοστό της διακύμανσης της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του χρόνου. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται αυτό το στοιχείο για τον υπολογισμό του μεγέθους των σωματιδίων. Αν συγκρίναμε την ένταση σήματος σε μία χρονική στιγμή (t) με την ένταση του σήματος σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα αργότερα ($t+dt$) θα δούμε ότι τα δύο σήματα είναι πολύ παρόμοια. Σε $t+2dt$ θα εξακολουθούσε να υπάρχει μια σχετική ομοιότητα μεταξύ των δύο σημάτων, αλλά θα παρατηρούσαμε ότι ο βαθμός συσχέτισης παρουσιάζει μείωση με το χρόνο. Σε πολύ μεταγενέστερο χρόνο δε θα υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ των δύο σημάτων, καθώς τα σωματίδια κινούνται σε τυχαίες κατευθύνσεις (κίνηση Brown). Η μέτρηση DLS κινείται σε πολύ μικρές χρονικές κλίμακες. Σε ένα τυπικό μοντέλο, το χρονικό διάστημα που χρειάζεται για να μειωθεί η συσχέτιση στο μηδέν είναι της τάξης από 1 έως 10 χιλιοστά του δευτερολέπτου.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ταχύτητα των σωματιδίων που μετακινούνται με την κίνηση Brown σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων (Stokes-Einstein). Τα μεγάλα σωματίδια κινούνται αργά, επομένως και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα παρουσιάζει αργές διακυμάνσεις στο φωτεινό αποτύπωμα. Ομοίως και για τα μικρότερα σωματίδια, τα οποία κινούνται γρήγορα. Το παρακάτω γράφημα (Εικόνα 4.2) δείχνει τη συνάρτηση συσχέτισης για μεγάλα και μικρά σωματίδια. Όπως φαίνεται, ο ρυθμός της απόσβεσης για την συνάρτηση συσχέτισης είναι σχετικός με το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς είναι πολύ ταχύτερος για μικρά σωματίδια από ό, τι είναι για τα μεγάλα.

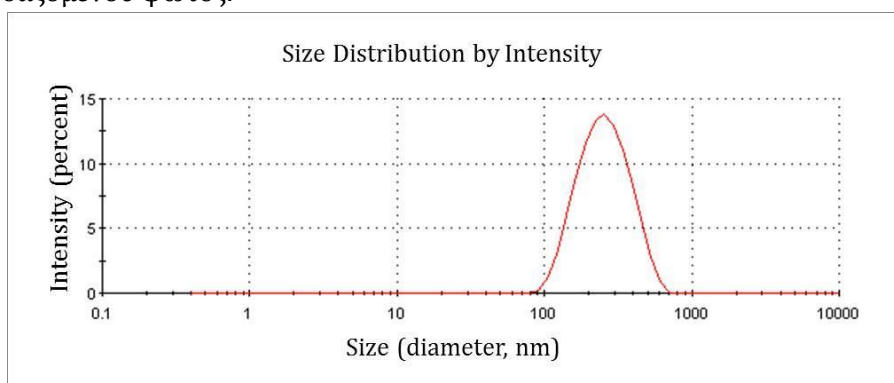


Εικόνα 4.2. Συνάρτηση Συσχέτισμού για μικρά και μεγάλα σωματίδια¹⁰⁰.

Αφού η συνάρτηση συσχέτισης έχει προσδιοριστεί, αυτή η πληροφορία μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους. Το λογισμικό του Zetasizer χρησιμοποιεί αλγόριθμους για να εξαγάγει τα ποσοστά απόσβεσης για έναν αριθμό τάξεων μεγέθους, ώστε να εξαχθεί μία κατανομή μεγέθους. Ένα τυπικό γράφημα κατανομής μεγέθους φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 4.3). Ο άξονας x

¹⁰¹ B.J. Berne, R. Pecora. Dynamic light scattering with application to chemistry, biology and physics, Courier Dover, New York (1976).

δείχνει την κατανομή των τάξεων μεγέθους, ενώ ο άξονας y δείχνει τη σχετική ένταση του σκεδαζόμενου φωτός.



Εικόνα 4.3. Τυπικό γράφημα κατανομής μεγέθους σωματιδίων μέσω της τεχνικής DLS

4.2.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM), αποτελεί ένα από τα πιο ευέλικτα όργανα ανάλυσης της μικροδομής μεγάλης ποικιλίας στερεών υλικών. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζονται στην αλληλεπίδραση μεταξύ μίας προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του προς εξέταση δείγματος. Η αλληλεπίδραση αυτή (σύγκρουση) αποκαλύπτει πλήθος πληροφοριών σχετικά με το σημείο πρόσπτωσης στο δείγμα, οι οποίες ανιχνεύονται από μία σειρά αισθητήρων. Οι συγκρούσεις αυτές παράγουν ηλεκτρόνια ανάκλασης (BSE), δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (SE), ακτίνες X, φωτόνια και μη ακτινοβολούσες μεταπτώσεις (π.χ. θερμότητα). Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται πληροφορίες που αφορούν στη μορφολογία και στη σύσταση των εξεταζόμενων επιφανειών. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού^{102 103}.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του SEM σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής (πχ. οπτική μικροσκοπία), είναι η εξαιρετική ανάλυση που παρέχει, συχνά μέχρι και 1-5nm, με μεγεθύνσεις της τάξης των 75000x. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η αίσθηση τρισδιάστατης παρουσίασης της εικόνας που είναι αποτέλεσμα του μεγάλου βάθους πεδίου που παρέχει η μέθοδος όπως επίσης και του φαινομένου σκίασης που παρέχουν τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια και τα ηλεκτρόνια ανάκλασης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα ακόλουθα υποσυστήματα:

- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων.
- Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων που επιτρέπει τη δημιουργία συνεκτικής δέσμης και σάρωσής της πάνω στο δείγμα.
- Σύστημα πληροφοριών το οποίο περιλαμβάνει τους αισθητήρες που δέχονται τα διάφορα σήματα που εκλύονται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα, καθώς και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση,

¹⁰² J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr, C.E. Lyman, E. Lifshin Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. Springer Science & Business Media (2012)

¹⁰³ Α. Μοροπούλου, «Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Ποιότητας, Διάγνωση Φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών, Μεθοδολογία Ενόργανων & Μη Καταστρεπτικών Τεχνικών» διδακτικές σημειώσεις μαθήματος Φθορά και Προστασία Υλικών, 9^ο Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2014

παρουσίαση/καταγραφή αποτελεσμάτων).

Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων

Το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα:

- Πηγή ηλεκτρονίων. Οι πηγές ηλεκτρονίων είναι τριών τύπων: Νήμα πυρακτώσεως από βολφράμιο, Μονοκρύσταλλος LaB₆, ή Πηγή ηλεκτρονίων εκπομπής πεδίου
- Συμπιεστής Wenholt. Καθώς τα ηλεκτρόνια εκλύονται από την πηγή προς όλες τις κατευθύνσεις, ο συμπιεστής Wenholt, που ουσιαστικά είναι μια ασπίδα προστασίας γύρω από την πηγή ηλεκτρονίων, χρησιμοποιείται για να εστιάσει τα ηλεκτρόνια και να ελέγχει τη ροή τους από την πηγή προς την άνοδο.
- Άνοδος. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από το υψηλό αρνητικό δυναμικό της πηγής (πχ. -20kV) σε μηδενικό δυναμικό (γείωση) στην άνοδο. Η άνοδος περιέχει μία τρύπα από την οποία μέρος της δέσμης ηλεκτρονίων περνά προς την κύρια στήλη.

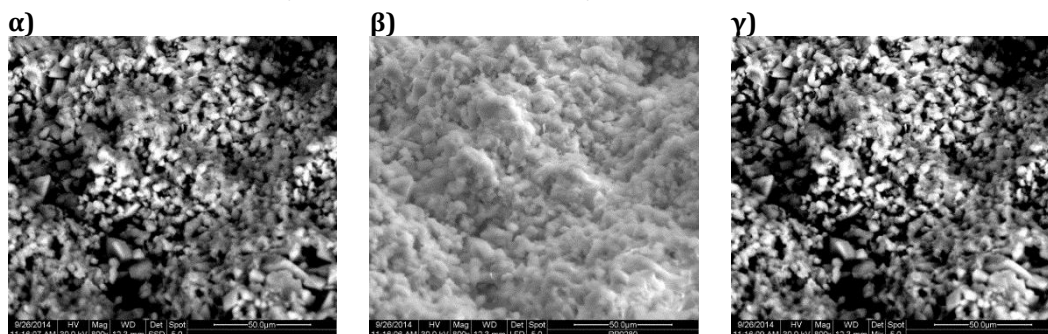
Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων

Οι φακοί ηλεκτρονίων χρησιμοποιούνται για την απομεγέθυνση του ειδώλου της πηγής στο τελικό μέγεθος σημείου στο δείγμα (1nm-1μm). Στην κύρια στήλη χρησιμοποιούνται ηλεκτρομαγνητικοί φακοί λόγω των μικρών σφαλμάτων τους. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο σειρές φακών, φακοί συμπύκνωσης και αντικειμενικοί φακοί.

Σύστημα πληροφοριών

Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με το υλικό

Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια και το δείγμα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε ελαστικές και ανελαστικές συγκρούσεις. Οι ελαστικές συγκρούσεις αλλοιώνουν την τροχιά των ηλεκτρονίων χωρίς να μεταβάλουν την ενέργειά τους. Τα ηλεκτρόνια αυτά ονομάζονται ηλεκτρόνια ανάκλασης (Backscattered electrons: BSE) και παρέχουν σημαντικές τοπογραφικές πληροφορίες και δεδομένα σύνθεσης του δείγματος. Οι ανελαστικές συγκρούσεις έχουν σαν αποτέλεσμα την μεταφορά ενέργειας από τα ηλεκτρόνια της δέσμης στα άτομα του δείγματος, παράγοντας δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (Secondary electrons: SE), ηλεκτρόνια Auger, χαρακτηριστικές και συνεχείς ακτίνες X, ηλεκτρονικά ζεύγη (σε ημιαγωγούς και μονωτές) και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεγάλου κύματος στο ορατό, υπεριώδες και υπέρυθρο. Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζονται παραδείγματα εικόνων BSE και SE που ελήφθησαν από εφαρμογή ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε δείγματα ασβεστολιθικού πετρώματος (πωρόλιθος Ρεθύμνου).



Εικόνα 4.4. Εικόνες SEM από δείγμα πορώλιθου Ρεθύμνου (800x), α)BSE, β)SE, γ)mix

Όγκος αλληλεπίδρασης

Οι διαδικασίες ελαστικής και ανελαστικής σκέδασης λειτουργούν παράλληλα. Η συνδυαστική τους δράση περιορίζει τη διείσδυση της δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε, ονομάζεται *όγκος αλληλεπίδρασης*. Ο όγκος αλληλεπίδρασης μεγαλώνει με αύξηση της ενέργειας της δέσμης. Επίσης, ο όγκος αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου που βομβαρδίζεται από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Σε στόχους με μεγάλο ατομικό αριθμό, τα ηλεκτρόνια υπόκεινται περισσότερη ελαστική σκέδαση ανά μονάδα διαδρομής ενώ η μέση γωνία σκέδασης είναι μεγαλύτερη, συγκριτικά με στόχους μικρότερου ατομικού αριθμού.

Ακτίνες X

Κατά τη διάρκεια των ανελαστικών συγκρούσεων παράγονται ακτίνες X με δύο διαδικασίες:

- Διαδικασία παραγωγής συνεχούς ακτινοβολίας X (Bremsstrahlung).

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης υπόκεινται σε επιβράδυνση λόγω της ύπαρξης κολουμπικού πεδίου των ατόμων. Η απώλεια ενέργειας των ηλεκτρονίων εκλύεται σαν ηλεκτρομαγνητική ενέργεια που ονομάζεται Bremsstrahlung (braking radiation, ακτινοβολία πέδησης) και μπορεί να λάβει τιμές από σχεδόν μηδέν (υπέρυθρη, ορατή και υπεριώδης ακτινοβολία με ενέργεια μερικών eV) έως ακτίνες X που έχουν ενέργεια ίση με την ενέργεια του ηλεκτρονίου. Το συνεχές αυτό φάσμα δημιουργεί ένα υπόβαθρο που συχνά (σε χαμηλές συγκεντρώσεις στοιχείων) καλύπτει τις κορυφές των χαρακτηριστικών ακτινών X.

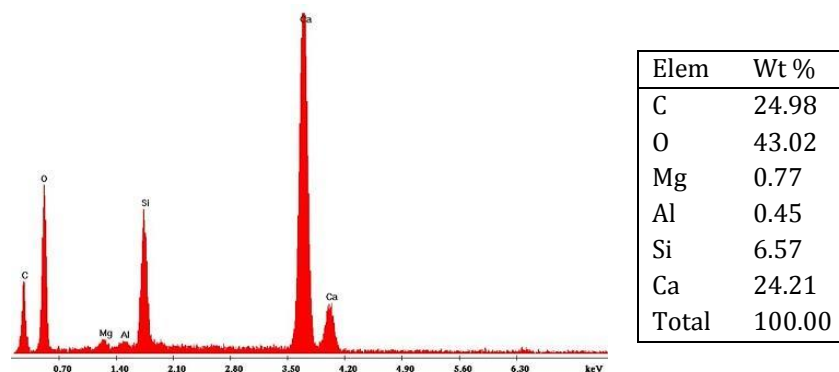
- Διαδικασία ιονισμού εσωτερικής στοιβάδας που οδηγεί στην παραγωγή χαρακτηριστικών ακτινών X ή ακτινοβολίας Auger.

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδρούν επίσης και με ισχυρά δεσμευμένα ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων που βομβαρδίζονται, εκτοπίζοντας ένα ατομικό ηλεκτρόνιο και αφήνοντας ένα κενό στην αντίστοιχη στοιβάδα. Το άτομο ιονίζεται σε μία διεγερμένη ενεργητική κατάσταση, αλλά σχεδόν σε 1 ps επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση (ελάχιστη ενέργεια) μέσω διακριτών μεταπτώσεων των ηλεκτρονίων εξωτερικών στοιβάδων σε εσωτερικές, για να καλύψουν τα κενά.

Η διαφορά ενέργειας για οποιαδήποτε μετάπτωση είναι διακριτή και έχει χαρακτηριστική τιμή. Η διαφορά ενέργειας μπορεί να απελευθερωθεί από το άτομο είτε με τη διαδικασία Auger, είτε με τη διαδικασία παραγωγής χαρακτηριστικών ακτινών X. Στην διαδικασία Auger η διαφορά ενέργειας μπορεί να προσφερθεί σε άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας εκτοξευοντάς το από το άτομο σαν ηλεκτρόνιο χαρακτηριστικής ενέργειας. Στην διαδικασία παραγωγής χαρακτηριστικών ακτινών X, η διαφορά ενέργειας εκλύεται σαν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με χαρακτηριστικό μήκος κύματος. Η διαδικασία Auger ευνοείται για στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό, ενώ αντίστοιχα, η παραγωγή χαρακτηριστικών ακτινών X κυριαρχεί σε στοιχεία με υψηλό ατομικό αριθμό.

Η έκλυση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας X ως αποτέλεσμα του ιονισμού των ατόμων, επιτρέπει τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των στοιχείων ενός δείγματος. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της ανάλυσης διαχωρισμού ενέργειας (Energy Dispersive Analysis: EDS). Η λαμβανόμενη ανάλυση κατανομής ενέργειας (Energy Dispersive X-ray analysis: EDX) χρησιμοποιεί πολύπλοκους αλγόριθμους για ποιοτική και ποσοτική αναγνώριση

των στοιχείων εκείνων του δείγματος που εκλύουν ακτινοβολία X μετά τον βομβαρδισμό του δείγματος από τα ενεργητικά ηλεκτρόνια της δέσμης. Ένα τυπικό διάγραμμα EDX ασβεστολιθικού πετρώματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.5.



Εικόνα 4.5. Τυπικό διάγραμμα ανάλυσης κατανομής ενέργειας EDX με στοιχειακή ανάλυση, σε δείγμα πωρόλιθου Ρόδου

Σύστημα κενού

Τα ηλεκτρόνια σάρωσης λειτουργούν με κενό στον θάλαμο του δείγματος της τάξης των 10^{-4} Pa. Η σχεδίαση του συστήματος κενού είναι σημαντική παράμετρος για την βέλτιστη λειτουργία του οργάνου. Γενικά επιθυμητές είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερες πιέσεις, ώστε να μειώνεται ο αριθμός των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα που έχει σαν επακόλουθο της σκέδαση της δέσμης και μείωση της διακριτικότητάς της.

4.2.1.3 Νανοδιείσδυση

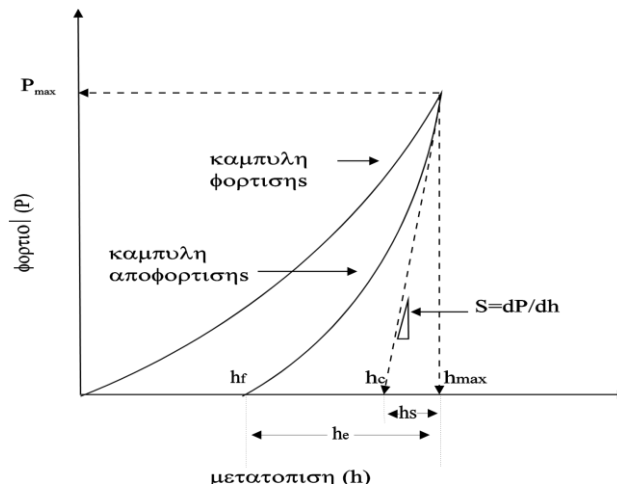
Οι διάφορες τεχνικές μέτρησης σκληρότητας ορίζουν τη σκληρότητα ως το λόγο φορτίου F που εφαρμόζεται προς την επιφάνεια του αποτυπώματος A . Η επιφάνεια του αποτυπώματος συνήθως υπολογίζεται μέσω οπτικής μικροσκοπίας ενώ η τιμή της σκληρότητας που προκύπτει βασίζεται στο αποτύπωμα που δημιουργείται. Το μειονέκτημα που προκύπτει έγκειται στο ποσοστό ακριβούς μέτρησης της επιφάνειας του αποτυπώματος^{104 105}.

Η Νανοδιείσδυση (Nanoindentation) είναι μία νέα τεχνική βασισμένη στην ανίχνευση του βάθους διείσδυσης ενός εντυπωτή (Nanoindentation). Αναπτύχθηκε προκειμένου να υπολογίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια οι τιμές σκληρότητας και οι μηχανικές ιδιότητες υλικών, όπως τα λεπτά υμένια, που ο υπολογισμός επιφάνειας αποτυπώματος είναι δύσκολος. Η βασική αρχή της τεχνικής είναι η εφαρμογή φορτίου στο δείγμα (μέσω ενός εντυπωτή) και η παράλληλη καταγραφή της μετατόπισης που προκαλείται σε αυτό. Το αποτέλεσμα αποτυπώνεται σε καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, από τις οποίες προκύπτουν πληροφορίες για τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού που εξετάζεται, όπως το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα. Τα φορτία που επιτυγχάνονται είναι της τάξεως των nN. Σύμφωνα με την τεχνική, το βάθος και η δύναμη καταγράφονται ταυτόχρονα σε έναν κύκλο φόρτισης-αποφόρτισης, ενώ η επιφάνεια που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας υπολογίζεται από το βάθος επαφής¹⁰⁶.

¹⁰⁴ T. Chudoba, Measurement of Hardness and Young's Modulus by Nanoindentation, in Book Nanostructured Coatings, Albano Cavaleiro and Jeff Th. M. De Hosson (Editors), Springer, New York, pp.216-260, (2006).

¹⁰⁵ B. Bhushan (Ed.), Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction, Springer, Berlin, (2005).

¹⁰⁶ Κ.Α. Χαριτίδης, Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2007)



Εικόνα 4.6: Καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα νανοδιείσδυσης¹⁰⁷

Στις καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης διακρίνουμε τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

h_{max} : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας του εντυπωτή

P_{max} : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο

h_f : Τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση

h_c : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας διείσδυσης μετά την αποφόρτιση

h_e : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση

h_s : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με την ακίδα

Αρχικά υπολογίζεται η ποσότητα S [Stiffness (ακαμψία)] από την γραμμική περιοχή της καμπύλης αποφόρτισης, όπως φαίνεται στο σχήμα της Εικόνας 4.5, σύμφωνα με την εξίσωση 4.1.

$$S = dP/dh \quad (4.1)$$

και είναι η κλίση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης αποφόρτισης.

Η σκληρότητα υπολογίζεται από την σχέση:

$$H = P_{max}/A \quad (4.2)$$

όπου A : η επιφάνεια επαφής, η οποία είναι μια συνάρτηση της μορφής: $A = f(h_c)$.

Σύμφωνα με την παραπάνω τεχνική, η επιφάνεια αποτυπώματος του εντυπωτή υπολογίζεται μέσω της γεωμετρίας του εντυπωτή, αν θεωρηθεί ότι αυτή είναι ιδανική. Στην πραγματικότητα όμως, οι αποκλίσεις της ακίδας από την ιδανική γεωμετρία είναι σημαντικές και γίνονται σημαντικότερες με τη μείωση του βάθους διείσδυσης. Επίσης, στην ανάλυση των δεδομένων πρέπει να ληφθούν υπόψη τόσο οι πλαστικές όσο και οι ελαστικές ιδιότητες του υλικού και της ακίδας. Η πλαστικότητα εκφράζεται από το εμβαδό που περικλείει η καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης και είναι το ποσό της ενέργειας που παραμένει στο προς μέτρηση υλικό μετά τη διαδικασία της νανοδιείσδυσης-νανοσκληρομέτρησης.

¹⁰⁷ Η. Κουμουλος, Ανάπτυξη και μελέτη ιδιοτήτων προηγμένων νανοδομών και επικαλύψεων με έμφαση στις νανομηχανικές ιδιότητες, ΕΜΠ, Αθήνα (2015)

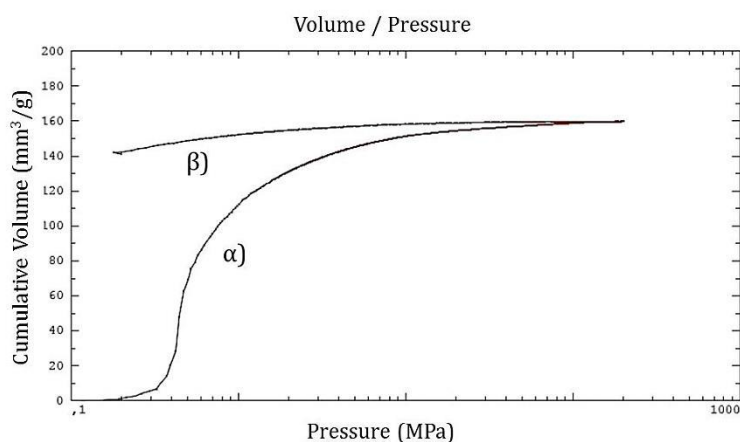
4.2.1.4 Πορομετρία υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimetry - MIP)

Η μέθοδος της Πορομετρίας Υδραργύρου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους εκτίμησης και ανάλυσης της μικροδομής των πορώδων υλικών και προσδιορισμού του πορώδους τους. Συνίσταται στην εφαρμογή μιας πειραματικής τεχνικής και σε μια μέθοδο ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.

Αρχή της Μεθόδου

Η πειραματική τεχνική βασίζεται στη βαθμιαία είσδυση υδραργύρου σε ένα πορώδες υλικό εκκενωμένο από αέρα, με αύξηση της εξωτερικής πίεσης και στη συνέχεια απομάκρυνση του υδραργύρου, καθώς η πίεση ελαττώνεται. Η επιβολή εξωτερικής πίεσης είναι απαραίτητη για την είσδυση του υδραργύρου καθώς ο υδράργυρος αποτελεί μη διαβρέχον υγρό για το σύνολο σχεδόν των υλικών. Καθώς η εξωτερική πίεση αυξάνεται ο υδράργυρος προοδευτικά εισβάλλει και στους μικρότερους πόρους, με την προϋπόθεση, ότι όταν επιβληθεί μια αρκετά μεγάλη πίεση, το πορώδες δείγμα θα κορεσθεί με υδράργυρο. Καθώς η διαβρέχουσα φάση είναι αέρας πολύ χαμηλής πίεσης (κενό) με ατμούς υδραργύρου, δεν παρουσιάζει καμιά αντίσταση στην είσδυση υδραργύρου.

Στη συνέχεια καθώς η εξωτερικά εφαρμοζόμενη πίεση ελαττώνεται, ο υδράργυρος απομακρύνεται προοδευτικά, μέχρις ότου σε μια χαμηλή πίεση διακοπεί η συνέχεια του υδραργύρου και ένα ποσοστό του μείνει παγιδευμένο μέσα στην πορώδη δομή. Στη συνέχεια μπορεί να ακολουθήσει ξανά αύξηση της πίεσης και επανείσδυση του υδραργύρου στους πόρους που είχαν αδειάσει πριν (ενεργό πορώδες). Τυπικές καμπύλες είσδυσης - απομάκρυνσης υδραργύρου φαίνονται στο επόμενο σχήμα (Εικόνα 4.6).



Εικόνα 4.7. Τυπικές καμπύλες είσδυσης (α) - απομάκρυνσης (β) υδραργύρου

Τα βιομηχανικά πορόμετρα υδραργύρου παρέχουν τη δυνατότητα είτε βηματικής (step) είτε συνεχούς (scan) μεταβολής της πίεσης. Στη βηματική πορομετρία, η πίεση μεταβάλλεται με ένα όχι αναγκαστικά σταθερό βήμα και το σύστημα αφήνεται για αρκετό χρονικό διάστημα για να έρθει σε κατάσταση τριχοειδούς ισορροπίας, έτσι ώστε να μη παρατηρούνται μεταβολές του όγκου. Στη συνεχή πορομετρία, η πίεση μεταβάλλεται συνεχώς με ένα σταθερό ρυθμό και μετρήσεις της πίεσης κορεσμού λαμβάνονται ταυτόχρονα, ενώ συνεχίζεται η διαδικασία. Σ' αυτή την περίπτωση, είναι πιθανό η μορφή των καμπυλών είσδυσης - απομάκρυνσης του υδραργύρου (τριχοειδείς καμπύλες) να επηρεάζεται από δυναμικά φαινόμενα, που σχετίζονται με τη χρονική

εξέλιξη της κίνησης των διεπιφανειών, καθώς και από φαινόμενα θερμικής διαστολής του υδραργύρου.

Αναφορικά με την μέθοδο ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων, από τις καμπύλες είσδυσης - απομάκρυνσης υδραργύρου παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την πορώδη δομή του υλικού. Αναπόφευκτα, κάθε θεωρητική μέθοδος, που σαν στόχο έχει την απόκτηση της κατανομής των πόρων ως προς το μέγεθος τους, με βάση τις καμπύλες αυτές, στηρίζεται σε υποθέσεις που αφορούν τα σχήματα των πόρων και τον τρόπο αλληλοσύνδεσής τους.

Η συμβατική μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στο κυλινδρικό μοντέλο. Χρησιμοποιείται ευρύτατα ακόμα και σήμερα, παρά το γεγονός ότι τα αποτελέσματα γενικά δεν είναι αξιόπιστα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο προσεγγιστικά ή συγκριτικά. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι αρκετοί ερευνητές προσεγγίζουν τον πορώδη χώρο με αυτόν που σχηματίζεται σε μια διάταξη ομοιόμορφων σφαιρών, όπου το πορώδες μέσο μπορεί να θεωρηθεί σαν δίκτυο αλληλοσυνδεόμενων τριχοειδών σωλήνων διαφορετικών μεγεθών ή σαν δίκτυο μεγάλων σχετικά πόρων (θάλαμοι) αλληλοσυνδεόμενων δια μέσου στενότερων χώρων (λαιμοί). δέσμη κυλινδρικών τριχοειδών σωλήνων διαφορετικής διαμέτρου και ίσου μήκους που δεν τέμνονται μεταξύ τους. Τότε για κάθε τριχοειδή σωλήνα, η δύναμη που ασκείται στον υδράργυρο είναι:

$$F1 = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \gamma \cdot \cos\theta \quad (4.3)$$

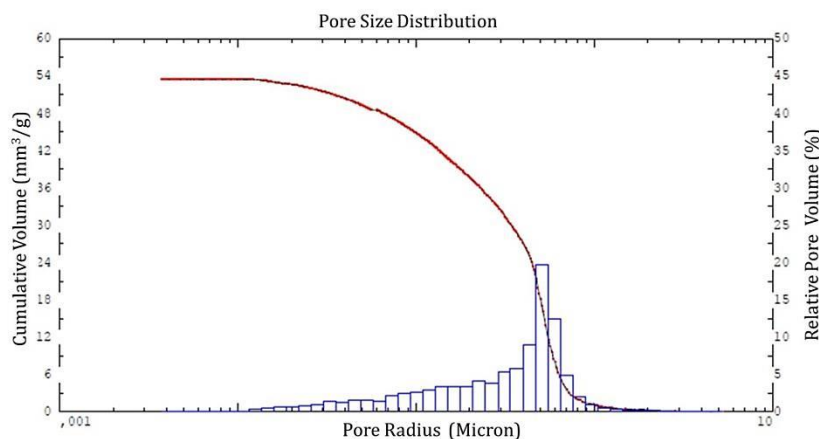
όπου R η ακτίνα του σωλήνα, γ η επιφανειακή τάση του υδραργύρου (480dyn/cm) και θ η γωνία επαφής του υδραργύρου με τα τοιχώματα του σωλήνα. Για να εισέλθει ο υδράργυρος στο σωλήνα θα πρέπει να εφαρμοσθεί εξωτερική δύναμη $F2$, ίση προς:

$$F2 = \pi \cdot R^2 \cdot P \quad (4.4)$$

όπου P η εξωτερική πίεση. Όταν η εξωτερική δύναμη $F2$ υπερβεί την τριχοειδή δύναμη $F1$, ο τριχοειδής σωλήνας γεμίζει με υδράργυρο, ενώ στην ισορροπία, $F1 = F2$, από όπου προκύπτει:

$$P = -(2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta) / R \quad (4.5)$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί την εξίσωση Washburn και συσχετίζει το μέγεθος του τριχοειδούς σωλήνα με την εξωτερική πίεση που πρέπει να ασκηθεί, προκειμένου ο υδράργυρος να εισέλθει στον τριχοειδή σωλήνα. Η κατανομή των πόρων ως προς το μέγεθος των ακτινών τους μπορεί να παραχθεί από την καμπύλη είσδυσης ορίζοντας τον όγκο $dV(r)$ σε πόρους με ακτίνες μεταξύ r και $r+dr$. Έτσι με απλή διαφορίση της καμπύλης είσδυσης λαμβάνεται μια ογκομετρική κατανομή των πόρων ως προς τις ακτίνες τους (Εικόνα 4.8).



Εικόνα 4.8. Λογαριθμικό διάγραμμα ογκομετρικής κατανομής των πόρων ως προς τις ακτίνες τους.

Περιγραφή του οργάνου

Η πειραματική τεχνική απαιτεί ένα μέσο για την επιβολή της πίεσης και ένα μέσο για τον προσδιορισμό του όγκου του υδραργύρου, που έχει εισδύσει στους πόρους του δείγματος σε δεδομένη πίεση. Το μέσο μεταβίβασης της πίεσης, συνήθως είναι υγρό για λόγους ασφαλείας, ενώ όλα τα αέρια αφαιρούνται από το σύστημα πριν το πείραμα, μέσω μιας αντλίας κενού, που συνδέεται με μετρητή πίεσης για τον έλεγχο του επιπέδου του κενού. Ένας υποδοχέας δείγματος (dilatometer), δεξαμενή για την αποθήκευση του υδραργύρου και του ρευστού μεταβίβασης της πίεσης, μετρητές πίεσης, βαλβίδες και σωληνώσεις σύνδεσης, αποτελούν τα βασικά τμήματα ενός πορόμετρου υδραργύρου. Ο υποδοχέας του δείγματος ενσωματώνει κι ένα σύστημα για τη μέτρηση του όγκου του υδραργύρου, που εισδύει στο δείγμα, όπου μεταβολές χωρητικότητας πυκνωτή μετατρέπονται σε μεταβολές όγκου.

Στο εργαστήριο του Τομέα III Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, το πορόμετρο που χρησιμοποιείται, αποτελείται από δύο επιμέρους τμήματα: (α) το Macropores Unit 120, Fisons Instruments και (β) το Pascal 440, Thermo Electron. Το πρώτο τμήμα περιλαμβάνει την αντλία κενού, μέσω της οποίας αφαιρείται ο αέρας από το δείγμα και δεξαμενή αποθήκευσης του υδραργύρου. Στο τμήμα αυτό ο υδράργυρος εισδύει στο δείγμα με επιβολή εξωτερικής πίεσης μέσω του ατμοσφαιρικού αέρα. Η μέγιστη τιμή της ισούται με 1atm. Έτσι, μετρώνται πόροι με ακτίνες $r > 2\mu\text{m}$ (μακροπόροι). Στο δεύτερο τμήμα, η εισδυσή του υδραργύρου πραγματοποιείται με επιβολή εξωτερικής πίεσης μέσω υδραυλικού συστήματος. Το όριο της συμπίεσης είναι ίσο προς 4000 bar. Κατ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μέτρηση μικρών πόρων με ακτίνα $r > 0.003\mu\text{m}$ (μεσοπόροι).

Αποτελέσματα – Υπολογισμοί

Μέσω υπολογιστή γίνονται απευθείας, η καταγραφή της καμπύλης εισδυσής - απομάκρυνσης του υδραργύρου, οι διάφοροι υπολογισμοί και η επεξεργασία των μετρήσεων. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα κατασκευάζονται:

- α. Λογαριθμικό διάγραμμα του ειδικού όγκου (mm^3/g) του Hg που εισδύει στους πόρους του δείγματος ως προς την πίεση (bar) (καμπύλη εισδυσής - απομάκρυνσης του υδραργύρου) (βλ. Εικόνα 4.7).

β. Με επεξεργασία του προηγούμενου διαγράμματος (διαφόριση), κατασκευάζεται λογαριθμικό διάγραμμα ογκομετρικής κατανομής των πόρων ως προς τις ακτίνες τους βλ. Εικόνα 4.8). Έτσι υπολογίζονται:

- Το % ολικό ανοιχτό πορώδες P
- Η φαινόμενη d_b και η διορθωμένη φαινόμενη $d_{b,cor}$ πυκνότητα του δείγματος (g/cm^3)
- Ο ειδικός όγκος V_{cum} (mm^3/g) του Hg που εισδύει στους πόρους του δείγματος (Ολικός όγκος κενών ανά μονάδα μάζας)
- Η ειδική ειφάνεια (m^2/g) των πόρων του δείγματος
- Η μέση ακτίνα των πόρων r (μm)

Το ολικό ανοιχτό πορώδες P, προκύπτει σαν γινόμενο του ολικού ειδικού όγκου V_{cum} με την πυκνότητα d_b του δείγματος, ενώ το ενεργό πορώδες σαν γινόμενο του ειδικού όγκου V_k των πόρων που χαρακτηρίστηκαν ως κανάλια με την πυκνότητα d_b :

$$P = (V_{cum} \cdot d_b) \cdot 100 \quad (4.6)$$

$$P = (V_k \cdot d_b) \cdot 100 \quad (4.7)$$

4.2.1.5 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μία από τις πλέον βασικές τεχνικές ανάλυσης των υλικών. Το υπέρυθρο φάσμα ενός υλικού αποτελεί πρακτικά την ταυτότητά του, καθώς οι κορυφές απορρόφησης αντιστοιχούν στις συχνότητες μοριακών δονήσεων του υλικού. Η τεχνική της φασματοσκοπίας υπέρυθρου, χρησιμοποιείται τόσο ποιοτικά (για την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων σε ένα δείγμα), όσο και ποσοτικά καθώς το μέγεθος των κορυφών απορρόφησης εξαρτάται από την ποσότητα της ένωσης στο δείγμα που εξετάζεται¹⁰⁸. Κατά την μεθοδολογία αποτίμησης επεμβασεων στερέωσης, η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί για την κατανόηση του τρόπου εναπόθεσης των στερεωτικών υλικών στο λίθων, μέσω της ανίχνευσης των χημικών δεσμών που λαμβάνουν χώρα κατά την στερέωση. Επίσης, μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με το βάθος διείδυσης των στερεωτικών υλικών στο εσωτερικό του λίθου.

Βασικές Αρχές

Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Sir William Herschel με πειράματα θερμικής ακτινοβολίας. Το υπέρυθρο καλύπτει το φάσμα από $13300-10cm^{-1}$. Η περιοχή του φάσματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας διαχωρίζεται σε τρεις περιοχές, το εγγύς ($13300-4000 cm^{-1}$), το μέσο ($4000-400 cm^{-1}$) και το άπω υπέρυθρο ($400-10 cm^{-1}$).

Οι μοριακές δονήσεις μπορούν να συμβούν είτε με απορρόφηση κβάντων υπέρυθρης ακτινοβολίας, δημιουργώντας το υπέρυθρο φάσμα, είτε με απορρόφηση κβάντων ορατού φωτός - φαινόμενο Raman¹⁰⁹. Οι χημικοί δεσμοί μπορούν να παρομοιασθούν ως άκαμπτα ελατήρια που συνδέουν τους πυρήνες. Συνεπώς, ο πυρήνας ενός μορίου δεν διατηρεί σταθερή θέση στο μόριο αλλά δονείται. Αυτή η δόνηση των μορίων οφείλεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας⁷⁸. Ένα μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συμπίπτει με την ενέργεια μιας μετάβασης του μορίου μεταξύ δύο ενεργειακών δονητικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης. Επιπλέον, ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο εφόσον δονείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η

¹⁰⁸ P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Wiley & Sons, New York, 1986.

¹⁰⁹ R.L. Pecsok, Modern methods of chemical analysis (1976)

διπολική ροπή του να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δονήσεως. Διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση.

Σε ένα πολυατομικό μόριο οι ομοιοπολικοί δεσμοί ή τα άτομα δεν είναι συνδεδεμένα σταθερά μεταξύ τους, και μπορούν να δονούνται γύρω από τις καταστάσεις ηρεμίας τους. Επιπλέον υπάρχουν οι γωνίες δεσμών που σχηματίζονται από τους διάφορους διατομικούς δεσμούς και αποτελούν μία ισχυρή ποιοτική μέθοδο περιγραφής των δονήσεων των πολυατομικών μορίων. Οι δονήσεις των πολυατομικών μορίων διακρίνονται σε δονήσεις τάσης και δονήσεις κάμψης. Στις δονήσεις τάσης, η δόνηση δύο συνδεδεμένων ατόμων λαμβάνει χώρα κατά μήκος του χημικού δεσμού μεταβάλλοντας μόνο την απόσταση μεταξύ τους (αλλά όχι τη γωνία). Στις δονήσεις κάμψης αλλάζει η γωνία μεταξύ των ατόμων.

Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου χρησιμοποιείται ο κυματαριθμός, ν , που ορίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας:

$$\nu(\text{cm}^{-1})=10^4/\lambda(\mu\text{m}) \quad (4.8)$$

Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται κυρίως το μέσο υπέρυθρο, καθώς τα άτομα δονούνται με συχνότητες σε αυτή την περιοχή. Υποδιαιρείται στη περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) και στην περιοχή των αποτυπωμάτων ($1250\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). 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. Η διαδικασία ανάλυσης δείγματος με FT-IR καθώς και τα κύρια τμήματα του οργάνου είναι:

- Η πηγή υπέρυθρου: η υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή και η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης ελέγχεται μέσω διαφράγματος.
- Το ιντερφερόμετρο: η δέσμη εισέρχεται στο ιντερφερόμετρο όπου γίνεται κωδικοποίηση και το τελικό σήμα του ιντερφερογράμματος συνεχίζει την πορεία του προς το δείγμα.
- Το δείγμα: Η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα και συγκεκριμένες συχνότητες απορροφώνται.
- Ο ανιχνευτής: Ειδικοί ανιχνευτές για τη μέτρηση του σήματος του ιντερφερογράμματος.
- Λογισμικό: μέσω του μετασχηματισμού Fourier αναλύονται τα σήματα έτσι ώστε να παρουσιαστούν με τη μορφή φάσματος. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση γίνονται συνήθως από το λογισμικό.

4.2.1.6 Περίθλαση ακτινών χ (XRD)

Τόσο για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό και την ποιοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των προς εξέταση δειγμάτων, όσο και για την παρακολούθηση μεταβολών μετά την κατεργασία, εφαρμόστηκε η μέθοδος της περίθλασης ακτινών χ. Η περίθλαση των ακτινών χ είναι δυνατή επειδή το μήκος κύματος των ακτινών χ είναι τις ίδιες τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά¹⁰⁹. Με αυτό τον τρόπο οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X. Οι αναλύσεις όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με περιθλασόμετρο ακτινών X (Siemens, D5005).

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην περίθλαση ακτινών X γνωστού μήκους κύματος λ , από τα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων. Με την

περίθλαση των ακτινών προσδιορίζονται τα ορυκτά, αφού οι αποστάσεις μεταξύ των δικτυωτών επιπέδων των κρυστάλλων ενός ορυκτού, το είδος των ατόμων και η κατανομή τους στα δικτυωτά επίπεδα είναι χαρακτηριστικά για κάθε είδους ορυκτό. Για να λάβει χώρα περίθλαση ακτινών X από ένα δικτυωτό επίπεδο πρέπει να ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta \quad (4.9)$$

όπου n: 1,2,3, λ: το μήκος κύματος ακτινών X, d: η απόσταση δύο δικτυωτών επιπέδων, θ: η γωνία προσπίπτουσας ή περιθλώμενης δέσμης ακτινών X.

4.2.1.7 Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA)

Προκειμένου να προσδιοριστεί συντελεστής θερμικής διαστολής των εξεταζόμενων υλικών, εφαρμόζεται η τεχνική της θερμομηχανικής ανάλυσης (TMA) σε ειδική πειραματική διάταξη (Netzsch TMA 402) , κατά την οποία καταγράφονται μεταβολές του μήκους, που προκαλούνται από διαστολή, συστολή ή κάμψη κατά τη διάρκεια θέρμανσης του δείγματος. Μπορούν με τον τρόπο αυτό, να εξαχθούν συμπεράσματα για την εξωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού. Η χρησιμότητα της θερμομηχανικής ανάλυσης έγκειται στο γεγονός ότι μπορούμε με αυτήν να μετρήσουμε τον συντελεστή θερμικής διαστολής καθαρών υλικών και να τους συγκρίνουμε με αυτόν των σύνθετων υλικών. Έτσι μπορεί να διαπιστωθεί η συμβατότητα υλικών που χρησιμοποιούνται για στερέωση μνημείων με τα αυθεντικά συστατικά τους, η αντοχή δομικών υλικών σε θερμοκρασιακό σοκ κ.ά.

Όσον αφορά στην αρχή λειτουργίας της μεθόδου, το δείγμα θερμαίνεται με ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα ενώ, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας έχουμε επιμήκυνση του δοκιμίου. Το δείγμα ακουμπά σε έναν ευαίσθητο μετρητή ύψους. Έτσι, με τη συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε ένα πλήθος δεδομένων μήκους/χρόνου και θερμοκρασίας, από τα οποία μπορούμε να υπολογίσουμε το συντελεστή γραμμικής θερμικής διαστολής, α, του δείγματος. Για την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου, ένα θερμοστοιχείο βρίσκεται πολύ κοντά και παράλληλα με το δοκίμιο. Ο φούρνος είναι παράλληλος στο μήκος του δοκιμίου και το περιβάλλον στο οποίο γίνεται η μέτρηση είναι συνήθως ο ατμοσφαιρικός αέρας.

4.2.1.8 Υδατοαπορρόφηση μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης

Η υδατοαπορρόφηση με τριχοειδή αναρρίχηση αποτελεί σημαντική μέθοδο για την εκτίμηση του ρυθμού με τον οποίο ανέρχεται η υγρασία στα υλικά. Οι πολύ μικροί πόροι ενός πορώδους μέσου ονομάζονται τριχοειδείς πόροι ή απλά τριχοειδή. Το νερό ανέρχεται μέσα στα τριχοειδή, αν οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων του νερού και των τοιχωμάτων των τριχοειδών είναι ισχυρότερες από αυτές που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού. Η ένταση της αναρρόφησης εξαρτάται από τη φύση των τριχοειδών και τη διάμετρό τους. Η τάση προς αναρρίχηση αυξάνεται καθώς ελαττώνεται η διάμετρός τους. Η τάση αυτή είναι συχνά μεγάλη, ώστε να υπερβεί την βαρύτητα και να προκαλεί την άνοδο του νερού μέσα στο δίκτυο των τριχοειδών πόρων του εξεταζόμενου υλικού.

Ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης αποτελεί σημαντική παράμετρο για την εκτίμηση της επιδεκτικότητας των υλικών στη φθορά. Για ένα δοκίμιο με επιφάνεια επαφής S με το νερό, ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης (C) ορίζεται ως εξής:

$$C = \Delta m / St^{1/2} \quad (4.10)$$

όπου Δm η ποσότητα του απορροφούμενου νερού σε χρόνο t .

Οι μετρήσεις του συντελεστή υδατοαπορρόφησης πραγματοποιούνται βάσει προτυποποιημένων διαδικασιών^{110 111}. Ακολουθως της δοκιμής υδατοαπορρόφησης, κατασκευάζεται για κάθε δοκίμιο η καμπύλη της μεταβολής της μάζας προς την επιφάνεια ρόφησης ($\Delta m/S$) συναρτήσεως του χρόνου ($t^{1/2}$). Ο συντελεστής C σε $g/cm^2s^{1/2}$ προκύπτει από τον υπολογισμό της κλίσης του αρχικού τμήματος της καμπύλης. Υπολογίζεται επίσης το ποσοστό πρόσληψης νερού (%) ανά δοκίμιο, παράμετρος η οποία δίνει πληροφορίες για την υγρασία κορεσμού των ακατέργαστων υλικών, βάσει της παρακάτω σχέσης:

$$\Delta W(\%) = [(m_{υγρού} - m_{ξηρού})/m_{ξηρού}] \times 100 \quad (4.11)$$

4.2.1.9 Προσδιορισμός Διαπερατότητας σε υδρατμούς

Διαπερατότητα είναι η ιδότητα των υλικών να διαπρνώνται από αέρια λόγω διαφοράς πίεσης. Ο βασικός νόμος που διέπει τον υπολογισμό της διαπερατότητας είναι ο νόμος του Darcy σύμφωνα με τον οποίο ο ρυθμός ροής ενός ρευστού είναι απευθείας ανάλογος της διαφοράς πίεσης που προκαλεί την ροή.

Η διαπερατότητα του λίθου μελετήθηκε με εφαρμογή της μεθόδου «water method» σύμφωνα με το προτυποποιημένη διαδικασία¹¹²¹¹³. Τομές διαστάσεων 50x50x15mm τοποθετούνται στο στόμιο δοχείου το οποίο περιέχει κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού και το σημείο επαφής του λίθου με το δοχείο σφραγίζεται με σιλικόνη, ώστε να δημιουργείται διαφορά σχετικής υγρασίας ανάμεσα στο εσωτερικό του δοχείου (water, 100% RH) και το εξωτερικό περιβάλλον (για silica gel, 0-3%RH). Το αυτοσχέδιο σύστημα τοποθετείται σε ελεγχόμενο περιβάλλον θερμοκρασίας και ζυγίζεται ανά 24 ώρες για διάστημα 10-15 ημερών. Στην συνέχεια, κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της μεταβολής της μάζας $|\Delta m_i|$ συναρτήσεως του χρόνου, t , όπου

$$|\Delta m_i| = m_i - m_0, \quad (4.12)$$

με m_i και m_0 η μάζα του συστήματος σε χρόνο t_i και t_0 , αντίστοιχα. Στη συνέχεια, από την κλίση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης (G) υπολογίζεται ο ρυθμός διάδοσης υδρατμών (water vapor transmission rate - WVT), σύμφωνα με τη σχέση:

$$WVT = G/A \quad (4.13)$$

όπου A είναι το εμβαδόν επιφάνειας του δοκιμίου. Κατόπιν υπολογίζεται η Διαπερατότητα σε υδρατμούς (Permeance),

$$\text{Permeance} = G/(A \cdot S(R1-R2)) \quad (4.14)$$

όπου η τιμή του $S(R1-R2)$ υπολογίζεται μέσω της μέσης θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας. Η διαπερατότητα του υλικού (permeability) υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$\text{Permeability} = \text{Permeance} \times \text{thickness} \quad (4.15)$$

¹¹⁰ UNI EN 15801 (2010) Conservation of cultural property - Test methods- Determination of water absorption by capillarity

¹¹¹ UNI 10859 (2000) Cultural Heritage - Natural And Artificial Stones - Determination Of Water Absorption By Capillarity

¹¹² ASTM E96-01 (2008) Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials

¹¹³ UNI EN 15803 (2010) Conservation of cultural property - Test methods- Determination of water vapour permeability

4.2.2 Μη Καταστρεπτικές Τεχνικές και Μέθοδοι

Μη καταστρεπτικές χαρακτηρίζονται οι τεχνικές εκείνες, που παρέχουν τη δυνατότητα εξέτασης των επιφανειών επί τόπου (in situ), χωρίς τη λήψη δειγμάτων. Οι τεχνικές αυτές αποτελούν μοναδικό και απαραίτητο εργαλείο για τη χαρτογράφηση των υλικών και της φθοράς, τον έλεγχο ποιότητας υλικών αλλά και συμβατότητας των υλικών και των επεμβάσεων συντήρησης. Επιπλέον, μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τη στρωματογραφία υλικών, τοιχοποιιών και επικαλυμμένων επιφανειών.

Τα χαρακτηριστικά που εξετάζονται μέσω των μη καταστρεπτικών τεχνικών είναι μεταξύ άλλων, η μορφολογία της επιφάνειας (υφή, χρώμα), η μικροδομή και η κατανομή υγρασίας. Με τη βοήθεια των χαρακτηριστικών αυτών, μπορούμε να αποφανθούμε σχετικά με την εφαρμογή των κατάλληλων μεθόδων συντήρησης, αφού πρώτα έχει προηγηθεί πιλοτική επέμβαση. Επιπλέον, οι μη καταστρεπτικές τεχνικές αποτελούν βασικό εργαλείο για την αποτίμηση των μεθόδων συντήρησης, γιατί προσφέρουν τη δυνατότητα σύγκρισης των επιφανειών πριν και μετά την επέμβαση.

4.2.2.1 Υπερηχοσκόπηση (US)

Η ταχύτητα υπερήχων αποτελεί μία σημαντική παράμετρο για την κατανόηση των μηχανικών ιδιοτήτων των λίθων^{114 115}. Μέσω της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων μπορούν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τον προσδιορισμό και την αποτίμηση της ζώνης φθοράς των υλικών, αλλά και για την συμβατότητα και αποτελεσματικότητα επεμβάσεων στερέωσης στα δομικά υλικά.

Για την ανίχνευση της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων χρησιμοποιείται ειδική φορητή διάταξη (PUNDIT 6, CNS Farnell). Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται κατά μήκος του άξονα του χρόνου και μετρείται ο χρόνος μετάδοσης παλμού πηγής 54 KHz. Λιπαντική ύλη χρησιμοποιείται για την αύξηση της ηχητικής επαφής μεταξύ του δείγματος και του μετατροπέα. Το όργανο βαθμονομείται με ειδική ράβδο βαθμονόμησης. Διορθώσεις του πάχους και του χρόνου μετάδοσης υπολογίζονται με γραμμική παλινδρόμηση μεταξύ του πραγματικού και των μετρούμενων χρόνων. Η ταχύτητα μετάδοσης των υπερήχων σχετίζεται με το μέτρο ελαστικότητας του λίθου, όπως με το λόγο του Poisson και με το μέτρο του Young. Χρησιμοποιούνται είτε κυλινδρικά δοκίμια με διαστάσεις $d=10\text{cm}\times 12$, είτε κυβικά με διαστάσεις $5\text{cm}\times 5\text{cm}$.

Στην πράξη οι τεχνικές υπερηχοσκόπησης διακρίνονται συχνά σε έμμεσες και άμεσες, ανάλογα με το αν υπάρχει πρόσβαση από μια πλευρά του υλικού ή και από την απέναντί του. Η κύρια υπερηχητική μέθοδος των υλικών είναι η μέθοδος της παλμοηχούς που μπορεί να είναι έμμεση ή άμεση. Άλλη άμεση μέθοδος είναι αυτή της διέλευσης. Βασικός κανόνας στην υπερηχοσκόπηση είναι ότι επιλέγουμε να χρησιμοποιήσουμε τη χαμηλότερη συχνότητα που μας δίνει ικανοποιητική ένδειξη του μικρότερου ελαττώματος του ελεγχόμενου υλικού, καθώς σε υψηλότερες συχνότητες αυξάνονται οι απώλειες. Στην περίπτωση της άμεσης μέτρησης συνιστάται ο έλεγχος

¹¹⁴ ASTM C597 – 09, Standard Test Method for Pulse Velocity through Concrete

¹¹⁵ ASTM D2845 – 08, Standard Test Method for Laboratory Determination of Pulse Velocities and Ultrasonic Elastic Constants of Rock

του υλικού να γίνεται και από τις δύο επιφάνειες για να διαπιστώνεται έτσι η ύπαρξη άλλων ατελειών, οι οποίες λόγω μεγέθους όταν ο έλεγχος γίνεται από τη μία πλευρά μόνο, πιθανόν να καλύπτονται από άλλες μικρότερες.

Η μέθοδος της παλμοχούς μπορεί να εφαρμοστεί για τον υπολογισμό του πάχους κρούστας, ή για τον υπολογισμό του βάθους ρωγμών. Η μέθοδος της διέλευσης επιτρέπει τον προσδιορισμό εσωτερικών κενών ανεξάρτητα από το βάθος στο οποίο βρίσκονται. Μία ακόμη εφαρμογή της υπερηχοσκόπησης είναι ο προσδιορισμός της εσωτερικής φθοράς των υλικών. Κατά την εσωτερική φθορά, μειώνεται η αντοχή των υλικών μέχρι την αστοχία, λόγω της δημιουργίας και ανάπτυξης ατελειών στα υλικά.

4.2.2.2 Θερμογραφία Υπερύθρου (Infrared Thermography)

Μέσω της θερμογραφίας υπέρυθρου παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία και τις θερμοκρασιακές διαφορές που παρατηρούνται στις τοιχοποιίες και με τα φαινόμενα μεταφοράς υγρασίας που συνδέονται με τη συσσώρευση και κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων στο εσωτερικό του λίθου. Μέσω της μελέτης των θερμογραφημάτων μπορούν να εντοπιστούν τυχόν μεταβολές που προκαλούν οι επεμβάσεις στην διάδοση υδρατμών και την κίνηση της υγρασίας προς στην επιφάνεια του λίθου.

Γενικά

Η Θερμογραφία Υπερύθρου είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική, κατά την οποία μετράται και καταγράφεται η θερμική ακτινοβολία, που εκπέμπεται από την επιφάνεια ενός υλικού στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αποτέλεσμα μιας τέτοιας καταγραφής είναι το θερμογράφημα, δηλαδή η «θερμική» εικόνα της εξεταζόμενης επιφάνειας, το οποίο παρουσιάζεται είτε σε έγχρωμη ή σε ασπρόμαυρη μορφή¹¹⁶¹¹⁷.

Η περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που εκτείνεται μεταξύ 0,75 και 1000μm ονομάζεται υπέρυθρη. Μπορούμε να πούμε ότι κάθε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος καθορίζεται πλήρως από την συχνότητα, το μήκος κύματος και την έντασή του. Η περιοχή του φάσματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας διαχωρίζεται σε τρεις περιοχές, το εγγύς (0.75μm-1.5μm), το μέσο (1.5μm-7μm) και το άπω υπέρυθρο (7μm-1000μm). Τα όρια συχνότητας ή μήκους κύματος είναι αυθαίρετα για κάθε περιοχή. Στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος πραγματοποιούνται οι ταλαντώσεις των ατόμων και μορίων.

Υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπουν όλα τα υλικά λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων τους. Η κίνηση αυτή γίνεται πιο έντονη με την αύξηση της θερμοκρασίας και μειώνεται με μείωσή της. Η ένταση, η συχνότητα και το μήκος της υπέρυθρης ακτινοβολίας εξαρτάται βασικά από τη θερμοκρασία, το μέγεθος της πηγής και από την ικανότητα εκπομπής του υλικού.

Στην περιοχή του υπέρυθρου φάσματος υπάρχουν δύο "παράθυρα", στα οποία η απορρόφηση της ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα είναι η χαμηλότερη δυνατή. Συνεπώς, σε αυτές τις δύο περιοχές καταγράφουμε με μεγαλύτερη προσέγγιση την ακτινοβολία που εκπέμπεται από ένα σώμα-επιφάνεια. Για το λόγο αυτό, τα θερμογραφικά συστήματα είναι σχεδιασμένα να λειτουργούν σε δύο περιοχές μήκους κύματος. Σε αυτές του χαμηλού μήκους κύματος (2-5.6μm) και στις αντίστοιχες του

¹¹⁶ H. Kaplan, Practical Applications of Infrared Thermal Sensing and Imaging Equipment, SPIE Press, 1999

¹¹⁷ R.P. Madding, Handbook of Applied Thermal Design, Mc Graw Hill, 1989

υψηλού μήκους κύματος (8-14 μm). Στο χαμηλό μήκος κύματος μπορούμε να πραγματοποιήσουμε καταγραφή σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε αυτήν την περίπτωση όμως, δεν έχουμε μεγάλη διακριτική ικανότητα σε μεγάλες αποστάσεις, δηλαδή δε λαμβάνουμε καλές εικόνες. Αντίθετα, στο υψηλό μήκος κύματος εμφανίζεται μεγάλη ευαισθησία, στην καταγραφή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του περιβάλλοντος, ενώ ταυτόχρονα έχουμε μεγάλη διακριτική ικανότητα σε μεγάλες αποστάσεις.

Αρχή της μεθόδου

Η πιο βασική αρχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι ο νόμος του Kirchoff, ο οποίος είναι αποτέλεσμα της ισότητας της ισχύος της ακτινοβολίας ενός υλικού με την ισχύ της απορροφητικής του ικανότητας, κατά τη θερμική ισορροπία. Καθώς η απορροφητικότητα μιας επιφάνειας δε μπορεί να ξεπεράσει την τιμή της μονάδας, η εκπεμπόμενη ισχύς είναι η μέγιστη για ένα ιδανικό απορροφητικό μέσο. Για λιγότερο απορροφητικά υλικά, η εκπομπή είναι αντίστοιχα χαμηλότερη και μπορεί να εκφραστεί από την παρακάτω σχέση:

$$a=e \quad (4.16)$$

όπου a , η απορροφητικότητα και e , ο συντελεστής εκπομπής (emissivity). Ο συντελεστής εκπομπής, απαιτείται για να περιγράψει το μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ενός σώματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Παίρνει τιμές από 0 έως 1 και εκφράζει τη χαρακτηριστική εκπομπή κάθε επιφάνειας.

Ως μέλαν σώμα ορίζεται ένα αντικείμενο, το οποίο απορροφά όλη την ποσότητα της ακτινοβολίας, που προσπίπτει σε αυτό σε οποιοδήποτε μήκος κύματος. Η ονομασία «μέλαν» που σχετίζεται με ένα σώμα το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία εξηγείται από τον νόμο του Kirchoff, που αναφέρει ότι «ένα σώμα που απορροφά όλη την ακτινοβολία σε οποιοδήποτε μήκος κύματος, είναι εξίσου ικανό να την εκπέμψει ομοιόμορφα προς όλες τις κατευθύνσεις». Η έννοια του «μέλανος σώματος» είναι πολύ σπουδαία, όχι μόνο επειδή είναι ο πιο αποτελεσματικός πομπός θερμικής ενέργειας, αλλά και γιατί μπορεί να αποδείξει ότι η ολική ισχύς της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και ο φασματικός διαχωρισμός της εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία.

Τα πραγματικά αντικείμενα ή έγχρωμα σώματα σχεδόν ποτέ δεν ακολουθούν τους νόμους ακτινοβολίας του μέλανος σώματος, σε μια ευρεία περιοχή μήκους κύματος, αν και μπορεί να προσεγγίζουν την συμπεριφορά του μέλανος σώματος σε συγκεκριμένα διαστήματα φάσματος. Υπάρχουν τρεις διεργασίες που μπορεί να συμβούν και εμποδίζουν ένα πραγματικό αντικείμενο από το να συμπεριφερθεί ως μέλαν σώμα. Ένα μέρος α της ακτινοβολίας μπορεί να απορροφηθεί, ένα άλλο ρ μπορεί να ανακλαστεί και ένα μέρος τ μπορεί να μεταδοθεί. Όλοι αυτοί οι παράγοντες εξαρτώνται από το μήκος κύματος λ . Έτσι:

- Για την απορρόφηση ακτινοβολίας, το α_λ ισούται με το λόγο της απορροφούμενης ακτινοβολίας από ένα αντικείμενο, προς την προσπίπτουσα.
- Για την ανάκλαση της ακτινοβολίας, το ρ_λ ισούται με το λόγο της ακτινοβολίας που ανακλάται από ένα αντικείμενο, προς την προσπίπτουσα.
- Για τη μεταδιδόμενη ακτινοβολία, το τ_λ ισούται με το λόγο της ακτινοβολίας που διαπερνά δια μέσου ενός αντικειμένου, προς την προσπίπτουσα.

Το άθροισμα αυτών των συντελεστών σε κάθε μήκος κύματος πρέπει να ισούται με την μονάδα:

$$\alpha_\lambda + \rho_\lambda + \tau_\lambda = 1 \quad (4.17)$$

για αδιαφανή αντικείμενα $\tau_\lambda = 0$ και άρα $\alpha_\lambda + \rho_\lambda = 1$.

Αν το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας διαπεράσει το υλικό, τότε το υλικό αυτό θα λέγεται διαφανές. Ακόμη διακρίνουμε αδιαφανή υλικά (ακτινοβολούν μόνο από την επιφάνειά τους) και ημιδιαπερατά (ακτινοβολούν από τη μάζα τους). Η απορροφητική ικανότητα των υλικών αυξάνει όταν η επιφάνειά τους είναι ανώμαλη.

Θερμογραφικός έλεγχος

Υπάρχουν δύο βασικές μεθοδολογίες θερμογραφικού ελέγχου, ο παθητικός έλεγχος (passive) και ο ενεργητικός έλεγχος (active). Με τον παθητικό θερμογραφικό έλεγχο εξετάζονται υλικά και κατασκευές, που βρίσκονται σε διαφορετική θερμοκρασιακή κλίμακα από το περιβάλλον (συνήθως υψηλότερη), δηλαδή αφορά σε εφαρμογές που το υλικό περιέχει τη δική του πηγή θερμότητας (π.χ. το ανθρώπινο σώμα). Κατά τη μέθοδο αυτή, καταγράφεται η εκπεμπόμενη από το σώμα υπέρυθρη ακτινοβολία, χωρίς την εφαρμογή κάποιας εξωτερικής πηγής θερμότητας. Τα κυριότερα μέρη του εξοπλισμού είναι:

- Μια κάμερα υπέρυθρου (imager) με κατάλληλους φακούς και σύστημα ψύξης
- Ένας τρίποδας στήριξης της κάμερας
- Επεξεργαστής και monitor
- Καταγραφέας (video)
- Προσωπικός υπολογιστής για την επεξεργασία των θερμογραφημάτων.

Στην ενεργητική μέθοδο ελέγχου χρησιμοποιείται μια εξωτερική πηγή διέγερσης των εξεταζόμενων υλικών. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στα πλαίσια της δομικής θερμογραφίας, για την ανίχνευση ασυνεχειών και ελαττωμάτων σε μια αρχιτεκτονική επιφάνεια. Προς αυτήν την κατεύθυνση έχουν γίνει πολλές εφαρμογές, οι οποίες όμως παρουσιάζουν δυσκολία στην εφαρμογή τους στα ιστορικά αρχιτεκτονικά κτίρια για τρεις κυρίως λόγους:

- Σε μια ιστορική τοιχοποιία τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δομικών υλικών μεταβάλλονται από σημείο σε σημείο.
- Η κατάσταση φθοράς της τοιχοποιίας, που τροποποιεί τις φυσικές (πορώδες, θερμική αγωγιμότητα) και τις οπτικές παραμέτρους (ανάκλαση, συντελεστή εκπομπής) της επιφάνειας, θεμελιώδεις για τον καθορισμό της θερμικής συμπεριφοράς των εξεταζόμενων υλικών, είναι σε μεγάλο βαθμό ανομοιογενής.
- Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες (όπως ο φυσικός αερισμός και η υγρασία του εδάφους) δε μπορούν να παραμετροποιηθούν με ακρίβεια σε ένα θερμοδυναμικό μοντέλο του συστήματος τοιχοποιίας-περιβάλλοντος.

Συμπερασματικά, ο ενεργητικός έλεγχος επιτρέπει την εξέταση σε βάθος της επιφάνειας, παρουσιάζει όμως λειτουργικά προβλήματα, αφού δεν είναι εύκολη η εφαρμογή του σε εξωτερικούς χώρους. Σε αυτούς συνήθως εφαρμόζουμε τον παθητικό έλεγχο, με τον οποίο παίρνουμε γρήγορα και ακριβή αποτελέσματα ^(10, 31).

Εφαρμογές σε αρχιτεκτονικές επιφάνειες

Η Υπέρυθρη θερμογραφία είναι αρκετά αποτελεσματική στον έλεγχο δομικών υλικών και αρχιτεκτονικών επιφανειών. Ανιχνεύει εσωτερικά κενά, φθορές και ανωμαλίες στην δομή των υλικών. Βασίζεται στην αρχή ότι οι ανωμαλίες στην επιφάνεια και στην δομή ενός υλικού επηρεάζουν την μεταφορά θερμότητας, διαμέσου του υλικού. Έτσι οι διαφορές στην ροή της θερμότητας προκαλούν την εμφάνιση

διαφορετικών θερμοκρασιών στην επιφάνεια του υλικού. Κατά αυτό τον τρόπο, μετρώντας την θερμοκρασία μπορεί κανείς να προσδιορίσει την ύπαρξη φθορών στο εσωτερικό του υλικού.

Η επιφανειακή όμως θερμοκρασία, που μετράει ένα θερμογραφικό σύστημα, εξαρτάται εκτός από την δομή του υλικού και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Έτσι σε μια επί τόπου μέτρηση πρέπει να ληφθούν υπόψη παράγοντες όπως η ηλιακή ακτινοβολία, η ύπαρξη συννεφιάς, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η ταχύτητα ανέμου και η σχετική υγρασία.

4.2.2.3 Μικροσκοπία οπτικών ινών (Fiber Optic Microscopy: FOM)

Μέσω της εφαρμογής της μικροσκοπίας οπτικών ινών στις επιφάνειες ακατέργαστου και του κατεργασμένου λίθου, παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τον μηχανισμό εναπόθεσης του στερεωτικού στο πορώδες δίκτυο του λίθου ενώ δίνεται επίσης η δυνατότητα να διερευνηθούν οι τυχόν μεταβολές των μορφολογικών χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων.

Αρχή της Μεθόδου

Οι οπτικές επικοινωνίες χρησιμοποιούν φως αντί ηλεκτρικού ρεύματος ως φορέα των σημάτων και οπτικές ίνες αντί μεταλλικών αγωγών για τη μετάδοσή του. Το προς μετάδοση ηλεκτρικό σήμα (φωνή, εικόνα, δεδομένα κ.λπ.) μετατρέπεται στο ένα άκρο της οπτικής ζεύξης σε ακολουθία ψηφιακών παλμών που διοχετεύονται στην οπτική ίνα. Στο άλλο άκρο της ζεύξης ανιχνεύονται οι παλμοί και μετατρέπονται στο αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα¹¹⁸.

Το Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών όπως και το Οπτικό Μικροσκόπιο χρησιμοποιεί ως φωτεινή πηγή λευκό φως, συγκεκριμένα, λάμπα αλογόνου. Το λευκό φως χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος από 400nm έως 760nm περίπου. Επειδή τα χαρακτηριστικά μεγέθη του πλέγματος των κρυστάλλων του προς παρατήρηση υλικού κυμαίνονται από 0.15 μέχρι 2nm, είναι δηλαδή τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερα, οι κρύσταλλοι φαίνονται σαν συνεχές μέσον όταν φωτίζονται από λευκό φως. Οι οπτικές ιδιότητες των άμορφων και των κρυσταλλικών σωμάτων οφείλονται στην αλληλεπίδρασή τους με το προσπίπτον φως. Τα κύρια φαινόμενα που καθορίζουν αυτή την αλληλεπίδραση είναι η ανάκλαση, η διάθλαση και η απορρόφηση. Τα φαινόμενα αυτά αντιμετωπίζονται στην οπτική μικροσκοπία με βάση τις εξισώσεις του Maxwell για τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα.

Η φωτεινή πηγή περιγράφεται σαν ένας αρμονικός ταλαντωτής που χαρακτηρίζεται από τις μεταβολές του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου στο χώρο και στο χρόνο. Όλες οι σχέσεις που διέπουν την οπτική μικροσκοπία βασίζονται στην πόλωση του φωτός που επιτυγχάνεται με τα πρίσματα Nicols. Στη μικροσκοπία οπτικών ινών χρησιμοποιείται όμως λευκό φως που δεν είναι ούτε πολωμένο ούτε μονοχρωματικό. Το γεγονός αυτό κάνει αδύνατη την ποσοτικοποίηση των συμπερασμάτων που εξάγονται με τη μικροσκοπία οπτικών ινών. Αυτό φυσικά δεν αναιρεί τη ποιοτική σημασία των παρατηρήσεων.

