



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΝΗΜΕΙΩΝ

Β΄ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ

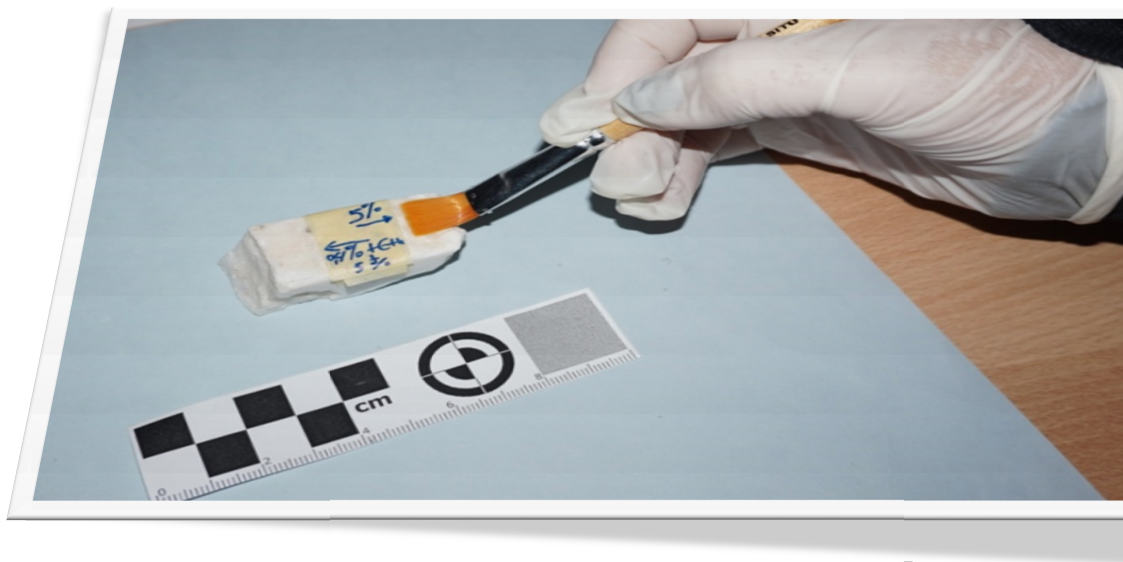
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80 Ζωγράφου, Αθήνα

ΔΙΕΥΘΥΝΤΡΙΑ ΣΠΟΥΔΩΝ Β΄ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ : ΚΑΘ. Α. ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ

http://laertis.chemeng.ntua.gr/dpms_syvtnrnsn/

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

« Αποτίμηση επεμβάσεων προστασίας πεντελικού μαρμάρου αρχαίων μνημείων με οξαλικό αμμώνιο»



Φραντζή Γιασεμή
Συντηρήτρια αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης

Επιβλέπουσα : Αντωνία Μοροπούλου Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2017



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΝΗΜΕΙΩΝ
Β΄ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ : ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80 Ζωγράφου, Αθήνα
ΔΙΕΥΘΥΝΤΡΙΑ ΣΠΟΥΔΩΝ Β΄ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ : ΚΑΘ. Α. ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ
http://laertis.chemeng.ntua.gr/dpms_syvtnrnsn/

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**« Αποτίμηση επεμβάσεων προστασίας πεντελικού μαρμάρου αρχαίων
μνημείων με οξαλικό αμμώνιο»**

Φραντζή Γιασεμή
Συντηρήτρια αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης

Επιτροπή Επίβλεψης και Υποστήριξης

- Καθ. Α. Μοροπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΤΠ
(επιβλέπουσα)
- Καθ. Κ. Χαριτίδης, Σχ. ΧΜ ΕΜΤΠ
- Καθ. Δ. Μανωλάκος, Σχ. ΜΜ ΕΜΤΠ
- Καθ. Γ. Φούρλαρης, Σχ. ΜΜΜ ΕΜΤΠ
- ΕΔΙΠ Α. Δελέγκου, Δρ., Σχ. ΧΜ ΕΜΤΠ
- ΕΔΙΠ Π. Τσακιρίδης, Δρ. Σχ. ΜΜΜ ΕΜΤΠ
- Υπ. Δρ. Ι. Ντούτση, MSc, ΧΜ, Σχ. ΧΜ ΕΜΤΠ
- Δρ. Ε. Αγγελικοπούλου, ΥΠΠΟΑ,
Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων
Ακρόπολης
- Δρ. Η. Κούμουλος, Σχ. ΧΜ ΕΜΤΠ
- Υπ. Δρ. Ι. Παπαντωνίου, Σχ. ΜΜ ΕΜΤΠ
- Υπ. Δρ. Κ. Τρομπέτα, Σχ. ΧΜ ΕΜΤΠ

Επιτροπή Εξέτασης

- Ομότ. Καθ. Ε. Κορρές
- Καθ. Δ. Μανωλάκος, Σχ. ΜΜ ΕΜΤΠ
- Καθ. Α. Μοροπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΤΠ
- Καθ. Κ. Χαριτίδης, Σχ. ΧΜ ΕΜΤΠ
- Καθ. Γ. Φούρλαρης, Σχ. ΜΜΜ ΕΜΤΠ

ΑΘΗΝΑ 2017

Υπάρχει μόνο ένας τρόπος για να αποφύγεις την
κριτική.....

Να μην κάνεις τίποτα, να μη λες τίποτα, να
είσαι τίποτα

«Αριστοτέλης»

Πρόλογος

Η μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Αποτίμηση επεμβάσεων προστασίας πεντελικού μαρμάρου αρχαίων μνημείων με οξαλικό αμμώνιο» εκπονήθηκε στο πλαίσιο του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., με τίτλο : «Προστασία Μνημείων», Κατεύθυνση Β΄: «Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Η εκπόνηση της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του τομέα ΙΙΙ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας Α. Μοροπούλου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017.

Αντικείμενο της παρούσης εργασίας ήταν η αποτίμηση επεμβάσεων διαφόρων συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου σε πεντελικό μάρμαρο, η αλληλεπίδρασή τους με το ασβεστίτικό υπόστρωμα και η διερεύνηση του σχηματισμού τεχνητού στρώματος οξαλικού ασβεστίου στην επιφάνεια του μαρμάρου.

Για την υλοποίηση αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από πεντελικό μάρμαρο προερχόμενα: α) από διάσπαρτα θραύσματα αρχαίας λατύπης, που βρίσκονταν στο εργοτάξιο αναστήλωσης του Παρθενώνα και δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανασυναρμολόγηση των επιστυλίων της δυτικής πλευράς του Παρθενώνα και, β) από τις επεμβάσεις της αναστήλωσης του Ν. Μπαλάνου(κατά τα έτη 1896-1902 και 1923-1933)επίσης στον Παρθενώνα. Ως πρότυπα δοκίμια για τις εργαστηριακές δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από πεντελικό μάρμαρο προερχόμενα από το λατομείο Διονύσου.

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της εργασίας αυτής αναπτύχθηκαν συνεργασίες και με άλλες Σχολές του ΕΜΠ και συγκεκριμένα, με το Εργαστήριο Κατεργασιών των Υλικών (Μηχανουργικό και Μηχανολογικό Εργαστήριο) του Τομέα Τεχνολογίας και Κατεργασιών, της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ, όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των παραμέτρων της τραχύτητας, καθώς και με τον Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών, όπου εξετάστηκαν τα δοκίμια με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στη Διευθύντρια της Β' Κατεύθυνσης «Υλικά και επεμβάσεις Συντήρησης» του ΔΠΜΣ «Προστασία Μνημείων», καθηγήτρια κα Αντωνία Μοροπούλου, αρχικώς για την επιλογή μου ως μιας από τους μεταπτυχιακούς φοιτητές των ακαδημαϊκών ετών 2016-2017, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αλλά και για την καθοδήγησή της.

Θερμές ευχαριστίες αποδίδονται και:

Στον καθηγητή κ. Κ. Χαριτίδη, και τους κ.κ. Η. Κούμουλο Δρ., ΕΜΠ και Κ. Τρομπέτα, Υπ. Δρ. ΕΜΠ, από το Εργαστήριο «Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας», του Τομέα ΙΙΙ της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, R-NanoLab, για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της στατικής γωνίας επαφής.

Στον κ. Δ. Μανωλάκο, καθηγητή του Τομέα Τεχνολογίας και Κατεργασιών, Εργαστήριο Κατεργασιών των Υλικών (Μηχανουργικό και Μηχανολογικό Εργαστήριο), της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ, όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των παραμέτρων της τραχύτητας, με τη συνδρομή του Υπ. Δρ. (Σχ. ΜΜ ΕΜΠ) κ. Ι. Παπαντωνίου τον οποίο ευχαριστώ ιδιαίτερα, για την πολύτιμη βοήθειά του κατά τη διαδικασία των υπολογισμών της τραχύτητας, αλλά και για την παραχώρηση πρότυπου φύλλου εργασίας για τον υπολογισμό των median.

Στον καθηγητή κ. Γ. Φούρλαλη, Διευθυντή του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, και στον κ. Πέτρο Τσακιρίδη, Δρ., ΕΔΙΠ (Σχ. ΜΜΜ ΕΜΠ) που πραγματοποίησε όλα τα SEM.

Στην Αν. καθηγήτρια Ε. Παυλάτου του Τομέα Ι (Χημικών Επιστημών) και την κα Αικ. Μικέδη, Δρ., (ΕΔΙΠ), Σχ. ΧΜ ΕΜΠ για την πραγματοποίηση της φασματοσκοπίας Raman.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς, την κα Αικ. Δελέγκου, Δρ., (ΕΔΙΠ), Σχ. ΧΜ ΕΜΠ, για την ουσιαστική της συμμετοχή σε όλα τα στάδια αυτής της εργασίας, την ενθάρρυνση της σε όλα τα στάδια, καθώς και την επιστημονική και ηθική υποστήριξή της ιδιαίτερα όλα εκείνα τα βράδια με τις ατέλειωτες συζητήσεις.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται επίσης:

Στην Υπ.Δρ. ΧΜ ΕΜΠ, κα Ιωάννα Ντούτση η οποία με βοήθησε στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων των FTIR και Raman καθώς και στην επιμέλεια των κεφαλαίων της εργασίας μου γενικότερα, αλλά παράλληλα μου συμπαραστάθηκε και ηθικά κατά το τελευταίο διάστημα της επεξεργασίας της εργασίας μου.

Στην κα Λ. Α. Τσακανίκα, Δρ., του Τομέα Ι (Χημικών Επιστημών) Σχ. ΧΜ ΕΜΠ, για την ευγενική παραχώρηση του χώρου που βρίσκεται ο εξοπλισμός FTIR.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ θερμά:

Την Επιτροπή Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως (ΕΣΜΑ), για την υποστήριξη του θέματος της μεταπτυχιακής μου εργασίας, για την έγκριση της χρήσης των θραυσμάτων αρχαίας λατύπης και των τεμαχίων από την αναστήλωση Μπαλάνου καθώς και της κοπής και κατεργασίας των δοκιμίων από το λατομείο.

Τη Διευθύντρια της Υπηρεσίας Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης (ΥΣΜΑ), κα Β. Ελευθερίου MSc, Αρχ. Μηχ. για την υποστήριξη του θέματος και για την παροχή εκπαιδευτικής άδειας για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Την κα Ε. Αγγελακοπούλου, Δρ. Χημ. Μηχ., προϊσταμένη, του Τεχνικού Γραφείου και Εργαστηρίου Συντήρησης της Επιφάνειας των Μνημείων Ακρόπολης της ΥΣΜΑ, που με παρότρυνε να ξεκινήσω και να υλοποιήσω αυτό το μεταπτυχιακό, καθώς και για την υποστήριξή της σε όλη τη διάρκεια.

Την κα Ρ. Χριστοδουλοπούλου, Αρχ. Μηχ., προϊσταμένη του Τεχνικού Γραφείου Αναστήλωσης του Παρθενώνα για τις υποδείξεις και την πολύτιμη βοήθειά της στην επιλογή των παραπάνω δοκιμίων της αναστήλωσης Μπαλάνου και της αρχαίας λατύπης.

Την κα Ε. Παπακωνσταντίνου τ. προϊσταμένη του Τεχνικού Γραφείου και Εργαστηρίου Συντήρησης της Επιφάνειας των Μνημείων Ακρόπολης της ΥΣΜΑ, για την ενθάρρυνση και υποστήριξή της γενικότερα όλα τα χρόνια που εργάζομαι στα έργα της Ακρόπολης των Αθηνών.

Την κα Κ. Κουζέλη, Δρ. Χημικό, Διευθύντρια του Κέντρου Λίθου (ΥΠΠΟ), για την παραχώρηση (προς ανάγνωση) του προσωπικού της τεύχους των πρακτικών του Συνεδρίου «Lepellicoleadossalatiorigineasignificatonellaconservazione delle opere ad' arte» που είχε πραγματοποιηθεί στο Μιλάνο, το 1989.

Τις πολύ ιδιαίτερες ευχαριστίες μου θα ήθελα να αποδώσω στους συναδέλφους μου κ. Γ. Δεσύπρη και Α. Κλάδιο για την κοπή και κατεργασία των δοκιμίων του λατομείου καθώς και για τις υποδείξεις τους σε σχέση με τις κατεργασίες. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον κ. Γ. Δεσύπρη για τις διευκρινίσεις σχετικά με τις κατεργασίες που ακολουθήθηκαν κατά την αρχαιότητα και αυτές που ακολουθούνται στη σημερινή αναστηλωτική πρακτική στο εργοτάξιο.

Ακόμη, ευχαριστώ ιδιαίτερα τη συνάδελφο και αγαπημένη φίλη την κα Ε. Δρακοπούλου για την ψυχολογική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια αυτού μου του εγχειρήματος (προπτυχιακά μαθήματα, μεταπτυχιακά μαθήματα και εκπόνηση εργασίας), καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά της στην ορθογραφική και συντακτική επιμέλεια των κειμένων.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη φίλη μου Ματίνα που χωρίς την έμπρακτη υποστήριξή της, σε ζητήματα καθημερινής πρακτικής, δε θα μπορούσα να φέρω εις πέρας αυτό το εγχείρημα.

Την αγαπημένη συνάδελφο και καρδιακή φίλη μου κα Κ. Φραντζικινάκη την ευχαριστώ γιατί αυτό το δρόμο τον διαβήκαμε μαζί και στηρίξαμε η μία την άλλη σε όλη τη δύσβατη διαδρομή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στην Ακρόπολη γιατί με κάνουν να αισθάνομαι μέλος μιας ευρύτερης οικογένειας που στηρίζει τα παιδιά της.

Τους αγαπημένους μου γονείς τους ευχαριστώ γιατί με δίδαξαν να αγαπάω τη μάθηση και με υποστηρίζουν πάντα στις επιλογές μου.

Για το τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα αγαπημένα μου πρόσωπα, τα μέλη της οικογένειάς μου, το σύζυγό μου Γιάννη που υπήρξε ένθερμος υποστηρικτής μου ακόμη και στις πιο δύσκολες στιγμές όλης μας της κοινής πορείας και τα παιδιά μου Κωνσταντίνο και Γρηγόρη που με κάνουν να θέλω να γίνομαι καλύτερος άνθρωπος....

Στην οικογένειά μου.....

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάπτυξη μιας μεθόδου προστασίας των λίθινων μνημείων με βάση το σχηματισμό τεχνητού στρώματος οξαλικού ασβεστίου στις επιφάνειές τους, αποτελεί πεδίο έρευνας διεθνώς για την αντιμετώπιση της ζαχαροποίησης του μαρμάρου και της όξινης διάλυσης των ανθρακικών πετρωμάτων. Υπό αυτό το πρίσμα, αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας διαφόρων συνθέσεων οξαλικού αμμωνίου (AmOx), μετά από εφαρμογή τους σε δοκίμια από πεντελικό μάρμαρο.

Πιο συγκεκριμένα, πέντε δοκίμια προερχόμενα από τις αναστηλωτικές επεμβάσεις του Μπαλάνου και πέντε δοκίμια από διάσπαρτα τμήματα αρχαίας λατύπης, εξετάστηκαν ως προς την υφή και τη μορφολογία της επιφάνειάς τους (μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών, FOM) και τις παραμέτρους τραχύτητας R_q , R_t και R_{Sm} (με τραχύμετρο), ενώ πραγματοποιήθηκαν χρωματομετρικός έλεγχος και μετρήσεις στατικής γωνίας επαφής της επιφάνειάς τους για την αξιολόγηση της διαβρεξιμότητάς τους.

Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω τεχνικών και σε συνδυασμό με την αναστηλωτική πρακτική που ακολουθείται στην ΥΣΜΑ προέκυψε η κατεργασία των δοκιμίων του λατομείου ώστε να προσομοιώνουν: i) την αρχαία επιφάνεια επαφής των σφονδύλων μεταξύ τους, A (Ancient)- χαμηλής τραχύτητας, ii) την αρχαία επιφάνεια που είχε το μάρμαρο μετά τη λείανση σε όλες τις ελεύθερες επιφάνειες των λίθων (σημερινή πρακτική στις συμπληρώσεις νέων μελών) R (Restoracion)- ενδιάμεσης τραχύτητας και, iii) στην επιφάνεια που είχε το μάρμαρο κατά την κατεργασία με ντιολίδικο (ενδιάμεσο στάδιο της αρχαίας κατεργασίας, D)- υψηλής τραχύτητας. Πιο συγκεκριμένα, τα δοκίμια D παρουσίασαν τις υψηλότερες αρχικές τιμές ως προς όλες τις παραμέτρους τραχύτητας (R_q , R_t , R_{Sm}) σε σχέση με τα δοκίμια R που παρουσίασαν ενδιάμεσες τιμές και τα δοκίμια A που παρουσίασαν τις χαμηλότερες.

Η επιλογή των 4 συνθέσεων που εξετάστηκαν έγινε με γνώμονα την διερεύνηση των παραμέτρων της συγκέντρωσης του AmOx , της φύσης του διαλύτη (προσθήκη αιθανόλης- EtOH) και της διαδοχικής εφαρμογής δύο διαφορετικών επιστρώσεων. Πιο συγκεκριμένα οι συνθέσεις είναι: η σύνθεση 2 (0,4% κ.β. οξαλικό αμμώνιο), η σύνθεση 3 (0,4% κ.β. οξαλικό αμμώνιο με προσθήκη 0,5% κ.ο. αιθυλική αλκοόλη), η σύνθεση 4 (5% κ.β. οξαλικό αμμώνιο) και η σύνθεση 5 (διπλή εφαρμογή με πρώτη εφαρμογή 0,4% κ.β. οξαλικό αμμώνιο με προσθήκη 0,5% κ.ο. αιθυλική αλκοόλη και ακολούθως 5% κ.β. οξαλικό αμμώνιο). Η επιλογή της μεθόδου εφαρμογής με επαλείψεις (βούρτσισμα) έγινε με γνώμονα την ευκολία εφαρμογής της σε συνθήκες πεδίου και στην κλίμακα μνημείου.

Για όλους τους τύπους κατεργασίας A, R και D των πρότυπων δοκιμίων λατομείου έλαβε χώρα η εφαρμογή των τεσσάρων συνθέσεων ενώ παράλληλα αφέθηκαν και 3 δοκίμια αναφοράς. Όλα τα δοκίμια μελετήθηκαν ως προς την υφή και τη μορφολογία της επιφάνειάς τους (μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών, FOM) και τις παραμέτρους τραχύτητας R_q , R_t και R_{Sm} (με τραχύμετρο), ενώ πραγματοποιήθηκαν χρωματομετρικός έλεγχος και μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής για την αξιολόγηση της διαβρεξιμότητάς τους. Η παραπάνω μεθοδολογία πραγματοποιήθηκε και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων στα δοκίμια λατομείου, με σκοπό την αποτίμησή τους ως προς τη μεταβολή της επιφανειακής μικροδομής και την αισθητική τους επίδραση. Ακόμη, μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) έγινε διερεύνηση του σχηματισμού οξαλικών αλάτων ασβεστίου με μορφή ενιαίου ή μη στρώματος, ενώ μέσω των φασματοσκοπικών τεχνικών της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και της φασματοσκοπίας Raman ήταν εφικτή η ταυτοποίηση του οξαλικού ασβεστίου (CaOx). Μετά τις εφαρμογές, στα δοκίμια D παρατηρήθηκε σημαντική μείωση όλων των παραμέτρων τραχύτητας ανεξάρτητα του είδους της εφαρμοζόμενης σύνθεσης και μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή από τα δοκίμια A, R.

Από τα αποτελέσματα της παραπάνω μεθοδολογίας και με έμφαση στις παραμέτρους τραχύτητας και την παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

διαφαίνεται ότι βασικοί παράγοντες για την εξέλιξη της διαδικασίας αποτελούν η τραχύτητα του υποστρώματος και η συγκέντρωση του διαλύματος οξαλικού αμμωνίου (AmOx). Από τις φασματοσκοπικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν, προκύπτει ότι ο εντοπισμός του οξαλικού ασβεστίου στα δοκίμια του λατομείου είναι ξεκάθαρος ως μονοένυδρη φάση του γουεβελίτη (COM).

Η συνολική χρωματική μεταβολή μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια του λατομείου δεν υπερέβαιναν το αποδεκτό για το ανθρώπινο μάτι όριο ($\Delta E < 5$).

Σε όλα τα δοκίμια του λατομείου η διαβρεξιμότητα της επιφάνειας αυξήθηκε, όπως αποδεικνύεται από την μείωση της τιμής της γωνίας επαφής των δειγμάτων μετά την εφαρμογή των συνθέσεων σε σχέση με τα αναφοράς.

Ακόμη, ο σχηματισμός του τεχνητού στρώματος οξαλικού ασβεστίου λαμβάνει χώρα στις γεωμετρικές ασυνέχειες της επιφάνειας, μέσω των διαδικασιών διάλυσης του ασβεστίτη και κατακρήμνισης οξαλικού ασβεστίου. Διαπιστώθηκε μεγαλύτερη κατακρήμνιση υλικού, αφενός στα R και D (τις πιο αδρές κατεργασίες) σε σχέση με την κατεργασία A (σχετικά λεία κατεργασία) και, αφετέρου στις εφαρμογές των συνθέσεων 4 (υδατικό διάλυμα 5% AmOx) και 5 (διπλή εφαρμογή: 0,4% AmOx σε διάλυμα $\text{H}_2\text{O}; \text{EtOH}$, υδατικό διάλυμα 5% AmOx) για όλα τα δοκίμια ανεξάρτητα από το είδος της κατεργασίας της επιφάνειάς τους, οι οποίες παράλληλα οδήγησαν στην κατακρήμνιση κρυστάλλων CaOx πιο διακριτής μορφοποίησης.

Στο πλαίσιο των πιλοτικών εφαρμογών, υλοποιήθηκε εφαρμογή των παραπάνω δύο βέλτιστων συνθέσεων 4 και 5 σε ένα δοκίμιο της αναστήλωσης Μπαλάνου (ΜΠ.3) και σε μία αρχαία λατύπη (ΑΛ.3), τα οποία παρουσιάζουν κοντινά χαρακτηριστικά τραχύτητας με τα D και τα R, αντίστοιχα. Η εφαρμογή των συνθέσεων έγινε με τον ίδιο τρόπο που πραγματοποιήθηκε και στα πρότυπα δοκίμια λατομείου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε εξέταση ως προς την υφή και τη μορφολογία της επιφάνειάς τους (μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών, FOM) και τις παραμέτρους τραχύτητας R_q , R και R_{Sm} (με τραχύμετρο), ενώ πραγματοποιήθηκε χρωματομετρικός τους έλεγχος. Παρατηρείται ότι οι τιμές R_q μειώνονται σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από την εφαρμογή της σύνθεσης «4» στο δοκίμιο ΜΠ.3 με 5% AmOx , όπου αυξάνεται. Η τιμή της παραμέτρου R_t μειώνεται σε όλες τις περιπτώσεις. Η τιμή της παραμέτρου R_{Sm} , μειώνεται στην περιοχή εφαρμογής της σύνθεσης 5% AmOx στο ΜΠ.3 και στην περιοχή της διπλής εφαρμογής στο ίδιο δοκίμιο(οριακά), ενώ αυξάνεται αρκετά στο ΑΛ.3 για την εφαρμογή του 5% και σε ακόμη μεγαλύτερο βαθμό για τη διπλή εφαρμογή.

Μέσω των φασματοσκοπικών τεχνικών της φασματοσκοπίας υπερέθρου με μετασχηματισμό Fourier και της φασματοσκοπίας Raman ο εντοπισμός του οξαλικού ασβεστίου (CaOx) ήταν ασθενής, ενώ προέκυψε ότι συνυπάρχουν η μονοένυδρη (COM) και η διένυδρη (COD) φάση του και στα δύο δοκίμια (Μπαλάνου, αρχαία λατύπη) και για τις δύο συνθέσεις.

Η συνολική χρωματική μεταβολή μετά τις εφαρμογές στο Μπαλάνειο δοκίμιο ήταν εντός των αποδεκτών ορίων για το ανθρώπινο μάτι όριο ($\Delta E < 5$), ενώ στο δοκίμιο της αρχαίας λατύπης πλησίαζε το όριο μετά τη διπλή εφαρμογή ($\Delta E = 4,43$) και το υπερέβαινε μετά την εφαρμογή της συγκέντρωσης 5% AmOx ($\Delta E > 5$).

Ο σχηματισμός του δυσδιάλυτου οξαλικού ασβεστίου για την προστασία λίθινων αρχιτεκτονικών επιφανειών μνημείων από την όξινη διάλυση του ασβεστίτη αποτελεί καινοτόμα προσέγγιση στην ανάπτυξη υλικών προστασίας και απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση σε σχέση με την επιφανειακή μικροδομή της επιφάνειας, τη συγκέντρωση του διαλύματος εφαρμογής και την προσθήκη αιθανόλης.

Abstract

The artificial calcium oxalate method has been suggested for the protection of marble from sugaring and calcite stones from dissolution in acidic environment. Within this framework the investigation of the effectiveness of different AmOx syntheses was performed after their application on samples of Pentelic marble.

In particular 5 marble samples from the interventions of Nikolaos Mpalanos during the last century and 5 ancient marble fragments from Acropolis monuments were initially studied for their surface morphology (through Fiber Optics Microscopy, FOM) and their roughness indexes (electromechanical surface roughness tester), as well as for their colorimetric parameters (according to CIELab system) and for their surfaces' hydrophilicity through static contact angle measurements

Based on the results of the above techniques and in conjunction with modern restoration work (Acropolis Restoration Service), the laboratory samples underwent mechanical processing in order to simulate: i) the ancient surface of contact between the drums (*spondylos*) of a column A (Ancient)- low roughness, ii) the ancient surface of unjoint architectural members (as followed in modern restoration work) R (Restoracion)- intermediate roughness and iii) the surface carved with toothed pitching tool (*dislidiko*) (D)- high roughness. More specific, the D samples showed higher values in all roughness parameters in relation to R samples which showed intermediate values and the D samples that showed the lowest.

Four different syntheses with AmOx as precursor were developed in order to examine the effect of i) the AmOx concentration, ii) the nature of the solvent (H₂O, H₂O; EtOH) and iii) the application of two superimposed layers of different solutions. The method of brushing was chosen as the most suitable for field application. The 4 syntheses are: synthesis 2 (0,4% w/v AmOx solution), synthesis 3 (0,4% w/v AmOx solution: H₂O; EtOH), synthesis 4 (aqueous solution of 5% w/v AmOx) and synthesis 5 (double treatment, firstly 0,4% w/v AmOx solution: H₂O; EtOH, and secondly aqueous solution of 5% w/v AmOx). The method of brushing application was chosen as the most suitable for field application. After the treatments, a significant reduction of all roughness parameters as well as greater percentage change of the samples A, R was observed to D samples independently of the applied synthesis.

All the quarry samples from all types of processing A, R, and D were treated with the four syntheses while 3 samples were left untreated as reference. Then they were studied for their surface morphology (through Fiber Optics Microscopy, FOM) and their roughness indexes (electromechanical surface roughness tester), as well as for their colorimetric parameters (according to CIELab system) for their surfaces' hydrophilicity through static contact angle measurements. The same methodology was adopted after the application of the different syntheses on quarry samples, in order to assess the effect of the treatments on the surface microstructural characteristics and appearance. Furthermore, Scanning Electron Microscopy (SEM) was used for the morphological and coverage characterisation of the surfaces after the calcium oxalate formation, while the combination of FTIR and Raman spectroscopy permitted the identification of calcium oxalate.

The AmOx treatments inferred increase of the surfaces' wettability, while no significant aesthetic changes were noticed ($\Delta E < 5$).

The calcium oxalate formation takes place through the dissolution of the calcite substrate and the precipitation of calcium oxalate (CaOx). The precipitation was more intense: a) in the quarry samples of high surface roughness (R, D) in comparison with the smooth A surfaces and ii) after the application of synthesis 4 (aqueous solution of 5% w/v AmOx) and synthesis 5 (double treatment a) 0,4% w/vAmOx solution: H₂O;EtOH, b)aqueous solution of 5% w/v AmOx, which in parallel led to the formation of well-defined AmOx crystals. By means of spectroscopic techniques FTIR and Raman spectroscopy the identification of the monohydrate (COM) form was clear for the quarry samples.

During the pilot testing, the best-performing syntheses were applied (the same way to the quarry samples) on an ancient marble fragment and a sample from Mpalanos' interventions, based on their similarity (roughness indexes, levels of hydrophilicity) with samples of type A and type B, respectively. They were studied for their surface morphology (through Fiber Optics Microscopy, FOM) and their roughness indexes (electromechanical surface roughness tester), as well as for their colorimetric parameters (according to CIELab system) and static contact angle measurements for the evaluation of the surfaces' hydrophilicity. It is observed that the Rq values decrease in all cases except the application of the composition "4" in the sample Mp.3 with 5% AmOx, where it is increasing. The Rt parameter value is reduced in all cases. The value of RSm parameter is decreased in the area of synthesis 4 (5% AmOx) in Mp.3, marginally in the treated area of the double synthesis 5 to the same sample, and increases considerably in the area of sample AL.3 treated by 5% ,and yet further in the area treated by dual application.

By means of spectroscopic techniques (FTIR and Raman spectroscopy), the detection of calcium oxalate was weak while the coexistence of monohydrate (COM) and dehydrate (COD) is probable. No aesthetic changes were noticed for the Mpalanos' sample. On the contrary the ancient fragment reached the upper limit of acceptable colour change after the double treatment ($\Delta E = 4.43$), while exceeded acceptable limits after treatment with the concentration 5% AmOx ($\Delta E > 5$).

The formation of the less soluble and stable calcium oxalate layer for the protection of stone architectural surfaces needs more investigation as a novel approach in respect to surface microstructure, the concentration of the precursor in the solution and the addition of ethanol.