Πειραματική Διάταξη

¹¹⁸ Α. Μοροπούλου, Σημειώσεις για τις εργαστηριακές ασκήσεις του μαθήματος «Υλικά», 7ο Εξάμηνο Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, « Μη καταστρεπτικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών-εφαρμογή στο εργαστήριο και επί τόπου», ΕΜΠ, Αθήνα 1996,

Ένα από τα πλεονεκτήματα της μικροσκοπίας οπτικών ινών είναι ότι το μικροσκόπιο είναι φορητή διάταξη. Αυτό επιτρέπει την επί τόπου εξέταση της επιφάνειας που μας ενδιαφέρει (π.χ. ολόκληρη η επιφάνεια ενός ιστορικού συνόλου) χωρίς να απαιτείται η προ-κατεργασία ή αλλοίωση των υλικών. Το σημαντικότερο τμήμα του μικροσκοπίου οπτικών ινών είναι οι φακοί των οπτικών ινών. Τα κυριότερα τμήματα της συσκευής είναι:

- Λάμπα αλογόνου που λειτουργεί στα 100W
- Έλεγχος έντασης φωτός. Η ποσότητα φωτός που ανακλάται από το αντικείμενο εξαρτάται απ' το χρώμα και το υλικό του αντικειμένου. Το μικροσκόπιο αυτόματα προσαρμόζει την ένταση του φωτός της λάμπας έτσι ώστε να υπάρχει ένα σταθερό επίπεδο φωτεινότητας στη λαμβανόμενη εικόνα.
- Σύστημα εστίασης
- Αντικειμενικοί φακοί. Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής μπορεί να αλλάξει κανείς περισσότερους φακούς για να πάρει εικόνες διαφορετικών μεγεθύνσεων. Οι φακοί συνδέονται στο σύστημα μετάδοσης εικόνας μέσω οπτικών ινών.

Κατά τη διαδικασία της μικροσκοπικής εξέτασης το φως πρέπει να πέφτει κατακόρυφα στην επιφάνεια του δείγματος και ανακλάται πίσω διαμέσου των αντικειμενικών φακών. Χαρακτηριστικά της επιφάνειας, σε θέσεις πλάγιες σχετικά με τη δέση φωτός εμφανίζουν μεγαλύτερο κοντράστ από την υπόλοιπη εικόνα με αποτέλεσμα να έχουμε απώλειες φωτός. Συνεπώς, σημαντικό ρόλο παίζει η μορφή της εξεταζόμενης επιφάνειας, καθώς και ο βαθμός τραχύτητας αυτής, αφού σε μία εντελώς επίπεδη επιφάνεια ο φακός του μικροσκοπίου προσαρμόζεται πολύ καλύτερα, με αποτέλεσμα οι εικόνες που παίρνουμε να είναι καλύτερης ποιότητας.

Οι μεγεθύνσεις που μπορεί να δώσει το όργανο ποικίλλουν ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο φακό. Συγκεκριμένα, μπορούμε να πάρουμε εικόνες 25, 50, 100, 200, 600 φορές μεγαλύτερες της πραγματικής. Η χρήση κάποιου συγκεκριμένου φακού, ώστε να πάρουμε την αντίστοιχη μεγέθυνση, είναι άμεση συνάρτηση του τύπου του εξεταζόμενου υλικού. Τέλος, το μικροσκόπιο οπτικών ινών διαθέτει έξοδο τύπου USB, παρέχοντας τη δυνατότητα σύνδεσης με φορητό υπολογιστή.

Εφαρμογές της Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών

Η μικροσκοπία οπτικών ινών έχει χρησιμοποιηθεί για την επί τόπου αναγνώριση των τύπων φθοράς, την εκτίμηση των αποτελεσμάτων εφαρμογών μεθόδων συντήρησης, καθαρισμού και προστασίας επιφανειών. Επίσης χρησιμοποιείται για την αρχική εκτίμηση της μικροδομής του υλικού (μεγέθυνση έως και x600), την επί τόπου παρατήρηση σύνθετων υλικών (κονιάματος, χαρτί, κ.α.), διεπιφανειακών φαινομένων, κλπ. Από τις εφαρμογές της μεθόδου μικροσκοπίας οπτικών ινών, στο εργαστήριο επιστήμης και τεχνικής των υλικών, προκύπτει επίσης η συμπληρωματικότητα της μεθόδου με τη μέθοδο ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας, στα πλαίσια της χαρτογράφησης της φθοράς και της και της αποτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε αρχιτεκτονικές επιφάνειες.

4.2.2.4 Φασματοφωτομετρία

Για τον προσδιορισμό της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων πραγματοποιείται η μέτρησή τους με φορητό φασματοφωτόμετρο (Dr. Lange Spectro-color, LMG183) πριν και μετά την κατεργασία, βάσει του ενιαίου χρωματικού χώρου

CIE Lab. Οι μεταβολές εκτιμώνται βάσει του συντελεστή $\Delta E^{119\ 120}$:

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (4.18)$$

όπου ΔE η συνολική διαφορά χρώματος, ΔL^* είναι η διαφορά λαμπρότητας, Δa^* η διαφορά στο κόκκινο-πράσινο, Δb^* η διαφορά στο κίτρινο-μπλε.

Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab

Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab ή L^* , a^* , b^* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976¹²¹. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (*uniform color space*) ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες όπως και στον χρωματικό χώρο RGB. Στο CIE Lab, οι χρωματικές συντεταγμένες ονομάζονται L^* , a^* και b^* , και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* περιέχουν την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου. Αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος. Ο παράγοντας L^* περιγράφει την άσπρη-μαύρη εκδοχή του προς εξέταση αντικειμένου με διευρυμένο συνήθως φάσμα. Το χρωματικό μοντέλο που περιγράφεται CIE Lab, μπορεί να αναπαρασταθεί και σε κυλινδρικό σύστημα πολικών συντεταγμένων με το μοντέλο CIE L^* , C^* , h , όπου:

- L^* είναι η φωτεινότητα (Lightness),
- C^* (Chroma): Χρωματική πυκνότητα: Προσδιορίζει την συγκέντρωση δηλαδή την ένταση ή την καθαρότητα του χρώματος
- Χροιά h (hue angle): Μετράται σε μοίρες και προσδιορίζει την απόχρωση παίρνοντας τιμές 0° για το κόκκινο-πορφυρό, 90° για το κίτρινο, 180° για το γαλαζοπράσινο και 270° για το μπλε.

4.2.3 Δοκιμές Επιταχυνόμενης Γήρανσης μέσω κύκλων αλάτων (Na_2SO_4)

Η προσομοίωση των φαινομένων φθοράς έχει σαν σκοπό την πληρέστερη παρακολούθηση, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, της χρονικής πορείας της φθοράς, τη συγκέντρωση δεδομένων για τον μηχανισμό της, αλλά εξυπηρετεί επίσης και στην αποτίμηση της ανθεκτικότητας και αποτελεσματικότητας των υλικών συντήρησης. Οι δοκιμές γήρανσης περιλαμβάνουν την έκθεση των δομικών υλικών σε διαβρωτικούς παράγοντες. Οι δε δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης είναι δοκιμές γήρανσης κατά τις οποίες η διάβρωση των υλικών επιταχύνεται σκοπίμως παραπάνω από όσο αναμένεται^{122\ 123}. Οι δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης μπορούν να σχεδιαστούν βάσει:

¹¹⁹ UNI EN 15886 (2010) Conservation of cultural property - Test methods- Colour measurement of surfaces

¹²⁰ ASTM D2244 - 93(2000) Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates

¹²¹ J. Schanda, Colorimetry: understanding the CIE system. John Wiley & Sons. (2007)

¹²² ASTM E 632-82/96: Standard practice for "Developing Accelerated Tests to aid Prediction of the service life of building components and materials"

- Εργαστηριακής πειραματικής αλληλουχίας
- Εργαστηριακών διατάξεων προσομοίωσης παραγόντων φθοράς
- Ημιβιομηχανικής κλίμακας προσομοίωσης παραγόντων φθοράς

Η δοκιμή επιταχυνόμενης γήρανσης μέσω διαλυμάτων θειικού νατρίου (Na_2SO_4) ανήκει στις μεθόδους εργαστηριακών διατάξεων προσομοίωσης παραγόντων φθοράς. Τα συγκεκριμένα άλατα συνήθως προέρχονται από υπόγεια νερά, από το θαλασσινό νερό, καθώς και από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Τα θειικά άλατα είναι λιγότερο διαλυτά και ευκίνητα, συγκρινόμενα με τα υπόλοιπα άλατα (π.χ. χλωριούχα) και κατά συνέπεια μετακινούνται μέσα στους πόρους των υλικών κατά την αρχική φάση σχηματισμού τους όσο βρίσκονται δηλαδή ακόμη στο διάλυμα.

Σύμφωνα με την εφαρμογή της μεθόδου, κυβικά δοκίμια διαστάσεων $3 \times 3 \times 3 \text{cm}$, υποβάλλονται σε κύκλους εμβάπτισης/ξήρανσης σε διάλυμα Na_2SO_4 10%κ.β. Κάθε τέτοιος κύκλος περιλαμβάνει:

- Εμβάπτιση των δοκιμίων στα διαλύματα Na_2SO_4 10% κ.β. για 4 ώρες
- Στράγγιση των δοκιμίων
- Ξήρανση σε φούρνο για 16 ώρες σε θερμοκρασία $110 \pm 5^\circ\text{C}$
- Ψύξη των δοκιμίων σε ξηραντήρα για 2 ώρες
- Καθαρισμό των δοκιμίων
- Ζύγιση και παρατήρηση των δοκιμίων

Σε κάθε κύκλο υπολογίζεται η μεταβολή της μάζας των δοκιμίων (Δm). Στη συνέχεια για κάθε δοκίμιο κατασκευάζεται διάγραμμα της μεταβολής μάζας ως ποσοστό (%) της αρχικής μάζας του δοκιμίου συναρτήσει του αριθμού των κύκλων εμβάπτισης – ξήρανσης.

¹²³ DIN 52111:1990-03, Testing of natural stone and mineral aggregates; crystallisation test with sodium sulfate

Κεφάλαιο 5. Σύνθεση τροποποιημένων σωματιδιακών στερεωτικών υλικών

Η διαδικασία παρασκευής των νανοϋλικών, διακρίνεται σε τρία επί μέρους στάδια. Αρχικά γίνεται η σύνθεση της πυριτικής βάσης (Binder), στη συνέχεια γίνεται η παρασκευή της νανοδιασποράς $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (διασπαρμένη φάση), ενώ κατά το τελικό στάδιο γίνεται η ανάμειξη τους, σε διαφορετικές αναλογίες, με επιπλέον (ή όχι) προσθήκη διαλύτη. Κατά την τεχνική λύματος - πηκτής (sol-gel), δόθηκε έμφαση στη μελέτη των παραμέτρων που ασκούν σημαντική επιρροή τόσο στα μορφολογικά χαρακτηριστικά όσο και στα χαρακτηριστικά μικροδομής του συντιθέμενου υλικού. Τα χαρακτηριστικά του τελικού υλικού επηρεάζονται βασικά από τις γραμμομοριακές αναλογίες των αντιδρώντων, το είδος του διαλύτη, τις αρχικές συνθήκες της αντιδράσεως όπως είναι το pH και η θερμοκρασία, καθώς και από τις συνθήκες κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα η ξήρανση των υλικών.

5.1 Αντιδραστήρια και εργαστηριακός εξοπλισμός

Για την παρασκευή των πυριτικών νανοσωματιδίων καθώς και της πυριτικής μήτρας χρησιμοποιήθηκε μονομερές τετρααιθοξυσιλάνιο (tetraethyl orthosilicate - TEOS, 98%, MW:208.33, Sigma-Aldrich). Ως καταλύτης στην παρασκευή του Binder προστέθηκε η οργανοκασσιτερική ένωση dibutyltin dilaurate (DBTL, 95%, Sigma-Aldrich), ενώ κατά την παρασκευή του αιωρήματος νανοπυριτίας χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου (NH_4OH , 25%, J.T. Baker). Τα σωματίδια οξειδίου του τιτανίου, προστίθενται υπό τη μορφή σκόνης υψηλής καθαρότητας (Titanium dioxide, anatase, 99.8%, Sigma-Aldrich) ενώ ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη (absolute, $\geq 99.8\%$, Merck). Τέλος, στη διασπορά προστέθηκε πολυακρυλικό οξύ (Poly(acrylic acid), PAA, powder, average MW~1800, Sigma-Aldrich) για τη διερεύνηση της επίδρασής του στα χαρακτηριστικά της διασποράς. Για την ομογενοποίηση της διασποράς μέσω κατεργασίας με υπερήχους, χρησιμοποιήθηκε ειδική διάταξη ηχοβόλησης (Sonics, Vibracell). Η μέτρηση του pH έγινε με χρήση πεχάμετρου. Τα νανοϋλικά τοποθετήθηκαν σε περιβάλλον ελεγχόμενης σχετικής υγρασίας, $75\pm 5\% \text{RH}$ και $50\pm 5\% \text{RH}$ χρησιμοποιώντας υπέρκορα διαλύματα αλάτων (NH_4Cl , NaBr , by Merck).

5.2 Διερεύνηση της σύνθεσης των επί μέρους συστατικών

5.2.1 Παρασκευή της πυριτικής βάσης

Για την παρασκευή της πυριτικής βάσης πραγματοποιήθηκε η ανάμειξη του μονομερούς TEOS με αιθανόλη σε περιεκτικότητες 43% και 50% κ.ο. και κατόπιν προστέθηκε ο καταλύτης, DBTL. Πρόκειται για οργανική ένωση με βάση τον κασσίτερο, και χρησιμοποιείται ως ουδέτερος καταλύτης σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης. Με την προσθήκη ουδέτερου καταλύτη στη σύνθεση στερεωτικών υλικών, αποφεύγονται πιθανές επιβλαβείς επιπτώσεις στο λίθο λόγω των όξινων ή βασικών ενώσεων που χρησιμοποιούνταν ως καταλύτες στο παρελθόν⁷⁶. Δέκα διαφορετικά διαλύματα Binder παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του καταλύτη, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδρασή του στο χρόνο σταθεροποίησης και την τελική μορφολογία των δειγμάτων. Οι συγκεντρώσεις του DBTL που εξετάστηκαν κυμαίνονταν από 1 - 0.0025 % κ.β ως προς TEOS. Στον Πίνακα 5.1 φαίνεται η σύσταση των διαλυμάτων πυριτικής

βάσης που παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του καταλύτη. Όσον αφορά την προσθήκη νερού, σε γενικές γραμμές η προσθήκη του νερού ευνοεί την αντίδραση υδρόλυσης του TEOS. Ωστόσο, με μεγάλες συγκεντρώσεις νερού, μετά την αρχική επιτάχυνση των αντιδράσεων, δύναται να δημιουργηθούν προβλήματα καθίζησης στο σύστημα. Η συγκέντρωση του νερού στις συνθέσεις ήταν τέτοια ώστε να διατηρείται μοριακή αναλογία $H_2O/TEOS=2$.

Πίνακας 5.1. Η σύσταση των διαλυμάτων πυριτικής βάσης (Binder)

Όνομα δείγματος	TEOS (%vol)	SOLVENT* (%vol)	H_2O ** (%vol)	DBTL*** (g/100ml TEOS)
B0- H_2O	43	50,2	6,8	$2,3 \cdot 10^{-8}$
B0	43	57	-	$2,3 \cdot 10^{-8}$
B1- H_2O	43	49,1	7,9	1
B1	43	57	-	1
B05- H_2O	50	42,1	7,9	0,5
B05	50	50	-	0,5
B01- H_2O	43	50,2	6,8	0,1
B01	43	57	-	0,1
B005	43	50,2	6,8	0,05
B0025	43	50,2	6,8	0,025

*Αιθανόλη, ** μοριακή αναλογία $H_2O/TEOS=2$, *** σε %κ.β. ως προς TEOS

5.2.2 Παρασκευή των νανοσωματιδίων πυριτίας

Τα νανοσωματίδια πυριτίας παρασκευάστηκαν μέσω της αντίδρασης Stober¹²⁴. Προκειμένου να προσδιοριστούν οι κατάλληλες αναλογίες για τη σύνθεση της νανοπυριτίας, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση μεταβάλλοντας τις γραμμομοριακές αναλογίες των αντιδρώντων (TEOS και NH_3) στο διάλυμα. Πραγματοποιήθηκε σειρά συνθέσεων όπου ανά περίπτωση μεταβαλλόταν η συγκέντρωση του ενός από τα αντιδρώντα, διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του άλλου αντιδρώντος. Μέσω της διερεύνησης αυτής επιδιώκεται ο σχηματισμός μικρού μεγέθους σωματιδίων, χωρίς να προκαλείται ταυτόχρονη αύξηση του ιξώδους⁵⁸, ή δημιουργία συσσωματωμάτων. Επιπλέον, η αρχική συγκέντρωση του TEOS κατά την αντίδραση Stober θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να προκύπτει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά (%), αποφεύγοντας και πάλι την τάση σχηματισμού συσσωματωμάτων που οδηγούν σε διαχωρισμό της διασποράς.

Συνεπώς, αναπτύχθηκαν δεκαεπτά (17) διαφορετικές συνθέσεις νανοπυριτίας, μεταβάλλοντας τις γραμμομοριακές συγκεντρώσεις των αρχικών αντιδρώντων, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδρασή τους τόσο στο τελικό μέγεθος των σωματιδίων, όσο και στην % περιεκτικότητα του αιωρήματος σε στερεά. Οι συγκεντρώσεις του TEOS που εξετάστηκαν ήταν από 0.17-0.26M, ενώ της NH_3 από 0.5-2M^{125 126 127}.

¹²⁴ W. Stober, A. Fink, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, Journal of Colloid and Interface Science, 26 (1968) 62-69

¹²⁵ A.K. Van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij, Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Nonaqueous Solvents, Journal of Colloid and Interface Science, 81, No 2 (1981)

Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία, αρχικά το διάλυμα NH_4OH αναμειγνύεται με ένα μέρος της αιθανόλης. Έπειτα, κατάλληλη ποσότητα TEOS αναμειγμένο με το υπόλοιπο μέρος της αιθανόλης (ώστε να είναι σε αναλογία 1:1) προστίθεται στάγδην για 20 λεπτά και το διάλυμα παραμένει υπό ήπια ανάδευση για 20-24 ώρες. Η αντίδραση έλαβε χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος, θερμοκρασίας 18-20°C και σχετικής υγρασίας ~50%. Στον Πίνακα 5.2 φαίνεται η διερεύνηση των μοριακών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, ενώ στον Πίνακα 5.3 φαίνεται η σύσταση των διασπορών σε %κ.ο.

Πίνακας 5.2. Διερεύνηση των μοριακών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων κατά τη σύνθεση των νανοσωματιδίων πυριτίας

Όνομα δείγματος	TEOS (mol/L)	NH_3 (mol/L)	H_2O (mol/L)
nSi1	0.17	0.137	0.68
nSi2	0.17	0.5	1.42
nSi3	0.17	1	2.84
nSi4	0.17	2	5.68
nSi5	0.19	0.153	0.76
nSi6	0.19	0.5	1.42
nSi7	0.19	1	2.84
nSi8	0.19	2	5.68
nSi9	0.22	0.178	0.88
nSi10	0.22	0.5	1.42
nSi11	0.22	1	2.84
nSi12	0.22	2	5.68
nS13	0.24	0,1944	0,55
nS14	0.24	0.5	1.42
nS15	0.24	1	2,84
nS16	0.24	2	5,68
nS17	0.26	0.5	1.42

¹²⁶ I.A. Rahman, V. Padavettan, Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites - a review, Journal of Nanomaterials (2012) 8

¹²⁷ X.D. Wang, Z.X. Shen, T. Sang, X.B. Cheng, M.F. Li, L.Y. Chen, Z.S. Wang, Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate, Journal of colloid and interface science 341(2010) 23-29

Πίνακας 5.3. Η σύσταση των νανοδιασπορών πυριτίας(σε % κ.ο.)

Όνομα δείγματος	TEOS (vol%)	NH ₄ OH (vol%)	Ethanol (vol%)	Total (%)
nSi1	3,87	1,03	95,1	100
nSi2	3,87	3,76	92,37	100
nSi3	3,87	7,51	88,62	100
nSi4	3,87	15,03	81,1	100
nSi5	4,33	1,15	94,52	100
nSi6	4,33	3,76	91,91	100
nSi7	4,33	7,51	88,16	100
nSi8	4,33	15,03	80,64	100
nSi9	5,01	1,34	93,65	100
nSi10	5,01	3,76	91,23	100
nSi11	5,01	7,51	87,48	100
nSi12	5,01	15,03	79,96	100
nS13	5,47	1,46	93,07	100
nS14	5,47	3,76	90,77	100
nS15	5,47	7,51	87,02	100
nS16	5,47	15,03	79,5	100
nS17	5,92	3,76	90,32	100

5.2.3 Διερεύνηση της αναλογίας TiO₂: SiO₂

Στη συνέχεια, προστίθεται κατάλληλη ποσότητα σωματιδίων οξειδίου του τιτανίου στην διασπορά νανοπυριτίας καθώς το σύστημα βρίσκεται υπό ανάδευση. Η διερεύνηση της αναλογίας μαζών TiO₂: SiO₂ αποσκοπεί στον καθορισμό της βέλτιστης ποσότητας σωματιδίων TiO₂ στο σύστημα, ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα καθίζησης, διατηρώντας παράλληλα σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά (%). Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, ο λόγος της μάζας του TiO₂ προς την μάζα των σωματιδίων νανοπυριτίας θα πρέπει να είναι μικρότερος του 9:1, καθώς οι μεγαλύτερες αναλογίες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την τιμή του ιξώδους.

Για να προσδιοριστεί η προστιθέμενη μάζα της τιτανίας πραγματοποιήθηκε μία υπολογιστική διερεύνηση, ξεκινώντας από τις συνθήκες⁹⁰:

$$\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 <9:1 \quad (1)$$

$$\text{Περιεκτικότητα σε στερεά (\%)} \geq 10 \quad (2)$$

Με βάση τις συνθήκες (1) και (2), προσδιορίστηκε τόσο η αρχική συγκέντρωση TEOS όσο και η προστιθέμενη μάζα TiO₂, καθώς και οι εκτιμώμενες τιμές περιεκτικότητας σε στερεά στο τελικό διάλυμα. Οι αναλογίες μάζας TiO₂:SiO₂ που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των συνθέσεων ήταν: 5:1, 2,5:1, 2:1, 1:1, 0.5:1, 0:1. Παρακάτω (Πίνακας 5.4) παρουσιάζεται η υπολογιστική διερεύνηση κατά την οποία

προσδιορίζονται εκτιμώμενες τιμές στερεών, για 100ml διαλύματος νανοδιασποράς, προκειμένου να καθοριστεί η προστιθέμενη μάζα TiO_2 και ο προστιθέμενος όγκος TEOS στη σύνθεση. Επισημαίνεται ο η τιμή των στερεών στο στάδιο αυτό, αφορά την νανοδιασπορά SiO_2-TiO_2 και όχι το τελικό στερεωτικό νανοϋλικό. Η συνολική περιεκτικότητα σε στερεά (%) αναμένεται να αυξηθεί λόγω του TEOS που περιέχεται στην πυριτική βάση (1mol TEOS με MW:208,33 καταλήγει στο σχηματισμό 60g SiO_2 περίπου).

Πίνακας 5.4. Εκτιμώμενες τιμές στερεών για διάφορες αναλογίες $TiO_2:SiO_2$ και εκτιμώμενος προστιθέμενος όγκος TEOS στη σύνθεση.

$TiO_2:SiO_2$ Αναλογία	SiO_2 Εκτιμώμενα Στερεά (g)	TiO_2 Εκτιμώμενα Στερεά (g)	TEOS Εκτιμώμενος Όγκος (ml)
1:1	5	5	18,98
2:1	3,33	6,67	11
3:1	2,5	7,5	9,49
4:1	2	8	7,59
5:1	1,66	8,33	6,3

5.3 Παρασκευή του τροποποιημένου σωματιδιακού ναούλικού

Κατά το τρίτο στάδιο γίνεται η παρασκευή του τροποποιημένου σωματιδιακού ναούλικού. Μετά τον καθορισμό των αρχικών συγκεντρώσεων για τη σύνθεση των επί μέρους συστατικών, πραγματοποιήθηκε μία πειραματική μελέτη για τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης του τροποποιημένου σωματιδιακού ναούλικού. Μεταβάλλοντας τις ογκομετρικές αναλογίες των επί μέρους συστατικών στη σύνθεση, την αναλογία $TiO_2:SiO_2$, καθώς και τις συνθήκες ξήρανσης, πραγματοποιήθηκε μία σειρά συνθέσεων, οι οποίες στη συνέχεια αποτιμήθηκαν με βάση τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά και τα χαρακτηριστικά μικροδομής μετά την ξήρανση. Τα επί μέρους συστατικά αναμειγνύονται σε διαφορετικές ογκομετρικές αναλογίες πυριτικής βάσης/νανοδιασποράς, με ή χωρίς περαιτέρω προσθήκη διαλύτη. Κατόπιν, πραγματοποιείται ομογενοποίηση της διασποράς μέσω εφαρμογής ηχοβόλησης. Διερευνήθηκε επίσης η προσθήκη πολυηλεκτρολύτη στη διασπορά, προκειμένου να εξεταστεί η επίδρασή του στα χαρακτηριστικά της διασποράς.

Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν για τον καθορισμό τη βέλτιστης σύστασης του τροποποιημένου σωματιδιακού σύνθετου ναούλικού. Η εκάστοτε σύνθεση επαναλήφθηκε σε απαραίτητο αριθμό, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αποτίμηση και η εφαρμογή σε δοκίμια και αποτίμηση αυτής.

Πίνακας 5.5. Οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν

Όνομα σύνθεσης	Πυριτική βάση (vol%)	Νανο- SiO ₂ - TiO ₂ (vol%)	Διαλύτης (vol%) Επιπλέον προσθήκη		TiO ₂ :SiO ₂	Χρόνος ηχοβόλησης (min)
			Αιθαν- όλη	Ισο- προπανάλη		
PMCI_1	39	44,9	16,1	-	5:1	15
PMCE_1	39	44,9	16,1	-	5:1	15
PMCI_2	39	44,9		16,1	5:1	16
PMCE_2	39	44,9	16,1	-	5:1	16
PMCB0_1	41,6	41,6	16,8	-	2:1	15
PMCB0_2	44,8	34,3	20,8	-	2,5:1	16
PMCB0_3	30	70	-	-	1:1	16
PMCB0- H ₂ O	30	70	-	-	1:1	16
PMCB1	70	30	-	-	1:1	16
PMCB1-H ₂ O	70	30	-	-	1:1	16
PMCB005_1	70	30	-	-	1:1	20
PMCB005_2	70	30	-	-	1:1	16
PMCPAA_1	70	30	-	-	1:1	16
PMCPAA_2	70	30	-	-	1:1	16
PMCPAA_3	70	30	-	-	1:1	16
PMC1:1	70	30	-	-	1:1	10
PMC0,5:1	70	30	-	-	0,5:1	10
BN	70	30	-	-	0:1	5

Παρατηρήσεις επί του Πίνακα:

- Η νανοδιασπορά που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση του PMC1(IP) και του PI3(IP) παρασκευάθηκε με ισοπροπανάλη.
- Στη σύνθεση του PMC3 (IP) ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε ισοπροπανάλη.
- Οι συνθέσεις PMCPAA_1, 2 και 3 παρασκευάστηκαν για τη διερεύνηση της προσθήκη πολυακρυλικού οξέος (βλ. παράγραφο 5.3.2).
- Η σύνθεση BN δεν περιέχει σωματίδια τιτανίας και παρασκευάστηκε

προκειμένου να γίνει συγκριτική αποτίμηση ανάμεσα στις συνθέσεις PMC1:1, PMC0,5:1, BN και B005 (βλ.παράγραφο 6.2).

5.3.1 Διαδικασία ηχοβόλησης της διασποράς

5.3.1.1 Πειραματική διάταξη

Κατά το τελικό στάδιο της σύνθεσης πραγματοποιήθηκε ομογενοποίηση των συνθέσεων με χρήση ειδικής διάταξης ηχοβόλησης υψηλής έντασης (Sonics, Vibracell) (Εικόνα 5.1). Η διάταξη αποτελείται από ένα ηχοδίο το οποίο μεταφέρει την ενέργεια των υπερήχων στο διάλυμα, ενώ η τροφοδοσία του συστήματος γίνεται μέσω μιας γεννήτριας ή ενός ενισχυτή.



Εικόνα 5.1. Διάταξη ηχοβόλησης

Μια από τις βασικότερες παραμέτρους στη χρήση των υπερήχων είναι η ισχύς τους. Αυτή μπορεί να προσδιοριστεί ως η ηλεκτρική δύναμη του μετατροπέα/αισθητήρα διαιρεμένη με την επιφάνεια του ηχοδίου. Στα συστήματα χαμηλής έντασης (λουτρά υπερήχων) η εφαρμοζόμενη ισχύς κυμαίνεται από 1-2W/cm². Στο σύστημα που φέρει το ηχοδίο, εξασφαλίζεται μεγαλύτερη ισχύς που φτάνει τις μερικές εκατοντάδες W/cm². Και στα δυο συστήματα, οι συχνότητες των υπερήχων κυμαίνονται στην περιοχή των 20-40kHz, αλλά το σύστημα ηχοβόλησης μέσω ηχοδίου προτιμάται, για εφαρμογή σε πειραματικές μεθόδους σύνθεσης.

Οι μετατροπείς που χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα συστήματα ηχοβόλησης βασίζονται σχεδόν αποκλειστικά στη χρήση πιεζοηλεκτρικών στοιχείων. Συνήθως χρησιμοποιούνται δυο ή τέσσερα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία που εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα σε συνδυασμό με χαμηλές απώλειες. Η δύναμη του μετατροπέα ωστόσο, είναι απαραίτητο να πολλαπλασιαστεί και να ενισχυθεί, κάτι που πραγματοποιείται μέσω του ηχοδίου¹²⁸.

5.3.1.2 Εφαρμογή ηχοβόλησης κατά την σύνθεση

Κατά τη σύνθεση των νανοϋλικών πραγματοποιήθηκαν κατεργασίες ηχοβόλησης ισχύος 100W/cm². Ο χρόνος ηχοβόλησης φαίνεται στον παραπάνω Πίνακα 5.5. Το ηχοδίο που χρησιμοποιήθηκε διαθέτει μύτη τιτανίου διαστάσεων 1/4". Κατά την αρχική εφαρμογή της κατεργασίας παρατηρήθηκε άνοδος της θερμοκρασίας του

¹²⁸ J.P. Perkins, Power ultrasonic equipment: practice and application. In: based on a paper presented at the Sonochemistry Symposium, Annual Chemical Congress, UK (1986) 8-11

διαλύματος, κάτι που θα μπορούσε να επηρεάσει τον μηχανισμό υδρόλυσης και συμπύκνωσης (Πίνακας 5.6).

Πίνακας 5.6. Θερμοκρασία του διαλύματος κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης

Χρόνος ηχοβόλησης (min)	T (°C)
8	37
10	40,1
13	43,5
15	44,7

Ως εκ τούτου, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό πάγου προκειμένου να αποφευχθεί η άνοδος της θερμοκρασίας και η εξάτμιση του διαλύτη. Για τον ίδιο σκοπό, η ηχοβόληση πραγματοποιήθηκε μέσω εναλασσόμενου παλμού (3sec on, 2sec off).

Τέλος, για τη διερεύνηση της κατεργασίας υπερήχων στο τελικό μέγεθος των συσσωματωμάτων εφαρμόστηκε η τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) σε δείγματα των διασπορών πριν και μετά την ηχοβόληση.

5.3.2 Προσθήκη (πολύ)ακρυλικού οξέος (PAA)

Επιπλέον, σε αριθμό δειγμάτων πραγματοποιήθηκε η προσθήκη (πολύ)ακρυλικού οξέος (PAA) προς διερεύνηση της επιρροής του στα χαρακτηριστικά των συνθέσεων. Οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν κυμαίνονται από 0.5-6.6g/L⁸⁸. Τα οχτώ (8) δείγματα που εξετάστηκαν παρέμειναν υπό ανάδευση και στη συνέχεια ακολούθησε απευθείας προσδιορισμός του pH. Η σύσταση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7. Διερεύνηση της προσθήκης PAA

Όνομα διασποράς (PMC-PAA)PAA (g/100ml)	
PMC-PAA0.66	0,66
PMC-PAA0.33	0,33
PMC-PAA0.25	0,25
PMC-PAA0.2	0,2
PMC-PAA0.15	0,15
PMC-PAA0.1	0,1
PMC-PAA0.05	0,05
PMC-PAA0	0

5.4 Διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών παραμονής κατά τη διάρκεια ξήρανσης

Υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, η ξήρανση συνεπάγεται την απώλεια του νερού, αλκοόλης και άλλων πτητικών συστατικών. Όταν η ξήρανση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές σχετικές υγρασίες έχουμε αύξηση του ρυθμού εξάτμισης¹²⁹. Κάτι τέτοιο οδηγεί σε συρρίκνωση των υλικών και ως συνέπεια, στην ανάπτυξη τάσεων με επακόλουθη εμφάνιση μικρορωγμών.

Προκειμένου να μειωθεί ο ρυθμός εξάτμισης και επομένως να περιοριστεί η ανάπτυξη τάσεων, διερευνήθηκε η περίπτωση της ξήρανσης των υλικών σε υψηλότερη

¹²⁹ G.W Scherer, Theory of drying, J. Am. Ceram. Soc. 73, 3-14 (1990)

σχετική υγρασία. Συνεπώς, όλα δείγματα κατά τη φάση της ξήρανσης τοποθετήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας: σε $50\pm 5\%RH$ και σε $75\pm 5\% RH$. Για την ρύθμιση της σχετικής υγρασίας στο $75\pm 5\%$, παρασκευάστηκαν κορεσμένα διαλύματα αλάτων (NH_4Cl), τα οποία τοποθετήθηκαν σε κλειστά δοχεία προκειμένου να λάβει χώρα η ξήρανση¹³⁰.

¹³⁰ 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

Κεφάλαιο 6. Χαρακτηρισμός των συνθέσεων που παρασκευάστηκαν

Μέσω του χαρακτηρισμού των συνθέσεων της πυριτικής βάσης και των αιωρημάτων νανοπυριτίας, καθορίστηκαν οι αρχικές μοριακές αναλογίες των αντιδρώντων των επί μέρους συστατικών. Στη συνέχεια, αποτιμήθηκαν οι συνθέσεις του τροποποιημένου στερεωτικού νανοϋλικού. Η περιεκτικότητα σε στερεά (%) υπολογίστηκε μέσω προσδιορισμού της μάζας δείγματος γνωστού όγκου, μετά την απομάκρυνση του διαλύτη. Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε μέσω εφαρμογής δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS, Zetasizer Nanoseries, Nano-Zs, Malvern Instruments). Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ξηρών πηκτωμάτων εξετάστηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM, Quanta 200, Fei, Philips). Το πορώδες και η κατανομή του πορώδους των xerogel μελετήθηκαν μέσω πορομετρίας υδραργύρου (MIP, Pascal 440, Thermo Electron Corporation), σε εύρος πίεσης Hg από 0,1 έως 400 MPa. Τέλος, τα μηχανικά χαρακτηριστικά των νανοϋλικών εξετάστηκαν μέσω ειδικής διάταξης νανοδιείσδυσης (Nanoindenter Hysitron TriboLab, Nanomechanical Test Instrument).

6.1 Χαρακτηρισμός των επί μέρους συστατικών

6.1.1 Χαρακτηρισμός της πυριτικής βάσης

Μέσω της διερεύνησης της διαδικασίας της σύνθεσης της πυριτικής βάσης (binder) και των συνθηκών κατά το στάδιο της πήξης και σκλήρυνσης, προσδιορίστηκε η βέλτιστη αναλογία DBTL/TEOS στο διάλυμα. Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζεται η αναλογία DBTL/TEOS, ο χρόνος ζελατινοποίησης και η περιεκτικότητα σε στερεά (%), για τις συνθέσεις της πυριτικής βάσης.

Πίνακας 6.1. Χαρακτηρισμός των συνθέσεων πυριτικής βάσης

Όνομα	DBTL* (g/100ml TEOS)	Ζελατινοποίηση (Ημέρες)	%Στερεά (g/100ml)
B0-H ₂ O	2,3 10 ⁻⁸	12	8,56
B0	2,3 10 ⁻⁸	12	9,45
B1-H ₂ O	1	1	13,35
B1	1	1	11,5
B05-H ₂ O	0,5	2	10,04
B05	0,5	2	6,36
B01-H ₂ O	0,1	2-3	4,86
B01	0,1	2-3	2,92
B005	0,05	7	19,26
B0025	0,025	13	9,51

* σε %κ.β. ως προς TEOS

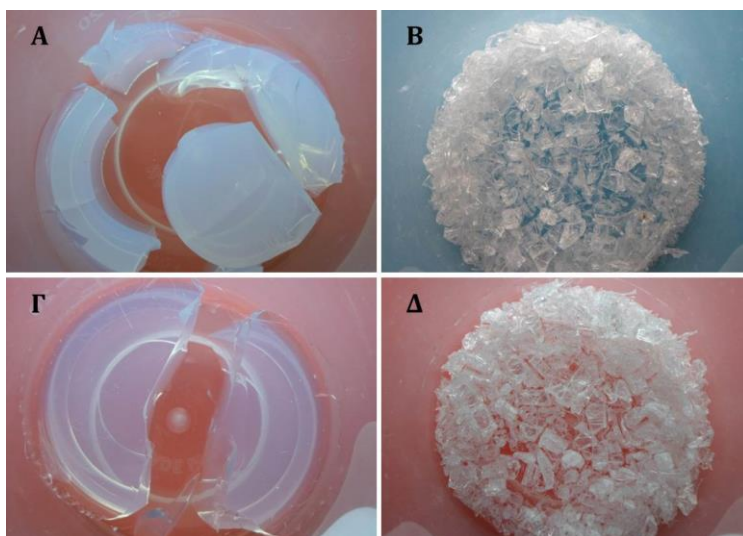
Όπως παρατηρήθηκε, ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει το χρόνο σταθεροποίησης είναι η συγκέντρωση του DBTL. Τα δείγματα με την υψηλότερη συγκέντρωση (1%κ.β. ως προς TEOS) ξεκίνησαν τη διαδικασία ζελατινοποίησης στις 2

ημέρες, σε αντίθεση με δείγματα χαμηλής συγκέντρωσης, όπου σε μερικές περιπτώσεις η ζελατινοποίηση επήλθε μετά την πάροδο 15 ημερών από την σύνθεση. Η προσθήκη νερού στη σύνθεση φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο την περιεκτικότητα σε στερεά (%), παρά το χρόνο ζελατινοποίησης. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 6.1, η προσθήκη νερού προκαλεί μία αύξηση των στερεών, καθώς ευνοεί περαιτέρω την αντίδραση υδρόλυσης του TEOS. Όπως παρατηρήθηκε, το νερό επηρεάζει και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των διαλυμάτων, όπως το χρώμα των δειγμάτων, τόσο στη sol φάση, όσο μετά τον σχηματισμό xerogel.

6.1.1.1 Αποτίμηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών

Οι συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η ξήρανση, διαπιστώθηκε ότι επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τόσο το χρόνο σχηματισμού του πηκτώματος, όσο και τα τελικά μορφολογικά χαρακτηριστικά των ξηρών πηκτωμάτων, συμπεριλαμβανομένων των φαινομένων συρρίκνωσης και ρηγμάτωσης.

Στην Εικόνα 6.1 παρουσιάζεται η επίδραση της σχετικής υγρασίας στη διαδικασία ξήρανσης των δειγμάτων. Τα δείγματα Β και Δ της εικόνας, τα οποία τοποθετήθηκαν σε συνθήκες σχετικής υγρασίας ~50%RH, παρουσίασαν έντονο φαινόμενο ρηγμάτωσης, σε βαθμό κατακερματισμού. Από την άλλη, τα δείγματα Α και Γ ίδιας σύστασης, τα οποία τοποθετήθηκαν σε περιβάλλον υψηλότερης σχετικής υγρασίας (~75%RH) παρουσίασαν πολύ μικρότερο βαθμό ρηγμάτωσης, καταλήγοντας σε θραύση του δείγματος σε λίγα μεγάλα θραύσματα.



Εικόνα 6.1. Δείγματα από συνθέσεις πυριτικής βάσης σε διαφορετική σχετική υγρασία: Α) και Γ) σε 75% RH, Β) και Δ) σε 50% RH

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των συνθέσεων Binder B0025 και B005 (η σύσταση τους παρουσιάστηκε στον Πίνακα 5.1, Κεφ. 5) δείγματα των οποίων, τοποθετήθηκαν στις δύο διαφορετικές σχετικές υγρασίες, 50% και 75%. Σύμφωνα με τα στοιχεία του πίνακα, σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας σε στερεά, σε συνδυασμό με μείωση του χρόνου ζελατινοποίησης.

Πίνακας 6.2. Χαρακτηριστικά συνθέσεων σε διαφορετικές συνθήκες RH%

Όνομα	RH%	Ζελατινοποίηση (Ημέρες)	Στερεά (g/100ml)
B005	75%RH	6	19,26
B005	50%RH	7	9,51
B0025	75%RH	13	7,59
B0025	50%RH	15	5,59

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα κατά τη διερεύνηση της σύνθεσης της πυριτικής βάσης, προέκυψε πως το δείγμα που συνδυάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε στερεά με σχετικά μικρό χρόνο ζελατινοποίησης, είναι εκείνο με DBTL=0,05g/100ml TEOS (όνομα B005). Το pH του διαλύματος κυμαίνεται στο ~6,5-7. Επιπλέον, με βάση τις παρατηρήσεις κατά το στάδιο της ξήρανσης, η εν λόγω σύνθεση παρουσιάζει πολύ μικρότερο βαθμό ρηγμάτωσης. Αυτό οφείλεται στην ελάττωση του ρυθμού εξάτμισης του διαλύτη, λόγω της υψηλής σχετικής υγρασίας. Μέσω της μείωσης του ρυθμού εξάτμισης, παρέχεται το απαραίτητο χρονικό διάστημα στο σύστημα για την διεξαγωγή των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης.

6.1.2 Χαρακτηρισμός της νανοδιασποράς πυριτίας

Μέσω του χαρακτηρισμού της νανοδιασποράς πυριτίας προέκυψαν οι μοριακές συγκεντρώσεις του TEOS και της NH₃ για την παρασκευή σταθερής διασποράς, χωρίς την τάση δημιουργίας ιζήματος. Όπως παρατηρήθηκε κατά την αντίδραση Stober, η αντίδραση συμπύκνωσης του πυριτικού οξέος ξεκινάει εντός 10-15 λεπτών μετά την προσθήκη του TEOS, γεγονός που υποδεικνύεται λόγω του αυξανόμενου ιριδισμού του μίγματος. Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των νανοδιασπορών. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των αρχικών αντιδρώντων, το μέγεθος των σωματιδίων (διάμετρος σε nm), ο δείκτης διάθλασης (RI, nD), η περιεκτικότητα σε στερεά (%), καθώς και παρατηρήσεις σχετικά με τα οπτικά χαρακτηριστικά της διασποράς, για τις συνθέσεις που παρασκευάστηκαν.

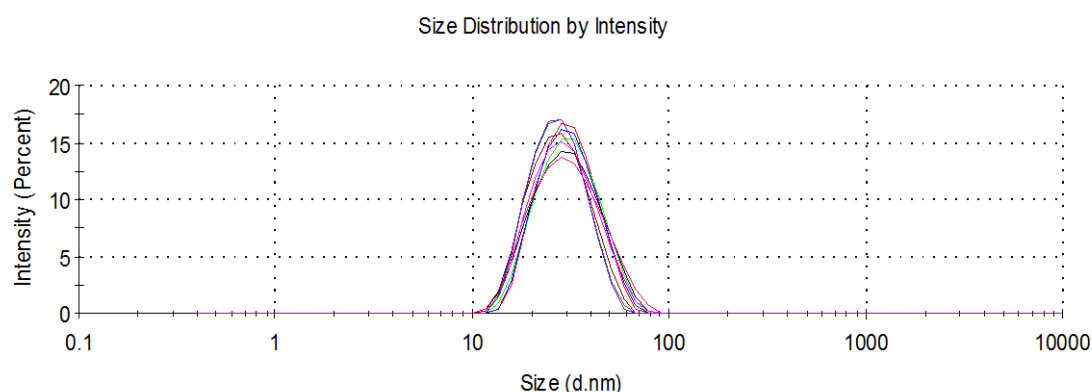
Πίνακας 6.3. Χαρακτηρισμός των νανοδιασπορών πυριτίας που παρασκευάστηκαν

Κωδ. Δειγ.	TEOS (mol/l)	NH ₃ (mol/l)	H ₂ O (mol/l)	Μέγεθος (d.nm) ±Sd	RI (nD)	Στερεά (g/100ml)	Όψη
nSi1	0,17	0,137	0,68	-	1,361	0,05	Διαυγές
nSi2	0,17	0,5	1,42	59,35 ±0,31	1,363	0,86	ημιδιαυγές
nSi3	0,17	1	2,84	198,77 ±40,89	1,364	1,32	όχι διαυγές, λευκό
nSi4	0,17	2	5,68	1073,67±89,39	1,365	1,42	λευκό, σχημ. ιζήματος
nSi5	0,19	0,153	0,76	-	1,361	0,14	διαυγές
nSi6	0,19	0,5	1,42	62,87 ±0,38	1,363	1	ημιδιαυγές
nSi7	0,19	1	2,84	263,43 ±0,71	1,363	1,56	όχι διαυγές, λευκό
nSi8	0,19	2	5,68	958,07 ±17,58	1,365	1,48	λευκό, σχημ. ιζήματος
nSi9	0,22	0,178	0,88	-	1,361	0,76	διαυγές
nSi10	0,22	0,5	1,42	63,76 ±0,37	1,363	1,23	ημιδιαυγές

nSi11	0,22	1	2,84	182,73 ±0,38	1,364	1,69	όχι διαυγές, λευκό
nSi12	0,22	2	5,68	488,3 ±29,69	1,364	1,62	λευκό, σχημ. Ιζήμ.
nS13	0,24	0,194	0,55	-	1,361	0,81	διαυγές
nS14	0,24	0,5	1,42	57,5 ±0,29	1,363	1,27	ημιδιαυγές, υπόλευκο
nS15	0,24	1	2,84	179,2 ±0,32	1,364	1,74	όχι διαυγές, λευκό
nS16	0,24	2	5,68	457,5 ±37,3	1,365	1,69	λευκό, σχημ. ιζήματος
nS17	0,26	0,5	1,42	48,4 ±0,67	1,363	1,4	ημιδιαυγές, υπόλευκο

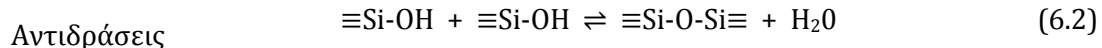
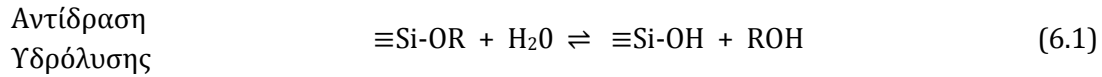
6.1.2.1 Μέγεθος των νανοσωματιδίων πυριτίας

Το μέγεθος των σωματιδίων πυριτίας που σχηματίστηκαν μέσω της αντίδρασης Stober, μελετήθηκε μέσω της εφαρμογής δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS). Οι τιμές της διαμέτρου των σωματιδίων για κάθε σύνθεση (μέσες τιμές τριών μετρήσεων) φαίνονται στον παραπάνω Πίνακα 6.3. Στην Εικόνα 6.2 παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων για το δείγμα με τη μικρότερη διάμετρο, nS17, μέσω της τεχνικής DLS. Ο άξονας x αντιστοιχεί στην κατανομή των τάξεων μεγέθους, ενώ ο άξονας y δείχνει τη σχετική ένταση του σκεδαζόμενου φωτός.



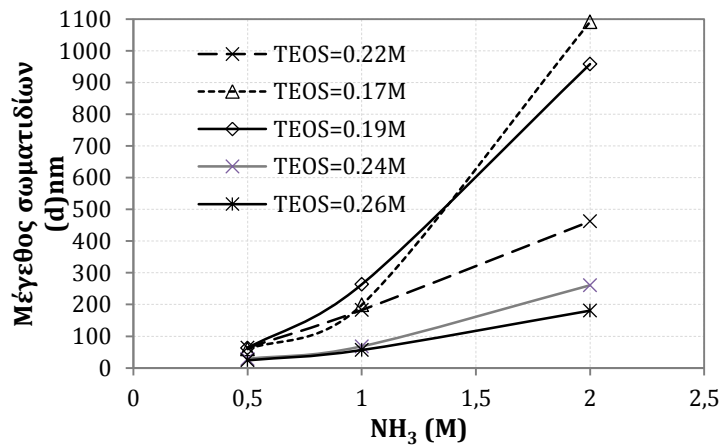
Εικόνα 6.2. Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων (9 μετρήσεις) (DLS)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η μοριακή συγκέντρωση της αμμωνίας είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων πυριτίας. Ο σχηματισμός του κατάλληλου μεγέθους σωματιδίων, είναι αποτέλεσμα μίας κρίσιμης τιμής της μοριακής συγκέντρωσης της αμμωνίας, σύμφωνα με τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα. Αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας στο διάλυμα συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης των πυρηνόφιλων OH⁻, επηρεάζοντας την ταχύτητα των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκοξυσιλανίων κατά την διαδικασία Stober είναι οι εξής⁷⁴:



Σε βασικό pH προωθούνται οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκοξυσιλανίων. Όμως, με αύξηση του pH πάνω από ένα κρίσιμο όριο, ο ρυθμός της αντίδρασης υδρόλυσης των δεσμών Si-O-Si προς σιλανόλη, δηλαδή της αντίστροφης της αντίδρασης (6.2), μπορεί να αυξηθεί, με αποτέλεσμα να υπερτερεί του ρυθμού συμπύκνωσης. Εάν σε εκείνο το στάδιο σχηματιστούν σταθερά σωματίδια, τότε η συσσωμάτωση σταματά σε πρώιμο στάδιο και τα σωματίδια είναι μικρά. Ωστόσο, λόγω του αρνητικού φορτίου των σωματιδίων, η σταθερότητά τους επηρεάζεται από αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας. Ως αποτέλεσμα, μεταβάλλεται το μέγεθος των πρωτο-σχηματιζόμενων σωματιδίων, τα οποία αναδιαρθρώνονται και σχηματίζουν νέα, σταθερότερα και μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια. Όταν η συγκέντρωση της αμμωνίας είναι τέτοια ώστε ο ρυθμός συμπύκνωσης των σιλανολών (αντίδραση (6.2)) να υπερτερεί του ρυθμού υδρόλυσης των Si-O-Si, το μέγεθος των τελικών σωματιδίων μειώνεται και πάλι¹³¹.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.3, παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης της αμμωνίας στο τελικό μέγεθος των σωματιδίων, για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης TEOS. Σύμφωνα με το διάγραμμα, ο σχηματισμός σωματιδίων με τη μικρότερη διάμετρο επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση της αμμωνίας είναι 0.5M. Η τιμές του pH στις εν λόγω διασπορές κυμαίνονταν στο 9-9,5.



Εικόνα 6.3. Το μέγεθος των σωματιδίων (d σε nm) μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των αντιδρώντων

Η συγκέντρωση του μονομερούς TEOS έχει μικρότερη επίδραση στο μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων. Αυτό οφείλεται κυρίως στις χαμηλές συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν. Σε γενικές γραμμές, το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται με την συγκέντρωση του TEOS. Όπως έχει αναφερθεί, η αντίδραση υδρόλυσης (αντίδραση 6.1)

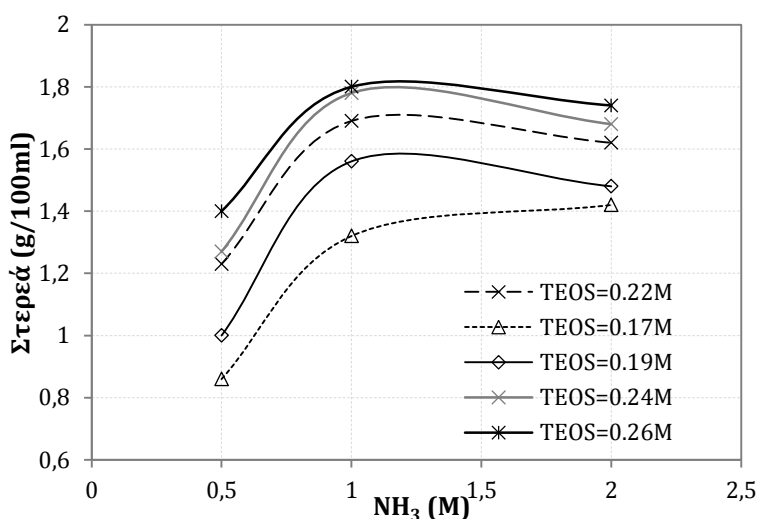
¹³¹ R. Lindberg, B. Pettersen, J.Sjo, S.E.Friberg, Multivariate analysis of the size dependence of monodisperse silica particles prepared according to the sol-gel technique, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 123 (1997) 549-560

εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση του καταλύτη (NH_3). Όταν έχουμε χαμηλές συγκεντρώσεις TEOS σε αιθανόλη, μαζί με μία περίσσεια OH^- , οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι ταχείες και πλήρεις. Με αύξηση της συγκέντρωσης του TEOS παρατηρούνται φαινόμενα καθίζησης στο σύστημα. Με το σχηματισμό ιζήματος, ο ρυθμός των αντιδράσεων μειώνεται πολύ γρήγορα με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ασταθή και μικρά -αρχικά- σωματίδια, τα οποία εν τέλει συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα και σταθερότερα.

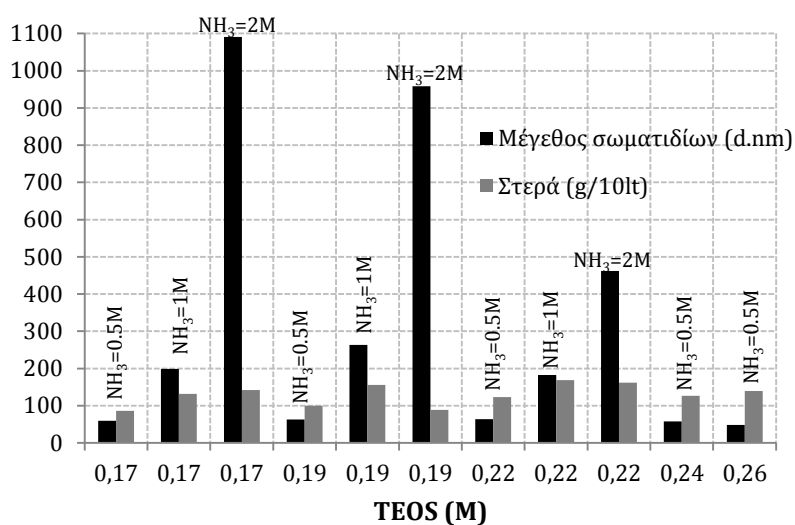
Όσον αφορά την επίδραση του νερού παρατηρούνται τα ακόλουθα: αυξάνοντας την συγκέντρωσή του, άρα και τη μοριακή αναλογία $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$, έχουμε αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Με αύξηση της μοριακής αναλογίας, αρχικά οι αντιδράσεις είναι ταχείες, όμως στη συνέχεια δημιουργούνται φαινόμενα καθίζησης. Έτσι, ομοίως με την περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων TEOS, έχουμε την επιβράδυνση του μηχανισμού, καθώς ευνοούνται οι αντίστροφες αντιδράσεις της υδρόλυσης των σιλοξανίων (αντίστροφη της (6.2)) και της επανα-εστεροποίησης (αντίστροφη της (6.3)). Αποτέλεσμα είναι η συσσωμάτωση και ο σχηματισμός μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων.

6.1.2.2 Περιεκτικότητα των νανοδιασπορών σε στερεά (%)

Η περιεκτικότητα σε στερεά (%) μετά την ξήρανση του υλικού εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων. Μέσω του χαρακτηρισμού των νανοδιασπορών διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα σε στερεά (%) είναι ανάλογη της αρχικής συγκέντρωσης TEOS. Στην Εικόνα 6.4 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του TEOS στην περιεκτικότητα σε στερεά της νανοδιασποράς πυριτίας. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μεγάλες συγκεντρώσεις TEOS δεν οδηγούν πάντα σε επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς υπάρχει ο κίνδυνος της δημιουργίας ιζήματος ή της μερικής υδρόλυσης του περιεχόμενου TEOS στο διάλυμα. Σύμφωνα με το διάγραμμα της Εικόνας 6.4, η υψηλότερη περιεκτικότητα σε στερεά επιτυγχάνεται με συγκέντρωση TEOS 0.26M.



Εικόνα 6.4. Η περιεκτικότητα σε στερεά (g/100ml) μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των αντιδρώντων



Εικόνα 6.5. Μέγεθος σωματιδίων & περιεκτικότητα σε στερεά των νανοδιασπορών πυριτίας.

Με βάση τον χαρακτηρισμό των νανοδιασπορών πυριτίας, προέκυψε ότι με συγκεντρώσεις $[TEOS]=0,26M$, και $[NH_3]=0,5M$ σχηματίζονται σωματίδια πυριτίας διαμέτρου μεταξύ 25,71 και 48,4nm, ενώ η περιεκτικότητα σε στερεά υπολογίστηκε από 1,4 έως 2,08% (εκφρασμένο σε g/100ml διαλύματος). Τέλος, το pH της διασποράς νανοπυριτίας κυμαίνεται στο 9-9,5.

6.2 Χαρακτηρισμός του τροποποιημένου σωματιδιακού νανοϋλικού

Η αποτίμηση των συνθέσεων έγινε με βάση τα χαρακτηριστικά της διασποράς (σταθερότητα διασποράς, pH, μέγεθος συσσωματωμάτων), τη μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών μετά την πήξη και σκλήρυνση του υλικού (χρόνος ζελατινοποίησης, φαινόμενο ρηγμάτωσης, περιεκτικότητα σε στερεά (%)), τα χαρακτηριστικά μικροδομής (πορώδες και κατανομή μεγέθους πόρων) και τα μηχανικά χαρακτηριστικά (μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα).

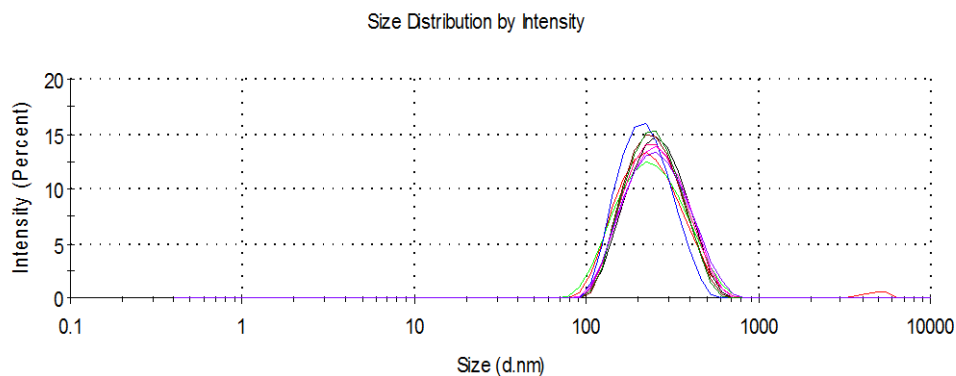
6.2.1 Χαρακτηριστικά της διασποράς

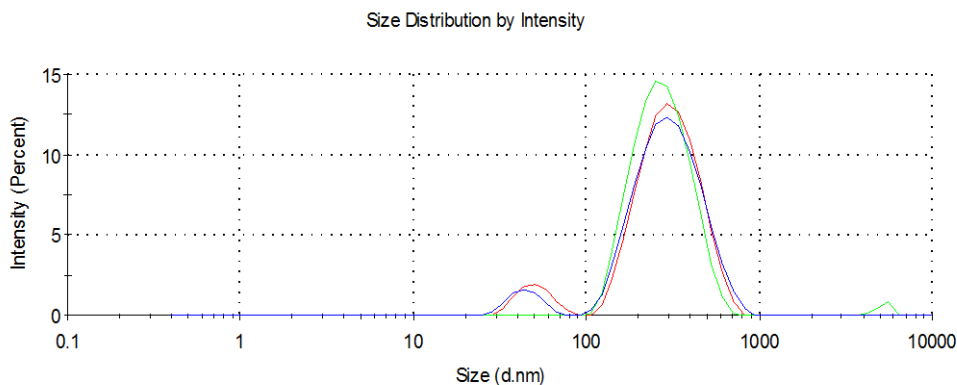
Στον Πίνακα 6.4 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των βασικών συνθέσεων που παρασκευάστηκαν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αναλογία μάζας των $TiO_2:SiO_2$, φαίνεται να επηρεάζει κατά μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά της διασποράς. Οι αρχικές συνθέσεις, με $TiO_2:SiO_2=5$, παρουσίασαν γρήγορη τάση σχηματισμού ιζήματος με αποτέλεσμα τον εμφανή διαχωρισμό των συστατικών στη διασπορά. Κάτι τέτοιο θα επηρέαζε αρνητικά μία μελλοντική εφαρμογή σε λίθινα υποστρώματα, λόγω πιθανής συσσώρευσης των σωματιδίων στην επιφάνεια ρόφησης. Με την μείωση αυτής της αναλογίας και την ελάττωση του επιπρόσθετου διαλύτη στη σύνθεση, η διασπορά παρουσίασε βελτιωμένες ιδιότητες, και διατηρούσε την σταθερότητά της για 2-3 μέρες μετά τη σύνθεση. Η τιμή του pH των διασπορών κυμάνθηκε στο 8-8,5.

Πίνακας 6.4. Τα χαρακτηριστικά των βασικών συνθέσεων PMC

Όνομα σύνθεσης	Αναλογία TiO ₂ :SiO ₂	Χρόνος ζελατινοποίησης (Ημέρες)		Μέγεθος συσσωματωμάτων (d.nm)
		RH=50%	RH=75%	
PMCI_1	5:1	12	10	-
PMCE_1	5:1	12	10	-
PMCI_2	5:1	12	10	775,9 ± 19,52
PMCE_2	5:1	12	10	502,43 ± 34,6
PMCB0_1	2:1	11	9	549,55 ± 15,63
PMCB0_2	2,5:1	11	9	429,1 ± 29,89
PMCB0_3	1:1	>15	12	405,4 ± 7,07
PMCB0-H2O	1:1	>15	12	-
PMCB1	1:1	1	1	-
PMCB1-H2O	1:1	1	1	-
PMC1:1	1:1	5	4	237,52 ± 21,48
PMC05:1	0,5:1	4-5	3-4	226,43 ± 3,52
BN	0:1	4	3	98,22 ± 2,22

Μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) μελετήθηκε το μέγεθος (διάμετρος σε nm) των συσσωματωμάτων των συνθέσεων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το μέγεθος συσσωματωμάτων εξαρτάται κατά μεγάλο βαθμό από την αναλογία τιτανίας/πυριτίας, στο σύστημα. Με αναλογίες 2,5 και 2, το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 510.35- 549.55nm, ενώ ελαττώνοντας την αναλογία της τιτανίας σε 1:1, το μέγεθος μειώνεται, δίνοντας τιμές μέσης διαμέτρου από 212.6 έως 236.7nm, καταλήγοντας παράλληλα σε σταθερότερη διασπορά. Στην Εικόνα 6.6 παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους συσσωματωμάτων ως προς την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός, για δείγματα με διαφορετικές αναλογίες TiO₂:SiO₂.

(A) TiO₂:SiO₂=1

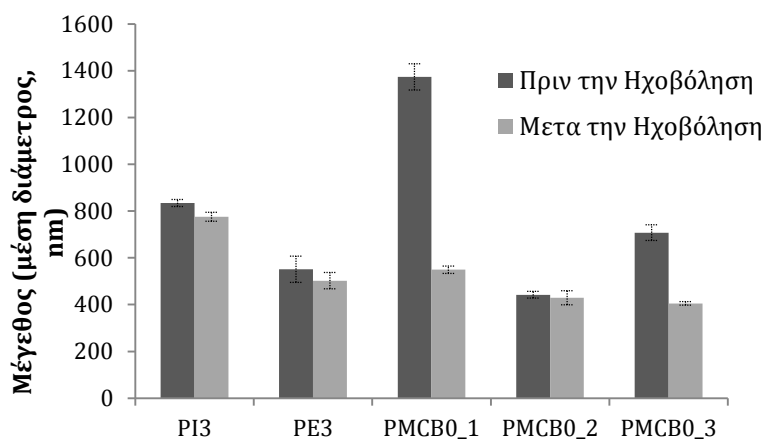


(B) $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=0,5$

Εικόνα 6.6. Κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων για δείγματα με διαφορετικές αναλογίες μάζας $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$: A) $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=1$, B) $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=0,5$

Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει το μέγεθος των συσσωματωμάτων, είναι ο χρόνος και η ένταση ηχοβόλησης των διαλυμάτων. Κατά τις αρχικές συνθέσεις, προκειμένου να καθοριστούν οι συνθήκες της διαδικασίας ηχοβόλησης, εφαρμόστηκε την τεχνική DLS πριν και μετά την ηχοβόληση των διασπορών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, διαπιστώθηκε εμφανής ελάττωση της μέσης διαμέτρου των συσσωματωμάτων μετά την κατεργασία, επιβεβαιώνοντας την συμβολή της ηχοβόλησης στην βελτίωση των ιδιοτήτων της διασποράς.

Στην Εικόνα 6.7 παρουσιάζεται η επίδραση της ηχοβόλησης στο μέγεθος των συσσωματωμάτων για πέντε (5) από τις συνθέσεις που παρασκευάστηκαν. Μετά από ~16min ηχοβόλησης ισχύος $100\text{W}/\text{cm}^2$, η ελάττωση του μεγέθους είναι εμφανής σε όλες τις συνθέσεις, ενώ φτάνει μέχρι το 60% ή 42,73%, στα δείγματα PMCB0_1 και PMCB0_3 αντίστοιχα.



Εικόνα 6.7. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων των τροποποιημένων σύνθετων νανοϋλικών πριν και μετά την ηχοβόληση

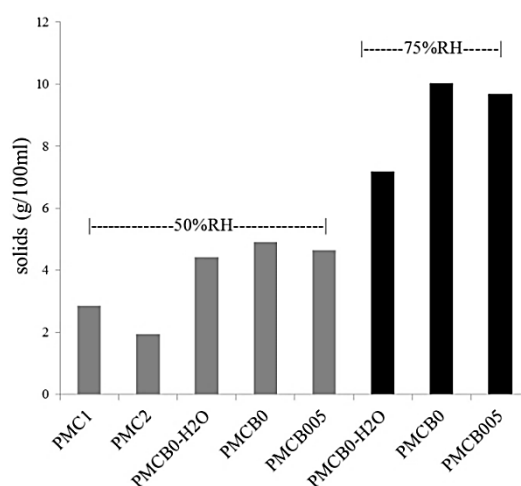
6.2.2 Αποτίμηση μορφολογικών χαρακτηριστικών μετά την ξήρανση

6.2.2.1 Επίδραση των συνθηκών ξήρανσης

Μέσω της αποτίμησης της επίδρασης των συνθηκών ξήρανσης στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ξηρών πηκτωμάτων διαπιστώθηκε ότι η υψηλή σχετική υγρασία επηρεάζει σημαντικά τα χαρακτηριστικά των υλικών. Ωστόσο, οι διαφορές ανάμεσα στα δείγματα του ναοσύνθετου είναι μικρότερες, σε σύγκριση με τις διαφορές που παρατηρήθηκαν ανάμεσα σε δείγματα μόνο πυριτικής βάσης (βλ Εικ. 6.1).

Όπως διαπιστώθηκε, τα δείγματα PMC που τοποθετήθηκαν σε συνθήκες σχετικής υγρασίας ~50%, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανάπτυξη του φαινομένου ρηγμάτωσης σε σύγκριση με τα δείγματα που παρέμειναν στη σχετική υγρασία 75%. Επιπλέον, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα πυριτικής βάσης, που εμφανίζουν εικόνα «θρυμματισμού» (Εικ. 6.1B και Δ) παρατηρήθηκε πως σε ίδιες συνθήκες ξήρανσης (50%RH) τα PMC διαμόρφωσαν μία πιο συμπαγή δομή με σημαντικό περιορισμό της ρηγμάτωσης. Συνεπώς, ακόμα και σε χαμηλή σχετική υγρασία (50%), η προσθήκη των σωματιδίων συντελεί στην εμφανή βελτίωση της μορφολογίας του τελικού στερεωτικού, το οποίο εναποτίθεται ως μία περισσότερο ενιαία μάζα, με περιορισμένη ρηγμάτωση. Η αύξηση της σχετικής υγρασίας στο 75%, συνεισφέρει στον περαιτέρω περιορισμό της ρηγμάτωσης, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε ότι συμβάλλει στην ελάττωση του χρόνου σταθεροποίησης του υλικού, όπως φαίνεται στο Πίνακα 6.4.

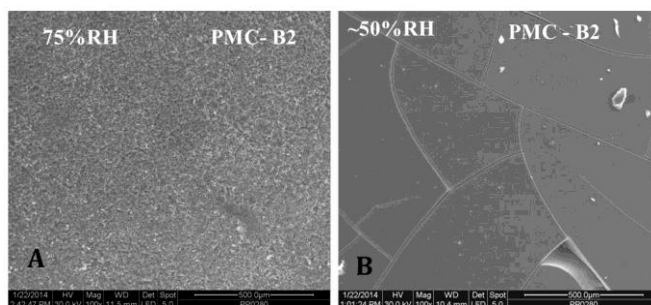
Όσον αφορά την περιεκτικότητα των υλικών σε στερεά, παρατηρήθηκε και η θετική επίδραση της αυξημένης σχετικής υγρασίας. Η περιεκτικότητα σε στερεά (%) υπολογίστηκε μετά από σταθεροποίηση της μάζας δειγμάτων γνωστού όγκου, τα οποία βρίσκονταν τοποθετημένα διαφορετικές σχετικές υγρασίες. Η αύξηση του στερεού υπολείμματος των δειγμάτων που προέρχονται από τις συνθήκες αυξημένης σχετικής υγρασίας, προσδιορίστηκε μέχρι και ~50% (βλ. Εικόνα 6.8).



Εικόνα 6.8. Περιεκτικότητα σε στερεά (g/100ml) συνθέσεων τροποποιημένου σωματιδιακού ναούλικού τοποθετημένων σε 2 διαφορετικές σχετικές υγρασίες.

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των στερεωτικών υλικών εξετάστηκαν επίσης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Στην Εικόνα 6.9 φαίνεται η βελτιωμένη μορφολογία των δειγμάτων που παρέμειναν σε 75%RH σε σύγκριση με τα

δείγματα της σχετικής υγρασίας 50%RH, όπου παρατηρήθηκε η εμφάνιση ενός ανισότροπου δικτύου ρηγματώσεων (Εικ. 6.9B)



Εικόνα 6.9. Εικόνες SEM, από συνθέσεις τοποθετημένες σε 2 διαφορετικά περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας: (A) σε 75%RH, (B) σε 50%RH, 100x

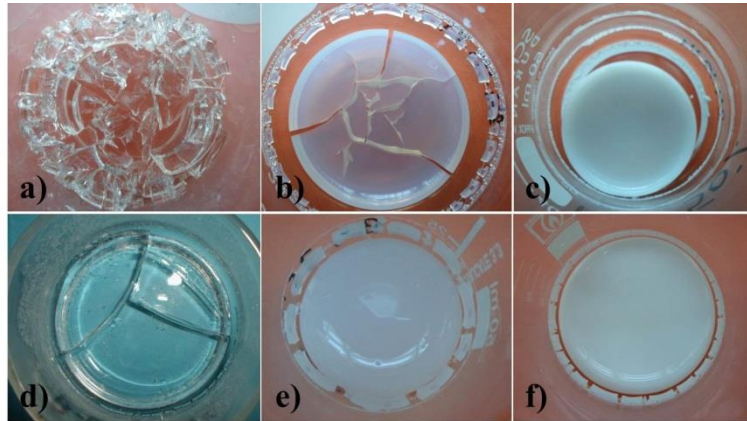
6.2.2.2 Επίδραση της προσθήκης νανοσωματιδίων

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της προσθήκης των νανοσωματιδίων στα μορφολογικά χαρακτηριστικά, πραγματοποιήθηκε μια συγκριτική αποτίμηση ανάμεσα σε δείγματα με διαφορετικές αναλογίες $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$. Η σύσταση των τεσσάρων συνθέσεων παρουσιάζεται στο Πίνακα 6.5. Η σύσταση τόσο της πυριτικής βάσης όσο και της νανοπυριτίας που χρησιμοποιήθηκε, έχει προκύψει ως η βέλτιστη σύσταση, κατά το στάδιο της αποτίμησης των επί μέρους συστατικών.

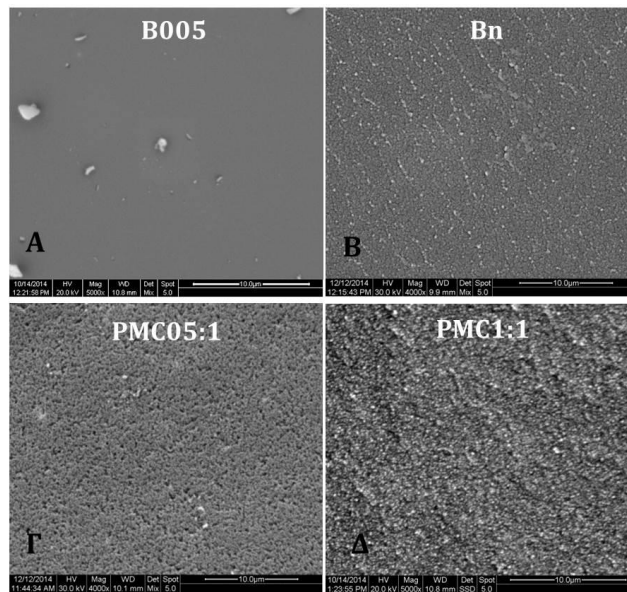
Πίνακας 6.5. Οι 4 συνθέσεις που παρασκευάστηκαν για την συγκριτική αποτίμηση

Όνομα	Πυριτική βάση (%vol)	Νανοδιασπορά (%vol)	$\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ (mass ratio)
B005	100	0	-
PMC 1:1	70	30	1:1
PMC 05:1	70	30	0,5:1
BN	70	30	0:1

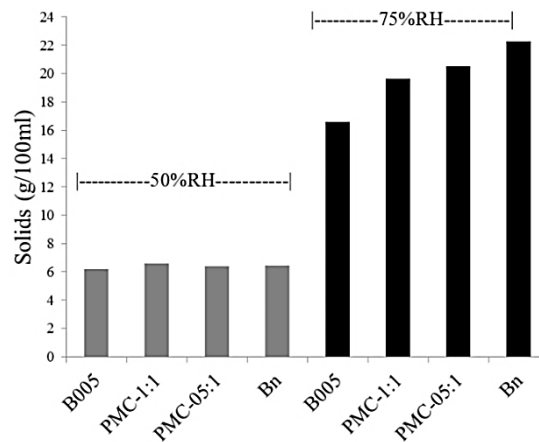
Στην Εικόνα 6.10, φαίνεται ο περιορισμός της ρηγματώσης των δειγμάτων μετά την προσθήκη της διασποράς σωματιδίων στην πυριτική βάση. Η προσθήκη της νανοπυριτίας στην πυριτική βάση (BN) βελτιώνει την μορφολογία των xerogel, σε σύγκριση με το κατακερματισμένο δείγμα της πυριτικής βάσης (B005, Εικ.6.10a). Ωστόσο, κάποιες ρηγματώσεις παρατηρήθηκαν στο δείγμα BN, σε συνθήκες 50%RH (Εικ.6.10b). Από την άλλη, η απουσία ρηγματώσεων στο PMC (Εικ.6.10c) υποδηλώνει πως τα σωματίδια οξειδίου του τιτανίου και η διασπορά νανοπυριτίας λειτουργούν συνδυαστικά, οδηγώντας σε ένα πιο σταθερό σχηματισμό. Όπως αναμενόταν, η αυξημένη σχετική υγρασία οδηγεί σε μία ακόμη πιο βελτιωμένη εμφάνιση, κάτι που επίσης επιβεβαιώνεται από τις φωτογραφίες SEM της Εικόνας 6.11. Επιπλέον, τόσο η συρρίκνωση όσο και η απώλεια μάζας κατά την πήξη και ξήρανση των υλικών παρουσιάζει αξιοσημείωτη μείωση σε 75% RH. Κάτι τέτοιο φαίνεται στην Εικόνα 6.12, όπου παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε στερεά των τεσσάρων δειγμάτων σε διαφορετικές σχετικές υγρασίες κατά την ξήρανση. Όπως παρατηρήθηκε, το PMC διατηρεί υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά (ως g/100ml διαλύματος) σε σύγκριση τόσο με την πυριτική βάση, B005, όσο και με τη σύνθεση πυριτικής βάσης/νανοπυριτίας BN.



Εικόνα 6.10. Συγκριτική αποτίμηση των δειγμάτων σε διαφορετικές συνθήκες ξήρανσης. Επάνω: (a) B005, (b) Bn, (c) PMC1:1 σε 50% RH. Κάτω: (d) B005, (e) Bn, (f) PMC1:1 σε 75% RH



Εικόνα 6.11. Εικόνες SEM των δειγμάτων σε διαφορετικές συνθήκες ξήρανσης. (A) B005, (B) Bn, (Γ) PMC05:1, (Δ) PMC1:1 (4000&5000x)



Εικόνα 6.12. Περιεκτικότητα σε στερεά (g/100ml) δειγμάτων σε διαφορετικές συνθήκες ξήρανσης

6.2.2.3 Η επίδραση της προσθήκης του PAA

Η προσθήκη του PAA στη σύνθεση, προκάλεσε μείωση του pH των διαλυμάτων, φτάνοντας μέχρι το ~5 σε ορισμένες περιπτώσεις, ανάλογα με τη συγκέντρωση του πολυηλεκτρολύτη στο διάλυμα (Πίνακας 6.6). Πριν την προσθήκη του PAA, το pH των συνθέσεων κυμαίνεται στο ~8,6. Επίσης, η προσθήκη του πολυηλεκτρολύτη φαίνεται να προκαλεί μια παράταση του χρόνου ζελατινοποίησης. Σύμφωνα με τον πίνακα, το διάλυμα PMC-PAA0.15 συνδυάζει τιμές pH σε ουδέτερα επίπεδα (7,5) με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά (11,87g/100ml) και μικρότερη παράταση του χρόνου ζελατινοποίησης. Η προσθήκη συγκεντρώσεων PAA>0,15g/100ml δεν ενδείκνυται, καθώς στις εν λόγω περιπτώσεις παρατηρήθηκε αυξημένη τάση διαχωρισμού του διαλύματος.

Πίνακας 6.6. Αποτίμηση της προσθήκης PAA σε δείγματα PMC

PMC & PAA	PAA (g/100ml)	pH	Στερεά (g/100ml)	Χρόνος ζελατινοποίησης (Ημέρες)
PMC-PAA0.66	0,66	5	5,03	12
PMC-PAA0.33	0,33	6	4,06	12
PMC-PAA0.25	0,25	6,9	6,15	12
PMC-PAA0.2	0,2	7,1	12,69	10
PMC-PAA0.15	0,15	7,5	11,87	8
PMC-PAA0.1	0,1	8,2	11,62	7
PMC-PAA0.05	0,05	8,4	11,46	6
PMC-PAA0	0	8.6	12,76	4-5

Κατά συνέπεια, το PAA όχι μόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σταθεροποιητής διασποράς, αλλά και ως ένα πρόσθετο συστατικό για την ρύθμιση του pH κοντά στα ουδέτερα επίπεδα. Βεβαίως, απαραίτητο είναι να προσδιοριστεί η βέλτιστη συγκέντρωση, ώστε να αποφευχθεί τυχόν μεγάλη παράταση του χρόνου ζελατινοποίησης, η οποία τελικά μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα καθίζησης.

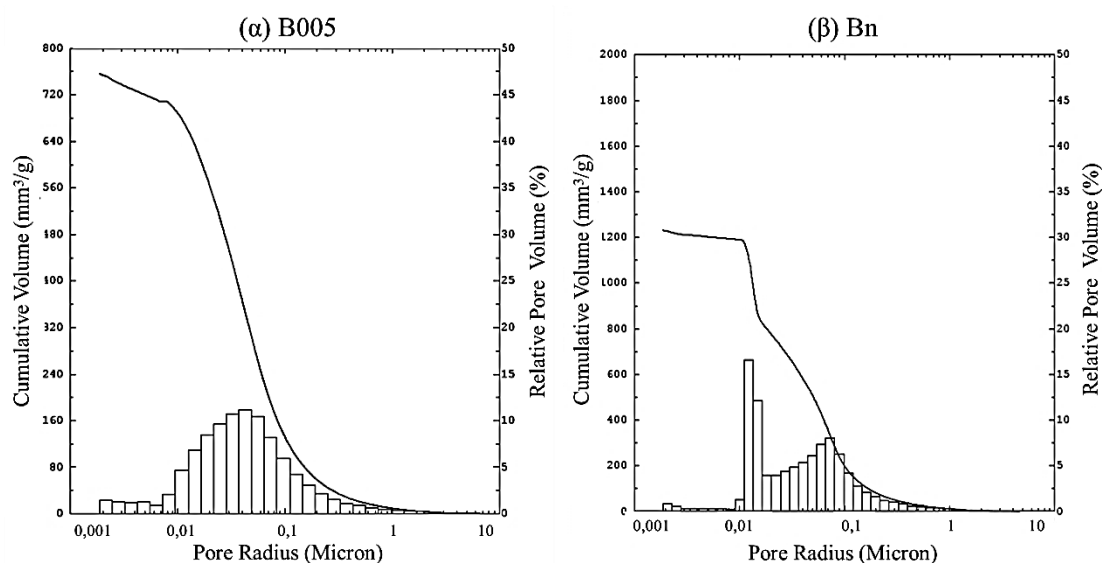
6.2.3 Αποτίμηση χαρακτηριστικών μικροδομής

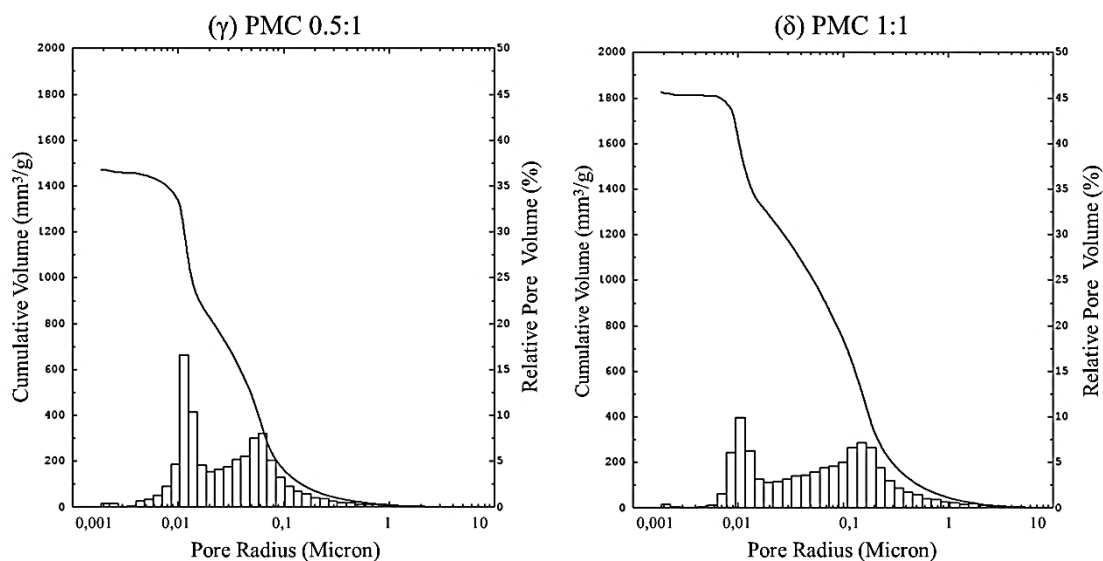
Η κατανομή του μεγέθους των πόρων των υλικών μελετήθηκε μέσω εφαρμογής Πορομετρίας Υδραργύρου (MIP) σε δείγματα υλικού μετά τη φάση πήξης/ξήρανσης. Οι καμπύλες της ογκομετρικής κατανομής των πόρων ως προς το μέγεθος της ακτίνας για τις 4 διαφορετικές συνθέσεις του Πίνακα 6.5 δίνονται στην Εικόνα 6.13. Σύμφωνα με την εικόνα, το δείγμα της πυριτικής βάσης B005 (Εικ.6.13α) παρουσιάζει κατανομή μετατοπισμένη προς μικρούς πόρους. Αυτό επιβεβαιώνεται επίσης από τα δεδομένα που παρατίθενται στην Εικόνα 6.14. Σύμφωνα με τον πίνακα του σχετικού όγκου το δείγμα B005 εμφανίζει ποσοστό σχετικού όγκου 73,46% στην περιοχή ακτινών μεταξύ 0,01-0,1 μm . Η ανοδική τάση της καμπύλης του δείγματος που περιέχει μόνο την

πυριτική βάση για τιμές πίεσης > 400MPa, σηματοδοτεί πιθανότατα την ύπαρξη πόρων μικρότερης ακτίνας που δεν μπορούν να ανιχνευτούν από την συγκεκριμένη τεχνική.

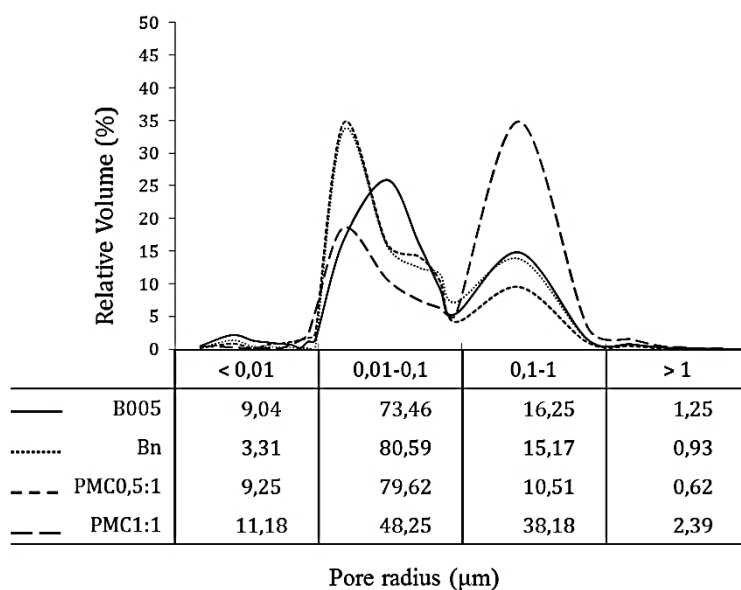
Όπως φαίνεται στην εικόνα 6.13, οι υπόλοιπες συνθέσεις, παρουσιάζουν δικόρυφες κατανομές μεγέθους πόρων, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη της νανοπυριτίας στη σύνθεση, λόγω της οποίας αυξάνεται το ποσοστό των πόρων στο εύρος ακτινών 0,01-0,1 μm. Όσον αφορά τα δείγματα BN και PMC05:1, παρατηρήθηκε ότι στο εύρος ακτινών 0,01-0,1 μm αντιστοιχεί ένας σχετικός όγκος 80,59% και 79,62% αντίστοιχα, τιμές παραπλήσιες με εκείνες της πυριτικής βάσης (βλ. Εικ6.14). Ωστόσο, σε αντίθεση με την πυριτική βάση, παρατηρήθηκε μείωση της ανοδικής τάσης της καμπύλης του BN στις υψηλές πιέσεις (βλ. Εικ.6.13β), ενώ αντίστοιχα η καμπύλη των PMC τείνει να σταθεροποιηθεί ακόμη περισσότερο στις υψηλές πιέσεις. Ως εκ τούτου, η πιθανότητα της ύπαρξης μικροπόρων στα τροποποιημένα σωματιδιακά νανοϋλικά είναι πολύ μικρή, κάτι που συμφωνεί με την απουσία ρηγματώσεων κατά την αποτίμηση της μορφολογίας των συνθέσεων. Η εμφάνιση μικροπόρων, έχει συνδεθεί με την ανάπτυξη τριχοειδών πιέσεων, που οδηγούν στον σχηματισμό ρηγματώσεων στο πήκτωμα⁶⁸.

Επιπλέον, το PMC1:1 (Εικ6.13δ) εμφάνισε ορισμένες διαφοροποιήσεις ως προς την κατανομή του όγκου των κενών με την ακτίνα των πόρων, σε σύγκριση με το PMC0,5:1, παρουσιάζοντας μία ευρύτερη κατανομή με ελαφριά μετατόπιση προς μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Σύμφωνα με τα στοιχεία της Εικ.6.14, το PMC1:1 έχει 48,25% σχετικού όγκου στο εύρος ακτινών 0,01-0,1 καθώς και ένα μη αμελητέο 38,18% των πόρων στο εύρος 0,1-1 μm. Από το γεγονός αυτό προκύπτει πως τα τροποποιημένα σωματιδιακά σύνθετα νανοϋλικά παρουσιάζουν μία κατανομή μετατοπισμένη προς μεγαλύτερους πόρους, σε σύγκριση με τις συνθέσεις πυριτικής βάσης ή πυριτικής βάσης/νανοπυριτίας. Η αύξηση του μεγέθους των πόρων γίνεται περισσότερο εμφανής στα δείγματα με αναλογία $TiO_2:SiO_2=1$ (PMC1:1) στη σύνθεση, επιβεβαιώνοντας τη θετική συνδυαστική δράση ανάμεσα στα σωματίδια νανοπυριτίας και τα σωματίδια οξειδίου του τιτανίου.



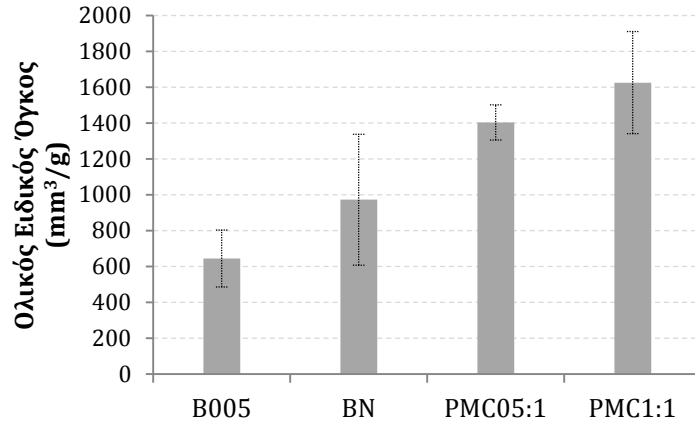


Εικόνα 6.13. Κατανομή μεγέθους πόρων διαφορετικών συνθέσεων. (α)B005, (β)BN, (γ)PMC0,5:1, (δ)PMC1:1

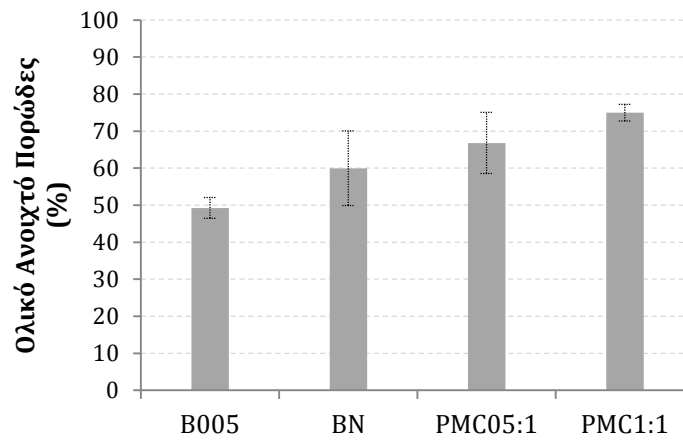


Εικόνα 6.14. Σχετικός όγκος % σε διαστήματα ακτίνας πόρων των διαφορετικών συνθέσεων

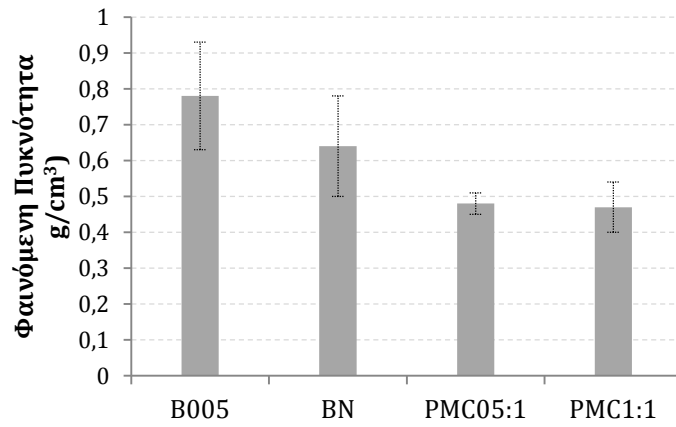
Όσον αφορά τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά μικροδομής των δειγμάτων, στην Εικόνα 6.15 παρουσιάζεται ο Ολικός Ειδικός Όγκος (mm^3/g), το Ολικό Ανοιχτό Πορώδες (%) και η Φαινόμενη Πυκνότητα (g/cm^3) των δειγμάτων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Πορομετρίας Υδραργύρου, παρατηρήθηκε πως η προσθήκη των σωματιδίων προκαλεί μία αύξηση του πορώδους, η οποία τείνει να είναι μεγαλύτερη με αύξηση της αναλογίας των σωματιδίων οξειδίου του τιτανίου προς τα νανοσωματίδια πυριτίας ($\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$). Αντίστοιχα προκαλείται αύξηση του ολικού ειδικού όγκου και μία μείωση της φαινόμενης πυκνότητας (βλ Εικ.6.15).



Εικ. 6.15(α)



Εικ.6.15(β)

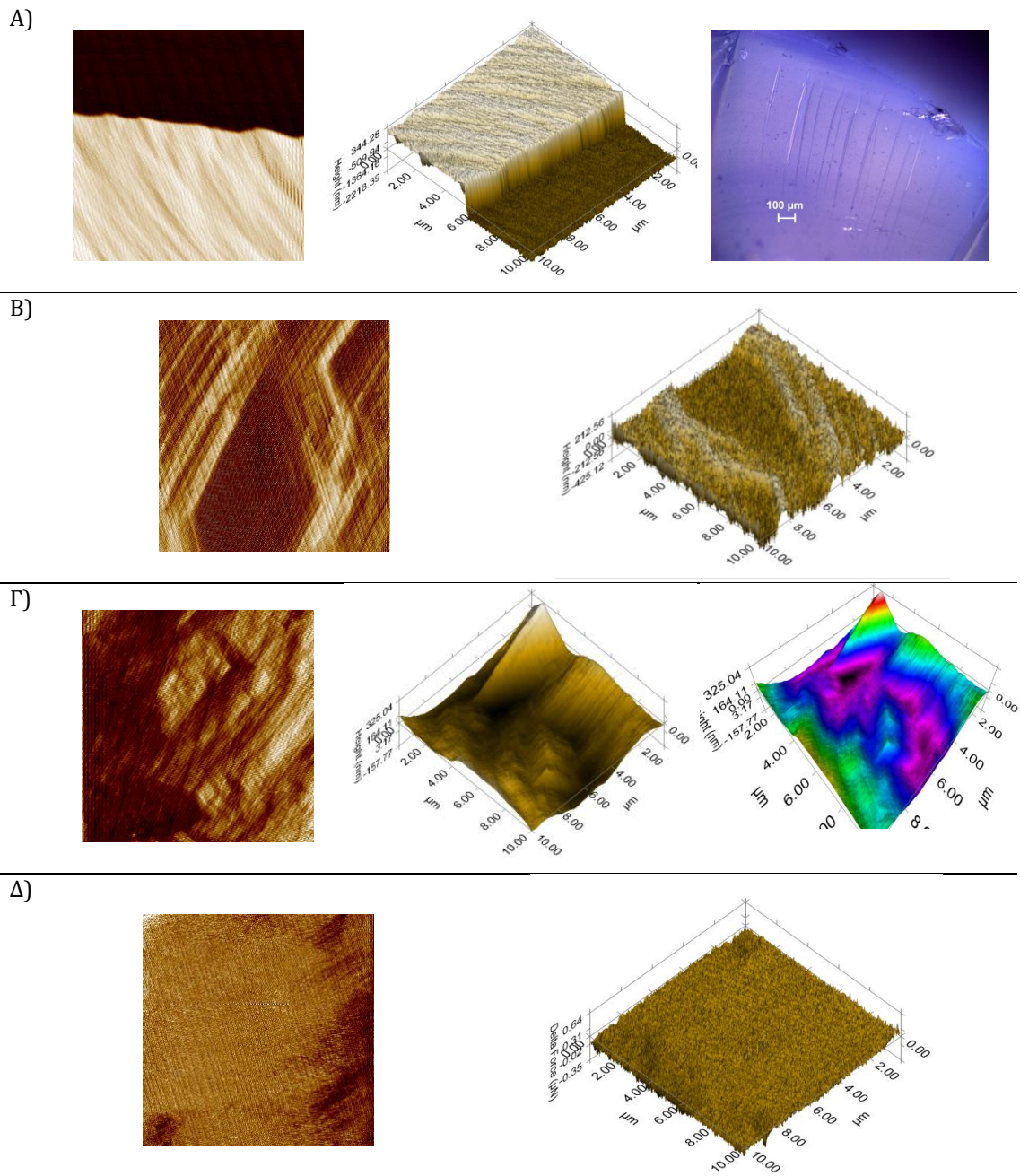


Εικ.6.15(γ)

Εικόνα 6.15. Τα χαρακτηριστικά μικροδομής για τις 4 συνθέσεις. (α): Ολικός ειδικός όγκος (mm³/g), (β): Ολικό ανοιχτό πορώδες (%) και (γ): Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm³)

6.2.4 Αποτίμηση μηχανικών χαρακτηριστικών

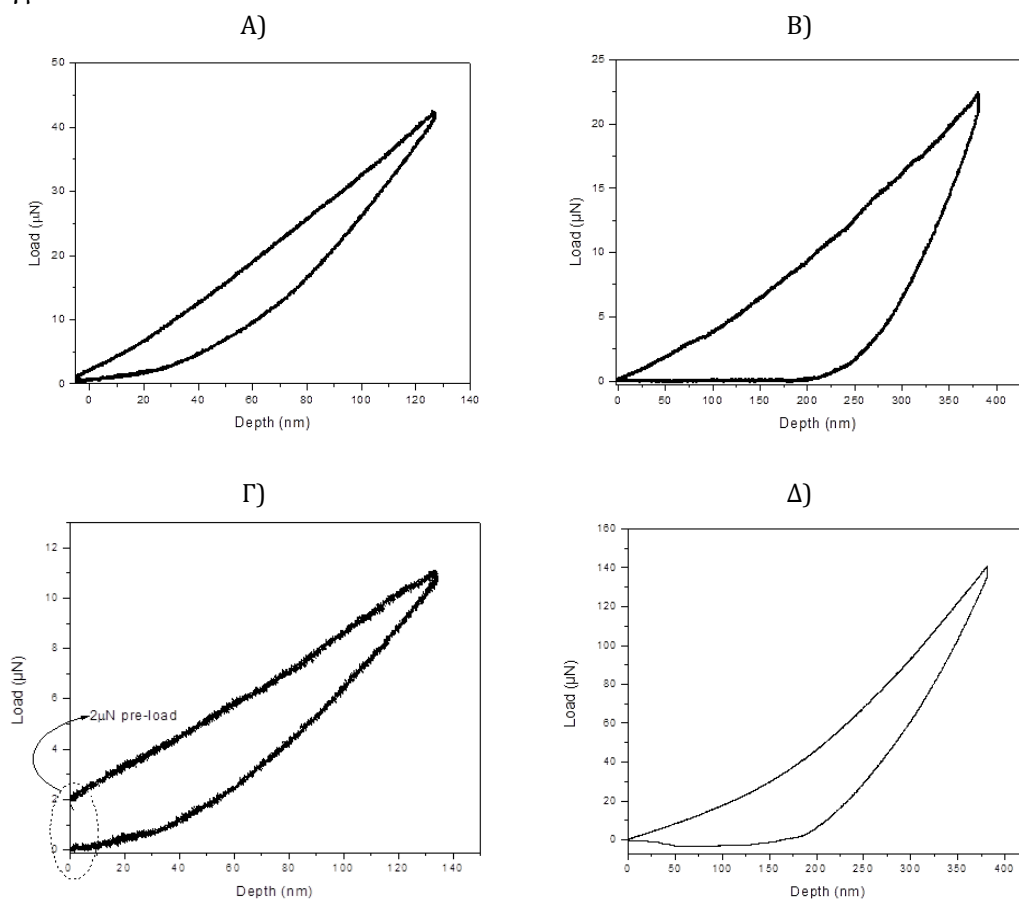
Για την αποτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στις συνθήκες του Πίνακα 6.5 με διάταξη νανοδείσδυσης, χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο displacement control με ακίδα Berkovich για φορτία 10-1000 μN και κύκλο φόρτισης-αποφόρτισης ίσο με 40-3-40sec. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε απεικόνιση της τοπογραφίας του, και έπειτα πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις για κάθε φορτίο (δύναμη), για 9 διαφορετικά φορτία. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις πρότυπες συνθήκες λειτουργίας της διάταξης. Η απεικόνιση της μορφολογίας ανά δείγμα φαίνεται στην Εικόνα 6.16.



Εικόνα 6.16. Απεικόνιση της μορφολογίας των δειγμάτων: (A)B005, (B)BN, (Γ)PMC 0.5:1, (Δ)PMC1:1

Σύμφωνα με την εικόνα 6.16, παρατηρήθηκε ότι το δείγμα PMC1:1 (Εικ. 6.16(Δ)) παρουσιάζει μεγαλύτερη ομοιομορφία και μικρότερη τραχύτητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Όπως φαίνεται και κατά την απεικόνιση του δείγματος Binder, η ύπαρξη τραχύτητας οδήγησε σε δυσκολία κατά την λήψη μετρήσεων και απόρριψη των περισσότερων μετρήσεων.

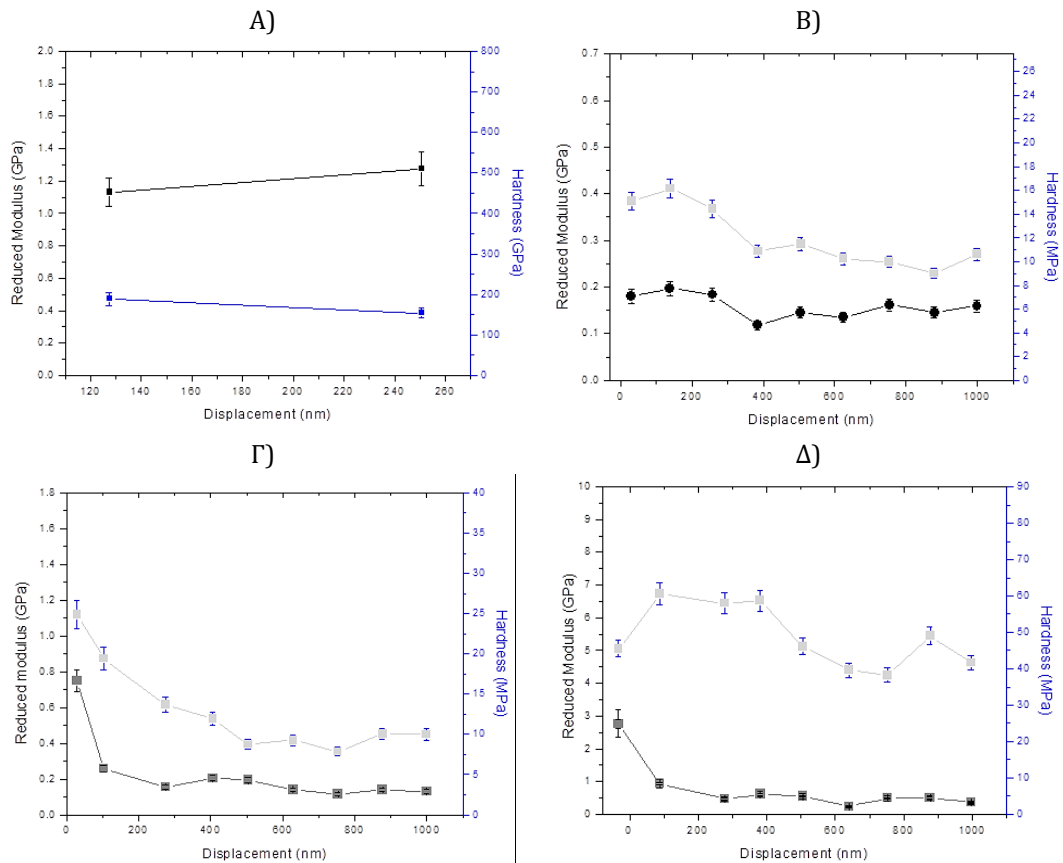
Στη συνέχεια παρουσιάζονται καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τα τέσσερα δείγματα.



Εικόνα 6.17. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, (Α)B005, (Β)BN, (Γ)PMC 0.5:1, (Δ)PMC1:1

Σύμφωνα με τις καμπύλες της Εικόνας 6.17, παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση του Binder (Α), για το ίδιο βάθος, το απαιτούμενο φορτίο (>40μN) είναι αρκετά μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα δείγματα. Συνεπώς διαθέτει πολύ μεγαλύτερη αντίσταση στην φόρτιση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αντίσταση στη φόρτιση ανά δείγμα ακολουθεί την εξής κατάταξη: B005>BN>PMC1:1>PMC0,5:1.

Ακολουθούν τα διαγράμματα όπου απεικονίζεται το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα για τα τέσσερα δείγματα (Εικόνα 6.18).



Εικόνα 6.18. Μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα συναρτήσει της μετατόπισης για τις 4 συνθέσεις. (A) B005, (B) BN, (Γ) PMC 0.5:1, (Δ) PMC1:1

Σύμφωνα με τις καμπύλες παρατηρήθηκε ότι, με βάση τις μετρήσεις που ελήφθησαν, το B005 παρουσιάζει μέτρο ελαστικότητας ~1,15 GPa και σκληρότητα στο ~0,4 GPa. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που αφορούν το Binder (B005) δεν θεωρήθηκαν αξιόπιστα λόγω της απόρριψης μεγάλου αριθμού μετρήσεων. Σύμφωνα με τα διαγράμματα 6.18B, Γ και Δ, το PMC1:1 παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή μέτρου ελαστικότητας (~0,4 GPa) συγκρινόμενο τόσο με τις τιμές του PMC0,5:1 (~0,12 GPa) όσο και με του δείγματος BN (~0,18 GPa). Επιπλέον, το PMC1:1 παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας. Οι βελτιωμένες ιδιότητες του υλικού αναλογίας 1:1, σε σύγκριση με τη σύνθεση αναλογίας 0,5:1, αποτελούν και πάλι ένδειξη της θετικής συνδυαστικής δράσης των σωματιδίων τιτανίας με τα νανοσωματίδια πυριτίας.

Κεφάλαιο 7. Εφαρμογή στερεωτικών υλικών σε δοκίμια λίθου στο εργαστήριο

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η διαδικασία της εφαρμογής των τροποποιημένων σωματιδιακών νανοϋλικών σε δοκίμια λίθου στο εργαστήριο. Για την πραγματοποίηση των εφαρμογών, τυπικές ποιότητες πορώδων δομικών λίθων που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε μνημεία (Γκρίζος πωρόλιθος Ρόδου και Λευκός πωρόλιθος Ρεθύμνου) μορφοποιήθηκαν σε διαστάσεις 5x5x5cm. Κατόπιν, ακολούθησε ορυκτολογικός, φυσικοχημικός και φυσικομηχανικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων λίθου τόσο μέσω ενόργανων τεχνικών και μεθόδων χαρακτηρισμού (Πορομετρία υδραργύρου, Περίθλαση ακτινών X, Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier) όσο και μη καταστρεπτικών μεθόδων (Προσδιορισμός χρωματικών παραμέτρων με φασματοφωτόμετρο, Μικροσκοπία οπτικών ινών, Υπερηχοσκόπηση). Ακολούθως, έλαβε χώρα η εφαρμογή των συνθέσεων που παρασκευάστηκαν σε δοκίμια λίθου στο εργαστήριο, μέσω τριχοειδούς ρόφησης.

7.1 Ορυκτολογικός, φυσικοχημικός και φυσικομηχανικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων λίθου

Για την πραγματοποίηση των εφαρμογών χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη λίθου, ο γκρίζος πωρόλιθος Ρόδου (RH) και ο λευκός πωρόλιθος Ρεθύμνου (RE). Κατά τον χαρακτηρισμό των λίθων διαπιστώθηκε ότι, όσον αφορά τον πωρόλιθο Ρεθύμνου (RE), πρόκειται για ανοιχτόχρωμο ιζηματογενή λίθο ασβεστιτικής σύστασης (περιεκτικότητας ~90-95% σε ανθρακικό ασβέστιο), με πορώδες της τάξης του ~28-30% και μέση ακτίνα πόρων τα 1.7-1.8 μm . Ο πωρόλιθος Ρόδου (RH) είναι σκουρότερης απόχρωσης, επίσης ιζηματογενούς προέλευσης, βιοκαλκαρενίτης (~70% περιεκτικότητας σε CaCO_3) με δευτερεύουσες ορυκτές φάσεις χαλαζία και βιοτίτη⁵⁶. Η μικροδομή του χαρακτηρίζεται από μικρότερο ολικό ανοιχτό πορώδες, της τάξης του ~15%, ωστόσο η ογκομετρική κατανομή του είναι προσανατολισμένη σε μεγαλύτερες ακτίνες πόρων, μέσης ακτίνας ~30 μm . Παρακάτω παρουσιάζονται λεπτομερώς τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού.

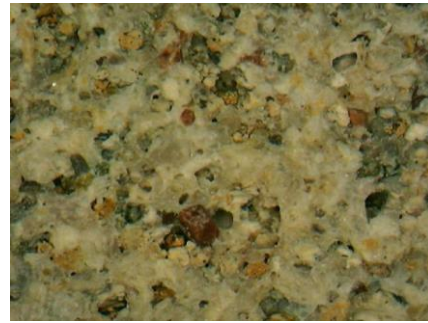
7.1.1 Μορφολογικά Χαρακτηριστικά

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των λίθων εξετάστηκαν με μικροσκόπιο οπτικών ινών (FOM). Παρακάτω παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες για τα δύο είδη λίθου.

I. Πωρόλιθος Ρόδου



Εικ. 7.1α. (30x)



Εικ. 7.1β. (30x)



Εικ. 7.1γ. (50x)



Εικ. 7.1δ. (50x)



Εικ. 7.1ε. (120x)



Εικ.7.1στ'. (120x)

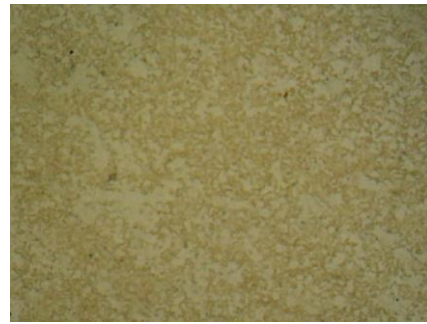
Εικόνα 7.1. Εικόνες που ελήφθησαν με Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM) από δείγματα Γκρίζου Πωρόλιθου Ρόδου

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται η ανομοιομορφία που παρουσιάζει ο γκρίζος πωρόλιθος Ρόδου. Εμφανής είναι η χρωματική ποικιλομορφία και η τραχύτητα της επιφάνειας, καθώς και η διαμόρφωση σπών ή ανοιγμάτων διαφόρων μεγεθών και σχημάτων, καθώς και η έλλειψη κονιάς. Αντίθετη εικόνα παρουσιάζει ο πωρόλιθος Ρεθύμνου, οι επιφάνειες του οποίου χαρακτηρίζονται από μεγάλη ομοιογένεια, χρωματική ομοιομορφία και μία περισσότερο συμπαγή δομή, με πολύ μικρότερα μεγέθη πόρων.

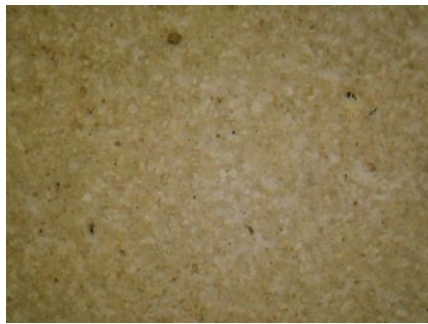
II. Πωρόλιθος Ρεθύμνου



Εικ. 7.2α. (30x)



Εικ. 7.2β. (30x)



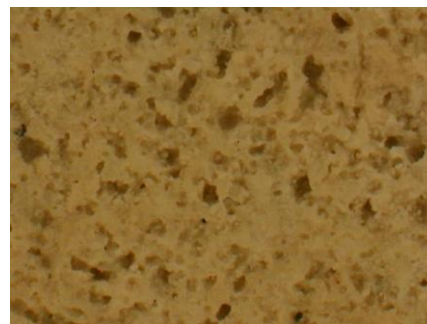
Εικ.7.2γ. (50x)



Εικ.7.2δ. (50x)



Εικ.7.2ε. (120x)



Εικ.7.2στ'. (120x)

Εικόνα 7.2. Εικόνες που ελήφθησαν με Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM) από δείγματα Λευκού Πωρόλιθου Ρεθύμνου

7.1.2 Χρωματικές Παράμετροι

Για τον προσδιορισμό των χρωματικών παραμέτρων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με φορητό φασματοφωτόμετρο (Dr. Lange Spectro-color, LMG183), βάσει του ενιαίου χρωματικού χώρου CIELab. Στον Πίνακα 7.1 φαίνονται οι μέσες τιμές και οι τιμές της τυπικής απόκλισης, των παραμέτρων L, a*, b* και c* από τη μέτρηση 60 δειγμάτων από κάθε είδος λίθου. Στην κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις.

Πίνακας 7.1. Χρωματικές Παράμετροι για τα δύο είδη λίθων

Λίθος	L	a*	b*	c*
Πωρόλιθος Ρόδου	68,43 ± 2,49	2,77 ± 0,29	10,41 ± 0,92	10,66 ± 0,77
Πωρόλιθος Ρεθύμνου	82 ± 1,26	2,27 ± 0,68	15,83 ± 2,4	15,94 ± 2,6
	0<L<100	a*>0⇒κόκκινο	b*>0⇒κίτρινο	ένταση ή
	0=μαύρο	a*<0⇒πράσινο	b*<0⇒μπλε	καθαρότητα του
	100=λευκό			χρώματος

Σύμφωνα με τον Πίνακα, από την τιμή του συντελεστή λαμπρότητας L*

προκύπτει ότι ο πωρόλιθος Ρεθύμνου παρουσιάζει μία πιο ανοιχτή απόχρωση σε σχέση με τον πωρόλιθο Ρόδου. Επίσης, από την τιμή της παραμέτρου b^* , προκύπτει ότι ο πωρόλιθος Ρεθύμνου παρουσιάζει περισσότερο κίτρινη απόχρωση, ενώ με βάση τις τιμές του συντελεστή a^* , ο πωρόλιθος Ρόδου κινείται προς περισσότερο κόκκινες αποχρώσεις σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρεθύμνου.

7.1.3 Ορυκτολογική Μελέτη

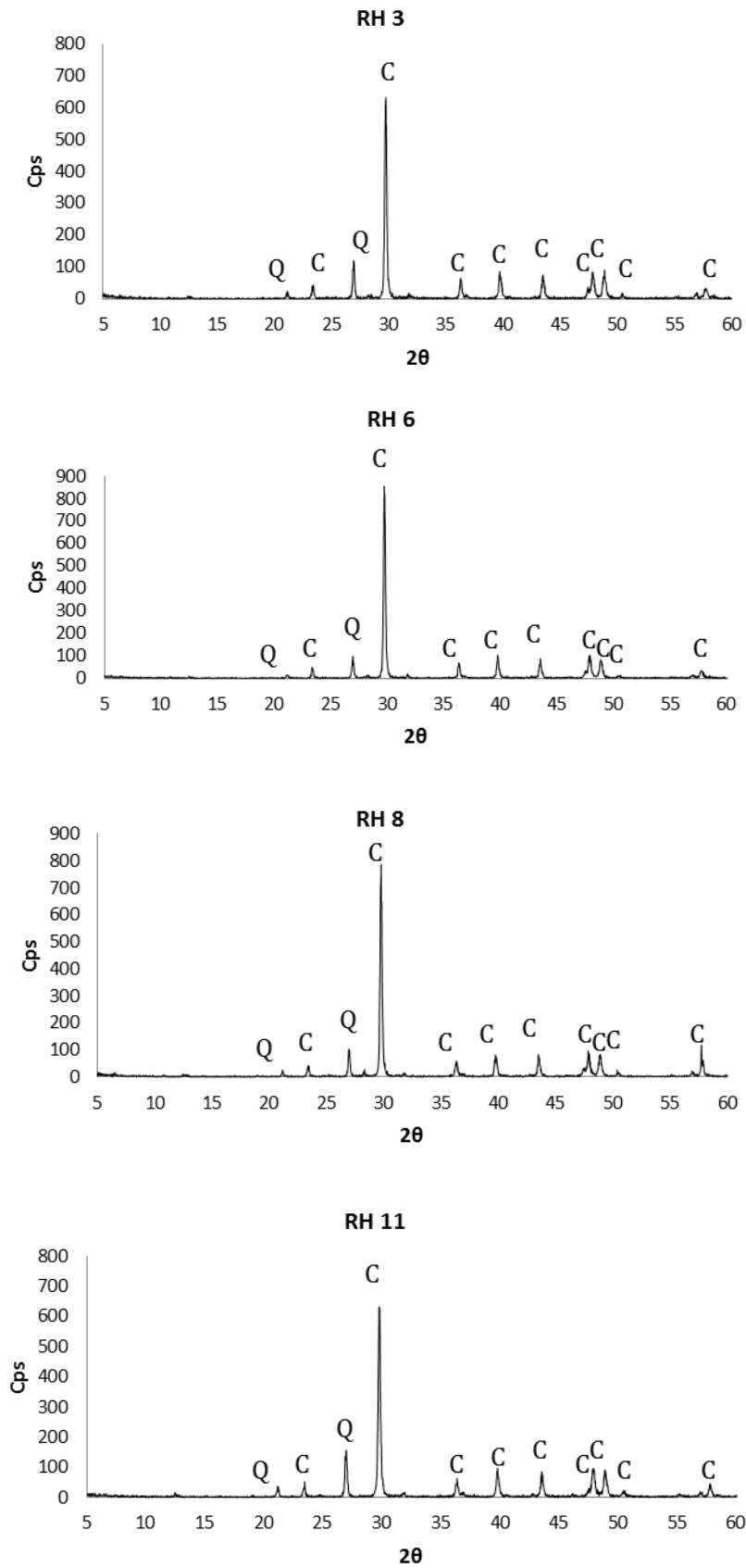
Από την ορυκτολογική ανάλυση, προέκυψε ότι ο γκριζός πωρόλιθος Ρόδου είναι ασβεστίτης σύστασης. Από τα γωνιογράμματα περίθλασης ακτινών X ταυτοποιήθηκε η ένωση του ασβεστίτη, ως κύρια ορυκτολογική φάση, ενώ διαπιστώθηκε και η ύπαρξη του χαλαζία ως δευτερεύουσα ορυκτολογική φάση. Όσον αφορά τον λευκό πωρόλιθο Ρεθύμνου διαπιστώθηκε πως είναι ασβεστίτης σύστασης, καθώς από τα γωνιογράμματα περίθλασης ακτινών X ταυτοποιήθηκε η ένωση του ασβεστίτη, ως κύρια ορυκτολογική φάση.

Πίνακας 7.2. Αποτελέσματα Ορυκτολογικής εξέτασης μέσω Περίθλασης ακτινών X

Κωδικός δείγματος	Ορυκτολογική ανάλυση
Πωρόλιθος Ρόδου	
RH 6	Ασβεστίτης (C), Χαλαζίας (Q)
RH3	Ασβεστίτης (C), Χαλαζίας (Q)
RH8	Ασβεστίτης (C), Χαλαζίας (Q)
RH11	Ασβεστίτης (C), Χαλαζίας (Q)
Πωρόλιθος Ρεθύμνου	
RE4	Ασβεστίτης (C)
RE7	Ασβεστίτης (C)
RE12	Ασβεστίτης (C)
RE16	Ασβεστίτης (C)

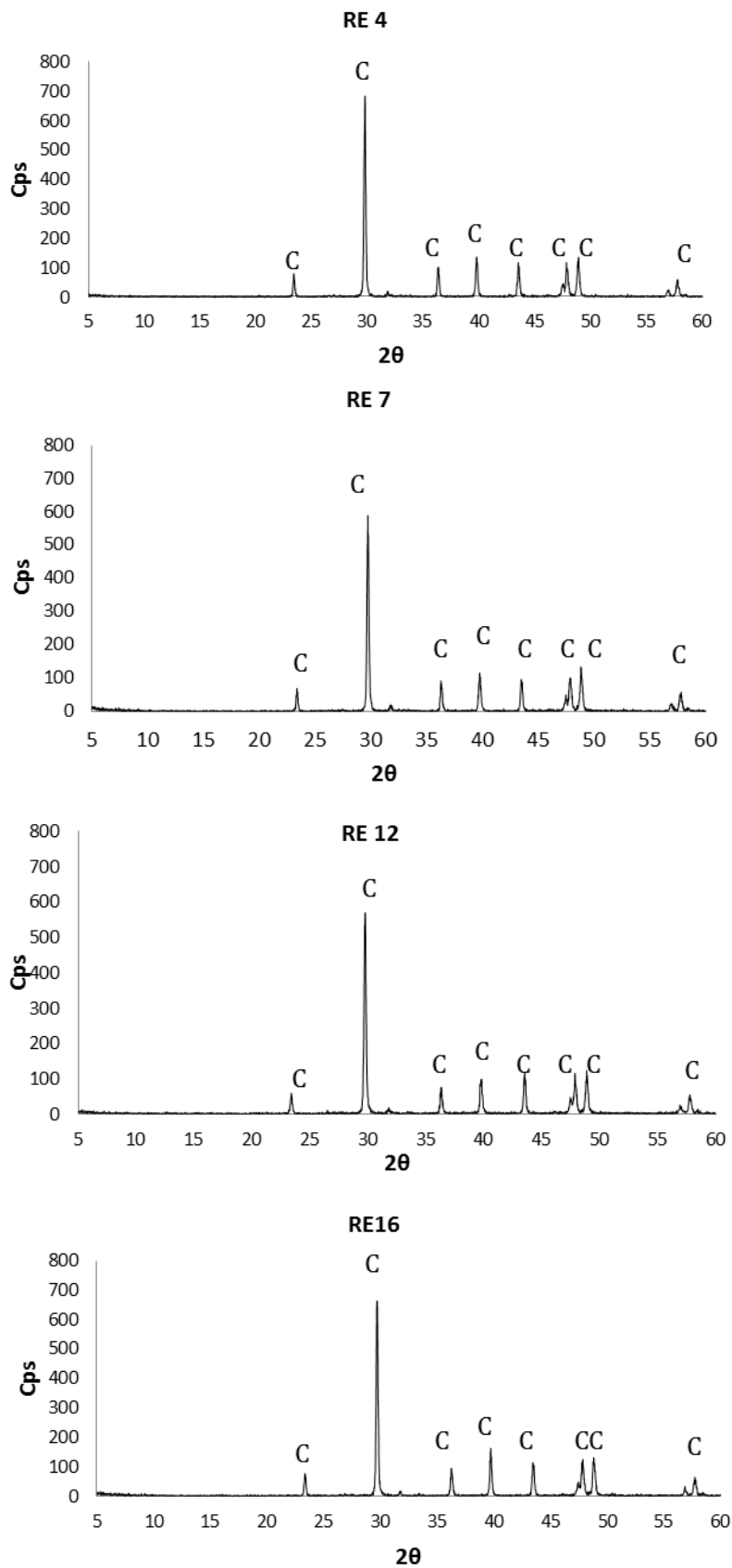
Ακολουθούν γωνιογράμματα περίθλασης ακτινών X για τους δύο λίθους.

Ι. Γκρίζος Πωρόλιθος Ρόδου



Εικόνα 7.3. Γωνιογράμματα Περίθλασης Ακτινών Χ - Γκρίζος πωρόλιθος Ρόδου

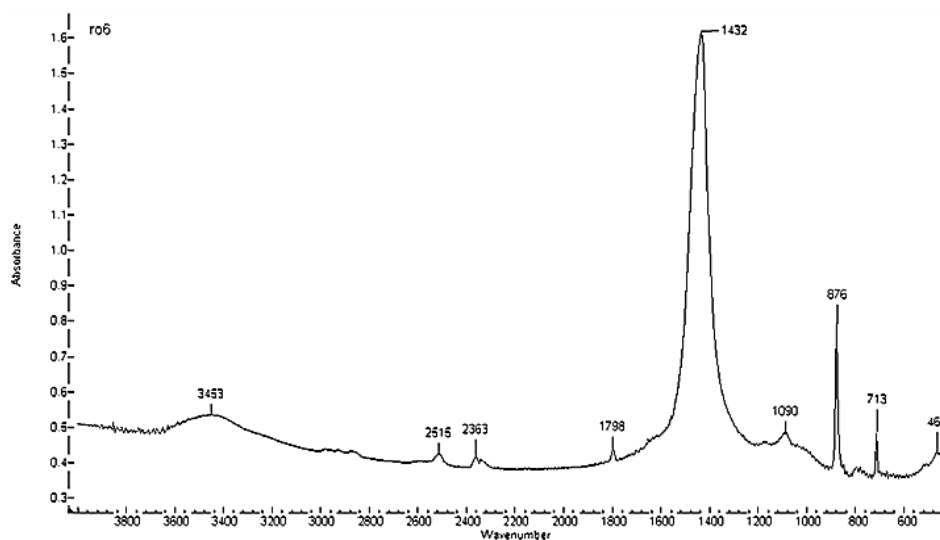
II. Λευκός Πωρόλιθος Ρεθύμνου



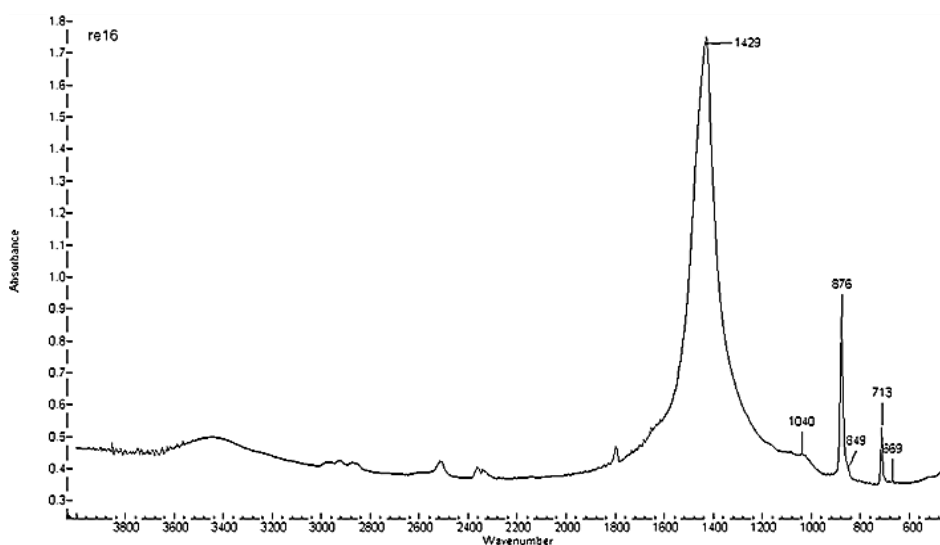
Εικόνα 7.4. Γωνιογράμματα Περίθλασης Ακτινών Χ - Λευκός Πωρόλιθος Ρεθύμνου

7.1.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Φασματοσκοπίας υπερύθρου φάσματα, παρατηρούμε ότι σε όλα τα δείγματα κυρίαρχο είναι το ασβεστικό υλικό. Παρατηρήθηκαν επίσης κορυφές που σχετίζονται με την ύπαρξη αργιλοπυριτικών προσμείξεων, καθώς και χημικά δεσμευμένου νερού. Στην Εικόνα 7.5 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά φάσματα για τους δύο λίθους.



Πωρόλιθος Ρόδου



Πωρόλιθος Ρεθύμνου

Εικόνα 7.5. Αντιπροσωπευτικά Φάσματα FT-IR για τους δύο λίθους

Όσον αφορά τον πωρόλιθο Ρόδου, η κορυφή στους 1430 cm^{-1} περίπου κυματαριθμούς, αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ανθρακικού ιόντος του ασβεστίτη, ενώ οι κορυφές στους 876 και 713 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη. Η κορυφή στους 3453 cm^{-1} κυματαριθμούς αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του δεσμού O-H του νερού, το οποίο είναι δεσμευμένο στις αργιλοπυριτικές φάσεις του λίθου. Στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου, η κορυφή στους 1429 cm^{-1} περίπου κυματαριθμούς, αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του

ανθρακικού ιόντος του ασβεστίτη, ενώ οι κορυφές στους 876 και 713 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη. Η κορυφή στους 3453 cm^{-1} κυματαριθμούς αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης του δεσμού O-H του νερού το οποίο είναι δεσμευμένο στις αργιλοπυριτικές φάσεις.

7.1.5 Χαρακτηριστικά Μικροδομής

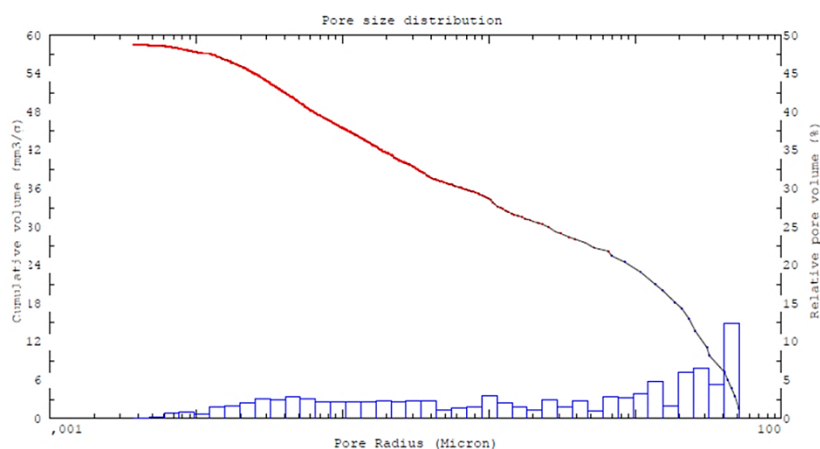
Στον Πίνακα 7.3 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των λίθων όπως αυτά εξετάστηκαν με τη μέθοδο της Πορομετρίας Υδραργύρου. Παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και η τυπική απόκλιση από 8 δείγματα από κάθε λίθο.

Πίνακας 7.3. Χαρακτηριστικά μικροδομής των δύο λίθων που ελήφθησαν μέσω της Πορομετρίας Υδραργύρου (MIP)

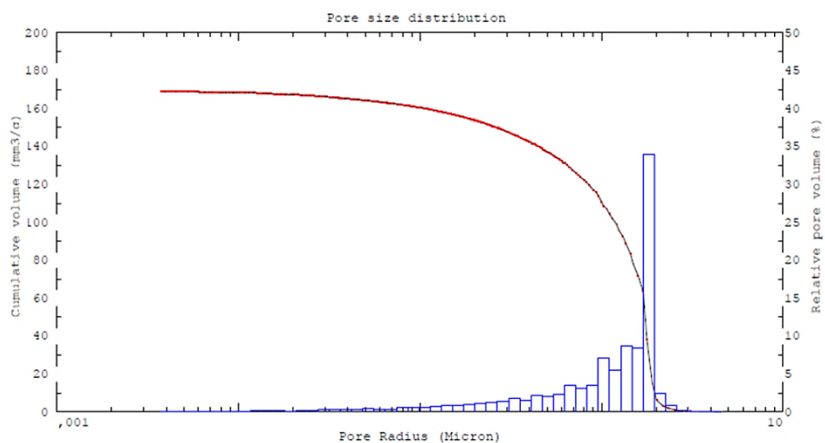
Λίθος	T.C.V. (mm^3/g)	d_{bulk} (g/cm^3)	P (%)	r_{av} (μm)	As (m^2/g)
Πωρόλιθος Ρόδου	$66,7 \pm 11,11$	$2,21 \pm 0,03$	$14,78 \pm 2,28$	$32,77 \pm 9,44$	$1,16 \pm 0,24$
Πωρόλιθος Ρεθύμνου	$168,0 \pm 8,93$	$1,82 \pm 0,05$	$30,41 \pm 1,05$	$1,63 \pm 0,22$	$1,24 \pm 0,26$

[T.C.V.: Ολικός Ειδικός όγκος, As: Ειδική Επιφάνεια, r_{av} : Μέση ακτίνα πόρων, d_{bulk} : Φαινόμενη πυκνότητα, P%: Ολικό ανοιχτό πορώδες]

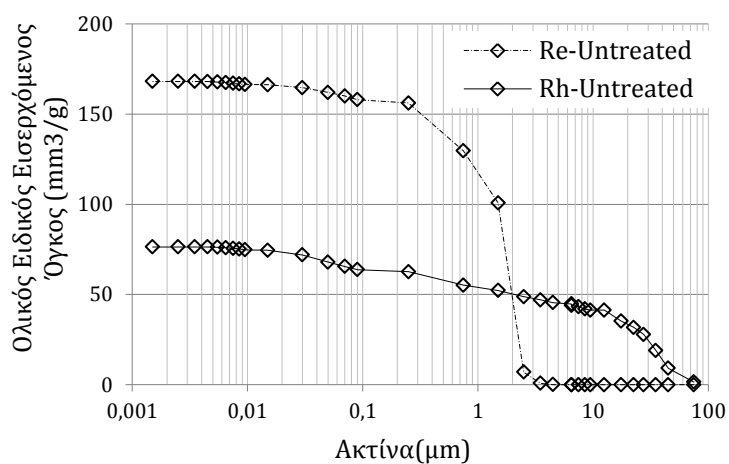
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μεθόδου συμπεραίνουμε πως ο πωρόλιθος Ρόδου παρουσιάζει ολικό ανοιχτό πορώδες $14,78\% \pm 2,28$, ενώ η τιμή της μέσης ακτίνας κυμαίνεται στο $32,77 \mu\text{m} \pm 9,44$. Όσον αφορά στον πωρόλιθο Ρεθύμνου, παρουσιάζει μεγαλύτερο ολικό ανοιχτό πορώδες καθώς η τιμή του υπολογίστηκε σε $30,41 \pm 1,05\%$, με αρκετά μικρότερη μέση ακτίνα πόρων της τάξης του $1,63 \mu\text{m} \pm 0,22$. Στην Εικόνα 7.6 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές καμπύλες κατανομής του πορώδους ως προς την ακτίνα, καθώς και συγκριτικό ιστόγραμμα κατανομής του πορώδους σε συγκεκριμένα διαστήματα ακτινών πόρου, για τους δύο λίθους.



(α)

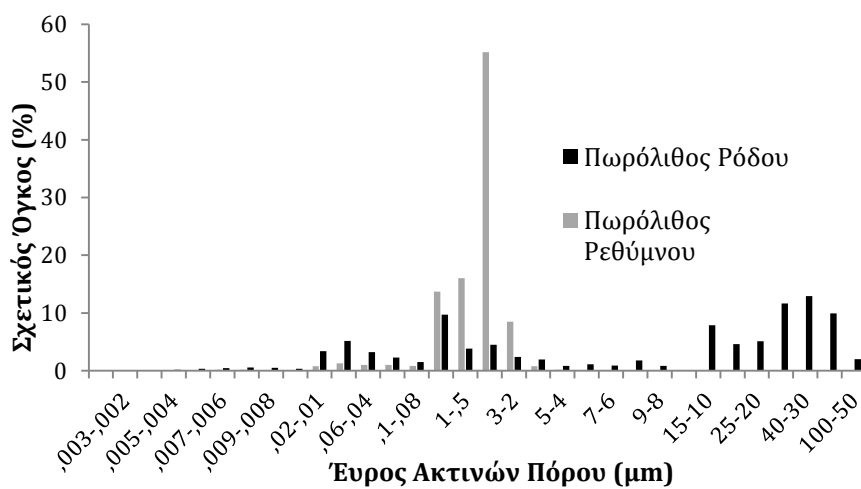


(β)



(γ)

Εικόνα 7.6 Καμπύλες κατανομής του πορώδους ως προς την ακτίνα, για τους δύο λίθους (α) Πωρόλιθος Ρόδου, (β) Πωρόλιθος Ρεθύμνου, (γ) Συγκριτικό διάγραμμα και για τους δύο λίθους



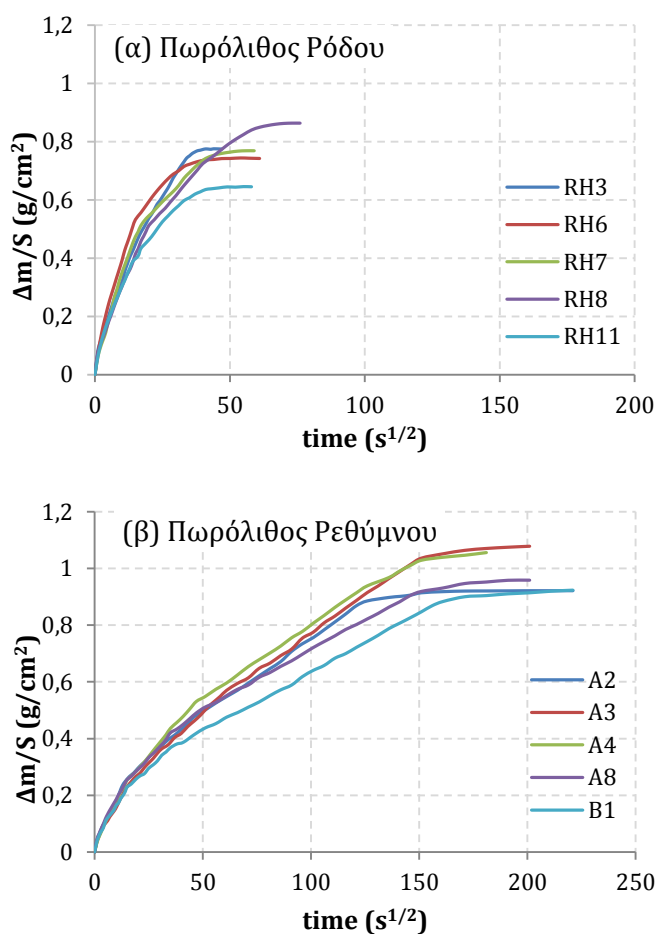
Εικόνα 7.7. Συγκριτικό ιστόγραμμα κατανομής του πορώδους σε συγκεκριμένα διαστήματα ακτίνας πόρου για τους δύο λίθους

Σύμφωνα με την Εικόνα 7.7, η κατανομή του πωρόλιθου Ρόδου παρουσιάζει μετατόπιση προς μεγαλύτερες ακτίνες πόρων και παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος κατανομής σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρεθύμνου. Ο τελευταίος παρουσιάζει μεγαλύτερη ομοιογένεια ως προς το μέγεθος των πόρων, ενώ η κατανομή του είναι μετατοπισμένη προς μικρότερες ακτίνες.

7.1.6 Υγρομετρικές Ιδιότητες

Προσδιορισμός του συντελεστή υδατοαπορρόφησης

Οι μετρήσεις του συντελεστή υδατοαπορρόφησης πραγματοποιούνται βάσει προτυποποιημένης διαδικασίας¹¹⁰. Ακολούθως της δοκιμής υδατοαπορρόφησης, κατασκευάζεται για κάθε δοκίμιο η καμπύλη της μεταβολής της μάζας προς την επιφάνεια ρόφησης ($\Delta m/S$) συναρτήσεως του χρόνου ($t^{1/2}$). Ο συντελεστής C σε $g/cm^2s^{1/2}$ προκύπτει από τον υπολογισμό της κλίσης του αρχικού τμήματος της καμπύλης. Υπολογίζεται επίσης το ποσοστό πρόσληψης νερού (%) ανά δοκίμιο, παράμετρος η οποία δίνει πληροφορίες για την υγρασία κορεσμού των ακατέργαστων υλικών, βάσει της παρακάτω σχέσης: $\Delta W(\%) = [(m_{υγρού} - m_{ξηρού}) / m_{ξηρού}] \times 100$. Στην Εικόνα 7.8 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές καμπύλες για 5 δείγματα από τον κάθε λίθο. Ακολούθως, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συντελεστών υδατοαπορρόφησης καθώς και του % αποροφούμενου νερού μετά την εφαρμογή της μεθόδου σε 20 δείγματα από κάθε λίθο.



Εικόνα 7.8. Καμπύλες Υδατοαπορρόφησης μέσω Τριχοειδούς αναρρίχησης για ακατέργαστα δείγματα από τον κάθε λίθο.

Πίνακας 7.4. Υγρομετρικές Ιδιότητες των δύο λίθων: Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης C, Ποσοστό Πρόσληψης Νερού ($\Delta W\%$), Ρυθμός Διάδοσης Υδρατμών (WVT), Περαιτότητα (Permeance) και Διαπερατότητα (Permeability) σε Υδρατμούς.