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

« Αποτίμηση επεμβάσεων προστασίας πεντελικού μαρμάρου αρχαίων μνημείων με οξαλικό αμμώνιο»

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	vi
Ευχαριστίες.....	vii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xi
Abstract	xiv
Κεφάλαιο 1. Γενικό Θεωρητικό.....	1
1.1 Πεντελικό μάρμαρο.....	1
1.2 Επεμβάσεις προστασίας.	5
Κεφάλαιο 2. Ειδικό θεωρητικό.....	12
2.1 Η χρήση του οξαλικού αμμωνίου κατά το παρελθόν και σήμερα.....	12
2.1.1 Το οξαλικό αμμώνιο ως παράγοντας στερέωσης και αποθείωσης.....	13
2.1.2 Η αισθητική επίδραση της μεθόδου AmOx	14
2.1.3 Βιβλιογραφική έρευνα για την επιλογή των συνθέσεων που θα εφαρμοστούν ..	15
2.2 Η κατεργασία των μαρμάρων από την κατασκευή στην αρχαιότητα έως τις εργασίες αναστήλωσης σήμερα.....	20
2.3 Επιφανειακή υφή και τραχύτητα.	23
2.3.1 Τραχύτητα [52,53,54,56]	23
2.3.2 Παράμετροι εξέτασης της υφής των επιφανειών.....	23
Κεφάλαιο 3. Πειραματικό μέρος.....	31
1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ.....	31
3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ- ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ	38
3.2.1 Μικροσκοπία οπτικών ινών	38
3.2.2 Υπολογισμός τραχύτητας	39
3.2.3 Χρωματομετρία [60,61].....	42
3.2.4 Μέτρηση στατικής γωνίας επαφής.....	44
3.2.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	50
3.2.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier.....	51
3.2.7 Η φασματοσκοπία Raman [74,75,76]	54
Κεφάλαιο 4. Παρουσίαση και συζήτηση αποτελεσμάτων.	58
4.1 ΦΑΣΗ Ι. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	58
4.1.2 Μελέτη της υφής, της μορφολογίας και της επιφανειακής μικροδομής των αρχαίων λατυπών και των μαρμάρων από την αναστήλωση Μπαλάνου.	59
4.2 ΦΑΣΗ ΙΙ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ ΜΕ ΤΑ ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΔΟΚΙΜΙΑ.	68

4.2.1. Επιφανειακή κατεργασία των δοκιμίων τουλατομείου με γυαλόχαρτα πυριτικού καρβιδίου και εργαλεία μαρμαρογλυπτικής.	68
4.2.2 Υπολογισμός τραχύτητας	70
4.2.3 Αποτελέσματα Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών	71
4.2.4 Αποτελέσματα χρωματομετρίας.....	72
4.2.5 Μέτρηση στατικής γωνίας επαφής.....	72
4.3 ΦΑΣΗ III- ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΑΜΜΩΝΙΟΥ ΣΕ ΔΟΚΙΜΙΑ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ	74
4.3.1. Επιλογή εφαρμογής τριών (3) διαφορετικών συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου και ενός συνδυασμού των.	74
4.3.2. Εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια λατομείου.....	74
4.4 ΦΑΣΗ IV. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ (ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ 3) ΣΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ	77
4.4.1 Αποτελέσματα FOM	77
4.4.2 Αποτελέσματα χρωματομετρίας.....	82
4.4.3. Αποτελέσματα μετρήσεων υπολογισμού τραχύτητας.	84
4.4.4. Αποτελέσματα μέτρησης της στατικής γωνίας επαφής	93
4.4.5 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)	96
4.4.6 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπέρουθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). 113	
4.4.7 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman	116
4.5 ΦΑΣΗ V-ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΕΝΑ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΚΑΙ ΕΝΑ ΑΡΧΑΙΟ ΔΟΚΙΜΙΟ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ.....	125
4.5.1 Εφαρμογή των πειραματικών συνθέσεων στο ιστορικό δοκίμιο και στο αρχαίο δοκίμιο.	125
4.5.2 Αποτελέσματα FOM	126
4.5.3 Υπολογισμός τραχύτητας	127
4.5.4 Χρωματομετρία	128
4.5.5 Αποτελέσματα FTIR	129
4.5.6 Αποτελέσματα Raman	131
Κεφάλαιο 5.	134
Τελικά συμπεράσματα- Προοπτικές	134
5.1 Τελικά συμπεράσματα	134
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	138
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	147
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	148
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	150

Κεφάλαιο 1. Γενικό Θεωρητικό

1.1 Πεντελικό μάρμαρο

Ο κύριος λόγος για τον οποίο η Πεντέλη έγινε γνωστή από τους αρχαίους χρόνους, είναι το μάρμαρο. Τα πλούσια κοιτάσματα μαρμάρου ήταν γνωστά στους αρχαίους ενώ χρήση του υλικού αναφέρεται ήδη κατά την προϊστορική εποχή. [1] Το Πεντελικό μάρμαρο ανήκει από γεωλογικής πλευράς στην κατηγορία των **μεταμορφωσιγενών ή κρυσταλλοσχιστωδών πετρωμάτων**. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα πετρώματα εκείνα που έχουν ανακρυσταλλωθεί, δηλαδή έχουν μετασηματισθεί κάτω από θερμότητα και πίεση σε τέτοιο βαθμό, ώστε να εμφανίζουν μορφή πολύ διαφορετική από τα αρχικά πετρώματα. Είναι δηλαδή ένα μεταμορφωμένο ανθρακικής σύστασης πέτρωμα. Αυτό σημαίνει ότι έχει υποστεί ένα πλήθος ορυκτολογικών και δομικών μεταβολών μέχρις ότου ανακτήσει την ισορροπία του. [2] Στο μάρμαρο δεν παρατηρούνται σημαντικές ορυκτολογικές μεταβολές. Όπως η πλειονότητα των ορυκτών, έτσι και το μονόμεικτο μάρμαρο, χαρακτηρίζεται από μεγάλη ενεργειακή σταθερότητα που την οφείλει στην ηλικία του.

Το μάρμαρο είναι ανθρακικό πέτρωμα αποτελούμενο κατά κύριο λόγο από ασβεστίτη και δολομίτη. Σε μικρές ποσότητες μπορεί να εντοπιστεί χαλαζίας και μίκα (μαρμαρυγίες). [3] Στην επιστημονική ορολογία η λέξη μάρμαρο ανταποκρίνεται σε ένα μεταμορφωμένο πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από λεπτό μέχρι χοντρόκοκκο ανακρυσταλλωμένο ασβεστίτη και ή δολομίτη. Μέσα στο μάρμαρο μπορεί να υπάρχουν και άλλα ορυκτά σε διαφορετικές ποσότητες όπως ο δολομίτης, ο χαλαζίας, ο μοσχοβίτης, ο σερικήτης, ο χλωρίτης, ο αλβίτης, ο σερπεντίνης, ο γραφίτης, ο αιματίτης, ο λειμωνίτης, αργιλικά ορυκτά κ.ά. [4] Ο ιστός του μαρμάρου είναι γενικά ξενοβλαστικός (το ανθρακικό ορυκτό δεν αναπτύσσεται κατά τις κρυσταλλικές έδρες σε αντίθεση με τον μητρικό ασβεστόλιθο). Στην περίπτωση του μαρμάρου του Διονύσου είναι γρανοβλαστικός πράγμα που επιβεβαιώνει και η σακχαροκοκκώδης μορφή του [5]. Τα γνήσια μάρμαρα αποτελούνται από κρυστάλλους ασβεστίτη με τέλειο σχισμό σε τρεις διευθύνσεις παράλληλες με τις έδρες ενός ρομβόεδρου[4]. Το χρώμα των γνήσιων μαρμάρων είναι συνήθως λευκό. Όταν το φως ανακλάται ολικά ή διαχέεται επάνω στην επιφάνεια του μαρμάρου, τότε αυτό παρουσιάζει λευκό χρώμα. Το γαλακτώδες χρώμα οφείλεται στην αδιαφάνεια του λευκού μαρμάρου, ενώ το χιονώδες, στην ανάκλαση του φωτός που γίνεται σε επιφάνειες ασυνέχειας (κρυστάλλων) που βρίσκονται σε βαθύτερα σημεία μέσα στη μάζα του μαρμάρου.

Τα κύρια χαρακτηριστικά του πεντελικού μαρμάρου είναι η μοναδική λευκή απόχρωσή του, η καθαρότητα, η διαύγεια και η διαφάνειά του. Το χιονόλευκό του χρώμα το οφείλει

στο φως. Όταν αυτό διεισδύσει στο εσωτερικό του ανακλάται σε αραιότερες επιφάνειες ασυνέχειας χωρίς να απορροφάται. Η χαρακτηριστική μαρμαρυγή σχετίζεται κι αυτή με το φως που ανακλάται πάνω στις σχισμογενείς έδρες των κρυστάλλων του ασβεστίτη. Τα καθαρά και λεπτόκοκκα ασβεστιτικά μάρμαρα λευκά ή χιονόλευκα είναι σπάνια και χρωστούν την θαυμάσια εμφάνισή τους στη διαφάνειά τους καθώς και στην ιδιότητά τους να ανακλούν το φως. Το μάρμαρο της Πεντέλης επιτρέπει τη διέλευση του φωτός από πλακίδια πάχους 15mm. Στο πεντελικό μάρμαρο το φως διεισδύει μέχρι 15 χιλ., στο Καρράρας 25 χιλ., και στης Πάρου («φεγγίτης») μέχρι 35 χιλ. [1] Το γενικό χαρακτηριστικό των μεταμορφωμένων πετρωμάτων είναι η ανισοτροπία που παρουσιάζουν στη μηχανική συμπεριφορά των μαζών τους ανάλογα με το αν τα υπεισερχόμενα μεγέθη δρουν κάθετα ή παράλληλα με τον ζωνώδη ή σχιστοφυή ιστό τους. Η ανισοτροπία αυτή είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στην ιζηματογένεση ή στις κατευθυνόμενες πιέσεις [6]. Το μάρμαρο είναι πέτρωμα υψηλών αντοχών. Ο όρος συμπαγές (Σ) δηλώνει τη σχέση μεταξύ των δυο ειδικών βαρών (φαινόμενο και απόλυτο) και οι τιμές του που κυμαίνονται από 0.900-0.998 είναι πάντοτε μικρότερες από τη μονάδα [5].

Τα φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά του πεντελικού μαρμάρου παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά πεντελικού μαρμάρου

Φαινομενικό Ειδικό Βάρος ASTM C-97 (Kg/m ³)	2.710-2.720
Συντελεστής Εμποτισμού (απορροφητικότητα) ASTM C-97 (Wt%)	0.2-5.0
Αντοχή στη θλίψη ASTM C-170 (Kg/cm ²)	1.091
Αντοχή στη Κάμψη ASTM C-99 (Kg/cm ²)	263
Αντοχή στη φθορά από Τριβή DIN 52108 (mm)	4.3

Το πεντελικό μάρμαρο χωρίζεται σε Ανώτερο και Κατώτερο. Το Ανώτερο μάρμαρο καταλαμβάνει το βόρειο τμήμα του βουνού (Εκάλη, Πολιτεία και Διόνυσος) ενώ με πολύ μικρότερη επιφανειακή εξάπλωση εμφανίζεται στο ΝΑ τμήμα του καθώς και στο λόφο Κουφού στην Παλαιά Πεντέλη [7]. Το Κατώτερο μάρμαρο είναι ένα συμπαγές ολόλευκο και λαμπερό μάρμαρο το οποίο εμφανίζεται επιφανειακά στο κεντρικό τμήμα του βουνού καθώς και στα υψηλότερα σημεία του. Ο σχηματισμός του μετατρέπεται πλευρικά στο σχηματισμό των Σχιστόλιθων της Καισαριανής, μιας ποικιλίας πετρολογικών τύπων που αφορά κυρίως σε δύο μεγάλες μάζες πετρωμάτων. Ο Σχιστόλιθος της Καισαριανής

καταλαμβάνει το μεγαλύτερο τμήμα του βουνού. Η ποιότητά του ποικίλλει ανάλογα με τα διάφορα στρώματα προερχόμενα ακόμη και από το ίδιο λατομείο. Εξαρτάται ακόμη από τα ορυκτολογικά του συστατικά, από το βαθμό σχιστότητας, τη συχνότητα διακλάσεων, καθώς και την ποικιλία χρωματισμού του [7].

Το μάρμαρο της Πεντέλης είναι το μεν κατώτερο λευκού χρώματος, το δε ανώτερο του Κοκκινάρια υποκίανου χρώματος, λόγω δε της λεπτόκοκκης υφής του και της ομοιογένειάς του, λαξεύεται και λειαινείται ευκολότερα. Επιπλέον λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς του σε σίδηρο αποκτά με την πάροδο του χρόνου, και με την επίδραση του νερού, μια χρυσίζουσα καστανέρυθρη απόχρωση.

Η εξόρυξη του μαρμάρου από το οποίο δημιουργήθηκαν πολλά αρχαία μνημεία μείζονος καλλιτεχνικής αξίας, ανάμεσα στα οποία και τα μνημεία της Ακρόπολης των Αθηνών γινόταν στη θέση Σπηλιά [8]. Τα μάρμαρα της Πεντέλης ανήκουν στρωματογραφικά στο ανώτερο μάρμαρο. Το πάχος των μαρμάρων στην περιοχή της Πεντέλης είναι κατά πολύ μικρότερο των 100m αφού μέρος του έχει διαβρωθεί αν και η κατακόρυφη εμφάνισή του ξεπερνά τα 300m [3].

Η περιοχή του Διονύσου αποτελεί τη συνέχεια του Πεντελικού όρους προς βορρά και αποτελείται από τα ίδια μεταμορφωμένα πετρώματα που συναντώνται και στον κύριο όγκο του Πεντελικού. Το Πεντελικό όρος χαρακτηρίζεται από το μεταμορφωμένο μεσοζωικής ηλικίας σύστημα της βορειοανατολικής Αττικής [9] καθώς και από νεογενείς και τεταρτογενείς σχηματισμούς όπως: το κατώτερο μάρμαρο που αποτελεί το υπόστρωμα και τον πυρήνα της μορφολογικής έξαρσης, τους μαρμαρυγιακούς ασβεστόλιθους οι οποίοι εντοπίζονται πάνω από το κατώτερο μάρμαρο και, το ανώτερο μάρμαρο που αναπτύσσεται στα υψηλότερα στρώματα και διαμορφώνει τα ανώτερα τμήματα των προλόφων του Πεντελικού όρους.

Τα αρχαία λατομεία αναπτύσσονταν στη νοτιοδυτική πλευρά του Πεντελικού όρους η οποία με κατεύθυνση ΝΔ-ΒΑ εκκινεί από τη βάση του κεντρικού ορεινού όγκου και φτάνει στην κορυφογραμμή νοτιοανατολικά του όγκου της κορυφής[10]. Εκεί ακριβώς στην ακμή της ράχης αυτής, υπήρχαν δύο παράλληλες φλέβες από άριστης ποιότητας μάρμαρο. Μεσολαβούσε μια ακόμη φλέβα μη εκμεταλλεύσιμου όμως, πετρώματος. Στο σημείο αυτό διεξαγόταν κατά την αρχαιότητα η λατόμευση του χιονόλευκου μαρμάρου.



Σχήμα 1. Η λατόμευση γινόταν στην θέση Σπηλιά στο Πεντελικό όρος [11]

Η περιοχή αυτή ονομάστηκε αργότερα και «Άσπρα Μάρμαρα» και σε αυτήν βρίσκεται και το λατομείο της Σπηλιάς (Σχήμα 1) που αποτελεί τον πλέον σημαντικό μάρτυρα και πηγή πληροφοριών για τη διάταξη των λατομείων, αλλά και για τη μεθοδικότητα με την οποία αυτά λειτουργούσαν και με την οποία εκτελείτο η βαριά και βαθιά εξόρυξη. Η λατομική δραστηριότητα συνεχίστηκε μέχρι το 1976 οπότε και διακόπηκε με το Νόμο 667/77,¹ ο οποίος απαγόρευσε την εκμετάλλευση στη νότια πλευρά του Πεντελικού όρους εξαιτίας της παρατεταμένης και αλόγιστης εκμετάλλευσής της κατά τα προηγούμενα έτη [12].

Η ιστορία της λατόμευσης μέχρι τότε παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον. Η αρχή της σημειώνεται στους κλασσικούς χρόνους ενώ η ακμή της επισημαίνεται κυρίως κατά το δεύτερο μ.Χ αιώνα. Στη συνέχεια κατά την ελληνιστική περίοδο, τους ρωμαϊκούς και βυζαντινούς χρόνους, το μάρμαρο εξάγεται για αυτό και τα ίχνη της οδού της λιθαγωγίας, μας οδηγούν στον Πειραιά. Αργότερα μέχρι και την ίδρυση του νέου ελληνικού κράτους παρατηρείται ύφεση της λειτουργίας τους, η οποία ξαναζωντανεύει [13] με αφορμή την οικοδόμηση του παλατιού του Όθωνα -τη σημερινή Βουλή- ευτυχώς όμως διακόπτεται η εξόρυξη πριν να είναι πολύ αργά για την αποκατάσταση των βλαβών στο περιβάλλον των λατομείων.

Κατά το διάστημα 1900-1950 εξόρυξη μαρμάρου γινόταν κατά κύριο λόγο στην περιοχή Αλεποβούνι του όρους Υμηττού. Παράλληλα και παρά την δύσκολη πρόσβαση στην Πεντέλη, τρία λατομεία παρέμεναν ακόμη σε λειτουργία: το Βαθύ Ρέμα, το Σουληνάρι και

¹ Ν. 669/77 (ΦΕΚ Α 241) : Περί εκμεταλλεύσεως λατομείων

αυτό της Σπηλιάς. Μεταπολεμικά, η έντονη οικοδομική δραστηριότητα ξαναζωντάνεψε τα αρχαία λατομεία με τρόπο τόσο όμως τόσο αλόγιστο ώστε να χρειαστεί τελικώς ένας νόμος για να διακόψει την κακοδιαχείριση των λατομείων και τη βάνουση διατάραξη του φυσικού τοπίου, μάρτυρα του αποτυπώματος που άφησαν η γεωλογική εξέλιξη και η αρχαία τεχνολογία.



Το λατομείο έχει άνοιγμα 350x230μ.
και βάθος 80μ.

Οι γιγάντιες στοές εξόρυξης του λατομείου
στο Διονυσοβούνι

Σχήμα 2. Το σημερινό λατομείο στο Διονυσοβούνι.

Από το 2000 και έπειτα τα λατομεία Ράικου, Μαλτέζου, Κοκκιναρά χρησιμοποιήθηκαν ως θάλαμοι απόθεσης των υλικών εκσκαφής που προέρχονταν από τις εργασίες για την κατασκευή της Αττικής οδού. Εν τούτοις αυτά εξαιρετικής ποιότητας λευκό μάρμαρο² συνεχίζει να εξορύσσεται στη θέση Διονυσοβούνι, στην περιοχή του Διονύσου [3] (Σχήμα 2). Η δραστηριότητα εξελίσσεται σε εννέα μέτωπα επίγειας εξόρυξης και δύο υπόγειας, με τη μέθοδο των θαλάμων μετά σύλων, στην ανατολική πλαγιά του Πεντελικού όρους αλλά και στους παρακείμενους λόφους.

1.2 Επεμβάσεις προστασίας.

Η έννοια της προστασίας γενικά

Ετυμολογικά, ο όρος προστασία ερμηνεύεται ως «η παρεχόμενη φροντίδα σε κάτι ώστε να προφυλάσσεται από υπαρκτούς ή διάφορους πιθανούς κινδύνους του περιβάλλοντος» και ως «η ενίσχυση επιφανείας για την προφύλαξή της από φθοροποιούς παράγοντες» [14].

Δευτερευόντως ο όρος χρησιμοποιείται και υπό την ευρεία έννοια της **προστασίας** [protection (αγγλ.), tutele (γαλλ.), tutela (ιταλ.)], για να δηλώσει το σύνολο των ενεργειών

² Μάρμαρα της ενότητας του κατώτερου μαρμάρου

και δραστηριοτήτων που συντελούνται με σκοπό τη διάσωση και διαφύλαξη των πολιτιστικών αγαθών.[15] Σε αυτήν την περίπτωση, ο όρος περιλαμβάνει διάφορα είδη επεμβάσεων, όπως την **περιοδική και τακτική συντήρηση** [(maintenance (αγγλ.), entretien (γαλλ.), manutenzione (ιταλ.)], την **προληπτική συντήρηση** [(preventive conservation (αγγλ.), conservation preventive (γαλλ.), conservazione preventiva (ιταλ.)], τις **επισκευές** [(repairs (αγγλ.), reparations (γαλλ.), riparazioni (ιταλ.)], τις **στερεώσεις** [consolidation, stabilization (αγγλ.), consolidation (γαλλ.), consolidazione (ιταλ.)], τις **ενισχύσεις** [reinforcement/strengthening (αγγλ.), renforcement (γαλλ.), consolidazione (ιταλ.)] καθώς και τις μεγαλύτερες **αποκαταστάσεις** [(restoration (αγγλ.), restauration (γαλλ.), restauro (ιταλ.)].

Πρόκειται τελικώς, για έναν ευρύτατο εννοιολογικό όρο, που περικλείει όλους τους προηγούμενους. Η προστασία [protection (αγγλ.), tutele (γαλλ.), tutela (ιταλ.)] εμπεριέχει και την έννοια της λήψης νομοθετικών μέτρων και της εξασφάλισης οικονομικών πόρων για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος.

Η προστασία στο πεδίο της συντήρησης και αποκατάστασης των μνημείων.

Όσον αφορά στις διεθνείς τάσεις στο πεδίο της αποκατάστασης μνημείων, κυρίαρχη είναι πλέον η έννοια της ολοκληρωμένης προστασίας, η οποία αποσκοπεί στη διάσωση των μνημείων, όχι ως μεμονωμένα κτίρια αλλά και ως οικιστικά σύνολα, με σεβασμό στη διαφύλαξη των λειτουργιών και των αξιών τους. Βασικό μέλημα αυτού του τύπου προστασίας, είναι η ένταξη της πολιτιστικής κληρονομιάς στην κοινωνική ζωή και, η διατήρηση ή η ανάκτηση ενός ασφαλούς και σε ανθρώπινη κλίμακα βιώσιμου πλαισίου[15]. Στο επίπεδο της συντήρησης της επιφάνειας των μνημείων, η λειτουργία ενός προστατευτικού υλικού συνίσταται στο να εμποδίσει την είσοδο του νερού (βροχή και συμπύκνωση) στα παραδοσιακά δομικά υλικά και να δημιουργήσει ένα είδος ασπίδας, ενάντια στους επιβαρυντικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους [16].

Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να διευκρινιστεί ο όρος διάβρωση και να αναφερθούν οι βασικότεροι παράγοντες διάβρωσης του μαρμάρου σε σχέση με την προστασία της επιφάνειάς του. Καταρχήν διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη ή και εκβιασμένη χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας που οδηγεί σε απώλεια του υλικού. Ως επιφάνεια νοείται η γεωμετρικής (του σχήματος), μαζί με τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα και τους ενεργούς δρόμους από αταξίες της δομής. Αυτή η επιφάνεια η «πραγματική» είναι έδρα

των φαινομένων της διάβρωσης και όχι ολόκληρη η μάζα του σώματος που διαβρώνεται [17] .

Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος που καθορίζει την αυθόρμητη ροή των φαινομένων προς μικρότερη ελεύθερη ενέργεια, ελεύθερη ενθαλπία, χημικό δυναμικό και μεγαλύτερη εντροπία, σε συνδυασμό με ένα επιθετικό λ.χ. όξινο/ρυπασμένο με ατμοσφαιρικούς ρύπους (SO_x , NO_x και CO_2) περιβάλλον οδηγεί στη διάβρωση όλα τα υλικά. [17, 18]. Διαδικασίες όπως η υγρή και η ξηρή κατακράτηση αποτελούν αυτόματες διαδικασίες ελάττωσης της συγκέντρωσης των ρυπαντών στην ατμόσφαιρα. Κατά την υγρή κατακράτηση οι αέριοι ρύποι διαλύονται στο νερό της βροχής (όξινη βροχή) το οποίο έρχεται σε επαφή με το μάρμαρο. Στην περίπτωση αυτή η υγρή κατακράτηση επιβαρύνει τα μνημεία αφού η διάβρωσή τους από την όξινη βροχή (διάλυμα θειικού, νιτρικού και ανθρακικού οξέος), είναι πολύ εντονότερη και ταχύτερη απ' ό,τι από τους ρυπαντές ως αέρια. Έτσι το οξείδιο του αζώτου και το διοξείδιο του άνθρακα υπό μορφή αερίων δεν προσβάλλουν τα μάρμαρα ενώ υπό τη μορφή των αντίστοιχων οξέων τη διαλύουν. Το διοξείδιο του θείου με υγρασία προβάλλει τα μάρμαρα με γυψοποίηση αλλά ως θειικό οξύ στο νερό της βροχής τα προσβάλλει με πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα. Στην περίπτωση αυτή το ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου μετατρέπεται σε ένυδρο θειικό ασβέστιο (γύψο). Το σχηματιζόμενο στρώμα της γύψου έχει αποδειχτεί ότι λειτουργεί προστατευτικά όπου υπάρχει, εφόσον διασώζονται οι γλυπτές λεπτομέρειες και τα ανάγλυφα σε αντίθεση με τις επιφάνειες που προσβλήθηκαν από την όξινη βροχή (όξινη προσβολή) όπου οι αντίστοιχες γλυπτές λεπτομέρειες διαλύονται και εξαλείφονται [19] .

Η ασυμβατότητα παλαιότερων επεμβάσεων, αποτελεί ακόμη μία συνηθισμένη μορφή διάβρωσης που απαντάται στα μνημεία γενικότερα. Η οξείδωση και διόγκωση μεταλλικών συνδέσμων λόγω σχηματισμού στην επιφάνειά τους προϊόντων διάβρωσης όπως για παράδειγμα οξείδια σιδήρου (εάν πρόκειται για σιδερένιους συνδέσμους) ή βασικά ανθρακικά άλατα του χαλκού (εάν πρόκειται για χάλκινα ή μπρούτζινα στοιχεία προερχόμενα κυρίως από μεταγενέστερες αναστηλωτικές επεμβάσεις), μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη μηχανικών τάσεων ακόμη και σε θραύση ενός λίθου.

Η διαφορική φθορά της επιφάνειας του μαρμάρου, αφορά στην ανομοιόμορφη διάβρωση της επιφάνειας. Σχετίζεται με τη δράση του νερού επειδή οι προσμίξεις αργιλοπυριτικών ορυκτών που περιέχονται συχνά στο μάρμαρο, διογκώνονται με την απορρόφηση νερού, από 0,03% κατά την ενυδάτωση έως και 0,3% προκαλώντας υψηλές μηχανικές τάσεις.

Ο όρος συντήρηση μνημείων [17] έρχεται να ολοκληρώσει τη δομική συντήρησή τους και τη συντήρηση της επιφάνειάς τους. Η δομική συντήρηση περιλαμβάνει και επιδιώκει την

αποκατάσταση της δομικής ευστάθειας του μνημείου και, η συντήρηση της επιφάνειας φροντίζει για τον καθαρισμό, τη στερέωση, την προστασία της και τη δημιουργία της τεχνητής πάτινας σε ειδικές περιπτώσεις.

Η προστασία μιας επιφάνειας αφορά στην εφαρμογή, σε ένα υγιές ή στερεωμένο υλικό, ενός στρώματος που κατά κάποιο τρόπο θα αποτελέσει την θυσιαζόμενη επιφάνεια.

Για τις επιφάνειες των μνημείων, που παραμένουν εκτεθειμένες στην ατμοσφαιρική ρύπανση η εφαρμογή ενός προστατευτικού υλικού κρίνεται αναγκαία, με στόχο την αναστολή της γυψοποίησης, την προστασία της επιφάνειας, και των υλικών συντήρησης, και την ικανοποίηση των απαιτήσεων που υπάρχουν ως προς την αντιστρεψιμότητα και τη συμβατότητα όλων των παραπάνω με το μάρμαρο.

Πολλές φορές η έννοια της προστασίας συνδέεται με την έννοια της στερέωσης και στην απόλυτα επιθυμητή εκδοχή της ένα υλικό με διττή δράση (στερέωση- προστασία) είναι το ζητούμενο.

Για την επιλογή ενός υλικού με σκοπό την προστασία μιας λίθινης επιφάνειας και την αναστολή της διάβρωσής της είναι απαραίτητο:

- να είναι γνωστές οι ιδιότητες των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν.
- Να έχουν μελετηθεί τα χαρακτηριστικά του συστήματος: λίθος-υλικό κατεργασίας
- Να έχει εφαρμοστεί το υλικό σε πιλοτικές δοκιμές στο φυσικό περιβάλλον δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα
- Να είναι πρακτικά εύκολη η εφαρμογή του υλικού στο λίθο
- Να έχει ανθεκτικότητα στο χρόνο
- Να μην παρουσιάζει χρωματική αλλοίωση η επιφάνεια στην οποία θα εφαρμοστεί (ή έστω να είναι εντός αποδεκτών ορίων: να μην είναι αντιληπτή δια γυμνού οφθαλμού).
- Να έχει καλή συμπεριφορά στη διαπερατότητα της υγρασίας (να αφήνει δηλαδή το υπόστρωμα να αναπνέει) αυξάνοντας την υδροφοβικότητά του (να αποτρέπει την διαβροχή του υποστρώματος).

Οι κατηγορίες υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί από το παρελθόν έως σήμερα είναι συνοπτικά οι ακόλουθες:

Ανόργανα υλικά.

Χρησιμοποιούνται από το 19^ο αιώνα έως σήμερα κυρίως ως στερεωτικά με απώτερο σκοπό την προστασία. Τα περισσότερα σχηματίζουν μια αδιάλυτη φάση μέσα στα κενά και στους πόρους του λίθου είτε από κατακρήμνιση άλατος είτε από τη χημική αντίδραση με το λίθο.

Η ανάπτυξη μιας νέας φάσης παρόμοιας σε σύσταση με αυτήν του συνδετικού υλικού του λίθου υποκαθιστά το συνδετικό υλικό ενώνοντας τους κόκκους του λίθου.

Η χρήση του οξειδίου του πυριτίου συνίσταται στην καθίζηση οξειδίου του πυριτίου (από αιθυλικό εστέρα του πυριτικού οξέος, ή από φθοριοπυριτικό άλας ή ακόμη και από αιώρημα κολλοειδούς οξειδίου του πυριτίου) στους πόρους του μαρμάρου ή της πέτρας [17]³. Αρχικά θεωρήθηκε ότι αυξάνει τις μηχανικές αντοχές του υλικού εφόσον σφραγίζονται οι πόροι του και ταυτόχρονα ότι οδηγεί σε ύφεση των μηχανισμών διάβρωσης. Ενώ η χρήση του οξειδίου του πυριτίου είχε θετικά αποτελέσματα στους πωρόλιθους, στα μάρμαρα κρίθηκε ακατάλληλη λόγω του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής του σε σχέση με αυτόν του ασβεστίτη, πράγμα που είχε ως συνέπεια τη δημιουργία επιφανειακών και εσωτερικών ρηγματώσεων [19].

Υδροξείδιο του βαρίου

Το υδροξείδιο του βαρίου σε μορφή διαλύματος ή αιωρήματος χρησιμοποιήθηκε είτε μόνο του είτε με ανάμιξη με υδροξείδιο του ασβεστίου είτε μαζί με ουρία. Το κύριο μειονέκτημά του, είναι η ελάχιστη ικανότητα σύνδεσης των κόκκων του ασβεστίτη με αποτέλεσμα την περιορισμένη εφαρμογή του τελικά. Το υδροξείδιο του βαρίου και το υδροξείδιο του ασβεστίου χρησιμοποιήθηκαν ως στερεωτικά υλικά.

Υδρύαλος

Πρόκειται για διασπορά σε μη στοιχειομετρική αναλογία οξειδίου του πυριτίου σε υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου. Η χρήση της αντενδείκνυται λόγω του υψηλού pH με τιμή 13 η οποία ξεπερνάει κατά πολύ την τιμή 8 που θεωρείται το όριο για τη χρήση ενός υλικού σε λίθο ή σε μάρμαρο ώστε να μην προκαλείται διάλυση.

Φθοριούχες και φθοριοπυριτικές ενώσεις

Το υδροφθορικό οξύ άρχισε να χρησιμοποιείται το 19^ο αιώνα. Η δράση του προκαλούσε μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου του μαρμάρου, σε φθοριούχο ασβέστιο με καταστροφικές συνέπειες τόσο για τη φυσική πάτινα όσο και για το στρώμα της γύψου που διατηρεί πολύτιμες πληροφορίες όπως είναι τα ίχνη εργαλείων, τα χαράγματα ή τα τεκμήρια χρώματα, της επιφάνειας του μαρμάρου.

Άλλα υλικά

Άλλες ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά το παρελθόν είναι φυσικά οργανικά υλικά από πρωτεΐνη γάλακτος, ασπράδι αυγού, ούρα αλόγου, λινέλαιο, λίπη, κερι παραφίνες, φυσικές ρητίνες, δεξτρίνη, φυτικές και ζωικές κόλλες, η λιθόκολλα Meyer (οξυχλωριούχο μαγνήσιο), το γαλλικό χώμα (ίσως υδραυλική άσβεστος) κλπ.

³ Θ. Ν. Σκουλικίδης, 2000, σελ. 23-25.

Πιλοτική εφαρμογή υλικού προστασίας σε πεντελικό μάρμαρο.

Μετά από χρόνια έρευνα εφαρμόστηκε (τη δεκαετία του 1990) διάλυμα 10% κ.β. Paraloid B72 με προσθήκη n- ημιαγωγών, ως υλικό προστασίας του πεντελικού μαρμάρου, σε πιλοτική εφαρμογή. Κατά την προσθήκη των n- ημιαγωγών (οξειδία αργιλίου, τιτανίου και υδροξειδία τιτανίου και σιδήρου) δημιουργήθηκε ίζημα το οποίο δυσχέρανε την ομοιόμορφη εφαρμογή.

Οργανικά υλικά

Έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς:

-υλικά θερμοπλαστικά (thermoplastics) (μαλακά και όλκιμα), ακρυλικές ρητίνες, πολυαμίδια, φθοροπολυμερή).

-Θερμοσκληρυνόμενα (thermosets) (σκληρότερα, ψαθυρά, σταθερότητα διαστάσεων), τα περισσότερα διασταυρωμένα και δικτυωμένα (καουτσούκ, εποξειδικές, πολυεστερικές ρητίνες)

-Ελαστομερή (elastomers) κατά τη φόρτιση τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα όταν το φορτίο σταματήσει να υφίσταται (χαμηλό μέτρο ελαστικότητας)

Υλικά νέας τεχνολογίας

-Βιοτεχνολογικές μέθοδοι (βιοαπόθεση ανθρακικού ασβεστίου)

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες προωθείται η έρευνα για την ανάπτυξη μιας μεθόδου αποκατάστασης λίθινων μνημείων με τη χρήση μικροοργανισμών. Αποσκοπεί στο να βρεθούν συμβατικότεροι, ως προς το υπόστρωμα, τρόποι συντήρησης και να εξακριβωθεί ο ρόλος του βακτηριακού παράγοντα στη διάβρωση. Η έρευνα σκοπεύει παράλληλα και στην αξιοποίηση της ικανότητάς του βακτηριακού παράγοντα, να λειτουργεί ως πυρήνας σχηματισμού ανθρακικού ασβεστίου [20].

-Νανοϋλικά

Τα **νανοϋλικά** περιγράφουν, γενικώς, υλικά των οποίων μια μονάδα έχει μέγεθος (σε τουλάχιστον μια διάσταση) μεταξύ 1 και 1000 **νανομέτρων** (10^{-9} μέτρων), αλλά είναι συνήθως μεταξύ 1—100 nm (ο συνήθης ορισμός της νανοκλίμακας) [21].

Τα νανοϋλικά χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές οπτικές, φυσικές, χημικές, κ.ά. ιδιότητες οι οποίες στο επίπεδο της νανοκλίμακας μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικές από τις ιδιότητες των ίδιων υλικών σε συμβατική κλίμακα, οφείλοντας τις μοναδικές τους λειτουργικές δυνατότητες στις νανοδομές από τις οποίες προήλθαν. Τελευταία, η νανοτεχνολογία ανακάλυψε πρακτικές εφαρμογές στην συντήρηση και την αποκατάσταση της παγκόσμιας πολιτιστικής κληρονομιάς, πρωταγωνιστώντας στη διάσωση έργων τέχνης.

Πέραν του εργαστηριακού μέρους η εφαρμογή νανουλικών για τη στερέωση της επιφάνειας της πέτρας, δοκιμάζεται σε μεγάλη κλίμακα – σε επιφάνεια μνημείων. [22]

Ένα παράδειγμα [23] νανοϋλικών που μελετάται για την προστασία της επιφάνειας των μνημείων είναι η έρευνα πάνω στο σχεδιασμό μιας διαφανούς υδρόφοβης υβριδικής ημικρυσταλλικής επίστρωσης οξειδίου του πυριτίου- οξειδίου του τιτανίου ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$).

Η επικάλυψη $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ προέρχεται από ένα μίγμα τετρααιθοξυσιλανίου (TEOS) και τετραισοπροποξειδίου του τιτανίου (TTIP) που ενσωματώνει ένα οργανοσιλάνιο, το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο που έχει τερματίσει με υδροξύλιο (PDMS). Η πλήρης υδρόλυση του TEOS επιτεύχθηκε με οξαλικό οξύ. Η καινοτομία αυτής της σύνθεσης έγγειται στην εφαρμογή ενός υδρόφοβου διαφανούς νανο-σύνθετου που βασίζεται σε $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ με αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες, χωρίς τροποποίηση του χρώματος της μαρμάρινης επιφάνειας και της διαπερατότητας των υδρατμών.

Κεφάλαιο 2. Ειδικό θεωρητικό

2.1 Η χρήση του οξαλικού αμμωνίου κατά το παρελθόν και σήμερα

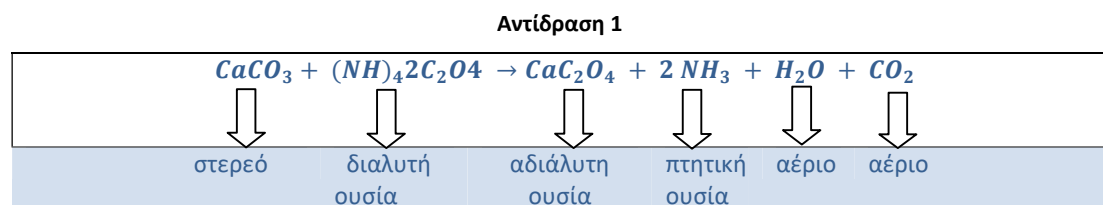
Προστασία είναι η διεργασία μέσω της οποίας η επιφάνεια ενός λίθινου αντικειμένου τέχνης προστατεύεται από την δράση των διαβρωτικών παραγόντων, οι οποίοι μπορεί να είναι είτε εξωτερικοί (όξινη βροχή και αποθέσεις αλάτων) είτε εσωτερικοί (διαλυτά άλατα) (προκειμένου για ασβεστόλιθους υψηλού πορώδους).

Είναι γνωστό ότι τα λίθινα μνημεία και γλυπτά από μάρμαρο που εκτίθενται σε εξωτερικό περιβάλλον προσβάλλονται από την όξινη βροχή και τη συμπύκνωση της υγρασίας. Σύμφωνα με το Matteini [24] πριν από 24 περίπου χρόνια διενεργήθηκαν τα πρώτα πειράματα με σκοπό να εξεταστεί η πιθανότητα μιας καινοτόμου προσέγγισης στο δυσεπίλυτο πρόβλημα της προστασίας αυτών των μνημείων και αντικείμενων τέχνης, μέσω μίας μεθόδου παθητικοποίησης της επιφάνειας έναντι του όξινου περιβάλλοντος. Έρευνες του 1980 αναφέρονται σε μια εφαρμοσμένη μέθοδο για την παραγωγή τεχνητής στοιβάδας οξαλικού ασβεστίου, με βάση τον ελεγχόμενο μετασχηματισμό του επιφανειακού ανθρακικού ασβεστίου σε οξαλικό ασβέστιο ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) μέσω επιθέματος διαλύματος οξαλικού αμμωνίου (AmOx)[24].

Η αντοχή του οξαλικού ασβεστίου σε όξινο περιβάλλον αποτυπώνεται στη φυσικά γερασμένη πλάτινα οξαλικού ασβεστίου που έχει ταυτοποιηθεί σε πολλά μνημεία [], όπου το υπόστρωμα του μαρμάρου διατηρείται συνήθως σε καλή κατάσταση (Εικόνα 4) [26]. Το καθαρό οξαλικό ασβέστιο, στις δύο συνηθέστερες μορφές του -μονοένυδρος (COM) ή γουεβελίτης και διένυδρος (COD ή γουεδελίτης)- είναι άχρωμο ή υπόλευκο και έχει καταγραφεί ότι εισχωρεί σε βάθος στο εσωτερικό σε ενδοκοκκώδη θέση ή κατά μήκος μικρορηγματώσεων [25,26]. Το μετασχηματισμένο στρώμα μπορεί να είναι μικρότερο των 100 μm ή να έχει τη μορφή κρούστας με ένα σχετικό πάχος. Τέτοιου είδους πλάτινες είναι συνήθως επιχρωματισμένες από διάφορες προσμίξεις (σκόνη, αιωρούμενα σωματίδια κλπ) που εγκλωβίζονται στην οξαλική μήτρα κατά την διαδικασία μετατροπής σε οξαλικό ασβέστιο.

Η προστατευτική δράση [26] της φυσικής πλάτινας οφείλεται στο γεγονός ότι το οξαλικό ασβέστιο είναι σημαντικά πιο δυσδιάλυτο από το ανθρακικό ασβέστιο σε pH χαμηλότερο του 7 [27]. Επομένως, μια ιδανική λύση για τα μνημεία θα μπορούσε να αποτελέσει η χρήση του οξαλικού ασβεστίου που αφενός μιμείται τη φυσική πλάτινα και προστατεύει από την όξινη διάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων, λόγω χαμηλότερης διαλυτότητας σε όξινο pH.

Κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης του οξαλικού αμμωνίου με τον ασβεστίτη σχηματίζεται οξαλικό ασβέστιο, ενώ το ανθρακικό αμμώνιο αυθόρμητα αποσυντίθεται σε αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα που είναι πτητικά αφήνοντας πίσω το στερεό οξαλικό ασβέστιο (βλ. αντίδραση 1).



Σχήμα 1. Λεπτή τομή μιας τυπικά κιτρινωπής φυσικής πάτινας οξαλικού ασβεστίου σε μνημείο κατασκευασμένο από μάρμαρο [23].

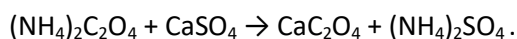
Η διαδικασία παθητικοποίησης μπορεί να περιγραφεί ως ο σχηματισμός μιας μεμβράνης, οξαλικού ασβεστίου στην επιφάνεια των πόρων του ασβεστίτη μέχρι ένα ορισμένο βάθος από την επιφάνεια. Σύμφωνα με τους Doherty *et al.* [25] η σχηματιζόμενη μεμβράνη οξαλικού ασβεστίου που δημιουργείται είναι πολύ σταθερή, παραμένοντας αδιάλυτη σε ευρεία κλίμακα pH, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται ελάχιστα από την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Νεότερες μελέτες [24] βελτιστοποίησαν αυτή τη μέθοδο και την προτείνουν ως μία επιλογή μεθόδου προστασίας για το μάρμαρο. Άλλωστε η υδατοδιαλυτότητα του οξαλικού ασβεστίου είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του ανθρακικού ασβεστίου και της γύψου ενώ διατηρείται χαμηλότερη και σε σχέση με το ανθρακικό ασβέστιο σε περιβάλλον όξινο.

2.1.1 Το οξαλικό αμμώνιο ως παράγοντας στερέωσης και αποθείωσης.

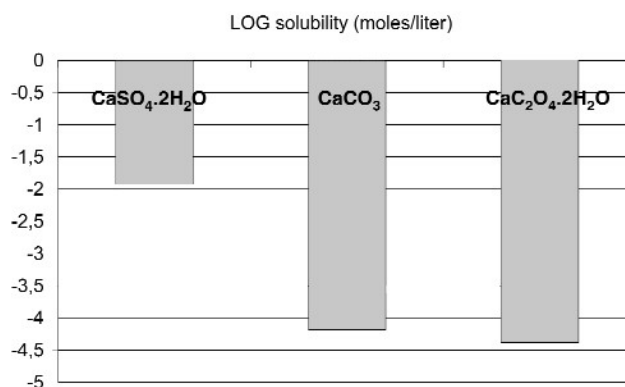
Σύμφωνα με τον Matteini [29], εργαστηριακά πειράματα σε δοκίμια μαρμάρου όσο και πιλοτικές εφαρμογές σε μικρές περιοχές μνημείων (π.χ. επί τόπου σε μαρμάρινο θραύσμα στον Καθεδρικό Ναό της Φλωρεντίας) δίνουν πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα ως προς τη στερέωση που παρέχει το οξαλικό αμμώνιο σε πολύ διαβρωμένο μάρμαρο με έντονη περικρυσταλλική αποσάθρωση (ζαχαροποίηση).

Θετικό είναι το στοιχείο ότι κατά την εφαρμογή του οξαλικού αμμωνίου, η γύψος (σύνθετος προϊόν φθοράς στις επιφάνειες μνημείων αστικού περιβάλλοντος) μετατρέπεται μερικώς ή και εξ ολοκλήρου σε οξαλικό ασβέστιο. Η αλληλεπίδραση οξαλικού αμμωνίου και γύψου αναφέρεται ως δράση αποθείωσης της μεθόδου AmOx από τον Matteini (2007) [29], βάσει της αντίδρασης 2:



Αντίδραση 2

Η πιο ευδιάλυτη γύψος (Σχήμα 3) μετατρέπεται σε δυσδιάλυτο οξαλικό ασβέστιο, ενώ το θειικό αμμώνιο απομακρύνεται με έκπλυση της επιφάνειας με απιονισμένο νερό ή μένει στον χαρτοπολτό [27, 28]. Λαμβάνει χώρα, έτσι, μια δράση παθητικοποίησης της γύψου και η παρουσία της δεν αποτελεί πια διαβρωτικό παράγοντα.



Σχήμα 3. Λογάριθμος της υδατοδιαλυτότητας του οξαλικού ασβεστίου σε σύγκριση με αυτήν της γύψου και του ανθρακικού ασβεστίου.

2.1.2 Η αισθητική επίδραση της μεθόδου AmOx

Ως ένα ακόμη θετικό χαρακτηριστικό του AmOx τονίζεται από τον Matteini [24], η μηδενική έως ελάχιστη αύξηση της χρωματικής αντίθεσης που παρατηρήθηκε σε μελέτη δοκιμών από περισσότερους από είκοσι διαφορετικούς τύπους ασβεστόλιθων, μετά από την εφαρμογή του (κορεσμός χρώματος). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, από τις εφαρμογές, παρουσιάστηκαν στο Συνέδριο για τη μνήμη του Cesare Brandi στη Λισσαβώνα το 2006 [24]. Σύμφωνα με αυτά, στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρήθηκε ελαφρά αλλαγή χρώματος ή καμία αλλαγή χρώματος. Σε περιορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε μια πιο εμφανής αλλαγή, η οποία σχετίζεται με την παρουσία ιόντων σιδήρου στον λίθο ή στο κονίαμα. Θεωρήθηκε ότι ο όποιος αποχρωματισμός συμβαίνει σε περιορισμένη έκταση εξαιτίας της εφαρμογής. Αντίστοιχο φαινόμενο παρουσιάζεται και στην μελέτη του Cezar το 1998 [30], σε δοκίμια από Βρετανικούς ασβεστόλιθους. Πάντως δεν έχει μελετηθεί η επίδραση του αποχρωματισμού σε βάθος χρόνου.

2.1.3 Βιβλιογραφική έρευνα για την επιλογή των συνθέσεων που θα εφαρμοστούν

2.1.3.1 Ο ρόλος της συγκέντρωσης και της μεθόδου εφαρμογής

Για το σχηματισμό ενός επιτελεστικού προστατευτικού στρώματος οξαλικού ασβεστίου, είναι σημαντικό να προσδιοριστεί, τόσο η ελάχιστη απαιτούμενη συγκέντρωση οξαλικού αμμωνίου [27], όσο και ο βέλτιστος από πλευράς αποτελεσματικότητας και εφαρμογής τρόπος του εργαστηριακού διαλύματος AmOx.

Στις περισσότερες μελέτες, οι αποφάσεις για την συγκέντρωση AmOx, καθώς και τη μέθοδο και τη διάρκεια της εφαρμογής βασίζονται, σε μεγάλο βαθμό, στην εμπειρία. Η εφαρμογή, κατά τη διεθνή βιβλιογραφία γίνεται είτε με τη μέθοδο της επάλειψης (ή βουρτσίσματος), είτε με την εφαρμογή επιθέματος πολτού με κυτταρίνη ή με τη μέθοδο της εμβάπτισης.

Κατά την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε από τους Doherty *et. al* [27] προβλεπόταν: ομοιογενής ανάμιξη διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου (από 0,1 έως 5%) με κυτταρίνη ορισμένου βάρους ανάλογα με τον τύπο της (π.χ. κυτταρίνη arboce1 2/3 για τον τύπο 1000 και 1/3 για τον τύπο 200). Η παραμονή του μίγματος στο λίθινο δοκίμιο υπολογιζόταν από 2 λεπτά έως 36 ώρες και στη συνέχεια τα δοκίμια ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό και ξηραίνονταν σε κλίβανο με θερμοκρασία κάτω από 60 ° C για 3 ημέρες. Ένα δοκίμιο αφέθηκε χωρίς εφαρμογή ως «δοκίμιο αναφοράς», ενώ σε δύο δοκίμια τοποθετήθηκαν επιθέματα με διάλυμα οξαλικού αμμωνίου 0,4 και 5% αντίστοιχα σε όλες τις όψεις τους. Από τη μελέτη τους προέκυψε ότι μια επαρκής κάλυψη αποτελούμενη κυρίως από την πιο σταθερή μορφή του γουεβελίτη επιτυγχάνεται σε διάστημα περίπου 10 ωρών. Σύμφωνα με τους Doherty *et. al.* [27] για τις περιπτώσεις που εφαρμόστηκαν οι συγκεντρώσεις 0,1 και 0,2% κ.β. το αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός ενός στρώματος όχι ομοιόμορφου αλλά με κενές περιοχές ενδιάμεσα. Η εφαρμογή του 0,4% κ.β. διαλύματος αντίθετα παρατηρήθηκε ότι παρήγαγε μία πλήρη κάλυψη της επιφάνειας του μαρμάρου αποτελούμενη από διάφορα κρυσταλλικά στρώματα μικροσκοπικών συσσωματωμάτων, σε σύγκριση με την εφαρμογή του 5% που παρήγαγε μεγαλύτερους, πιο οριοθετημένους κρυστάλλους οξαλικού ασβεστίου. Η εφαρμογή με 2% δεν έδειξε κάποια ιδιαίτερη διαφορά έναντι αυτής με 5%.

Σε ανάλογη μελέτη του 2015 των Enrico Sassoni *et.al.* [32], χρησιμοποιήθηκε εφαρμογή διαλύματος οξαλικού αμμωνίου 5% κ.β. σε απιονισμένο νερό και τα δείγματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με βούρτσισμα μέχρι την εμφανή απόρριψη (15 εφαρμογές). Μετά την εφαρμογή, τα δείγματα τυλίχθηκαν σε πλαστική μεμβράνη, αφέθηκαν να αντιδράσουν για 48 ώρες, κατόπιν ξεπλύθηκαν με νερό και ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατήρησαν ότι μετά την εφαρμογή αυτής της συγκέντρωσης με βούρτσισμα, το διάλυμα

οξαλικού αμμωνίου διείσδυσε σε βάθος περί τα 10-15mm, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκαν νέοι μικρού μεγέθους κρύσταλλοι οξαλικού ασβεστίου στην επιφάνεια, κατά την παρατήρηση κατά πρόσωπο ή ακόμη και σε τομή στο SEM.

Την σύνθεση 5% AmOx πρότεινε και ο MauroMatteini [29]στη διεθνή συνάντηση επιστήμης και τεχνολογίας για την Πολιτιστική Κληρονομιά το 2007.

Η περιεκτικότητα αυτή (5% κ.β.) υιοθετήθηκε και από τους Mudronja et. al. (2013) [33], οι οποίοι συμπέραναν ότι οδηγούσε στην ανάπτυξη υψηλού ποσοστού CaOx, ανεξάρτητα από τον τρόπο εφαρμογής. Ακόμη, συμπέραναν ότι η επεξεργασία με εμβάπτιση με 5% οξαλικό αμμώνιο προάγει τη δημιουργία μεγαλύτερων κρυστάλλων και παχύτερο στρώμα οξαλικού ασβεστίου. Σύμφωνα με τους Mudronja et. al., το πάχος του στρώματος του οξαλικού ασβεστίου κυμαίνεται από 30 έως 40μm για την επεξεργασία με επάλειψη (βούρτσισμα) είτε με εμβάπτιση είτε και με επιθέματα 10 ωρών ή και περισσότερο. Οι ίδιοι θεωρούν ότι η εφαρμογή συμπυκνωμένων διαλυμάτων οξαλικού αμμωνίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία στρώματος μεγαλύτερου πάχους και μεγαλύτερων κρυστάλλων σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Στη συγκεκριμένη μελέτη, τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με βούρτσισμα έδειξαν παρόμοια αποτελέσματα σε σχέση με την ποσότητα του μονοένυδρο οξαλικού ασβέστιο (whewellite) που σχηματίστηκε στην επιφάνεια σε σύγκριση τόσο με τις κατεργασίες με επιθέματα όσο και με την εμβάπτιση εφαρμόζοντας ένα χρόνο επεξεργασίας 10 ωρών ή περισσότερο. Εκτός από το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο (whewellite), βρέθηκε να υπάρχει σαφώς διένυδρο οξαλικό ασβέστιο (whedellite) στα δοκίμια που εφαρμόστηκε οξαλικό αμμώνιο με πινέλο (βούρτσισμα). Ως τελικό συμπέρασμα αυτής της μελέτης, ειπώθηκε ότι για μεγάλες επιφάνειες η μεθοδολογία επάλειψης (βουρτσίσματος) μπορεί να εξεταστεί ως αποτελεσματική μέθοδος για τη δημιουργία ενός προστατευτικού στρώματος οξαλικού ασβεστίου παρόμοιου με αυτό που προκύπτει μετά από κατεργασία με επιθέματα διάρκειας 10 έως 15 ωρών, η οποία αποδείχθηκε ότι είναι επαρκής για την κάλυψη της επιφάνειας του λίθου[27].

Στην ίδια άποψη καταλήγουν οι Franzoni et. al [35] για τον τρόπο εφαρμογής ισχυριζόμενοι ότι παρόλο που η εφαρμογή με εμβάπτιση είχε ως αποτέλεσμα ένα υψηλότερο βάθος διείσδυσης από την εφαρμογή με το βούρτσισμα ή με επίθεμα, η εφαρμογή με το βούρτσισμα για ένα σύνολο 10 λεπτών σε περίοδο 1 ώρας βρέθηκε ότι παράγει μια στοιβάδα οξαλικού ασβεστίου παρόμοια με εκείνη που σχηματίζεται μετά από κατεργασία με επιθέματα για 10 ώρες ή περισσότερο.

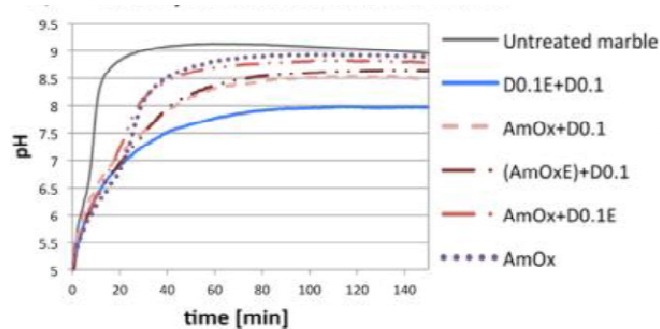
2.1.3.2 Η συνεισφορά της προσθήκης αιθανόλης

Έχει διαπιστωθεί ότι με την επίδραση της αιθανόλης στον ασβεστίτη δημιουργείται ένα ισχυρό στρώμα προσρόφησης, σε σχέση με το νερό. Έτσι η αιθανόλη προστίθεται σε μεθόδους σχηματισμού τεχνητού στρώματος οξαλικού ασβεστίου (CaOx), καθώς και σε μεθόδους σχηματισμού τεχνητού στρώματος υδροξυαπατίτη (HAP) προκειμένου να αυξηθεί η συνάφεια του σχηματιζόμενου στρώματος με το υπόστρωμα και να διερευνηθεί η επίδραση της μεικτής φύσης του διαλύτη.

Σύμφωνα με τους Graziani *et al.* (2016) [37], η αιθανόλη έχει διαπιστωθεί ότι είναι ένας τροποποιητής της ανάπτυξης του ασβεστίου και προσροφάται στον ασβεστίτη και στον υδροξυαπατίτη HAP. Σε σχετική μελέτη των Graziani *et al.* [38], η προσθήκη αιθανόλης οδήγησε σε καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας του μαρμάρου, με ταυτόχρονη μείωση στη ρηγμάτωση του παραγόμενου στρώματος HAP (υδροξυαπατίτη), καθώς και μείωση της συγκέντρωσης DAP (όξινο φωσφορικό διαμμόνιο. Ως ως εκ τούτου, διαπιστώθηκε μια ευεργετική επίδραση στην περίπτωση της στερέωσης του ζαχαροποιημένου μαρμάρου. Η διπλή επεξεργασία που περιλάμβανε την προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας αιθανόλης σε διάλυμα DAP με χαμηλή συγκέντρωση (0,1 M DAP) προκάλεσε σημαντική μηχανική βελτίωση, με μικρές μόνο αλλαγές στη θερμική συμπεριφορά και την αισθητική εμφάνιση. Αυτό υποδηλώνει ότι η προσθήκη αιθανόλης στο διάλυμα DAP ευνοεί τον σχηματισμό HAP και βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της εφαρμογής. Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι η δράση της αιθανόλης σε διαλύματα DAP δε διαφοροποιείται όταν ξεπεράσει το 0,5% v/v. [37].

Αντίστοιχες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στην ίδια μελέτη και με το οξαλικό αμμώνιο όπου, συγκρίνοντας την προσθήκη ή μη 0,5% κ.β αιθανόλης σε οξαλικό αμμώνιο (σε διπλή εφαρμογή), διαπιστώθηκαν ελάχιστα πλην όμως όχι αμελητέα οφέλη, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 4, όπου το οξαλικό αμμώνιο με προθήκη αιθανόλης (με κωδικό AmOxE), έχει καλύτερη συμπεριφορά από το οξαλικό αμμώνιο χωρίς αυτήν.

Κατά την παρούσα μελέτη επιλέχθηκε να δοκιμαστεί η προσθήκη αιθανόλης σε διάλυμα χαμηλής περιεκτικότητας 0,5% v/v EtOH, έτσι ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της στην αποτελεσματικότητα των συνθέσεων.



Σχήμα 4. Αντοχή σε όξινο pH έναντι του χρόνου για: φυσικό μάρμαρο, διπλή εφαρμογή DAP με και χωρίς προσθήκη αιθανόλης, διπλή εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου και DAP, διπλή εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου με προσθήκη αιθανόλης και DAP, διπλή εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου και DAP με προσθήκη αιθανόλης και σκέτου οξαλικού αμμωνίου.

2.1.3.3. Η χρήση διαφορετικών οξαλικών ενώσεων σε ασβεστιτικό υπόστρωμα

Διαφορετικά είδη επεξεργασίας με οξαλικό που έχουν προταθεί κατά καιρούς για την προστασία του μαρμάρου βασίζονται στο οξαλικό αμμώνιο, στο οξαλικό δι-αιθύλιο ή ακόμη και στο οξαλικό οξύ [40, 41].

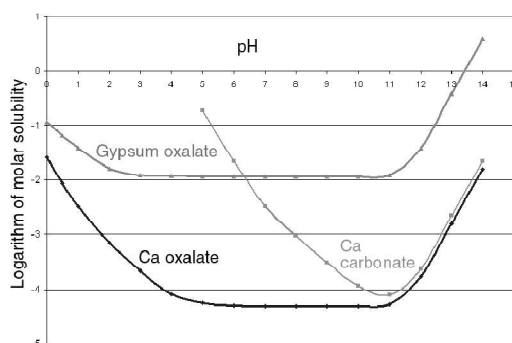
Η μετατροπή του ασβεστίτη σε οξαλικό ασβέστιο διέπεται από δύο παράλληλες διαδικασίες: α) διάλυση του ασβεστιτικού υποστρώματος και β) κατακρήμνιση του οξαλικού ασβεστίου. Η διαδικασία διάλυσης /κατακρήμνισης λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού.