Λίθος	C (g/cm ² s ^{1/2})	ΔW (%)	WVT (g/h*m ²)	Permeance (g/Pa*s*m ²)	Permeability (g/Pa*s*m)
Πωρόλιθος	0,0323	6,81	4,46	5,56E-09	8,67E-11
Ρόδου	±	±	±	±	±
Πωρόλιθος	0,012	1,27	1,48	1,85E-09	2,78E-11
Ρεθύμνου	0,0171	11,28	5,87	8,99E-09	1,35E-10
Ρεθύμνου	±	±	±	±	±
Ρεθύμνου	0,003	0,953	0,18	2,78E-10	4,17E-12

Με βάση τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε ότι οι δύο λίθοι παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ως προς την υγρομετρική συμπεριφορά. Κάτι τέτοιο οφείλεται κυρίως στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μικροδομής ανάμεσα στους δύο λιθότυπους. Έτσι, ο πωρόλιθος Ρόδου, ενώ παρουσιάζει μεγαλύτερο συντελεστή υδατοαπορρόφησης, παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό του πρόσληψης νερού (%) μέσω τριχοειδούς ρόφησης σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρεθύμνου. Ο πωρόλιθος Ρόδου παρουσιάζει μία περισσότερο ανομοιογενή κατανομή του πορώδους, και μεγαλύτερο εύρος πόρων, χαρακτηριστικό το οποίο δύναται να επιταχύνει τους μηχανισμούς ρόφησης. Από την άλλη, η μεγαλύτερη τιμή ολικού ανοιχτού πορώδους του πωρόλιθο Ρεθύμνου, συμβάλλει στην πρόσληψη μεγαλύτερου ποσοστού νερού μέσω τριχοειδούς ρόφησης από τον πωρόλιθο Ρόδου.

Προσδιορισμός της διαπερατότητας των λίθων σε υδρατμούς

Μέσω του προσδιορισμού της διαπερατότητας (Permeability) σε υδρατμούς, της περαιτότητας (Permeance) και του ρυθμού διάδοσης υδρατμών (WVT), διαπιστώθηκε πως ο πωρόλιθος Ρεθύμνου παρουσιάζει υψηλότερες τιμές διαπερατότητας σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρόδου. Οι μέσες τιμές που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου σε 12 δείγματα από τον κάθε λίθο παρουσιάζονται στον παραπάνω Πίνακα 7.4. Ομοίως, οι διαφορές ανάμεσα στους δύο λίθους οφείλονται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μικροδομής. Ο περισσότερο πορώδης και με μικρότερους πόρους πωρόλιθος Ρεθύμνου παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές διαπερατότητας σε υδρατμούς, σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρόδου που έχει μικρότερο ολικό πορώδες.

7.1.7 Φυσικό-μηχανικά χαρακτηριστικά

Υπερηχοσκόπηση

Μέσω της Υπερηχοσκόπησης, μελετήθηκε η ταχύτητα διάδοσης υπερήχων σε κυβικά δοκίμια για τα δύο είδη λίθων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή PUNDIT με συχνότητα παλμού 54kHz, όπου ένας πομπός και ένας δέκτης εφαρμόστηκαν ταυτόχρονα σε δύο παράλληλες πλευρές του κυβικού δείγματος. Η τιμή της ταχύτητας διάδοσης διαμήκους κύματος για κάθε κυβικό δείγμα αποτελεί τη μέση τιμή 3 μετρήσεων στις τρεις αντίθετες κυβικές πλευρές. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε το

δυναμικό μέτρο ελαστικότητας μέσω της εξίσωσης $E=dn^2$, όπου d η φαινόμενη πυκνότητα του λίθου. Η φαινόμενη πυκνότητα υπολογίστηκε μέσω του προσδιορισμού της μάζας των δοκιμίων μετά από ξήρανση στους 105°C για 24h και του όγκου, μέσω των διαστάσεων των δοκιμίων. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε 20 δείγματα από κάθε λίθο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.5. Επιπλέον, με την τεχνική της θερμομηχανικής ανάλυσης (TMA) υπολογίστηκε ο συντελεστής θερμικής διαστολής των εξεταζόμενων υλικών α , όπου παρουσιάζονται στον ίδιο πίνακα.

Πίνακας 7.5. Ταχύτητα διάδοσης υπερήχων V , δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E , φαινόμενη πυκνότητα d_b και συντελεστής θερμικής διαστολής α

Λίθος	V (m/s)	E (GPa)	d_b (g/cm ³)	α (1/K)
Πωρόλιθος Ρόδου	3340,42 ± 278,43	21,56 ± 3,57	1,92 ± 0,12	6,29 x 10 ⁻⁶
Πωρόλιθος Ρεθύμνου	3467,26 ± 149,32	22,04 ± 1,90	1,83 ± 0,03	4,030 x 10 ⁻⁶

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, ο πωρόλιθος Ρεθύμνου χαρακτηρίζεται από ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές ταχύτητας υπερήχων και δυναμικού μέτρου ελαστικότητας σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρόδου. Ωστόσο, λόγω της μεγάλης ανομοιογένειας που παρουσιάζει ο πωρόλιθος Ρόδου, οι μετρήσεις παρουσίασαν μεγάλες τιμές τυπικής απόκλισης. Δεδομένου αυτού, η εφαρμογή υπερηχοσκόπησης θεωρείται περισσότερο κατάλληλη για την εφαρμογή στον πωρόλιθο Ρεθύμνου.

7.2 Εφαρμογή των υλικών στερέωσης σε δοκίμια στο εργαστήριο

Ακολούθως πραγματοποιείται εφαρμογή των συνθέσεων των τροποποιημένων σωματιδιακών νανοϋλικών σε κυβικά δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου και Ρεθύμνου. Στον Πίνακα 7.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συνθέσεις των υλικών που εφαρμόστηκαν, σύμφωνα με τη χρονική ακολουθία που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 7.6. Οι συνθέσεις των νανοϋλικών που εφαρμόστηκαν σε δοκίμια λίθου

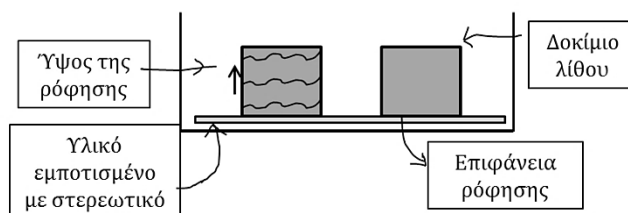
Όνομα σύνθεσης	Πυριτική βάση/ νανοδιασπορά/ επιπλέον Διαλύτης (vol%)	Αναλογία Μαζών TiO ₂ :SiO ₂	Αριθμός Δειγμάτων Ρόδος (RH)	Αριθμός Δειγμάτων Ρέθυμνο (RE)
PMCI_1	39/44,9/16,1	5:1	4	4
PMCE_1	39/44,9/16,1	5:1	4	4
BINDER1	100/0/0	-	4	4
PMCI_2	39/44,9/16,1	5:1	3	3
PMCE_2	39/44,9/16,1	5:1	3	3
PMCI_3	39/44,9/16,1	5:1	3	3

PMCE_3	39/44,9/16,1	5:1	3	3
PMCB0_1	41,6/41,6/16,8	2:1	3	3
PMCB0_2	44,8/34,3/20,8	2,5:1	3	3
PMCB1	70/30/0	1:1	2	3
PMCB005_1	30/70/0	1:1	3	3
BINDER2	100/0/0	-	3	3
PMC1:1	70/30/0	1:1	4	3
PMC05:1	70/30/0	0,5:1	2	2
BN	70/30/0	0:1	3	2
BINDER 3	100/0/0	-	3	2

7.2.1 Μέθοδος Εφαρμογής

Οι συνθέσεις των υλικών εφαρμόστηκαν μέσω τριχοειδούς ρόφησης σε δοκίμια διαστάσεων 5x5x5cm, σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ και σχετικής υγρασίας $50\pm 5\%$. Η μέθοδος της τριχοειδούς ρόφησης προσομοιάζει τις περισσότερες τεχνικές εφαρμογής, κατά τις οποίες ο εμποτισμός στον λίθο γίνεται διαμέσου των τριχοειδών. Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής θα πρέπει να αποφεύγονται συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας. Εάν η σχετική υγρασία ή η περιεκτικότητα του λίθου σε υγρασία είναι πολύ υψηλή όταν εφαρμόζεται η στερέωση, υπάρχει ο κίνδυνος η γέλη πυριτίας να καθιζάνει απευθείας στην επιφάνεια δημιουργώντας έτσι στιλπνότητα ή αργότερα γκρίζες εναποθέσεις, επηρεάζοντας τα εμφανισιακά κριτήρια του λίθου²⁹.

Κατά την εφαρμογή, τα κυβικά δοκίμια τοποθετήθηκαν σε δοχείο το οποίο περιείχε στον πυθμένα του απορροφητικές κομπρέσες εμποτισμένες με στερεωτικό υλικό και αφέθηκαν μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία της ρόφησης (Εικόνα 7.9). Το δοχείο τροφοδοτούνταν με στερεωτικό υλικό ανά τακτά διαστήματα. Προκειμένου να μειωθεί το φαινόμενο της εξάτμισης, το δοχείο καλυπτόταν με πλαστική μεμβράνη. Απαραίτητο ήταν να αφαιρείται το πλεονάζον υλικό από τις επιφάνειες στο τέλος της εφαρμογής προκειμένου να αποφεύγεται ο εμποδισμός της διαπνοής της επιφάνειας ή της διείσδυσης των υλικών στο λίθο, ή τυχόν επιφανειακές αποθέσεις που αλλοιώνουν τα εμφανισιακά χαρακτηριστικά του λίθου.



Εικόνα 7.9. Σχηματική περιγραφή της μεθόδου εφαρμογής της στερέωσης

Κατά τις 3 πρώτες ώρες της εφαρμογής πραγματοποιήθηκε καταγραφή της μάζας των δοκιμίων, προκειμένου να ερευνηθεί ο ρυθμός μεταβολής της μάζας κατά τη διάρκεια της εφαρμογής.

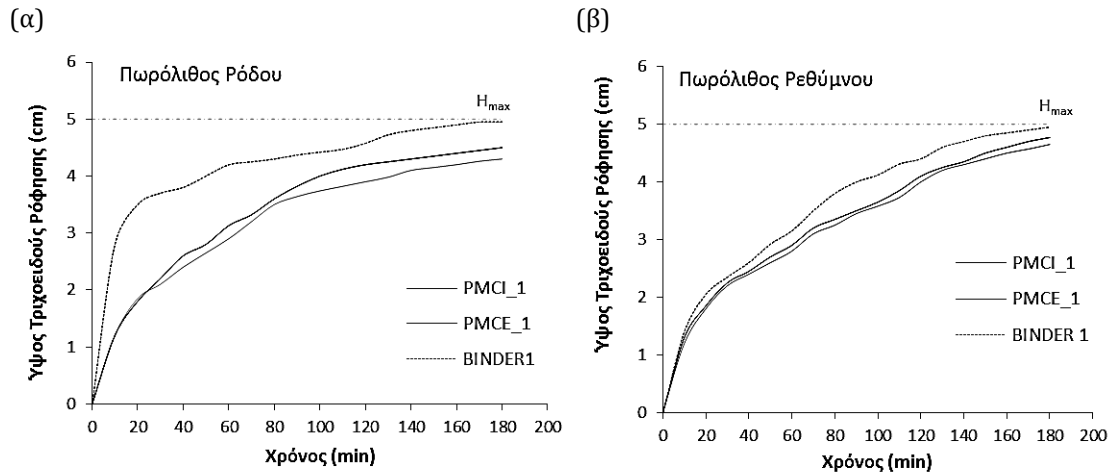


Εικόνα 7.10. Εφαρμογή της στερέωσης με καταγραφή της μάζας των δοκιμίων

7.2.2 Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά τη διάρκεια της εφαρμογής

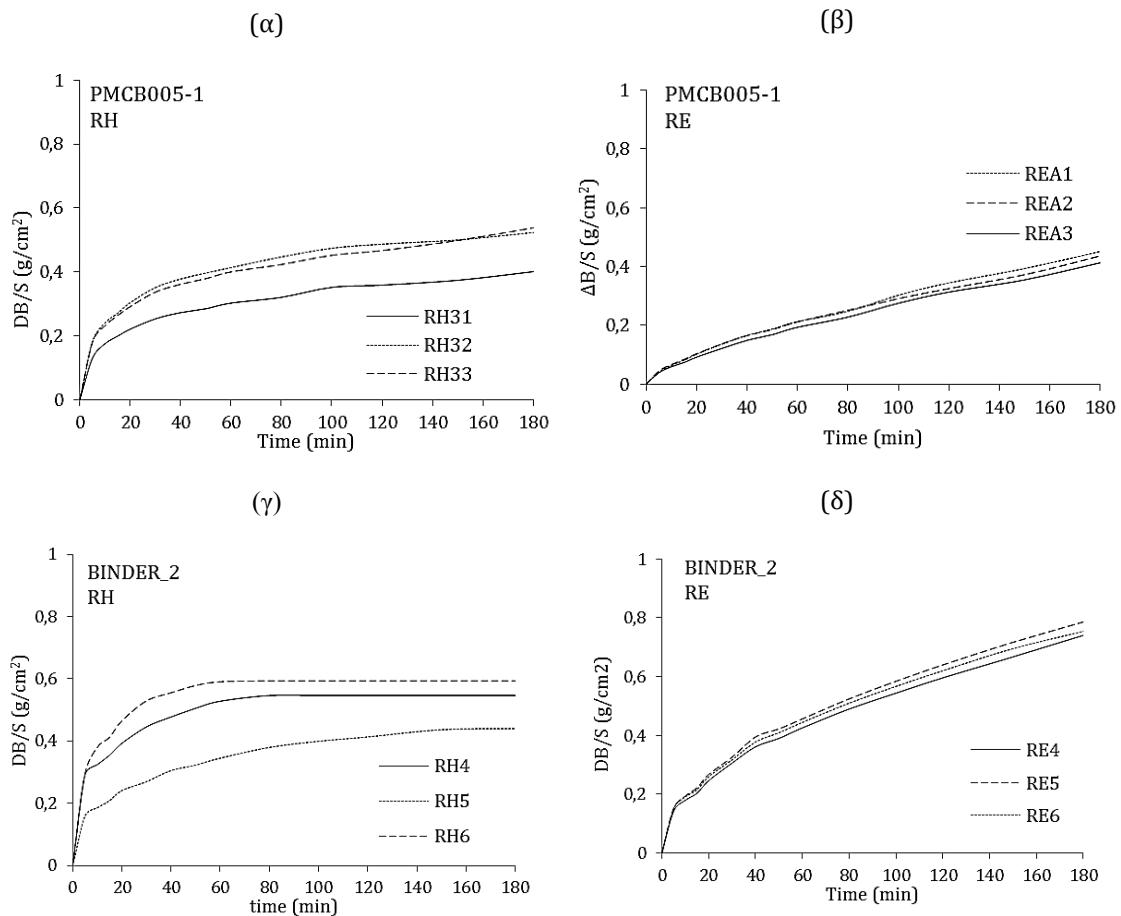
Προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τον ρυθμό απορρόφησης της κάθε σύνθεσης από τα διαφορετικά είδη λίθου, πραγματοποιήθηκε καταγραφή της μάζας των δοκιμίων. Για χρονικό διάστημα 180 λεπτών από την έναρξη της ρόφησης, τα δείγματα ζυγίζονταν ανά κατάλληλες χρονικές στιγμές ώστε να προσδιοριστεί ο ρυθμός μεταβολής της μάζας κατά τη διάρκεια της εφαρμογής. Σε κάποιες περιπτώσεις καταγράφηκε το ύψος της τριχοειδούς ρόφησης κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, το οποίο αποτελεί ένδειξη του βάθους διείσδυσης του υλικού. Παρακάτω παρουσιάζονται αποτελέσματα, της καταγραφής τόσο του ύψους όσο και της μεταβολής της μάζας των δοκιμίων κατά τη διάρκεια της εφαρμογής.

Στην Εικόνα 7.11 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής του ύψους μέσω τριχοειδούς ρόφησης 3 διαφορετικών συνθέσεων, κατά τη διάρκεια εφαρμογής σε δοκίμια των δύο λιθότυπων (RH, RE). Από τις καμπύλες τις Εικόνας 7.11 προκύπτει πως αρχικά υπάρχει μεγαλύτερη μεταβολή του ύψους, η οποία μειώνεται με το χρόνο και για τους δύο λίθους. Στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου παρατηρήθηκε οπτικά ότι οι συνθέσεις δεν ανέρχονται ομοιόμορφα σε όλες τις πλευρές σε αντίθεση με τον πωρόλιθο Ρεθύμνου που παρουσίασε μεγαλύτερη ομοιομορφία.



Εικόνα 7.11. Το ύψος της τριχοειδούς ρόφησης κατά τη διάρκεια διαφορετικών εφαρμογών (α) Πωρόλιθος Ρόδου, (β) Πωρόλιθος Ρεθύμνου

Στην Εικόνα 7.12 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής της μάζας κατά την εφαρμογή τροποποιημένου σωματιδιακού νανοϋλικού (PMCB005_1) σε 6 κυβικά δοκίμια καθώς και μη τροποποιημένου πυριτικού αιθυλεστέρα (BINDER 2), επίσης σε 6 δοκίμια λίθου.

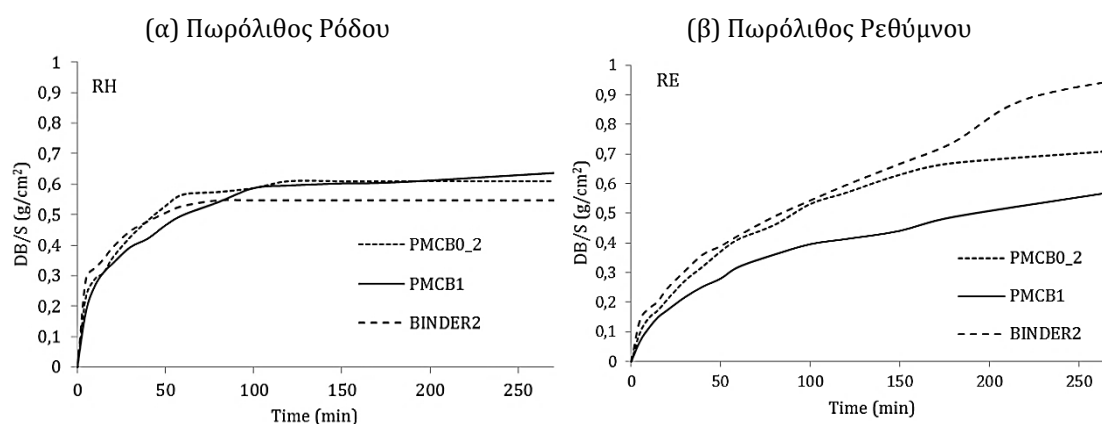


Εικόνα 7.12. Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά τη διάρκεια της εφαρμογής στα δύο είδη λίθων (α): PMC- Ρόδος, (β):PMC-Ρέθυμνο, (γ): Binder- Ρόδος, (δ): Binder- Ρέθυμνο

Σύμφωνα με τις καμπύλες, παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση του πωρόλιθου

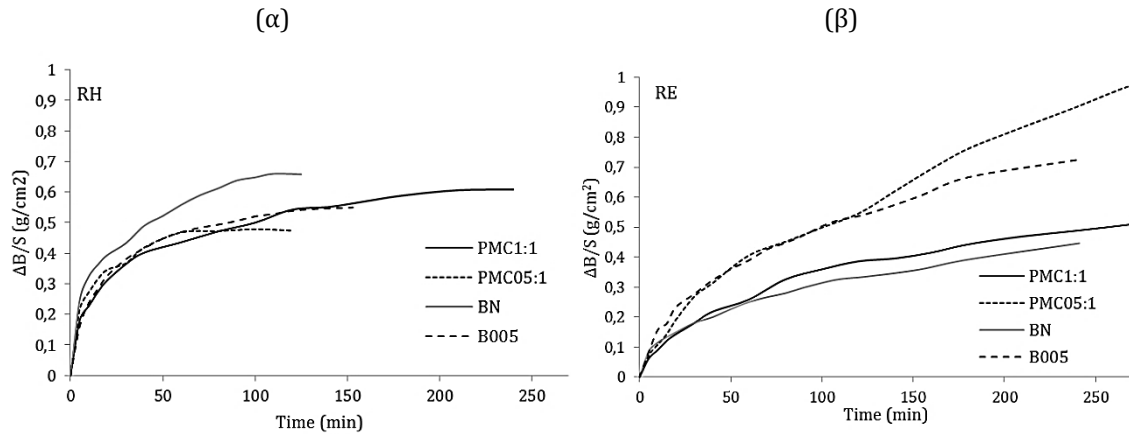
Ρόδου (Εικ.7.12α, 7.12γ) αρχικά η ταχύτητα ρόφησης είναι μεγαλύτερη και μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Η δε διαδικασία ρόφησης ολοκληρώνεται εντός των 180 πρώτων λεπτών. Στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου (Εικ.7.12β, 7.12δ), αρχικά παρατηρείται μία αύξηση της ταχύτητας και στη συνέχεια η καμπύλη προσομοιάζει γραμμική πορεία. Για την ολοκλήρωση της διαδικασίας της ρόφησης χρειάστηκε η πάροδος πολύ μεγαλύτερου χρονικού διαστήματος που έφτανε τις 5 ώρες. Σύμφωνα με τις καμπύλες, στα 180 λεπτά εφαρμογής, η καμπύλες συνεχίζουν να έχουν ανοδική τάση για όλα τα δείγματα, κάτι που σημαίνει ότι δεν ολοκληρώνεται η ρόφηση εντός των 3 πρώτων ωρών. Επιπλέον, στην περίπτωση της εφαρμογής των συνθέσεων Binder, η διαδικασία της ρόφησης ακολουθεί πιο γρήγορη κινητική και για τα δύο είδη λίθου. Οι διαφορές που παρουσιάστηκαν ως προς την απορροφητική ικανότητα ανάμεσα στους σχετίζονται με τα διαφορετικά χαρακτηριστικά μικροδομής.

Στην Εικόνα 7.10 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής της μάζας των δοκιμών για 3 διαφορετικές συνθέσεις (PMCB0_2, PMCB1, BINDER2) που εφαρμόστηκαν στους δύο λίθους. Σύμφωνα με την εικόνα, παρατηρείται ότι κατά την εφαρμογή της πυριτικής βάσης, ο ρυθμός μεταβολής της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας είναι ελαφρά αυξημένος σε σχέση με τα άλλα υλικά. Παρόλα αυτά στην πλειονότητα των εφαρμογών με τα τροποποιημένα σωματιδιακά υλικά δεν παρατηρήθηκαν δυσκολίες κατά την εφαρμογή ως προς τον εμποτισμό του λίθου, παρά την μικρή αύξηση του ιξώδους που δύναται να προκαλεί η προσθήκη των κολλοειδών νανοδιασπορών σε πυριτική μήτρα⁹⁰.



Εικόνα 7.13. Μεταβολή της μάζας των δοκιμών κατά τη διάρκεια της εφαρμογής για τα δύο είδη λίθων για 3 διαφορετικές εφαρμογές (α): Ρόδος, (β): Ρέθυμνο

Τέλος, στην Εικόνα 7.14 παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα για τις συνθέσεις PMC1:1, PMC05:1, BN, B005 (βλ. Πίνακα 6.5, Κεφ.6) για κάθε είδος λίθου. Παρατηρήθηκαν και πάλι διαφοροποιήσεις στη μεταβολή της μάζας των δοκιμών ανάμεσα στα δύο είδη λίθων που οφείλονται τόσο στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μικροδομής των δύο λίθων, όσο και στις διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις συνθέσεις (όπως η αναλογία των σωματιδίων στη σύσταση).



Εικόνα 7.14. Μεταβολή της μάζας των δοκιμών κατά τη διάρκεια της εφαρμογής για τα δύο είδη λίθων για 4 διαφορετικές συνθέσεις (α): PMC- Ρόδος, (β):PMC-Ρέθυμνο

Συνοψίζοντας, στην πλειονότητα των εφαρμογών παρατηρήθηκε ότι η διαδικασία της ρόφησης ολοκληρώνεται ταχύτερα στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου, ωστόσο, παρουσιάζει μικρότερη μεταβολή της μάζας κατά την εφαρμογή. Αντίθετα, στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου η ρόφηση διαρκεί χρονικό διάστημα αρκετά μεγαλύτερο των 180 λεπτών, ενώ παρουσιάζει μεγαλύτερη μεταβολή μάζας σε σχέση με τον πωρόλιθο Ρόδου. Όσον αφορά τις εφαρμογές των αρχικών συνθέσεων PMC (με αναλογία $TiO_2:SiO_2=5$) στα κυβικά δοκίμια, παρατηρήθηκε δυσκολία κατά την εφαρμογή, κυρίως στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου ο οποίος διακρίνεται από μικρότερη ακτίνα πόρων. Μέσω της εξέλιξης της διαδικασίας της σύνθεσης, η βελτιωμένη μορφή του τροποποιημένου σωματιδιακού νανοϋλικού παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα εμποτισμού. Συνεπώς, μέσω της βελτιστοποίησης της διαδικασίας της σύνθεσης επιτυγχάνεται καλύτερη διείσδυση και απορρόφηση των υλικών.

Κεφάλαιο 8. Παρακολούθηση, έλεγχος και αποτίμηση της συμβατότητας και επιτελεσματικότητας των στερεωτικών υλικών

8.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και η συζήτηση αποτελεσμάτων, που προέκυψαν από την αποτίμηση της συμβατότητας και αποτελεσματικότητας των τροποποιημένων σωματιδιακών στερεωτικών υλικών, μετά το πέρας ενός μήνα από την κάθε εφαρμογή. Προκειμένου να διερευνηθούν οι μεταβολές στα φυσικοχημικά και φυσικο-μηχανικά χαρακτηριστικά των κατεργασμένων λίθων, εφαρμόστηκαν ενόργανες και μη καταστρεπτικές τεχνικές και μέθοδοι αποτίμησης πριν και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων, σύμφωνα με τα κριτήρια αποτίμησης των συμβατότητας και αποτελεσματικότητας στερεωτικών υλικών^{3 28}.

Στον Πίνακα 8.1 παρουσιάζεται η μεθοδολογία αποτίμησης των εφαρμογών, με τις παραμέτρους που μελετήθηκαν, τις τεχνικές και μεθόδους αποτίμησης, τα χαρακτηριστικά των οργάνων και τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 8.1. Παράμετροι, Τεχνικές & Μέθοδοι Αποτίμησης, Χαρακτηριστικά Οργάνων και Πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν

Παράμετρος	Τεχνικές & Μέθοδοι	Χαρακτηριστικά Οργάνων & Πρότυπα
Απόθεση Στερεωτικού Υλικού (%)	Καταγραφή της διακύμανση της μάζας των δοκιμίων	
Βάθος Διείσδυσης	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDX)	SEM, Quanta 200, Fei, Philips
Μορφολογία Επιφανειών	Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM)	i-Scope – Moritex
Χρωματικές Παράμετροι, Συνολική Διαφορά Χρώματος (ΔΕ*)	Φασματοφωτομετρία	LMG183, Dr. Lange Spectrocolor, CIELab colour space 1976, EN 15886:2010 ¹¹⁹ ASTM D2244 - 93(2000) ¹²⁰
Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης (C), Ρόφηση νερού (%), Πορώδες προσβάσιμο σε νερό	Υδατοαπορρόφηση μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης	UNI EN 15801 (2010) ¹¹⁰ UNI 10859:2000 ¹¹¹
Διαπερατότητα, Περρατότητα, Ρυθμός Διάδοσης Υδρατμών	Προσδιορισμός Διαπερατότητας σε υδρατμούς	ASTM E96-01 2008 ¹¹²
Χαρακτηριστικά Μικροδομής	Πορομετρία υδραργύρου (MIP)	Porosimeter Macropores 120 & Pascal 440 series, Thermo Electron, ASTM D4404–84 ¹³² , Normal 4/80
Ταχύτητα διάδοσης Υπερήχων (U), Δυναμικό μέτρο	Υπερηχοσκόπηση (US)	PUNDIT 6, CNS Farnell ASTM D2845 – 08 ^{133 134}

¹³² ASTM D4404 – 84 (Reapproved 1998) Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry

¹³³ ASTM C597 – 09, Standard Test Method for Pulse Velocity through Concrete

Ελαστικότητα (E)		
Συντελεστής θερμικής διαστολής (α)	Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA)	TMA 402, Netzsch ASTM E 831 – 05 ¹³⁵
Ανθεκτικότητα σε δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης	Δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε κύκλους Na ₂ SO ₄	DIN 52111 ¹²³

Αρχικά πραγματοποιήθηκε καταγραφή της μάζας των δοκιμών προκειμένου να προσδιοριστεί η τελική (%) Ξηρή Απόθεση του υλικού στο εσωτερικό του λίθου. Η μορφολογία των επιφανειών εξετάστηκε με Μικροσκοπία Οπτικών Ινών πριν και μετά τις εφαρμογές των συνθέσεων. Στην συνέχεια, δείγματα προερχόμενα από διαφορετικά βάθη από την επιφάνεια ρόφησης των δοκιμών, εξετάστηκαν μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με στοιχειακή ανάλυση (SEM-EDX), προκειμένου να διερευνηθεί το βάθος διείσδυσης. Για την αποτίμηση των χρωματικών χαρακτηριστικών του λίθου, πραγματοποιήθηκε μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων με φασματοφωτόμετρο (LMG183, Dr. Lange Spectrocolor) πριν και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων, προκειμένου να προσδιοριστεί η συνολική διαφορά χρώματος (ΔE^*). Οι μεταβολές στις υγρομετρικές ιδιότητες του λίθου μελετήθηκαν με εφαρμογή υδατοαπορρόφησης μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης στα δοκίμια πριν και μετά την εφαρμογή, καθώς και μέσω προσδιορισμού της διαπερατότητας σε υδρατμούς. Οι διαφοροποιήσεις στα χαρακτηριστικά μικροδομής μελετήθηκαν μέσω Πορομετρίας Υδραργύρου και μέσω προσδιορισμού του Πορώδους προσβάσιμου στο νερού. Η μεταβολή στην ταχύτητα υπερήχων και το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας προσδιορίστηκε μέσω φορητής διάταξη υπερήχων, ενώ η μελέτη του συντελεστή θερμικής διαστολής πραγματοποιήθηκε μέσω εφαρμογής Θερμομηχανικής ανάλυσης (TMA). Τέλος, προκειμένου να διερευνηθεί η ανθεκτικότητα των τροποποιημένων σωματιδιακών νανοϋλικών σε επιθετικό διαβρωτικό περιβάλλον όπως είναι η δράση των διαλυτών αλάτων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε κύκλους αλάτων θειικού νατρίου.

8.2 Μεταβολή της μάζας των δοκιμών μετά την εφαρμογή των συνθέσεων

Η διακύμανση της μάζας των δοκιμών καταγράφηκε μέχρι την σταθεροποίησή της (~30 ημέρες). Στην συνέχεια προσδιορίστηκε η Απόθεση (%) του υλικού στο εσωτερικό του λίθου, σε σχέση με την αρχική μάζα του δοκιμίου, ως εξής:

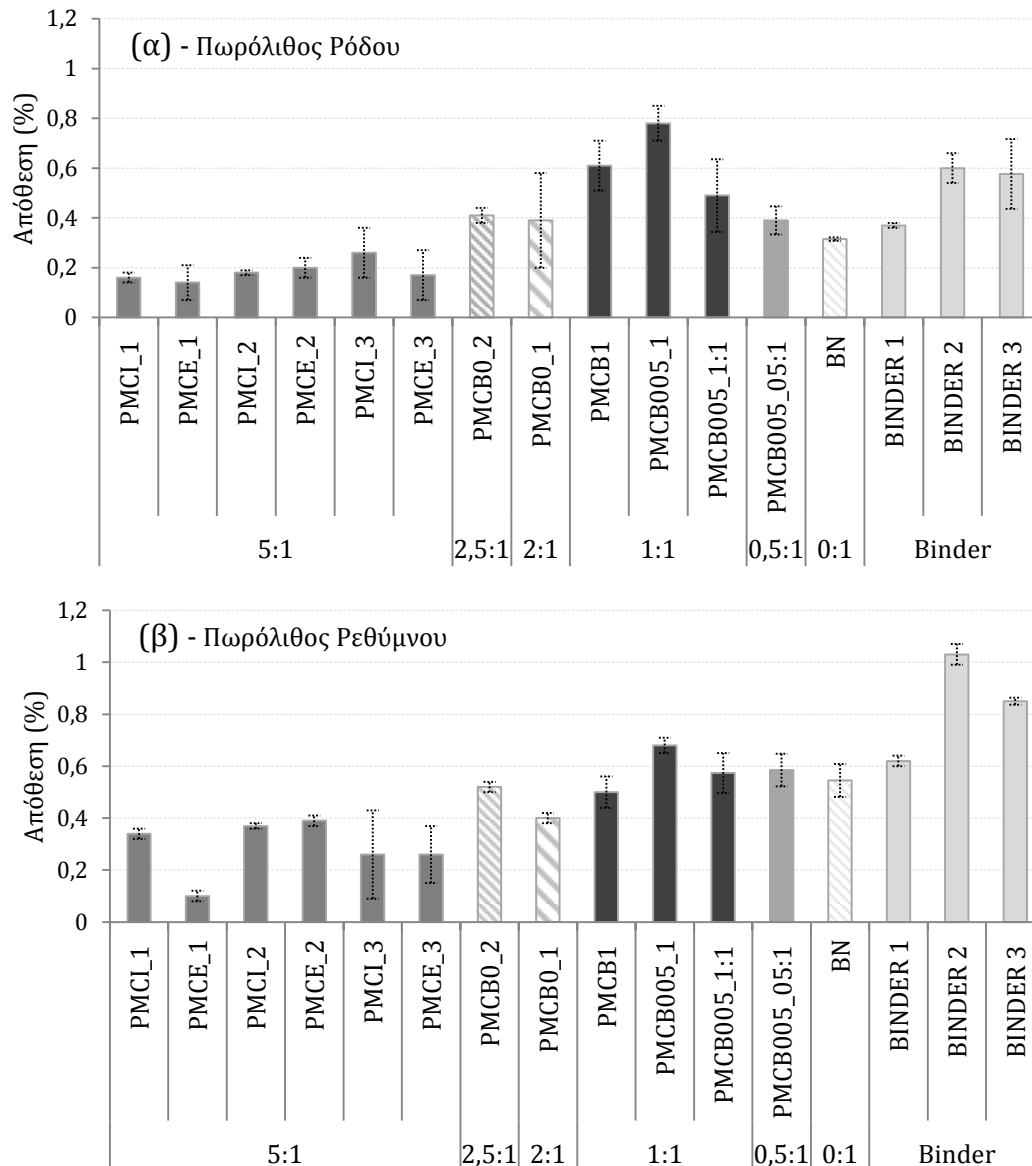
$$\text{Απόθεση \%} = (M_{\alpha} - M_{\kappa}) / M_{\alpha} * 100 \quad (8.1)$$

όπου M_{α} είναι η αρχική μάζα του δοκιμίου και M_{κ} είναι η μάζα του κατεργασμένου.

Στην Εικόνα 8.1 παρουσιάζεται απόθεση υλικού (%) (μέσες τιμές και τυπική απόκλιση) για συνθέσεις που έχουν παρουσιαστεί (η σύσταση των συνθέσεων παρατίθεται στον Πίνακα 5.5) για τα δύο είδη λίθου. Στον οριζόντιο άξονα σημειώνονται τα ονόματα των συνθέσεων καθώς και η αναλογία σωματιδίων TiO₂:SiO₂ για την κάθε σύνθεση.

¹³⁴ ASTM D2845 – 08, Standard Test Method for Laboratory Determination of Pulse Velocities and Ultrasonic Elastic Constants of Rock

¹³⁵ ASTM E 831 – 05 Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis

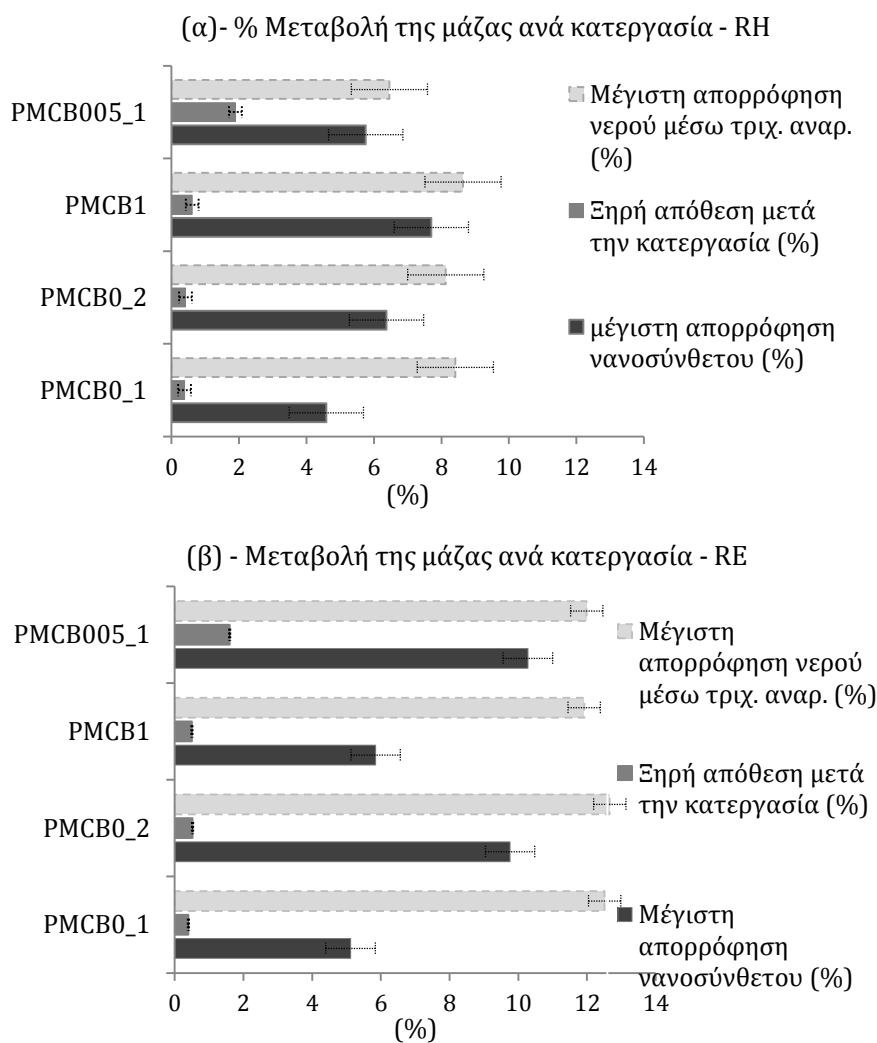


Εικόνα 8.1. Απόθεση (%) υλικού στο εσωτερικό του λίθου μετά την εφαρμογή. Επάνω: πωρόλιθος Ρόδου, Κάτω: πωρόλιθος Ρεθύμνου

Σύμφωνα με την Εικόνα 8.1, στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου, παρατηρήθηκε ότι μετά την εφαρμογή των συνθέσεων αναλογίας σωματιδίων $TiO_2:SiO_2=5:1$, το ποσοστό της απόθεσης υλικού (%) κινήθηκε σε χαμηλά σχετικά επίπεδα, με τιμές μικρότερες του 0,2% στις περισσότερες περιπτώσεις. Με ελάττωση της εν λόγω αναλογίας και την παρασκευή βελτιωμένων κολλοειδών διασπορών παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές απόθεσης. Η βελτιστοποιημένη σύνθεση αναλογίας 1:1, παρουσίασε τα υψηλότερα ποσοστά απόθεσης υλικού στο εσωτερικό του λίθου, με μέση τιμή στο ~0,6%, κοντά στα επίπεδα του μη τροποποιημένου πυριτικού αιθυλεστέρα (Binder). Στις περισσότερες περιπτώσεις η απόθεση υλικού μετά την εφαρμογή στο εσωτερικό του πωρόλιθου Ρόδου είναι μικρότερη σε σύγκριση με το πωρόλιθο Ρεθύμνου. Επίσης, η βελτιστοποιημένη σύνθεση (αναλογία $TiO_2:SiO_2=1:1$) παρουσίασε υψηλότερα ποσοστά απόθεσης και στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου. Συνεπώς, παρά το γεγονός ότι η αύξηση της μάζας των δοκιμίων κατά την

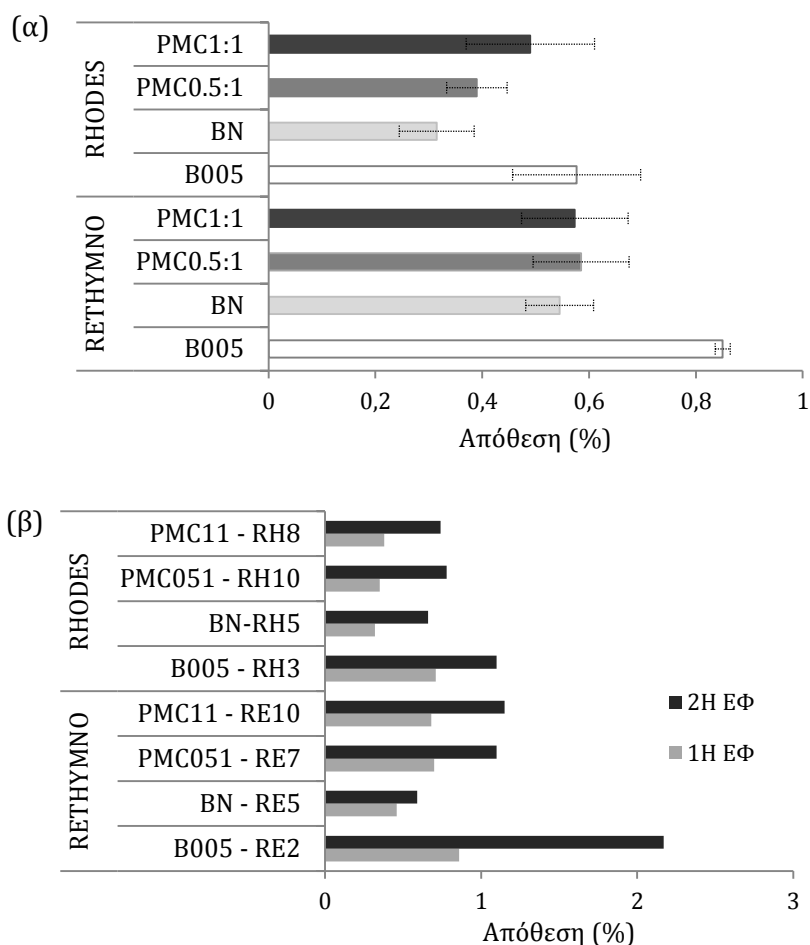
εφαρμογή παρουσίασε διαφοροποιήσεις από λίθο σε λίθο, παρατηρήθηκε πως μετά την εφαρμογή της αριστοποιημένης σύνθεσης που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο, έχουμε υψηλότερα ποσοστά απόθεσης (%) και για τους δύο λιθότυπους, τα οποία κυμαίνονται σε κοντινά επίπεδα με αυτά του μη τροποποιημένου πυριτικού αιθυλεστέρα.

Στη Εικόνα 8.2, παρουσιάζεται η συμπεριφορά των δειγμάτων σε εφαρμογές διαφορετικών συνθέσεων, προκειμένου να γίνει συγκριτική αποτίμηση (η σύσταση των συνθέσεων παρατίθεται στον Πίνακα 5.5). Φαίνεται η απόθεση υλικού (%), η απορρόφηση στερεωτικού υλικού (%), καθώς και η Ρόφηση νερού (%) μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης για τα ίδια δείγματα ανά λίθο. Σύμφωνα με το γράφημα 8.2α, η υψηλότερη τιμή απόθεσης υλικού παρατηρήθηκε στην περίπτωση της εφαρμογή PMCB005_1 (αναλογία $TiO_2:SiO_2 = 1$) και για τους λίθους, η οποία κυμαίνεται σε ~0,8% για τον πωρόλιθο Ρόδου και ~0,6% για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου. Οι μικρότερες τιμές απόθεσης υλικού στο εσωτερικό του πωρόλιθου Ρόδου ήταν αναμενόμενες ήδη από τα δεδομένα της μεταβολής της μάζας (%) κατά τη διάρκεια της εφαρμογής. Κάτι τέτοιο οφείλεται στα χαρακτηριστικά μικροδομής του λίθου που επηρεάζουν την ροφητική του ικανότητα, σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρεθύμνου.



Εικόνα 8.2. Μεταβολή της μάζας για διαφορετικές συνθέσεις που εφαρμόστηκαν στους δύο λιθότυπους (α): πωρόλιθος Ρόδου, (β): πωρόλιθος Ρεθύμνου.

Τέλος, στην Εικόνα 8.3(α) παρουσιάζεται η συγκριτική αποτίμηση της Απόθεσης στερεωτικού υλικού (%) για 4 επιλεγμένες συνθέσεις για τους δύο λίθους, ενώ στην Εικόνα 8.3(β), η επίδραση της δεύτερης εφαρμογής τους στο ίδιο δοκίμιο.



Εικόνα 8.3. (α) Απόθεση στερεωτικού (%) για διαφορετικές συνθέσεις, (β) Επίδραση της δεύτερης εφαρμογής στα ίδια δοκίμια

Στην Εικόνα 8.3α παρατηρούνται ομοίως και με τις προηγούμενες περιπτώσεις οι μικρότερες τιμές Απόθεσης υλικού (%) στον πωρόλιθο Ρόδου σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρεθύμνου. Η εφαρμογή της βελτιστοποιημένης σύνθεση PMC (1:1), φαίνεται και εδώ να οδηγεί σε αυξημένα ποσοστά και στους δύο λίθους, σχετικά κοντά με τις τιμές της μη τροποποιημένης πυριτικής βάσης. Η δεύτερη εφαρμογή του υλικού στον λίθο (Εικ.8.3β) φαίνεται να αυξάνει περαιτέρω τα ποσοστά της απόθεσης υλικού σε όλες τις περιπτώσεις. Συνεπώς, μετά από την πρώτη εφαρμογή των συγκεκριμένων συνθέσεων, δεν προκαλούνται δυσκολίες που σχετίζονται με την ροφητικότητα του λίθου.

8.3 Εξέταση των μορφολογικών χαρακτηριστικών μέσω Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM)

Για την μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των λίθων εφαρμόστηκε μικροσκοπία οπτικών ινών πριν και μετά την εφαρμογή. Στην Εικόνα 8.4 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες κατεργασμένων και ακατέργαστων

δειγμάτων για τον πωρόλιθο Ρόδου.



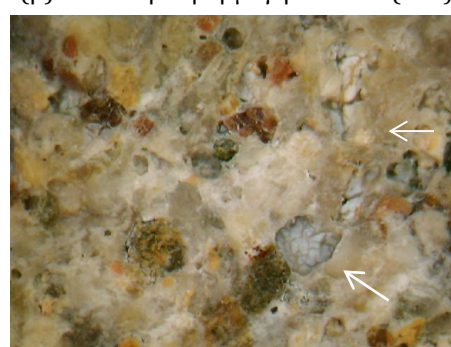
(α) Ακατέργαστο δείγμα (30x)



(β) Μετά την εφαρμογή PMC1:1 (30x)



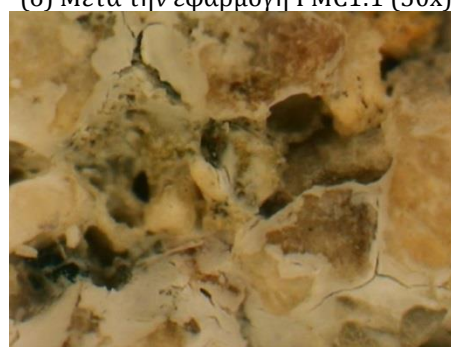
(γ) Ακατέργαστο δείγμα (50x)



(δ) Μετά την εφαρμογή PMC1:1 (50x)



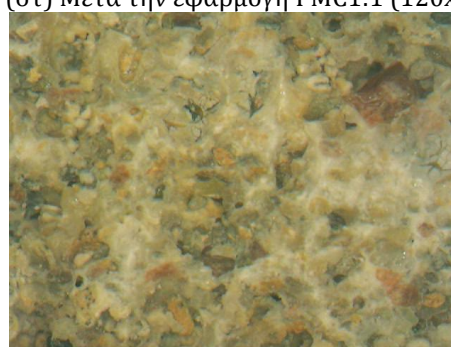
(ε) Ακατέργαστο δείγμα (120x)



(στ) Μετά την εφαρμογή PMC1:1 (120x)



(ζ) Κατεργασμένο δείγμα με BN (50x)



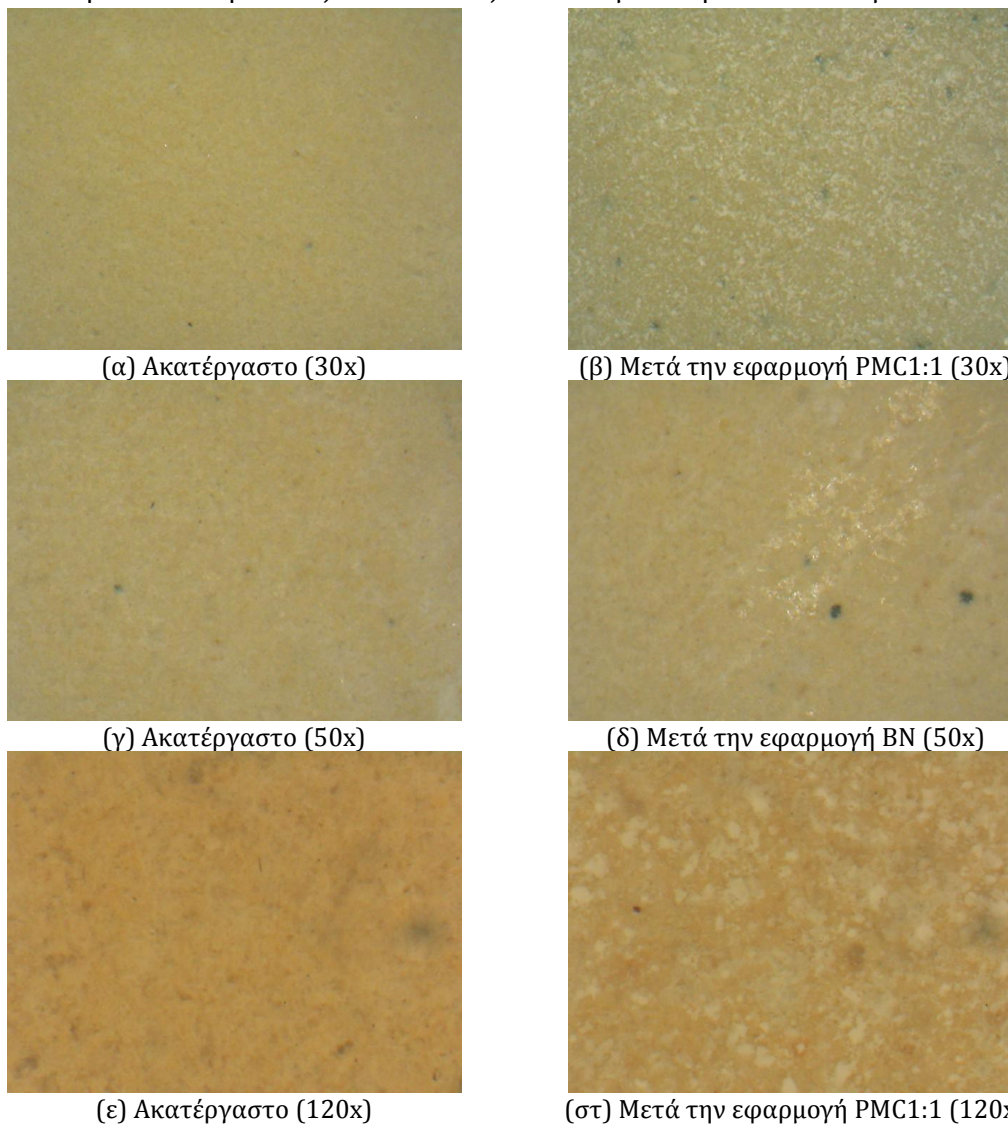
(η) Μετά την εφαρμογή PMC1:1 (50x)

Εικόνα 8.4. Εικόνες που ελήφθησαν με Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM) πριν και μετά την εφαρμογή των PMC1:1 και BN σε πωρόλιθου Ρόδου

Σύμφωνα με την Εικόνα 8.4, παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις μετά τις εφαρμογές των συνθέσεων, όσον αφορά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του πωρόλιθου Ρόδου. Στις Εικόνες 8.4 (β), (δ) και (στ') και (η) παρουσιάζονται δείγματα μετά την εφαρμογή του PMC1:1, όπου γίνεται εμφανής η εναπόθεση του νανοσύνθετου υλικού στο πορώδες δίκτυο του λίθου. Στην Εικόνα 8.4 (ζ) φαίνεται η επιφάνεια μετά

από την εφαρμογή της σύνθεσης BN. Η εν λόγω σύνθεση εμφανίζει μία μεταβολή της απόχρωσης, λόγω απουσίας TiO_2 στη σύστασή της. Το PMC από την άλλη, εμφανίζει μία πιο έντονη λευκή χροιά. Ωστόσο, το BN φαίνεται να σχηματίζει μία επιφανειακή επικάλυψη στο λίθο, σχηματίζοντας ρηγματώσεις.

Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες από δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου.



Εικόνα 8.5. Εικόνες που ελήφθησαν με Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM) πριν και μετά την εφαρμογή των PMC1:1 και BN σε πωρόλιθου Ρεθύμνου

Όπως και στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου, παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις επιφάνειες πριν και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων στον πωρόλιθο Ρεθύμνου. Μετά την εφαρμογή, το σύνθετου νανοϋλικό (Εικόνες 8.5(β), (στ')) εμφανίζεται ως μία λευκή μάζα που εναποτίθεται στην επιφάνεια του λίθου. Η εφαρμογή του υλικού δύο συστατικών Binder/nanosilica, (BN), οδηγεί σε λιγότερο ορατό αποτέλεσμα, λόγω της πιο ήπιας απόχρωσης της εν λόγω σύνθεσης. Ωστόσο, παρατηρήθηκε μία αύξηση της στιλπνότητας της επιφάνειας σε περιπτώσεις μετά την εφαρμογή του BN (Εικόνα 8.5(δ)).

8.4 Διερεύνηση του βάθους διείσδυσης μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Το βάθος διείσδυσης των υλικών στο εσωτερικό των λίθων μελετήθηκε μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Τα κατεργασμένα κυβικά δοκίμια διαιρέθηκαν κατά ύψος σε 3 κύριες ζώνες, με βάση την απόσταση από την επιφάνεια ρόφησης (Εικόνα 8.6). Η ζώνη «Α» περιλαμβάνει την περιοχή από την επιφάνεια μέχρι το ύψος των 1,5 cm ($0 < A < 1,5\text{cm}$), η ζώνη «Β» την περιοχή μεταξύ 1,5 και 3cm ($1,5 < B < 3\text{cm}$), ενώ η ζώνη «Γ» είναι η περιοχή από $3 < \Gamma < 5\text{cm}$, όπου τα 5cm είναι το ύψος του δοκιμίου. Η εκτίμηση του βάθους διείσδυσης βασίστηκε στην ανίχνευση τιτανίου (Ti), μέσω εφαρμογής στοιχειακής ανάλυσης σε δείγματα από τις τρεις προαναφερθείσες ζώνες των κατεργασμένων δοκιμίων.

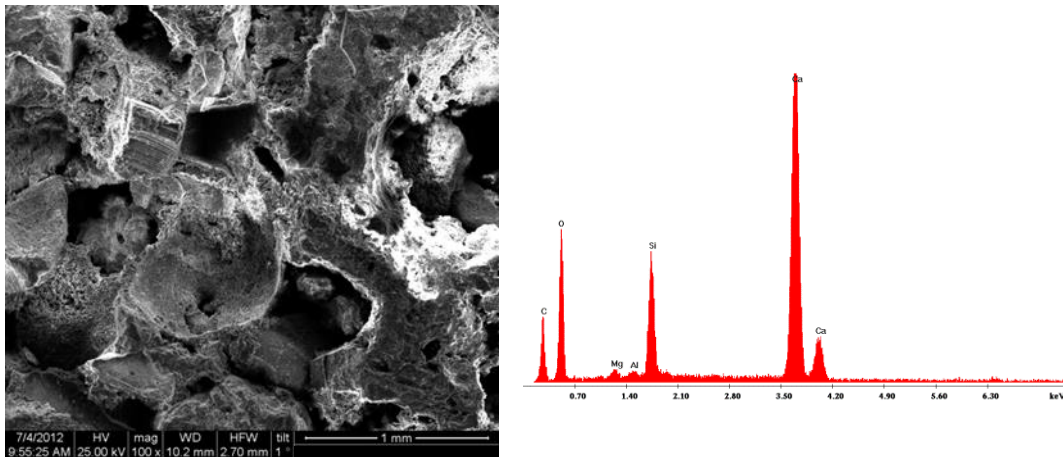
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου ανιχνεύτηκε τιτάριο κυρίως εντός των ζωνών Α και Β, όπου παρατηρήθηκε σποραδική εναπόθεση υλικού μέχρι τα $\sim 3\text{cm}$ από την επιφάνεια ρόφησης, κυρίως μετά από εφαρμογή του PMCl:1. Στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου παρατηρήθηκε η συχνότερη εμφάνιση τιτανίου στις ζώνες Α και Β, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις ανιχνεύτηκε σποραδικά εντός της ζώνης Γ. Στον Πίνακα 8.2 παρουσιάζεται η ανίχνευση τιτανίου σε δείγματα από τις ζώνες Α, Β και Γ, μετά την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δοκίμια των δύο λιθότυπων.

Πίνακας 8.2. Ανίχνευση Τιτανίου ανά ζώνη (Α, Β, Γ) μετά την εφαρμογή των συνθέσεων

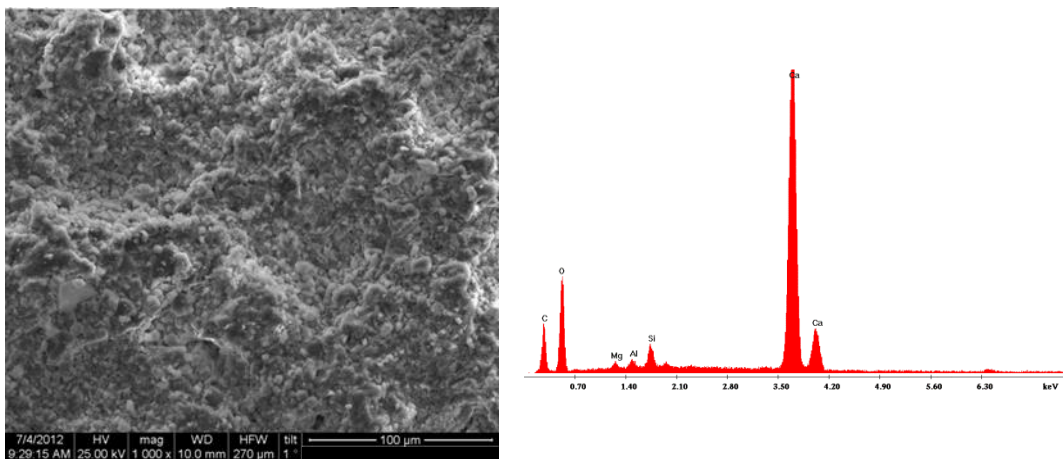
Όνομα σύνθεσης	Ανίχνευση Τιτανίου Ρόδος (RH)			Ανίχνευση Τιτανίου Ρέθυμνο (RE)		
	A	B	Γ	A	B	Γ
PMCE_1 (5:1)	x	-	-	x	x	x
PMCl_3 (5:1)	x	x	-	x	x	-
PMCB0_1(2:1)	x	-	-	x	-	-
PMCB0_2(2,5:1)	x	x	Ίχνη	x	x	Σποραδικά
PMCB1(1:1)	x	x	-	x	Ίχνη	-
PMCl:1 (1:1)	x	x	-	x	x	Σποραδικά

x: ανίχνευση Ti, -: απουσία Ti

Στην Εικόνα 8.6 και 8.7 παρουσιάζονται εικόνες SEM από ακατέργαστο πωρόλιθου Ρόδου (α) και Ρεθύμνου (β), ενώ οι αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις EDX παρατίθενται στον Πίνακα 8.3.



Εικόνα 8.6. Εικόνα SEM από ακατέργαστο πωρόλιθο Ρόδου & μικροανάλυση EDX



Εικόνα 8.7. Εικόνα SEM από ακατέργαστο πωρόλιθο Ρεθύμνου & μικροανάλυση EDX

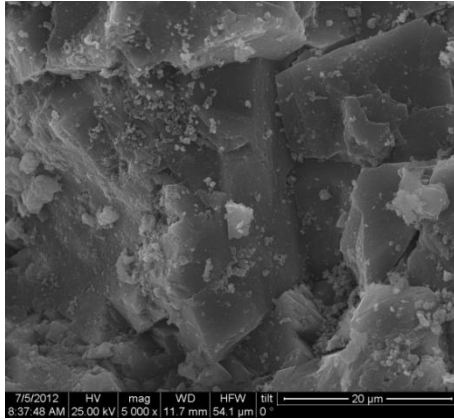
Πίνακας 8.3. Wt% Στοιχειακή ανάλυση ακατέργαστων δειγμάτων (Εικ. 8.6 & 8.7)

Ακατέργαστα δείγματα	C	O	Mg	Al	Si	Ca
Πωρόλιθος Ρόδου	24,98	43,02	0,77	0,45	6,57	24,21
Πωρόλιθος Ρεθύμνου	21,73	42,55	0,80	0,81	1,83	32,28

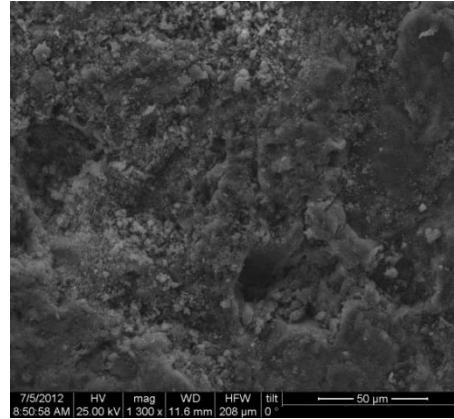
Στη συνέχεια παρατίθενται εικόνες SEM ανά ζώνη (Α, Β, Γ) με τις αντίστοιχες μικροαναλύσεις EDX. Η σύσταση του κάθε υλικού εφαρμογής έχει παρουσιαστεί στον Πίνακα 7.6 (Κεφ. 7). Στο τέλος της κάθε ζώνης ακολουθεί πίνακας με τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις, όπου φαίνονται τα ποσοστά τιτανίου σε κάθε περίπτωση.