Από τους Burgos-karaeta(2017) [40] προτείνεται η χρήση οξαλικού οξέος (χαμηλού pH) γιατί διαπιστώνεται η ψευδομορφική αντικατάσταση του ασβεστίτη από το οξαλικό ασβέστιο, κατά την προαναφερθείσα διπλή διαδικασία. Αντίθετα, στην ίδια μελέτη διαπιστώνεται μια μη ψευδομορφική αντικατάσταση και μια ασύμμετρη σχέση μεταξύ της καταβύθισης οξαλικού ασβεστίου και της διάλυσης του ασβεστιτικού υποστρώματος, κατά την εφαρμογή των συνθέσεων AmOx. Αυτές οι συνθήκες (pH περίπου 7), κατά τους Burgos-karaeta(2017) οδηγούν επίσης σε μεγαλύτερους και μη προσανατολισμένους κρυστάλλους που αυξάνουν το πορώδες της επιφάνειας.

Ωστόσο, η γενικότερη τάση της διεθνούς έρευνας υπαγορεύει την αποφυγή χρήσης ισχυρά όξινων ή ισχυρά αλκαλικών ουσιών, αφού έχουν σημειωθεί οι αρνητικές τους συνέπειες [31]. Για παράδειγμα οι αλκαλικές κατεργασίες, ιδιαίτερα το ανθρακικό αμμώνιο, μπορεί να προκαλέσουν αποχρωματισμό.

2.1.3.4. Η εξέταση της ανθεκτικότητας του τεχνητού οξαλικού στρώματος σε όξινο περιβάλλον

Όπως έχει αναφερθεί, το οξαλικό ασβέστιο είναι συστατικό της φυσικά γερασμένης πάτινας που εντοπίζεται συχνά σε αρχαία μνημεία δρώντας ως παθητικοποιητικός παράγοντας για την επιφάνεια σε όξινο περιβάλλον (πχ όξινη βροχή). Η δράση της φυσικής πάτινας οφείλεται καθαρά στο γεγονός ότι το οξαλικό ασβέστιο είναι σημαντικά πιο δυσδιάλυτο από το ανθρακικό ασβέστιο ακόμη και σε όξινο περιβάλλον με pH μικρότερο από 7 [32] (Σχήμα 5). Η διαλυτότητα του οξαλικού ασβεστίου είναι πολύ χαμηλή συγκρινόμενη με τις αντίστοιχες του ανθρακικού ασβεστίου και της γύψου ενώ διατηρείται χαμηλή περισσότερο από του ανθρακικού ασβεστίου σε ένα αρκετά δυνατό όξινο περιβάλλον.



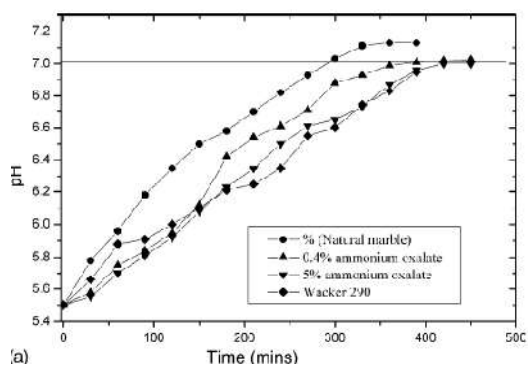
Σχήμα 5. Λογαριθμικό γράφημα διαλυτότητας γύψου, οξαλικού ασβεστίου και ανθρακικού ασβεστίου ανάλογα με το PH.

Ακολουθεί η περιγραφή της μελέτης των B. Doherty *et al.* [27] στην οποία εξέθεσαν σε διάλυμα ασθενούς οξέος (pH 5.5) δοκίμια από μάρμαρο Carrara, είχαν εφαρμοστεί οι βέλτιστες συνθέσεις (0,4% AmOx και 5% AmOx) και αποτιμήθηκε η ανθεκτικότητά τους.

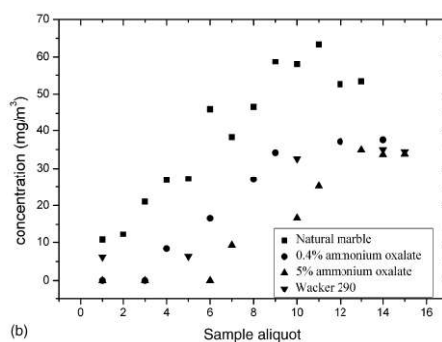
Στα συμπεράσματά τους οι Doherty *et al.* (2007) ισχυρίζονται ότι η επεξεργασία έχει προστατεύσει την επιφάνεια, ενώ συμπεραίνουν ότι η θεραπεία με 5% οξαλικό αντιστάθηκε στην όξινη προσβολή καθώς οι κρύσταλλοι οξαλικού κάλυψαν πλήρως την επιφάνεια μετά την προσβολή. Αντιθέτως, η επεξεργασία με 0.4% οδήγησε σε μερική αποκόλληση του προστατευτικού επιστρώματος. Εν τούτοις μπορεί να αναφερθεί ότι η χαμηλότερης συγκέντρωσης εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου προστατεύει επίσης το μάρμαρο επειδή η επιφανειακή αποικοδόμηση δεν ήταν τόσο σοβαρή όσο εκείνη που παρατηρήθηκε στο φυσικό μάρμαρο, στο οποίο δεν είχε εφαρμοστεί προστατευτικό στρώμα.

Η γραφική παράσταση του pH σε σχέση με το χρόνο (Σχήμα 6) μας δείχνει ότι στο τέλος το δοκίμιο που φαίνεται ότι αντιστάθηκε περισσότερο, είναι το δοκίμιο που είναι επεξεργασμένο με οξαλικό αμμώνιο περιεκτικότητας 5%. Είναι αξιοσημείωτο ότι το pH του δείγματος αναφοράς φτάνει και ξεπερνάει στο 7 πολύ πιο γρήγορα από οποιοδήποτε από

τα κατεργασμένα με οξαλικό αμμώνιο δείγματα, τα οποία ακολουθούν επίσης ανοδική πορεία, αλλά το pH του δοκιμίου με την κατεργασία με 5% οξαλικό αμμώνιο σταθεροποιείται πιο γρήγορα στο 7 από το δοκίμιο με την κατεργασία 0,4%, ενδεχομένως υποδεικνύοντας ότι το δείγμα αυτό προστατεύεται λιγότερο έναντι της όξινης προσβολής. Επομένως, η μέθοδος προστασίας τεχνητού οξαλικού ασβεστίου παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στην επίδραση οξέων, γεγονός που είναι αρκετά ενθαρρυντικό ως προς τη χρήση της ως αποτελεσματική προστατευτική αγωγή.



(α) Μετά από όξινη προσβολή: γραμμική γραφική παράσταση του pH σε σχέση με το χρόνο.



(β) Μετά από όξινη προσβολή: Γραφική παράσταση διαφοράς του χρόνου συναρτήσει της συγκεντρώσεως του Ca για καθένα από τα δείγματα

Σχήμα 6. Γραφικές παραστάσεις δοκιμίων από μάρμαρο Carrara κατεργασμένων με οξαλικό αμμώνιο μετά από όξινη προσβολή.

2.2 Η κατεργασία των μαρμάρων από την κατασκευή στην αρχαιότητα έως τις εργασίες αναστήλωσης σήμερα

Οι λίθοι που προορίζονταν για αρχιτεκτονικούς σκοπούς εξορύσσονταν στα λατομεία από ειδικούς τεχνίτες τους λατόμους ή λιθοτόμους. Μετά την λατομία ή τομή μέσω της οποίας αποσπούσαν τον όγκο του πετρώματος, αυτός υφίστατο αδρή κατεργασία επί τόπου, ώστε να λάβει περίπου την γενική μορφή για την οποία προοριζόταν [1] αναλόγως με τη θέση που θα καταλάμβανε στο οικοδόμημα. Έτσι «απελευθερωνόταν» ο λίθος από περιττό βάρος και η μεταφορά του γινόταν με μεγαλύτερη ευχέρεια. Η πρώτη αυτή εργασία γινόταν με ειδικά σφυριά και ονομαζόταν «πελέκησις» ενώ σήμερα λέγεται «σαλιάντισμα» [1] ή σαιλάτισμα⁴. Το γεγονός ότι λάμβανε χώρα στο λατομείο αποδεικνύεται από πολλά αρχιτεκτονικά και γλυπτικά τεμάχια π.χ. κορμοί κίωνων, κιονόκρανα κλπ που σώζονται κατά

⁴Κατά τους σημερινούς μαρμαροτεχνίτες.

χώρα στα λατομεία. Πρέπει να σημειωθεί ότι ήδη κατά την εξόρυξη υπήρχε πρόνοια ώστε αναλόγως με την κατακόρυφη ή οριζόντια τοποθέτηση των λίθων στο μνημείο να γίνεται και η αντίστοιχη κατεύθυνσης κατεργασία. Κατά την κατεργασία μεγάλων τεμαχίων όπως για παράδειγμα αυτήν των επιστυλίων η κατακόρυφη τοποθέτηση των στρώσεων των μαρμάρων επιβαλλόταν για λόγους αύξησης της ροπής αδράνειας ώστε να είναι περισσότερο ασφαλής η χρήση. Παράλληλα, η κατασκευή τόσο μεγάλων αρχιτεκτονικών μελών από περισσότερα του ενός τεμαχίου, εξασφαλίζει τη στήριξη του επιστυλίου σε περίπτωση θραύσης του ενός τεμαχίου αλλά γινόταν και για λόγους οικονομίας επειδή η εξόρυξη και η μεταφορά ενός ογκώδους τεμαχίου ήταν δυσκολότερη από την κατασκευή δύο (π.χ. Θησείο, Σούνιο) ή ακόμη και τριών τεμαχίων (Παρθενώνας) [1].

Στη συνέχεια μετά το στάδιο της εξόρυξης γινόταν η μεταφορά τους είτε διά ξηράς είτε διά θαλάσσης στο εργοτάξιο και συνεχιζόταν η λεπτομερής επεξεργασία (λάξευση). Την κατεργασία των λίθων οι αρχαίοι την καλούσαν «εργασίαν» και την πραγματοποιούσαν ειδικοί τεχνίτες οι λεγόμενοι λιθουργοί ή λιθοξόοι, ενώ τα ειδικά εργαλεία ονομάζονταν λιθουργικά σιδήρια ή απλώς σιδήρια ή και λαξευτήρια [1]. Για τους αρχαίους η κατεργασία των μεγάλων επιφανειών βασιζόταν κυρίως στη χρήση των κρουόντων εργαλείων, ενώ τα κρουόμενα χρησιμοποιήθηκαν συχνά, κατά μήκος των ακμών των όγκων, ή κατά μήκος των ορίων της προς κατεργασία επιφάνειας. Στις συγκεκριμένες περιοχές, τα πλήγματα έπρεπε να είναι απολύτως ελεγχόμενα. Η κατεργασία βασιζόταν σε κάποιες αρχές, προχωρούσε σε στάδια, και αναλόγως προς τα χρησιμοποιούμενα εργαλεία, η επιφάνεια μορφοποιούνταν με διαφορετικό τρόπο. Εκτός από το μέγεθος, αυτό που χαρακτηρίζει κυρίως ένα εργαλείο, είναι το είδος της εκτελούμενης με αυτό κατεργασίας, δηλαδή η λειτουργία του και αντιστοίχως η μορφή του [50]. Η αλλαγή στο μέγεθος των αφαιρούμενων τεμαχίων, συνεπάγεται και αλλαγή του μεγέθους των αντιστοίχως απαιτούμενων δυνάμεων, και συνεπώς του μεγέθους του ίδιου του εργαλείου. Ελάχιστα είναι τα εργαλεία εκείνα που δρουν κατά έναν μόνο τρόπο. Συνήθως η δράση τους είναι συνδυαστική, η τυπική όμως είναι αυτή που τα διακρίνει από τα υπόλοιπα. Οι τρόποι λειτουργίας των εργαλείων μπορούν να αναχθούν σε πέντε βασικά είδη δράσης:

Τη σχιστική, την κρουστική, την αποτμητική, τη συντριπτική, και τέλος την αποτριπτική. Η λάξευση της επιφάνειας ενός λίθου γινόταν ανάλογα με τη θέση του στην οικοδομή και ήταν άλλη για το πρόσωπο της πέτρας, άλλη για τις οριζόντιες ή κατακόρυφες έδρες και άλλη για τις αθέατες όψεις της [51].

Στο λατομείο γίνεται το γώνιασμα, η εξασφάλιση των ακμών, το ξεβελόνισμα, η τοποθέτηση των οδηγών, ο έλεγχος και το «στρώσιμο». Κάθε γλυφή κατεργάζεται με οδοντωτό εργαλείο: φαγάνα, ντισλίδικο, ντισλιδάκι. Ακολουθείται συνήθως από μια αντίστοιχη κατεργασία με γραμμικό εργαλείο: λάμα, λαμάκι, γλώσσα αντίστοιχου μεγέθους και σχήματος. Το πρώτο αφαιρεί, το δεύτερο ισιώνει, αφαιρώντας τις «δοντιές». Το σχέδιο γίνεται με μολύβι ενώ παλαιότερα γινόταν με κεραμίδι ή γλαστρί όπως λεγόταν, ή με χόρτο και οι γραμμές χαράσσονταν με λαμάκι και κομπάσσο. Οι ασκάλιστες επιφάνειες τρίβονταν με λειαντικούς λίθους: πουριά, σμυρίγια και ενίοτε στυλβώνονταν. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να διευκρινιστούν ακριβώς τα στάδια, κατά τα οποία χρησιμοποιούνται ακόμη τα παραδοσιακά εργαλεία, όπως επίσης και οι τύποι των σύγχρονων εργαλείων που τα αντικατέστησαν σε ορισμένες φάσεις των εργασιών. Τα «χοντρά» εργαλεία, δηλαδή οι φαγάνες και τα βελόνια έχουν δώσει τη θέση τους στο κοφτάκι. Οι λάμες που χρησιμοποιούνται κυρίως στο στάδιο της τριβής και λείανσης έχουν αντικατασταθεί από το γωνιακό λειαντήρα (σβουράκι). Εργαλεία για πλάσιμο όπως είναι η γλώσσα, ή το λουκλούδικο για το φορμάρισμα, έχουν υποκατασταθεί από τη φρέζα. Το κοφτάκι, ο γωνιακός λειαντήρας (το σβουράκι), και η φρέζα δουλεύονται στο στάδιο του πλασίματος. Παρά τις αλλαγές που φέρνει η τεχνολογία και στον τομέα της αναστήλωσης, τα παραδοσιακά εργαλεία συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται στην περίπτωση της κατασκευής των συμπληρωμάτων και της μορφοποίησης των αναθυρώσεων πράγμα που σημαίνει πρακτικά ότι αξιοποιούνται μέχρι το προτελευταίο στάδιο της τελικής επιφάνειας. Μετά το στάδιο αυτό, ακολουθεί η τριβή που παλαιότερα γινόταν με πλάνη ή με τη χρήση της καλύμπρας - μεγάλη ατσάλινη πλάκα επί της οποίας υπάρχουν προσαρμοσμένα χωνιά που περιέχουν άμμο- ενώ σήμερα η τριβή γίνεται είτε στο χέρι με γυαλόχαρτο ή με μηχανικά μέσα (σβουράκι) [51].

Στον Πίνακα 2, παρουσιάζονται τα στάδια που ακολουθούσαν οι μαρμαρογλύπτες κατά την αρχαιότητα από την απόσπαση του μαρμάρινου όγκου από το λατομείο και μετά, καθώς και τα στάδια της σημερινής κατεργασίας που ακολουθούν το ίδιο μοτίβο.

Πίνακας 2. Τα στάδια της κατεργασίας του μαρμάρου από την αρχαιότητα έως σήμερα στις μη σκαλιστές επιφάνειες.

Τα στάδια κατεργασίας μαρμάρου κατά την αρχαιότητα	Εργαλείο της αρχαίας κατεργασίας	Εργαλείο της σημερινής κατεργασίας (Χειροποίητη διαδικασία)	Τα στάδια κατεργασίας στη σημερινή εποχή.	Διαδικασία με μηχανικά μέσα
1 ^ο στάδιο Ξεχόντρισμα		Βελόνι	1 ^ο στάδιο Ξεχόντρισμα	Κόφτης
2 ^ο στάδιο Ίσιωμα		Ντισλίδικο Λάμα	2 ^ο στάδιο Ίσιωμα	Γωνιακός λειαντήρας (σβουράκι)
3 ^ο στάδιο Λείανση	Σμυρίγλι ή ξύστρα	Γυαλόχαρτο	3 ^ο στάδιο Λείανση	Γυαλόχαρτο

2.3 Επιφανειακή υφή και τραχύτητα.

2.3.1 Τραχύτητα [52,53,54,56]

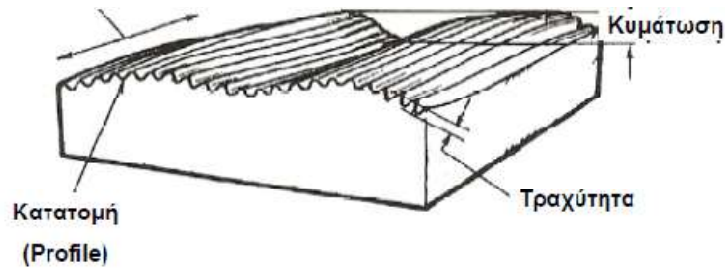
Τοπογραφία Επιφανειών

Στα στερεά σώματα, η έννοια της **απολύτως λείας επιφάνειας**, -μιας επιφάνειας, δηλαδή, όλα τα άτομα της οποίας ανήκουν στο ίδιο γεωμετρικό επίπεδο,- δεν είναι εφικτό να υλοποιηθεί. Ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού, από το οποίο είναι κατασκευασμένο το στερεό, και τον τρόπο δημιουργίας των εξωτερικών επιφανειών του (τεχνική παραγωγής στερεού, κατεργασία μορφοποίησης, διεργασία επιφανειακής ενίσχυσης), η έννοια του λείου δύναται να προσεγγιστεί περισσότερο ή λιγότερο. Η παρατήρηση της επιφάνειας, ακόμη και σε ατομικό επίπεδο, θα αναδείξει ανωμαλίες της γεωμετρίας της, με τη μορφή διαδοχικών εξάρσεων/βυθίσεων του ανάγλυφου, το σύνολο των οποίων συνιστά την **επιφανειακή τοπογραφία**.

2.3.2 Παράμετροι εξέτασης της υφής των επιφανειών

Στη συνέχεια είναι σημαντικό να διευκρινιστούν οι όροι που σχετίζονται με την υφή μιας επιφάνειας καθώς και να τεθούν οι σχετικές παράμετροι. Καταρχάς τα δύο βασικά χαρακτηριστικά της υφής μιας επιφάνειας (Σχ. 7) είναι η τραχύτητα και η κυμάτωση :

Κατεύθυνση



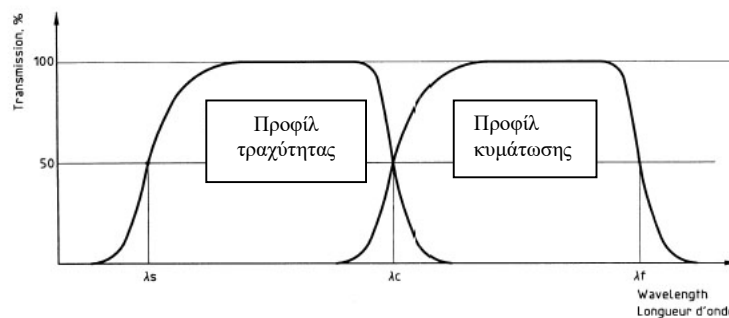
Σχήμα 7.Επιφανειακή Υφή [48].

Τραχύτητα Επιφάνειας (roughness)

Ο όρος «τραχύτητα επιφάνειας», ή πιο συχνά τραχύτητα, είναι ένας τρόπος μέτρησης της υφής μιας επιφάνειας και χρησιμοποιείται για την περιγραφή των γεωμετρικών αποκλίσεων της επιφάνειας από την επιπεδότητα. Υπολογίζεται από τις κατακόρυφες αποκλίσεις της πραγματικής επιφάνειας από την ιδανική μορφή του. Εάν αυτές οι αποκλίσεις είναι μεγάλες, η επιφάνεια είναι τραχιά. Αντίστοιχα αν είναι μικρές η επιφάνεια είναι ομαλή.

Κυμάτωση (Waviness)(Σχ. 8)















Πρόκειται για το συστατικό της υφής πάνω στο οποίο τοποθετείται η τραχύτητα περιλαμβάνοντας τις μεγαλύτερες αποκλίσεις της επιφάνειας από το βασικό σχήμα της.



Σχήμα 8.Χαρακτηριστικά μετάδοσης των προφίλ της τραχύτητας και της κυμάτωσης.

Προφίλ επιφάνειας

Το προφίλ της επιφάνειας προκύπτει από την τομή της πραγματικής επιφάνειας και ενός επιπέδου κάθετου σε αυτήν. Υπάρχουν τρία διαφορετικά είδη προφίλ: το πρωταρχικό προφίλ και δύο προφίλ που προκύπτουν από το πρωταρχικό με τη χρήση των φίλτρων ($\lambda_s, \lambda_c, \lambda_f$) τα οποία είναι το προφίλ τραχύτητας με το οποίο υπολογίζονται όλες οι παράμετροι ταχύτητας και το προφίλ κυμάτωσης.

TYPE	LAY	SYMBOL
Parallel		
Perpendicular		
Crossed		
Multidirectional		
Particulate		
Circular		
Radial		

Σχήμα 9. Διαφορετικοί τύποι κατευθύνσεως.

Φίλτρα προφίλ

Για τον καθορισμό της τραχύτητας και της κυμάτωσης χρησιμοποιούνται τα φίλτρα προφίλ έτσι ώστε να διαχωρίζονται τα προφίλ σε στοιχεία βραχέων κυμάτων και μακριών κυμάτων. Πιο συγκεκριμένα το φίλτρο **λs** καθορίζει την τομή της τραχύτητας με τα ακόμη πιο βραχέα στοιχεία των κυμάτων της επιφάνειας, το φίλτρο **λc** την τομή των στοιχείων της τραχύτητας και της κυμάτωσης, και τέλος το φίλτρο **λf** την τομή ανάμεσα στην κυμάτωση και τα πιο μεγάλου μήκους στοιχεία της επιφάνειας [52].

Η διαφορά μεταξύ της τραχύτητας και της κυμάτωσης είναι μόνο στην κλίμακα. Το μήκος αποκοπής στο οποίο υπολογίζεται η κυμάτωση αναφέρεται στο μήκος κάτω του οποίου αποκόπτονται οι ανωμαλίες ωστόσο το μήκος δειγματοληψίας πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το αποκοπής.

Κατεύθυνση (Lay)

Καθώς η επιφανειακή υφή καθορίζεται από την μέθοδο κατεργασίας και τη γεωμετρία της, το σχήμα και η μορφή των διευθύνσεων των σχημάτων που παράγονται από τις μηχανικές κατεργασίες διαφέρουν αναλόγως. Για παράδειγμα μπορεί να είναι μονής κατεύθυνσης ή διασταυρούμενης ή ακόμη και κυκλικής, ακτινωτής, τοξοειδούς κλπ. [52].

2.3.2.1 Παράμετροι μέτρησης τραχύτητας

Το καθοριστικό στοιχείο της ποιότητας μιας επιφάνειας (όσον αφορά τα τριβολογικά φαινόμενα) είναι η τραχύτητα. Η τιμή της τραχύτητας είναι ένα μέγεθος στοχαστικό.

Ουσιαστικά η τραχύτητα δεν μετράται αλλά χαρακτηρίζεται. Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορα μέτρα τραχύτητας (που ανήκουν και στα δύο παραπάνω συστήματα) με ποικίλα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Οι παράμετροι μέτρησης της τραχύτητας μπορούν χονδρικά να ταξινομηθούν σε παραμέτρους εύρους, διαστημάτων στατιστικές και άλλες όπως η R_{DelQ} (μέση τιμή τετραγώνων όλων των τοπικών κλίσεων) και η r_p (ακτίνα καμπυλότητας των κορυφών του περιγράμματος). Ωστόσο υπάρχουν τρία χαρακτηριστικά μήκη που συνδέονται με τον αριθμητικό προσδιορισμό της τοπογραφίας της επιφάνειας:

i) Το **μήκος δειγματοληψίας (sampling-length)**, που είναι το μήκος της επιφάνειας στο οποίο γίνεται μία απλή εκτίμηση των παραμέτρων. Είναι το μήκος στο οποίο μετριέται η παράμετρος, έχει στατιστική σημασία χωρίς να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να περιλαμβάνει τυχαίες λεπτομέρειες.

ii) Το **μήκος αποτίμησης (evaluationlength – lengthscale)**, είναι το μήκος της επιφάνειας που γίνεται η μέτρηση. Μπορεί να περιλαμβάνει διάφορα μήκη δειγματοληψίας. Η τελική μέτρηση είναι η μέση αριθμητική τιμή των επιμέρους μετρήσεων που έγιναν σε κάθε ένα από τα μήκη δειγματοληψίας, του υπολογιζόμενου μήκους.

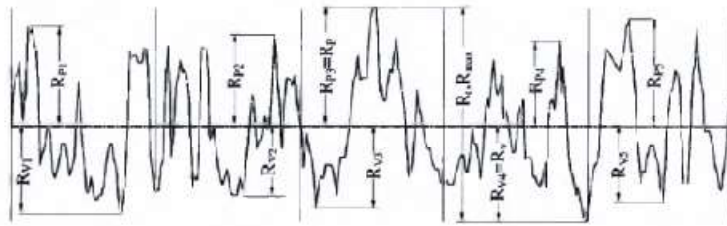
iii) Το **συνολικό μήκος σάρωσης του στυλίσκου** κατά τη μέτρηση. Είναι μεγαλύτερο από το μήκος αποτίμησης, αφού περιλαμβάνει και τα διαστήματα επιτάχυνσης και επιβράδυνσης του στυλίσκου στα οποία δε γίνεται μέτρηση.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό μήκος επίσης μεγάλης σπουδαιότητας είναι το **μήκος cut-off**. Αυτό είναι ισοδύναμο με το δειγματοληπτικό μήκος. Η διάκριση μεταξύ του cut-off και του δειγματοληπτικού μήκους είναι πολύ σημαντική. Το δειγματοληπτικό μήκος είναι ένα φυσικό μήκος της επιφάνειας. Το cut-off είναι το μέσο, μέσω του οποίου η κυματομορφή του δημιουργούμενου περιγράμματος γίνεται για να προσομοιώσει το αποτέλεσμα του περιορισμού της εκτίμησης στο δειγματοληπτικό μήκος. Για ευκολία το cut-off αναφέρεται ως ισοδύναμο δειγματοληπτικό μήκος.

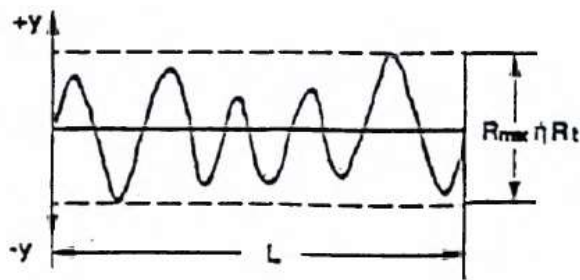
Παράμετροι εύρους

Οι παράμετροι εύρους καθορίζονται αποκλειστικά από τα ύψη των κορυφών ή των κοιλάδων, ή και των δύο, ανεξαρτήτως των οριζόντιων διαστημάτων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι εξής: R_a , R_q , R_t , R_{zdin} , R_p , R_v , R_{tp} .

Το **μέγιστο βάθος R_t** είναι η υψομετρική διαφορά της υψηλότερης κορυφής των επιφανειακών ανωμαλιών από τη βαθύτερη κοιλάδα (εντός του δειγματοληπτικού μήκους), (Σχήματα 10, 11) [56].



Σχήμα 10.Γεωμετρικά χαρακτηριστικά του R_t .



Σχήμα 11.Γεωμετρικά χαρακτηριστικά του R_t .

Το μέγεθος R_t μετράται πολύ εύκολα, έχει όμως το μειονέκτημα να παρουσιάζει ευαισθησία σε τυχαίες τοπικές ανωμαλίες (π.χ. αμυχή στην επιφάνεια) που βρίσκονται συμπτωματικά μέσα στο μήκος δειγματοληψίας.

Η R_a είναι η **μέση αριθμητική τραχύτητα** και παριστάνει τη μέση τιμή των αποκλίσεων όλων των σημείων του πραγματικού προφίλ από τη μέση γραμμή μέσα στο δεδομένο μήκος δειγματοληψίας [56]. Η εκτίμηση της παραμέτρου R_a υπολογιζόταν πολύ εύκολα από το ίδιο το γράφημα του προφίλ στα παλαιότερα όργανα και ήταν η πρώτη που χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή της τραχύτητας μιας επιφάνειας, πριν γίνουν διαθέσιμα τα σύγχρονα όργανα μέτρησης της τραχύτητας [52].

Σήμερα, υπάρχει η τάση να υπολογίζουμε την τραχύτητα με χρήση της παραμέτρου R_q , δεδομένου ότι στατιστικά οι τιμές του μέσου των τετραγώνων των συντεταγμένων είναι σημαντικότερες από τον αριθμητικό μέσο των συντεταγμένων. Στον υπολογισμό των τετραγώνων των συντεταγμένων, τα σφάλματα των ηλεκτρικών φίλτρων του οργάνου μπορούν να αγνοηθούν ως ασήμαντα, σε αντίθεση με την επίδραση που έχουν στον υπολογισμό του αριθμητικού μέσου των συντεταγμένων.

Η **μέση τετραγωνική τιμή της τραχύτητας R_q ή R_{rms}** [52,56] ουσιαστικά είναι η τυπική απόκλιση των αποστάσεων των κορυφών, και των εσοχών από τη μέση γραμμή. Είναι περισσότερο ευαίσθητη από την R_a σε περιπτώσεις μεγάλων αποκλίσεων από τη μέση

γραμμή, κάτι που αποτελεί μάλλον μειονέκτημα για το γενικό χαρακτηρισμό της επιφάνειας. Ωστόσο έχει το πλεονέκτημα, η μέτρηση μέσω ηλεκτρικού σήματος να είναι απλούστατη αφού μετράται η ενδεικνυόμενη τιμή του σήματος που παράγεται από το τραχύμετρο και δεν απαιτείται καμία περαιτέρω επεξεργασία. Η τιμή της προκύπτει συνήθως κατά 10% περίπου μεγαλύτερη από το μέσο ύψος Ra.

Η **Rz_{din}**, είναι η **μέση τιμή της απόστασης** μεταξύ των πέντε υψηλότερων κορυφών και των πέντε χαμηλότερων κοιλάδων.

Η **Rp** είναι το **μέγιστο ύψος από τη μέση γραμμή** μέσα στο μήκος δειγματοληψίας και ουσιαστικά δείχνει την απόσταση των μέγιστων κορυφών των ανωμαλιών από τη μέση στάθμη της επιφάνειας.