I. Πωρόλιθος Ρόδου

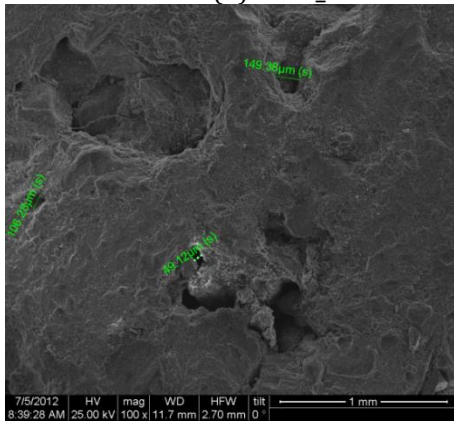
ΖΩΝΗ Α, 0<A<1,5cm



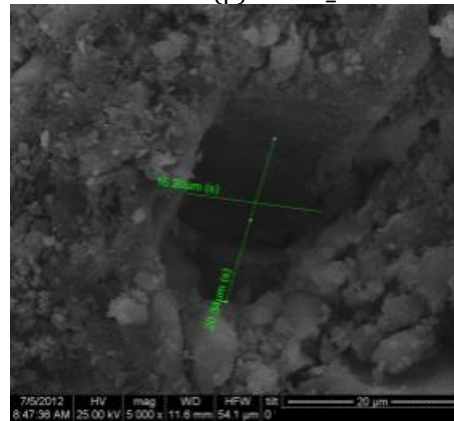
Εικ. 8.8 (α) PMCE_1



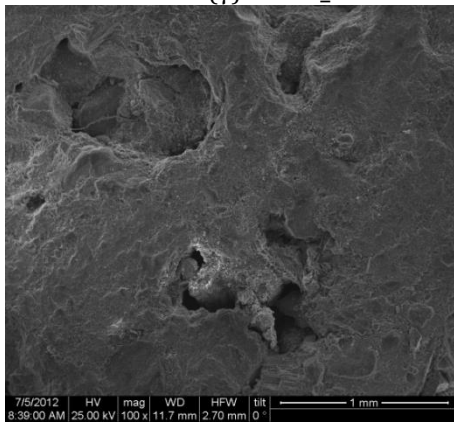
Εικ. 8.8 (β). PMCE_1



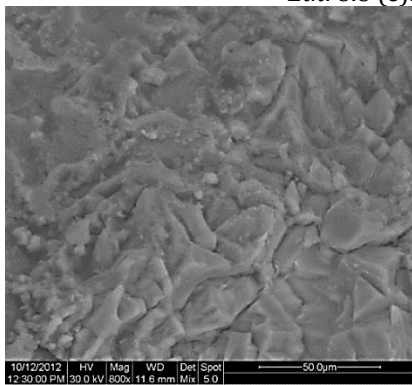
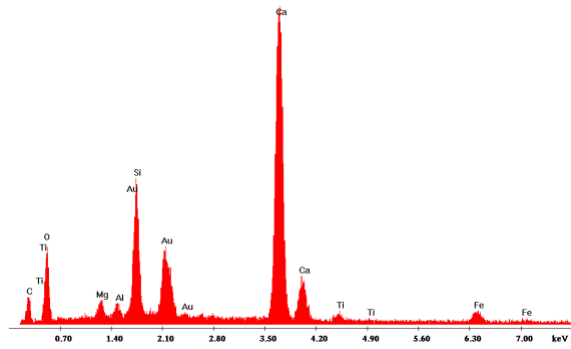
Εικ. 8.8 (γ). PMCE_1



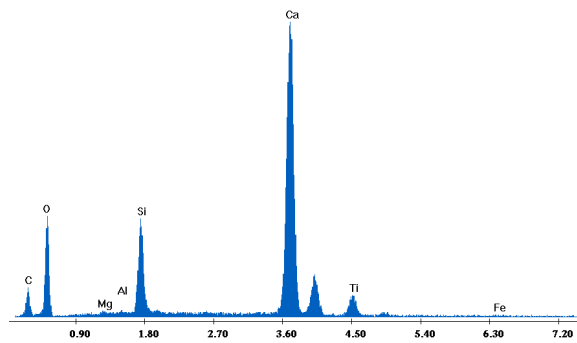
Εικ. 8.8 (δ). PMCE_1

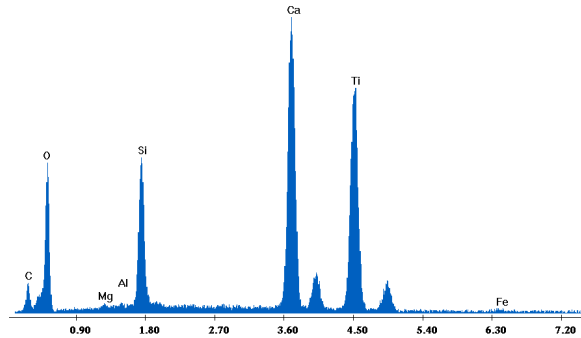
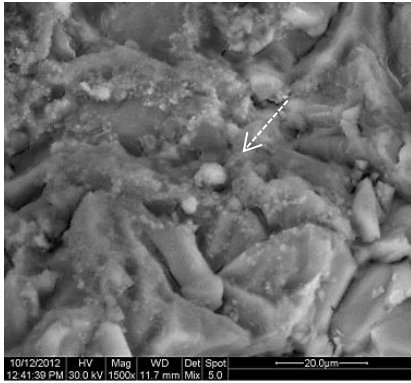


Εικ. 8.8 (ε). PMCE_1 & Μικροανάλυση EDX

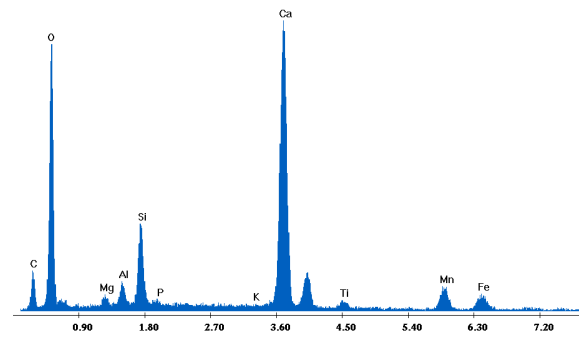
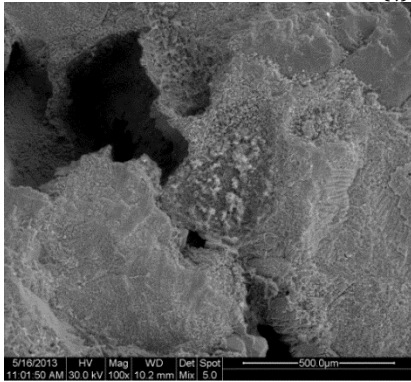


Εικ. 8.8 (σ). PMCI_3 & Μικροανάλυση EDX

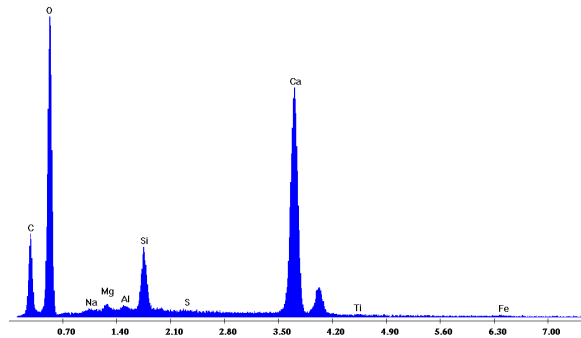
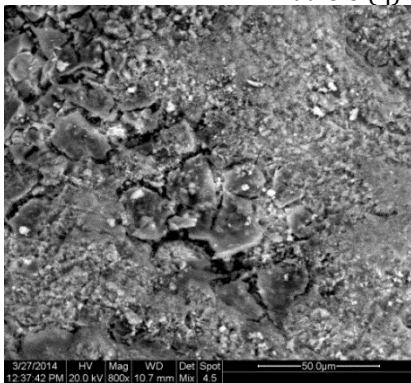




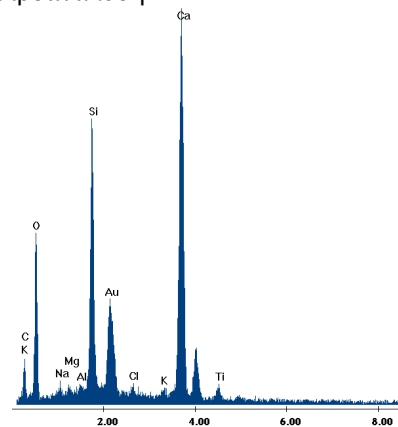
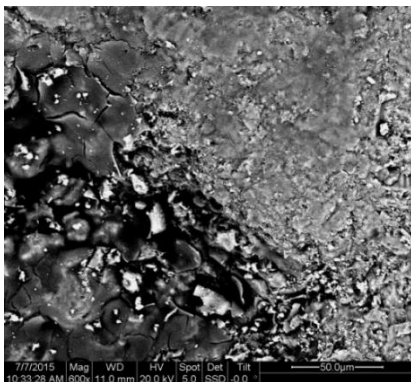
Εικ. 8.8 (ζ). PMCl₃ & Μικροανάλυση EDX



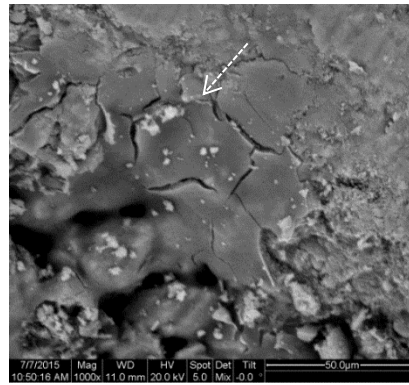
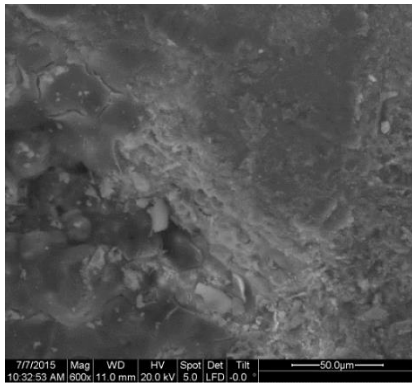
Εικ. 8.8 (η). PMCB0₂ & Μικροανάλυση EDX



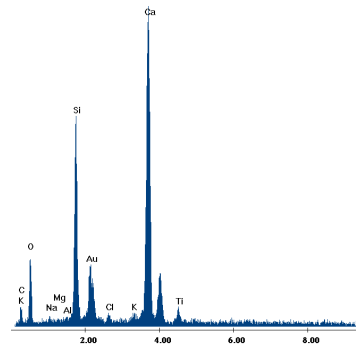
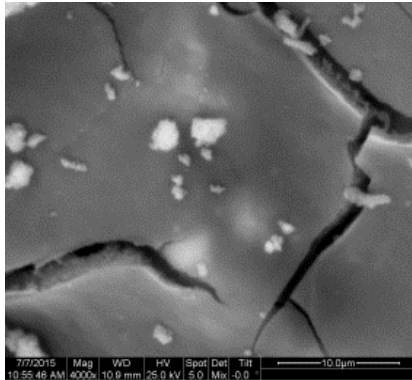
Εικ. 8.8 (θ). PMCB1 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.8 (ι). PMC1:1 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.8 (κ). PMC1:1



Εικ. 8.8 (λ). PMC1:1 & Μικροανάλυση EDX

Εικόνα 8.8. Εικόνες (SEM) δειγμάτων παρόλιθου Ρόδου από την Ζώνη Α μετά την εφαρμογή των συνθέσεων, & αντίστοιχες αναλύσεις ακτίνων Χ

Πίνακας 8.4. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων παρόλιθου Ρόδου από τη ζώνη Α, (Εικόνα 8.8)

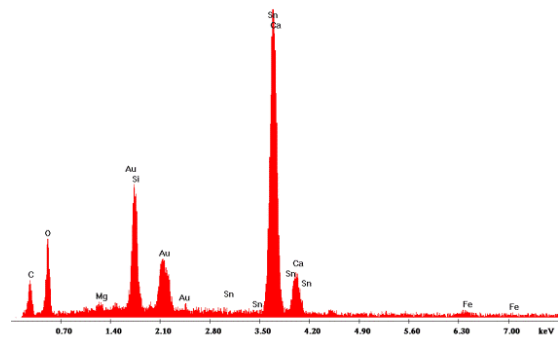
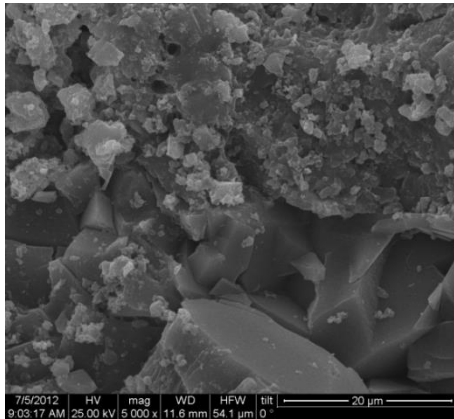
Wt%	Εικ. 8.8 (ε)	Εικ.8.8(στ)	Εικ.8.8 (η)	Εικ.8.8 (θ)	Εικ.8.8 (ι)	Εικ.8.8 (λ)
	PMCE_1	PMCI_3	PMCB0_2	PMCB1	PMC1:1	PMC1:1
	100x	800x	800x	800x	600x	4000x
C	18,99	12,9	7,05	9,7	6,49	6,8
O	31,94	50,71	52,65	53,82	29,83	25,73
Mg	2,51	0,56	0,78	-	0,25	0,1
Al	1,51	0,31	1,16	0,2	0,17	0,12
Si	10,26	7,59	4,54	3,77	10,07	11,49
Ca	31,01	25,19	24,31	31,27	25,9	28,12
Ti	0,96	2,55	1,05	0,04	1,44	1,73
Fe	2,82	0,19	3,37	0,43	-	0,19
Λοιπά*	-	-	5,09	0,77	25,86	25,91

*(Na, Cl, P, K, Sn, Mn, Au)

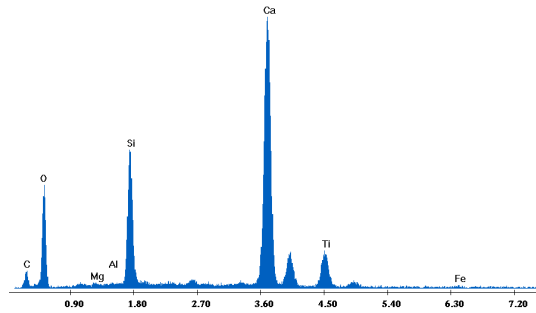
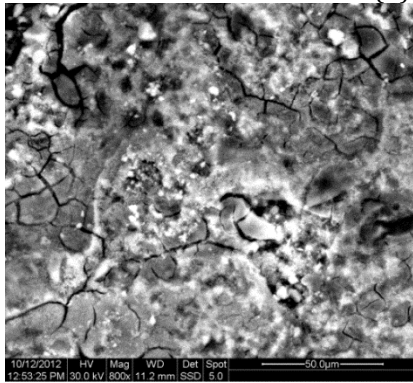
Σύμφωνα με τις εικόνες SEM (Εικ. 8.8α-8.8λ) και τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις του Πίνακα 8.3., παρατηρήθηκε η ανίχνευση τιτανίου εντός της ζώνης Α στον

πωρόλιθο Ρόδου. Σε δείγματα μετά την εφαρμογή του PMC1:1, τα ποσοστά τιτανίου κυμαίνονται σε 1,44% και 1,73% κ.β. (Εικ.8.8ι, 8.8λ).

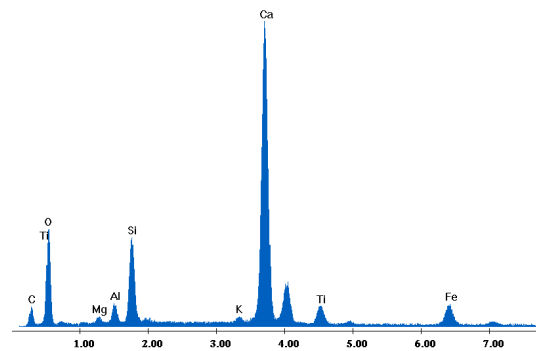
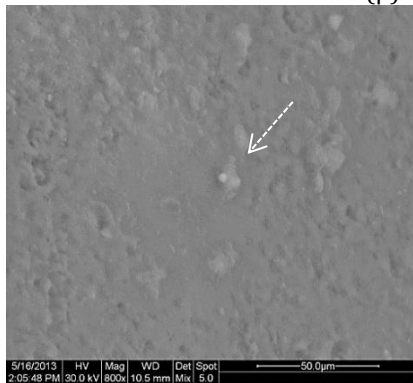
ΖΩΝΗ Β, 1,5<B<3cm, RH



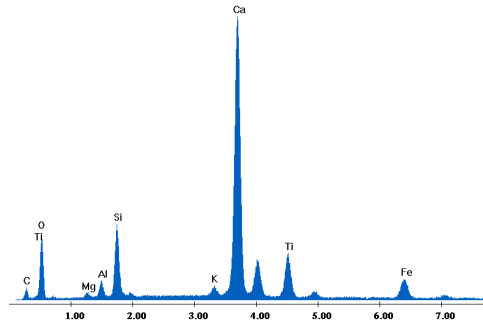
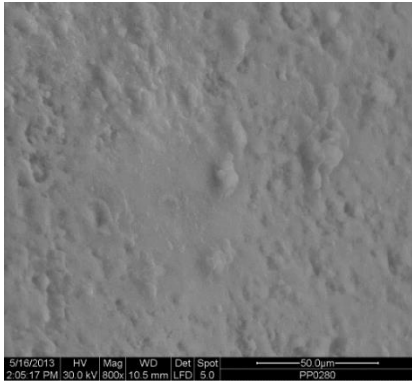
Εικ. 8.9 (α). PMCE_1 & Μικροανάλυση EDX



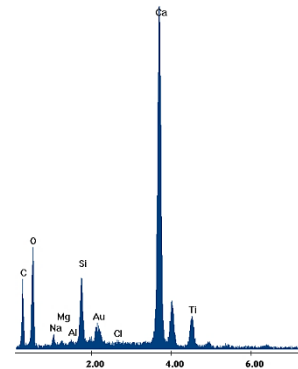
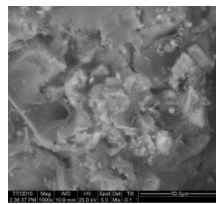
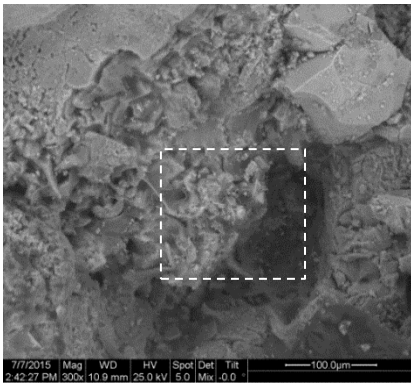
Εικ. 8.9 (β). PMCI_3 & Μικροανάλυση EDX



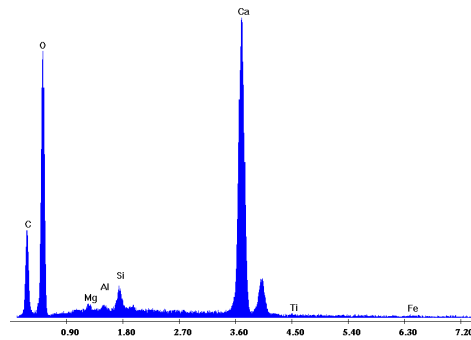
Εικ. 8.9 (γ). PMCB0_2 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.9 (δ). PMCB0_2 & Μικροανάλυση EDX



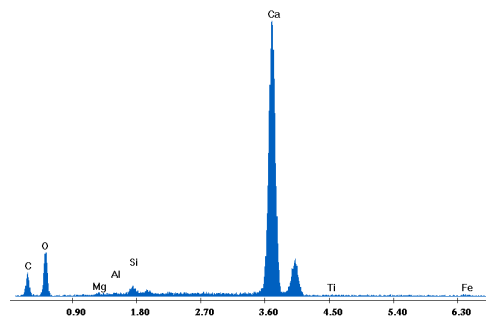
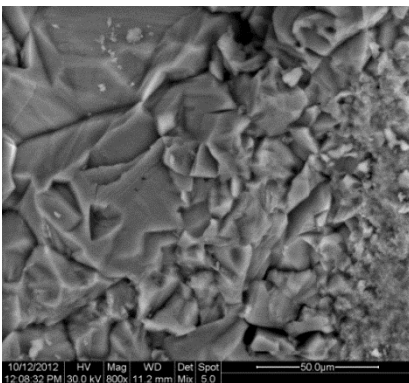
Εικ. 8.9 (ε). PMCB005_1:1 & Μικροανάλυση EDX PMCB005_1:1



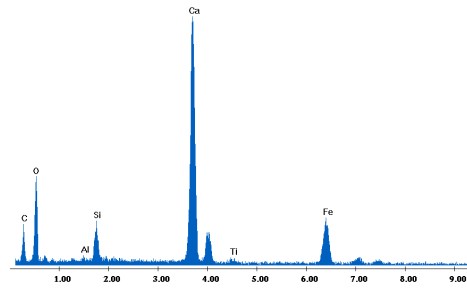
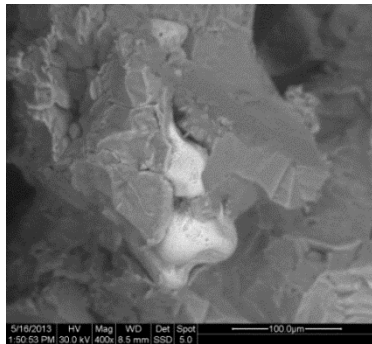
Εικ. 8.9 (στ). PMCB005_1:1 & Μικροανάλυση EDX

Εικόνα 8.9. Εικόνες SEM δειγμάτων παρόλιθου Ρόδου μετά την εφαρμογή των συνθέσεων από την Ζώνη Β & αντίστοιχες αναλύσεις ακτίνων Χ

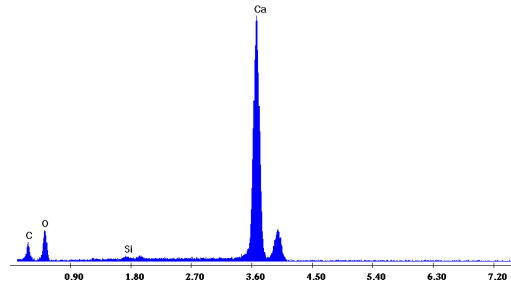
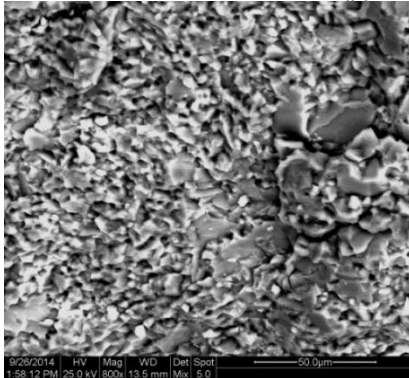
ΖΩΝΗ Γ, 3<B<5cm



Εικ. 8.10 (α). PMI_3 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.10 (β). PMCB0_2 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.10 (γ). PMCB005_1 & Μικροανάλυση EDX

Εικόνα 8.10. Εικόνες SEM δειγμάτων παρόλιθου Ρόδου από την Ζώνη Γ μετά την εφαρμογή των συνθέσεων & αντίστοιχες αναλύσεις ακτινών Χ

Πίνακας 8.5. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων παρόλιθου Ρόδου από τη ζώνη Β & Γ, (Εικόνες 8.9&8.10)

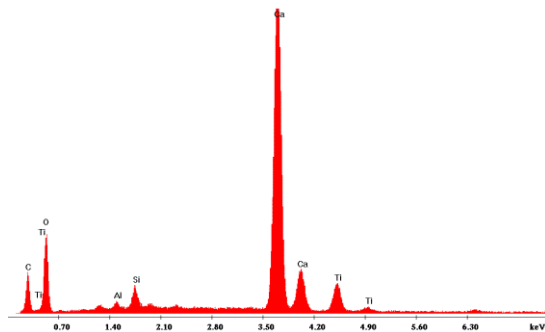
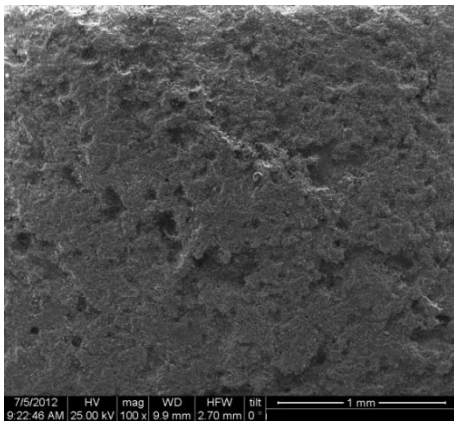
Wt%	ΖΩΝΗ Β, RH			ΖΩΝΗ Γ, RH	
	Εικ. 8.9 (α)	Εικ. 8.9(ε)	Εικ. 8.9(στ)	Εικ. 8.10 (α)	Εικ. 8.10 (γ)
	PMCE_1	PMC1:1	PMC1:1	PMCI_3	PMCB005_1
	5000x	1000x	800x	800x	800x
C	22,87	17,08	8,77	13,53	10,49
O	33,24	39,34	50,92	46,61	41,88
Mg	1,49	0,43	0,4	0,46	-
Al		0,35	0,28	0,27	-
Si	9,98	4,33	1,4	1,17	0,51
Ca	30,77	27,32	37,62	37,62	47,11
Ti	-	4,04	0,12	-	-
Fe	1,04	-	0,49	0,33	-
Λοιπά*	0,61	7,11	-	-	-

*(Na, Cl, P, K, Sn, Mn, Au)

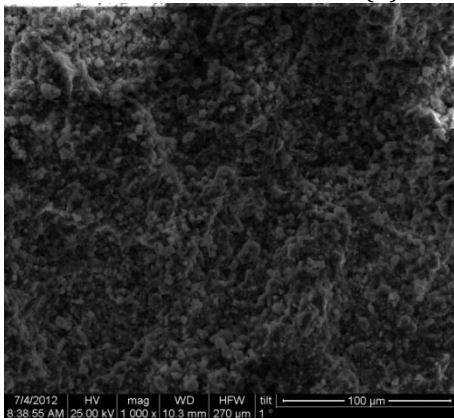
Η παρουσία του τιτανίου στην ζώνη Β του πωρόλιθου Ρόδου, ήταν λιγότερο αισθητή σε σχέση με την ζώνη Α. Ωστόσο, σποραδικά ανιχνεύτηκαν περιοχές στα ~2cm με ποσοστά τιτανίου ~4%κ.β., κυρίως μετά την εφαρμογή του PMC1:1. Στην ζώνη Γ δεν ανιχνεύτηκαν ποσοστά τιτανίου στις στοιχειακές αναλύσεις, γεγονός που σημαίνει ότι το μέγιστο βάθος διείσδυσης του υλικού για τον πωρόλιθο Ρόδου ήταν εντός της ζώνης 1,5-3 cm.

II. Πωρόλιθος Ρεθύμνου

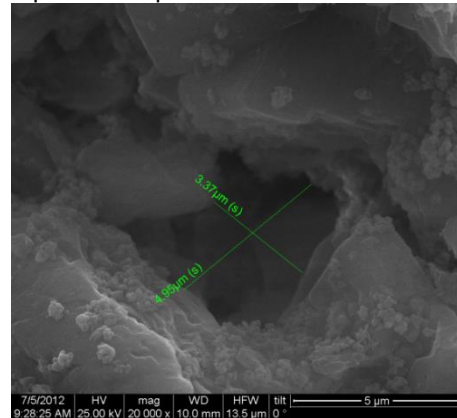
ΖΩΝΗ Α, RE



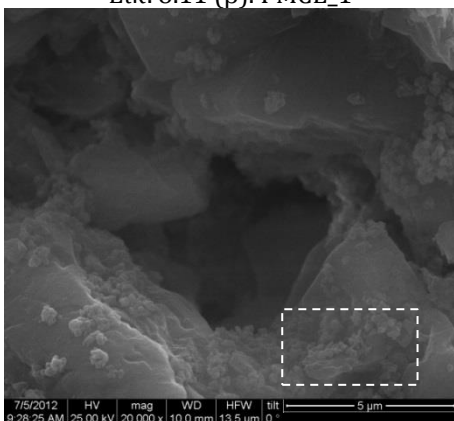
Εκ. 8.11 (α). PMCE_1 & Μικροανάλυση EDX



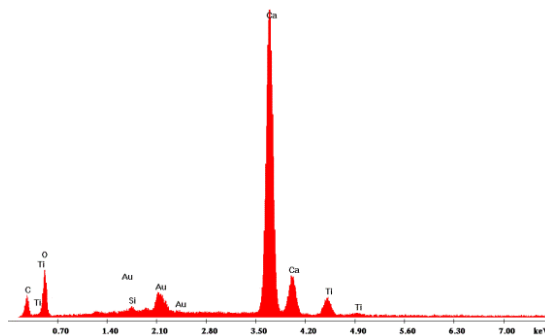
Εκ. 8.11 (β). PMCE_1

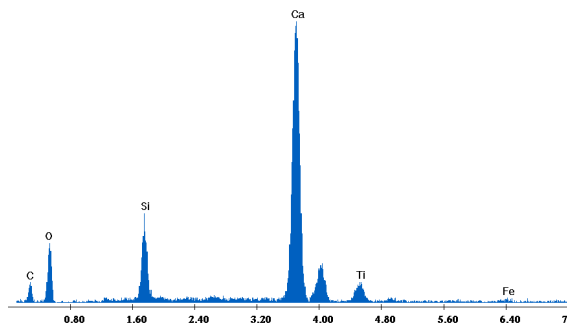
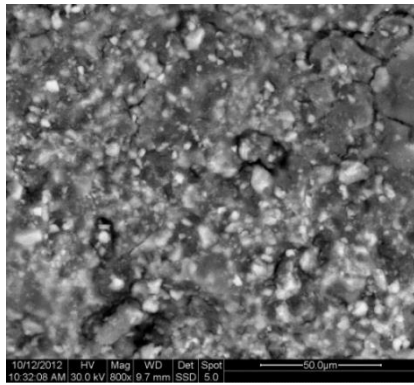


Εκ. 8.11 (γ). PMCE_1

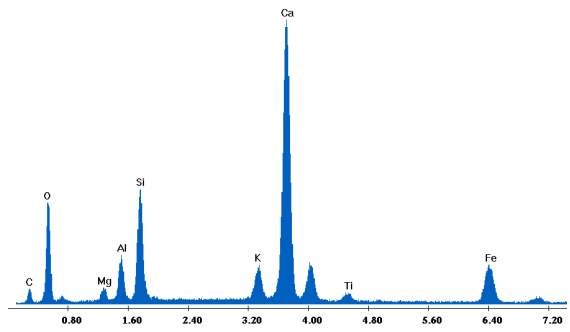
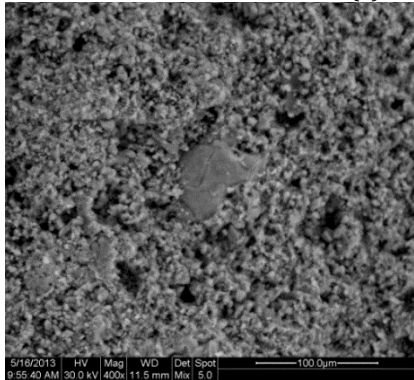


Εκ. 8.11 (δ). PMCE_1 & Μικροανάλυση EDX

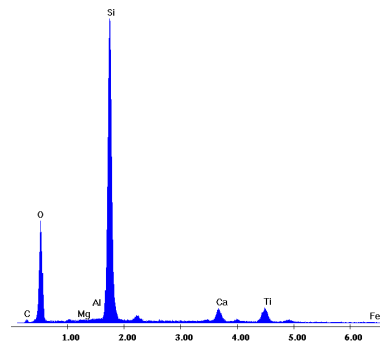
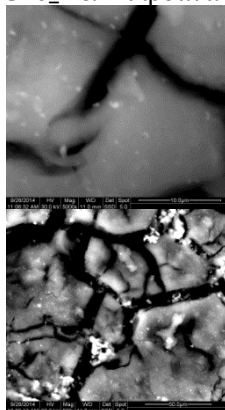
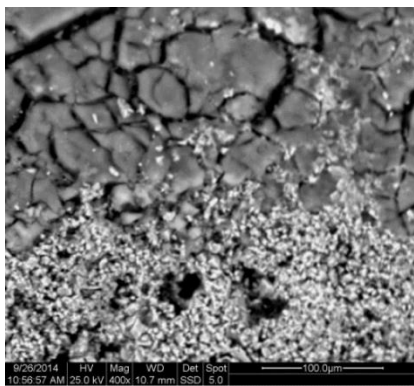




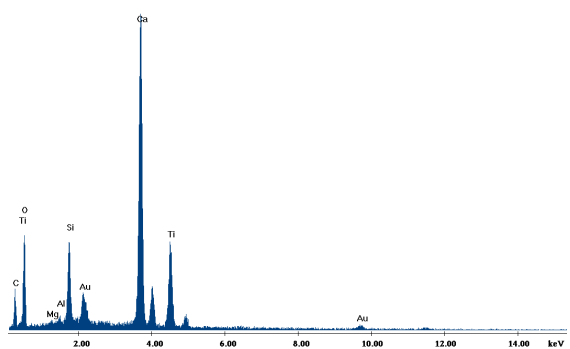
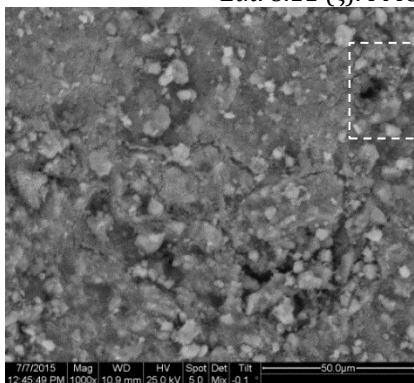
Εικ. 8.11 (ε). PMCE_1 & Μικροανάλυση EDX



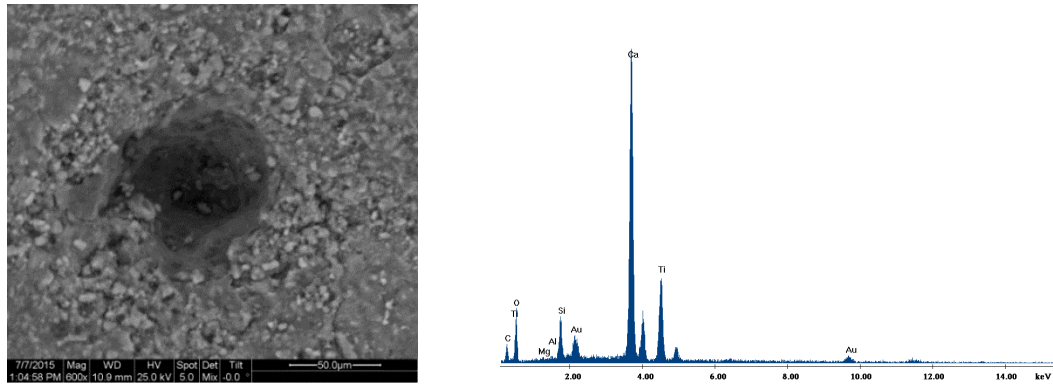
Εικ. 8.11 (στ). PMCΒ0_2 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.11 (ζ). PMCΒ005_1 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.11 (η). PMC1:1 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.11 (θ). PMC1:1 & Μικροανάλυση EDX

Εικόνα 8.11. Εικόνες SEM δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από την Ζώνη Α μετά την εφαρμογή των συνθέσεων & αντίστοιχες αναλύσεις ακτινών Χ

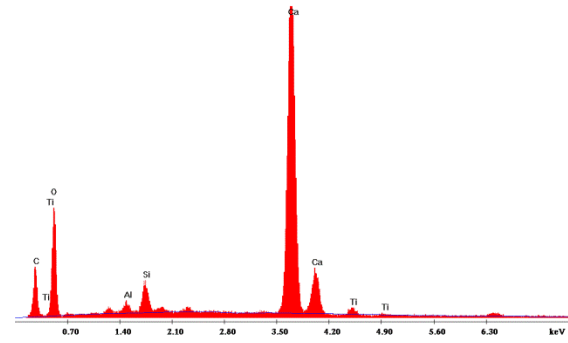
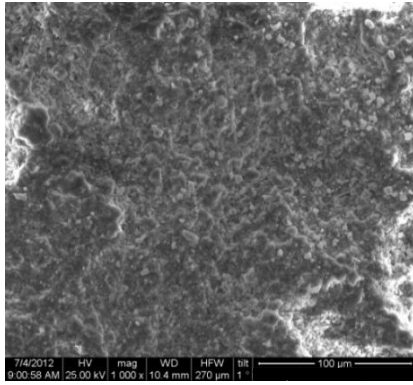
Πίνακας 8.6. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από τη ζώνη Α (Εικόνα 8.11)

Wt.%	Εικ.8.7 (β)	Εικ.8.11 (α)	Εικ.8.11 (δ)	Εικ.8.11 (ε)	Εικ.8.11 (στ)	Εικ.8.11 (ζ)	Εικ.8.11 (η)	Εικ 8.11 (θ)
	AKAT	PMCE_1	PMCE_1	PMCI_3	PMCB0_2	PMCB0_05_1	PMC1:1	PMC1:1
	1000x	100x	20000x	800x	400x	800x	1000	600x
C	21,73	18,62	13,68	12,37	6,72	12,45	11,6	18,99
O	42,55	40,06	35,7	44,41	43,96	50,84	39,62	31,94
Mg	0,8	-	-	-	1,89	0,45	0,72	2,51
Al	0,81	0,69	-	-	3,73	0,43	0,66	1,51
Si	1,83	1,75	0,75	9,89	9,59	6,34	5,74	10,26
Ca	32,28	34,19	45,49	30,27	23,42	28,88	25,03	31,01
Ti	-	4,69	4,38	2,41	1,09	0,12	10,3	0,96
Fe	-	-	-	0,64	7,1	0,48	-	2,82
Λοιπά*	-	-	-	-	2,49	-	6,33	-

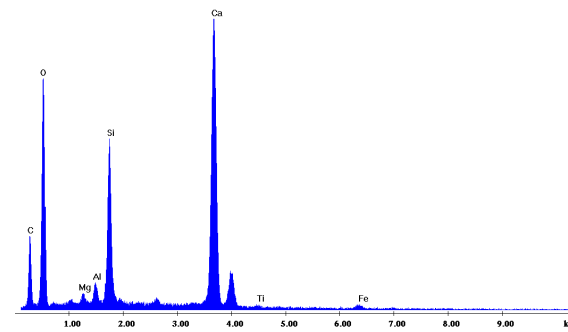
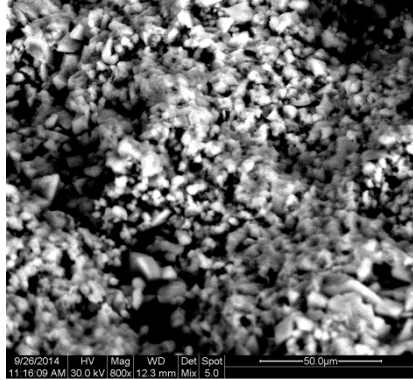
*(Na, Cl, P, K, Sn, Mn, Au)

Στην ζώνη Α του πωρόλιθου Ρεθύμνου παρατηρήθηκε αισθητή παρουσία του τιτανίου, με ποσοστά μέχρι 4,69%κ.β σε συγκεκριμένες περιπτώσεις (Εικ8.11α). Κατά τόπους, ανιχνεύτηκε σημειακά η εναπόθεση του υλικού με ποσοστά τιτανίου ~10%κ.β., όπως στην περίπτωση της Εικ.8.11η.

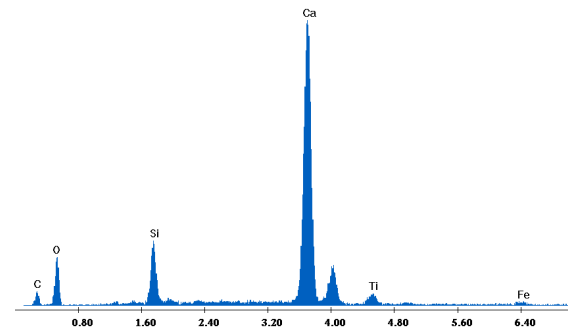
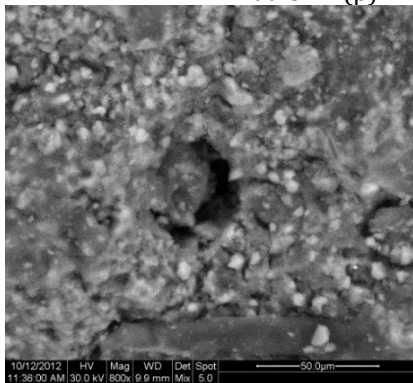
ZΩΝΗ Β, RE



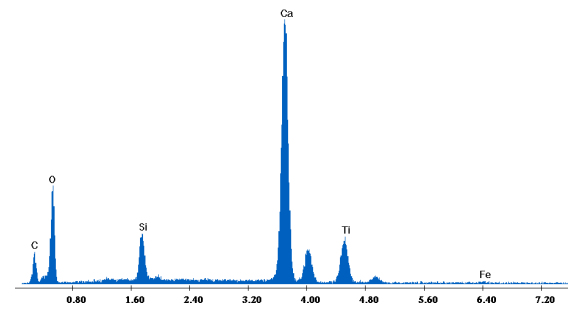
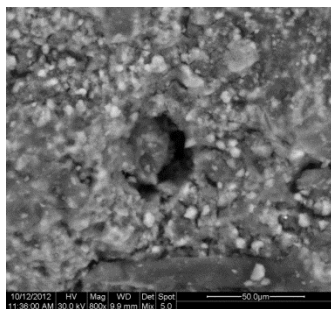
Εικ. 8.12 (α). PMC_E1 & Μικροανάλυση EDX



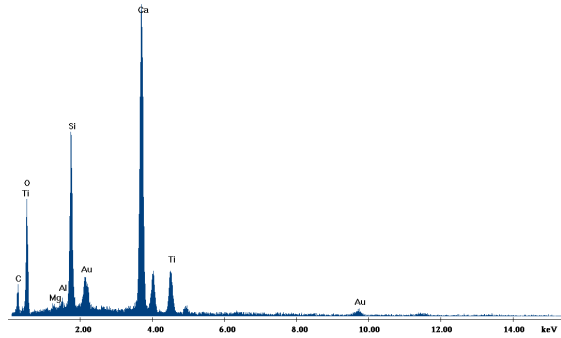
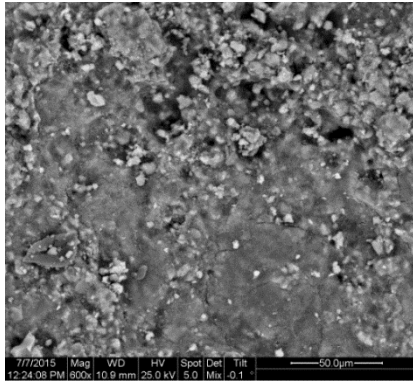
Εικ. 8.12 (β). PMC_E1 & Μικροανάλυση EDX



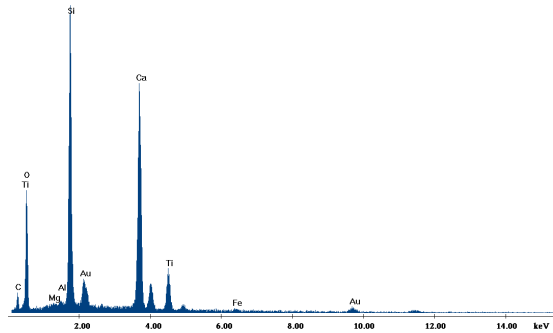
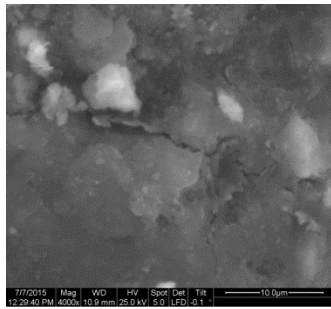
Εικ. 8.12 (γ). PMC_E1 & Μικροανάλυση EDX



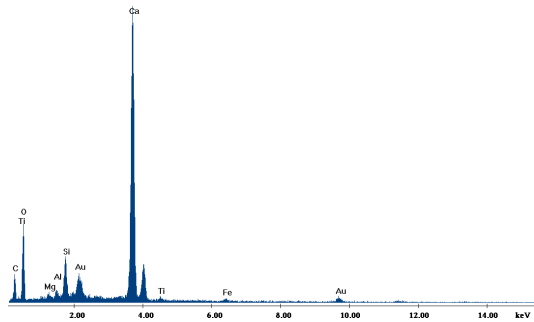
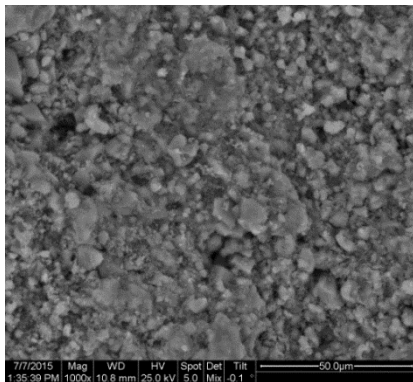
Εικ. 8.12 (δ). PMCI_3 & Μικροανάλυση EDX



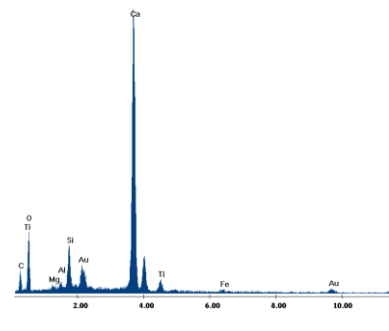
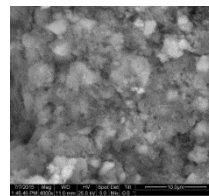
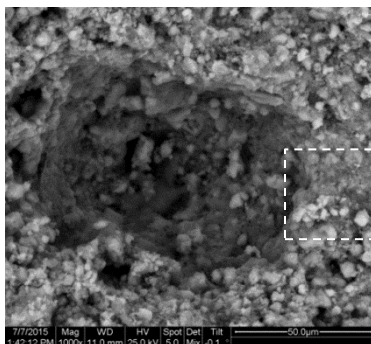
Εικ. 8.12 (ε). PMCB005_1:1 & Μικροανάλυση EDX, 1,5cm



Εικ. 8.12 (στ). PMCB005_1:1 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.12 (ζ). PMCB005_1:1 & Μικροανάλυση EDX, 2,1 cm



Εικ. 8.12 (η). PMCB005_1:1 & Μικροανάλυση EDX, 2,1 cm

Εικόνα 8.12. Εικόνες SEM δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από την Ζώνη Β πριν και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων & αντίστοιχες αναλύσεις ακτίνων X

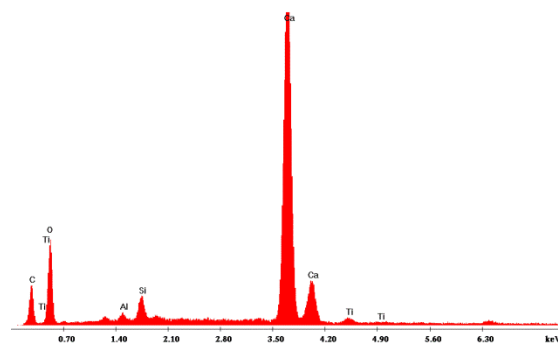
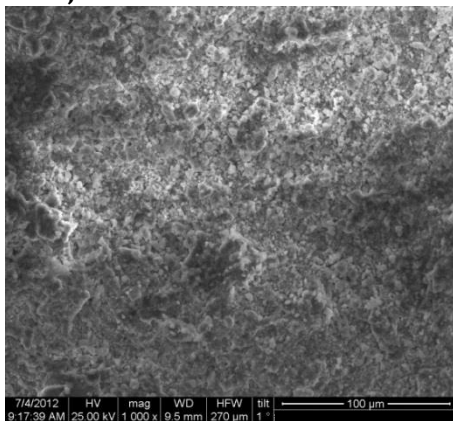
Πίνακας 8.7. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από τη ζώνη Β, (Εικόνα 8.12)

Wt.%	Εικ.8.12 (α)	Εικ.8.12 (β)	Εικ.8.12 (γ)	Εικ.8.12 (ε)	Εικ.8.12 (στ)	Εικ.8.12 (ζ)	Εικ.8.12 (η)
	PMCE_1 1000x	PMCB00 5_1 800x	PMCI_3 800x	PMC1:1 600x	PMC1:1 4000x	PMC1:1 1000x	PMC1:1 4000x
C	21,88	14	9,05	9,24	7,07	10,93	9,32
O	43,28	51,22	44,42	39,76	41,86	40,95	37,6
Mg	-	0,68	-	0,42	0,23	0,77	0,68
Al	0,94	1	-	0,28	0,25	0,8	0,73
Si	2,31	8,55	7,41	10,27	18,78	3,63	4,4
Ca	30,62	23,65	36,06	25,78	19,54	33,05	35,42
Ti	0,98	0,24	2,19	5,53	4,96	0,51	2,14
Fe	-	0,66	0,87	-	0,55	0,69	0,7
Λοιπά*	-	-	-	8,73	6,76	8,68	9,01

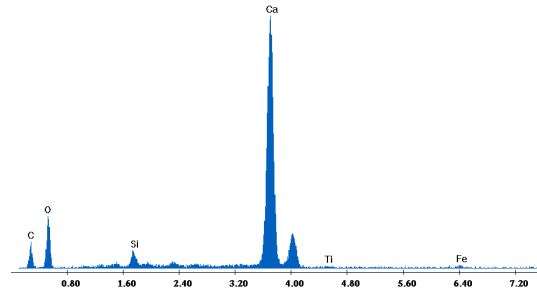
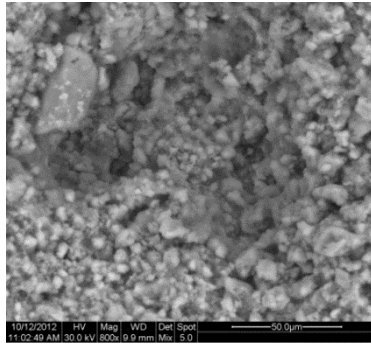
*(Na, Cl, P, K, Sn, Mn, Au)

Στην ζώνη Β του πωρόλιθου Ρεθύμνου ανιχνεύτηκε τιτάνιο σε ποσοστά έως και 5,53% κ.β., μετά από εφαρμογή του PMC1:1 (Εικ.8.12ε). Ο ακριβής μηχανισμός κατανομής και εναπόθεσης των στερεωτικών υλικών μέσα στο πορώδες δίκτυο του λίθου δεν είναι γνωστός σε μικροσκοπικό επίπεδο⁴⁶. Συνεπώς, η συγκέντρωση του τιτανίου μεταβάλλεται κατά τόπους. Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία στη ζώνη Β του πωρόλιθου Ρεθύμνου πιστοποιήθηκε στην πλειοψηφία των δειγμάτων που εξετάστηκαν.

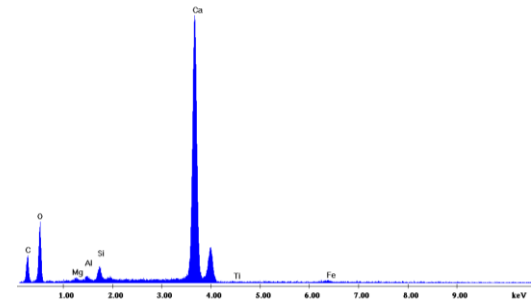
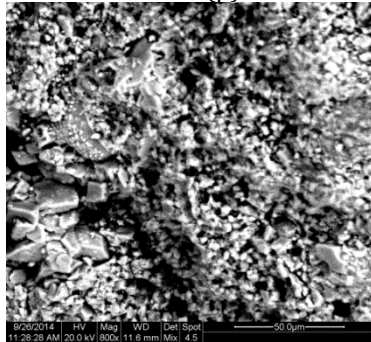
ΖΩΝΗ Γ, RE



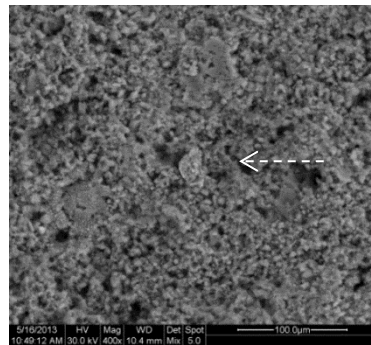
Εικ. 8.13 (α). Μετά από εφαρμογή PMC_E1 & Μικροανάλυση EDX



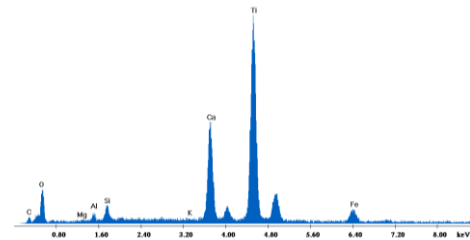
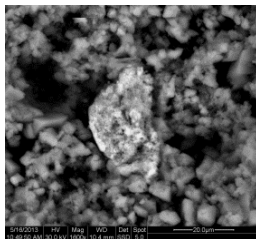
Εικ. 8.13 (β). Μετά από εφαρμογή PMCI_3 & Μικροανάλυση EDX



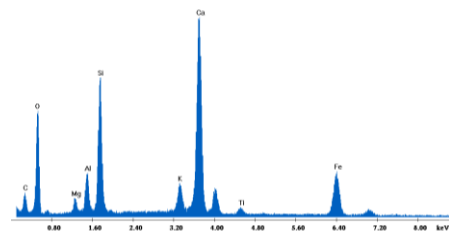
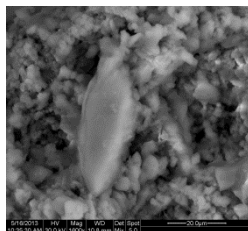
Εικ. 8.13 (γ). Μετά από εφαρμογή PMCB005_1 & Μικροανάλυση EDX



Εικ. 8.13 (δ). Μετά από εφαρμογή PMCB0_2



Εικ.8.13 (ε). Μετά από εφαρμογή PMCB0_2 & Μικροανάλυση EDX



Εικ.8.13 (στ). Μετά από εφαρμογή PMCB0_2 & Μικροανάλυση EDX

Εικόνα 8.13. Εικόνες SEM δειγμάτων παωρόλιθου Ρεθύμνου από την Ζώνη Γ μετά την εφαρμογή των συνθέσεων & αντίστοιχες αναλύσεις ακτίνων Χ

Πίνακας 8.8. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από τη ζώνη Γ, (Εικόνα 8.13)

Wt.%	Εικ.8.13(α)	Εικ.8.13(β)	Εικ.8.13(γ)	Εικ.8.13(ε)	Εικ.8.13(στ)
	PMCE_1	PMCI_3	PMCB005_1	PMCB0_2	PMCB0_2
	1000x	800x	800x	1600x (spot)	1600x(spot)
C	19,68	12,68	9,52	3,93	6,72
O	41,04	44,23	40,65	38,72	43,96
Mg	-	-	0,52	0,36	1,89
Al	0,45	-	0,51	1,17	3,73
Si	1,88	2,85	1,63	2,34	9,59
Ca	36,23	39,1	45,97	11,76	23,42
Ti	0,72	0,3	0,2	37,62	1,09
Fe	-	0,84	1,01	3,98	7,1
Λοιπά*	-	-	-	0,12	2,49

*(Na, Cl, P, K, Sn, Mn, Au)

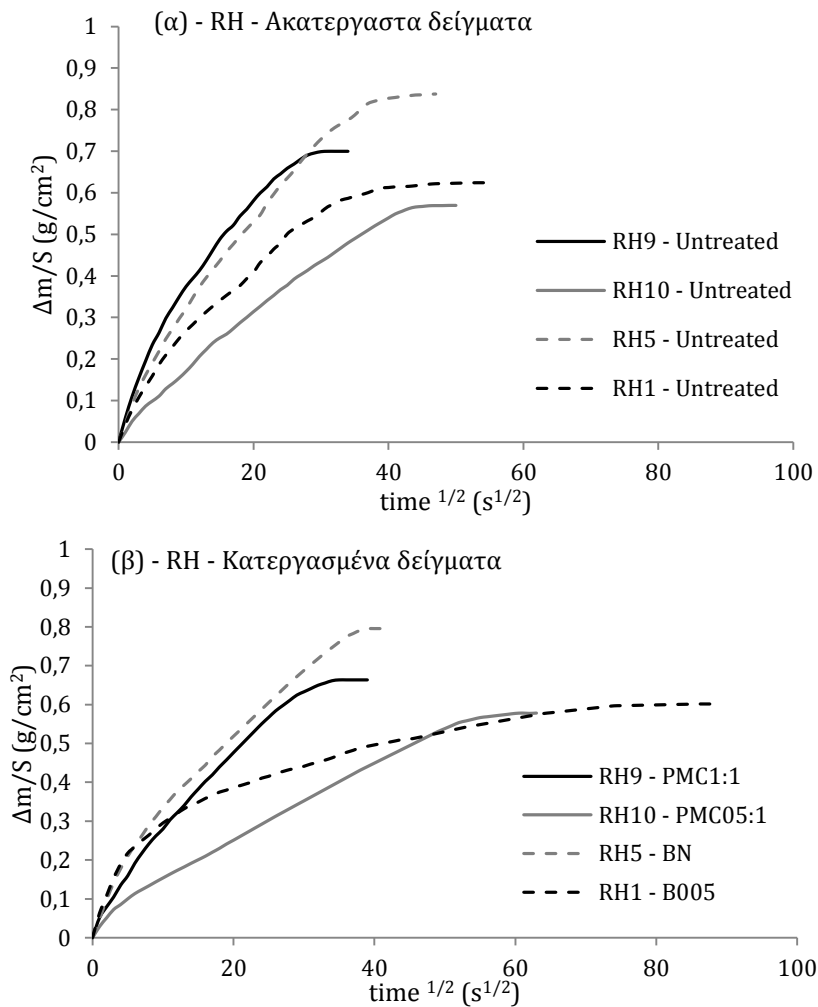
Κατά την στοιχειακή ανάλυση εντός της ζώνης Γ του πωρόλιθου Ρεθύμνου, ανιχνεύτηκε η ύπαρξη μικρών συγκεντρώσεων τιτανίου, από 0,2 - 0,72 % κ.β. Σποραδικά εντοπίστηκαν συσσωματώματα αυξημένης συγκέντρωσης, της τάξης του 37,62%κ.β και 1,09 %κ.β. σύμφωνα με αντίστοιχες σημειακές στοιχειακές αναλύσεις (Εικόνες 8.13ε και 8.13στ).

8.5 Υδρομετρικές ιδιότητες

8.5.1 Μεταβολή του Συντελεστή Υδατοαπορρόφησης και της Ρόφησης νερού (%) μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης

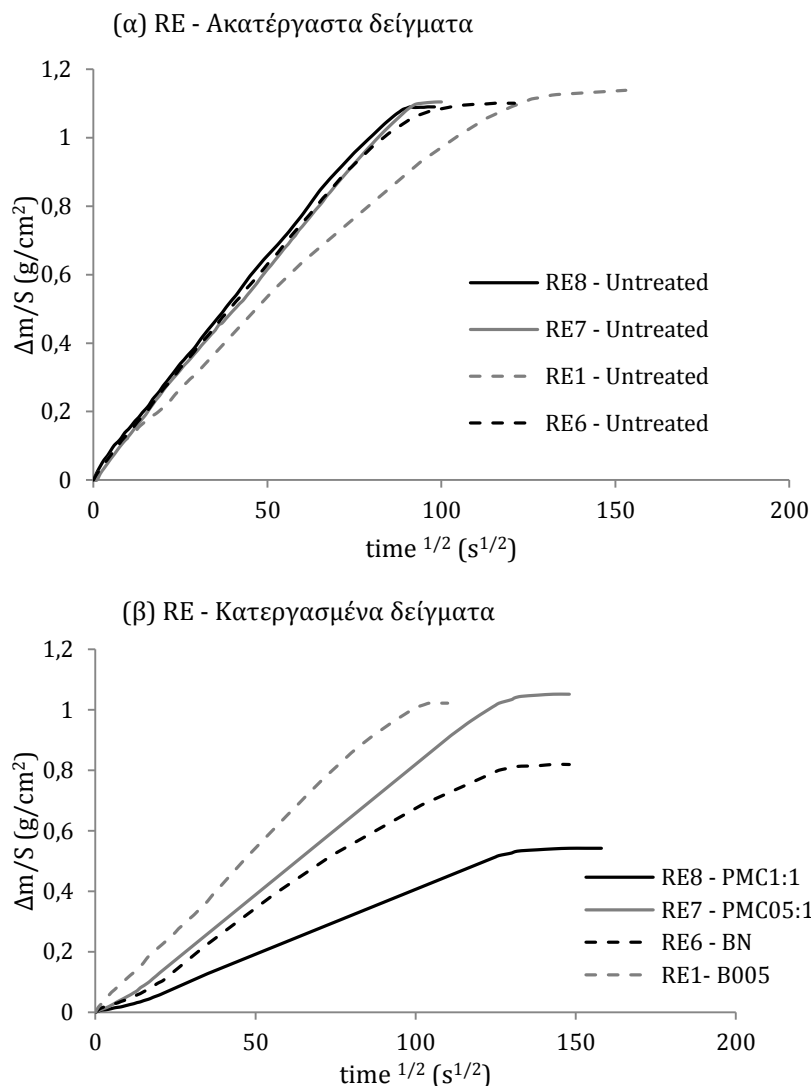
Προκειμένου να μελετηθούν οι μεταβολές στις τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης, εφαρμόστηκε η μέθοδος της υδατοαπορρόφησης μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης σε δοκίμια λίθου τόσο πριν, όσο και μετά την εφαρμογή των τροποποιημένων σωματιδιακών νανοϋλικών. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου της υδατοαπορρόφησης, τα δεδομένα μάζας-χρόνου καταγράφονται και κατόπιν κατασκευάζεται η καμπύλη υδατοαπορρόφησης, με κάθετο άξονα την διαφορά μάζας ανά μονάδα επιφάνειας ($\Delta m/S$ (g/cm²)) και οριζόντιο άξονα την τετραγωνική ρίζα του χρόνου ($t^{1/2}$ (s^{1/2})). Από την κλίση του αρχικού τμήματος της καμπύλης προσδιορίζεται ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης για το κάθε δοκίμιο¹¹¹. Σύμφωνα με τα κριτήρια αξιολόγησης των στερεωτικών υλικών, τόσο ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης όσο και η ρόφηση νερού (%) δεν θα πρέπει να παρουσιάζουν αύξηση μετά την εφαρμογή (βλ.παρ.2.3).

Στα διαγράμματα της Εικόνας 8.14 παρουσιάζονται οι καμπύλες υδατοαπορρόφησης πριν και μετά την εφαρμογή 4 διαφορετικών συνθέσεων, σε δείγματα πωρόλιθου Ρόδου.



Εικόνα 8.14. Καμπύλες υδατοαπορρόφησης για δείγματα πωρόλιθου Ρόδου: (α) Ακατέργαστα (β) Μετά από εφαρμογή PMC1:1, PMC05:1, BN και B005.

Με βάση τις καμπύλες, παρατηρήθηκε μία μείωση του συντελεστή υδατοαπορρόφησης για κάθε δοκίμιο. Στην περίπτωση του δοκιμίου RH9, μετά την εφαρμογή του PMC1:1 παρατηρήθηκε μείωση του συντελεστή της τάξης του ~25%, ενώ στην περίπτωση της εφαρμογής της σύνθεσης PMC0,5:1 η μείωση του συντελεστή υπολογίστηκε σε ~31%. Στην περίπτωση της εφαρμογής της μη τροποποιημένης πυριτικής βάσης B005 (δείγμα RH1) η μείωση του συντελεστή ήταν της τάξης του ~33%. Επίσης στο ίδιο δείγμα παρατηρήθηκε μία αισθητή αύξηση του συνολικού χρόνου κορεσμού του δείγματος. Στη συνέχεια παρατίθενται αντίστοιχες καμπύλες για την περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου.

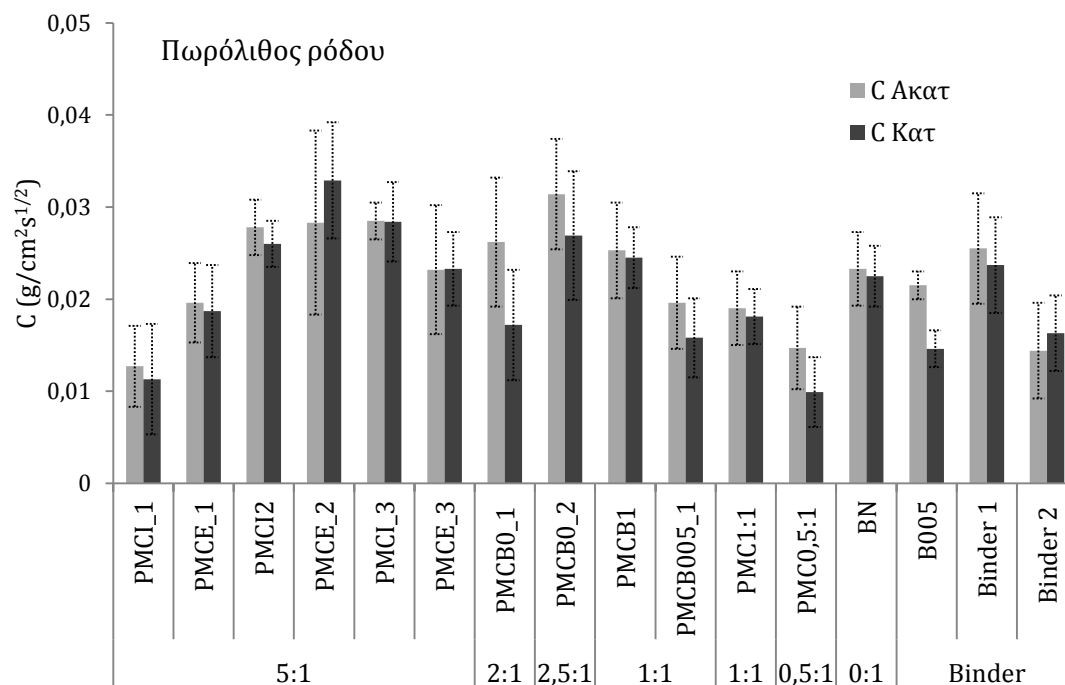


Εικόνα 8.15. Καμπύλες υδατοαπορρόφησης για δείγματα πωρόλιθου Ρεθύμνου: (α) Ακατέργαστα (β) Μετά από εφαρμογή των PMC1:1, PMC05:1, BN και B005.

Σύμφωνα με την εικόνα, για την περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου, οι καμπύλες υδατοαπορρόφησης πριν και μετά την εφαρμογή παρουσιάζουν μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις. Μετά την εφαρμογή του B005 στο δείγμα RE1, η μείωση του συντελεστή κυμαίνεται στο ~16%, ενώ στην περίπτωση της εφαρμογής των συνθέσεων PMC1:1 και 0,5:1 (αναλογία μάζας των $TiO_2:SiO_2$ στη σύσταση) ο συντελεστής μειώθηκε έως ~60% και ~ 50% περίπου, αντίστοιχα. Οι μεγαλύτερες μεταβολές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου ήταν αναμενόμενες, καθώς ο συγκεκριμένος λίθος παρουσίασε μεγαλύτερα ποσοστά απόθεσης υλικού (%) μετά την εφαρμογή.

Στην Εικόνα 8.16 φαίνεται η μεταβολή του συντελεστή υδατοαπορρόφησης μετά την εφαρμογή διαφορετικών υλικών σε πωρόλιθο Ρόδου. Η αναλυτική σύσταση των συνθέσεων έχει παρουσιαστεί (βλ κεφ. 5). Επίσης, στον Πίνακα 8.9 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης, καθώς και οι τιμές της ρόφησης νερού (%) πριν και μετά από κάθε εφαρμογή. Σύμφωνα με τον πίνακα, οι τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης παρουσιάζουν μία μείωση σε όλες τις περιπτώσεις. Οι συνθέσεις PMC με αναλογία 5:1 σε γενικές γραμμές προκάλεσαν μικρές μεταβολές στον

συντελεστή. Οι συνθέσεις με αναλογίες 2:1 και 2,5:1 οδήγησαν σε αισθητά μεγάλες μειώσεις του συντελεστή, προσεγγίζοντας μη αποδεκτά επίπεδα. Οι βελτιστοποιημένες συνθέσεις με αναλογία 1:1 και 0,5:1 προκαλούν μεταβολές σε κοντινά επίπεδα με εκείνες που παρατηρούνται μετά την εφαρμογή της μη τροποποιημένης πυριτικής βάσης (B005).



Εικόνα 8.16. Ο Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης C πριν και μετά την εφαρμογή για τον πωρόλιθο Ρόδου

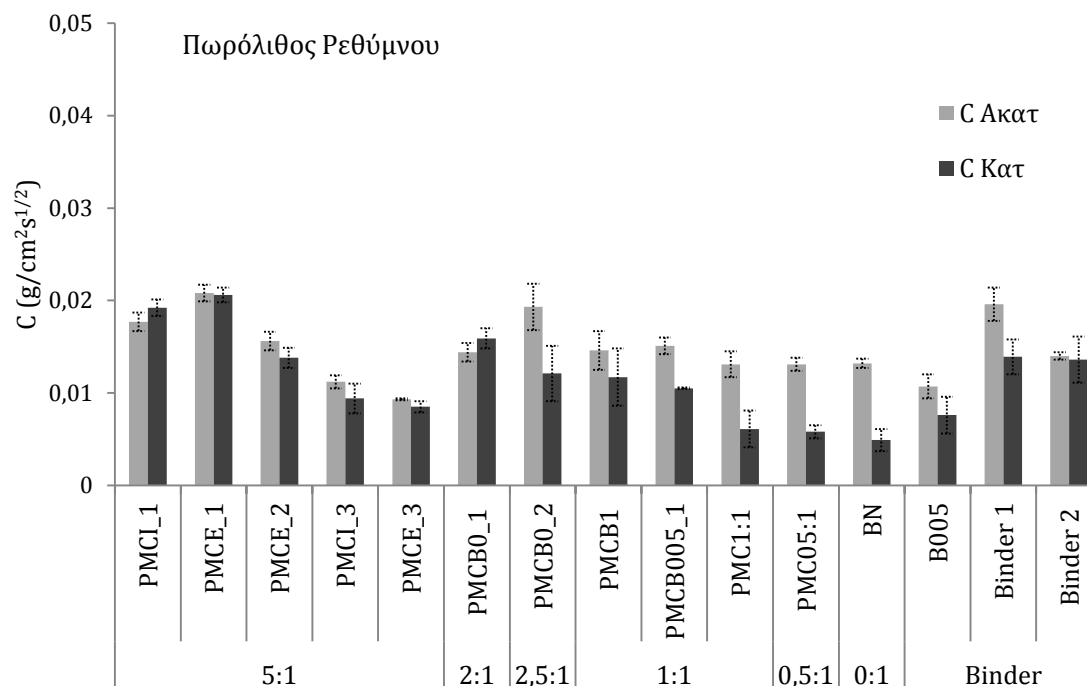
Πίνακας 8.9. Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης και Ρόφηση νερού (%) ανά υλικό στερέωσης, πωρόλιθος Ρόδου

Πωρόλιθος Ρόδου	C (g/cm ² s ^{1/2})		WA%	
	Ακατέργαστα	Κατεργασμένα	Ακατέργαστα	Κατεργασμένα
Συνθέσεις που εφαρμόστηκαν*				
PMCI_1	0,0127 ± 0,004	0,0113 ± 0,006	6,32 ± 0,9	6,29 ± 0,7
PMCE_1	0,0196 ± 0,004	0,0187 ± 0,005	5,52 ± 0,53	5,51 ± 1,86
PMCI2	0,0278 ± 0,003	0,026 ± 0,003	6,42 ± 0,5	5,82 ± 0,44
PMCE_2	0,0283 ± 0,010	0,0329 ± 0,006	6,23 ± 0,34	5,93 ± 0,3
PMCI_3	0,0285 ± 0,002	0,0284 ± 0,004	7,03 ± 0,96	6,98 ± 1,11
PMCE_3	0,0232 ± 0,007	0,0233 ± 0,004	6,19 ± 0,82	6,27 ± 0,34
PMCB0_1	0,0262 ± 0,018	0,0172 ± 0,006	7,75 ± 1,11	7,42 ± 1,16

PMCB0_2	0,0314 ± 0,006	0,0269 ± 0,007	8,13 ± 1,21	8,88 ± 1,33
PMCB1	0,0253 ± 0,005	0,0245 ± 0,003	9,35 ± 1,13	9,23 ± 0,96
PMCB005_1	0,0196 ± 0,005	0,0158 ± 0,004	5,87 ± 1,14	6,34 ± 1,08
PMC1:1	0,0205 ± 0,004	0,0182 ± 0,003	8,25 ± 1,19	8,44 ± 1,16
PMC0,5:1	0,0147 ± 0,006	0,0099 ± 0,014	5,65 ± 0,96	5,68 ± 0,86
BN	0,0233 ± 0,005	0,0225 ± 0,003	7,38 ± 1,19	7,12 ± 1,31
B005	0,0215 ± 0,001	0,0146 ± 0,006	6,26 ± 0,35	5,77 ± 0,59
Binder 1	0,0255 ± 0,006	0,0237 ± 0,005	6,32 ± 0,11	6,27 ± 0,1
Binder 2	0,0144 ± 0,005	0,0163 ± 0,004	7,2 ± 1,01	5,82 ± 0,83

* Η σύσταση των συνθέσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.6

Στην Εικόνα 8.17 φαίνεται η μεταβολή του συντελεστή υδατοαπορρόφησης μετά την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων καθώς και ο αντίστοιχος πίνακας (Πίνακας 8.10) με τις τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης και της ρόφησης νερού (%) μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης για των πωρόλιθο Ρεθύμνου. Σύμφωνα με την Εικόνα 8.17, οι εφαρμογές των αρχικών συνθέσεων αναλογίας 5:1, προκάλεσαν μικρές μεταβολές στον συντελεστή υδατοαπορρόφησης, ενώ ομοίως με τον πωρόλιθο Ρόδου, η εφαρμογή της σύνθεσης με αναλογία 2,5:1 ($TiO_2:SiO_2$) προκάλεσε αισθητά μεγάλη μείωση του συντελεστή υδατοαπορρόφησης. Η εφαρμογή των PMC05:1 και PMC1:1 οδήγησε επίσης σε μείωση του συντελεστή υδατοαπορρόφησης του πωρόλιθου Ρεθύμνου, κάτι που αποτελεί ένδειξη της στερεωτικής δράσης των εν λόγω συνθέσεων. Παρατηρήθηκε και πάλι ότι υπάρχουν διαφοροποιήσεις όσον αφορά το αποτέλεσμα που προκαλούν οι εφαρμογές σε κάθε λίθο, κάτι που επιβεβαιώνει την συσχέτιση της συμπεριφοράς του υλικού με τα χαρακτηριστικά μικροδομής του λίθου.