Η **Rv**, είναι το **μέγιστο βάθος του περιγράμματος** από τη μέση γραμμή εντός του μήκους δειγματοληψίας.

Η **Rtp** είναι η **καμπύλη της φέρουσας επιφάνειας** και παριστάνει την αθροιστική συχνότητα εμφάνιση ύψους ανωμαλίας μεγαλύτερου από δεδομένη στάθμη και καθορίζεται από ένα συγκριτικά μικρό δείγμα της επιφάνειας και αγνοεί τις ανωμαλίες που μπορεί να οφείλονται στην κυμάτωση. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν παράμετροι εύρους και διαστήματος συγκεκριμένα η **Rq**, η **Rt** και η **RSm**.

Παράμετροι διαστήματος

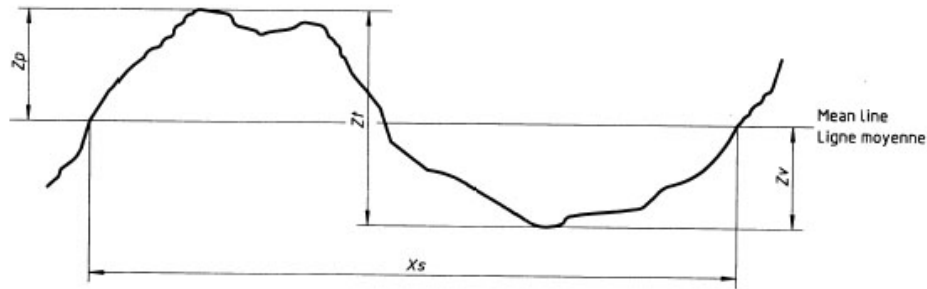
Οι παράμετροι διαστήματος, καθορίζονται αποκλειστικά από τα διαστήματα των ανωμαλιών κατά μήκος της επιφάνειας. Στην κατηγορία αυτή ανήκει η παράμετρος RSm.

Η **RSm** είναι μέση τιμή των ευρών **xst**ων στοιχείων προφίλ(Σχ. 12) (διαστημάτων μεταξύ των κορυφών⁵ του περιγράμματος κατά μήκος της μέσης γραμμής ή γραμμής αναφοράς) και υπολογίζεται στο μήκος δειγματοληψίας.

Εξίσωση 1

$$RSm = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Xsi$$

⁵Μία κορυφή είναι το υψηλότερο σημείο ανάμεσα σε ένα προς τα πάνω και ένα προς τα κάτω πέρασμα του περιγράμματος από την κεντρική γραμμή.



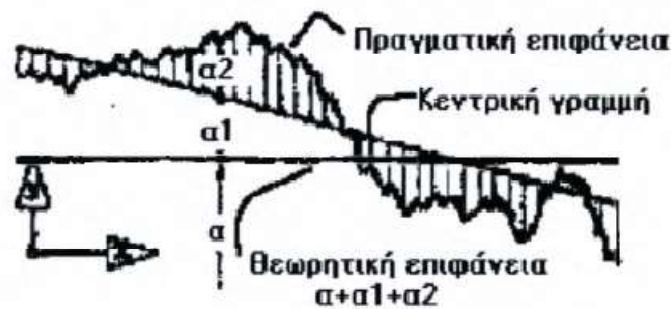
Σχήμα 12.Στοιχείο προφίλ.

Διευκρινιστικοί όροι[52, 54].

Γραμμή μέση ή αναφοράς (mean or reference line)

Η μέση γραμμή ή γραμμή αναφοράς υιοθετείται για όλες τις παραμέτρους. Ουσιαστικά είναι μια ευθεία γραμμή που διατρέχει όλο το προφίλ, έχοντας ως χαρακτηριστικό ότι το άθροισμα των περιοχών πάνω από τη γραμμή αυτή είναι ίσο με το αντίστοιχο των περιοχών κάτω από αυτή. Μπορεί να ειπωθεί ότι είναι ένα είδος «κέντρου βάρους» του προφίλ της επιφάνειας [52].

Ο καθορισμός της μέσης γραμμής στα τραχύμετρα στυλίσκου αυτά είναι πρακτικά ανέφικτος και γι' αυτό αντικαταστάθηκε η μέση γραμμή από την κεντρική γραμμή (centre line) (Σχ. 12, 13) που ορίζεται απλούστατα (μόνο μία εμβαδομέτρηση) [53,54].



Όπου a_1 : σφάλμα μορφής και, a_2 : σφάλμα που οφείλεται στις ανωμαλίες της επιφάνειας

Σχήμα 13.Απόκλιση θεωρητικής και πραγματικής επιφάνειας.

Η κεντρική γραμμή της επιφάνειας (Σχήμα 13) είναι μια φανταστική γραμμή που παριστάνει (κατά προσέγγιση) την επιφάνεια, αν δεν υπήρχαν ανωμαλίες αλλά μόνο σφάλμα μορφής. Ορίζεται ως την παράλληλη γραμμή προς τη γενική κατεύθυνση του πραγματικού περιγράμματος της επιφάνειας, τέτοια ώστε τα αποκοπτόμενα εμβαδά μεταξύ αυτής και

του πραγματικού περιγράμματος, προς τα άνω και προς τα κάτω να είναι ίσα, για προκαθορισμένο μήκος L , που λέγεται "μήκος δειγματοληψίας".

Στοιχείο προφίλ

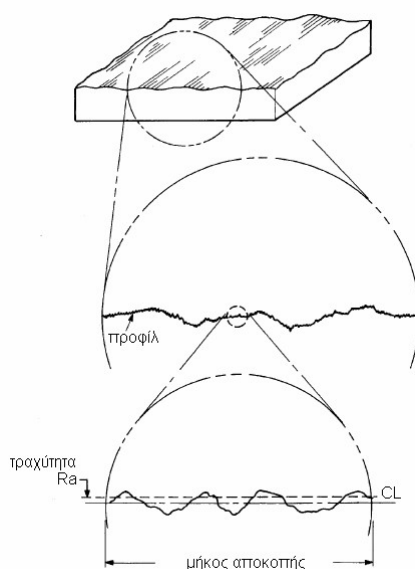
Περιλαμβάνει μία κορυφή και τη διπλανή κοιλάδα του προφίλ, (Σχήμα 12).

Εύρος στοιχείου προφίλ X_s

Το μήκος του τμήματος της μέσης γραμμής – mean line που τέμνει το στοιχείο του προφίλ (εικόνα 2.2.1.7).

Μέτρηση γεωμετρικών αποκλίσεων επιφανειών σε δυο διαστάσεις

Η κατατομή (profile) της επιφάνειας προσδιορίζεται με την ιχνηλάτηση των ανωμαλιών της (Σχήμα 14), με τη χρήση τεχνικών που στηρίζονται σε μηχανικά, ηλεκτρικά ή οπτικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη σάρωση της επιφάνειας σε μια ευθεία. Οι διατάξεις με τις οποίες επιτυγχάνεται η ιχνηλάτηση καλούνται: **κατατομόμετρα** ή **προφιλόμετρα** ή **τραχύμετρα**. Ανάλογα με το φαινόμενο στο οποίο στηρίζεται η λειτουργία τους, διακρίνουμε τα: **μηχανικά ταχύμετρα**, **ηλεκτρομηχανικά τραχύμετρα**, **οπτικά προφιλόμετρα**, κλπ. Από το σύνολο των υφιστάμενων τεχνικών, οι ηλεκτρομηχανικές αποδείχθηκαν οι πιο εύχρηστες και κατάλληλες για γρήγορη και αξιόπιστη αξιολόγηση της ποιότητας της επιφάνειας, διότι επιτρέπουν, αφενός την άμεση καταγραφή/ αναπαραγωγή της κατατομής, και αφετέρου την ποσοτικοποίησή της, με τον υπολογισμό διαφόρων **μέτρων τραχύτητας**.



Σχήμα 14. Διαδοχικές μεγεθύνσεις πραγματικών επιφανειών.

Κεφάλαιο 3. Πειραματικό μέρος

1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Το πειραματικό μέρος σχεδιάστηκε με απώτερο σκοπό την εφαρμογή 4 διαφορετικών συνθέσεων του οξαλικού αμμωνίου (AmOx) σε διαφορετικά κατεργασμένες επιφάνειες πεντελικού μαρμάρου και την αποτίμηση της αποτελεσματικότητάς τους. Για την υλοποίηση του πειραματικού μέρους έπρεπε να μελετηθούν ιστορικά και αρχαία δοκίμια από πεντελικό μάρμαρο σε σχέση με τα χαρακτηριστικά της επιφανειακής τους μικροδομής, ώστε να είναι δυνατή η κατά προσέγγιση προσομοίωση της επιφάνειας πρότυπων εργαστηριακών δοκιμών από μάρμαρο από το λατομείο Διονύσου. Παρακάτω περιγράφονται οι 4 φάσεις υλοποίησης της έρευνας.

Φάση I- Μελέτη Ιστορικών δοκιμών και αρχαίων λατυπών από πεντελικό μάρμαρο

Στη **Φάση I** εγκρίθηκε⁶, μετά από σχετικό αίτημα προς την Επιτροπή Συντήρησης Μνημείων Ακροπόλεως και πραγματοποιήθηκε:

- α) η εξέταση πέντε (5) διαθέσιμων διάσπαρτων θραυσμάτων αρχαίας λατύπης που βρίσκονται στο εργοτάξιο αναστήλωσης του Παρθενώνα που δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά την αποσυναρμολόγηση της δυτικής πλευράς.
- β) η εξέταση πέντε (5) διαθέσιμων τμημάτων μαρμάρου προερχόμενα από τις εργασίες αποκατάστασης Μπαλάνου τα οποία δεν προβλέπεται να χρησιμοποιηθούν ή να εκτεθούν.

Κατά τη **Φάση I**, μελετήθηκαν τα δοκίμια από την αναστηλωτικές επεμβάσεις Μπαλάνου καθώς και τα δοκίμια των αρχαίων λατυπών ώστε να είναι δυνατή η κατά προσέγγιση προσομοίωση της κατεργασίας των πρότυπων δοκιμών του λατομείου.

Τα δοκίμια από την αναστήλωση Μπαλάνου, όπως και αυτά των αρχαίων λατυπών εξετάστηκαν ως προς τη μορφολογία και την υφή της επιφάνειάς τους μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών. Ακολούθως μελετήθηκαν ως προς τις παραμέτρους τραχύτητας τραχύτητά της επιφάνειάς τους με τραχύμετρο. Στη συνέχεια ακολούθησε ο χρωματομετρικός τους έλεγχος με βάση το σύστημα CIE Lab, ενώ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής της επιφάνειάς τους, για την αξιολόγηση της υδροφιλικότητάς τους.

⁶ Απόφαση της 10ης Συνεδρίασης ΕΣΜΑ 15.12.16.

Φάση II- Πειραματικός σχεδιασμός. Προσομοίωση δοκιμών λατομείου με τα ιστορικά και αρχαία δοκίμια

Κατά τη **Φάση II** πραγματοποιήθηκε η επιλογή του είδους της επιφανειακής κατεργασίας των δοκιμών από πεντελικό μάρμαρο του λατομείου Διονύσου. Η επιλογή βασίστηκε αφενός στα αποτελέσματα των μετρήσεων των παραμέτρων τραχύτητας των ιστορικών και αρχαίων δοκιμών και αφετέρου στις μαρτυρίες και στην τεχνογνωσία των πλέων εμπειρών τεχνητών μαρμάρου που εργάζονται στα αναστηλωτικά έργα της Υπηρεσίας Συντήρησης των Μνημείων της Ακρόπολης (ΥΣΜΑ)⁷. Έτσι, η κατεργασία των δοκιμών του λατομείου πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαβαθμίσεις της υφής: πολύ λεία (τύπος A), λεία (τύπος R) και πολύ αδρή (τύπος D) ώστε να προσομοιάζει στις εξής τρεις διαφορετικές υφές των αρχαίων μαρμάρινων επιφανειών:

- A (Ancient) για την προσομοίωση της αρχαίας επιφάνειας επαφής των σφονδύλων μεταξύ τους.
- R (Restorariion) για την προσομοίωση της αρχαίας επιφάνειας που είχε το μάρμαρο μετά τη λείανση σε όλες τις ελεύθερες επιφάνειες των λίθων. Η κατεργασία αυτή ακολουθείται σήμερα κατά τα αναστηλωτικά έργα, στις συμπληρώσεις νέων μελών.
- D για την απομίμηση της επιφάνειας που είχε το μάρμαρο κατά την κατεργασία με ντισλίδικο, δηλαδή σε ένα ενδιάμεσο στάδιο της αρχαίας κατεργασίας.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των δοκιμών ώστε να γίνει σύγκριση των επιφανειών τους με τις επιφάνειες των ιστορικών και των αρχαίων δοκιμών.

Τα δοκίμια λατομείου εξετάστηκαν ως προς τη μορφολογία και την υφή της επιφάνειάς τους μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών. Ακολούθως μελετήθηκαν ως προς την τραχύτητά της επιφάνειάς τους με τραχύμετρο. Στη συνέχεια ακολούθησε ο χρωματομετρικός τους έλεγχος με το σύστημα CIELab, ενώ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής της επιφάνειάς τους, για την αξιολόγηση της υδροφιλικότητάς τους. Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία και με έμφαση στις παραμέτρους της τραχύτητας συγκρίθηκαν τα δοκίμια του λατομείου με τα αρχαία και ιστορικά. Έτσι, διαπιστώθηκαν ομοιότητες μεταξύ των δοκιμών κατεργασίας τύπου «R» και «D» με τα ιστορικά και αρχαία δοκίμια.

⁷ Προηγήθηκαν συζητήσεις με έμπειρους τεχνίτες από το προσωπικό της ΥΣΜΑ ενώ την τελική επιλογή έγινε σε συνεννόηση με τον κ. Γ. Δεσύπρη, π. εργοδηγό του αναστηλωτικού προγράμματος των Προπυλαίων, από τον οποίο υλοποιήθηκε και η λιθουργική κατεργασία.

Φάση III- Εφαρμογή διαφορετικών διαλυμάτων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια του λατομείου

Στη **Φάση III** επιλέχθηκαν τρία διαλύματα AmOx (και σύνολο τέσσερις συνθέσεις βάσει της βιβλιογραφικής επισκόπησης που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2) και εφαρμόστηκαν στα δοκίμια του λατομείου (Πίνακας 1). Η επιλογή των συνθέσεων έγινε με γνώμονα την διερεύνηση των παραμέτρων της συγκέντρωσης του AmOx, της φύσης του διαλύτη (προσθήκη αιθανόλης) και της εφαρμογής δύο επιστρώσεων.

Η διαδικασία της σύνθεσης των διαλυμάτων και εφαρμογής τους στα δοκίμια πραγματοποιήθηκε με τα ακόλουθα βήματα:

Παρασκευή διαλύματος (Σχήμα 15)

- Ζύγιση της στερεάς ουσίας AmOx.
- Ογκομέτρηση αιθανόλης και προσθήκη στα ποτήρια ζέσεως των συνθέσεων με κωδικό 3 και 5.
- Προσθήκη απιονισμένου νερού έως τελικό όγκο διαλύματος V= 500ml.
- Μέτρηση PH διαλύματος.

Εφαρμογή (Σχήμα 16)

- Μέτρηση θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος.
- Κάλυψη με χαρτοταινία κατά μήκος του δοκιμίου ώστε να μένει η περιοχή χωρίς επικάλυψη για να υπάρχει περιοχή αναφοράς. Εφαρμογή με πινέλο σε στρώσεις οριζόντιες και κάθετες όπως αναγράφονται λεπτομερώς στον Πίνακα 2.
- Αναμονή ανάμεσα στις επαλείψεις ώστε να στεγνώνουν .
- Τοποθέτηση των δοκιμίων σε οριζόντια θέση για 48 ώρες και στη συνέχεια πλύσιμο με απιονισμένο νερό για απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων αμμωνίας.

Η εφαρμογή των συνθέσεων έγινε σε ομάδες των τριών δοκιμίων ανά τύπο κατεργασίας (A, R, D) ενώ αφέθηκαν δοκίμια αναφοράς για λόγους σύγκρισης, τα οποία κωδικοποιήθηκαν με τον αριθμό 1. Οι συνθέσεις που εφαρμόστηκαν κωδικοποιήθηκαν από τους αριθμούς 2-5, όπως παρουσιάζονται στους Πίνακες 3, 4.

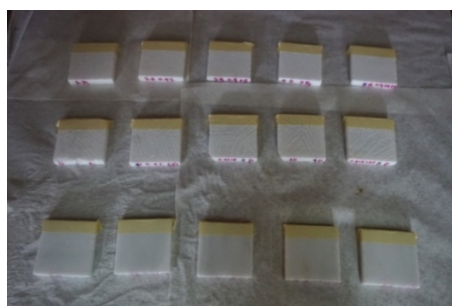
Η επιλογή της μεθόδου με επαλείψεις (βούρτσισμα) έγινε με γνώμονα την ευκολία εφαρμογής της σε συνθήκες πεδίου και στην κλίμακα μνημείου. Άλλωστε, η εμβάπτιση σαν μέθοδος αποκλείεται για εφαρμογή σε επιφάνειες μνημείου στο πεδίο, ενώ δεν είναι πάντα εφικτή η συγκράτηση των επιθεμάτων σε κάθετες και εκτεθειμένες στον άνεμο επιφάνειες.



Σχήμα 15. Φωτογραφική τεκμηρίωση της παρασκευής των διαλυμάτων οξαλικού αμμωνίου.



Κατά την εφαρμογή των συνθέσεων στα πρότυπα δοκίμια λατομείου.



Μετά την εφαρμογή.



Μετά από 48 ώρες όλα τα δοκίμια ξεπλύθηκαν προσεκτικά με άφθονο απιονισμένο νερό και μαλακό πινέλο.

Σχήμα 16. Φωτογραφική τεκμηρίωση της εφαρμογής συνθέσεων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια του λατομείου.

Πίνακας 3. Περιγραφή συνθέσεων που εφαρμόστηκαν στα δοκίμια ανά κατηγορία.

ΚΩΔΙΚΟΙ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗΣΥΝΘΕΣΗΣ (%w/v AmOx, %v/v EtOH)	PH Διαλύματος Με PH-μετρικό χαρτί	PH Διαλύματος Με PH-μετρο Consort C532
1A, 1R, 1D (ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)	-	-	-	-
2A, 2R, 2D	2	0,4% Amox	Περίπου 7	6,56±0,06
3A, 3R, 3D	3	0,4%Amox+0,5% EtOH	Περίπου7	6,51±0,06

4A, 4R, 4D	4	5 % AmOx	Περίπου7	6,76±0,07
5A, 5R, 5D	5	1 ^η στρώση: 0,4%Amox+0,5% EtOH + (μετά από 1 ώρα) 2 ^η στρώση: 5 % AmOx		

Πίνακας 4. Αναλυτική περιγραφή εφαρμογής των διαλυμάτων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια λατομείου.

Ημερομηνία εφαρμογής : 17 Ιουλίου 2017 και μεταξύ των ωρών 17:00 MM – 20:00 MM. Θερμοκρασία : 28 °C Σχετική υγρασία: 40,7 % RH Ακολούθησε πλύσιμο με απιονισμένο νερό και μαλακή βούρτσα στις 48 ώρες.		
ΟΜΑΔΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ / ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ		
2A / (0,4% Amox)	2D / (0,4% Amox)	2R / (0,4% Amox)
1+1+1+1 (σύνολο 4 στρώματα επάλληλα και σταυρωτά). Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν +20 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας.	1+1+1+1 (σύνολο 4 στρώματα, επάλληλα και σταυρωτά). Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν +20 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας.	1+1+1+1 (σύνολο 4 στρώματα, επάλληλα και σταυρωτά). Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν +20 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας.
3A / (0,4% Amox+EtOH)	3D / (0,4% Amox+EtOH)	3 R / (0,4% Amox+EtOH)
1+1+1+1 (σύνολο 4 στρώματα, επάλληλα και σταυρωτά). Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν +20 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας.	1+1+1+1 (σύνολο 4 στρώματα, επάλληλα και σταυρωτά). Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν +20 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας.	1+1+1+1 (σύνολο 4 στρώματα, επάλληλα και σταυρωτά). Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν +20 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας.
4A / (5 % AmOx)	4D / (5 % AmOx)	4R / (5 % AmOx)
1+1 (2 στρώματα επάλειψη σταυρωτά) +1 οριζόντια επάλειψη+1 κάθετη επάλειψη. Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν.	1+1 (2 στρώματα επάλειψη σταυρωτά) +1 οριζόντια επάλειψη+1 κάθετη επάλειψη. Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν.	1+1 (2 στρώματα επάλειψη σταυρωτά) +1 οριζόντια επάλειψη+1 κάθετη επάλειψη. Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν.
5A / (0,4% Amox+EtOH/5 % AmOx)	5D / (0,4% Amox+EtOH/5 % AmOx)	5R / (0,4% Amox+EtOH/5 % AmOx)
1 ^ο στρώμα: 1+1 (επάλειψη σταυρωτά) +1+1(επάλειψη σταυρωτά)+20 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας. Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν. 2 ^ο στρώμα (μετά από 1 ώρα): 1(οριζόντια επάλειψη) +1 (κάθετη επάλειψη) +10 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας. Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν.	1 ^ο στρώμα: 1+1 (επάλειψη σταυρωτά) +1+1(επάλειψη σταυρωτά)+20 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας. Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν. 2 ^ο στρώμα (μετά από 1 ώρα): 1(οριζόντια επάλειψη) +1 (κάθετη επάλειψη) +10 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας. Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν.	1 ^ο στρώμα: 1+1 (επάλειψη σταυρωτά) +1+1(επάλειψη σταυρωτά)+20 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας. Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν. 2 ^ο στρώμα (μετά από 1 ώρα): 1(οριζόντια επάλειψη) +1 (κάθετη επάλειψη) +10 βουρτσίσματα για αφαίρεση περίσσειας. Παύση 5 λεπτών ενδιάμεσα των επαλείψεων ώστε να στεγνώνουν.

Φάση IV- Αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των διαφορετικών εφαρμογώνπροστασίας (της Φάσης III) στα δοκίμια του λατομείου

Η **Φάση IV** περιλαμβάνει την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των διαφορετικών συνθέσεων AmOx που εφαρμόστηκαν στα δοκίμια του λατομείου, με ενόργανες και μη καταστρεπτικές τεχνικές. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι:

- **Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM):** για την εξέταση της μορφολογίας και της υφής της επιφάνειας των δοκιμίων του λατομείου μετά τις εφαρμογές των διαφορετικών συνθέσεων AmOx.
- **Μετρήσεις παραμέτρων της τραχύτητας (Ra, Rt και RSm) με τραχύμετρο:** για τη σύγκρισή τους σε σχέση με τις μετρήσεις πριν από τις εφαρμογές, τόσο σε επίπεδο διαφορετικής κατεργασίας της επιφάνειας όσο και σε επίπεδο διαφορετικής σύνθεσης AmOx.
- **Χρωματομετρήσεις με βάση το σύστημα CIELab:** για την αποτίμηση της τυχόν αισθητικής μεταβολής στα δοκίμια μετά την εφαρμογή των διαφορετικών συνθέσεων AmOx.
- **Υπολογισμός της στατικής γωνίας επαφής των επιφανειών τους:** για σύγκριση της υδροφιλικότητάς των δοκιμίων όπου εφαρμόστηκαν συνθέσεις AmOx με τα δοκίμια αναφοράς και αποτίμηση τυχόν μεταβολής της διαβρεξιμότητας των επιφανειών

Στη συνέχεια έγινε δειγματοληψία από τα δοκίμια λατομείου και πραγματοποιήθηκε ενόργανος έλεγχος με:

- **Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM):** για τη διαπίστωση της δημιουργίας ενιαίου ή μη στρώματος οξαλικού ασβεστίου και τη διαμόρφωση της επιφάνειας.
- **Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR):** για τη διαπίστωση του σχηματισμού οξαλικών αλάτων ασβεστίου στην επιφάνεια μετά τις εφαρμογές.
- **Φασματοσκοπία Raman:** για την περαιτέρω διάκριση των οξαλικών αλάτων του ασβεστίου, μεταξύ των διαφόρων ενυδατωμένων φάσεων, με συνηθέστερες την μονοένυδρη (whewellite ή γουεδελίτης) και την διένυδρη (whedellite ή γουεδελίτης).

Φάση V- Εφαρμογή των βέλτιστων συνθέσεων σε δύο από τα ιστορικά και αρχαία δοκίμια και αποτίμηση της αποτελεσματικότητάς τους

Στη **Φάση V** επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συγκεντρώσεις με βάση τα αποτελέσματα της Φάσης IV και υλοποιήθηκε η εφαρμογή τους σε δύο επιλεγμένα δοκίμια, ένα προερχόμενο από τις αναστηλωτικές εργασίες του Μπαλάνου και ένα από τις αρχαίες λατύπες (Σχήμα 17, Πίνακας 5). Η σύνθεση και εφαρμογή πραγματοποιήθηκε κατά τη διαδικασία που περιγράφεται για τα δοκίμια λατομείου στη Φάση III. Η αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των διαφορετικών συνθέσεων AmOx που εφαρμόστηκαν στα δοκίμια των πιλοτικών δοκιμών έγινε κατά τη μεθοδολογία που περιγράφεται στη Φάση III για τα δοκίμια λατομείου.



Κατά την παρασκευή του διαλύματος οξαλικού αμμωνίου με προσθήκη αιθανόλης.



Εφαρμογή σύνθεσης οξαλικού αμμωνίου με βούρτσισμα



Τα δοκίμια ξεπλύθηκαν στις 48 ώρες.

Σχήμα 17. Εικόνες κατά την παρασκευή και εφαρμογή των συνθέσεων

Πίνακας 5. Συγκεντρωτική παρουσίαση των δοκιμών των πιλοτικών δοκιμών.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
ΜΠ 3a	(5 % AmOx)
ΑΛ 3a	(5 % AmOx)
ΜΠ 3b	ΔΙΠΛΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ (0,4% Amox+EtOH/5 % AmOx)
ΑΛ 3b	ΔΙΠΛΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ (0,4% Amox+EtOH/5 % AmOx)

3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ- ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

3.2.1 Μικροσκοπία οπτικών ινών

3.2.1.1 Αρχή της Μεθόδου

Η Μικροσκοπία Οπτικών Ινών παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία και την υφή της επιφάνειας ενός υλικού. Συνεπικουρεί στην αρχική εκτίμηση των τύπων φθοράς όσο και στον εντοπισμό προηγούμενων εργασιών συντήρησης (καθαρισμό, στερέωση, προστασία) [52, 55].

Η Μικροσκοπία Οπτικών Ινών χρησιμοποιεί οπτικές ίνες (σύνθετα κεραμικά υλικά) για τη διάδοση του φωτός από την πηγή στους αντικειμενικούς φακούς και τελικά στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

Το μικροσκόπιο οπτικών ινών διαθέτει έξοδο τυποποιημένου σήματος βίντεο (PAL), παρέχοντας τη δυνατότητα σύνδεσης με βίντεο μόνιτορ και συσκευή εγγραφής. Η τυποποιημένη έξοδος σήματος επιτρέπει την εισαγωγή της εικόνας και σε υπολογιστή και κατ' επέκταση σε σύστημα ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας, παρέχοντας περαιτέρω δυνατότητες επεξεργασίας [52]. Για τη λήψη ευδιάκριτων εικόνων σημαντικό ρόλο παίζει η μορφή της εξεταζόμενης επιφάνειας. Όσο πιο επίπεδη και λεία είναι, τόσο καλύτερα προσαρμόζεται ο φακός σε αυτήν. Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί μια λάμπα αλογόνου ως φωτεινή πηγή η οποία λειτουργεί ως ένας αρμονικός ταλαντωτής που επηρεάζεται από τις αλλαγές του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Με τη μέθοδο αυτή δεν μπορούμε να έχουμε ποσοτικά συμπεράσματα παρά μόνον ποιοτικά. Εκτός από τη λάμπα αλογόνου η συσκευή αποτελείται και από ένα σύστημα εστίασης καθώς και από αντικειμενικούς αποσπώμενους φακούς σε διάφορες μεγεθύνσεις (x25, x50, x120, x200 και x600).

Η ποσότητα του φωτός που ανακλάται από το υλικό εξαρτάται από το χρώμα του όσο και από την υφή του αντικειμένου. Τέλος, το μικροσκόπιο συνδέεται με φορητό ηλεκτρονικό υπολογιστή για την άμεση μεταφορά, προβολή, επεξεργασία και αποθήκευση των εικόνων. Για την παρούσα μελέτη οι παρατηρήσεις έγιναν με μικροσκόπιο i_scopemoritex (Σχήμα 18) και χρησιμοποιήθηκαν φακοί μεγεθύνσεως x50 στο εργαστήριο A1 Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Η τεχνική εφαρμόστηκε σε όλα τα δοκίμια του λατομείου, καθώς και στα ιστορικά και αρχαία δοκίμια πεντελικού μαρμάρου, πριν τις εφαρμογές των συνθέσεων οξαλικού αμμωνίου. Η διαδικασία επαναλήφθηκε μετά

την εφαρμογή των συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια λατομείου καθώς και σε δύο δοκίμια, ένα ιστορικό και μία αρχαία λατύπη.

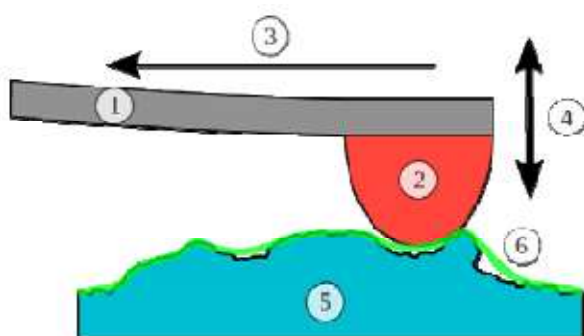


Σχήμα 18. Η διάταξη μικροσκοπίας οπτικών ινών (FOM) που χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των δοκιμίων

3.2.2 Υπολογισμός τραχύτητας

3.2.2.1 Αρχή της μεθόδου (λειτουργία των ηλεκτρομηχανικών τραχυμέτρων)

Τα ηλεκτρομηχανικά τραχύμετρα στηρίζονται στην «ανάγνωση» του ανάγλυφου μιας επιφάνειας, κατά μήκος μιας ευθείας γραμμής την οποία έχουμε προεπιλέξει, ενώ ολισθαίνει επ' αυτής ένας στυλίσκος ευαίσθητης ακίδας τυποποιημένης γεωμετρίας (Σχήμα 19) [53].



Ο στυλίσκος (1) με την προσαρμοσμένη κατάλληλη αδαμάντινη ακίδα (2) ολισθαίνει παράλληλα στην επιφάνεια (3) του αντικειμένου (5). Ακολουθώντας την κατατομή της επιφάνειας, ο στυλίσκος κινείται κατακόρυφα (4) και οι κατακόρυφες μετατοπίσεις του καταγράφονται ως η μετρούμενη (πράσινο χρώμα) κατατομή (6).

Σχήμα 19. Αρχή λειτουργίας ηλεκτρομηχανικών προφίλομέτρων.

Οι χρησιμοποιούμενες διατάξεις που μετατρέπουν τις μηχανικές μετατοπίσεις σε ηλεκτρικά σήματα ονομάζονται *μορφοτροπέις* ή *στοιχεία αντίληψης* (pick-ups) και ανήκουν σε δύο βασικές κατηγορίες, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους, κυρίως, ως προς την ικανότητα μέτρησης πολύ λείων επιφανειών:

Διατάξεις διαμόρφωσης φέρουσας συχνότητας, στις οποίες η συχνότητα υψίσουχνου εναλλασσόμενου ρεύματος εξαρτάται από τη θέση του στυλίσκου (ακίδας) του στοιχείου αντίληψης. Η ευαισθησία τους και η ακρίβεια των λαμβανόμενων μετρήσεων είναι ανεξάρτητες του μεγέθους της τραχύτητας της μετρούμενης επιφάνειας, είναι όμως πολύ πολύπλοκες και, κατά συνέπεια, πολύ ακριβές και γι' αυτό το λόγο η χρήση τους περιορίζεται σε εργαστηριακές μετρήσεις.

Διατάξεις τάσης ή έντασης, στις οποίες παράγεται ρεύμα ή διαφορά δυναμικού κατά την κίνηση του στυλίσκου. Προκειμένου να είναι δυνατή η μετατροπή των υψομετρικών διαφορών της κατατομής σε ηλεκτρικό σήμα, θα πρέπει οι μεταβολές της τάσης ή της έντασης να είναι ταχείες, ώστε να υπάρχει εναλλασσόμενο ηλεκτρικό μέγεθος με συχνότητα μεγαλύτερη του 1 Hz. Η ευαισθησία τους είναι μειωμένη, σε περιπτώσεις επιφανειών μικρής τραχύτητας, αλλά για μετρήσεις σε συνήθεις μηχανολογικές επιφάνειες αποτελούν το ενδεδειγμένο εργαλείο. Είναι απλές στο χειρισμό, σχετικά χαμηλού κόστους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επιτόπιες μετρήσεις (φορητά ή εργοταξιακά τραχύμετρα).

Τα μειονεκτήματα [56] της μεθόδου είναι ότι: η υφιστάμενη κατά τη μέτρηση μηχανική επαφή του οργάνου με τη μελετώμενη επιφάνεια προκαλεί ελαστικές παραμορφώσεις οι οποίες είναι δυνατό να οδηγήσουν σε σφάλματα μετρήσεως. Ακόμη το πεπερασμένο μέγεθος της ακίδας του στυλίσκου επιβάλλει ένα κάτω όριο για τα μήκη κύματος και στις ακτίνες καμπυλότητας των προς εκτίμηση ανωμαλιών. Επίσης η ταχύτητα μετρήσεως, λόγω της μηχανικής επαφής είναι περιορισμένη. Πάντως τα σφάλματα είναι ελάχιστα και οι μέθοδοι αποτιμήσεως της τραχύτητας με μηχανικά όργανα τύπου στυλίσκου είναι ευρέως διαδεδομένες και σε εργαστηριακή και σε παραγωγική κλίμακα.

Οι μετρήσεις για την παρούσα μελέτη του συνόλου των δοκιμών έγιναν σε μηχανικό τραχύμετρο στυλίσκου τύπου Sutronic 3+ της εταιρίας Rank Taylor Hobson Limited (Σχήμα 6) και, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Κατεργασιών των Υλικών (Μηχανουργικό και Μηχανολογικό Εργαστήριο), του Τομέα Τεχνολογίας και Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ. Η συσκευή μέτρησης της τραχύτητας Surtronic 3+ (Σχήμα 20) βασίζεται στην κοινή αρχή λειτουργίας όλων των ηλεκτρομηχανικών τραχυμέτρων την ιχνηλάτηση δηλαδή των ανωμαλιών της επιφάνειας από το στυλίσκο [57]. Στη συνέχεια, το μετακινούμενο στέλεχός του, μεταφέρει τις κατακόρυφες κινήσεις του

στυλίσκου σε ένα αναλογικό όργανο, όπου καταγράφεται η κατατομή και υπολογίζονται, μέσω ενσωματωμένου αλγόριθμου, τα κύρια μέτρα τραχύτητας.



Σχήμα 20. Το τραχύμετρο Surtronic 3+ (αριστερά) και το μετακινούμενο στέλεχος (αισθητήρας) (δεξιά)

Το τραχύμετρο είναι εφοδιασμένο με αδαμάντινη ακίδα προσαρμοσμένη στο βραχίονα μορφοτροπέα που μετακινείται από τη μονάδα εγκάρσιας κίνησης και έτσι το σήμα περνώντας από αναλογικό ενισχυτή/ καταγραφέα ενισχύεται και καταγράφεται.

Χαρακτηριστικό των οργάνων τύπου στυλίσκου είναι η πολύ μικρή δύναμη, με την οποία πιέζεται η ακίδα επάνω στη μετρούμενη επιφάνεια (1 mN), ώστε να αποφεύγεται κατά το δυνατόν η χάραξη της επιφάνειας, συνεπώς και η αλλοίωση των μετρούμενων μεγεθών.

Στην πραγματικότητα, η αδαμάντινη ακίδα (Σχήμα 20) χαράσσει την επιφάνεια, αλλά σε τόσο μικρό βάθος, ώστε η επίδρασή της να θεωρείται αμελητέα. Η ακτίνα καμπυλότητας του άκρου της ακίδας είναι 2,5 μm . Σε απόσταση από την ακίδα, υπάρχει ένα «στοιχείο αντίληψης» που κατά τη μέτρηση ολισθαίνει επί της μετρούμενης επιφάνειας.

Η μονάδα εγκάρσιας κίνησης μετακινεί ηλεκτρικά το στοιχείο αντίληψης με σταθερή ταχύτητα κατά μήκος της επιφάνειας του δοκιμίου. Το μήκος διαδρομής της ακίδας μπορεί να ρυθμιστεί από 0,8mm έως 40mm, ανάλογα με τον επιλεγόμενο συνδυασμό μήκους ολοκλήρωσης (cut-off) και οριζόντιας μεγέθυνσης V_h .

3.2.2 .2 Πειραματική διαδικασία μετρήσεων [58]

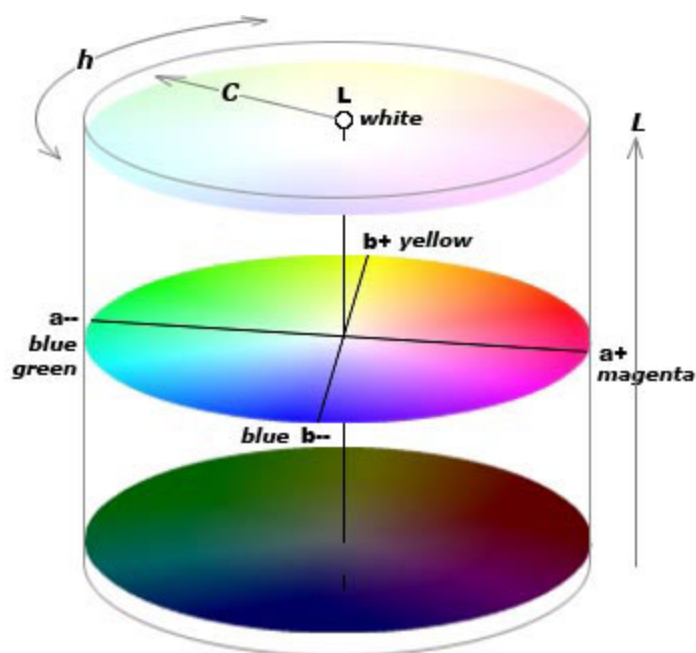
Οι παράμετροι που καταγράφονταν συστηματικά είναι οι εξής: η τραχύτητα R_q (ρίζα της μέσης τετραγωνικής απόκλισης του προσδιορισμένου προφίλ), η παράμετρος R_{Sm} (μέση τιμή των ευρών x_s των στοιχείων προφίλ μέσα στο μήκος δειγματοληψίας) και η παράμετρος R_t (άθροισμα του ύψους της μεγαλύτερης κορυφής και του βάθους της μεγαλύτερης κοιλάδας μέσα στο μήκος αποτίμησης). Το μήκος αποτίμησης L_n ορίστηκε ίσο με 1.25mm ενώ το μήκος δειγματοληψίας l_c - cut-off filter - με 0.25mm.

Για τον αντιπροσωπευτικότερο έλεγχο των ιστορικών και των αρχαίων δοκιμίων, καθώς και των πρότυπων δοκιμίων του λατομείου, πραγματοποιήθηκαν είκοσι μετρήσεις σε κάθε ένα από τα δοκίμια όλων των τύπων κατεργασίας (A, D, R). Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος της τιμής των παραμέτρων R_q , R_t και R_{Sm} ο οποίος ποσοτικοποιήθηκε με τη χρήση του στατιστικού μεγέθους της ενδιάμεσης τιμής (median) [59]. Μετά την εφαρμογή των συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου (στα δοκίμια λατομείου και, σε ένα ιστορικό και σε μία αρχαία λατύπη) η διαδικασία επαναλήφθηκε και υπολογίστηκαν και οι μεταβολές των παραμέτρων τραχύτητας.

3.2.3 Χρωματομετρία [60,61]

3.2.3.1 Αρχή της Μεθόδου

Η χρωματομετρία είναι ένας κλάδος της επιστήμης του χρώματος που ασχολείται με τον αριθμητικό προσδιορισμό (ποσοτικοποίηση) του χρώματος [52]. Η χρωματική αντίληψη είναι τρισδιάστατη οπότε για να είναι ακριβέστερη η ποσοτικοποίηση του χρώματος χρησιμοποιούνται αριθμητικά δεδομένα σχετικά με τη φωτεινότητα, τον κορεσμό και τη σκίαση. Η τριχρωματική θεωρία αποτελεί τη γενίκευση μιας σειράς πειραμάτων χρωματικής ομοιότητας μεταξύ δύο χρωματικών ερεθισμών. Οι μετρήσεις των χρωματικών μεταβολών των δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα CIE Lab (Σχήμα 21) το οποίο αποτελεί τη μετρική έκφραση του CIE XYZ, του τριχρωματικού συστήματος που εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1931 από τη Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE [60].



Σχήμα 21. Σχηματική αναπαράσταση του ενιαίου χρωματικού χώρου CIE $L^*a^*b^*$.

Οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με το σύστημα CIE L*a*b*- System 1976 που υπολογίζει τα εξής χρωματικά χαρακτηριστικά:

- λαμπρότητα ή φωτεινότητα (L*), που κυμαίνεται από 0 ως 100 (η τιμή 0 αντιστοιχεί στο μαύρο και η τιμή 100 στο λευκό).
- χροιά (a*), που κυμαίνεται από +100 ως -100 (η τιμή +100 αντιστοιχεί στο κόκκινο και η τιμή -100 στο πράσινο).
- βαθμός κορεσμού (b*), που κυμαίνεται από +100 ως -100 (η τιμή +100 αντιστοιχεί στο κίτρινο και η τιμή -100 στο μπλε).

Η λειτουργία της συσκευής βασίζεται στη μέτρηση της φασματικής ανάκλασης, μέσα στο ορατό φάσμα μήκους κύματος από 400 – 700 nm ενώ ως πηγή λευκού φωτός χρησιμοποιείται συνήθως μια λάμπα αλογόνου που εκπέμπει συγκεκριμένης ισχύος ακτινοβολία η οποία διεισδύει στο μονοχρωμάτορα και από εκεί χωρίζεται σε μονοχρωματικές ακτινοβολίες οι οποίες στη συνέχεια προσπίπτουν μέσω ενός συγκεκριμένου σημείου ταυτόχρονα στο δοκίμιο και το δείγμα αναφοράς. Μέσω ενός ανιχνευτή η φασματική ισχύς μετατρέπεται σε ηλεκτρικό παλμό. Ένα ηλεκτρικό σήμα προκύπτει σε κάθε μήκος κύματος και καταγράφεται σε ειδικό λογισμικό. Παράλληλα προσφέρεται η δυνατότητα καταγραφής του μέσου όρου των μετρήσεων καθώς και η εκτίμηση της συνολικής μεταβολής του χρώματος ενός δοκιμίου σε σχέση με το προκαθορισμένο δείγμα αναφοράς με την εξίσωση 1:

Εξίσωση 2: Εξίσωση υπολογισμού της συνολικής μεταβολής του χρώματος στο CIE Lab.

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

όπου: ΔL^* είναι η διαφορά της φωτεινότητας, Δa^* η διαφορά στο κόκκινο- πράσινο και Δb^* η διαφορά στο κίτρινο- μπλε. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η μη καταστρεπτική της εφαρμογή ενώ η συσκευή του φασματοφωτόμετρου είναι φορητή.

Για τις μετρήσεις των μεταβολών των χρωματικών παραμέτρων των δοκιμίων της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε το φορητό φασματοχρωματόμετρο ή φασματοφωτόμετρο: DoctorLang LM6 159-160 (Σχήμα 22) του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.



Σχήμα 22. Διαδικασία χρωματομέτρησης με το φασματοφωτόμετρο DoctorLangLM6 159.

3.2.3.2 Πειραματική διαδικασία χρωματομετρήσεων

Για την καταγραφή των μεταβολών των χρωματικών παραμέτρων και με σκοπό τη σύγκριση των δοκιμών ανάλογα με την κατεργασία τους πραγματοποιήθηκαν μία ανά τετραγωνικό εκατοστό μετρήσεις στις εξεταζόμενες επιφάνειες πριν από την εφαρμογή των συνθέσεων. Η διαδικασία επαναλήφθηκε μετά την εφαρμογή των διαφορετικών συνθέσεων AmOx στα δοκίμια λατομείου καθώς και σε δύο δοκίμια, ένα ιστορικό και μία αρχαία λατύπη, κατά τις πιλοτικές δοκιμές. Οι μετρήσεις έγιναν κατά τον ίδιο τρόπο ώστε τα αποτελέσματα του μέσου όρου (Μ.Ο.) των τιμών να είναι απόλυτα συγκρίσιμα μεταξύ τους.

3.2.4 Μέτρηση στατικής γωνίας επαφής

3.2.4.1 Αρχή της Μεθόδου [62,63]

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο UNIEN 15802 (2010): «Συντήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς- Μέθοδοι δοκιμής- Προσδιορισμός της γωνίας επαφής» [63] λαμβάνοντας παράλληλα υπόψη τους περιορισμούς που προκαλούνται από την ανομοιογενή επιφάνεια των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του Young (Εξίσωση 2).

Εξίσωση 3: Η εξίσωση του Young.

$$\theta = 2 \arctan \left(\frac{2h}{d} \right),$$

Όπου:

d : είναι η διάμετρος του σταγονιδίου (mm),

h : είναι το ύψος του σταγονιδίου (mm) και,

θ : η γωνία επαφής σε μοίρες.

Οι τυπικές αποκλίσεις των μετρούμενων υψών και των διαμέτρων υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη τις δέκα καλύτερες μετρήσεις. Η τυπική απόκλιση της γωνίας επαφής προέκυψε μετά από στατιστική ανάλυση.

Σε αυτή την εξίσωση η επιφάνεια του στερεού νοείται ομαλή και ομοιογενής γεγονός που δεν ισχύει στα συγκεκριμένα ιστορικά δοκίμια τα οποία δεν πληρούν πλήρως αυτές τις προϋποθέσεις. Σε τέτοιες περιπτώσεις η στατική γωνία επαφής επηρεάζεται και από άλλα φαινόμενα όπως η χημική ετερογένεια του υλικού, τα φαινόμενα ρόφησης, η κατάσταση της επιφάνειας και η τραχύτητα όπως αναφέρεται σε σχετική μελέτη του Wenzel το 1936 [65].

Σε αυτή τη μελέτη διαπιστώνεται ότι μία τραχιά επιφάνεια μεγεθύνει τις εγγενείς ιδιότητες της διαβροχής ενός στερεού και ότι με την εισαγωγή της έννοιας της τραχύτητας στη θερμοδυναμική ισορροπία το σύστημα των τριών φάσεων κατά τη διαβροχή ενός στερεού από ένα υγρό περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση στην οποία (Εξίσωση Wenzel) προβλέπεται ότι η τραχύτητα αυξάνει τη διαβρεξιμότητα:

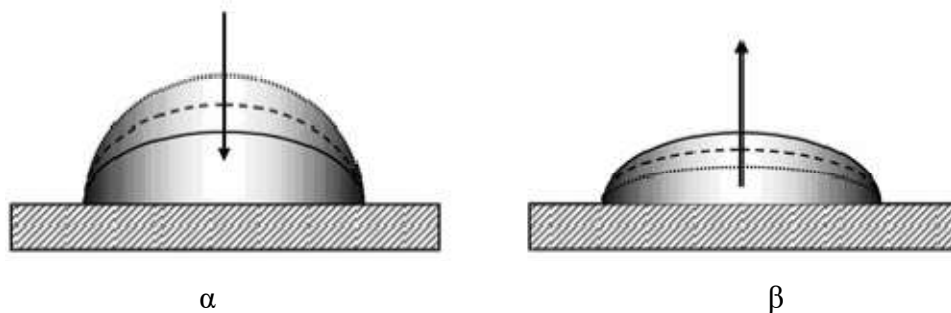
Εξίσωση 4: Η εξίσωση Wenzel.

$$\cos\theta_{true}^* = r \cos\theta_{apparent}$$

Όπου r είναι ο λόγος της πραγματικής προς την προβαλλόμενη επιφάνεια (δείκτης τραχύτητας), θ_{true} είναι η πραγματική γωνία επαφής και $\theta_{apparent}$ η φαινόμενη γωνία επαφής. Εάν ο συντελεστής r είναι μεγαλύτερος από 1, ένα υδρόφιλο στερεό ($\theta < 90^\circ$) γίνεται πιο υδρόφιλο όταν είναι τραχύ ($\theta^* < \theta$). Αντίθετα, ένα υδρόφοβο στερεό ($\theta > 90^\circ$) παρουσιάζει αυξημένη υδροφοβικότητα ($\theta^* > \theta$).

Σε περιπτώσεις που δεν ικανοποιούνται οι συνθήκες που περιγράφονται στην εξίσωση του Young δηλαδή ομαλή και ομοιογενής επιφάνεια του στερεού το φαινόμενο της υστέρησης αποτελεί εξίσου σημαντική παράμετρος για τη μέτρηση της γωνίας επαφής [66]. Κατά την επαφή μιας σταγόνας με μια επιφάνεια υπάρχει ένας αριθμός πρακτικά σταθερών φαινόμενων γωνιών επαφής. Πειραματικά όταν η επιφάνεια επαφής στερεού- υγρού ή ο όγκος του υγρού αυξάνεται, τότε η προς μέτρηση γωνία αυξάνεται έως ότου φτάσει στη

μέγιστη τιμή της που καλείται «γωνία προώθησης», ενώ όταν η επιφάνεια επαφής στερεού- υγρού ή ο όγκος του υγρού μειώνεται, τότε η προς μέτρηση γωνία επαφής είναι η «γωνία υποχώρησης» [67]. Η διαφορά μεταξύ τους ονομάζεται γωνία υστέρησης (Σχήμα 23).



Σχήμα 23. Η γωνία υστέρησης είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ της γωνίας προώθησης (α) και της γωνίας υποχώρησης (β).

Ένας συνηθισμένος τρόπος μέτρησης της αυξανόμενης γωνίας επαφής είναι η εκ νέου προσθήκη υγρού στη σχηματιζόμενη σταγόνα με μικροσύριγγα σε προεπιλεγμένο ρυθμό. Αντίστοιχα για τη μέτρηση της αποσυρόμενης γωνίας επαφής αποσύρεται υγρό από την υφιστάμενη σταγόνα με μικροσύριγγα.

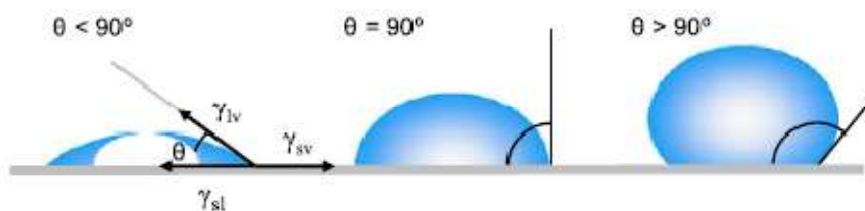
Η θεωρητική γωνία προώθησης μπορεί να οριστεί ως η μέγιστη γωνία για την οποία υπάρχει ένα τοπικό ενεργειακό ελάχιστο. Ομοίως, η θεωρητική γωνία υποχώρησης είναι η μικρότερη γωνία για την οποία υπάρχει ένα τοπικό ενεργειακό ελάχιστο. Πάντως, παρά το γεγονός ότι η υστέρηση διαβροχής έχει εξεταστεί θεωρητικά σε ιδανικές επιφάνειες με τραχύτητα της τάξης νανομέτρων ή ακόμα και σε μοριακή κλίμακα το φαινόμενο δεν έχει κατανοηθεί ακόμα πλήρως [67].

Η μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της υδροφιλικότητας / υδροφοβικότητας των δειγμάτων κυρίως όσον αφορά στο ανώτερο επιφανειακό στρώμα. Όλα τα υγρά έχουν την τάση να φέρουν τον όγκο που περιέχουν σε ένα σχήμα μέχρις ότου επιτευχθεί το μικρότερο επιφανειακό εμβαδόν (επιφανειακή τάση, Σχήμα 24).



Σχήμα 24. Η επιφανειακή τάση προκαλείται από τις μη ισορροπημένες δυνάμεις υγρών μορίων στην επιφάνεια.

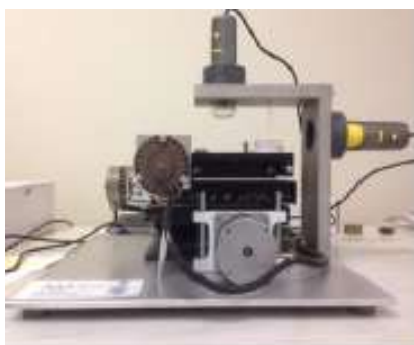
Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενέργεια ενός στερεού σε σχέση με την επιφανειακή τάση ενός υγρού τόσο μεγαλώνει η διαβροχή και τόσο μικραίνει η γωνία επαφής. Αντίθετα, όσο πιο μικρή είναι η επιφανειακή ενέργεια ενός στερεού τόσο πιο μικρή η διαβροχή και τόσο πιο μεγάλη η γωνία επαφής (Σχήμα 25). Η πλήρης διαβροχή της επιφάνειας προκύπτει όταν η γωνία θ είναι ίση με το μηδέν.



Σχήμα 25. Σχηματική απεικόνιση των γωνιών επαφής που σχηματίζονται από τις στάσιμες υγρές σταγόνες σε μια ομαλή ομοιογενή στερεή επιφάνεια. [68]

3.2.4.2 Πειραματική Διάταξη- Διαδικασία

Η μέτρηση της στατικής γωνίας στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε μέσω μιας πρωτότυπης διάταξης μέτρησης γωνίας επαφής (Σχήμα 26), η οποία επιτρέπει την αυτόματη μετακίνηση του δείγματος σε τρεις διαστάσεις (χ , γ , ζ). Η συσκευή χρησιμοποιείται με δύο ψηφιακές κάμερες, από τις οποίες η οριζόντια με μεγέθυνση x500 χρησιμοποιείται για να συλλάβει το προφίλ ενός σταγονιδίου, ενώ η κάθετη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετηθεί η εξάπλωση του σταγονιδίου. Μια πηγή φωτισμού στο πίσω μέρος του δείγματος, επιτρέπει την αύξηση της συστολής και τη σαφή διάκριση της μεσημβρινής γραμμής.



Σχήμα 26. Πρωτότυπη διάταξη μέτρησης στατικής γωνίας επαφής.

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο UNI EN 15802 (2010): «Διατήρηση πολιτιστικών αγαθών - Μέθοδοι δοκιμής - Προσδιορισμός της στατικής γωνίας επαφής»[64], λαμβανομένων υπόψη των περιορισμών που προκαλούνται από την ανομοιογενή επιφάνεια των δειγμάτων. Όλες οι μετρήσεις της γωνίας επαφής εκτελέστηκαν στο εργαστήριο "Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο-Υλικών και Νανοτεχνολογίας", R-NanoLab , της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών), του Ε.Μ.Π.

Πειραματική διαδικασία [80,81,83]

Δοκίμια αρχαίων λατυπών

Όσον αφορά στα θραύσματα αρχαίων λατυπών παρατηρείται ότι το σχήμα όλων των δοκιμίων είναι «κυβοειδές» με τουλάχιστον δύο παράλληλες επιφάνειες, το μήκος των οποίων κυμαίνεται από 3 έως 8cm, το ύψος τους από 1,5 έως 2cm και το πλάτος τους περί τα 2cm. Η επιφάνεια δοκιμής ήταν επίπεδη μόνο στην περίπτωση των δειγμάτων ΑΛ2,ΑΛ3 και ΑΛ5. Όλα τα δοκίμια διατηρήθηκαν σε έναν ξηραντήρα γεμάτο με πυριτική γέλη (silicagel) έως ότου μετρηθούν (τρεις ημέρες), ώστε ν' αποφευχθεί η απορρόφηση της υγρασίας. Τα δοκίμια δεν έχουν υποβληθεί σε καμία προηγούμενη επεξεργασία προκειμένου να εκτιμηθεί η πραγματική διαβρεξιμότητα της εκτεθειμένης επιφάνειας.

Σύμφωνα με το πρότυπο, το σταγονίδιο πρέπει να συλλαμβάνεται 10 δευτερόλεπτα μετά από την απόθεσή του. Ωστόσο, η παρατήρηση του βίντεο, απέδειξε ότι τα σταγονίδια δεν διατηρούν το σχήμα και τον όγκο τους μετά τα 10s. Πράγματι, σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως στα δοκίμια ΑΛ2 και ΑΛ4, το νερό απορροφήθηκε αμέσως από το δείγμα. Έτσι, αποφασίστηκε η «σύλληψη» του σταγονιδίου, επιπλέον στο πρώτο δευτερόλεπτο της

εναπόθεσης του, ώστε να προκύψουν συγκρίσιμα αποτελέσματα. Οι στατικές γωνίες επαφής για τα δύο χρονικά σημεία έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με την Εξίσωση 2.

Οι τυπικές αποκλίσεις των μετρούμενων υψών και των διαμέτρων υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη τις δέκα καλύτερες μετρήσεις. Η τυπική απόκλιση της γωνίας επαφής προέκυψε μετά από στατιστική ανάλυση.

Δοκίμια της αναστήλωσης Μπαλάνου

Τα σχήματα και των πέντε δοκιμίων μαρμάρου από την αναστήλωση Μπαλάνου με κωδικό «ΜΠ», σε αντίθεση με τα δείγματα των αρχαίων λατυπών, ήταν άνισα με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτό να βρεθούν παράλληλες επιφάνειες. Για το λόγο αυτό, κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό άμμου, προκειμένου να ληφθούν μετρήσεις οριζόντιας επιφάνειας. Το μήκος τους κυμαίνεται από 4 έως 9,5 cm, ενώ το ύψος τους κυμαίνεται από 1 έως 3 cm. αντίστοιχα. Το πλάτος τους ήταν περίπου 3-4,5 εκατοστά. Κανένα από τα δείγματα δεν είχε επίπεδη επιφάνεια. Τα εν λόγω δοκίμια μετρήθηκαν χωρίς προηγουμένως να έχουν φυλαχτεί σε ξηραντήρες, ενώ δεν έχουν υποβληθεί σε καμία επεξεργασία προκειμένου να αξιολογηθεί η πραγματική διαβρεξιμότητα της εκτεθειμένης επιφάνειας.

Ως μέσον διαβροχής, χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό, με πρότυπο όγκο 5 mL, το κατώτερο όριο, σύμφωνα με το προαναφερθέν πρότυπο, μέσω μιας μικροπιπέτας pipet4u® ικανής να αποδώσει αναπαραγωγίμες σταγόνες ίδιου όγκου. Για τη μέτρηση των χρονικών διαστημάτων των στιγμιότυπων (0-10s) χρησιμοποιήθηκε χρονόμετρο με ακρίβεια ενός δευτερολέπτου.

Στην παρούσα μελέτη πριν από τις στατικές μετρήσεις, τοποθετήθηκε ένα σταγονίδιο νερού στο πιο ομοιογενές τμήμα κάθε επιφάνειας δείγματος και καταγράφηκε ένα βίντεο 10s, προκειμένου να παρατηρηθεί η διακύμανση του σχήματος των σταγονιδίων με την πάροδο του χρόνου. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν πάνω από 20 σταγόνες νερού σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας των δειγμάτων, από τα οποία επιλέχθηκαν τα καλύτερα 10 για τον υπολογισμό της μέσης γωνίας επαφής και της τυπικής απόκλισης. Όταν η επιφάνεια ήταν πλήρως καλυμμένη με σταγονίδια νερού, επειδή οι σταγόνες εναποτέθηκαν σε απόσταση τουλάχιστον 3 χιλιοστών η μία από την άλλη για να αποφευχθεί η επικάλυψη, ταμποναρίστηκαν με χαρτί και καθαρίστηκαν με μια μαλακή βούρτσα για να αποφευχθούν υπολείμματα σκόνης. Η διάμετρος της επιφάνειας επαφής (mm), καθώς και το ύψος (mm)

του σταγονιδίου έχουν ποσοτικοποιηθεί για τα επιλεγμένα σταγονίδια μέσω του λογισμικού Software Image "J" [69, 70].

Δοκίμια λατομείου

Η διαδικασία επαναλήφθηκε μετά την εφαρμογή των συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια λατομείου. Σημειώνεται ότι στα δοκίμια λατομείου οι μετρήσεις δεν έγιναν για όλα τα δοκίμια πριν από τις εφαρμογές των συνθέσεων οξαλικού αμμωνίου και η σύγκριση γίνεται με βάση τα δοκίμια αναφοράς.

Όλα τα δείγματα καθαρίστηκαν με μια μαλακή βούρτσα για να αποφευχθούν τα υπολείμματα σκόνης. Σε κάθε δείγμα τοποθετήθηκαν 12-15 σταγόνες νερού σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειάς τους, από τα οποία επιλέχθηκαν τα καλύτερα 10 για τον υπολογισμό της μέσης γωνίας επαφής και της τυπικής απόκλισης. Οι σταγόνες αποτέθηκαν σε απόσταση τουλάχιστον 3 mm μεταξύ τους για να αποφευχθεί η αλληλοεπικάλυψη τους. Η διάμετρος της επιφάνειας επαφής (mm), καθώς και το ύψος (mm) του σταγονιδίου, έχουν ποσοτικοποιηθεί για τα επιλεγμένα σταγονίδια μέσω του "λογισμικού εικόνας "J" [69,70].