Εικόνα 8.17. Ο Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης C πριν και μετά την εφαρμογή για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου

Πίνακας 8.10. Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης και Ρόφηση νερού (%) ανά υλικό στερέωσης, πωρόλιθος Ρεθύμνου

Πωρόλιθος Ρεθύμνου	C (g/cm²s¹/²)		WA%	
Συνθέσεις που εφαρμόστηκαν	Ακατέργαστα	Κατεργασμένα	Ακατέργαστα	Κατεργασμένα
PMCI_1	0,0177 ± 0,001	0,0192 ± 0,001	11,67 ± 0,5	11,63 ± 0,33
PMCE_1	0,0208 ± 0,001	0,0206 ± 0,001	9,55 ± 0,38	9,45 ± 0,34
PMCE_2	0,0156 ± 0,001	0,0138 ± 0,001	10,77 ± 0,42	10,3 ± 0,68
PMCI_3	0,0112 ± 0,001	0,0094 ± 0,002	10,5 ± 0,27	10,55 ± 0,3
PMCE_3	0,0093 ± 0,000	0,0085 ± 0,001	10,4 ± 0,32	10,2 ± 0,48
PMCB0_1	0,0144 ± 0,001	0,0159 ± 0,001	12,79 ± 1,4	10,87 ± 1,51
PMCB0_2	0,0193 ± 0,003	0,0121 ± 0,003	12,66 ± 0,18	11,31 ± 0,2
PMCB1	0,0146 ± 0,002	0,0117 ± 0,003	11,81 ± 0,16	11,28 ± 0,18
PMCB005_1	0,0151 ± 0,001	0,0105 ± 0,000	12,08 ± 0,45	11,38 ± 0,39

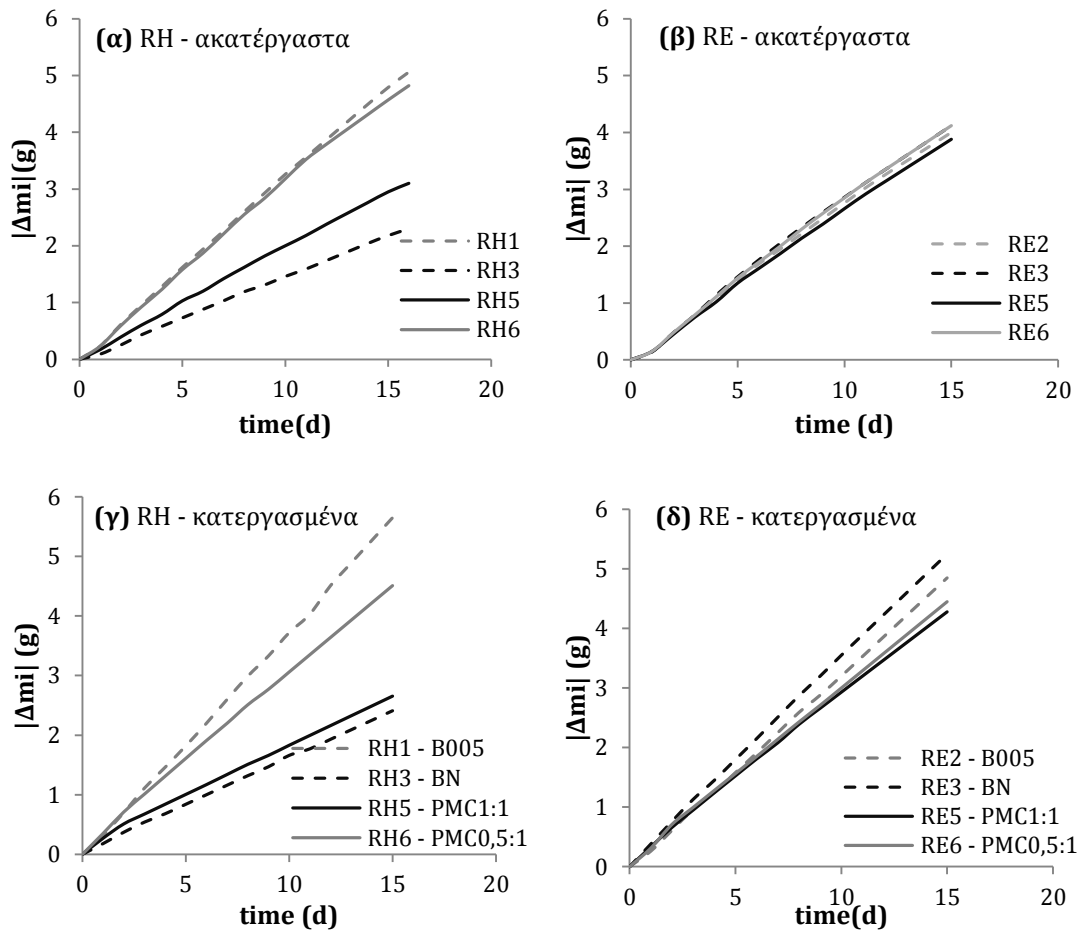
PMC1:1	0,0131 ± 0,001	0,0066 ± 0,002	11,92 ± 0,45	11,3 ± 0,77
PMC0,5:1	0,0131 ± 0,001	0,0058 ± 0,001	12,04 ± 0,38	12,1 ± 0,4
BN	0,0132 ± 0,001	0,0049 ± 0,001	12,03 ± 0,34	12,04 ± 0,31
B005	0,0107 ± 0,001	0,0076 ± 0,004	12,22 ± 0,05	11,3±0,53
Binder 1	0,0196 ± 0,001	0,0139 ± 0,002	11,51 ± 0,3	11,2± ± 0,47
Binder 2	0,014 ± 0,000	0,0136 ± 0,003	11,09 ± 1,38	11,07 ± 0,2

* Η σύσταση των συνθέσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.6

Οι τιμές της ρόφησης νερού (%) μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης πριν και μετά τις εφαρμογές των υλικών παρατίθεται στους Πίνακες 8.9 για τον πωρόλιθο Ρόδου και 8.10 για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε μία μείωση στην ρόφηση νερού (ως προς αρχική μάζα των δοκιμίων), και για τους δύο λίθους. Μετά την εφαρμογή της σύνθεσης PMC1:1 στον πωρόλιθο Ρόδου η μείωση του απορροφούμενου νερού υπολογίστηκε στο 4,2%. Μετά την εφαρμογή του μη τροποποιημένου πυριτικό αιθυλεστέρα στον ίδιο λίθο, η απορρόφηση νερού μειώθηκε κατά 7,8%. Στην περίπτωση του πωρόλιθο Ρεθύμνου, μετά την εφαρμογή του PMC1:1 η απορρόφηση νερού μειώθηκε κατά 6,6%, ενώ μετά την εφαρμογή της πυριτικής βάσης κατά 7,5%.

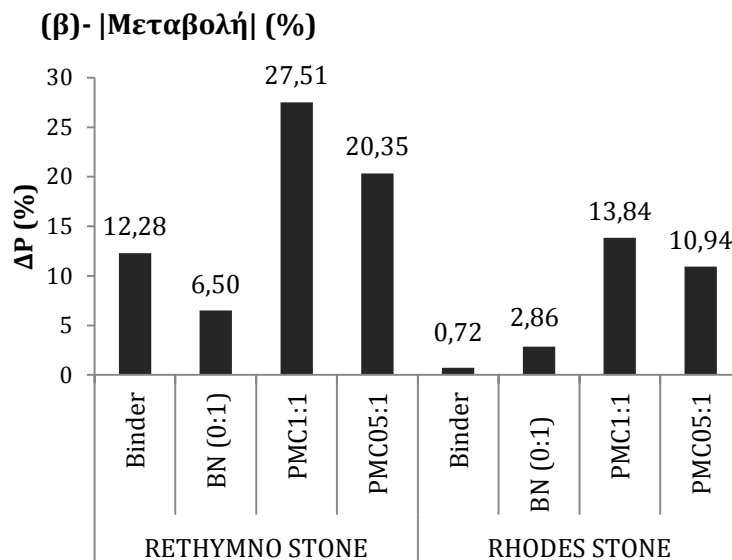
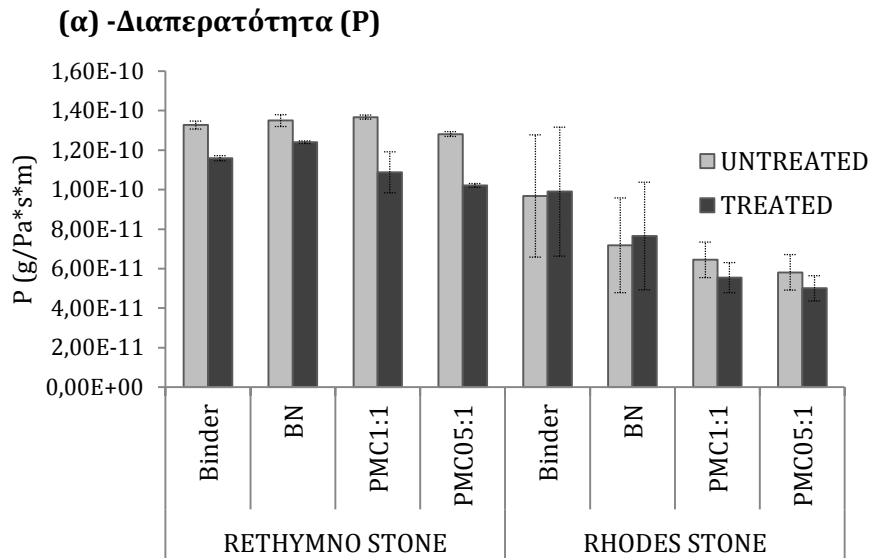
8.5.2 Μεταβολές στη Διαπερατότητα των λίθων σε υδρατμούς

Για την μελέτη των μεταβολών στη διαπερατότητα του λίθου μετά τις εφαρμογές των συνθέσεων, εφαρμόστηκε η μέθοδος «water method» σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E96-01 2008. Τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν τομές διαστάσεων 50x50x15mm. Για τη δημιουργία διαφοράς σχετικής υγρασίας ανάμεσα στο εσωτερικό του δοχείο και το εξωτερικό περιβάλλον χρησιμοποιήθηκε silica gel. Το σύστημα τοποθετήθηκε σε ελεγχόμενη θερμοκρασία 20-22°C και ζυγίστηκε ανά 24 ώρες για διάστημα 15 ημερών. Στην συνέχεια, κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση της συνολικής μεταβολής της μάζας $|\Delta m|$ συναρτήσεως του χρόνου, t (βλ. και κεφ 4). Από την κλίση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης (G) υπολογίζεται ο ρυθμός διάδοσης υδρατμών (WVT). Στη συνέχεια υπολογίζεται η Περαιτότητα σε υδρατμούς (Permeance), και η Διαπερατότητα του υλικού (permeability - P). Στην Εικόνες 8.18α-δ παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες συνολικής διαφοράς μάζας $|\Delta m|$ συναρτήσεως του χρόνου, t , πριν και μετά από την εφαρμογή 4 διαφορετικών υλικών σε δείγματα των δύο λίθων (Ρόδος –RH και Ρέθυμνο – RE).



Εικόνα 8.18. Καμπύλες της διαφοράς μάζας συναρτήσει του χρόνου κατά τον προσδιορισμό της Διαπερατότητας του λίθου σε υδρατμούς, (α) και (β) Ακατέργαστα δείγματα, (γ) και (δ) Κατεργασμένα δείγματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε ότι οι τιμές της διαπερατότητας για τον ακατέργαστο πωρόλιθο Ρόδου κυμαίνονται από $5,5 \cdot 10^{-11}$ - $9,7 \cdot 10^{-10}$ g/Pa*s*m, παρουσιάζοντας μία τυπική απόκλιση της τάξης του $1 \cdot 10^{-11}$. Ο πωρόλιθος Ρεθύμνου παρουσιάζει υψηλότερες τιμές διαπερατότητας, με τιμές από $1,3$ - $1,4 \cdot 10^{-10}$ g/Pa*s*m και μικρότερη τιμή τυπικής απόκλισης, της τάξης του $4 \cdot 10^{-12}$. Στην εικόνα 8.19 παρουσιάζεται η διαπερατότητα πριν και μετά την εφαρμογή διαφορετικών υλικών στερέωσης στους δύο λίθους.



Εικόνα 8.19. (α): Η διαπερατότητα των δύο λίθων πριν και μετά την εφαρμογή για 4 διαφορετικές συνθέσεις (β): Η Μεταβολή της διαπερατότητας $|\Delta P|$ ανά υλικό εφαρμογής

Μετά την εφαρμογή των υλικών, παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες μεταβολές στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου, σύμφωνα και με την Εικόνα 8.19α. Στην Εικόνα 8.19β παρουσιάζεται η απόλυτη μεταβολή (%) της διαπερατότητας ανά υλικό εφαρμογής. Μετά από την εφαρμογή του PMC1:1 (όπου $TiO_2:SiO_2=1$) η διαπερατότητα του εν λόγω λίθου μειώθηκε κατά 27,51%, μετά την εφαρμογή του PMC05:1 κατά 20,35%, ενώ μετά την εφαρμογή της πυριτικής βάση (B005) κατά 12,28%. Η εφαρμογή της σύνθεσης BN(0:1) προκάλεσε μικρή μεταβολή, με τη διαπερατότητα του λίθου να μειώνεται κατά 6,5%. Στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου, τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες διακυμάνσεις λόγω της ανομοιογένειας του λίθου. Όπως παρατηρήθηκε, οι εφαρμογές των υλικών προκαλούν μικρές μεταβολές στη διαπερατότητα του λίθου. Ωστόσο, μετά την εφαρμογή των PMC1:1 και 0,5:1 η διαπερατότητα μειώθηκε κατά 13,84% και 10,94% αντίστοιχα, ενώ μετά από την εφαρμογή των συνθέσεων B005 και BN στον πωρόλιθο Ρόδου παρατηρήθηκαν πολύ μικρές μεταβολές.

Πίνακας 8.11. Ρυθμός Διάδοσης Υδρατμών (WVT), Περαιτότητα (Permeance) και Διαπερατότητα (Permeability) πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων*

Πωρόλιθος Ρόδου		WVT (g/h*m ²)	Permeance (g/Pa*s*m ²)	Permeability (g/Pa*s*m)
PMC(1:1)	<i>Ακατ</i>	3,46 ± 0,49	4,30E-09 ± 6,07E-10	6,45E-11 ± 9,00E-12
	<i>Κατ</i>	3,95 ± 1,54	3,70E-09 ± 1,80E-09	5,55E-11 ± 7,63E-12
PMC(0,5:1)	<i>Ακατ</i>	5,36 ± 1,85	6,67E-09 ± 2,31E-09	5,81E-11 ± 9,00E-12
	<i>Κατ</i>	4,77 ± 1,85	5,59E-09 ± 2,16E-09	5,01E-11 ± 6,36E-12
BN(0:1)	<i>Ακατ</i>	3,85 ± 1,26	4,79E-09 ± 1,57E-09	7,19E-11 ± 2,40E-11
	<i>Κατ</i>	4,37 ± 1,50	5,10E-09 ± 1,75E-09	7,65E-11 ± 2,72E-11
B005	<i>Ακατ</i>	5,19 ± 2,17	6,45E-09 ± 2,70E-09	9,68E-11 ± 3,10E-11
	<i>Κατ</i>	5,66 ± 2,06	6,60E-09 ± 2,40E-09	9,90E-11 ± 3,27E-11
Πωρόλιθος Ρεθύμνου				
PMC(1:1)	<i>Ακατ</i>	5,96 ± 0,04	9,11E-09 ± 5,41E-11	1,37E-10 ± 1,00E-12
	<i>Κατ</i>	6,89 ± 0,59	8,04E-09 ± 6,93E-10	1,09E-10 ± 1,04E-11
PMC(0,5:1)	<i>Ακατ</i>	5,88 ± 0,42	8,99E-09 ± 6,39E-10	1,28E-10 ± 1,20E-12
	<i>Κατ</i>	5,81 ± 0,18	6,81E-09 ± 2,07E-10	1,02E-10 ± 1,01E-12
BN(0:1)	<i>Ακατ</i>	5,88 ± 0,14	9,00E-09 ± 2,16E-10	1,35E-10 ± 3,00E-12
	<i>Κατ</i>	7,09 ± 0,04	8,27E-09 ± 4,13E-11	1,24E-10 ± 6,19E-13
B005	<i>Ακατ</i>	5,78 ± 0,07	8,85E-09 ± 1,08E-10	1,33E-10 ± 2,00E-12
	<i>Κατ</i>	6,62 ± 0,07	7,73E-09 ± 8,25E-11	1,16E-10 ± 1,24E-12

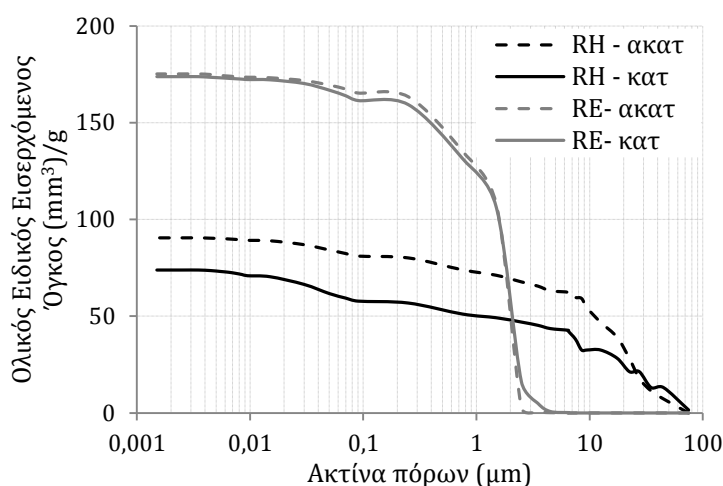
*Η σύσταση των συνθέσεων έχει παρουσιαστεί στον Πίνακα 7.6

8.6 Εξέταση των χαρακτηριστικών μικροδομής μέσω Πορομετρίας Υδραργύρου (MIP)

Για την αποτίμηση της εφαρμογής των τροποποιημένων σωματιδιακών στερεωτικών υλικών στα χαρακτηριστικά της μικροδομής των λίθων εφαρμόστηκε η τεχνική της Πορομετρίας υδραργύρου. Σύμφωνα με τα κριτήρια αποτίμησης των στερεωτικών υλικών, η εφαρμογή των υλικών στερέωσης δεν θα πρέπει να προκαλεί μεγάλες μεταβολές στα χαρακτηριστικά της μικροδομής του λίθου. Προκειμένου να υπάρχει δυνατότητα σύγκρισης του ακατέργαστου με τον κατεργασμένο λίθο, ελήφθησαν δείγματα από την κατεργασμένη περιοχή των δοκιμών και δείγματα από

την κορυφή των δοκιμίων ($h=50\text{mm}$). Η περιοχή της κορυφής του δοκιμίου θεωρήθηκε ως ακατέργαστο τμήμα, σύμφωνα με τα συμπεράσματα από την εκτίμηση του βάθους διείσδυσης των υλικών στα κυβικά δοκίμια (βλ. παρ.8.3).

Στην Εικόνα 8.20 φαίνονται οι καμπύλες κατανομής του πορώδους ως προς την ακτίνα των πόρων, που ελήφθησαν από την εφαρμογή Πορομετρίας Υδραργύρου (MIP) σε κατεργασμένα και ακατέργαστα δείγματα των δύο λίθων. Στον κάθετο άξονα αντιστοιχεί ο ολικός ειδικός εισερχόμενος όγκος (mm^3/g), ενώ στον οριζόντιο η ακτίνα σε μm . Σύμφωνα με τις καμπύλες κατανομής, παρατηρείται μία ελάττωση του εισερχόμενου όγκου μετά την εφαρμογή, η οποία είναι πιο εμφανής στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου.

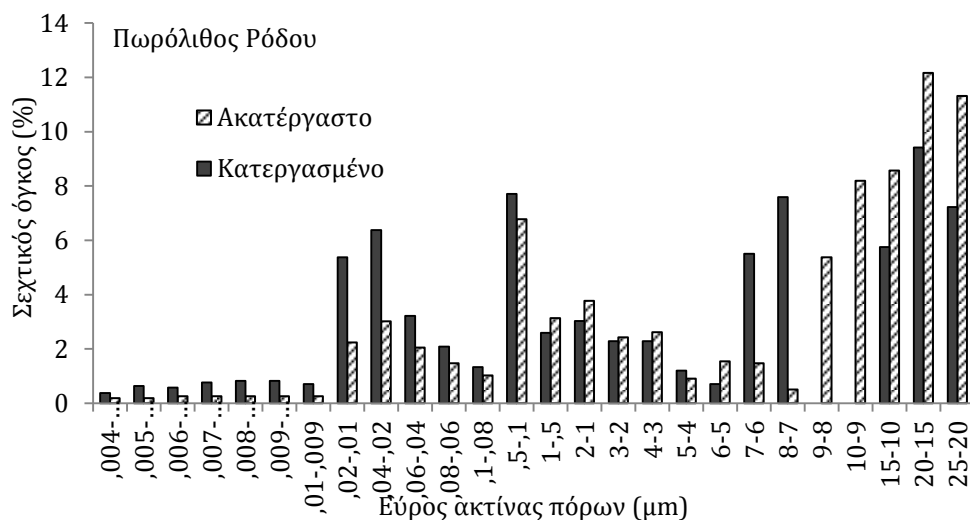


Εικόνα 8.20. Καμπύλη κατανομής του πορώδους ως προς την ακτίνα των πόρων, για δείγματα από τα δύο είδη λίθων πριν και μετά την εφαρμογή του PMC(1:1)

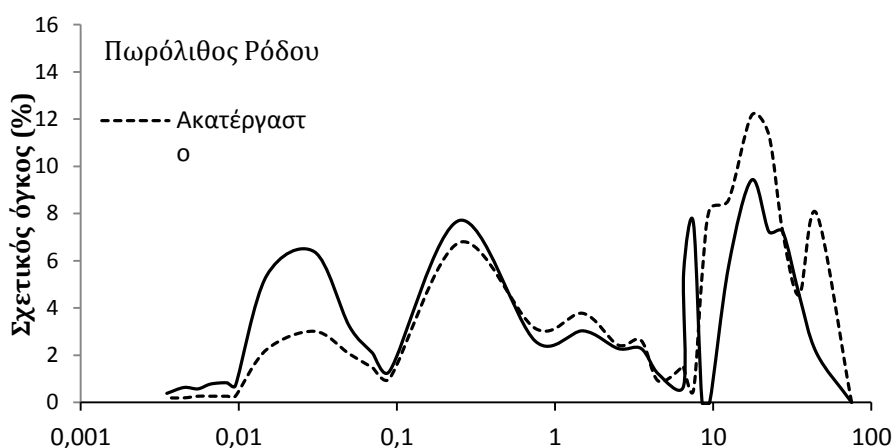
Στη συνέχεια παρουσιάζεται για κάθε λίθο ξεχωριστά συγκριτική αποτίμηση πριν και μετά την εφαρμογή του PMC1:1.

Ι. Πωρόλιθος Ρόδου

Στην Εικόνα 8.21 φαίνεται το ιστόγραμμα κατανομής του πορώδους σε συγκεκριμένα διαστήματα ακτίνας πόρων για δείγμα πωρόλιθου Ρόδου. Σύμφωνα με την εικόνα, μετά την εφαρμογή του τροποποιημένου νανοϋλικού παρατηρήθηκε μία μικρή μετατόπιση της κατανομής του λίθου προς μικρότερους πόρους. Πιο συγκεκριμένα, στην καμπύλη της Εικόνας 8.22 φαίνεται η κατανομή του σχετικού όγκου % ως προς συγκεκριμένα διαστήματα πόρων και ο αντίστοιχος πίνακας, όπου μπορούν να παρατηρηθούν τα ποσοστά πριν και μετά την εφαρμογή, καθώς και η μεταβολή αυτών. Σύμφωνα με τον πίνακα, παρατηρήθηκε η μείωση του ποσοστού των πόρων $>1\mu\text{m}$ κατά 25,16% και η αύξηση του σχετικού όγκου % στα διαστήματα 0,1-1, και 0,01-0,1 κατά 3,94% και 87,84% αντίστοιχα.



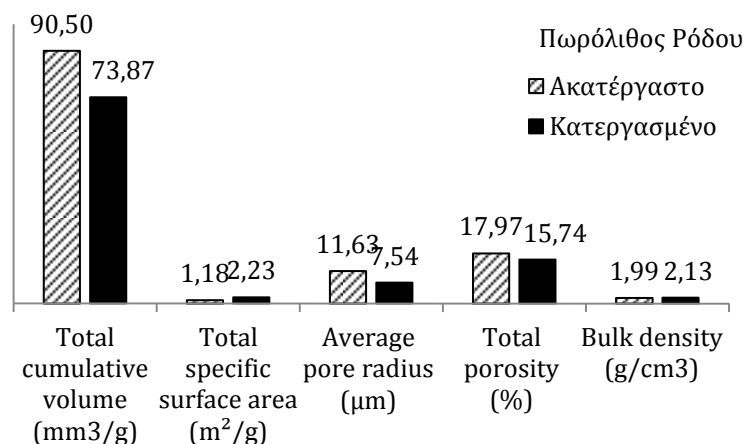
Εικόνα 8.21. Συγκριτικό ιστόγραμμα κατανομής του πορώδους σε συγκεκριμένα διαστήματα ακτίνας πόρων για δείγμα πωρόλιθος Ρόδου πριν και μετά εφαρμογή PMC1:1



%σχ.όγκος	< 0,01	0,01-0,1	0,1-1	> 1
Ακατ.	1,68	9,79	9,91	78,62
Κατ.	4,68	18,39	10,30	58,84
Μεταβ(%)	178,57	87,84	3,94	-25,16

Εικόνα 8.22. Κατανομή Σχετικού όγκου % σε συγκεκριμένα διαστήματα πόρων για δείγμα πωρόλιθος Ρόδου πριν και μετά εφαρμογή PMC1:1

Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά μικροδομής που ελήφθησαν μέσω της Πορομετρίας υδραργύρου, στην Εικόνα 8.23 παρουσιάζονται ο Ολικός ειδικός εισερχόμενος όγκος (mm^3/g), η Ειδική επιφάνεια (m^2/g), η Μέση ακτίνα των πόρων (μm), το Ολικό ανοιχτό πορώδες, η Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3), καθώς και η διορθωμένη πυκνότητα (g/cm^3) πριν και μετά την εφαρμογή του PMC 1:1 για το ίδιο δείγμα πωρόλιθος Ρόδου. Σε γενικές γραμμές, παρατηρήθηκε μία μείωση του ολικού ανοιχτού πορώδους της τάξης του ~12%, καθώς και μία μείωση της μέσης ακτίνας πόρων κατά 35%.



Εικόνα 8.23. Τα χαρακτηριστικά μικροδομής δείγματος πωρόλιθου Ρόδου πριν και μετά την εφαρμογή PMC1:1

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά μικροδομής μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δείγματα πωρόλιθου Ρόδου. Σύμφωνα με τον Πίνακα 8.12, παρατηρείται ελαφριά μείωση του πορώδους και του εισερχόμενου όγκου, καθώς και της μέσης ακτίνας. Ωστόσο καθώς ο λίθος παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις λόγω της μεγάλης ανομοιογένειας, κάτι που γίνεται εμφανές και στον εν λόγω πίνακα, οι εφαρμογές προκαλούν σε γενικές γραμμές μικρές μεταβολές στα χαρακτηριστικά του πωρόλιθου Ρόδου.

Πίνακας 8.12. Χαρακτηριστικά της μικροδομής πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικές συνθέσεων* σε δείγματα πωρόλιθου Ρόδου

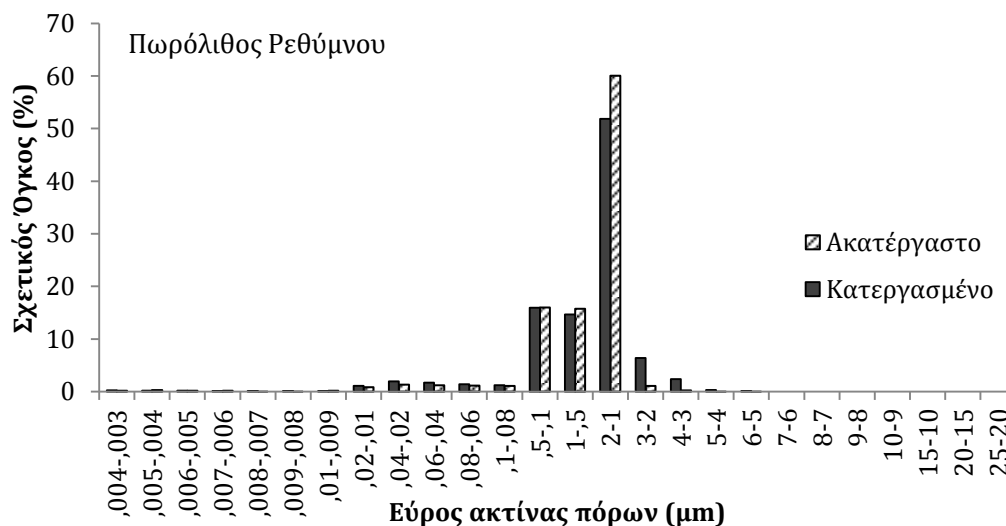
Πωρόλιθος Ρόδου	TCV (mm ³ /g)	d _{bulk} (g/cm ³)	P (%)	r _{av} (μm)	A _s (m ² /g)
UNTREATED	66,7 ± 11,11	2,21 ± 0,03	14,78 ± 2,28	32,77 ± 9,44	1,16 ± 0,24
PMC (5:5)					
ακατ	80,23	2,15	17,28	9,02	1,69
κατ	73,70	2,20	16,22	7,11	1,72
PMC (2:1)					
ακατ	100,99	2,12	21,37	20,81	0,80
κατ	95,39	2,11	20,09	12,56	0,84
PMC (1:1)					
ακατ	90,50	1,99	17,97	11,63	1,18
κατ	73,87	2,13	15,74	7,54	2,23
PMC (0,5:1)					
ακατ	96,26	2,05	19,69	11,34	1,60
κατ	95,39	2,11	20,09	12,56	0,84
BINDER					
ακατ	69,02	2,21	15,25	8,40	1,63
κατ	63,35	2,20	13,95	4,58	1,34

* Η σύσταση των συνθέσεων έχει παρουσιαστεί στον Πίνακα 7.6

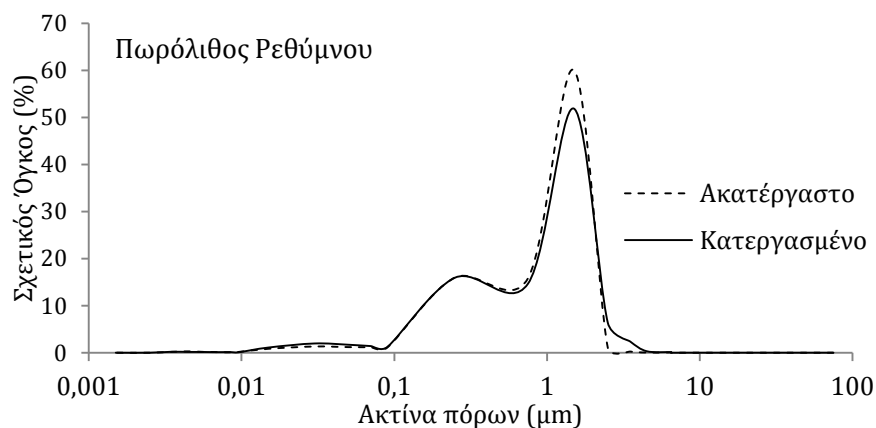
II. Πωρόλιθος Ρεθύμνου

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα μικροδομής για δείγματα πωρόλιθου Ρεθύμνου. Σύμφωνα με το ιστόγραμμα κατανομής του πορώδους πριν και

μετά την εφαρμογή του PMC1:1 (Εικόνα 8.24), παρατηρείται και πάλι μία μικρή μετατόπιση της κατανομής προς την περιοχή των μικρότερων πόρων. Ωστόσο, οι διαφοροποιήσεις στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου είναι μικρότερες. Σε κάθε περίπτωση, εμφανής είναι η μεγάλη ομοιομορφία της κατανομής σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρόδου. Με βάση την καμπύλη της κατανομής του σχετικού όγκου % ως προς συγκεκριμένα διαστήματα ακτινών (Εικόνα 8.25), παρατηρήθηκαν μικρές διαφοροποιήσεις μετά την εφαρμογή. Πιο συγκεκριμένα, τα ποσοστά των πόρων >1 μm και μεταξύ 0,1-1 μm μειώθηκαν κατά 0,67% και 3,75%, ενώ αύξηση κατά 31,79% σημειώθηκε στο ποσοστό σχ. όγκου % στο διάστημα 0,1-0,01 μm .



Εικόνα 8.24. Συγκριτικό ιστόγραμμα κατανομής του πορώδους σε συγκεκριμένα διαστήματα ακτίνας πόρων για δείγμα πωρόλιθου Ρεθύμνου πριν και μετά την εφαρμογή PMC1:1

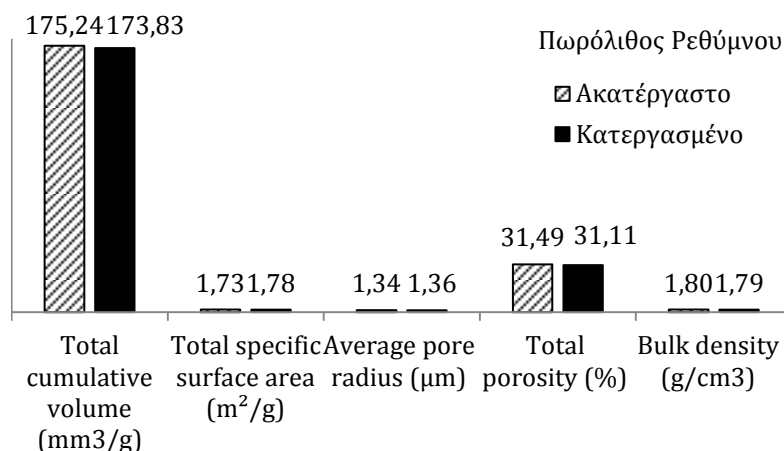


%σχ.όγκος	< 0,01	0,01-0,1	0,1-1	> 1
Ακατ.	1,12	5,60	31,77	61,49
Κατ.	0,96	7,38	30,58	61,08
Μεταβ(%)	-14,29	31,79	-3,75	-0,67

Εικόνα 8.25. Κατανομή Σχετικού όγκου % σε συγκεκριμένα διαστήματα πόρων για δείγμα πωρόλιθου Ρεθύμνου πριν και μετά την εφαρμογή PMC1:1

Τα χαρακτηριστικά μικροδομής του πωρόλιθου Ρεθύμνου πριν και μετά την εφαρμογή του PMC1:1, παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.26. Στον Πίνακα 8.13 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δείγματα πωρόλιθου Ρεθύμνου. Σύμφωνα με την Εικ.8.26, η εφαρμογή

επιφέρει μικρές μεταβολές στον πωρόλιθο Ρεθύμνου. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μείωση του ολικού ανοιχτού πορώδους κατά 1,2% και μία αύξηση της μέσης ακτίνα κατά 1,4%, κάτι που διαπιστώθηκε και από τις παραπάνω εικόνες (8.25, 8.24).



Εικόνα 8.26. Τα χαρακτηριστικά μικροδομής δείγματος πωρόλιθου Ρεθύμνου πριν και μετά την εφαρμογή του PMC1:1

Οι διαφοροποιήσεις στα χαρακτηριστικά μικροδομής που ελήφθησαν μέσω της Πορομετρίας υδραργύρου μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων, παρατίθενται στον Πίνακα 8.13. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, μετά την εφαρμογή της πυριτικής βάσης παρατηρείται μία μείωση του ολικού ανοιχτού πορώδους κατά 0,89%, μετά από εφαρμογή του PMC1:1 κατά 1,2% ενώ μετά από εφαρμογή του PMC0,5:1 κατά 0,62%. Μετά την εφαρμογή των αρχικών συνθέσεων με αναλογίες TiO₂:SiO₂ (5:1) και (2:1) οι μεταβολές στα χαρακτηριστικά μικροδομής ήταν επίσης πολύ μικρές.

Πίνακας 8.13. Χαρακτηριστικά της μικροδομής πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων* σε δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου

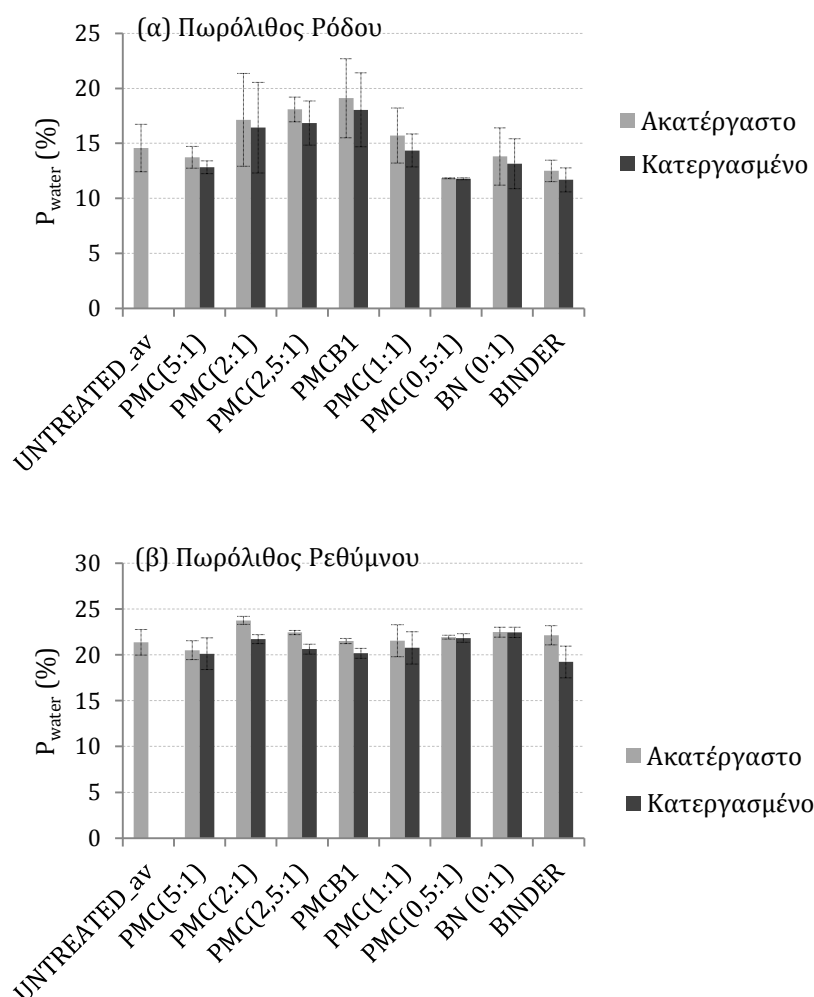
Πωρόλιθος Ρεθύμνου	TCV (mm ³ /g)	d _{bulk} (g/cm ³)	P (%)	r _{av} (μm)	A _s (m ² /g)
UNTREATED	168,0 ± 8,93	1,82 ± 0,05	30,41 ± 1,05	1,63 ± 0,22	1,24 ± 0,26
PMC (5:1)					
Ακατ	172,69	1,78	30,78	1,31	1,39
Κατ.	162,91	1,81	29,47	1,20	1,45
PMC (2:1)					
Ακατ	150,11	1,88	28,21	1,15	1,09
Κατ.	159,33	1,82	29,08	1,15	1,50
PMC (1:1)					
Ακατ	178,14	1,78	31,64	1,34	2,02
Κατ.	175,24	1,80	31,49	1,34	1,73
PMC (0,5:1)					
Ακατ	189,93	1,70	32,38	1,44	1,85
Κατ.	184,57	1,74	32,18	1,50	1,09
BINDER					
Ακατ	167,10	1,80	30,13	1,25	1,31
Κατ.	164,19	1,82	29,86	1,36	1,20

* Η σύσταση των συνθέσεων έχει παρουσιαστεί στον Πίνακα 7.6

8.7 Υπολογισμός Πορώδους προσβάσιμου στο νερό

Για τη μελέτη των διαφοροποιήσεων στο ολικό ανοιχτό πορώδες των λίθων μετά τις εφαρμογές, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός του πορώδους προσβάσιμου σε νερό μέσω τριχοειδούς ρόφησης. Η μέθοδος προσδιορισμού βασίζεται στην μέτρηση της μάζας των δοκιμών τόσο στην ξηρή κατάσταση (m_d) όσο και στην κορεσμένη με νερό κατάσταση (m_s) μέσω τριχοειδούς ρόφησης. Στη συνέχεια η μάζα που έχει ροφηθεί μετατρέπεται σε όγκο του προσροφημένου νερού (V_w) για κάθε δείγμα γνωρίζοντας τη θερμοκρασία που έγινε η ρόφηση (T_s). Στη συνέχεια προσδιορίζεται ο όγκος των κενών που είναι προσβάσιμα στο νερό ανά μονάδα μάζας (V_w/m). Πολλαπλασιάζοντας τον όγκο των κενών προσβάσιμων στο νερό ανά μονάδα μάζας (V_w/m) με τη φαινόμενη πυκνότητα του δοκιμίου (d_{bulk}), υπολογίζεται το ποσοστό του πορώδους ($P_{water}\%$) των δοκιμών που είναι προσβάσιμο στο νερό μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης.

Στην Εικόνα 8.27 παρατίθενται οι τιμές του πορώδους πριν και μετά τις εφαρμογές των υλικών στους δύο λίθους. Σύμφωνα με την Εικόνα 8.27α, παρατηρείται και πάλι μία μεγαλύτερη διακύμανση των τιμών που αφορούν τον πωρόλιθο Ρόδου, σε σχέση με τον περισσότερο ομοιογενή πωρόλιθο Ρεθύμνου (Εικ.8.27β).



Εικόνα 8.27 Πορώδες προσβάσιμο σε νερό, $P_{water}(\%)$ μέσω τριχοειδούς ρόφησης πριν και μετά την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων στα δύο είδη λίθου (α) Ρόδου (β) Ρεθύμνου

Στον Πίνακα 8.14 φαίνονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου σε δείγματα των δύο λίθων πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων. Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα ακατέργαστα και κατεργασμένα δείγματα. Στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου, παρατηρήθηκε μείωση του πορώδους κατά 6,56% μετά την εφαρμογή του Binder, και 8,66% μετά την εφαρμογή του PMC1:1. Αντίστοιχα στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου, μετά την εφαρμογή με το Binder το πορώδες μειώθηκε κατά 13,11%, ενώ με το PMC1:1 κατά 3,65%.

Πίνακας 8.14. Πορώδες προσβάσιμο σε νερό, P_{water} (%), πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων* στα δύο είδη λίθου

Πωρόλιθος Ρόδου	P_{water} (%)		DP_{water} (%)	Πωρόλιθος Ρεθύμνου	P_{water} (%)		DP_{water} (%)
	<i>Ακατ</i>	<i>Κατ</i>			<i>Ακατ.</i>	<i>Κατ</i>	
Ακατ_(av)	14,56 ±2,15			Ακατ_(av)	21,37 ±1,39		
PMC(5:1)	13,72 ±0,99	12,82 ±0,58	6,56	PMC(5:1)	20,50 ±1,22	20,12 ±1,72	1,84
PMC(2:1)	17,15 ±4,22	16,42 ±4,11	4,22	PMC(2:1)	23,75 ±0,43	21,73 ±0,49	8,51
PMC(2,5:1)	18,08 ±1,11	16,84 ±2,01	6,88	PMC(2,5:1)	22,44 ±0,23	20,62 ±0,54	8,14
PMCB1(1:1)	19,11 ±3,59	18,05 ±3,36	5,57	PMCB1(1:1)	21,52 ±0,28	20,17 ±0,54	6,27
PMC(1:1)	15,71 ±2,50	14,35 ±1,50	8,66	PMC(1:1)	21,54 ±1,76	20,75 ±1,76	3,65
PMC(0,5:1)	11,83 ±0,04	11,77 ±0,09	0,51	PMC(0,5:1)	21,92 ±0,20	21,82 ±0,47	0,46
BN (0:1)	13,81 ±2,60	13,15 ±2,27	4,76	BN (0:1)	22,48 ±0,54	22,46 ±0,56	0,09
BINDER	12,50 ±0,97	11,68 ±1,10	6,56	BINDER	22,13 ±1,04	19,23 ±1,73	13,11

* αναγράφεται η αναλογία $TiO_2: SiO_2$

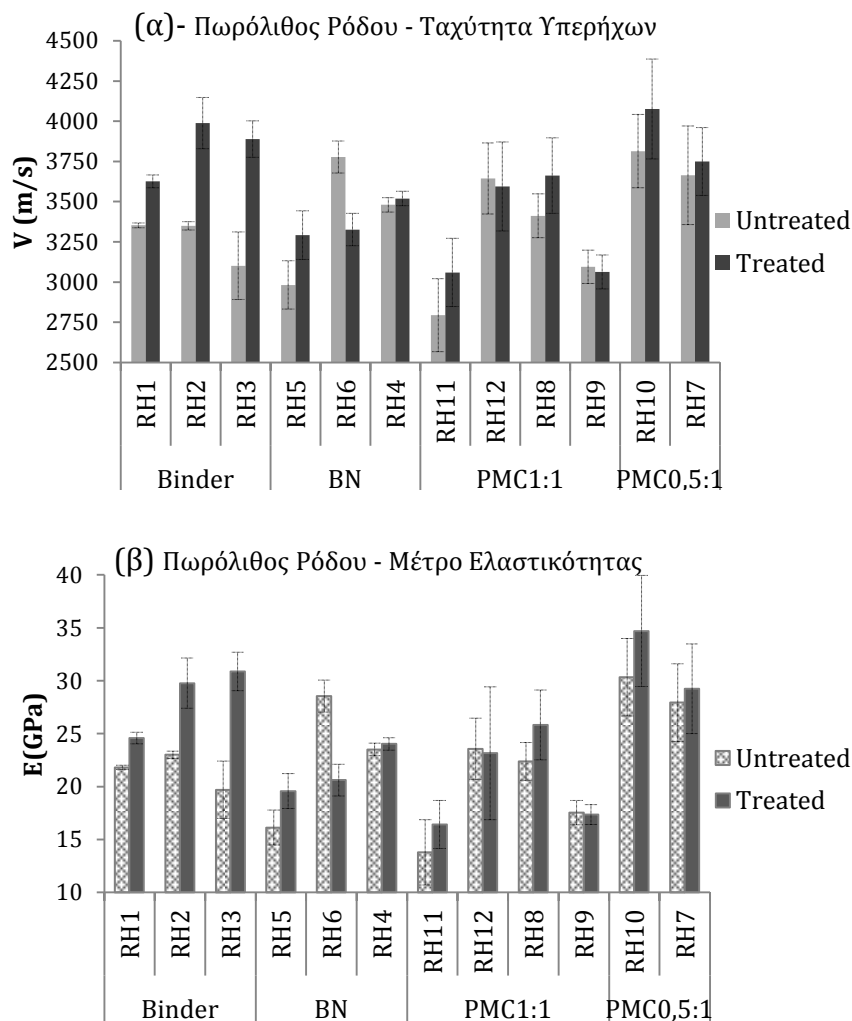
Τέλος, παρατηρήθηκε πως το σύνολο των τιμών του πορώδους προσδιορισμένου με την μέθοδο κορεσμού νερού μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης, παρουσιάζει αποκλίσεις από τις τιμές που ελήφθησαν μέσω της πορομετρίας υδραργύρου. Οι αποκλίσεις είναι περισσότερο έντονες στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου, όπου μέσω της Πορομετρίας υδραργύρου προέκυψαν υψηλότερες τιμές πορώδους. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι η κατανομή του πορώδους του πωρόλιθου Ρεθύμνου είναι μετατοπισμένη προς μικρούς πόρους, που μπορούν να ανιχνευτούν μόνο μέσω της Πορομετρίας υδραργύρου⁹⁰.

8.8 Μεταβολές της ταχύτητας υπερήχων και του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας

Για τον προσδιορισμό των μεταβολών στην ταχύτητα υπερήχων και το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, εφαρμόστηκε υπερηχοσκόπηση στα δοκίμια πριν και μετά τις εφαρμογές των συνθέσεων. Η τιμή της ταχύτητας για κάθε κυβικό δοκίμιο

αποτελεί μέση τιμή τριών μετρήσεων κατά τις τρεις πλευρές των δοκιμίων. Η ταχύτητα του υπερηχητικού κύματος εξαρτάται κυρίως από το πορώδες και το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Οι τιμές της ταχύτητας μετά τη στερέωση θα πρέπει να παρουσιάζουν μικρές μεταβολές. Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας, στην βιβλιογραφία έχουν προταθεί αριθμητικά όρια για την αποτίμηση των υλικών στερέωσης σύμφωνα με τα οποία: $[E_{\text{κατ.}} - E_{\text{ακατ.}}] / E_{\text{κατ.}} \leq 50\%$ (βλ. και παρ.2.3). Το μέτρο ελαστικότητας υπολογίστηκε από την σχέση: $E=dV^2$, όπου d είναι η φαινόμενη πυκνότητα του λίθου. Η φαινόμενη πυκνότητα υπολογίστηκε μέσω απευθείας μέτρησης της μάζας και του όγκου των δοκιμίων.

Στις Εικόνες 8.28α, και 8.28β παρατίθενται οι τιμές της ταχύτητας υπερήχων και του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου. Λόγω της μεγάλης ανομοιογένειας και της ευρείας κατανομής του πορώδους του εν λόγω λίθου (βλ.παρ.7.1), παρατηρήθηκαν αρκετές διακυμάνσεις στις μετρήσεις του ακατέργαστου λίθου, όπως φαίνεται και στην εικόνα 8.28. Όσον αφορά την μεταβολή της ταχύτητας υπερήχων, μετά την εφαρμογή των συνθέσεων παρατηρήθηκε μία αύξηση της ταχύτητας στις περισσότερες περιπτώσεις.



Εικόνα 8.28. (α) Ταχύτητα διάδοσης υπερήχων V και (β) Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E, μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου

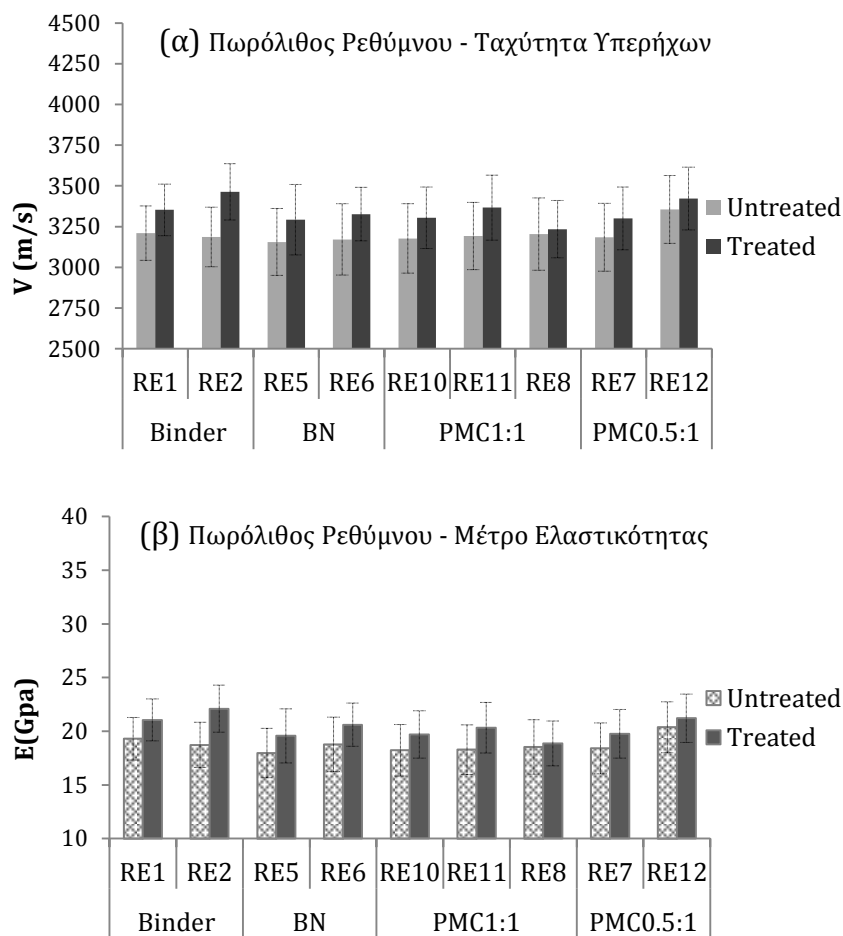
Στον Πίνακα 8.15 παρουσιάζεται η μεταβολή της ταχύτητας υπερήχων και του μέτρου ελαστικότητας, όπως προσδιορίστηκαν μετά από εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε συγκεκριμένα δοκίμια από τους δύο τύπους λίθου. Σύμφωνα με τον πίνακα, η αύξηση της ταχύτητας μετά από την εφαρμογή PMC ανήλθε έως 15,40%, αποδίδοντας μία αύξηση του E[δυν] σε 32,34%. Στην περίπτωση του μη τροποποιημένου πυριτικού υλικού (binder) η αύξηση της ταχύτητας κυμάνθηκε από 7,42-17,35% και του E[δυν] από 11,24-36,64%. Ωστόσο, οι διακυμάνσεις των μετρήσεων για τον πωρόλιθο Ρόδου φαίνονται και στον εν λόγω πίνακα.

Πίνακας 8.15. Μεταβολή της ταχύτητας υπερήχων, ΔV% και του μέτρου ελαστικότητας, ΔE%, μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων στους 2 λίθους

Πωρ. Ρόδου/ Σύνθεση*	Κωδ. Δείγμ.	ΔV%	ΔE%	Πωρ. Ρεθύμνου/ Σύνθεση*	Κωδ. Δείγμ.	ΔV%	ΔE%
PMC(1:1)	RH11	15,40	32,34	PMC(1:1)	RE10	5,16	10,49
	RH8	4,67	9,42		RE11	6,09	12,52
	RH9	-1,17	0,24		RE8	4,24	8,72
PMC(0,5:1)	RH10	4,99	10,50	PMC(0,5:1)	RE7	4,42	9,10
	RH7	5,43	3,09		RE12	2,64	5,22
BN (0:1)	RH5	10,96	23,76	BN (0:1)	RE5	4,25	8,67
	RH13	1,11	2,27		RE6	7,10	14,59
BINDER	RH1	7,42	11,24	BINDER	RE1	4,97	10,21
	RH2	15,16	20,87		RE2	9,49	19,78
	RH3	17,35	36,64		RE3	4,96	10,44

* Η σύσταση των συνθέσεων παρατίθενται στον Πίνακα 7.6

Στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου, τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της υπερηχοσκόπησης παρουσιάζουν μικρότερες διακυμάνσεις, γεγονός που καθιστά περισσότερο κατάλληλη την εφαρμογή της μεθόδου στο εν λόγω λίθο. Σύμφωνα με την Εικόνα 8.29 παρατηρήθηκε μία αύξηση της ταχύτητας και του μέτρου ελαστικότητας μετά την εφαρμογή των συνθέσεων. Σύμφωνα με τον πίνακα 8.15, η αύξηση της ταχύτητας μετά από την εφαρμογή PMC ανήλθε σε ~5,1%, αποδίδοντας μία αύξηση του E[δυν] σε ~10,5%. Στην περίπτωση της μη τροποποιημένης πυριτικής βάσης η ταχύτητα αυξήθηκε κατά ~6,5% και το E[δυν] κατά ~13,5% αντίστοιχα.



Εικόνα 8.29. (α) Ταχύτητα διάδοσης υπερήχων V και (β) Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E, μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου

8.9 Μέτρηση χρωματικών παραμέτρων πριν και μετά την εφαρμογή

Για τη μελέτη της επίδρασης της εφαρμογής των συνθέσεων που παρασκευάστηκαν στα χρωματικά χαρακτηριστικά των λίθων, πραγματοποιήθηκε μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων των επιφανειών ρόφησης πριν και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων. Η μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση φασματοφωτόμετρου σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIE $L^*a^*b^*$ colour space 1976¹¹⁹. Η συνολική διαφορά του χρώματος ΔE^* μεταξύ δύο μετρήσεων ($L^*_1a^*_1b^*_1$ και $L^*_2a^*_2b^*_2$) είναι η γεωμετρική απόσταση μεταξύ των θέσεων τους στον χρωματικό χώρο CIELAB και υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης: $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$. Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί κριτήρια αξιολόγησης της συνολικής διαφοράς χρώματος μετά από μία επέμβαση σύμφωνα με τα οποία μία επέμβαση θεωρείται υψηλής συμβατότητας για τιμές $0 < \Delta E < 3$, μέτριας συμβατότητας για $3 < \Delta E < 5$ και χαμηλής συμβατότητας για $5 < \Delta E < 32$.

Στον Πίνακα 8.16 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δείγματα του πωρόλιθου Ρόδου. Η μέτρηση κάθε δείγματος αποτελεί μέσο όρο 10 μετρήσεων, ενώ για κάθε υλικό εφαρμογής εξετάστηκαν τουλάχιστον τρία δοκίμια από κάθε τύπο λίθου. Στον πίνακα παρατίθεται η συνολική διαφορά χρώματος ΔE^* , καθώς και οι διαφορές ΔL^* , Δa^* και

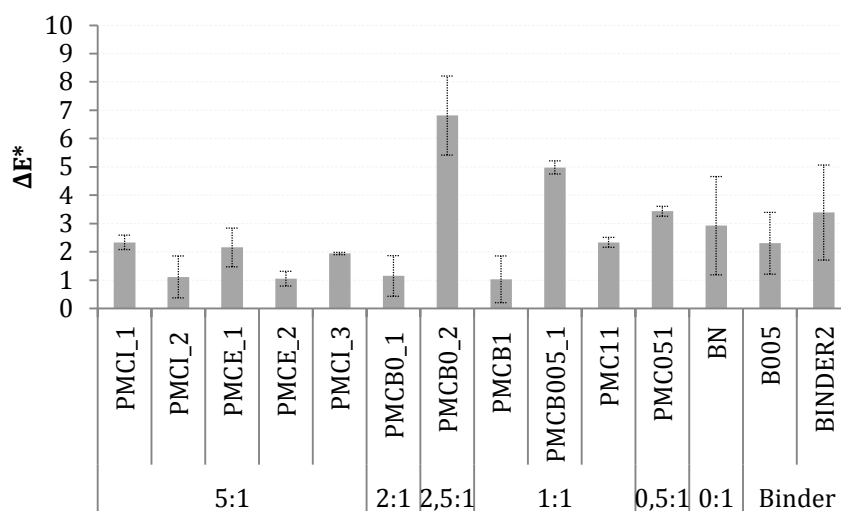
Δb^* , όπου η τιμή ΔL^* αντιστοιχεί στην διαφορά λαμπρότητας, η Δa^* στην διαφορά κόκκινου/πράσινου και η Δb^* στη διαφορά κίτρινου/μπλε. Συνεπώς, θετικές τιμές ΔL^* αποτελούν ένδειξη ότι τα κατεργασμένα δείγματα αντανακλούν περισσότερο φως, σε σχέση με τα ακατέργαστα, κάτι που παρατηρήθηκε μετά από τις εφαρμογές των PMC με αναλογίες $TiO_2:SiO_2=5:1$ καθώς και $TiO_2:SiO_2=1:1$. Αρνητικές τιμές των Δa^* και Δb^* , δείχνουν ότι οι επιφάνειες μετά την εφαρμογή των υλικών έχουν μικρότερο ποσοστό κόκκινου και κίτρινου.

Πίνακας 8.16. Διαφορές χρωματικών παραμέτρων και συνολική διαφορά χρώματος ΔE^* πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε πωρόλιθο Ρόδου

Πωρόλιθος Ρόδου		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
<i>Συνθέσεις*</i>					
(5:1)	PMCI_1	0,66	-0,45	-1,88	2,33
	<i>stdev</i>	1,25	0,15	0,63	0,26
	PMCI_2	0,65	-0,24	-0,63	1,12
	<i>stdev</i>	0,86	0,19	0,58	0,74
	PMCE_1	0,59	-0,13	-1,90	2,16
	<i>stdev</i>	1,04	0,15	0,55	0,68
	PMCE_2	0,36	-0,25	-0,96	1,06
	<i>stdev</i>	0,11	0,15	0,19	0,26
	PMCI_3	1,50	-0,11	-0,91	1,94
	<i>stdev</i>	0,66	0,18	0,98	0,04
(2:1)	PMCB0_1	-1,01	-0,11	-0,27	1,15
	<i>stdev</i>	0,75	0,19	0,49	0,72
(2,5:1)	PMCB0_2	4,19	-0,98	-5,27	6,82
	<i>stdev</i>	1,13	0,15	0,89	1,40
(1:1)	PMCB1	-1,01	0,11	0,19	1,03
	<i>stdev</i>	0,81	0,06	0,11	0,82
	PMCB005_1	-4,32	0,47	-0,02	4,98
	<i>stdev</i>	0,94	0,26	1,13	0,24
	PMC11	1,22	0,02	-1,57	2,34
	<i>stdev</i>	1,07	0,33	1,00	0,17
(0,5:1)	PMC051	-3,32	0,39	0,06	3,43
	<i>stdev</i>	0,14	0,18	1,10	0,18
(0:1)	BN	-0,76	0,09	-2,15	2,89
	<i>stdev</i>	1,25	0,25	2,54	1,68
(0:0)	B005	-2,25	0,31	0,29	2,30
	<i>stdev</i>	1,02	0,18	0,49	1,09
	BINDER2	-3,58	0,32	0,65	3,72
	<i>stdev</i>	2,11	0,61	0,98	2,23

* Η σύσταση των συνθέσεων παρατίθεται στον Πίνακα 7.6

Στην Εικόνα 8.30 φαίνεται η συνολική διαφορά χρώματος ΔE^* για τον πωρόλιθο Ρόδου για τις παραπάνω εφαρμογές. Σύμφωνα με το γράφημα, η συνολική μεταβολή χρώματος κινείται εντός αποδεκτών ορίων. Οι αρχικές συνθέσεις (5:1) αποδίδουν μικρές τιμές ΔE^* που κινούνται από 1,06 έως 2,33. Η εφαρμογή των συνθέσεων με αναλογία 2,5:1 κινείται σε μη αποδεκτά επίπεδα (6,82). Μετά τις εφαρμογές της βελτιστοποιημένης σύνθεσης PMC1:1, η συνολική διαφορά χρώματος προσδιορίστηκε στο 2,34, κοντά με τις τιμές που προέκυψαν μετά την εφαρμογή της μη τροποποιημένης πυριτικής βάσης B005 ($\Delta E^*=2,30$).



Εικόνα 8.30. Συνολική διαφορά χρώματος μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε πωρόλιθο Ρόδου

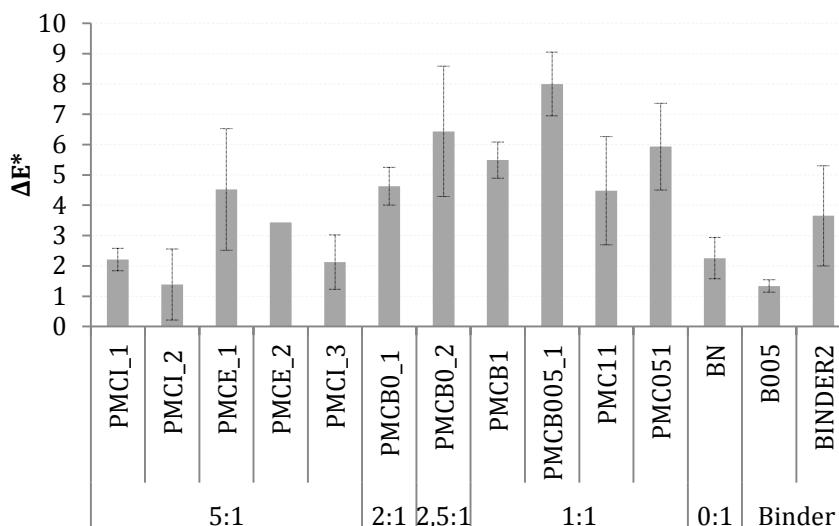
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα χρωματικών παραμέτρων για την περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου. Στον Πίνακα 8.17 φαίνονται οι τιμές των διαφορών ΔL^* , Δa^* , Δb^* , καθώς και η συνολική διαφορά χρώματος ΔE^* . Σύμφωνα με τον πίνακα, παρατηρήθηκαν θετικές τιμές ΔL^* στην πλειοψηφία των εφαρμογών με PMC, κάτι που σημαίνει ότι τα δείγματα μετά την εφαρμογή των συνθέσεων αντανακλούν περισσότερο φως, σε σχέση με τα ακατέργαστα. Η συνολική διαφορά χρώματος για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου παρουσίασε αυξημένες τιμές σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρόδου. Κάτι τέτοιο πιθανόν σε περιπτώσεις να οφείλεται στην συσσώρευση πλεονάζοντος υλικού στις επιφάνειες μετά την εφαρμογή.

Πίνακας 8.17 Διαφορές χρωματικών παραμέτρων και συνολική διαφορά χρώματος ΔE* πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών υλικών σε πωρόλιθου Ρεθύμνου

Πωρόλιθος Ρεθύμνου		ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
Συνθέσεις*					
(5:1)	PMCI_1	1,31	-0,10	-1,71	2,21
	<i>stdev</i>	0,71	0,09	0,11	0,37
	PMCI_2	0,33	0,28	-0,45	1,39
	<i>stdev</i>	1,10	0,53	1,48	1,17
	PMCE_1	1,56	-0,60	-4,46	4,86
	<i>stdev</i>	1,28	0,99	2,51	2,73
	PMCE_2	1,20	-0,34	-3,20	3,43
	<i>stdev</i>	0,20	0,03	-4,44	1,12
	PMCI_3	0,84	0,03	-1,89	2,12
	<i>stdev</i>	0,21	0,03	1,10	0,90
(2:1)	PMCB0_1	2,39	-0,18	-3,88	4,63
	<i>stdev</i>	0,52	0,28	0,95	0,62
(2,5:1)	PMCB0_2	3,02	-0,37	-5,41	6,23
	<i>stdev</i>	1,31	0,57	2,00	2,38
(1:1)	PMCB1	1,90	-0,55	-5,11	5,49
	<i>stdev</i>	0,31	0,10	0,58	0,60
	PMCB00 5_1	-6,62	2,22	3,80	8,00
	<i>stdev</i>	0,87	0,31	1,16	1,05
	PMC11	0,31	0,12	-2,90	4,48
	<i>stdev</i>	2,30	0,73	3,97	2,08
(0,5:1)	PMC051	1,735	-0,66	-5,63	5,93
	<i>stdev</i>	0,22	0,23	1,41	1,43
(0:1)	BN	-1,82	0,78	1,06	2,25
	<i>stdev</i>	0,42	0,19	0,58	0,68
(0:0)	B005	-1,12	0,12	0,72	1,34
	<i>stdev</i>	0,08	0,13	0,25	0,21
	BINDER2	-2,47	0,84	2,55	3,65
	<i>stdev</i>	1,27	0,39	1,43	1,95

* Η σύσταση των συνθέσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.6

Στην Εικόνα 8.31 φαίνεται η συνολική μεταβολή χρώματος ΔE* για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου για τις παραπάνω εφαρμογές. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συνολική μεταβολή χρώματος για τις συνθέσεις αναλογίας TiO₂:SiO₂=5:1 κινήθηκε από 1,39-4,86. Μετά την εφαρμογή της σύνθεσης αναλογίας 2,5:1 προέκυψε η λιγότερο αποδεκτή τιμή 6,23. Μετά την εφαρμογή της βελτιστοποιημένης σύνθεσης PMC1:1 η συνολική ΔE* υπολογίστηκε σε 4,48, τιμή εντός των αποδεκτών ορίων, ενώ μετά την εφαρμογή του B005 η μεταβολή του χρώματος προσδιορίστηκε στο 1,34.



Εικόνα 8.31. Συνολική διαφορά χρώματος μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε παρόλιθο Ρεθύμνου

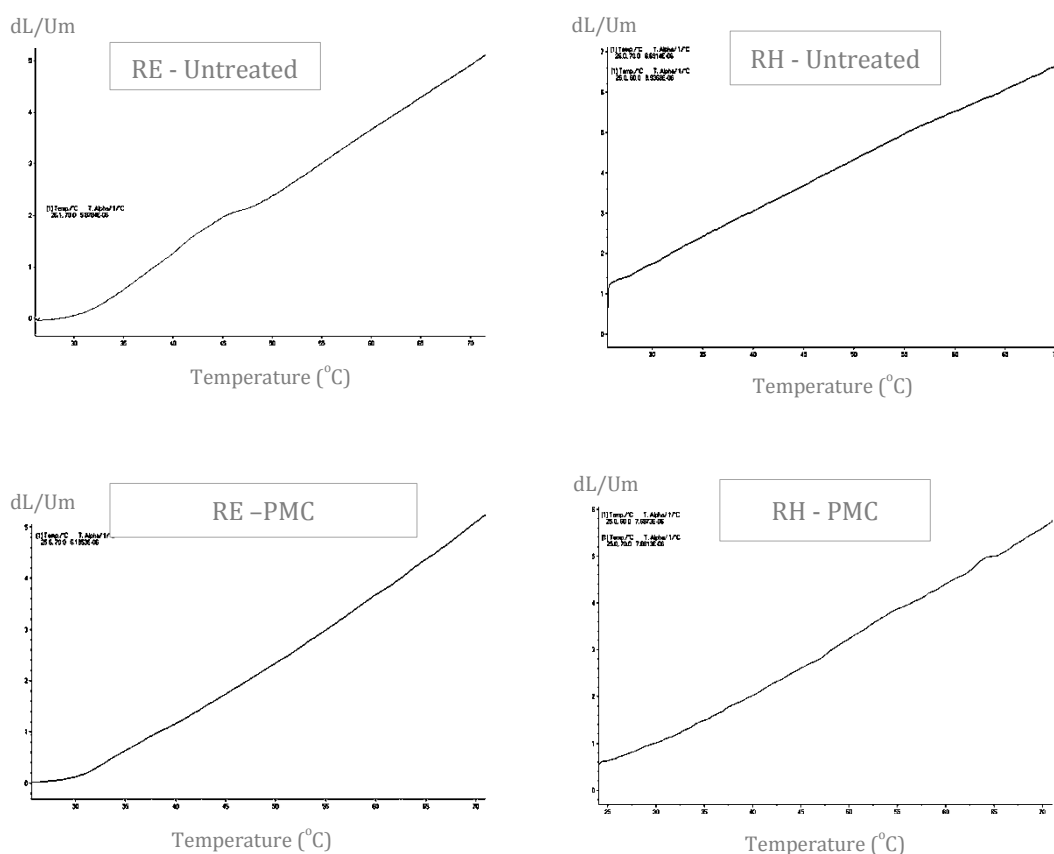
8.10 Προσδιορισμός του συντελεστή θερμικής διαστολής με Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA)

Προκειμένου να διερευνηθούν οι μεταβολές του συντελεστή θερμικής διαστολής των λίθων, και η συμπεριφορά των υλικών σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος, εφαρμόστηκε η τεχνική της Θερμομηχανικής ανάλυσης (TMA) μετά την εφαρμογή των συνθέσεων. Σύμφωνα με τα κριτήρια συμβατότητας των στερεωτικών υλικών, ένα υλικό εφαρμογής θα πρέπει να παρουσιάζει συντελεστή θερμικής διαστολής παρόμοιο με εκείνον του υγιούς λίθου. Η θερμική διαστολή (mm/m) εκφράζει τη σχετική μεταβολή μήκους ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η συσχέτιση με τη θερμοκρασία δεν είναι γραμμική, καθώς ο συντελεστή θερμικής διαστολής $\alpha(^{\circ}\text{C}^{-1})$, που περιγράφει την ειδική μεταβολή του μήκους συναρτήσει της θερμοκρασίας, εξαρτάται από το θερμοκρασιακό διάστημα που λαμβάνεται υπόψη. Ο υπολογισμός του συντελεστή θερμικής διαστολής είναι ο λόγος της μεταβολής του μήκους Δl ως προς το αρχικό μήκος του δοκιμίου, πολλαπλασιασμένο με το θερμοκρασιακό διάστημα ΔT σε $^{\circ}\text{C}$ ($\alpha = \Delta l / l \cdot \Delta T$). Στον Πίνακα 8.18 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συντελεστή θερμικής διαστολής για δείγματα κατεργασμένου και ακατέργαστου λίθου, για τα δύο είδη λίθου. Το θερμοκρασιακό διάστημα που εξετάστηκε ήταν οι 25-70 $^{\circ}\text{C}$.