3.2.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

3.2.5.1 Αρχή της μεθόδου

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM), αποτελεί ένα από τα πιο χρήσιμα και ευέλικτα όργανα ανάλυσης της μικροδομής μεγάλης ποικιλίας στερεών υλικών. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ μίας προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του προς εξέταση δείγματος. Αυτή η αλληλεπίδραση προσφέρει πλήθος πληροφοριών σχετικά με το σημείο πρόσπτωσης στο δείγμα, που ανιχνεύεται από μία σειρά ειδικών 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 ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού [71,72].

Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ανάλυσης, το οποίο μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 1-5 nm. Συνήθως αποτελείται από τέσσερα συστήματα (φωτισμού/κατεύθυνσης της

δέσμης, πληροφοριών, παρουσίασης και κενού). Το σύστημα φωτισμού/κατεύθυνσης της δέσμης παράγει τη δέσμη ηλεκτρονίων και την κατευθύνει πάνω στο δείγμα, ώστε τα δεδομένα που προκύπτουν κατά την εκπομπή του δείγματος από το βομβαρδισμό του να συλλεχθούν από το σύστημα πληροφοριών και να αναλυθούν από τους αισθητήρες που τα διαχωρίζουν. Το σύστημα παρουσίασης χρησιμεύει στην παρατήρηση και φωτογράφιση της επιφάνειας και αποτελείται από έναν ή δύο καθοδικούς σωλήνες και τέλος το σύστημα κενού απομακρύνει τα αέρια από τη στήλη ώστε να μη δημιουργήσουν προβλήματα [52].

Εφόσον είναι συνδεδεμένο με μικροαναλυτή είναι εφικτή η στοιχειακή μικροανάλυση των συστατικών στο σημείο εστίασης. Δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας εστιάζεται στο δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών, ενώ ειδικά συστήματα επιτρέπουν την κίνηση της δέσμης και του δείγματος. Η διέγερση των ατόμων στην περιοχή εστίασης με επακόλουθο την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας και ακτινών X που είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο προκαλείται από το βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια. Η ένταση και το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αναλύονται από ένα φασματοφωτόμετρο που επιτρέπει τη στοιχειακή ανάλυση στο εξεταζόμενο τμήμα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια ενισχύονται και χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία εικόνας με τρόπο παρόμοιο με τις τηλεοράσεις. Η παρατήρηση της μορφής των κρυστάλλων μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για την ταυτοποίηση των ορυκτών κυρίως των δευτερογενών ή και αυτών που υπάρχουν σε πολύ μικρή ποσότητα. Χρησιμοποιήθηκε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Jeol 6100 EM και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε μετά την εφαρμογή των συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια λατομείου.

3.2.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

3.2.6.1 Αρχή της μεθόδου

Από τις πλέον βασικές τεχνικές ανάλυσης των υλικών η υπέρυθη φασματοσκοπία είναι αποκαλυπτική για την ταυτότητα των υλικών, καθώς το υπέρυθρο φάσμα ενός υλικού αποτελεί ένα είδος «δακτυλικού αποτυπώματός» του. Μέσω της τεχνικής αυτής ανιχνεύονται χαρακτηριστικές ενώσεις των υλικών όπως ανθρακικό ασβέστιο, γύψος, χαλαζίας, οξαλικό ασβέστιο, αζωτούχες ενώσεις καθώς και οργανικές ενώσεις. Αποτελεί μία μέθοδο ποιοτική εφόσον είναι δυνατή η ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων σε ένα δείγμα βάσει των μοριακών δονήσεων και ταυτόχρονα ημι-ποσοτική εφόσον η ένταση των

κορυφών απορρόφησης είναι άμεση συνάρτηση της ποσότητας της ένωσης στο υπό εξέταση δείγμα. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι απαιτείται ελάχιστη ποσότητα σε μορφή σκόνης [55].

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος χωρίζεται στις περιοχές του εγγύς υπέρυθρου (14300-4000 cm^{-1}), του μέσου υπέρυθρου (4000-400 cm^{-1}) που χρησιμοποιείται συνήθως και του άπω υπέρυθρου (400-10 cm^{-1})[72]. Η ολική ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου αποτελείται από τις κβαντισμένες συνιστώσες της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης της δόνησης και της περιστροφής. Ο κυματάριθμος «ν» που χρησιμοποιείται (Εξίσωση 4) στη φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος «λ» της ακτινοβολίας δηλαδή:

Εξίσωση 5. Ο κυματάριθμος «ν».

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

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία διερευνώντας τις μοριακές δονήσεις τάσης και κάμψης μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή της ουσίας. Η ύπαρξη μεταβολής της διπολικής ροπής της ομάδας του μορίου είναι απαραίτητη. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση αλλιώς η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο [73]. Άλλωστε με αυτό τον τρόπο ένα μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία όπως και όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συμπίπτει με την ενέργεια μιας μετάβασης του μορίου μεταξύ δύο ενεργειακών δονητικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης.

Αρχικά εκπέμπεται η υπέρυθρη ακτινοβολία από την πηγή υπέρυθρου και η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης ελέγχεται μέσω διαφράγματος. Στη συνέχεια εισέρχεται η δέσμη στο ιντερφερόμετρο όπου γίνεται κωδικοποίηση και το τελικό σήμα του ιντερφερογράμματος συνεχίζει την πορεία του προς το δείγμα. Καθώς προσπίπτει η δέσμη στο δείγμα απορροφώνται συγκεκριμένες συχνότητες ενώ το σήμα ανιχνεύεται από ειδικούς ανιχνευτές. Ο μετασχηματισμός ολοκληρώνεται μέσω ενός λογισμικού που αναλύει τα δεδομένα και παρουσιάζει τα αποτελέσματα σε αναγνώσιμη μορφή. Μέσω του λογισμικού γίνεται και η ποσοτικοποίηση των κορυφών απορρόφησης μέσω μιας βάσεως δεδομένων.

3.2.6.2 Πειραματική διαδικασία

Σε αυτή τη μελέτη πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier σε δείγματα σκόνης από τα επεξεργασμένα με διάφορες συγκεντρώσεις δοκίμια πεντελικού μαρμάρου. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε σε δείγματα σκόνης που ελήφθησαν με νυστέρι από τις επιφάνειες των δοκιμίων του λατομείου, όλων των τύπων κατεργασιών, μετά από τις εφαρμογές των συνθέσεων AmOx, με σκοπό την ανίχνευση αλάτων οξαλικού ασβεστίου, λόγω πραγματοποίησης της χημικής αντίδρασης μεταξύ του οξαλικού αμμωνίου με το ανθρακικό ασβέστιο. Για τη λήψη φασμάτων χωρίς την παρουσία έντονων απορροφήσεων που οφείλονται στο H₂O και το CO₂ του χώρου του φωτόμετρου, χρησιμοποιήθηκε ατμόσφαιρα αζώτου. Τα φάσματα που προέκυψαν είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους (η ένταση των φασματικών κορυφών αντιστοιχεί στη συγκέντρωσή τους στο δείγμα – ημιποσοτική ανάλυση), αφού από κάθε δείγμα ζυγίστηκε 1,2 mg και κατόπιν αναμίχθηκε με 100mgKBr. Τα μείγματα κονιορτοποιήθηκαν σε ειδικό γουδί από αχάτη και τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού στους 62° C για 48 ώρες. Για την παρασκευή δισκίων χρησιμοποιήθηκε ειδική πρέσσα.

Συνολικά ελήφθησαν με τη βοήθεια χειρουργικού νυστεριού 12 δείγματα (1 από κάθε δοκίμιο) υπό μορφή ξύσματος και συγκεκριμένα από περιοχή 2 τετραγωνικών εκατοστών του κάθε δοκιμίου η οποία οριοθετήθηκε με μονωτική ταινία στην άνω αριστερή γωνία κάθε δοκιμίου ώστε να είναι συγκεκριμένη και ίση για κάθε ένα δείγμα (Σχήμα 27). Η εξέταση των δοκιμίων του λατομείου πραγματοποιήθηκε με το όργανο JASCOFTIR 4200 στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.



Σχήμα 27. Η οριοθέτηση των τμημάτων των δοκιμίων απ' όπου λήφθηκε δείγμα σκόνης (αριστερά), το όργανο JASCOFTIR 4200 (δεξιά).

3.2.7 Η φασματοσκοπία Raman [74,75,76]

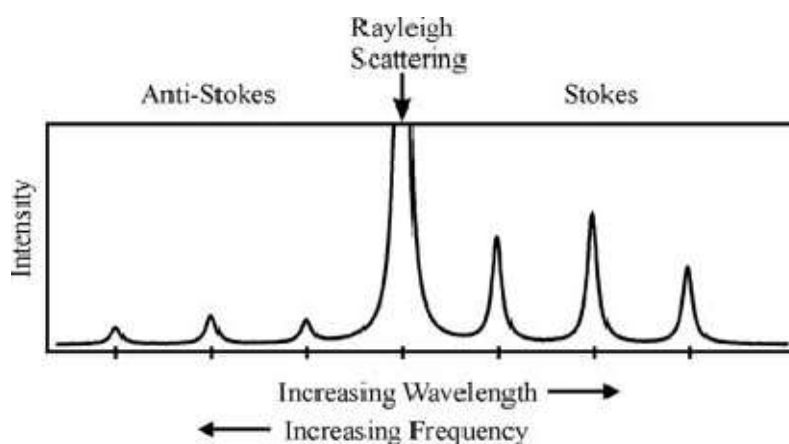
3.2.7.1 Αρχή της μεθόδου

Η φασματοσκοπία Raman ανήκει στην κατηγορία των φασματοσκοπικών μεθόδων και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής και σύστασης οργανικών και ανόργανων υλικών [77]. Το φαινόμενο Raman ανακαλύφθηκε πειραματικά από τον C.V Raman ο οποίος μαζί με τον K. SKrishnan [78] πραγματοποιούσαν πειράματα μοριακής σκέδασης φωτός από υγρά. Παράλληλα με αυτούς, οι σοβιετικοί G. Landsberg και ο L. Madelstam παρατήρησαν το ίδιο φαινόμενο σε κρύσταλλο κουάρτς [79].

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας προσπίπτει σε ένα υλικό σώμα τότε ένα ποσοστό της ανακλάται ή διαδίδεται μέσα σε αυτή και ένα πολύ μικρό ποσοστό σκεδάζεται. Κατά το φαινόμενο αυτό όταν κάποιο υλικό σύστημα ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία κυρίως από την περιοχή του ορατού ή του υπεριώδους μήκους κύματος, η διάχυτη ακτινοβολία που σκεδάζεται στα μόρια της ύλης περιέχει νέες φασματικές περιοχές διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Σε ένα τυπικό φάσμα Raman καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας σε μονάδες κυματαριθμών (wavenumbers, cm^{-1}).

Οι μοριακές δονήσεις και οι δονήσεις κρυσταλλικού πλέγματος είναι μοναδικές για κάθε υλικό, οπότε το φάσμα Raman μπορεί να θεωρηθεί ως το δακτυλικό αποτύπωμα του υλικού.

Αυτό που ενδιαφέρει [76] στην φασματοσκοπία Raman δεν είναι τόσο η απόλυτη τιμή της συχνότητας μιας κορυφής Raman όσο η σχετική μετατόπιση της συχνότητας σε σχέση με την διεγείρουσα δέσμη. Από εδώ και στο εξής όταν αναφερόμαστε σε συχνότητα Raman ενός τρόπου ταλάντωσης θα εννοούμε αυτή την μετατόπιση. Προφανώς αυτή η μετατόπιση έχει θετική τιμή για την σκέδαση Stokes και αρνητική τιμή για την σκέδαση Anti-Stokes (Σχήμα 28).



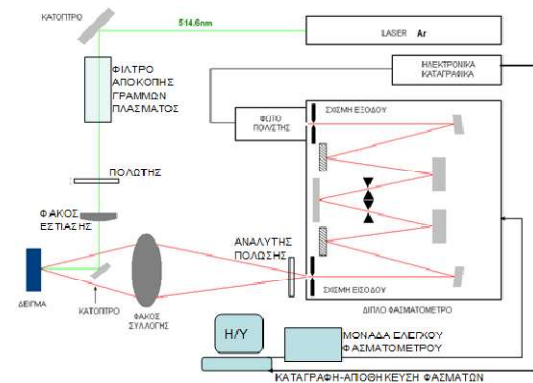
Σχήμα 28. Φάσμα σκέδασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας [75]

Η σχετική ένταση της σκέδασης Anti-Stokes και της σκέδασης Stokes μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας και την μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί στην σκέδαση Anti-Stokes έχουμε μετάπτωση από μια κατειλημμένη κατάσταση υψηλότερης ενέργειας σε μία χαμηλότερης ενέργειας. Η δυνατότητα θερμικής κατάληψης τέτοιων καταστάσεων μειώνεται εκθετικά καθώς αυξάνεται η ενέργεια. Επιπλέον σύμφωνα με την κατανομή Maxwell-Boltzmann το ποσοστό κατάληψης διεγερμένων καταστάσεων σε σχέση με την θεμελιώδη κατάσταση μειώνεται εκθετικά με την μείωση της θερμοκρασίας.

Το πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας Raman έναντι άλλων φασματοσκοπικών μεθόδων έγκειται στην ευκολία της προετοιμασίας του δείγματος. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα δε της μεθόδου, είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μη καταστρεπτική τεχνική.

Φασματοφωτόμετρο Raman [75,76]

Τα δύο βασικότερα μέρη από τα οποία αποτελείται μία πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας Raman είναι μία μονοχρωματική πηγή φωτός (για τη διέγερση του δείγματος) και ένα μέσο ανάλυσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη των ζωνών σκέδασης και να προσδιοριστεί η συχνότητα, η ένταση και το εύρος τους, Σχήμα 29). Το σημαντικότερο στοιχείο, όμως, είναι η ανάπτυξη των πηγών λέιζερ (κυρίως λέιζερ αερίων ιόντων συνεχούς εκπομπής). Η επιλογή του μήκους κύματος του λέιζερ γίνεται με κριτήριο τη μέγιστη απόδοση στο φάσμα σκέδασης. Με την αλλαγή του μήκους κύματος μπορεί να επιβεβαιωθεί αν μια ζώνη εκπομπής είναι ζώνη σκέδασης Raman δεδομένου ότι οι ζώνες Raman διατηρούν τη σχετική τους απόσταση από τη συχνότητα διέγερσης.



Σχήμα 29. Το φασματόμετρο Raman που χρησιμοποιήθηκε (αριστερά) και διάγραμμα μιας τυπικής διάταξης φασματοσκοπίας Raman [76].

Η δέσμη του λέιζερ διέρχεται πρώτα από ένα μικρό μονοχρωμάτορα ο οποίος λειτουργεί ως φίλτρο αποκοπής της ακτινοβολίας πλάσματος που εκπέμπεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του λέιζερ. Στη συνέχεια περνά από ένα στοιχείο καθορισμού της πόλωσής του. Έπειτα, ένας φακός εστίασης παραλαμβάνει την περίπου παράλληλη δέσμη του λέιζερ και την εστιάζει στο εστιακό του επίπεδο. Η επιλογή της εστιακής απόστασης του φακού εστίασης γίνεται με κριτήριο την πυκνότητα ισχύος του λέιζερ στο δοκίμιο και την χωρική διακριτική ικανότητα στην περιοχή σκέδασης. Στη συνέχεια η συγκλίνουσα δέσμη κατευθύνεται στο δοκίμιο μέσω ενός κατόπτρου που η θέση του σε σχέση με το δοκίμιο και με την κατεύθυνση ανίχνευσης καθορίζει τη γεωμετρία σκέδασης.

Το δοκίμιο μπορεί να βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος ή ακόμη και σε θάλαμο μεταβλητής πίεσης ή θερμοκρασίας. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται με το φακό συλλογής, οδηγείται στη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου μέσω ενός αναλυτή πόλωσης και αναλύεται με τη βοήθεια δύο ολογραφικών φραγμάτων τεσσάρων σχισμών και πέντε καθρεπτών. Το αναλυόμενο φως ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή που βρίσκεται μετά τη σχισμή εξόδου του φασματομέτρου. Το ηλεκτρικό σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή οδηγείται σε μια συστοιχία ηλεκτρονικών μονάδων όπου στην πρώτη μονάδα το σήμα ενισχύεται, στη δεύτερη μορφοποιείται σε τετραγωνικό παλμό και στην τρίτη μονάδα μετράται ο ρυθμός των τετραγωνικών παλμών ανά μονάδα χρόνου. Παράλληλα, οι τετραγωνικοί παλμοί οδηγούνται σε μια μονάδα καταμέτρησης που βρίσκεται σε έναν υπολογιστή, μέσω του οποίου καθορίζεται ο χρόνος καταμέτρησης και ελέγχεται η κίνηση του φασματομέτρου. Η καταγραφή των φασμάτων γίνεται γραμμικά ως

προς τη συχνότητα της ακτινοβολίας. Τα φασματόμετρα είναι βαθμονομημένα ως προς τη συχνότητα σε μονάδες κυματάρθμων.

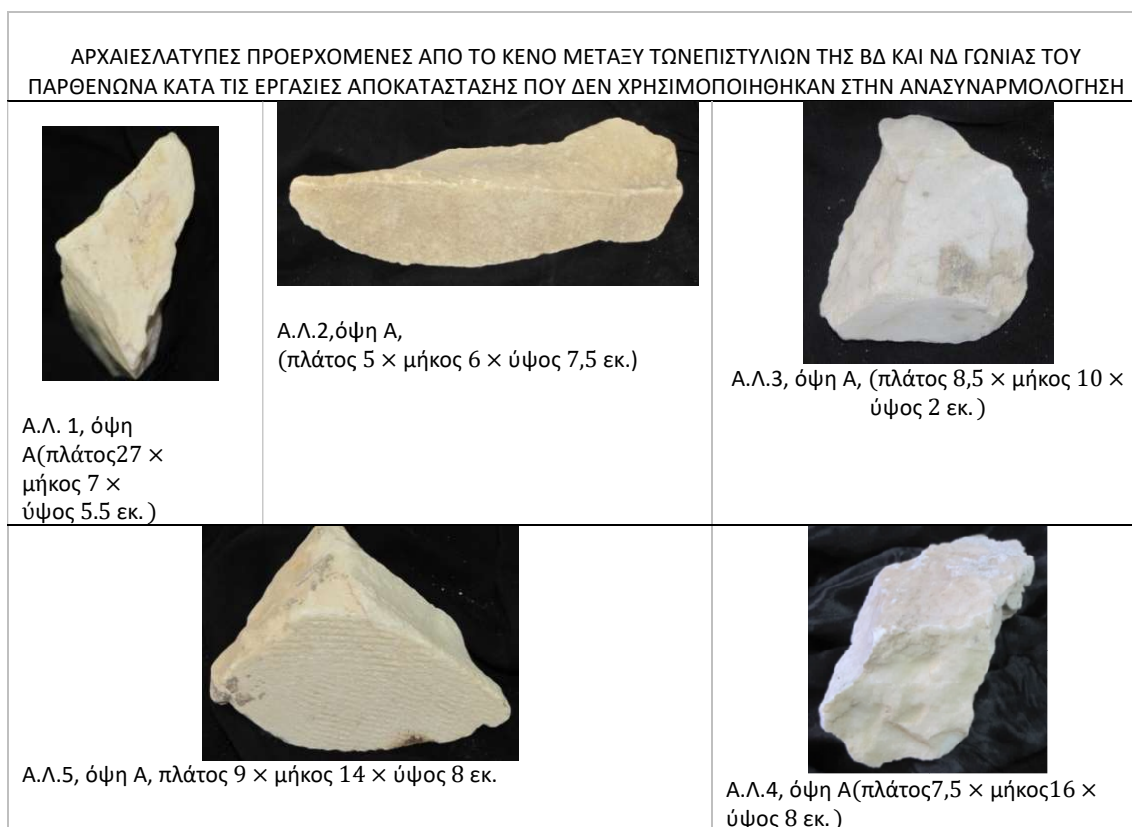
Στα φασματόμετρα Raman διασποράς συνήθως χρησιμοποιείται δέσμη λέιζερ με τυπικά μήκη κύματος στο υπέρυθρο 1064nm, 785nm και στο ορατό 633nm, 532nm. Το πλεονέκτημα χρήσης μικρού μήκους κύματος λέιζερ είναι η ενίσχυση του σήματος Raman στα μικρά μήκη κύματος καθώς η απόδοση της διάχυσης Raman είναι ανάλογη του $1/\lambda^4$. Το μειονέκτημα βέβαια είναι η ανάπτυξη φθορισμού, η οποία και είναι εντονότερη σε μικρά μήκη κύματος. Οι μετρήσεις στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν με το όργανο Renishaw In Via dispersive micro-Raman (Σχήμα 29) στα δοκίμια λατομείου καθώς και στο ιστορικό και στην αρχαία λατύπη. Για τις μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε η πηγή laser στα 785 nm, σε επίπεδα ισχύος 5-10% , ενώ για κάθε φάσμα γίνονταν 3 επαναλήψεις με χρόνο συλλογής στα 20s.

Κεφάλαιο 4. Παρουσίαση και συζήτηση αποτελεσμάτων.

4.1 ΦΑΣΗ Ι. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

4.1.1 Παρουσίαση των ιστορικών δοκιμών από πεντελικό μάρμαρο.

Για την πιλοτική εφαρμογή των βέλτιστων συνθέσεων AmOx, επιλέχθηκαν και εξετάστηκαν πέντε (5) διαθέσιμα διάσπαρτα θραύσματα αρχαίας λατύπης που βρίσκονταν στο εργοτάξιο αναστήλωσης του Παρθενώνα (Σχήμα 30). Τονίζεται ότι τα συγκεκριμένα θραύσματα λατύπης δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανασυναρμολόγηση των επιστυλίων της Δυτικής πλευράς του Παρθενώνα. Ακόμη, εξετάστηκαν δύο (2) διαθέσιμα τμήματα μαρμάρου προερχόμενα από τις εργασίες αποκατάστασης Μπαλάνου τα οποία δεν προβλέπεται να χρησιμοποιηθούν ή να εκτεθούν και τα οποία παρατίθενται στο Σχήμα 31. Σημειώνεται ότι μετά την εξέταση των παραπάνω μαρμάρινων τεμαχίων αυτά θα επιστραφούν στο εργοτάξιο⁸.



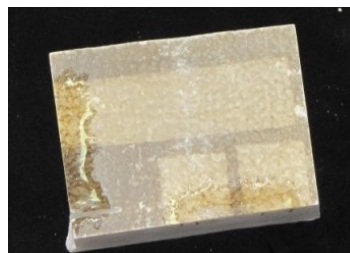
Σχήμα 30. Φωτογραφική τεκμηρίωση των αρχαίων λατυπών.

⁸Τα εν λόγω δοκίμια διατέθηκαν κατόπιν σχετικού αιτήματος (Αρ. πρωτ. 417322/2345/14.12.16) με τη συγκατάθεση της Υπηρεσίας Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης (ΥΣΜΑ) κατόπιν έγκρισης από την Επιτροπή Συντηρήσεων Μνημείων Ακρόπόλεως (ΕΣΜΑ) κατά τη 10^η Συνεδρίαση της 15.12.2016.

ΜΑΡΜΑΡΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΣΤΗΛΩΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΠΑΛΑΝΟΥ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΚΡΟΠΟΛΗΣ



ΜΠ.1,(πλάτος 7,7 × μήκος 20 × ύψος 5 εκ.)



ΜΠ. 2, (πλάτος 5,5 × μήκος 7,4 × ύψος 4 εκ.)

ΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΠ 1, ΜΠ 2 ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΣΤΗΛΩΣΗ ΜΠΑΛΑΝΟΥ ΚΑΙ ΕΙΧΑΝ ΚΑΘΑΡΙΣΤΕΙ ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΑ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΛΕΪΖΕΡ ΚΑΤΑ ΤΗ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟ ΤΗΝ ΚΑΘΟΔΗΓΗΣΗ ΤΟΥ ΑΕΙΜΝΗΣΤΟΥ ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗ



ΜΠ.3: Όψη Α, (≈ πλάτος 25 × μήκος 30 × ύψος 8 εκ.)



ΜΠ. 4: Όψη Α (≈ πλάτος 25 × μήκος 30 × ύψος 8 εκ)



ΜΠ.5 ΑΤΑΥΤΙΣΤΟ ΤΜΗΜΑ ΜΑΡΜΑΡΟΥ 5 ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΣΤΗΛΩΣΗ ΜΠΑΛΑΝΟΥ

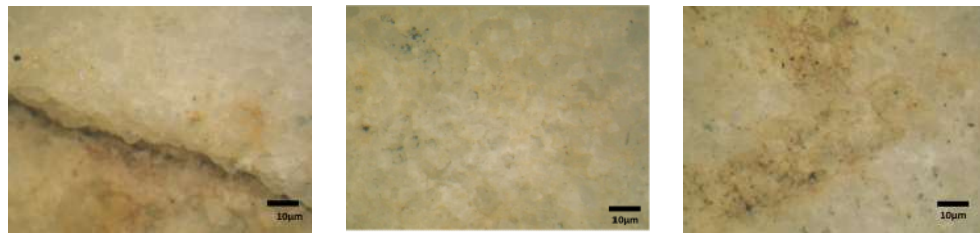
Σχήμα 31.Φωτογραφική τεκμηρίωση των δοκιμίων από την αναστήλωση Μπαλάνου.

4.1.2 Μελέτη της υφής, της μορφολογίας και της επιφανειακής μικροδομής των αρχαίων λατυπών και των μαρμάρων από την αναστήλωση Μπαλάνου.

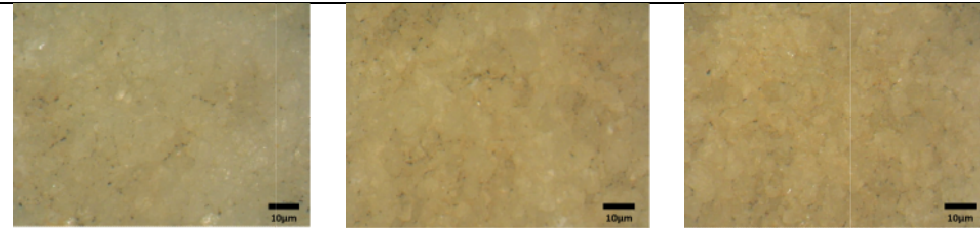
4.1.2.1Αποτελέσματα Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών

Στο Σχήμα 32 παρουσιάζονται τρεις εικόνες για κάθε δοκίμιο αρχαίας λατύπης σε μεγέθυνση X50. Από τις εικόνες της Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών προκύπτουν συμπεράσματα σε σχέση με τη μορφολογία και την υφή των δοκιμίων. Σε γενικές γραμμές,

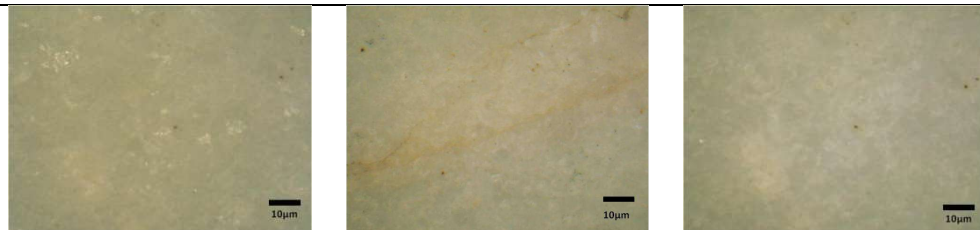
παρατηρείται ότι τα δοκίμια αρχαίων λατυπών με κωδικό ΑΛ, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αδρότητα, μικρότερη συνεκτικότητα και οι κόκκοι του μαρμάρου είναι πιο εμφανείς σε σχέση με αυτά της αναστήλωσης Μπαλάνου με κωδικό ΜΠ . Επίσης παρατηρούνται διάφορα εγκλείσματα που περιέχονται στο μάρμαρο. Σε κάποια δοκίμια και των δύο κατηγοριών (ΜΠ.5.2 και ΑΛ.5) παρατηρούνται μαύρες επικαθίσεις ανάμεσα στα περατωτικά όρια των κόκκων του μαρμάρου.