Πίνακας 8.18. Συντελεστής θερμικής διαστολής ακατέργαστων και δοκιμίων μετά εφαρμογή για τα δύο είδη λίθου

Πωρόλιθος Ρόδου		α (1/°C)
<i>Κωδικός δείγμ.</i>	<i>Υλικό Εφαρμογής</i>	
RHUNTR1	Ακατ.	7,178 x10 ⁻⁶
RHUNTR2	Ακατ.	8,6914 x10 ⁻⁶
RH39_PMC_IP_1	PMC (5:1)	7,089 x10 ⁻⁶
RH39_PMC_IP_2	PMC(5:1)	7,8813 x10 ⁻⁶
Πωρόλιθος Ρεθύμνου		α(1/°C)
<i>Κωδ. Δειγμ.</i>	<i>Υλικό Εφαρμογής</i>	
RE_UNTR1	Ακατ.	5,8279 x10 ⁻⁶
RE_UNTR2	Ακατ	5,8784 x10 ⁻⁶
REA16_B1	B005	6,1853 x10 ⁻⁶
REA19_PMC_IP_1	PMC (5:1)	3,4986 x10 ⁻⁶
REA19_PMC_IP_2	PMC (5:1)	3,8986 x10 ⁻⁶

Σύμφωνα με τον Πίνακα 8.18, παρατηρήθηκαν μικρές διακυμάνσεις του συντελεστή θερμικής διαστολής ανάμεσα στα κατεργασμένα και ακατέργαστα δοκίμια. Συνεπώς δεν παρουσιάζονται προβλήματα που οφείλονται σε ασυμβατότητα των υλικών, στο θερμοκρασιακό εύρος που μελετάται (25-70°C). ο πωρόλιθος Ρεθύμνου παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές συντελεστή σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρόδου. Επίσης, παρατηρήθηκε μικρή μείωση του συντελεστή μετά την εφαρμογή. Ακολουθούν διαγράμματα της μεταβολής του συντελεστή θερμικής διαστολής συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για το θερμοκρασιακό διάστημα 25-70°C, ακατέργαστων και κατεργασμένων με το στερεωτικό νανοϋλικό PMC δειγμάτων πωρόλιθου Ρόδου και πωρόλιθου Ρεθύμνου.



Εικόνα 8.32. Μεταβολή του συντελεστή θερμικής διαστολής συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ακατέργαστα και κατεργασμένα δείγματα των δύο λιθότυπων (RH: Πωρόλιθος Ρόδου, RE: Πωρόλιθος Ρεθύμνου).

8.11 Έλεγχος της ανθεκτικότητας των στερεωτικών υλικών μέσω Δοκιμών Επιταχυνόμενης Γήρανσης σε κύκλους Na_2SO_4

Με σκοπό τη μελέτη της ανθεκτικότητας των τροποποιημένων σωματιδιακών σύνθετων νανοϋλικών σε επιθετικό περιβάλλον φθοράς πραγματοποιήθηκαν δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης, που περιλαμβάνουν διαδοχικά κύκλους τριχοειδούς ρόφησης διαλύματος θεικού νατρίου και ξήρανσης. Η κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων θεωρείται ο κύριος και δυνητικά πιο καταστροφικός παράγοντας φθοράς των δομικών λίθων, με επιπτώσεις σε όλα τα πορώδη υλικά, ανεξάρτητα από τη χημική τους σύσταση. Επιπλέον, με την εκδήλωση του φαινομένου, ενισχύονται οι πρωταρχικές αιτίες φθοράς των λίθων. Συνολικά εξετάστηκαν δώδεκα (12) δοκίμια από το κάθε είδος λίθου, διαστάσεων 5x5x5cm, ενώ για τη διεξαγωγή της διαδικασίας παρασκευάστηκε διάλυμα Na_2SO_4 10%κ.β. (DIN 52111¹²³). Ο κάθε κύκλος περιελάμβανε τα ακόλουθα βήματα:

- Εφαρμογή του διαλύματος Na_2SO_4 στα δοκίμια μέσω τριχοειδούς ρόφησης για 4h.
- Φυσική ξήρανση των δοκιμίων για 24h
- Ξήρανση στο φούρνο κάθε τρεις κύκλους σε θερμοκρασία 60°C για 24h
- Ψύξη των δοκιμίων σε ξηραντήρα για 2h
- Καθαρισμός των δοκιμίων από ασταθή κομμάτια

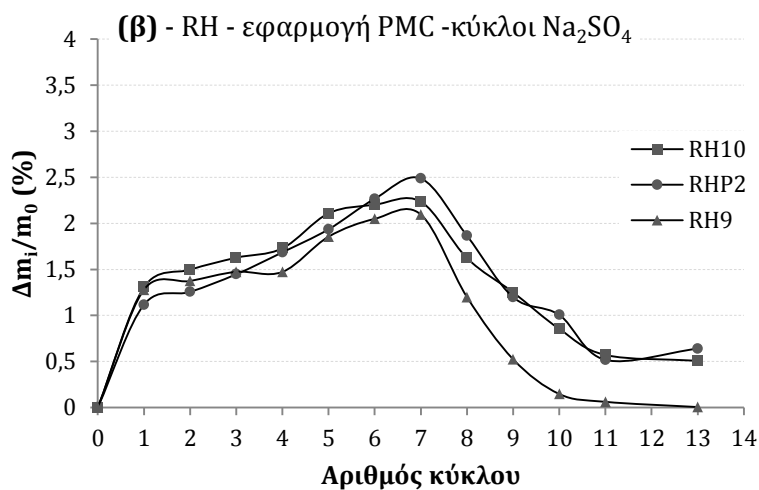
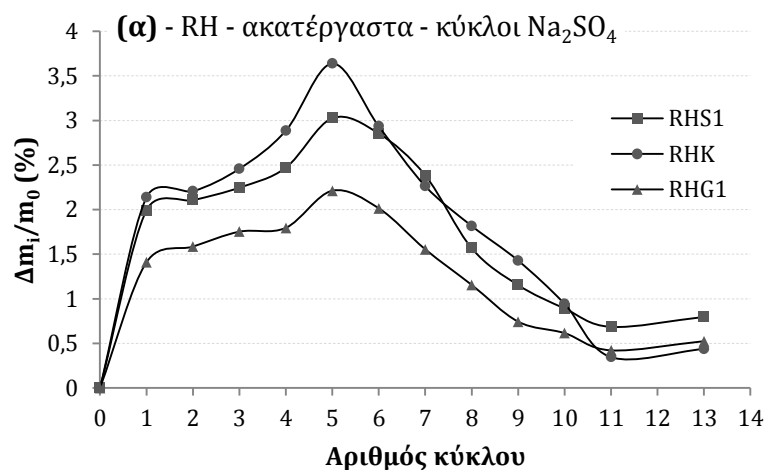
- Ζύγιση και παρατήρηση των δοκιμίων

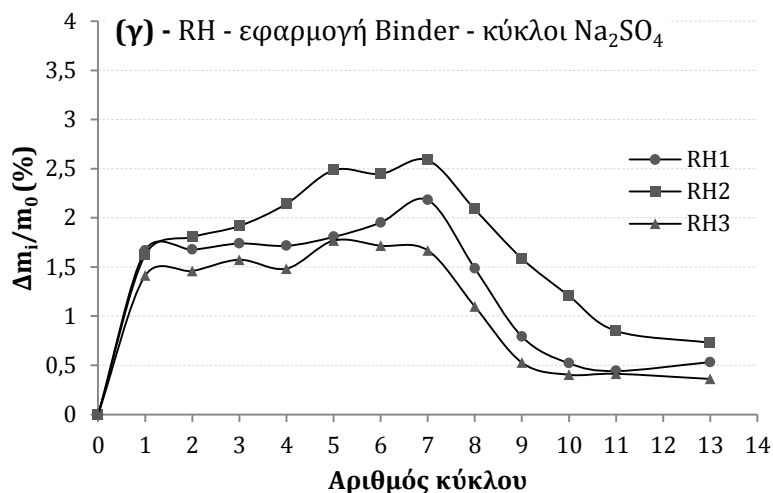
Μετά από κάθε κύκλο υπολογίζεται η μεταβολή της μάζας του δείγματος Δm_i :

$$\Delta m_i = (m_i - m_0) / m_0$$

όπου m_i η μάζα του δοκιμίου στον τρέχων κύκλο και m_0 η αρχική μάζα του δοκιμίου. Στη συνέχεια κατασκευάζεται διάγραμμα της μεταβολής της μάζας, εκφρασμένη ως ποσοστό (%) της αρχικής του μάζας, συναρτήσει του αριθμού των κύκλων.

Στις Εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι καμπύλες της μεταβολής μάζας για 13 κύκλους, για δοκίμια των δύο λίθων μετά την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων.





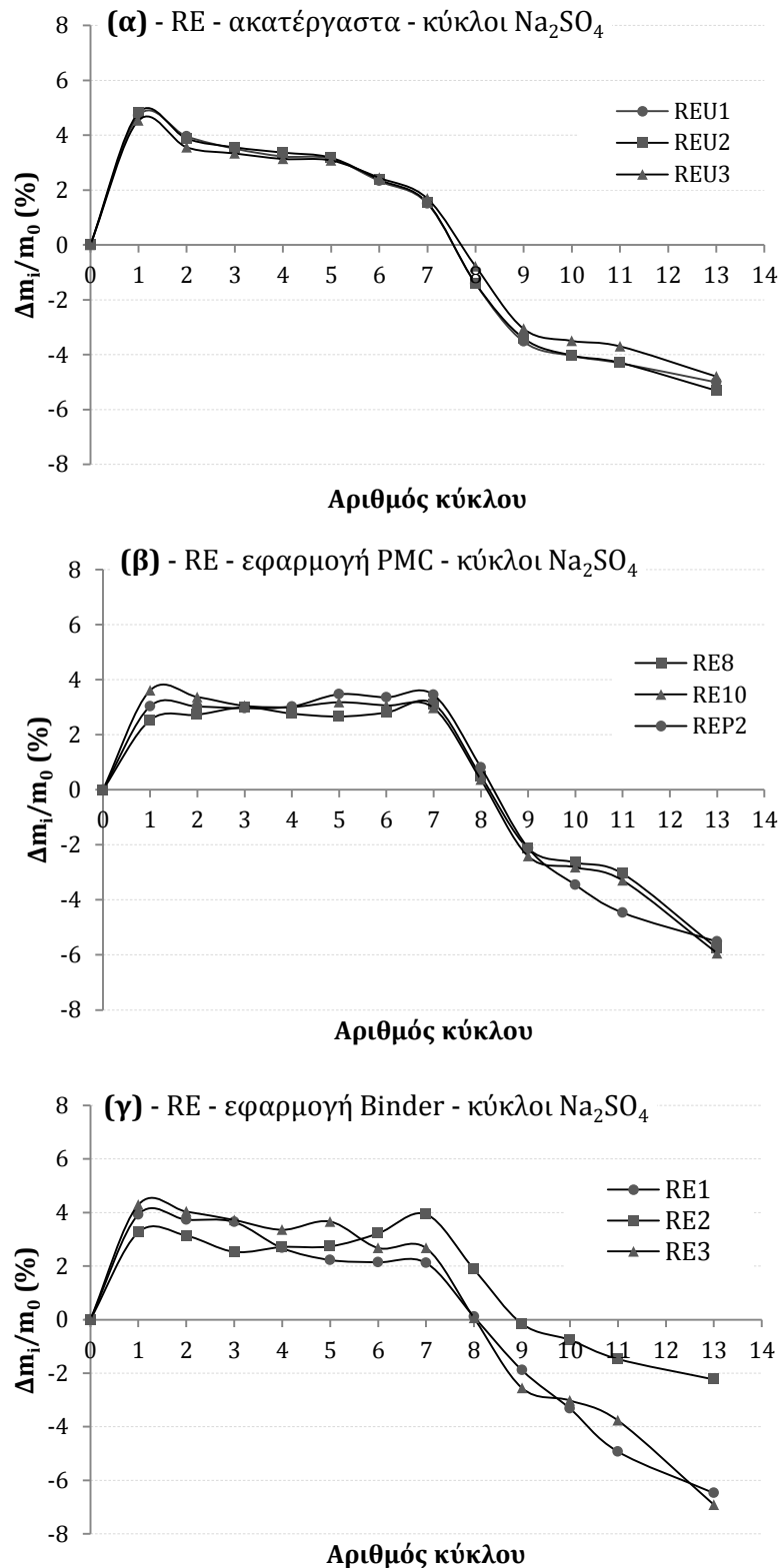
Εικόνα 8.33. Μεταβολή της μάζας σε συνάρτηση με τον αριθμό των κύκλων για δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου (α)ακατέργαστα (β)μετά την εφαρμογή PMC1:1 (γ)μετά την εφαρμογή Binder

Με βάση τα αποτελέσματα από τη μεταβολή της μάζας για τα δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου, προέκυψε ότι τα κατεργασμένα δοκίμια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στους κύκλους αλάτων θειικού νατρίου, σε σύγκριση με τα ακατέργαστα. Στο διάγραμμα της Εικ.8.33(α) φαίνεται η μεταβολή της μάζας για τρία ακατέργαστα δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου συναρτήσει των κύκλων. Μετά τον 1^ο κύκλο παρατηρήθηκε μία μεταβολή της μάζας της τάξης του 1,89% κατά μέσο όρο. Στη συνέχεια και μέχρι τον 5^ο κύκλο σημειώνεται αύξηση της μάζας, ενώ από τον 6^ο κύκλο η καμπύλη ακολουθεί μία πτωτική πορεία έως τον 11^ο κύκλο περίπου, όπου παρουσιάζει μία τάση σταθεροποίησης. Συνεπώς, η εναπόθεση αλάτων στους πόρους είναι αυξανόμενη μέχρι τον 5^ο κύκλο, σημείο έπειτα από το οποίο άρχισε μακροσκοπικά να παρατηρείται η σταδιακή αποκόλληση κόκκων από την άνω επιφάνεια του δοκιμίου με αποτέλεσμα να σημειώνεται μία απώλεια μάζας των δοκιμίων. Στον 11^ο κύκλο η πτωτική τάση μειώνεται, κάτι που πιθανόν να σημαίνει ότι δεν έχει επέλθει ακόμη ο κορεσμός των δοκιμίων.

Στην περίπτωση (β) της ίδιας εικόνας παρουσιάζεται η μεταβολή της μάζας για τρία δοκίμια του ίδιου τύπου λίθου μετά την εφαρμογή του τροποποιημένου σωματιδιακού στερεωτικού υλικού PMC1:1. Σύμφωνα με το διάγραμμα, μετά τον 1^ο κύκλο σημειώθηκε αύξηση της μάζας κατά 1,23% κατά μέσο όρο, μικρότερη από την αντίστοιχη αύξηση των ακατέργαστων δοκιμίων της περίπτωσης (α). Επιπλέον, σε όλα τα δοκίμια όπου εφαρμόστηκε το PMC1:1, παρατηρήθηκε ότι η ρόφηση (%) διαλύματος θειικού νατρίου είναι μικρότερη σε σχέση με τα ακατέργαστα δείγματα. Στη συνέχεια και μέχρι τον 7^ο κύκλο η καμπύλη παρουσιάζει αυξητική πορεία, ενώ από τον 8^ο και μετά ακολουθεί πτωτική τάση έως τον 11^ο κύκλο περίπου, όπου ομοίως με την περίπτωση (α) φαίνεται να μειώνεται η πτωτική αυτή τάση.

Η μεταβολή της μάζας των δοκιμίων μετά την εφαρμογή της μη τροποποιημένης πυριτικής βάσης παρουσιάζεται παραπλήσια συμπεριφορά με των δειγμάτων που εφαρμόστηκε PMC σύμφωνα με το διάγραμμα (γ). Μετά τον 1^ο κύκλο η αύξηση της μάζας κυμαίνεται σε 1,57% κατά μέσο όρο, στη συνέχεια σημειώνεται αυξητική πορεία μέχρι περίπου τον 7^ο κύκλο, ενώ από τον 8^ο κύκλο ακολουθεί πτωτική πορεία, ομοίως με τις προηγούμενες περιπτώσεις.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αντίστοιχες καμπύλες της μεταβολής της μάζας των δοκιμίων συναρτήσει των κύκλων ρόφησης -ξήρανσης για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου.

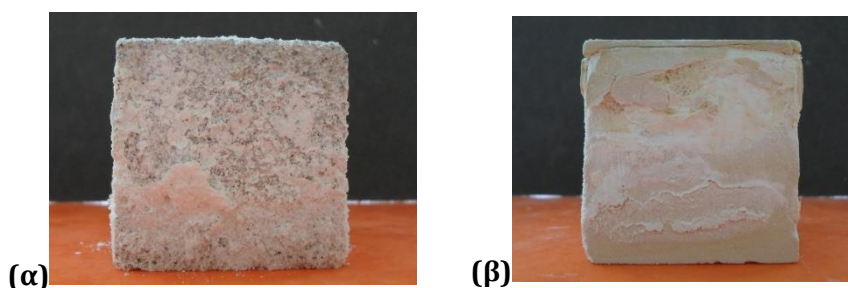


Εικόνα 8.34. Μεταβολή της μάζας σε συνάρτηση με τον αριθμό των κύκλων για δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου(α)ακατέργαστα (β)μετά την εφαρμογή PMC1:1 (γ)μετά την εφαρμογή Binder

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε ότι τα κατεργασμένα δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην δράση και κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων σε σύγκριση με τα ακατέργαστα. Μετά την εφαρμογή του τροποποιημένου νανοϋλικού PMC1:1 (εικ.8.34(β)) παρατηρείται μικρότερη ρόφηση (%) διαλύματος θειικού νατρίου και για τα τρία δοκίμια, κάτι που ήταν αναμενόμενο και από τις δοκιμές ρόφησης νερού μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης. Η αρχική αύξηση της μάζας μετά τον 1^ο κύκλο προσδιορίστηκε σε 3,06%, κατά μέσο όρο, ενώ μέχρι και τον 7^ο κύκλο παρατηρήθηκε μία σταθερή μεταβολή της μάζας. Από τον 8^ο κύκλο η καμπύλη ακολουθεί πτωτική τάση και στις τρεις περιπτώσεις, ομοίως με τα ακατέργαστα δοκίμια. Στην Εικόνα 8.34 (γ), φαίνεται η μεταβολή της μάζας δοκιμίων μετά την εφαρμογή του μη τροποποιημένου πυριτικού υλικού. Ομοίως η περίπτωση (γ) ακολουθεί παραπλήσια συμπεριφορά με την περίπτωση (β). Μετά τον 1^ο κύκλο η αύξηση της μάζας ανήλθε σε 3,82% κατά μέσο όρο, ενώ η έναρξη της πτωτικής τάσης σημειώθηκε από τον 8^ο κύκλο και μετά, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις.

Επίσης παρατηρήθηκε ότι πωρόλιθος Ρεθύμνου παρουσιάζει μεγαλύτερη συνολική απώλεια μάζας μετά από 13 κύκλους, σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρόδου. Όσον αφορά την περίπτωση των ακατέργαστων δειγμάτων (Εικ.8.34α), παρατηρήθηκε ότι μετά τον 1^ο κύκλο η αύξηση της μάζας ανήλθε σε 4,69% κατά μέσο όρο. Από τον 2^ο κύκλο η μεταβολή της μάζας παρουσιάζει μία ελαφριά πτώση, ενώ από τον 7^ο κύκλο και μετά η πτώση αυτή είναι πιο έντονη.

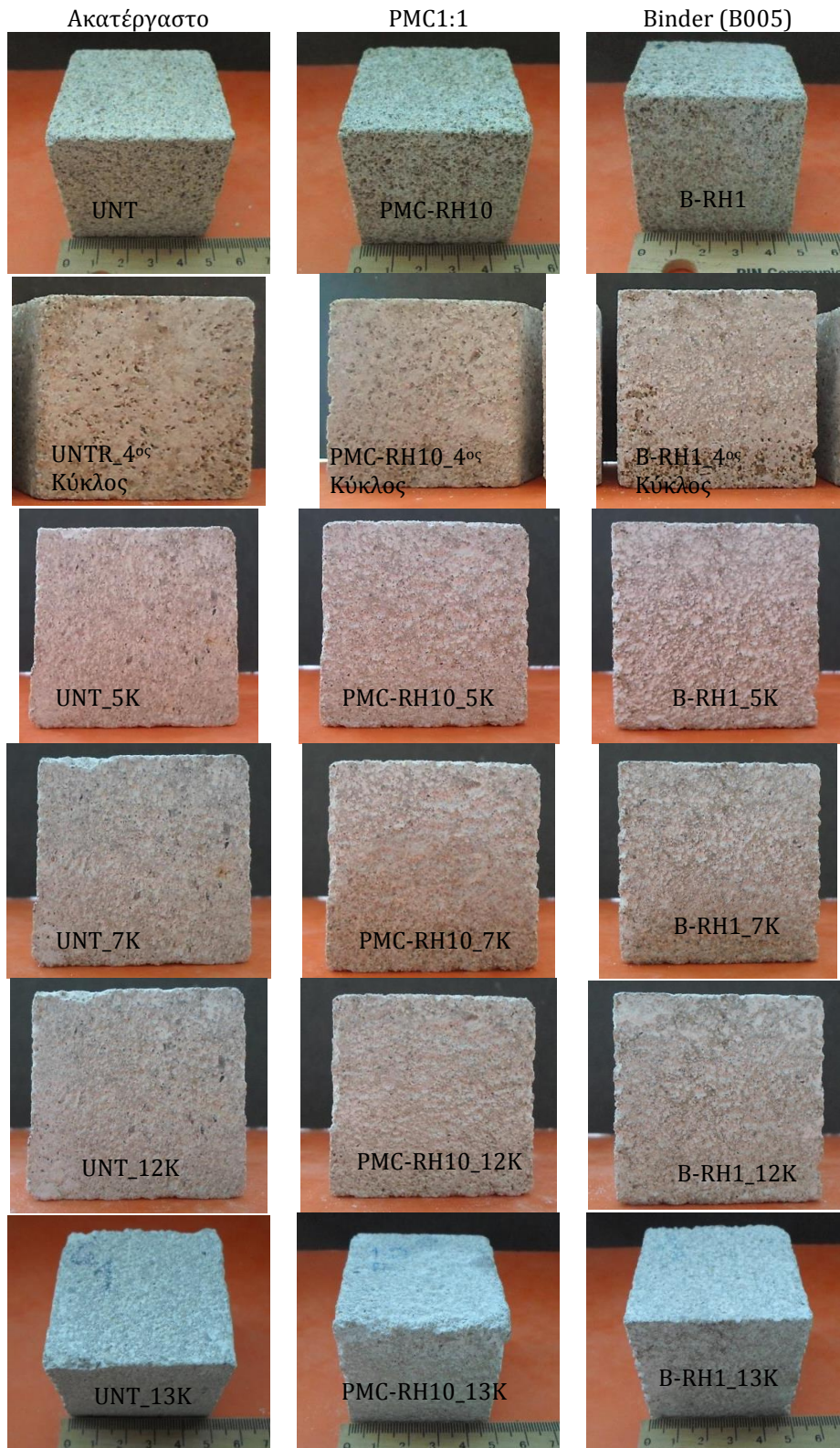
Και στα δύο είδη λίθου παρατηρήθηκε η εκτεταμένη εμφάνιση εξανθήσεων στα δοκίμια ήδη από τον 1^ο κύκλο. Ο τύπος και η εμφάνιση των εξανθήσεων, συνδέονται με τη φύση της κρυστάλλωσης των αλάτων και τους ρυθμούς εξάτμισης. Το θειικό νάτριο (Na_2SO_4) συχνά προκαλεί λευκές και μαλακές εξανθήσεις (βλ. Εικόνα 8.35).



Εικόνα 8.35. Εικόνες των δειγμάτων μετά των 5^ο κύκλο (α) Πωρόλιθος Ρόδου (β) Πωρόλιθος Ρεθύμνου

Ακολουθούν εικόνες και μακροσκοπικές παρατηρήσεις για τρία δοκίμια από τον κάθε τύπο λίθου. Στην αριστερή στήλη παρουσιάζεται ακατέργαστο δοκίμιο, στην κεντρική στήλη δοκίμιο μετά την εφαρμογή PMC1:1 και στην αριστερή στήλη δοκίμιο μετά την εφαρμογή Binder. Οι εικόνες έχουν ληφθεί μετά τον καθαρισμό και την απομάκρυνση των εξανθήσεων αλάτων που εμφανίζονταν μετά από κάθε κύκλο.

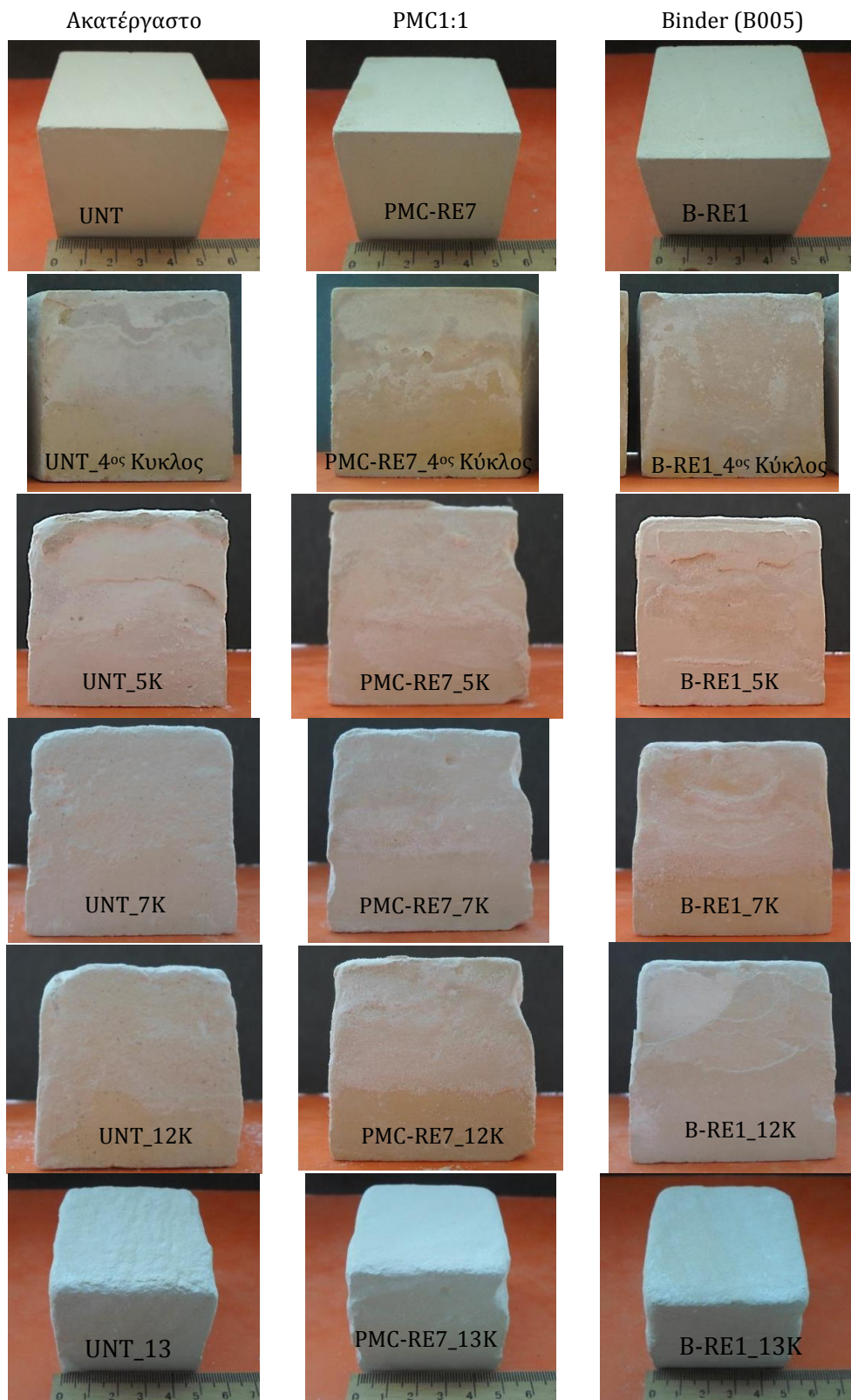
Όσον αφορά τον πωρόλιθο Ρόδου, η απώλεια μάζας εκδηλώθηκε μέσω απόσπασης κόκκων του υλικού από τον 6^ο κύκλο για τα ακατέργαστα και από τον 8^ο κύκλο για τα κατεργασμένα. Χαρακτηριστικό είναι ότι ο πωρόλιθος Ρόδου παρουσίασε μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στους κύκλους αλάτων σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρεθύμνου, κάτι που είναι εμφανές τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο, όσο και από τα διαγράμματα μεταβολής της μάζας (βλ εικ.8.33, 8.34)



Εικόνα 8.36. Δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου μετά από 4,5,7, 12 και 13 κύκλους Na_2SO_4 . Αριστερή στήλη: Ακατέργαστο δείγμα. Μεσαία: PMC1:1. Δεξιά: Binder

Στην περίπτωση τον πωρόλιθου Ρεθύμνου, παρατηρήθηκε ότι η δράση των διαλυτών αλάτων παρουσιάζει μεγαλύτερες επιπτώσεις στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων. Οι εξανθήσεις εμφανίστηκαν ήδη από τον 1^ο κύκλο, ενώ από τον 5^ο κύκλο η απώλεια μάζας εκδηλώθηκε μέσω αποφλοιώσεων τμημάτων της

επιφάνειας (βλ. Εικόνα 8.37 – 5^{ος} κύκλος), η οποία ήταν εντονότερη στη περίπτωση του ακατέργαστου, κάτι που μπορεί να διαπιστωθεί από τις καμπύλες μεταβολής της μάζας. Από τον 8^ο κύκλο και έπειτα, τα δοκίμια παρουσίασαν παραπλήσια συμπεριφορά.



Εικόνα 8.37. Δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου μετά από 4,5,7 και 12 κύκλους Na_2SO_4 . Αριστερή στήλη: Ακατέργαστο δείγμα. Μεσαία στήλη: PMC1:1. Δεξιά στήλη: Binder

Κεφάλαιο 9. Πιλοτική εφαρμογή σε τοιχοποιία από πορώδεις δομικούς λίθους

9.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η πιλοτική εφαρμογή του τροποποιημένου σωματιδιακού σύνθετου νανοϋλικού σε τοιχοποιία από πορώδεις δομικούς λίθους επί τόπου στην Μεσαιωνική Πόλη της Ρόδου. Τόσο η τοιχοποιία όσο και οι οχυρώσεις της μεσαιωνικής πόλης της Ρόδου, είναι δομημένα με πορώδεις λίθους ασβεστιτικής σύστασης, με δευτερογενείς πυριτικές προσμίξεις. Ο βαθμός της φθοράς των υλικών συσχετίζεται με τους παράγοντες φθοράς που χαρακτηρίζουν την εκάστοτε περίπτωση. Η φύση του υλικού, η μεταφορά διαλυτών αλάτων μέσω σταγονιδίων ή η μεταφορά των υπογείων υδάτων στα δομικά υλικά ευνοούν την φθορά λόγω κρυστάλλωσης αλάτων^{136 137}. Τα κυριότερα φαινόμενα φθοράς που συναντώνται στην περιοχή είναι η κυψελοειδής φθορά και η εμφάνιση ανθρακικής κρούστας στις επιφάνειες. Επιπλέον, κατά τόπους παρατηρούνται αποφλοιώσεις επιφανειακών στρωμάτων, και η αποσάθρωση των επιφανειών μέσω της διαδοχικής αποκόλλησης κόκκων των εξωτερικών στρωμάτων των δομικών λίθων. Λόγω των παραπάνω φαινομένων, κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση για την εφαρμογή συμβατών και επιτελεστικών υλικών για τη στερέωση των απειλούμενων δομικών υλικών.

Παλαιότερες επεμβάσεις στα εν λόγω υλικά περιλαμβάνουν την εφαρμογή υδροξειδίου του ασβεστίου, σε μορφή διαλύματος και σε μορφή διασποράς. Ωστόσο, οι επεμβάσεις δεν έχουν επιφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα κατά την εφαρμογή. Οι διασπορές είχαν μικρή διεισδυτική ικανότητα με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στην επιφάνεια, προκαλώντας κλείσιμο των πόρων του υλικού. Τα δε διαλύματα, ενώ παρουσίασαν καλύτερη διείσδυση στον λίθο, επέδειξαν χαμηλή αποτελεσματικότητα λόγω μικρής διαλυτότητας⁵⁶. Επίσης, σε μεταγενέστερη πιλοτική επέμβαση πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή πυριτικών στερεωτικών υλικών, εμπορικής προέλευσης¹³⁷.

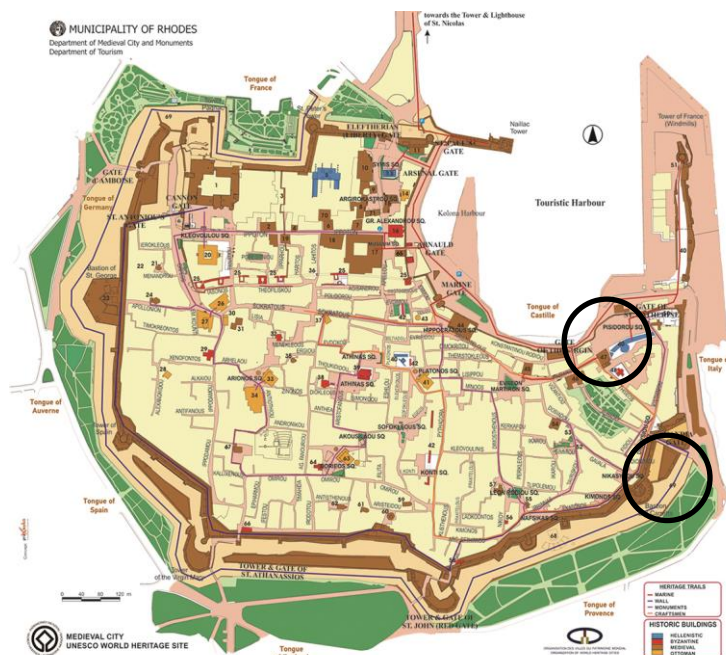
Η πιλοτική εφαρμογή του PMC πραγματοποιήθηκε σε δύο τοποθεσίες της Μεσαιωνικής πόλης της Ρόδου. Αρχικά πραγματοποιήθηκε έλεγχος των τοιχοποιιών μέσω εφαρμογής μη καταστρεπτικών τεχνικών, προκειμένου να εκτιμηθεί η κατάσταση των υλικών. Η μέθοδος εφαρμογής των συνθέσεων ήταν η τριχοειδής ρόφηση μέσω επιθεμάτων στην επιφάνεια του μνημείου. Μετά το πέρας της εφαρμογής, τα σημεία προφυλάσσονται με μεμβράνη προκειμένου να μειωθεί ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη. Μετά το πέρας τριών μηνών από την εφαρμογή πραγματοποιήθηκε αποτίμηση της εφαρμογής μέσω μη καταστρεπτικού ελέγχου των στερεωμένων επιφανειών, με την εφαρμογή Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM) για την παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών, Θερμογραφίας Υπερύθρου (IR-Thermo) για τον έλεγχο της συμβατότητας των επεμβάσεων και Υπερηχοσκόπησης για τον προσδιορισμό της ταχύτητας υπερήχων των στερεωμένων λίθων.

9.2 Θέσεις εφαρμογής

Η επί τόπου πιλοτική εφαρμογή πραγματοποιήθηκε σε δύο τοποθεσίες της Μεσαιωνικής πόλης της Ρόδου, οι οποίες διακρίνονται από διαφορετικές

¹³⁶ A.Moropoulou, Th.Tsiourva, P.Theoulakis, B.Christaras, M.Koui, Non-destructive evaluation of pilot scale treatments for porous stone consolidation in the Medieval City of Rhodes In PACT 56, 259-278, Conseil de l'Europe (1998)

μικροκλιματικές συνθήκες. Η πρώτη (1) ήταν στον αρχαιολογικό χώρο που βρίσκεται στην βορειοανατολική είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου, ενώ η δεύτερη (2) στο εσωτερικό του ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης (βλ Εικόνα 9.1).



Εικόνα 9.1. Χάρτης της Μεσαιωνικής πόλης της Ρόδου όπου σημειώνονται οι τοποθεσίες εφαρμογής: (1) Η είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου και (2) Ο ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης.

9.2.1 Η είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου

Η τοιχοποιία στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου είναι δομημένη από πορώδεις λίθους ομοίων διαστάσεων, ενώ κυρίαρχοι είναι δύο τύποι λίθων, ο ανοιχτόχρωμος και ο γκριζος πωρόλιθος. Στην Εικόνα 9.2 παρουσιάζεται το σημείο της εφαρμογής καθώς και τα δομικά υλικά της τοιχοποιίας. Εμφανή είναι σε όλη την έκταση των επιφανειών τα κυριότερα συμπτώματα φθοράς που χαρακτηρίζουν τα υλικά της περιοχής, όπως είναι η κυψελοειδής φθορά και κατά τόπους η εικόνα αποσάθρωσης των δομικών υλικών (Εικ. 9.2(δ)).

Εικόνα 9.2(α)

Η είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου



Εικόνα 9.2 (β)

Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου -
Άποψη της τοιχοποιίας που
πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή



Εικόνα 9.2 (γ)

Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου -
Γενική άποψη των δομικών υλικών
της τοιχοποιίας



Εικόνα 9.2 (δ)

Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου -
Το σημείο της εφαρμογής



Εικόνα 9.2. Εικόνες από την είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου όπου πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών

Το σημείο εφαρμογής βρίσκεται εκτεθειμένο στα καιρικά φαινόμενα που επικρατούν στην περιοχή κατά την εναλλαγή των εποχικών κύκλων. Ωστόσο, η σχετική υγρασία της τοιχοποιίας είναι μικρότερη από άλλες τοποθεσίες των οχυρώσεων που βρίσκονται σε άμεση γειτνίαση με την θάλασσα. Κατά την εαρινή περίοδο, όπου έλαβε χώρα η εφαρμογή, κατά τη διάρκεια της ημέρας επικρατούν συνθήκες σχετικής υγρασίας ~45-59% RH και θερμοκρασίας 15-18~⁰C.

9.2.2 Ο ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης

Ο ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης εντοπίζεται στην περιοχή «Οβριακή» της Μεσαιωνικής πόλης της Ρόδου. Η εφαρμογή πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές θέσεις στο εσωτερικό του ξενώνα. Στην Εικόνα 9 παρουσιάζονται τα σημεία εφαρμογής καθώς και τα δομικά υλικά της τοιχοποιίας.

Εικόνα 9.3(α)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης -
Άποψη του εσωτερικού χώρου
όπου φαίνονται τα δύο σημεία
της εφαρμογής



Εικόνα 9.3 (β)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης -
Άποψη της τοιχοποιίας όπου
πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή
στον γκρίζο πωρόλιθο



Εικόνα 9.3 (γ)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης -
Το σημείο εφαρμογής στον
γκρίζο πωρόλιθο



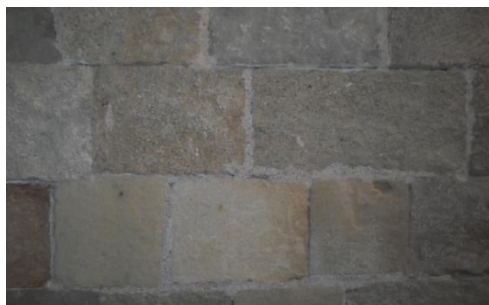
Εικόνα 9.3 (δ)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης -
Άποψη της τοιχοποιίας όπου
πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή
στον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο.



Εικόνα 9.3 (ε)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης -
Το σημείο της εφαρμογής στον
ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο.



Εικόνα 9.3. Εικόνες από τον εσωτερικό χώρο του ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης,
όπου πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών

9.3 Υλικά εφαρμογής

Για την διεξαγωγή της πιλοτικής εφαρμογής παρασκευάστηκε η βελτιστοποιημένη σύνθεση του τροποποιημένου σωματιδιακού σύνθετου νανοϋλικού που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο κατά την φάση της πειραματικής σύνθεσης της διδακτορικής διατριβής (Κεφ. 5). Επίσης, εφαρμόστηκε και η μη τροποποιημένη πυριτική βάση, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των στερεωτικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι εξής συνθέσεις:

I. Τροποποιημένο σωματιδιακό νανοϋλικό (PMC1:1)

Η σύνθεση που επιλέχθηκε για την εφαρμογή επί τόπου εφαρμογή είναι η σύνθεση με κωδικό όνομα PMC1:1, η οποία παρουσίασε τις βέλτιστες ιδιότητες σύμφωνα με τα κριτήρια αποτίμησης των στερεωτικών. Η σύσταση του υλικού περιλαμβάνει την πυριτική βάση B005 στην οποία εισάγονται νανοσωματίδια πυριτίας και σωματίδια τιτανίας, με τη μορφή διασποράς. Για τις ανάγκες της εφαρμογής παρασκευάστηκαν 500ml PMC1:1.

II. Μη τροποποιημένος Πυριτικός αιθυλεστέρας (B005)

Η πυριτική βάση που επιλέχθηκε κατά το στάδιο της πειραματικής σύνθεσης των υλικών ήταν η σύνθεση με κωδικό όνομα B005, ή οποία κατά την αποτίμηση παρουσίασε βελτιωμένες ιδιότητες. Η σύσταση της πυριτικής βάσης περιλαμβάνει 43% TEOS σε αιθανόλη με καταλύτη την ένωση DBTL. Για τις ανάγκες της εφαρμογής παρασκευάστηκαν 500ml B005.

9.4 Μέθοδος εφαρμογής

Πριν την έναρξη της εφαρμογής πραγματοποιήθηκε καθαρισμός των επιφανειών από ασταθή κομμάτια, σκόνη και άλλα ξένα σωματίδια. Κατόπιν ακολούθησαν μετρήσεις των συνθηκών θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Μέθοδος εφαρμογής των στερεωτικών υλικών ήταν η τριχοειδής ρόφηση μέσω επιθεμάτων χαρτοβάμβακα μέχρι κορεσμού. Η μέθοδος της τριχοειδούς ρόφησης κρίθηκε ως η καταλληλότερη, καθώς προσομοιάζει τις περισσότερες τεχνικές εφαρμογής, ενώ μέσω των επιθεμάτων επιτρέπει τη συνεχόμενη τροφοδοσία στερεωτικού υλικού, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ικανοποιητική διείσδυση και εμποτισμός των υποστρωμάτων. Τα στερεωτικά υλικά παρουσίασαν ευκολία κατά την εφαρμογή, εμποτίζοντας τα υποστρώματα στα οποία εφαρμόστηκαν. Η τροφοδοσία των επιθεμάτων με υλικό γινόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα μέσω υδροβολέα. Μετά το πέρας 3 ωρών τα επιθέματα αφέθηκαν στη επιφάνεια και το σημείο της εφαρμογής καλύφθηκε με μεμβράνη προκειμένου να μειωθεί ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη και να δοθεί ο απαραίτητος χρόνος για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκοξυσιλανίων.

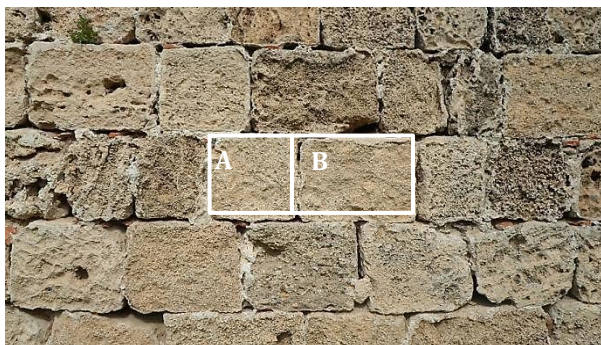
I. Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου

Όσον αφορά την είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου, η εφαρμογές πραγματοποιήθηκαν σε δύο γειτονικούς ανοιχτόχρωμους πωρόλιθους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.4(α). Στον λίθο στα αριστερά, διαστάσεων 20x20cm και κωδικού «Α» πραγματοποιήθηκε εφαρμογή του B005, ενώ στον λίθο δεξιά, διαστάσεων 28x20cm και κωδικού «Β», η εφαρμογή του PMC1:1. Η απόσταση των λίθων από το επίπεδο του

εδάφους ήταν ~138cm. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας κατά την διάρκεια της εφαρμογής ήταν 15-18°C και 45-50%RH.

Εικόνα 9.4(α).

Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου. - Οι δύο λίθοι όπου έγινε η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών (A):B005, (B):PMC1:1



Εικόνα 9.4(β).

Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου. - Στιγμιότυπο από την επί τόπου εφαρμογή B005



Εικόνα 9.4(γ)

Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου. - Στιγμιότυπο από την επί τόπου εφαρμογή PMC1:1



Εικόνα 9.4(δ).

Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου - Στιγμιότυπο από την επί τόπου εφαρμογή των υλικών στον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο



Εικόνα 9.4. Στιγμιότυπα από την είσοδο της τάφρου κατά την επί τόπου εφαρμογή των στερεωτικών υλικών

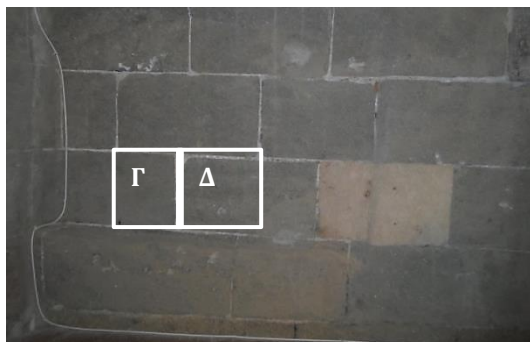
II. Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης

Η εφαρμογή στον ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης πραγματοποιήθηκε σε 2 διαφορετικά σημεία στο εσωτερικό του ξενώνα, ώστε να εξετασθεί η δράση των στερεωτικών υλικών σε δύο διαφορετικά υποστρώματα, τον γκρίζο και τον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο. Στην Εικόνα 9.5α φαίνεται το σημείο εφαρμογής στον γκρίζο

πωρόλιθο. Στον λίθο στα αριστερά (Γ), διαστάσεων 17x22cm πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή B005, ενώ στον λίθο δεξιά (Δ), διαστάσεων 20x23cm έγινε η εφαρμογή του PMC1:1. Η απόσταση του σημείου από το επίπεδο του εδάφους είναι στα 72cm. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας στο εσωτερικό του ξενώνα ήταν στους ~15-18°C και ~60-65%.

Εικ.9.5(α)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης - Γκρίζος πωρόλιθος - Οι δύο λίθοι όπου έγινε η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών (Γ):B005, (Δ):PMC1:1



Εικ.9.5(β)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης - Γκρίζος πωρόλιθος - Στιγμιότυπο από την επί τόπου εφαρμογή B005 στον γκρίζο πωρόλιθο



Εικ.9.5(γ)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης - Γκρίζος πωρόλιθος - Στιγμιότυπο από την κάλυψη της επιφάνειας μετά το πέρας της εφαρμογής

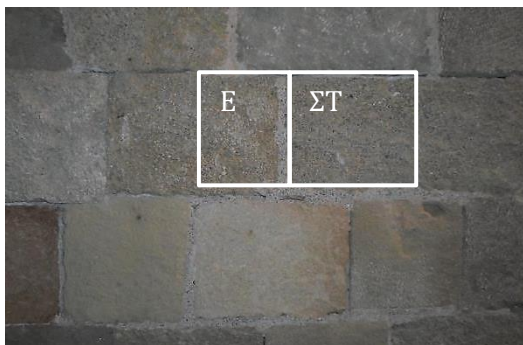


Εικόνα 9.5. Στιγμιότυπα από τον ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης κατά την επί τόπου εφαρμογή των στερεωτικών υλικών στον γκρίζο πωρόλιθο

Στην Εικόνα 9.6 φαίνεται το σημείο όπου έγινε η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών στον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο. Πρόκειται για τον ίδιο τύπο λίθου με εκείνον στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου, όπου πραγματοποιήθηκε επίσης εφαρμογή των υλικών. Η επανάληψη της εφαρμογής των στερεωτικών υλικών στον ίδιο τύπο λίθου, αποσκοπεί στην συγκριτική αποτίμηση της στερέωσης του ίδιου υποστρώματος σε διαφορετικές μικρο-κλιματικές συνθήκες. Το σημείο εφαρμογής στον ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης βρίσκεται σε εσωτερικό χώρο, προστατευμένο από τους διάφορους ατμοσφαιρικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες φθοράς, σε αντίθεση με το σημείο στη μεσαιωνική τάφρο που βρίσκεται εκτεθειμένο στις καιρικές συνθήκες κατά την εναλλαγή των εποχικών κύκλων. Η απόσταση του σημείου εφαρμογής από το επίπεδο του εδάφους είναι στα 160cm.

Εικ.9.6(α)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης -
Ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος - Οι δύο
λίθοι όπου έγινε η εφαρμογή των
στερεωτικών υλικών (Ε):B005,
(ΣΤ):PMC1:1



Εικ.9.6(β)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης -
Ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος -
Στιγμιότυπο από την επί τόπου
εφαρμογή των υλικών στον
ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο



Εικ.9.6(γ)

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης -
Ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος -
Στιγμιότυπο από την κάλυψη της
επιφάνειας μετά το πέρας της
εφαρμογής



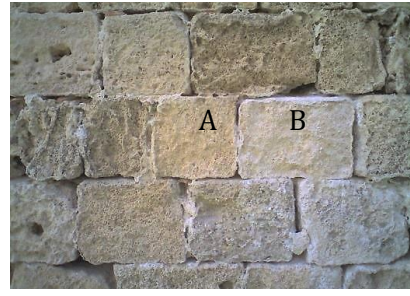
Εικόνα 9.6. Στιγμιότυπα από τον ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης κατά την επί τόπου εφαρμογή των στερεωτικών υλικών στον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο

9.5 Αποτίμηση μέσω μη καταστρεπτικών τεχνικών πριν και μετά την εφαρμογή

Μετά το πέρας τριών μηνών από την εφαρμογή πραγματοποιήθηκε αποτίμηση της εφαρμογής των στερεωτικών νανοϋλικών, μέσω μη καταστρεπτικών τεχνικών. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε η τεχνική της Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM) για την παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών, η Θερμογραφία Υπερύθρου (IR-Thermo) για τον έλεγχο της συμβατότητας των επεμβάσεων, καθώς και η Υπερηχοσκόπηση για τον προσδιορισμό των μεταβολών στην ταχύτητα υπερήχων μετά την εφαρμογή. Στις Εικόνες 9.7(α) και 9.7(β), παρουσιάζονται τα σημεία εφαρμογής στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου πριν την εφαρμογή και μετά το πέρας 3 μηνών από την εφαρμογή.



Εικ.9.7α. Η τοιχοποιία πριν την εφαρμογή



Εικ.9.7β. Η τοιχοποιία μετά το πέρας 3 μηνών από την εφαρμογή (Α)B005, (Β)PMC1:1

Εικόνα 9.7. Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου. Το σημείο εφαρμογής των στερεωτικών υλικών πριν την εφαρμογή και μετά το πέρας 3 μηνών από την εφαρμογή.

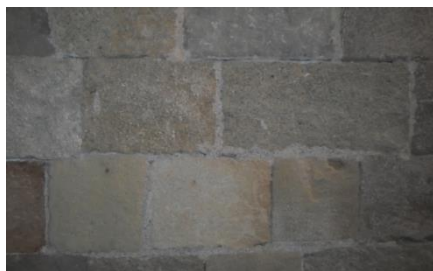
Στις Εικόνες 9.8(α)-(δ), παρουσιάζονται οι θέσεις εφαρμογής στον εσωτερικό του ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης πριν την εφαρμογή των στερεωτικών υλικών και μετά το πέρας 3 μηνών από την εφαρμογή.



Εικ.9.8α. Γκρίζος πωρόλιθος - Η τοιχοποιία πριν την εφαρμογή



Εικ.9.8β. Γκρίζος πωρόλιθος Η τοιχοποιία μετά το πέρας 3 μηνών από την εφαρμογή (Γ)B005, (Δ)PMC1:1



Εικ.9.8γ. Ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος - Η τοιχοποιία πριν την εφαρμογή



Εικ.9.8β. Ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος - Η τοιχοποιία μετά το πέρας 3 μηνών από την εφαρμογή (Ε)B005, (ΣΤ)PMC1:1

Εικόνα 9.8. Ξενώνας Αγίας Αικατερίνης. Τα σημεία εφαρμογής των στερεωτικών υλικών πριν την εφαρμογή και μετά το πέρας 3 μηνών από την εφαρμογή.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής μη καταστρεπτικών τεχνικών στα σημεία πριν και μετά την εφαρμογή των στερεωτικών υλικών στις τοιχοποιίες.

9.5.1 Μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών πριν και μετά την εφαρμογή μέσω Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών (FOM)

Μέσω της εφαρμογής της μικροσκοπίας οπτικών ινών στις επιφάνειες του ακατέργαστου και του κατεργασμένου λίθου, παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τον μηχανισμό εναπόθεσης του στερεωτικού στο πορώδες δίκτυο του λίθου ενώ δίνεται επίσης η δυνατότητα να διερευνηθούν οι τυχόν μεταβολές των μορφολογικών χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων.

Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου

Στην Εικόνα 9.9 παρατίθενται εικόνες που ελήφθησαν μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου, πριν και μετά την εφαρμογή των στερεωτικών υλικών στον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο.



Ακατέργαστος λίθος (30x)



Ακατέργαστος λίθος (50x)



B005 (30x)



B005 (30x)



PMC1:1 (30x)



PMC1:1 (30x)



PMC1:1 (30x)



PMC1:1 (30x)

Εικόνα 9.9. Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου - Εικόνες που ελήφθησαν μέσω μικροσκοπίας οπτικών ινών πριν και μετά την εφαρμογή των υλικών

Με βάση τις παραπάνω εικόνες, ο ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος διακρίνεται από χρωματική και μορφολογική ανομοιομορφία, ενώ εμφανής είναι η απώλεια συνδετικού υλικού ανάμεσα στους κόκκους του υλικού, στις εικόνες του ακατέργαστου πωρόλιθου. Μετά την εφαρμογή του νανοϋλικού PMC1:1 παρατηρήθηκε η εναπόθεση του υλικού ανάμεσα στα όρια των κόκκων λειτουργώντας ως συνδετικό υλικό, χωρίς παράλληλα να προκαλεί κλείσιμο του πορώδους. Με αυτό τον τρόπο, επιτρέπεται η διέλευση υδρατμών δια μέσω του πορώδους δικτύου, με αποτέλεσμα να μην εμποδίζεται η διαπνοή του λίθου λόγω της εφαρμογής, κάτι που μελλοντικά θα οδηγούσε σε περαιτέρω προβλήματα. Όμοιες παρατηρήσεις προέκυψαν μετά από παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών του ανοιχτόχρωμου πωρόλιθου στον ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης, τόσο όσον αφορά την μορφολογία του ακατέργαστου λίθου, όσο και τον τρόπο εναπόθεσης του στερεωτικού υλικού στο δίκτυο του λίθου.

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης

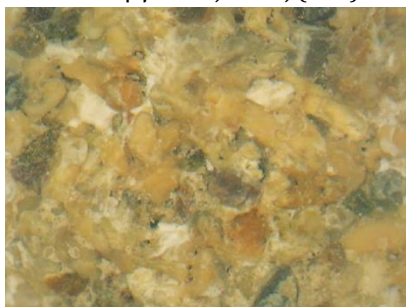
Στη συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες (Εικόνα 9.10) που ελήφθησαν μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών στον ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης, πριν και μετά την εφαρμογή των στερεωτικών υλικών στον ίδιο τύπο λίθου (ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο).



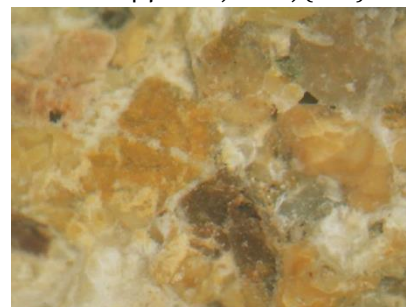
Ακατέργαστος Λίθος (30x)



Ακατέργαστος Λίθος (30x)



B005, 30x



B005, 50x



PMC1:1, 30x



PMC1:1, 50x

Εικόνα 9.10. Εικόνες που ελήφθησαν μέσω μικροσκοπίας οπτικών ινών πριν και μετά την εφαρμογή, Ξενώνας Αγίας Αικατερίνης, Ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος

Στην εικόνα 9.11 παρουσιάζονται εικόνες που ελήφθησαν μέσω FOM στον γκρίζο πωρόλιθο στον ξενώνα της αγίας Αικατερίνης, πριν και μετά την εφαρμογή των στερεωτικών υλικών. Ο γκρίζος πωρόλιθος παρουσιάζει διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά από τον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο. Ωστόσο, εμφανής είναι και εδώ η χρωματική ποικιλομορφία του λίθου, ενώ μακροσκοπικά παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ευκολία απόσπασης κόκκων από την επιφάνεια του λίθου σε σύγκριση με τον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο. Το στερεωτικό υλικό λειτουργεί και εδώ ως πληρωτικό υλικό ανάμεσα στα όρια των κόκκων, χωρίς να προκαλεί κλείσιμο των πόρων που θα προκαλούσε παρεμπόδιση της διαπνοής των λίθων.



Ακατέργαστος λίθος, 50x



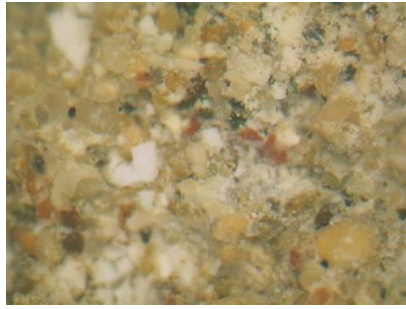
Ακατέργαστος λίθος, 50x



B005, 50x



B005, 50x



PMC1:1, 50x



PMC1:1, 50x

Εικόνα 9.11. Εικόνες που ελήφθησαν μέσω μικροσκοπίας οπτικών ινών πριν και μετά την εφαρμογή, Ξενώνας Αγίας Αικατερίνης, Γκρίζος πωρόλιθος

9.5.2 Εφαρμογή Θερμογραφίας Υπερύθρου (IR-Thermo)

Μέσω της θερμογραφίας υπερύθρου παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία και τις θερμοκρασιακές διαφορές που παρατηρούνται στις τοιχοποιίες και με τα φαινόμενα μεταφοράς υγρασίας που συνδέονται με τη συσσώρευση και κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων στο εσωτερικό του λίθου. Μέσω της μελέτης των θερμογραφήματων μπορούν να εντοπιστούν τυχόν μεταβολές που προκαλούν οι εφαρμογές στην διάδοση υδρατμών και την κίνηση της υγρασίας προς στην επιφάνεια του λίθου.

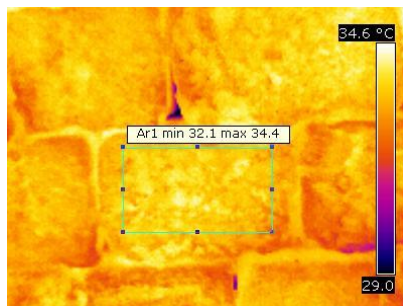
Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου

Στην Εικόνα 9.12 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα (Εικ.9.12β, γ) και η αντίστοιχη εικόνα (Εικ.9.12α) ακατέργαστου ανοιχτόχρωμου πωρόλιθου, στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου. Η θερμοκρασία της τοιχοποιίας κυμαίνεται από 28,6-34°C, ενώ η μέση θερμοκρασία του ακατέργαστου λίθου προσδιορίστηκε σε 33,5°C .

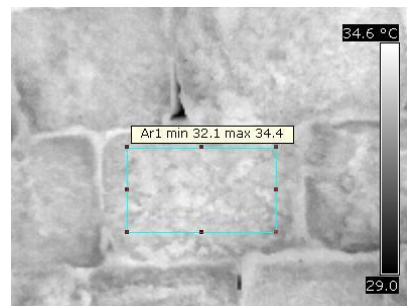
Ακατέργαστος ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου.
Κάτω: Θερμογραφήματα με ένδειξη της θερμοκρασίας του ακατέργαστου λίθου



Εικ.9.12α



Εικ.9.12β



Εικ.9.12γ

Εικόνα 9.12. Θερμογραφήματα και η αντίστοιχη εικόνα από ακατέργαστο ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο στην είσοδο της τάφρου

Στην Εικόνα 9.13 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα και οι αντίστοιχες εικόνες από την τοιχοποιία που πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου, μετά το πέρασ 3 μηνών από την εφαρμογή. Η λήψη των θερμογραφήματων πραγματοποιήθηκε κάτω από συνθήκες έντονης ηλιοφάνειας, με αποτέλεσμα να προκαλούνται φαινόμενα εξάτμισης στην τοιχοποιία. Σύμφωνα με τη εικόνα 9.13, είναι διακριτά τα όρια μεταξύ των δομικών υλικών στην τοιχοποιία. Στην γενική άποψη της τοιχοποιίας (απόσταση λήψης στα ~6m) προσδιορίστηκε ένα εύρος θερμοκρασίας 28,1-50°C (9.13γ). Στα θερμογραφήματα 9.13στ σημειώνεται η θερμοκρασία σε ψυχρές (σκουρότερης απόχρωσης) περιοχές της τοιχοποιίας, ενώ στην 9.13η σημειώνεται η θερμοκρασία σε θερμές (πιο ανοιχτής απόχρωσης) περιοχές.

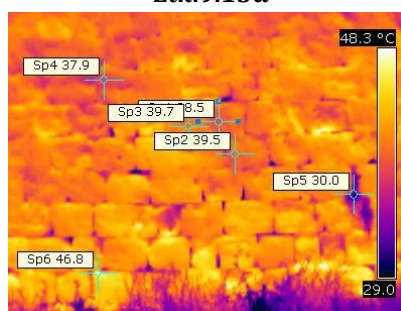
Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου.
 Δεξιά: Γενική άποψη της τοιχοποιίας
 μετά την εφαρμογή
 Κάτω: Θερμογραφήματα με ένδειξη
 της θερμοκρασίας κατά τόπους.
 Απόσταση λήψης: ~6m



Εικ.9.13α

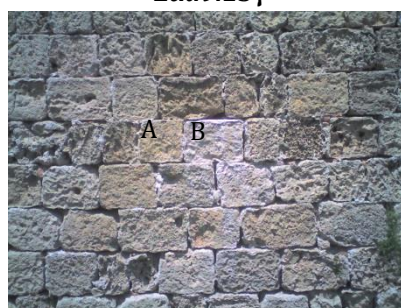


Εικ.9.13β

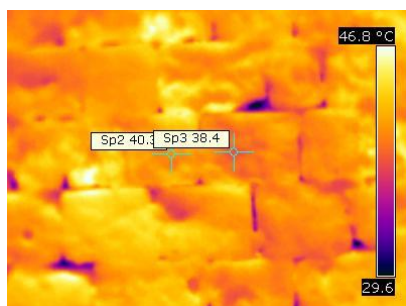


Εικ.9.13γ

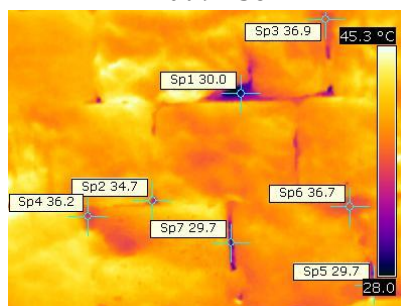
Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου.
 Δεξιά: Εικόνα της τοιχοποιίας μετά
 την εφαρμογή.
 Κάτω: Θερμογραφήματα από την
 τοιχοποιία.
 Απόσταση λήψης ~3m.



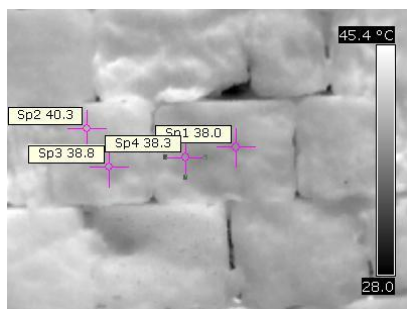
Εικ.9.13δ



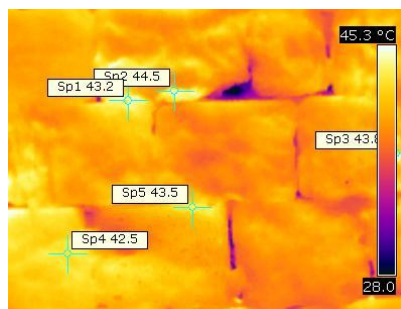
Εικ.9.13ε



Εικ.9.13στ'

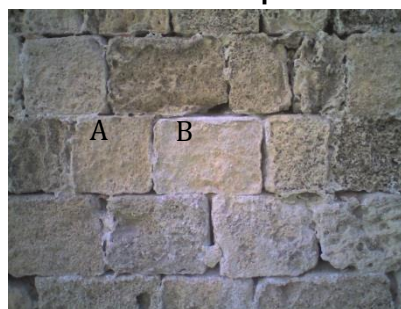


Εικ.9.13ζ

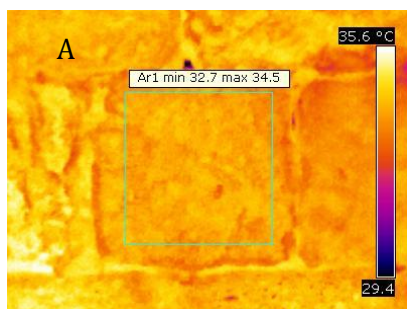


Εικ.9.13η

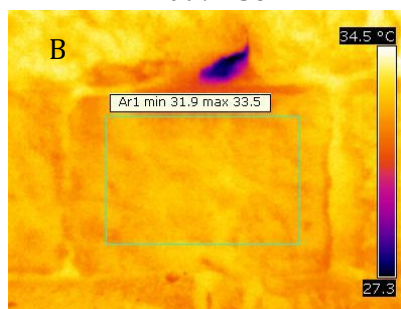
Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου.
 Δεξιά: Η τοιχοποιία μετά την εφαρμογή
 Κάτω: η θερμοκρασία για κάθε λίθο μετά την εφαρμογή των διαφορετικών συνθέσεων (A: B005, B:PMC1:1).
 Απόσταση λήψης: ~3m.



Εικ.9.13θ



Εικ.9.13ι



Εικ.9.13κ

Εικόνα 9.13. Θερμογραφήματα και οι αντίστοιχες εικόνες που ελήφθησαν μέσω θερμογραφίας Υπερύθρου πριν και μετά την εφαρμογή στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου.

Στην Εικόνα 9.13θ και τα θερμογραφήματα 9.13ι και 9.13κ παρουσιάζονται οι δύο λίθοι (A και B) όπου εφαρμόστηκαν τα στερεωτικά υλικά στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου. Σύμφωνα με τα θερμογραφήματα, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές θερμοκρασιακές διακυμάνσεις ανάμεσα στους κατεργασμένους και τους ακατέργαστους λίθους. Ωστόσο, παρατηρήθηκε μία μικρή άνοδος της μέσης θερμοκρασίας του λίθου A, όπου εφαρμόστηκε το B005 σε σύγκριση με την μέση θερμοκρασία του λίθου B, που εφαρμόστηκε το PMC1:1 (33,8°C και 32,7°C αντίστοιχα).

Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης

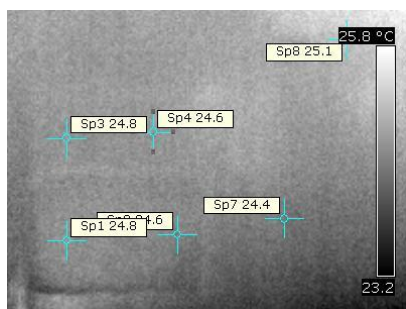
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα και οι αντίστοιχες εικόνες από το εσωτερικό του ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης. Στο εσωτερικό του ξενώνα επικρατεί χαμηλότερη θερμοκρασία και υψηλότερη σχετική υγρασία, σε σύγκριση με την θέση εφαρμογής στην είσοδο της τάφρου. Στην Εικόνα 9.14 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα (9.14β, 9.14γ) και η αντίστοιχη εικόνα (9.14α) από τον γκρίζο πωρόλιθο, μετά την εφαρμογή των στερεωτικών υλικών. Με βάση τα θερμογραφήματα, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές θερμοκρασιακές διακυμάνσεις ανάμεσα στα κατεργασμένα και τα ακατέργαστα τμήματα. Η μέση θερμοκρασία των λίθων (Γ και Δ)

κυμαίνεται εντός του θερμοκρασιακού εύρους της τοιχοποιίας. Συνεπώς, οι εφαρμογή δεν προκαλεί παρεμπόδιση των φαινομένων εξάτμισης, κάτι που θα εκδηλωνόταν μέσω της εμφάνισης έντονων θερμοκρασιακών διαφορών στην επιφάνεια της τοιχοποιίας.

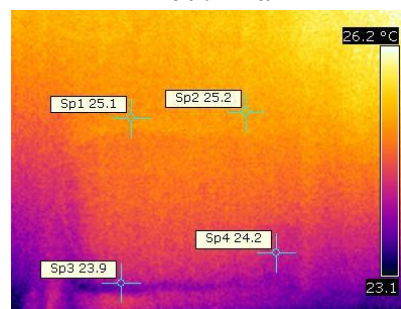
Ξενώνας Αγίας Αικατερίνης.
Δεξιά: Εικόνα από το σημείο εφαρμογής των υλικών στον Γκρίζο πωρόλιθο.
Κάτω: Θερμογραφήματα με ένδειξη της θερμοκρασίας κατά τόπους



Εικ.9.14α



Εικ.9.14β

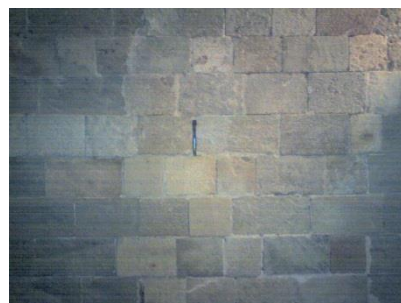


Εικ.9.14γ

Εικόνα 9.14. Θερμογραφήματα και οι αντίστοιχες φωτογραφίες που ελήφθησαν μέσω Θερμογραφίας Υπερύθρου στον Ξενώνα Αγίας Αικατερίνης, Γκρίζος πωρόλιθος

Στην Εικόνα 9.15 (9.15γ-ε) παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα και οι αντίστοιχες εικόνες (9.15α,β) από τον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο στο εσωτερικό του ξενώνα της αγίας Αικατερίνης μετά την εφαρμογή των στερεωτικών υλικών. Με βάση τα θερμογραφήματα, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές θερμοκρασιακές διακυμάνσεις ανάμεσα στα κατεργασμένα και τα ακατέργαστα τμήματα. Η μέση θερμοκρασία των κατεργασμένων λίθων βρίσκεται εντός του θερμοκρασιακού εύρους της τοιχοποιίας, κάτι που σημαίνει πως δεν προκαλούνται φαινόμενα κατακράτησης υγρασίας ή παρεμπόδισης της διαπνοής λόγω της εφαρμογής των στερεωτικών νανοϋλικών.

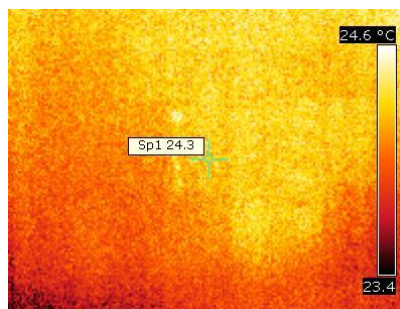
Ξενώνας Αγίας Αικατερίνης.
Δεξιά: Εικόνες από το σημείο εφαρμογής των υλικών στον Ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο
Κάτω: Θερμογραφήματα με ένδειξη της θερμοκρασίας κατά τόπους.



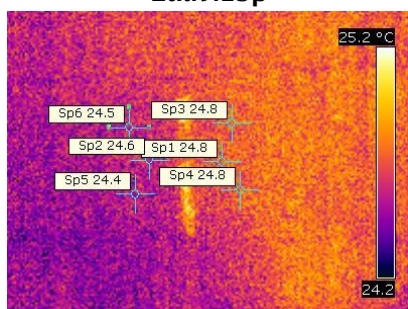
Εικ.9.15α



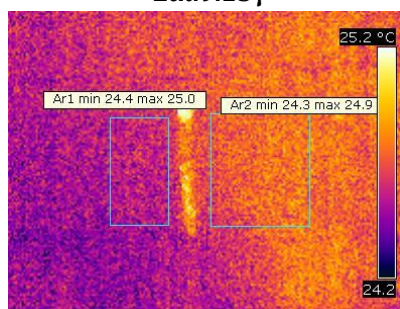
Εικ.9.15β



Εικ.9.15γ



Εικ.9.15δ



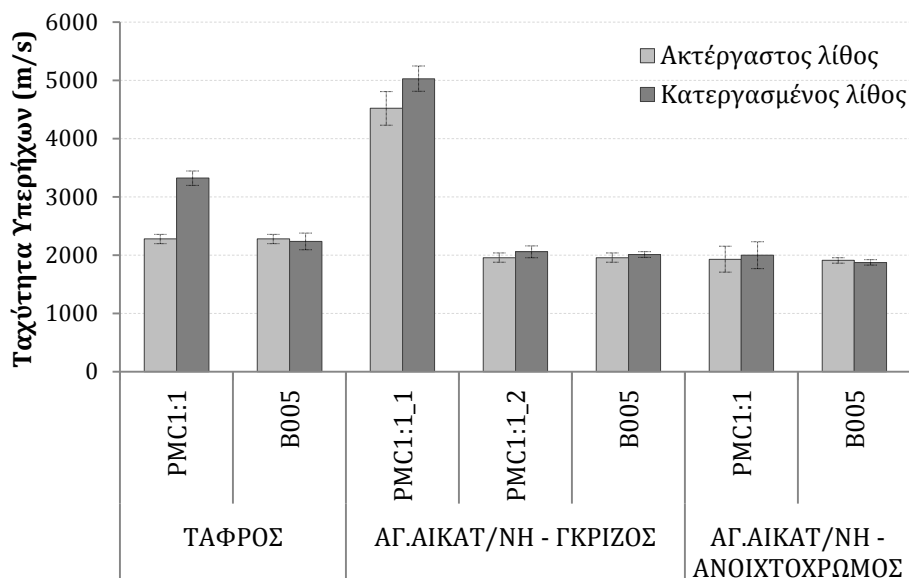
Εικ.9.15ε

Εικόνα 9.15. Θερμογραφήματα και οι αντίστοιχες φωτογραφίες που ελήφθησαν μέσω Θερμογραφίας Υπερύθρου στον Ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης, Ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος

9.5.3 Προσδιορισμός της ταχύτητας υπερήχων πριν και μετά την εφαρμογή

Η ταχύτητα υπερήχων αποτελεί μία σημαντική παράμετρο για την κατανόηση των μηχανικών ιδιοτήτων των λίθων. Επιπλέον, μέσω της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων μπορούν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με το βάθος φθοράς των υλικών, αλλά και με την συμβατότητα και αποτελεσματικότητα επεμβάσεων στερέωσης στα δομικά υλικά. Σύμφωνα με τα κριτήρια αποτίμησης των στερεωτικών υλικών, η ταχύτητα δεν θα πρέπει να παρουσιάζει μεγάλες μεταβολές μετά την εφαρμογή, κάτι που θα οδηγούσε στην εκδήλωση περαιτέρω προβλημάτων ασυμβατότητας μεταξύ των δομικών υλικών της τοιχοποιίας.

Η εφαρμογή της υπερηχοσκόπησης πραγματοποιήθηκε σε ακατέργαστα και κατεργασμένα τμήματα και στις τρεις θέσεις εφαρμογής των στερεωτικών υλικών. Μέσω της έμμεσης εφαρμογής της μεθόδου πριν και μετά την κατεργασία, προσδιορίστηκαν οι μεταβολές στην ταχύτητα υπερήχων που οφείλονται στις εφαρμογές των στερεωτικών υλικών. Στην Εικόνα 9.16 παρουσιάζονται οι τιμές της ταχύτητας υπερήχων πριν και μετά την κατεργασία και για τις τρεις θέσεις εφαρμογής των στερεωτικών υλικών.



Εικόνα 9.16. Η ταχύτητα υπερήχων στις τρεις θέσεις εφαρμογής πριν και μετά την εφαρμογή των υλικών

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, μετά την εφαρμογή της πυριτικής βάσης, παρατηρήθηκαν πολύ μικρές διακυμάνσεις στην ταχύτητα υπερήχων. Μετά την εφαρμογή του στερεωτικού νανοϋλικού PMC1:1, παρατηρείται άνοδος των τιμών της ταχύτητας υπερήχων σε όλες τις περιπτώσεις, κάτι αποτελεί ένδειξη της στερεωτικής δράσης των υλικών και βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των στερεωμένων λίθων.

Συνοψίζοντας, με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πρώτη φάση της αποτίμησης της εφαρμογής μέσω μη καταστρεπτικού ελέγχου, μετά το πέρας τριών μηνών από την εφαρμογή των στερεωτικών υλικών, διαπιστώθηκε ότι τα αριστοποιημένα PMC δεν προκαλούν προβλήματα ασυμβατότητας ή παρεμπόδισης διαπνοής των λίθων στις τοιχοποιίες. Ωστόσο, η αποτίμηση σε μεγαλύτερο βάθος χρόνου είναι απαραίτητη, προκειμένου να εξαχθούν περισσότερο ασφαλή συμπεράσματα.

Κεφάλαιο 10. Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αποτέλεσε η διεξαγωγή μίας πειραματικής μελέτης για την σύνθεση τροποποιημένων σωματιδιακών νανο-υλικών (PMC) και η διερεύνηση της προοπτικής τους ως συμβατών και επιτελεστικών υλικών επεμβάσεων στερέωσης. Η Διδακτορική Διατριβή ανταποκρίθηκε στους στόχους του προγράμματος Ηράκλειτος ΙΙ, μέσω της διεξαγωγής έρευνας στο ιδιαίτερα απαιτητικό και πολυπαραμετρικό πεδίο της στερέωσης των πορωδών λίθων, ένα πεδίο που η ανάγκη εξεύρεσης νέων υλικών τα οποία δεν θα παρουσιάζουν τα μειονεκτήματα των ευρέως χρησιμοποιούμενων στερεωτικών υλικών είναι μεγάλη. Μέσω της νανο-τεχνολογίας, επετεύχθη σημαντικός περιορισμός των φαινομένων συρρίκνωσης και ρηγμάτωσης των υλικών κατά το στάδιο της πήξης και ξήρανσης. Παράλληλα, το στερεωτικό υλικό που αναπτύχθηκε παρουσίασε ευκολία στην εφαρμογή και ακολουθεί τα κριτήρια συμβατότητας και επιτελεστικότητας των στερεωτικών υλικών. Επιπλέον, η αποτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων των στερεωτικών υλικών μέσω δοκιμών Νανοδιείσδυσης αποτελεί μια καινούργια προσθήκη στη μεθοδολογία αποτίμησης των στερεωτικών υλικών, με προοπτικές περαιτέρω ανάπτυξης.

Πιο συγκεκριμένα, μέσω (1) της σύνθεσης των στερεωτικών νανοϋλικών και της αποτίμησης των συνθέσεων, (2) της εφαρμογής των στερεωτικών υλικών σε δοκίμια λίθου στο εργαστήριο και της αποτίμησης της συμβατότητας και επιτελεστικότητάς τους και τέλος, (3) της πιλοτικής επί τόπου εφαρμογής σε τοιχοποιία από πορώδεις δομικούς λίθους και της αποτίμησης αυτής, προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Σύνθεση τροποποιημένων σωματιδιακών στερεωτικών νανοϋλικών και αποτίμηση των συνθέσεων

Μέσω της διερεύνησης της διαδικασίας της σύνθεσης **της πυριτικής βάσης (Binder)**, προσδιορίστηκε η βέλτιστη μοριακή αναλογία DBTL/TEOS στο διάλυμα, που συνδυάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε στερεά με σχετικά μικρό χρόνο ζελατινοποίησης. Το pH του διαλύματος προσδιορίστηκε στο ~6,5-7. Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες μοριακές συγκεντρώσεις των TEOS και της NH_3 κατά τη σύνθεση των **νανοσωματιδίων πυριτίας**, που οδηγούν στον σχηματισμό σταθερής διασποράς, χωρίς την τάση δημιουργίας ιζήματος. Μέσω της διερεύνησης των μοριακών αναλογιών, παρασκευάστηκαν σωματίδια πυριτίας διαμέτρου 25,7 - 48,4nm, περιεκτικότητας σε στερεά από 1,4 έως 2,1%. Το pH της διασποράς νανοπυριτίας κυμαίνεται στο 9-9,5.

Κατά την αποτίμηση του **τροποποιημένου σωματιδιακού στερεωτικού νανοϋλικού (PMC)**, διαπιστώθηκε πως η αναλογία $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$, επηρεάζει κατά μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά της διασποράς. Από τη μελέτη των διαφορετικών αναλογιών προέκυψαν τα ακόλουθα:

1. Κατά την υγρή (sol) φάση των συνθέσεων, η αριστοποιημένη σύνθεση PMC1:1 ($\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=1$) παρουσίασε βελτιωμένες ιδιότητες σε σύγκριση με τις υπόλοιπες, με μέση διάμετρο συσσωματωμάτων από 212,6 έως 236,7nm, καταλήγοντας επίσης σε σταθερότερη διασπορά. Το pH του PMC προσδιορίστηκε σε 8-8,5.
2. Κατά τη φάση της πήξης και ξήρανσης, όσον αφορά το φαινόμενο της **συρρίκνωσης και ρηγμάτωσης**, η πυριτική βάση εμφάνισε εκτεταμένη ανάπτυξη

- ρηγματώσεων. Μετά την προσθήκη της νανοपुरιτίας, το φαινόμενο της ρηγματώσεως περιορίζεται σημαντικά, ενώ η προσθήκη των μεγαλύτερων σωματιδίων TiO_2 , οδηγεί σε περαιτέρω περιορισμό των ρηγματώσεων. Η απουσία ρηγματώσεων στην αριστοποιημένη σύνθεση PMC1:1 υποδηλώνει πως τα σωματίδια οξειδίου του τιτανίου και η διασπορά νανοपुरιτίας λειτουργούν συνδυαστικά, οδηγώντας σε ένα πιο σταθερό πήκτωμα.
3. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι το νανο-σύνθετο SiO_2-TiO_2-TEOS , διατηρεί υψηλή **περιεκτικότητα (%) σε στερεά** μετά την ξήρανση, ειδικά σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας, οι οποίες συνέβαλλαν στον σχηματισμό μίας περισσότερο σταθερής μορφολογίας. Μέσω **των συνθηκών υψηλής σχετικής υγρασίας**, ελαττώνεται ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη, παρέχοντας έτσι το απαραίτητο χρονικό διάστημα για την διεξαγωγή των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης.
 4. Σε ότι αφορά **τα χαρακτηριστικά μικροδομής** των στερεωτικών υλικών (xerogel), παρατηρήθηκε αύξηση του πορώδους του PMC1:1 ($TiO_2:SiO_2=1$) με την παράλληλη εμφάνιση μεγαλύτερων πόρων στο δίκτυο. Επίσης παρατηρήθηκε μείωση του ποσοστού των μικρο-πόρων στα PMC1:1, στην ύπαρξη των οποίων οφείλεται η ανάπτυξη τριχοειδών πιέσεων τάσεων στο πήκτωμα, που οδηγούν στην εμφάνιση ρηγματώσεων.
 5. Κατά τη αποτίμηση των **μηχανικών ιδιοτήτων** των νανο-σύνθετων, με βάση τα αποτελέσματα, προέκυψε ότι το PMC1:1 παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή μέτρου ελαστικότητας (~0,4 GPa) από τις υπόλοιπες συνθέσεις. Η εφαρμογή της δοκιμών νανοδιείσδυσης για την αποτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών στερέωσης, αποτελεί μια καινούργια προσθήκη στη μεθοδολογία αποτίμησης των στερεωτικών υλικών.
 6. Τέλος, σχετικά με την **προσθήκη πολυηλεκτρολύτη** για την βελτίωση της σταθερότητας της διασποράς, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη PAA σε μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να λειτουργήσει ως σταθεροποιητής διασποράς, αλλά και ως ένα πρόσθετο συστατικό για την ρύθμιση του pH κοντά σε ουδέτερα επίπεδα. Βεβαίως, απαραίτητο είναι να προσδιοριστεί η βέλτιστη συγκέντρωση, ώστε να αποφευχθεί τυχόν μεγάλη παράταση του χρόνου ζελατινοποίησης, η οποία τελικά μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα καθίζησης.

Εφαρμογή των στερεωτικών υλικών σε δοκίμια λίθου στο εργαστήριο

Όσο αφορά στην διαδικασία εφαρμογής της στερέωσης, οι διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν ως προς την κινητική της ρόφησης ανάμεσα στις διαφορετικές εφαρμογές, οφείλονται τόσο στα χαρακτηριστικά μικροδομής των λίθων, όσο και στην ίδια την σύσταση των υλικών. Μέσω της βελτιστοποίησης των συνθέσεων, διαπιστώθηκε ότι η σύνθεση PMC1:1 διαθέτει ικανοποιητική ικανότητα διείσδυσης και εμποτισμού και στα δύο υποστρώματα.

Παρακολούθηση, έλεγχος και αποτίμηση της συμβατότητας και επιτελεστικότητας των στερεωτικών υλικών

Μέσω της αποτίμησης της συμβατότητας και αποτελεσματικότητας των συνθέσεων, κρίθηκε κατάλληλη η χρήση των PMC ως υλικά στερέωσης πορωδών λίθων, καθώς δεν προκαλούν σημαντικές μεταβολές στα χαρακτηριστικά μικροδομής των λίθων,

επιτρέποντας τη διέλευση υδρατμών και βελτιώνοντας τις μηχανικές ιδιότητές τους. Με βάση τα αποτελέσματα προέκυψαν τα ακόλουθα:

1. Σχετικά με τα ποσοστά της **απόθεσης στερεωτικού υλικού (%)** στο εσωτερικό του λίθου, διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή της βελτιστοποιημένης σύνθεσης PMC(1:1) οδηγεί σε αυξημένα ποσοστά και στους δύο λίθους, με τιμές κοντινές με της μη τροποποιημένης πυριτικής βάσης, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά.
2. Κατά την αποτίμηση των **μορφολογικών χαρακτηριστικών** των λίθων μέσω Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών, έγινε εμφανής η εναπόθεση του νανοσύνθετου υλικού στο πορώδες δίκτυο του λίθου χωρίς να προκαλείται κλείσιμο των πόρων.
3. Όσον αφορά στο **βάθος διείσδυσης**, τα νανοϋλικά διεισδύουν σε ικανοποιητικό βάθος στο εσωτερικό των λίθων. Με βάση την ανίχνευση τιτανίου διαπιστώθηκε ότι στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου το βάθος διείσδυσης είναι στα 2-3cm, ενώ στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρεθύμνου στα 3-4cm.
4. Επιπλέον, η εφαρμογή του PMC δεν προκαλεί μεγάλες μεταβολές στις **υγρομετρικές ιδιότητες** των λίθων, διασφαλίζοντας την διαπνοή του λίθου. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν τα εξής:
 - Μείωση του **συντελεστή υδατοαπορρόφησης**, χωρίς να προκαλείται παρεμπόδιση της μεταφοράς υγρασίας δια μέσω του πορώδους δικτύου των λίθων. Η εφαρμογή της βελτιστοποιημένης σύνθεσης (1:1) προκαλεί μεταβολές στον συντελεστή υδατοαπορρόφησης σε κοντινά επίπεδα με την πυριτική βάση, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά.
 - Μείωση στην **ρόφηση νερού (%) μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης** και για τα δύο είδη λίθων και πιο συγκεκριμένα, κατά 4,2% στον πωρόλιθο Ρόδου και κατά 6,6% στον πωρόλιθο Ρεθύμνου.
 - Μείωση της **διαπερατότητας** εντός των ορίων συμβατότητας των στερεωτικών υλικών, διασφαλίζοντας την διαπνοή του λίθου. Πιο συγκεκριμένα η διαπερατότητα με εφαρμογή του PMC μειώθηκε έως 27% στον πωρόλιθο Ρεθύμνου, ενώ με την πυριτική βάση κατά 12%. Στην περίπτωση του πωρόλιθου Ρόδου, τα αποτελέσματα παρουσίασαν μεγαλύτερες διακυμάνσεις λόγω της ανομοιογένειας του λίθου.
5. Η εφαρμογή των νανοσύνθετων στερεωτικών υλικών δεν προκαλεί μεγάλες μεταβολές στα **χαρακτηριστικά μικροδομής** των λίθων, με αποτέλεσμα να μην παρεμποδίζεται η διέλευση υδρατμών μέσω του πορώδους δικτύου. Με βάση τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκαν μικρές μεταβολές του ολικού ανοιχτού πορώδους, του ολικού ειδικού όγκου και της μέσης ακτίνας των πόρων. Επίσης, παρατηρήθηκε μία μείωση της μέσης ακτίνας των πόρων στον πωρόλιθο Ρόδου.
6. Επιπλέον, η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών προκαλεί μία αύξηση των **μηχανικών ιδιοτήτων** των λίθων, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της Ταχύτητας Υπερήχων και του Δυναμικού Μέτρου Ελαστικότητας, χωρίς να δημιουργεί υπερενίσχυση του λίθου που θα οδηγούσε σε προβλήματα ασυμβατότητας. Πιο συγκεκριμένα μετά την εφαρμογή του PMC1:1 στον πωρόλιθο Ρεθύμνου, παρατηρήθηκε μία αύξηση της ταχύτητας κατά ~5%, αποδίδοντας μία αύξηση του μέτρου ελαστικότητας >10%. Στην περίπτωση του μη τροποποιημένου πυριτικού αιθυλεστέρα η ταχύτητα αυξήθηκε κατά ~6,5% και το μέτρο ελαστικότητας κατά ~13,5%.

7. Οι **χρωματικές μεταβολές** μετά την εφαρμογή κυμαίνονται εντός των αποδεκτών ορίων ($\Delta E^* < 5$), σύμφωνα με τα κριτήρια συμβατότητας και αποτελεσματικότητας των στερεωτικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, μετά την εφαρμογή του PMC1:1, η συνολική διαφορά χρώματος προσδιορίστηκε στο 2,3 για τον πωρόλιθο Ρόδου, ενώ για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου στο 4,4.
8. Τέλος, με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις **δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης μέσω κύκλων αλάτων (Na_2SO_4)**, τα κατεργασμένα δοκίμια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην δράση και κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων σε σύγκριση με τα ακατέργαστα. Επίσης, σε όλα τα κατεργασμένα δοκίμια, η ρόφηση (%) διαλύματος θειικού νατρίου είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα ακατέργαστα δοκίμια. Επιπλέον, ο πωρόλιθος Ρόδου παρουσίασε μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε σύγκριση με τον πωρόλιθο Ρεθύμνου, λόγω της διαφορετικής μικροδομής και κατανομής του πορώδους του.

Πιλοτική εφαρμογή σε τοιχοποιία από πορώδεις δομικούς λίθους επί τόπου σε μνημεία

Όσον αφορά στην πιλοτική εφαρμογή των στερεωτικών υλικών, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

1. Τα στερεωτικά υλικά παρουσιάζουν ευκολία στην εφαρμογή μέσω επιθεμάτων σε τοιχοποιία από πορώδεις δομικούς λίθους. Η μέθοδος της τριχοειδούς ρόφησης κρίθηκε ως η καταλληλότερη, καθώς προσομοιάζει τις περισσότερες τεχνικές εφαρμογής, ενώ μέσω των επιθεμάτων επιτρέπεται η συνεχόμενη τροφοδοσία στερεωτικού υλικού, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ικανοποιητική διείσδυση και εμποτισμός των υποστρωμάτων.
2. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πρώτη φάση της αποτίμησης της εφαρμογής μέσω μη καταστρεπτικών τεχνικών μετά το πέρας τριών μηνών από την εφαρμογή των στερεωτικών υλικών, διαπιστώθηκε ότι το βελτιστοποιημένο PMC δεν προκαλεί σημαντικές μεταβολές στα χαρακτηριστικά της τοιχοποιίας, καθώς δεν παρατηρήθηκαν ενδείξεις ασυμβατότητας των υλικών ή παρεμπόδισης της διαπνοής των λίθων.
3. Ωστόσο, η αποτίμηση σε μεγαλύτερο βάθος χρόνου είναι απαραίτητη, προκειμένου να εξαχθούν περισσότερο ασφαλή συμπεράσματα. Επιπλέον, ο συνδυασμός της εφαρμογής μη καταστρεπτικών τεχνικών στο χώρο του μνημείου με ενόργανες τεχνικές και μεθόδους αποτίμησης στο εργαστήριο, καθώς και σύγκριση των αποτελεσμάτων με δείγματα υγιούς λίθου, αποτελούν ενδεδειγμένη μεθοδολογία για μία ολοκληρωμένη αποτίμηση επέμβασης στερέωσης.

Προοπτικές για συνέχιση της Έρευνας

Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την παρούσα έρευνα, προτείνονται οι ακόλουθες προοπτικές για συνέχιση της έρευνας:

1. Η εφαρμογή και μελέτη της συμβατότητας και αποτελεσματικότητας των στερεωτικών υλικών σε υποστρώματα διαφορετικής σύστασης και μορφολογίας, όπως λίθοι πυριτικής σύστασης, παραδοσιακά κεραμικά, κονιάματα, επιχρίσματα, τοιχογραφίες ή ψηφιδωτά.
2. Η διερεύνηση και άλλων τεχνικών εφαρμογής της στερέωσης, ανάλογα με το εκάστοτε υπόστρωμα.
3. Η διερεύνηση του συνδυασμού των τροποποιημένων σωματιδιακών νανοϋλικών με υδρόφοβες ενώσεις, ώστε να επιτυγχάνεται ταυτόχρονη στερέωση και προστασία των επιφανειών.
4. Η διερεύνηση του συνδυασμού των τροποποιημένων σωματιδιακών νανοϋλικών με επιφανειοδραστικές ενώσεις κατά τη σύνθεση, για την περαιτέρω μείωση του ποσοστού των μικροπόρων του πηκτώματος, στην ύπαρξη των οποίων οφείλεται η ανάπτυξη τάσεων κατά την ξήρανση, που οδηγούν σε ρηγματώσεις του υλικού.
5. Η εξέταση της χρήσης διαφορετικού διαλύτη με μικρότερη επιφανειακή τάση, ώστε να διευκολύνεται περαιτέρω η διείσδυση των στερεωτικών υλικών στο εσωτερικό του λίθου.
6. Οι διεξαγωγή δοκιμών επιταχυνόμενης γήρανσης με προσομοίωση άλλων παραμέτρων, όπως είναι οι κύκλοι ύγρανσης –ξήρανσης, ή η προσομοίωση όξινης ατμόσφαιρας, προκειμένου να αποτιμηθεί η ανθεκτικότητα των στερεωτικών υλικών σε διαφορετικούς παράγοντες φθοράς.
7. Η αποτίμηση της πιλοτικής εφαρμογής σε μεγαλύτερο βάθος χρόνου για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των στερεωτικών υλικών σε πραγματικές συνθήκες.

Βιβλιογραφία

1. ICOMOS (1996) The Athens Charter for the Restoration of Historic Monuments. Adopted at the First Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments. Athens 1931
2. ICOMOS (1966) The Venice Charter International Charter for the conservation and Restoration of Monuments and Sites. Approved by the 2nd International Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments. Venice, 1964
3. Normal 20/85 Interventi conservativi: progettazione esecuzione e valutazione preventiva
4. Χ.Θ. Μπούρας "Μαθήματα Ιστορίας της αρχιτεκτονικής", Α Τόμος – Εκδόσεις Συμμετρία & Β Τόμος – Εκδόσεις Μέλισσα Αθήνα (1999)
5. Δ.Ι. Παπανικολάου, Χρ.Ι. Σίδερης, "Γεωλογία, η Επιστήμη της Γης", Εκδόσεις Πατάκη, Αθήνα (2007)
6. Π.Γ. Μαρίνου, "Κεφάλαια Γεωλογίας Μηχανικού", Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. – Γεωτεχνικός τομέας, Αθήνα (1993)
7. R.P. Monicard, Porosity of Reservoir Rocks. In Properties of Reservoir Rocks: Core Analysis, Springer (1980)
8. S. Siegesmund, H. Dürrast, Physical and mechanical properties of rocks, Stone in Architecture (pp.97-316) Springer, Berlin (2011)
9. F. De Quervain, Technische Gesteinskunde. Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Wissenschaften. Mineralogisch-geotechnische Reihe, Bd 1. Birkhäuser, Basel, (1967)
10. M.M. Dubinin, Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model. Proc Acad Sci USSR 8 (1979) 1691-1696
11. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic, London. (1982)
12. H. Klopfer Feuchte. In: Lutz P, Jenisch R, Klopfer H, et al. (eds) Lehrbuch der Bauphysik Teubner Verlag, Stuttgart (1985)
13. DIN 66131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), Berlin (1993)
14. J. Kodikara, S.L. Barbour, D.G. Fredlund, Changes in clay structure and behavior due to wetting and drying. In: 8th Australian-New Zealand Conference on Geomechanics, Australian Geomechanics, Australia (1999)
15. E.W. Washburn, A method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. Proc Nat Acad Sci 7 (1921) 115
16. J.H. Doveton, Log analysis of petrofacies and lithofacies. GFZ Logging Course. Geoforschungszentrum Potsdam, Potsdam (1987)
17. M.A. Steiger, E. Charola, K. Sterflinger, Weathering and deterioration, Stone in Architecture, (pp.227-316) Springer, Berlin (2011)
18. Α. Μοροπούλου, Διδακτικές σημειώσεις στο μάθημα "ΥΛΙΚΑ Ι: Φυσικοχημεία της Φθοράς και Τεχνική της Συντήρησης των Δομικών Υλικών", Ε.Μ.Π., Τμ. Χημ.-Μηχ., Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Αθήνα 1998
19. T. C. Powers, Basic considerations pertaining to freezing-and-thawing tests, In ASTM Proceedings (1955)
20. J.R. Dunn, P.P. Hudec. Water, clay and rock soundness (1966)
21. S. Taber, The mechanics of frost heaving. The Journal of Geology (1930) 303-317
22. H. Christopher, W.D. Hoff, Water transport in brick, stone and concrete, Spon Press, (2002)
23. G. Torraca, Lectures on Materials Science for Architectural Conservation The Getty Conservation Institute, Los Angeles. 2009

24. Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, Μ. Κουή, Τεχνικές και μέθοδοι χαρακτηρισμού των δομικών υλικών και διάγνωσης της φθοράς, Μεθοδολογία ανάλυσης και χαρτογράφησης των δομικών υλικών και της φθοράς στα αρχιτεκτονικά μνημεία, Αθήνα (1998)
25. Θ. Σκουλικίδης, Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης (2000)
26. Ν. Κουλουμπή, Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, ΥΛΙΚΑ Ι, Φθορά Μετάλλων και Πορωδών Υλικών, Φυσικοχημεία της φθοράς και Τεχνική της Συντήρησης των Δομικών Υλικών
27. A.P. Ferreira Pinto, J. Delgado Rodrigues, Stone Consolidation: The role of treatment Procedures, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008) 38-53
28. ASTM E2167-2008 Standard Guide for Selection and Use of Stone Consolidants
29. R. Sneath, K. Sterflinger, Stone Conservation, *Stone in Architecture* (pp.477-478) Springer, Berlin (2011)
30. M.R. Escalante, R.J. Flatt, G.W. Scherer, D. Tsiourva, A. Moropoulou, "Particle – modified consolidants", 5th International Symposium on the Conservation of monuments in the mediterranean Basin (2000) 425-429
31. G. Wheeler Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone, Publ. Getty Conservation Institute (2005)
32. J. Delgado Rodrigues, Consolidation of decayed stones. A delicate problem with few practical solutions, *Historical Constructions*, P.B. Lourenço, P. Roca (Eds.), Guimarães (2001)
33. L. Lazzarini, M.L. Tabasso, Il restauro della pietra. CEDAM. Casa editrice dott. Antonio Milani (1986)
34. A.R. Warnes, Building Stones, Their Properties, Decay, and Preservation, Ernest Benn Ltd., London (1926)
35. I.E. Marsh, Stone Decay and Its preservation, Basil Blackwell, Oxford (1926)
36. A.P. Laurie, C. Ranken, the Preservation of Decaying Stone, *Journal of the Society of the Chemical Industry* 37 (1918) 137-147
37. E.M. Winkler, Stone in architecture – Properties, durability, Springer, New York (1997)
38. V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima, The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterization and analysis of the carbonatation process, *J Cult Herit* 9 (2008) 294-301
39. 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, *J Cult Herit* 11 (2010) 102-106
40. 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
41. Π. Θεουλιάκης, 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 (2008)
42. 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) 122-32
43. M. Favaro, P. Tomasin, F. Ossola, P. A. Vigato, A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides, *Applied Organometallic Chemistry* 22 (12) (2008) 698-704
44. E. Ciliberto, G.G. Condorelli, S. La Delfa, E. Viscuso, Nanoparticles of Sr(OH)₂: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 92 (1) (2008) 137-141

45. 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 (3) (2008) 253-260
46. C.A. Price, E. Doehne, *Stone Conservation: An overview of Current Research*, The Getty Conservation Institute (2010)
47. G.W. Scherer, G.S. Wheeler, Silicate Consolidants for Stone, *Key Engineering Materials* 391 (2009) 1-25
48. C.V. Horie, *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*. Oxford: Butterworth-Heinemann (1999)
49. J.R. Clifton, *Stone Consolidating Materials: A Status Report*, NBS technical note. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington (1980)
50. R. Zárraga, J. Cervantes, C. Salazar-Hernandez, G. Wheeler, Effect of the addition of hydroxylterminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants, *J Cult Herit* 11 (2010) 138-144
51. 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, *Polym Degrad Stabil* 91 (2006) 3083-3096
52. S. Vicini, S. Margutti, G. Moggi, E. Pedemonte, In situ copolymerisation of ethylmethacrylate and methylacrylate for the restoration of stone artefacts, *J Cult Herit* 2 (2001) 143-147
53. F. Cappitelli, P. Principi, R. Pedrazzani, L. Toniolo, C. Sorlini, Bacterial and fungal deterioration of the Milan Cathedral marble treated with protective synthetic resins, *Sci Total Environ* 385 (2007) 172-181
54. M. Laurenzi-Tabasso, S. Simon, Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials. *Rev Conserv* 7 (2006) 67-82
55. J.D. Rodrigues, A. Grossi, Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions *Journal of Cultural Heritage* 8 (2007) 32-43
56. 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. Zezza, E. Kollias & I. Papachristodoulou, Publ. Technical Chamber of Greece, Rhodes, 3 (1997) 239-256.
57. Moropoulou, A., Theoulakis, p., Tsiourva, Th., Haralampopoulos, G., "Compatibility evaluation of consolidation treatments in monuments scale", PACT, J. European Study Group on Physical, Chemical, Biological and Mathematical Techniques Applied to Archaeology, 59 (2000) 209-230
58. M. Yang, G.W. Scherer, G.S. Wheeler, Compatible consolidants. In PACT 56, 201-208, Conseil de l'Europe (1998)
59. K.L. Gauri, J.K. Bandyopadhyay, *Carbonate stone: chemical behavior, durability and conservation*, Wiley Interscience, New York, 1999
60. N.R. Weiss, I. Slavid, G. Wheeler, *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Elsevier, Amsterdam (2000) 533
61. G. Wheeler, J. Mendez-Vivar, E.S. Goins, A. Fleming, C.J. Brinker, *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Elsevier, Amsterdam (2000) 541
62. G. Wheeler, J. Mendez-Vivar, E.S. Goins, S.A. Fleming, C.J. Brinker., Evaluation of alkoxysilane coupling agents in the consolidation of limestone, *Proceedings of 9th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Elsevier, Amsterdam (2000) 541-545

63. E. Sassoni, E. Franzoni, G.W. Scherer, S. Naidu, Consolidation of a porous limestone by means of a new treatment based on hydroxyapatite ,12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone (2012)
64. M. Kamiya, J. Hatta, E. Shimida, Y. Ikuma, M. Yoshimura, H. Monma, AFM analysis of initial stage of reaction between calcite and phosphate, *Mater Sci Eng B* 111 (2004) 226-231
65. M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, A. Montes, Producing New Stone Consolidants for the Conservation of Monumental Stones, *Material Research Society Symp. Proc.* 852 (2005)
66. G.W. Scherer, G.E. Wheeler, Stress Development Drying of Conservare OH in: A. Moropoulou, F. Zezza, E. Kollias, I. Papachristodoulou (Eds.), 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean (Rhodes) 3 (1997) 355
67. M.J. Mosquera, D.M de los Santos, A. Montes and L. Valdez-Castro, New Nanomaterials for Consolidating Stone, *Langmuir* 24 (2008) 2772-2778
68. M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, T. Rivas, P. Sanmartvn and B. Silva, New Nanomaterials for Protecting and Consolidating Stone, *Journal of Nano Research* 8 (2009) 1-12
69. M. Boos, J. Grobe, G. Hilbert, J. Muller-Rochholz, 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (1996) 1179
70. E.K. Kim, J. Won, J.J. Kim, Y.S. Kang, S.D. Kim, TEOS/GPTMS/silica nanoparticle solutions for conservation of Korean heritage stones, 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Poland (2008) 915-23.
71. P. Maravelaki-Kalaitzaki, N. Kallithrakas-Kontos, Z. Agioutantis, S. Maurigiannakis, D. Korakaki, A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents. *Progress in Organic Coatings* 62(1) (2008) 49-60.
72. P. Baglioni, R. Giorgi, Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage, *Soft Matter*, 2 (2006) 293-303
73. J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, Advanced Chemistry Texts, CRS PRESS 4 (2001)
74. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc, San Diego (1990)
75. C.A. Milea, C. Bogatu, A. Duta, The influence of parameters in silica sol-gel process, *Bulletin of The Transilvania University of Brasov* 4 (2011) 53
76. C. Salazar-Hernandez, R. Zarraga, S. Alonso, S. Sugita, S. Calixto, J. Cervantes, Effect of solvent type on polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for stone consolidation, *J Sol-Gel SciTechnol*, 49 (2009) 301-310
77. C.J. Brinker *Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 31-50
78. D.D. Ebbing, S.D. Gammon, *General Chemistry*, Houghton Mifflin Company, Boston (2005)
79. P. Somasundaran, Somil C. Mehta, X. Yu, S. Krishnakumar *Handbook of surface and colloid chemistry*. 3rd edition. Chapter 6: Colloid Systems and Interfaces Stability of Dispersions through Polymer and Surfactant Adsorption (2009)
80. M.H. Oh, J.H. So, J.D. Lee, S.M. Yang, Preparation of silica dispersion and its phase stability in the presence of salts. *Korean Journal of Chemical Engineering* 16(4) (1999) 532-537
81. H.K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, R.P. Winkler, The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties. In: *Journal of Sol-Gel Science and Tech.* 13 (1-3) (1998) 397-404

82. M. Edrissi, M. Soleymani, M. Adinehnia, Synthesis of Silica Nanoparticles by Ultrasound-Assisted Sol-Gel Method: Optimized by Taguchi Robust Design, *Chemical Engineering & Technology* 34(11) (2011) 1813-1819
83. R.K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, Wiley (1979)
84. C.L. de Vasconcelos, M.R. Pereira, J.L.Fonseca, Polyelectrolytes in solution and the stabilization of colloids, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26 (2005) 59-79
85. K. Nakanishi, N. Soga, Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition, *Journal of Non-Crystalline Solids* 139 (1992) 1-13
86. K. Nakanishi, N. Soga, Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid IV. Effect of chemical additives, *Journal of Non-Crystalline Solids* 142 (1992) 45-54
87. J. Gallardo, P.G. Galliano, J.P. Lopez, Preparation and in vitro evaluation of porous silica gels. *Biomaterials* 23(21) (2002) 4277-4284
88. M. Wisniewska, K. Terpilowski, S. Chibowski, T. Urban, V.I. Zarko, V.M. Gun'ko, Stability of colloidal silica modified by macromolecular polyacrylic acid (PAA)-Application of turbidimetry method, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 50 (2013) 639-643
89. M. Escalante, J. Valenza, G. Scherer, 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (2000) 459
90. E. Aggelakopoulou, P. Charles, M.E. Acerra, A.I. Garcia, R.J. Flatt, G.W. Scherer, Rheology Optimization of Particle Modified Consolidants, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 712, Materials Research Society (2002)
91. C. Miliiani, 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
92. R. Liu, X. Han, X. Huang, W. Li, H. Luo, Preparation of three component TEOS-based composites for stone conservation by sol-gel process, *Journal of Sol-Gel Science Technology* 68 (2013) 19-30
93. I. Brajer, N. Kalsbeek, Limewater absorption and calcite crystal formation on a limewater-impregnated secco wall painting. *Studies in Conservation* 44 (3) (1999) 145-56
94. O. Oudbashi, B. Siapoosh, M. Siapoosh, A. Shekofte. Consolidation of limestone by the lime method in Sangneveshteh Historic Monument, Khoramabad, west of Iran: A practical case. In *Stone Consolidation in Cultural Heritage: Research and Practice Proc.*, Eds. J. Delgado Rodrigues, J. M.Mimoso, Lisbon (2008) 289-98
95. R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol, *Studies in Conservation* 45 (3) (2000) 154-61
96. M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni. Colloidal particles of Ca(OH)₂: Properties and applications to restoration of frescoes. *Langmuir* 17 (14) (2001) 4251-4255
97. G. Ziegenbalg, Colloidal calcium hydroxide: A new material for consolidation and conservation of carbonatic stones. 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone ed. J. W. Lukaszewicz and P. Niemcewicz, Poland (2008) 1109-1115
98. 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

99. P. López-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
100. Zeta Sizer Nano Series User Manual, 317 (1.1) (2004)
101. B.J. Berne, R. Pecora. *Dynamic light scattering with application to chemistry, biology and physics*, Courier Dover, New York (1976)
102. J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr, C.E. Lyman, E. Lifshin *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. Springer Science & Business Media (2012)
103. Α. Μοροπούλου, «Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Ποιότητας, Διάγνωση Φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών, Μεθοδολογία Ενόργανων & Μη Καταστρεπτικών Τεχνικών» διδακτικές σημειώσεις μαθήματος Φθορά και Προστασία Υλικών, 9ου Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα (2014)
104. T. Chudoba, Measurement of Hardness and Young's Modulus by Nanoindentation, in *Book Nanostructured Coatings*, Albano Cavaleiro and Jeff Th. M. De Hosson (Editors), Springer, New York, pp.216-260, (2006)
105. B. Bhushan (Ed.), *Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction*, Springer, Berlin, (2005)
106. Κ.Α. Χαριτίδης, *Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2007)
107. Η. Κουμουλος, *Ανάπτυξη και μελέτη ιδιοτήτων προηγμένων νανοδομών και επικαλύψεων με έμφαση στις νανομηχανικές ιδιότητες*, ΔΔ, ΕΜΠ, Αθήνα (2015)
108. P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Wiley & Sons, New York, 1986
109. R.L. Pecsok, *Modern methods of chemical analysis* (1976)
110. UNI EN 15801 (2010) Conservation of cultural property - Test methods- Determination of water absorption by capillarity
111. UNI 10859 (2000) Cultural Heritage - Natural And Artificial Stones - Determination Of Water Absorption By Capillarity
112. ASTM E96-01 (2008) Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials
113. UNI EN 15803 (2010) Conservation of cultural property - Test methods- Determination of water vapour permeability
114. ASTM C597 – 09, Standard Test Method for Pulse Velocity through Concrete
115. ASTM D2845 – 08, Standard Test Method for Laboratory Determination of Pulse Velocities and Ultrasonic Elastic Constants of Rock
116. H. Kaplan, *Practical Applications of Infrared Thermal Sensing and Imaging Equipment*, SPIE Press, 1999
117. R.P. Madding, *Handbook of Applied Thermal Design*, Mc Graw Hill, 1989
118. Α. Μοροπούλου, Σημειώσεις για τις εργαστηριακές ασκήσεις του μαθήματος «Υλικά», 7ο Εξάμηνο Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, « Μη καταστρεπτικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών-εφαρμογή στο εργαστήριο και επί τόπου», ΕΜΠ, Αθήνα (1996)
119. UNI EN 15886 (2010) Conservation of cultural property - Test methods- Colour measurement of surfaces
120. ASTM D2244 - 93(2000) Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates
121. J. Schanda, *Colorimetry: understanding the CIE system*. John Wiley & Sons. (2007)
122. ASTM E 632-82/96:Standard practice for “Developing Accelerated Tests to aid Prediction of the service life of building components and materials

123. DIN 52111:1990-03, Testing of natural stone and mineral aggregates; crystallisation test with sodium sulfate
124. W. Stober, A. Fink, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 (1968) 62-69
125. A.K. Van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij, Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Nonaqueous Solvents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 81, No 2 (1981)
126. I.A. Rahman, V. Padavettan, Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites - a review, *Journal of Nanomaterials* (2012) 8
127. X.D. Wang, Z.X. Shen, T. Sang, X.B. Cheng, M.F. Li, L.Y. Chen, Z.S. Wang, Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate, *Journal of colloid and interface science* 341(2010) 23-29
128. J.P. Perkins, Power ultrasonic equipment: practice and application. In: based on a paper presented at the Sonochemistry Symposium, Annual Chemical Congress, UK (1986) 8-11
129. G.W. Scherer, Theory of drying, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3-14
130. 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
131. R. Lindberg, B. Pettersen, J.Sjo, S.E.Friberg, Multivariate analysis of the size dependence of monodisperse silica particles prepared according to the sol-gel technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 123 (1997) 549-560
132. ASTM D4404 – 84 (Reapproved 1998) Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry
133. ASTM C597 – 09, Standard Test Method for Pulse Velocity through Concrete
134. ASTM D2845 – 08, Standard Test Method for Laboratory Determination of Pulse Velocities and Ultrasonic Elastic Constants of Rock
135. ASTM E 831 – 05, Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis
136. A.Moropoulou, Th.Tsiourva, P.Theoulakis, B.Christaras, M.Koui, Non-destructive evaluation of pilot scale treatments for porous stone consolidation in the Medieval City of Rhodes In *PACT* 56, 259-278, Conseil de l'Europe (1998)
137. P. Theoulakis, A. Moropoulou, Microstructural and mechanical parameters determining the susceptibility of porous building stones to salt decay. *Construction and Building Materials* 11(1) (1997) 65-71

Δημοσιεύσεις που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της Διδακτορικής Διατριβής

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά περιοδικά

1. E. Ksinopoulou, A. Bakolas, A. Moropoulou, Modification of Si-based Consolidants by the Addition of Colloidal Nanoparticles: Application in Porous Stones, *Journal of Nano Research* 27 (2014)143-152
2. E. Ksinopoulou, A. Bakolas, A. Moropoulou, Modifying Si-based Consolidants through the addition of colloidal nanoparticles, *Applied Physics A*, Accepted: October 2015

Δημοσιεύσεις σε Επιστημονικά Συνέδρια

1. E. Ksinopoulou, A. Bakolas, A. Moropoulou, "Calcium Hydroxide Nanoparticles in the Consolidation of Porous Stones", 4th International Symposium on Nanotechnology in Construction (Crete, Greece, 2012)
2. E. Ksinopoulou, A. Bakolas, I.A. Kartsonakis, C.A. Charitidis and A. Moropoulou, "Particle modified consolidants in the consolidation of porous stones", 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone (NY, USA, 2012)
3. E. Ξυνοπούλου, Α. Μπακόλας, Α. Μοροπούλου, «Τροποποιημένα σωματιδιακά σύνθετα υλικά πυριτικής βάσης για τη στερέωση πορωδών λίθων», 9ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής: Η συμβολή της χημικής μηχανικής στην αιεφόρο ανάπτυξη (Αθήνα, Ελλάδα, 2013)
4. E. Ksinopoulou, A. Bakolas, A. Moropoulou , "Modification of silicon-based consolidants by the addition of colloidal nanoparticles: Application in porous stones", 4th International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems (Corfu Island, Greece, 2013)
5. E. Ksinopoulou, A. Bakolas, A. Moropoulou, " Particle modified silicon-based consolidants for stone consolidation: Application and evaluation in porous stones", 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (Thessaloniki, Greece, 2013)
6. E. Ξυνοπούλου, Α. Μπακόλας, Α. Μοροπούλου, «Τροποποιημένα σωματιδιακά πυριτικά υλικά για τη στερέωση πορωδών λίθων», Επιστημονικό συνέδριο ΘΑΛΗΣ ΑΕΙΣ, Επιστημονική υποστήριξη στη λήψη αποφάσεων για αιεφόρα και συμβατά υλικά και επεμβάσεις συντήρησης και προστασίας της πολιτιστικής κληρονομιάς (Αθήνα, 2015)

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1. Κατάταξη πόρων ανάλογα με το σχήμα και την προσβασιμότητά τους από τα ρευστά.....	11
Εικόνα 1.2. Κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων	17
Εικόνα 1.3. Χημική προσβολή των ασβεστιτικών πετρωμάτων	21
Εικόνα 3.1. Το φαινόμενο της ρηγμάτωσης πυριτικών στερεωτικών υλικών. Εργαστηριακά παρασκευασμένη σύνθεση TEOS /αιθανόλη/ DBTL.	39
Εικόνα 3.2. Τα στάδια υδρόλυσης και συμπύκνωσης του TEOS.....	41
Εικόνα 4.1. Σχεδιασμός του Πειραματικού μέρους της Διδακτορικής Διατριβής.....	51
Εικόνα 4.2. Συνάρτηση Συσχετισμού για μικρά και μεγάλα σωματίδια.....	54
Εικόνα 4.3. Τυπικό γράφημα κατανομής μεγέθους σωματιδίων μέσω της τεχνικής DLS	55
Εικόνα 4.4. Εικόνες SEM δείγματος πορώλιθου Ρεθύμνου. (800x), bar= 50μm, Det: α)BSE, β)SE, γ)mix.	56
Εικόνα 4.5. Τυπικό διάγραμμα ανάλυσης κατανομής ενέργειας EDX με στοιχειακή ανάλυση, σε δείγμα πορώλιθου Ρόδου	58
Εικόνα 4.6. Καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα νανοδιείσδυσης.....	59
Εικόνα 4.7. Τυπικές καμπύλες είσδυσης (α) – απομάκρυνσης (β) υδράργυρου.....	60
Εικόνα 4.8. Λογαριθμικό διάγραμμα ογκομετρικής κατανομής των πόρων ως προς τις ακτίνες τους.....	62
Εικόνα 5.1. Διάταξη ηχοβόλησης.....	81
Εικόνα 6.1. Δείγματα από συνθέσεις πυριτικής βάσης σε διαφορετική σχετική υγρασία: Α) και Γ) σε 75% RH, Β) και Δ) σε 50% RH	86
Εικόνα 6.2. Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων (9 μετρήσεις) (DLS)	88
Εικόνα 6.3. Το μέγεθος των σωματιδίων (d σε nm) μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των αντιδρώντων	89
Εικόνα 6.4. Η περιεκτικότητα σε στερεά (g/100ml) μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των αντιδρώντων.....	90
Εικόνα 6.5. Μέγεθος σωματιδίων & περιεκτικότητα σε στερεά των νανοδιασπορών πυριτίας..	91
Εικόνα 6.6. Κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων για δείγματα με διαφορετικές αναλογίες μάζας TiO ₂ :SiO ₂ : Α)TiO ₂ :SiO ₂ =1, Β)TiO ₂ :SiO ₂ =0,5	93
Εικόνα 6.7. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων των τροποποιημένων σύνθετων νανοϋλικών πριν και μετά την ηχοβόληση.....	93
Εικόνα 6.8. Περιεκτικότητα σε στερεά (g/100ml) συνθέσεων τροποποιημένου σωματιδιακού νανοϋλικού τοποθετημένων σε 2 διαφορετικές σχετικές υγρασίες.....	94
Εικόνα 6.9. Εικόνες SEM, από συνθέσεις τοποθετημένες σε 2 διαφορετικά περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας: (Α) σε 75%RH, (Β) σε 50%RH, 100x.....	95
Εικόνα 6.10. Συγκριτική αποτίμηση των δειγμάτων σε διαφορετικές συνθήκες ξήρανσης. Επάνω: (a) B005, (b) Bn, (c)PMC1:1 σε 50% RH. Κάτω: (d)B005, (e)Bn, (f)PMC1:1 σε 75%RH .	96
Εικόνα 6.11. Εικόνες SEM των δειγμάτων σε διαφορετικές συνθήκες ξήρανσης. (Α) B005, (Β) Bn, (Γ)PMC0,5:1, (Δ)PMC1:1 (4000&5000x).....	96
Εικόνα 6.12. Περιεκτικότητα σε στερεά (g/100ml) δειγμάτων σε διαφορετικές συνθήκες ξήρανσης	96
Εικόνα 6.13. Κατανομή μεγέθους πόρων διαφορετικών συνθέσεων. (α)B005, (β)BN, (γ)PMC0,5:1, (δ)PMC1:1.....	99

Εικόνα 6.14. Σχετικός όγκος % σε διαστήματα ακτίνας πόρων των διαφορετικών συνθέσεων.	99
Εικόνα 6.15. Τα χαρακτηριστικά μικροδομής για τις 4 συνθέσεις. (α): Ολικός ειδικός όγκος (mm ³ /g), (β): Ολικό ανοιχτό πορώδες (%) και (γ): Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³).....	100
Εικόνα 6.16. Απεικόνιση της μορφολογίας των δειγμάτων: (Α)B005, (Β)BN, (Γ)PMC 0.5:1, (Δ)PMC1:1.....	101
Εικόνα 6.17. Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης, (Α)B005, (Β)BN, (Γ)PMC 0.5:1, (Δ)PMC1:1....	102
Εικόνα 6.18. Μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα συναρτήσει της μετατόπισης για τις 4 συνθέσεις. (Α)B005, (Β)BN, (Γ)PMC 0.5:1, (Δ)PMC1:1.....	103
Εικόνα 7.1. Εικόνες που ελήφθησαν με Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM) από δείγματα Γκριζού Πωρόλιθου Ρόδου	106
Εικόνα 7.2. Εικόνες που ελήφθησαν με Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM) από δείγματα Λευκού Πωρόλιθου Ρεθύμνου.....	107
Εικόνα 7.3. Γωνιογράμματα Περίθλασης Ακτινών X - Γκριζος πωρόλιθος Ρόδου.....	109
Εικόνα 7.4. Γωνιογράμματα Περίθλασης Ακτινών X - Λευκός Πωρόλιθος Ρεθύμνου.....	110
Εικόνα 7.5. Αντιπροσωπευτικά Φάσματα FT-IR για τους δύο λίθους.....	111
Εικόνα 7. 6 Καμπύλες κατανομής του πορώδους ως προς την ακτίνα, για τους δύο λίθους (α)Πωρόλιθος Ρόδου, (β) Πωρόλιθος Ρεθύμνου, (γ) Συγκριτικό διάγραμμα και για τους δύο λίθους.....	113
Εικόνα 7.7. Συγκριτικό ιστόγραμμα κατανομής του πορώδους σε συγκεκριμένα διαστήματα ακτίνας πόρου για τους δύο λίθους.	113
Εικόνα 7.8. Καμπύλες Υδατοαπορρόφησης μέσω Τριχοειδούς αναρρίχησης για ακατέργαστα δείγματα από τον κάθε λίθο.....	114
Εικόνα 7.9. Σχηματική περιγραφή της μεθόδου εφαρμογής της στερέωσης.....	118
Εικόνα 7.10. Εφαρμογή της στερέωσης με καταγραφή της μάζας των δοκιμίων.....	118
Εικόνα 7.11. Το ύψος της τριχοειδούς ρόφησης κατά τη διάρκεια διαφορετικών εφαρμογών (α) Πωρόλιθος Ρόδου, (β) Πωρόλιθος Ρεθύμνου	119
Εικόνα 7.12. Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά τη διάρκεια της εφαρμογής στα δύο είδη λίθων (α): PMC- Ρόδος, (β):PMC-Ρέθυμνο, (γ): Binder- Ρόδος, (δ): Binder- Ρέθυμνο	119
Εικόνα 7.13. Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά τη διάρκεια της εφαρμογής για τα δύο είδη λίθων για 3 διαφορετικές εφαρμογές (α): Ρόδος, (β): Ρέθυμνο	120
Εικόνα 7.14. Μεταβολή της μάζας των δοκιμίων κατά τη διάρκεια της εφαρμογής για τα δύο είδη λίθων για 4 διαφορετικές συνθέσεις (α): PMC- Ρόδος, (β):PMC-Ρέθυμνο	121
Εικόνα 8.1. Απόθεση (%) υλικού στο εσωτερικό του λίθου μετά την εφαρμογή. Επάνω: πωρόλιθος Ρόδου, Κάτω: πωρόλιθος Ρεθύμνου	125
Εικόνα 8.2. Μεταβολή της μάζας για διαφορετικές συνθέσεις που εφαρμόστηκαν στους δύο λιθότυπους (α): πωρόλιθος Ρόδου, (β): πωρόλιθος Ρεθύμνου.....	126
Εικόνα 8.3. (α) Απόθεση στερεωτικού (%) για διαφορετικές συνθέσεις, (β) Επίδραση της δεύτερης εφαρμογής στα ίδια δοκίμια	127
Εικόνα 8.4. Εικόνες που ελήφθησαν με Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM) πριν και μετά την εφαρμογή των PMC1:1 και BN σε πωρόλιθου Ρόδου	128
Εικόνα 8.5. Εικόνες που ελήφθησαν με Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM) πριν και μετά την εφαρμογή των PMC1:1 και BN σε πωρόλιθου Ρεθύμνου.....	129
Εικόνα 8.6. Εικόνα SEM από ακατέργαστο πωρόλιθο Ρόδου & μικροανάλυση EDX	131
Εικόνα 8.7. Εικόνα SEM από ακατέργαστο πωρόλιθο Ρεθύμνου & μικροανάλυση EDX	131
Εικόνα 8.8. Εικόνες (SEM) δειγμάτων πωρόλιθου Ρόδου από την Ζώνη Α μετά την εφαρμογή των συνθέσεων, & αντίστοιχες αναλύσεις ακτινών X	134

Εικόνα 8.9. Εικόνες SEM δειγμάτων πωρόλιθου Ρόδου μετά την εφαρμογή των συνθέσεων από την Ζώνη Β & αντίστοιχες αναλύσεις ακτινών Χ.....	136
Εικόνα 8.10. Εικόνες SEM δειγμάτων πωρόλιθου Ρόδου από την Ζώνη Γ μετά την εφαρμογή των συνθέσεων & αντίστοιχες αναλύσεις ακτινών Χ.....	137
Εικόνα 8.11. Εικόνες SEM δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από την Ζώνη Α μετά την εφαρμογή των συνθέσεων & αντίστοιχες αναλύσεις ακτινών Χ.....	140
Εικόνα 8.12. Εικόνες SEM δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από την Ζώνη Β πριν και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων & αντίστοιχες αναλύσεις ακτινών Χ.....	142
Εικόνα 8.13. Εικόνες SEM δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από την Ζώνη Γ μετά την εφαρμογή των συνθέσεων & αντίστοιχες αναλύσεις ακτινών Χ.....	144
Εικόνα 8.14. Καμπύλες υδατοαπορρόφησης για δείγματα πωρόλιθου Ρόδου: (α) Ακατέργαστα (β) Μετά από εφαρμογή PMC1:1, PMC05:1, BN και B005.....	146
Εικόνα 8.15. Καμπύλες υδατοαπορρόφησης για δείγματα πωρόλιθου Ρεθύμνου: (α) Ακατέργαστα (β) Μετά από εφαρμογή των PMC1:1, PMC05:1, BN και B005.....	147
Εικόνα 8.16. Ο Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης © πριν και μετά την εφαρμογή για τον πωρόλιθο Ρόδου.....	148
Εικόνα 8.17. Ο Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης © πριν και μετά την εφαρμογή για τον πωρόλιθο Ρεθύμνου.....	150
Εικόνα 8.18. Καμπύλες της διαφοράς μάζας συναρτήσει του χρόνου κατά τον προσδιορισμό της Διαπερατότητας του λίθου σε υδρατμούς, (α) και (β) Ακατέργαστα δείγματα, (γ) και (δ) Κατεργασμένα δείγματα.....	153
Εικόνα 8.19. (α): Η διαπερατότητα των δύο λίθων πριν και μετά την εφαρμογή για 4 διαφορετικές συνθέσεις (β): Η Μεταβολή της διαπερατότητας ΔΡ ανά υλικό εφαρμογής.....	153
Εικόνα 8.20. Καμπύλη κατανομής του πορώδους ως προς την ακτίνα των πόρων, για δείγματα από τα δύο είδη λίθων πριν και μετά την εφαρμογή του PMC(1:1).....	155
Εικόνα 8.21. Συγκριτικό ιστόγραμμα κατανομής του πορώδους σε συγκεκριμένα διαστήματα ακτίνας πόρων για δείγμα πωρόλιθου Ρόδου πριν και μετά εφαρμογή PMC1:1.....	156
Εικόνα 8.22. Κατανομή Σχετικού όγκου % σε συγκεκριμένα διαστήματα πόρων για δείγμα πωρόλιθου Ρόδου πριν και μετά εφαρμογή PMC1:1.....	156
Εικόνα 8.23. Τα χαρακτηριστικά μικροδομής δείγματος πωρόλιθου Ρόδου πριν και μετά την εφαρμογή PMC1:1.....	157
Εικόνα 8.24. Συγκριτικό ιστόγραμμα κατανομής του πορώδους σε συγκεκριμένα διαστήματα ακτίνας πόρων για δείγμα πωρόλιθου Ρεθύμνου πριν και μετά την εφαρμογή PMC1:1.....	158
Εικόνα 8.25. Κατανομή Σχετικού όγκου % σε συγκεκριμένα διαστήματα πόρων για δείγμα πωρόλιθου Ρεθύμνου πριν και μετά την εφαρμογή PMC1:1.....	158
Εικόνα 8.26. Τα χαρακτηριστικά μικροδομής δείγματος πωρόλιθου Ρεθύμνου πριν και μετά την εφαρμογή του PMC1:1.....	159
Εικόνα 8.27. Πορώδες προσβάσιμο σε νερό, $P_{water}(\%)$ μέσω τριχοειδούς ρόφησης πριν και μετά την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων στα δύο είδη λίθου (α) Ρόδου (β) Ρεθύμνου.....	160
Εικόνα 8.28. (α) Ταχύτητα διάδοσης υπερήχων V και (β) Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E, μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου.....	162
Εικόνα 8.29. (α) Ταχύτητα διάδοσης υπερήχων V και (β) Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E, μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου.....	164
Εικόνα 8.30. Συνολική διαφορά χρώματος μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε πωρόλιθο Ρόδου.....	166
Εικόνα 8.31. Συνολική διαφορά χρώματος μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε πωρόλιθο Ρεθύμνου.....	168
Εικόνα 8.32. Μεταβολή του συντελεστή θερμικής διαστολής συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ακατέργαστα και κατεργασμένα δείγματα των δύο λίθων (RH: Πωρόλιθος Ρόδου, RE: Πωρόλιθος Ρεθύμνου).....	170

Εικόνα 8.33. Μεταβολή της μάζας σε συνάρτηση με τον αριθμό των κύκλων για δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου (α)ακατέργαστα (β)μετά την εφαρμογή PMC1:1 (γ)μετά την εφαρμογή Binder	171
Εικόνα 8.34. Μεταβολή της μάζας σε συνάρτηση με τον αριθμό των κύκλων για δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου(α)ακατέργαστα (β)μετά την εφαρμογή PMC1:1 (γ)μετά την εφαρμογή Binder	173
Εικόνα 8.35. Εικόνες των δειγμάτων μετά των 5 ^ο κύκλο (α) Πωρόλιθος Ρόδου (β) Πωρόλιθος Ρεθύμνου	174
Εικόνα 8.36. Δοκίμια πωρόλιθου Ρόδου μετά από 4,5,7, 12 και 13 κύκλους Na ₂ SO ₄ . Αριστερή στήλη: Ακατέργαστο δείγμα. Μεσαία: PMC1:1. Δεξιά: Binder	175
Εικόνα 8.37. Δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου μετά από 4,5,7 και 12 κύκλους Na ₂ SO ₄ . Αριστερή στήλη: Ακατέργαστο δείγμα. Μεσαία στήλη: PMC1:1. Δεξιά στήλη: Binder	176
Εικόνα 9.1. Χάρτης της Μεσαιωνικής πόλης της Ρόδου όπου σημειώνονται οι τοποθεσίες εφαρμογής:(1)Η είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου και (2)Ο Ξενώνας της Αγίας Αικατερίνης..	178
Εικόνα 9.2. Εικόνες από την είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου όπου πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών	179
Εικόνα 9.3. Εικόνες από τον εσωτερικό χώρο του ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης, όπου πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή των στερεωτικών υλικών	180
Εικόνα 9.4. Στιγμιότυπα από την είσοδο της τάφρου κατά την επί τόπου εφαρμογή των στερεωτικών υλικών	182
Εικόνα 9.5. Στιγμιότυπα από τον ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης κατά την επί τόπου εφαρμογή των στερεωτικών υλικών στον γκρίζο πωρόλιθο	183
Εικόνα 9.6. Στιγμιότυπα από τον ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης κατά την επί τόπου εφαρμογή των στερεωτικών υλικών στον ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο	184
Εικόνα 9.7. Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου. Το σημείο εφαρμογής των στερεωτικών υλικών πριν την εφαρμογή και μετά το πέρας 3 μηνών από την εφαρμογή	185
Εικόνα 9.8. Ξενώνας Αγίας Αικατερίνης. Τα σημεία εφαρμογής των στερεωτικών υλικών πριν την εφαρμογή και μετά το πέρας 3 μηνών από την εφαρμογή.....	185
Εικόνα 9.9. Είσοδος της μεσαιωνικής τάφρου - Εικόνες που ελήφθησαν μέσω μικροσκοπίας οπτικών ινών πριν και μετά την εφαρμογή των υλικών.....	187
Εικόνα 9.10. Εικόνες που ελήφθησαν μέσω μικροσκοπίας οπτικών ινών πριν και μετά την εφαρμογή, Ξενώνας Αγίας Αικατερίνης, Ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος.....	188
Εικόνα 9.11. Εικόνες που ελήφθησαν μέσω μικροσκοπίας οπτικών ινών πριν και μετά την εφαρμογή, Ξενώνας Αγίας Αικατερίνης, Γκρίζος πωρόλιθος.....	189
Εικόνα 9.12. Θερμογραφήματα και η αντίστοιχη εικόνα από ακατέργαστο ανοιχτόχρωμο πωρόλιθο στην είσοδο της τάφρου	189
Εικόνα 9.13. Θερμογραφήματα και οι αντίστοιχες εικόνες που ελήφθησαν μέσω Θερμογραφίας Υπερύθρου πριν και μετά την εφαρμογή στην είσοδο της μεσαιωνικής τάφρου.	191
Εικόνα 9.14. Θερμογραφήματα και οι αντίστοιχες φωτογραφίες που ελήφθησαν μέσω Θερμογραφίας Υπερύθρου στον Ξενώνα Αγίας Αικατερίνης, Γκρίζος πωρόλιθος	192
Εικόνα 9.15. Θερμογραφήματα και οι αντίστοιχες φωτογραφίες που ελήφθησαν μέσω Θερμογραφίας Υπερύθρου στον Ξενώνα της Αγίας Αικατερίνης, Ανοιχτόχρωμος πωρόλιθος .	193
Εικόνα 9.16. Η ταχύτητα υπερήχων στις τρεις θέσεις εφαρμογής πριν και μετά την εφαρμογή των υλικών.....	194

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1. Συστήματα κατάταξης μεγέθους πόρων	12
Πίνακας 1.2. Παράγοντες φθοράς του λίθου	15
Πίνακας 2.1. Παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη διάρκεια μίας επέμβασης στερέωσης	27
Πίνακας 2.2. Προδιαγραφές στερεωτικών υλικών κατά ASTM E2167-01(2008).....	33
Πίνακας 3.1. Ποιοτικός χαρακτηρισμός διαφορετικών συνθέσεων PMC	47
Πίνακας 5.1. Η σύσταση των διαλυμάτων πυριτικής βάσης (Binder).....	76
Πίνακας 5.2. Διερεύνηση των μοριακών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων κατά τη σύνθεση των νανοσωματιδίων πυριτίας.....	77
Πίνακας 5.3 Η σύσταση των νανοδιασπορών πυριτίας(σε % κ.ο.)	78
Πίνακας 5.4. Εκτιμώμενες τιμές στερεών για διάφορες αναλογίες TiO ₂ :SiO ₂ και εκτιμώμενος προστιθέμενος όγκος TEOS στη σύνθεση.....	79
Πίνακας 5.5. Οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν	80
Πίνακας 5.6. Θερμοκρασίας του διαλύματος κατά τη διάρκεια της ηχοβόλησης.....	82
Πίνακας 5.7. Διερεύνηση της προσθήκης PAA	82
Πίνακας 6.1. Χαρακτηρισμός των συνθέσεων πυριτικής βάσης	85
Πίνακας 6.2 Χαρακτηριστικά συνθέσεων σε διαφορετικές συνθήκες RH%.....	87
Πίνακας 6.3 Χαρακτηρισμός των νανοδιασπορών πυριτίας που παρασκευάστηκαν	87
Πίνακας 6.4. Τα χαρακτηριστικά των βασικών συνθέσεων PMC	92
Πίνακας 6.5. Οι 4 συνθέσεις που παρασκευάστηκαν για την συγκριτική αποτίμηση	95
Πίνακας 6.6. Αποτίμηση της προσθήκης PAA σε δείγματα PMC.....	97
Πίνακας 7.1. Χρωματικές Παράμετροι για τα δύο είδη λίθων	107
Πίνακας 7.2. Αποτελέσματα Ορυκτολογικής εξέτασης μέσω Περίθλασης ακτινών Χ.....	108
Πίνακας 7.3. Χαρακτηριστικά μικροδομής των δύο λίθων που ελήφθησαν μέσω της Πορομετρίας Υδραργύρου (MIP).....	112
Πίνακας 7.4. Υγρομετρικές Ιδιότητες των δύο λίθων: Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης C, Ποσοστό Πρόσληψης Νερού (ΔW%), Ρυθμός Διάδοσης Υδρατμών (WVT), Περαιτότητα (Permeance) και Διαπερατότητα (Permeability) σε Υδρατμούς.....	115
Πίνακας 7.5. Ταχύτητα διάδοσης υπερήχων V, δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E, φαινόμενη πυκνότητα db και συντελεστής θερμικής διαστολής α	116
Πίνακας 7.6. Οι συνθέσεις των νανοϋλικών που εφαρμόστηκαν σε δοκίμια λίθου	116
Πίνακας 8.1. Παράμετροι, Τεχνικές & Μέθοδοι Αποτίμησης, Χαρακτηριστικά Οργάνων και Πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν	123
Πίνακας 8.2. Ανίχνευση Τιτανίου ανά ζώνη (A, B, Γ) μετά την εφαρμογή των συνθέσεων	130
Πίνακας 8.3. Wt% Στοιχειακή ανάλυση ακατέργαστων δειγμάτων (Εικ. 8.6 & 8.7)	131
Πίνακας 8.4. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων πωρόλιθου Ρόδου από τη ζώνη Α, (Εικόνα 8.8)	134
Πίνακας 8.5. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων πωρόλιθου Ρόδου από τη ζώνη Β & Γ, (Εικόνες 8.9&8.10).....	137
Πίνακας 8.6. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από τη ζώνη Α (Εικόνα 8.11).....	140

Πίνακας 8.7. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από τη ζώνη Β, (Εικόνα 8.12).....	143
Πίνακας 8.8. Wt% Στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων πωρόλιθου Ρεθύμνου από τη ζώνη Γ, (Εικόνα 8.13).....	145
Πίνακας 8.9. Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης και Ρόφηση νερού (%) ανά υλικό στερέωσης, πωρόλιθος Ρόδου	148
Πίνακας 8.10. Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης και Ρόφηση νερού (%) ανά υλικό στερέωσης, πωρόλιθος Ρεθύμνου.....	150
Πίνακας 8.11. Ρυθμός Διάδοσης Υδρατμών (WVT), Περαιτότητα (Permeance) και Διαπερατότητα (Permeability) πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων	154
Πίνακας 8.12. Χαρακτηριστικά της μικροδομής πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικές συνθέσεων σε δείγματα πωρόλιθου Ρόδου.....	157
Πίνακας 8.13. Χαρακτηριστικά της μικροδομής πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε δοκίμια πωρόλιθου Ρεθύμνου	159
Πίνακας 8.14. Πορώδες προσβάσιμο σε νερό, $P_{water}(\%)$, πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων στα δύο είδη λίθου	161
Πίνακας 8.15. Μεταβολή της ταχύτητας υπερήχων, $\Delta V\%$ και του μέτρου ελαστικότητας, $\Delta E\%$, μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων στους 2 λίθους.....	163
Πίνακας 8.16. Διαφορές χρωματικών παραμέτρων και συνολική διαφορά χρώματος ΔE^* πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών συνθέσεων σε πωρόλιθο Ρόδου	165
Πίνακας 8.17 Διαφορές χρωματικών παραμέτρων και συνολική διαφορά χρώματος ΔE^* πριν και μετά από την εφαρμογή διαφορετικών υλικών σε πωρόλιθου Ρεθύμνου	167
Πίνακας 8.18. Συντελεστής θερμικής διαστολής ακατέργαστων και δοκιμίων μετά εφαρμογή για τα δύο είδη λίθου.....	169