ΑΛ.1



ΑΛ.2



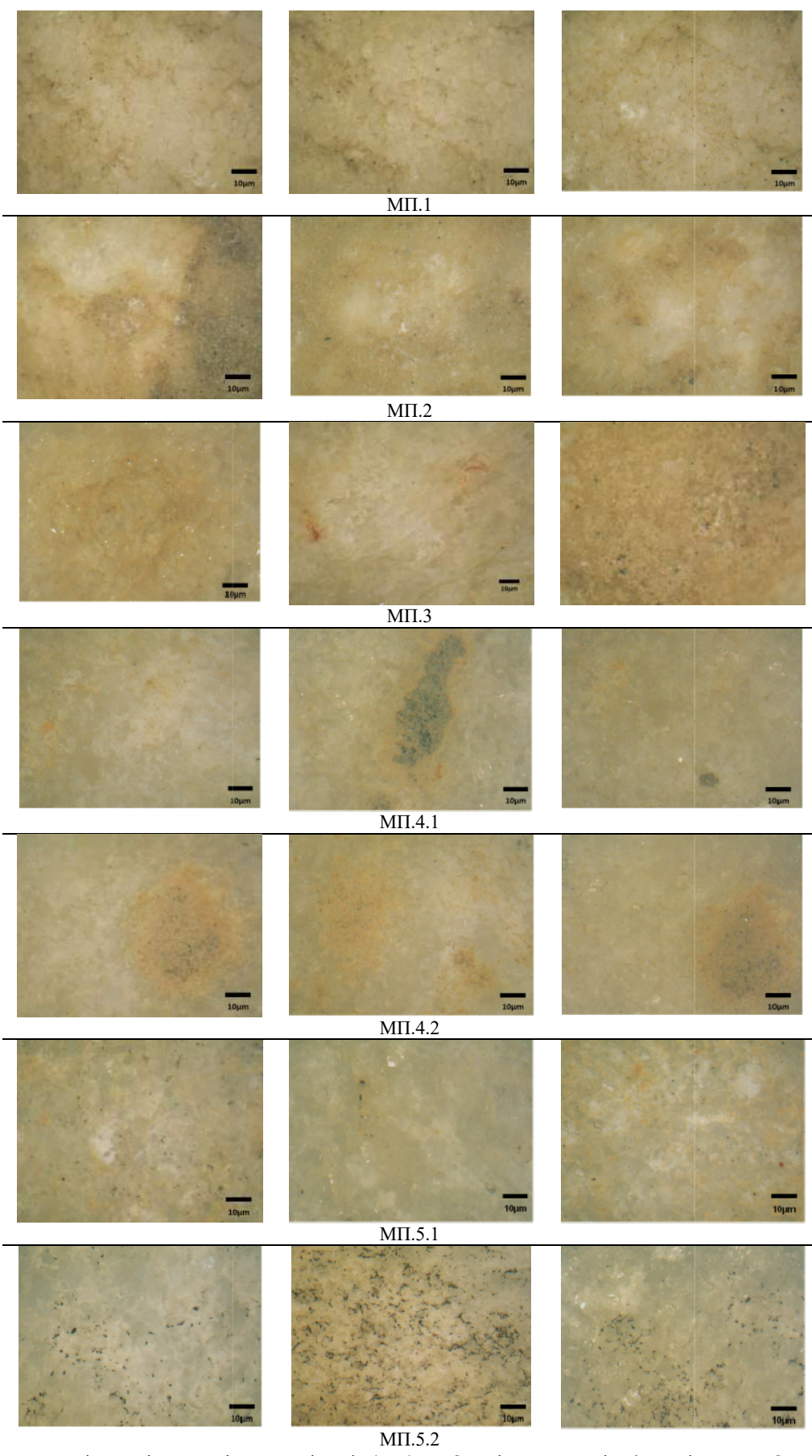
ΑΛ.3



ΑΛ.4



ΑΛ.5



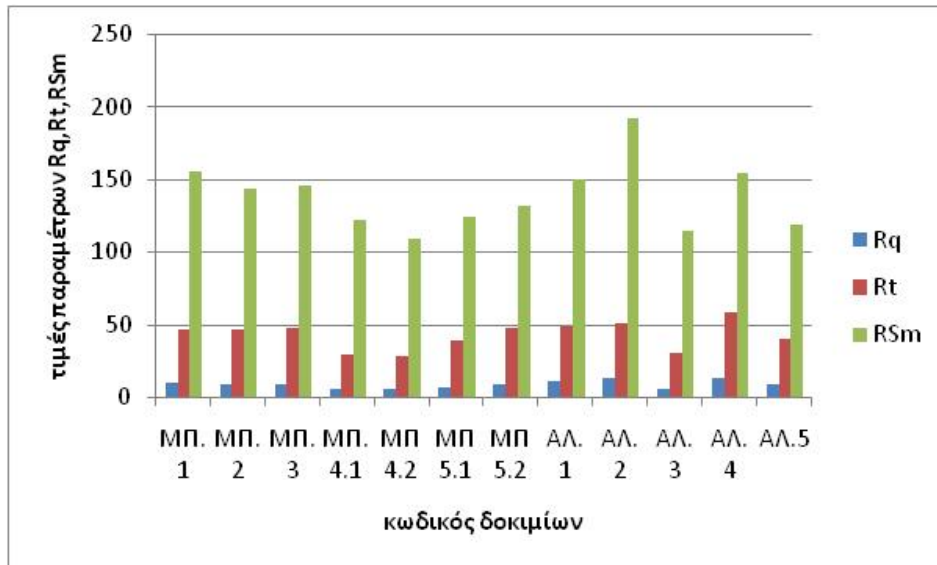
Σχήμα 32. Εικόνες από μικροσκόπιο οπτικών ινών (Χ50) των δοκιμών των αρχαίων λατιπών και των δοκιμών της αναστήλωσης Μπαλάνου.

4.1.2.2 Αποτελέσματα μετρήσεων υπολογισμού τραχύτητας

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των τιμών των παραμέτρων τραχύτητας R_q , R_t , R_{Sm} όλων των δοκιμών, τα οποία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6 και στο Σχήμα 33. Από τις μετρήσεις προκύπτει ότι η τραχύτητα των δοκιμών είναι αρκετά υψηλή για όλες τις παραμέτρους με υψηλότερες τιμές της παραμέτρου R_q να παρατηρούνται για τα δοκίμια των αρχαίων λατυπών και συγκεκριμένα στα ΑΛ.4, ΑΛ.1 και ΑΛ.2. Μικρότερες τιμές παρουσιάζονται για το ΑΛ.3 και τα Μπαλάνεια ΜΠ4.2 και ΜΠ4.1 τα οποία επίσης παρουσιάζουν και τη χαμηλότερη τιμή για την παράμετρο R_t . Τις χαμηλότερες τιμές της παραμέτρου R_{Sm} παρουσιάζουν τα δοκίμια ΜΠ4.2 και ΑΛ.5.

Πίνακας 6. Μετρήσεις παραμέτρων τραχύτητας R_q , R_t , R_{Sm} των ιστορικών δοκιμών και των δοκιμών αρχαίων λατυπών, πριν την εφαρμογή των συνθέσεων.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	R_q	R_t	R_{Sm}
ΜΠ. 1	9,6	46,5	156
ΜΠ. 2	9,1	46	144
ΜΠ. 3	8,7	47,5	146,5
ΜΠ. 4.1	5,4	29,5	122,5
ΜΠ 4.2	5,4	28,5	109
ΜΠ 5.1	6,7	38,5	124
ΜΠ 5.2	8,9	48	132
ΑΛ. 1	11	48,5	150,5
ΑΛ. 2	12,8	50,5	192,5
ΑΛ.3	5,6	30,5	114,5
ΑΛ. 4	13	58	154,5
ΑΛ.5	8,2	40,5	119,5



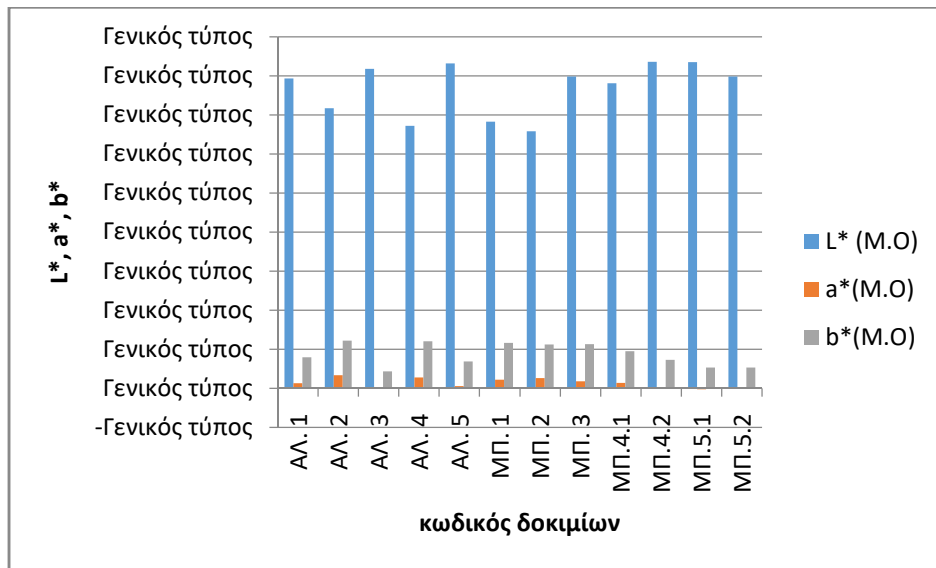
Σχήμα 33. Γραφική απεικόνιση τιμών παραμέτρων τραχύτητας των ιστορικών και αρχαίων δοκιμίων.

4.1.2.3 Αποτελέσματα χρωματομετρίας

Στον Πίνακα 7 και στο Σχήμα 34 παρουσιάζονται οι αρχικές τιμές των χρωματικών παραμέτρων για τα ιστορικά δοκίμια (Μπαλάνεια) και τα αρχαία (αρχαίες λατύπες). Τα πιο λευκά δοκίμια με τιμές L^* πάνω από 80, είναι το ΑΛ.3 ΑΛ.5, ΜΠ.4.2 και ΜΠ.5.1. Η χροιά (a^*) των δοκιμίων που είναι κοντά στο 0 ή παρουσιάζουν ελαφρώς αρνητικές τιμές προς το πράσινο είναι τα ΑΛ.3, ΑΛ. 5, ΜΠ.4.2, ΜΠ.5.1 και ΜΠ.5.2. Τα υπόλοιπα παρουσιάζουν τιμές που υποδηλώνουν ελαφρώς τάση προς το κόκκινο. Τέλος, όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν βαθμό κορεσμού (b^*) προς το κίτρινο. Τον υψηλότερο βαθμό κορεσμού παρουσιάζουν τα ΑΛ.2 και ΑΛ.3.

Πίνακας 7. Μετρήσεις χρωματικών παραμέτρων για τα ιστορικά και αρχαία δοκίμια πριν την εφαρμογή των συνθέσεων

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	L^* (Μ.Ο)	a^* (Μ.Ο)	b^* (Μ.Ο)
ΑΛ. 1	79,35	1,35	7,95
ΑΛ. 2	71,72	3,35	12,21
ΑΛ. 3	81,84	-0,13	4,36
ΑΛ. 4	67,25	2,76	12,07
ΑΛ. 5	83,22	0,54	6,89
ΜΠ. 1	68,24	2,20	11,60
ΜΠ. 2	65,80	2,59	11,26
ΜΠ. 3	79,83	1,83	11,29
ΜΠ.4.1	78,14	1,40	9,52
ΜΠ.4.2	83,64	0,36	7,30
ΜΠ.5.1	83,53	-0,24	5,31
ΜΠ.5.2	79,86	-0,02	5,34



Σχήμα 34. Γραφική απεικόνιση των χρωματικών παραμέτρων των ιστορικών και των αρχαίων δοκιμίων.

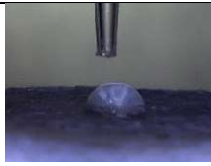
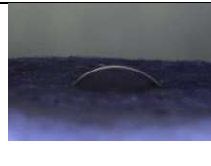


4.1.2.4 Αποτελέσματα μέτρησης στατικής γωνίας επαφής

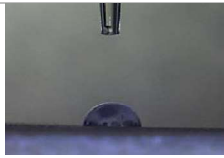
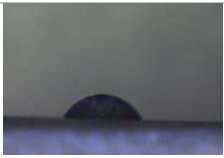


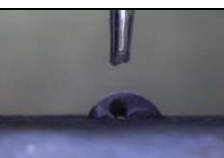

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων της στατικής γωνίας επαφής των αρχαίων λατυπών (Πίνακας 8) και των ιστορικών δοκιμίων (Πίνακας 9).

Σε όλα τα δοκίμια αρχαίων λατυπών (ακόμη και στην ιδανική επιφάνεια του ΑΛ.5) παρατηρήθηκε πολύ μεγάλη μείωση της στατικής γωνίας επαφής κατά την επανάληψη της μέτρησης μετά τα 10 δευτερόλεπτα. Τη μεγαλύτερη μείωση παρουσίασε το δοκίμιο ΑΛ.2, το οποίο παρουσίαζε και τη μεγαλύτερη τιμή R_q .











Αντίστοιχα και για τα δοκίμια της αναστήλωσης Μπαλάνου, μία ελαφρά μείωση του ύψους του σταγονιδίου μετά την παρέλευση 10 s ήταν εμφανής στα περισσότερα δείγματα.

Πίνακας 8. Μετρήσεις στατικής γωνίας επαφής των δοκιμίων των αρχαίων λατυπών. [80]

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ (Α, cm ³)	Γωνία επαφής για $t_0=1$ s		Γωνία επαφής για $t_1=10$ s		Σχόλια
ΑΛ1 (4x2x2)	77,02 ± 0,98		42,61 ± 2,02		Επιφάνεια αδρή (τραχειά)
ΑΛ2 (4x2x1.5)	68,86 ± 0,95		-		Το νερό απορροφήθηκε αμέσως

ΑΛ3 (8x2x2)	79,34 ± 1,02		50,35 ± 1,86		Ιδανική επιφάνεια
ΑΛ4 (4.5x2x2)	85,51 ± 2,14		52,21 ± 1,67		Δεν ήταν δυνατή η εύρεση επίπεδης επιφάνειας
ΑΛ5 (3x2x2)	61,16 ± 0,95		40,61 ± 1,46		Ιδανική επιφάνεια

Πίνακας 9. Αποτελέσματα στατικής γωνίας επαφής των δοκιμών των από την αναστήλωση Μπαλάνου. [81]

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ (A, cm³)	Γωνία επαφής για $t_0=1$ s		Γωνία επαφής για $t_1=10$ s	
ΜΠ 3 (8x4.5x1.5)	61.08 ± 1.23		54,00 ± 1,10	
ΜΠ 4.1 (6x4x1)	85.08 ± 0.61		80,30 ± 0,66	
ΜΠ 4.2 (5x3x1)	61.20 ± 0.89		52,14 ± 1,00	
ΜΠ 5.1 (4x4.5x2)	83.97 ± 0.71		70,64 ± 0,80	
ΜΠ 5.2 (9.5x4.5x3)	99.44 ± 0.70		82,40 ± 0,91	

Στους Πίνακες 10, 11 και στο Σχήμα 35 παρουσιάζεται η διαφορά της στατικής γωνίας επαφής μεταξύ του πρώτου και του 10^{ου} δευτερολέπτου και για τις τρεις κατηγορίες δοκιμών A, R και D, καθώς και η αντίστοιχη ποσοστιαία μεταβολή. Όπως παρατηρήθηκε,

τα δοκίμια αρχαίων λατυπών και τα δοκίμια της αναστήλωσης Μπαλάνου παρουσιάζουν υδρόφιλη συμπεριφορά, δεδομένου ότι οι υπολογισμένες γωνίες επαφής είναι κάτω από 90°. Επιπροσθέτως, με την πάροδο του χρόνου, παρατηρείται ότι οι στατικές γωνίες επαφής μειώνονται και σε ορισμένες περιπτώσεις το νερό απορροφάται πλήρως από την επιφάνεια. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα ΜΠ 5.2, το οποίο αρχικά είναι υδρόφοβο, ωστόσο μετά από 10 δευτερόλεπτα η γωνία επαφής του μειώνεται σε περίπου 80°.

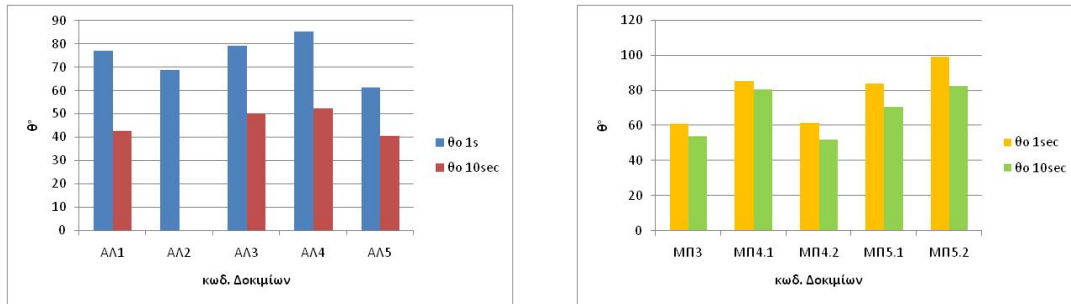
Τα Μπαλάνεια παρουσιάζουν μείωση της στατικής γωνίας επαφής στα 10 sec από 5 έως 17% περίπου, ενώ στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα για τις λατύπες καταγράφεται μεγαλύτερη μείωση της στατικής γωνίας επαφής από 33% έως και 100%. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει μικρότερη διαβρεξιμότητα, άρα λιγότερο υδρόφιλη συμπεριφορά για τα Μπαλάνεια δοκίμια. Παρατηρούνται, ακόμη, ανάλογες παράμετροι τραχύτητας της λατύπης ΑΛ.3 (μικρότερες τιμές για την κατηγορία λατυπών) και των Μπαλάνειων ΜΠ.4.1, 2.

Πίνακας 10. Μετρήσεις στατικής γωνίας επαφής των αρχαίων λατυπών.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	θ° 1s	θ° 10sec	%Δθ(1-10 sec)
ΑΛ1	77,02	42,61	-44,67
ΑΛ2	68,86	0	-100
ΑΛ3	79,34	50,35	-36,54
ΑΛ4	85,51	52,21	-38,94
ΑΛ5	61,16	40,61	-33,60

Πίνακας 11. Μετρήσεις στατικής γωνίας επαφής των ιστορικών δοκιμών της αναστήλωσης Μπαλάνου.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	θ° 1sec	θ° 10sec	%Δθ(1-10 sec)
ΜΠ3	61,08	54	-11,59
ΜΠ4.1	85,08	80,3	-5,62
ΜΠ4.2	61,2	52,14	-14,80
ΜΠ5.1	83,97	70,64	-15,88
ΜΠ5.2	99,04	82,4	-16,80



Σχήμα 35. Στατική γωνία επαφής θ° στο 1°sec και 10°sec στα δοκίμια από την αναστήλωση του Μπαλάνου (δεξιά) και από τις αρχαίες λατύπες (αριστερά).

ΜΕΡΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗ ΦΑΣΗ Ι

Τα δοκίμια της αρχαίας λατύπης παρουσιάζουν επιφάνειες πιο τραχιές, με μικρότερη συνεκτικότητα και πιο εμφανείς κόκκους, σε σχέση με τα δοκίμια από την αναστήλωση Μπαλάνου, γεγονός που αποδεικνύεται και από τους υπολογισμούς των παραμέτρων τραχύτητας όπου: Γενικά, υψηλότερες τιμές της παραμέτρου R_q παρατηρούνται για τα δοκίμια των αρχαίων λατυπών (και συγκεκριμένα για τα ΑΛ.4, ΑΛ.1 και ΑΛ.2), σε σχέση με τα Μπαλάνεια. Οι λατύπες ΑΛ.4, ΑΛ.2 και ΑΛ.1 παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές τραχύτητας για όλες τις παραμέτρους, ενώ η ΑΛ.3 παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές από όλα τα άλλα δοκίμια λατυπών.

Μικρότερες τιμές της παραμέτρου R_q παρουσιάζονται για τα Μπαλάνεια, ειδικότερα για το ΜΠ4.2 και ΜΠ4.1. Η αρχαία λατύπη ΑΛ.3 παρουσιάζει ανάλογες παραμέτρους τραχύτητας με τα δοκίμια χαμηλότερης τραχύτητας από την κατηγορία των Μπαλάνειων.

Όπως παρατηρήθηκε, τα δοκίμια και των δύο κατηγοριών παρουσιάζουν υδρόφιλη συμπεριφορά, δεδομένου ότι οι υπολογισμένες γωνίες επαφής είναι κάτω από 90° . Επιπροσθέτως, με την πάροδο του χρόνου, παρατηρείται ότι οι γωνίες επαφής μειώνονται και σε ορισμένες περιπτώσεις το νερό απορροφάται πλήρως από την επιφάνεια. Χαμηλότερη στατική γωνία επαφής παρουσιάζουν τα δοκίμια αρχαίων λατυπών, σε σχέση με τα Μπαλάνεια. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα ΜΠ 5.2, το οποίο αρχικά είναι υδρόφοβο, ωστόσο μετά από 10 δευτερόλεπτα η γωνία επαφής του μειώνεται σε περίπου 80° . Επίσης, στα Μπαλάνεια παρατηρείται μείωση της στατικής γωνίας επαφής κατά τη μέτρηση από το 1 sec στα 10 sec με πολύ μικρότερο ρυθμό από ότι στις λατύπες, γεγονός που υποδεικνύει μικρότερη διαβρεξιμότητα, άρα λιγότερο υδρόφιλη συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, τα Μπαλάνεια παρουσιάζουν μείωση της στατικής γωνίας επαφής στα 10 sec από 5 έως 17%

περίπου, ενώ στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα για τις λατύπες καταγράφεται μείωση της στατικής γωνίας επαφής από 33% έως και 100%.

4.2 ΦΑΣΗ II - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ ΜΕ ΤΑ ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΔΟΚΙΜΙΑ.

4.2.1. Επιφανειακή κατεργασία των δοκιμών του λατομείου με γυαλόχαρτα πυριτικού καρβιδίου και εργαλεία μαρμαρογλυπτικής.

Τα πρότυπα δοκίμια πεντελικού μαρμάρου που χρησιμοποιήθηκαν είναι διαστάσεων 6cmX6cmX1cm και υποβλήθηκαν σε διαφορετικές κατεργασίες, με διαφορετικά γυαλόχαρτα και με λιθοτομικό εργαλείο, με τέτοιο τρόπο ώστε οι επιφάνειές τους να παρουσιάζουν διαφορετικά επίπεδα αδρότητας, υφής και μορφολογίας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν γυαλόχαρτα πυριτικού καρβιδίου (SiC), τανούμερα των οποίων αντιστοιχούν, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή FEPA (Federation of European Producers of Abrasives) και βάσει της P ταξινόμησης για τα επικαλυπτόμενα υλικά εκτριβής, στο μέγεθος των κόκκων εκτριβής, δηλαδή στο μέγεθος των σωματιδίων που ενσωματώνονται στο γυαλόχαρτο (Πίνακας 12) [82]. Έτσι, οι μακροκόκκοι συμβολίζονται με τους αριθμούς από 12 έως 220, οι οποίοι αντιστοιχούν σε τιμές μέσης διαμέτρου κόκκων από 1815μm έως 68μm και παράγονται με χρήση κόσκινων, ενώ οι μικροκόκκοι συμβολίζονται με τους αριθμούς από 240 έως 2000, με αντίστοιχες τιμές μέσης διαμέτρου κόκκων από 58,5μm έως 10,3μm και παράγονται με κατακάθιση [52].

Πίνακας 12. Ταξινόμηση μακροκόκκων υλικού εκτριβής

Γενικός χαρακτηρισμός Γυαλόχαρτου	Συμβολισμός κόκκων	Μέση διάμετρος κόκκων σε μm
Χονδρό	P36	538
Μεσαίο	P60	269
Λεπτό	P100	162
Λεπτό	P120	125
Πολύ λεπτό	P220	68

4.2.1.1 Προσομοίωση των δοκιμών λατομείου με τα ιστορικά δοκίμια.

Για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης παρασκευάστηκαν τρεις σειρές δοκιμών, διαστάσεων 6cmx6cmx1cm, τα οποία υποβλήθηκαν σε κατεργασία με τα γυαλόχαρτα P36, P60, P100, P120, P220.

Η κατεργασία των δοκιμίων ακολούθησε τα στάδια που υιοθετούνται στη σημερινή αναστηλωτική πρακτική (Πίνακας 13). Μετά το 1^ο στάδιο (κόφτης) ακολούθησε χειροποίητη κατεργασία σταδιακής λείανσης με τα γυαλόχαρτα και με λιθοτομικό εργαλείο, ώστε η προσομοίωση των δοκιμίων να αντιστοιχεί ως εξής:

- Η κατεργασία τύπου «Α» (απομίμηση της αρχαίας επιφάνειας) αντιστοιχεί στην επιφάνεια που είχε το μάρμαρο κατά την αρχαιότητα στο τελικό στάδιο (3^ο) μετά τη λείανση των επιφανειών επαφής των σφονδύλων και χαρακτηρίζεται ως μακροσκοπικά απόλυτα λεία κατεργασία.
- Η κατεργασία τύπου «R» (σημερινή κατεργασία κατά τις αναστηλωτικές εργασίες) αντιστοιχεί στην επιφάνεια που είχε το μάρμαρο στο τελικό στάδιο (3^ο) μετά τη λείανση σε όλες τις ελεύθερες επιφάνειες των λίθων.
- Η κατεργασία τύπου «D» αντιστοιχεί στην επιφάνεια που είχε το μάρμαρο κατά την κατεργασία με ντισλίδικο, δηλαδή σε ένα ενδιάμεσο στάδιο κατεργασίας (2^ο) το οποίο παραπέμπει σε επιφάνεια τραχιά με κοιλότητες και εξώγλυφα.

Ακολούθησε ψεκασμός των δοκιμίων με απιονισμένο νερό (αγωγιμότητας 0.81μS) με υδροβολέα και ήπιο βούρτσισμα, για να απομακρυνθούν όλα τα σωματίδια σκόνης που συγκεντρώθηκαν στην επιφάνειά τους εξαιτίας της κατεργασίας με τα γυαλόχαρτα.

Πίνακας 13. Συγκεντρωτική παρουσίαση των κατεργασμένων δοκιμίων μαρμάρου Διονύσου.

Είδος κατεργασίας	Τύπος κατεργασίας	Κωδικός δοκιμίων
A (Ancient: Απομίμηση αρχαίας κατεργασίας μαρμάρων στις επιφάνειες επαφής των σφονδύλων)	Κατεργασία με τα ακόλουθα γυαλόχαρτα διαδοχικά : P36, P60, P100, P120, P220	1 A 2 A 3 A 4 A
R (Restoration: Κατεργασία που ακολουθείται κατά την σημερινή αναστηλωτική πρακτική)	Κατεργασία με τα γυαλόχαρτα P36, P60 διαδοχικά.	1 R 2 R 3 R 4 R
D (Ντισλίδικο: κατεργασία με λιθοτομικό εργαλείο)	Κατεργασία μόνο με ντισλίδικο ώστε να προκύψει έντονα αδρή επιφάνεια με αποσπασμένους κρυστάλλους.	1 D 2 D 3 D 4 D 5 D

4.2.2 Υπολογισμός τραχύτητας

Στους Πίνακες 14-16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τιμών των παραμέτρων τραχύτητας Rq, Rt, RSm όλων των δοκιμών. Προκύπτει ότι η τραχύτητα αυξάνεται ανάλογα με την κατεργασία όπως άλλωστε ήταν και αναμενόμενο. Συγκεκριμένα, τις μικρότερες τιμές έχουν τα δοκίμια κατεργασίας τύπου A (λεία υφή- προσομοίωση αρχαίας κατεργασίας) τις αμέσως επόμενες και αυξημένες έχουν τα δοκίμια τύπου R (μέτριας υφής λείανση- κατεργασία ανάλογη με αυτήν που εφαρμόζεται στις αναστηλωτικές εργασίες) ενώ τις μεγαλύτερες τιμές έχουν τα δοκίμια τύπου D (τραχιά υφή- θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι προσομοιάζει με το διαβρωμένο μάρμαρο).

Πίνακας 14. Τιμές παραμέτρων τραχύτητας όλων των δοκιμών τύπου A πριν τις εφαρμογές.

ΔΟΚΙΜΙΑ ΤΥΠΟΥ A	Rq (μm)	Rt (μm)	RSm (μm)
1A_before	1,4	10	81
2A_before	1,4	10	93,5
3A_before	1,4	9	86
4A_before	1,2	8	80
5A_before	1,4	9	81

Πίνακας 15. Τιμές παραμέτρων τραχύτητας όλων των δοκιμών τύπου R πριν τις εφαρμογές.

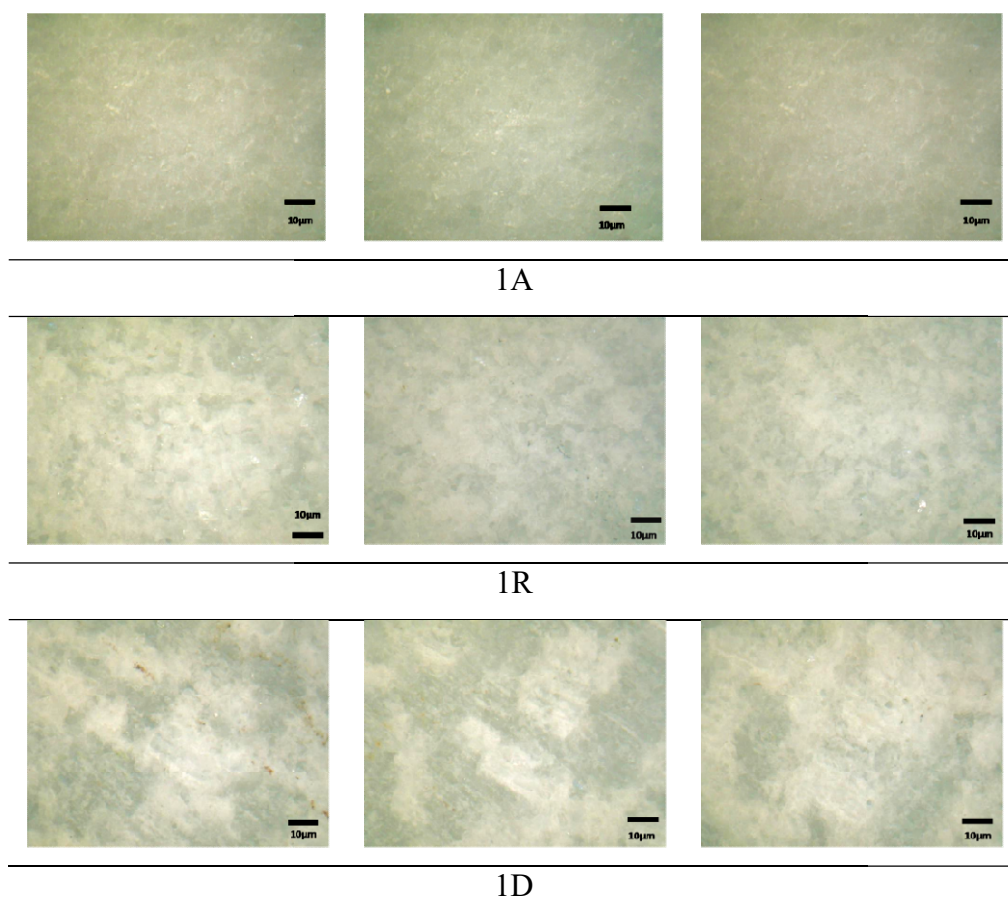
ΔΟΚΙΜΙΑ ΤΥΠΟΥ R	Rq (μm)	Rt (μm)	RSm (μm)
1R_before	1,4	24,5	102,5
2R_before	6,9	32	110
3R_before	4,6	28	111
4R_before	5,1	30,5	111,5
5R_before	4,9	26,5	108,5

Πίνακας 16. Τιμές παραμέτρων τραχύτητας όλων των δοκιμών τύπου D πριν τις εφαρμογές.

ΔΟΚΙΜΙΑ ΤΥΠΟΥ D	Rq (μm)	Rt (μm)	RSm (μm)
1D_before	7	38	141
2D_before	6,8	37	146,5
3D_before	8,6	46	140
4D_before	7,6	40,5	164
5D_before	9,1	46,5	113

4.2.3 Αποτελέσματα Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών

Για την καλύτερη εξέταση της επιφανειακής μορφολογίας μετά την κατεργασία των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε προσεκτική παρατήρηση μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών. Στο Σχήμα 36 παρουσιάζονται τρεις εικόνες για κάθε δοκίμιο σε μεγέθυνση X50. Τα δοκίμια με τον αριθμό 1 είναι τα δοκίμια αναφοράς στα οποία δε θα εφαρμοστεί κανένα υλικό προστασίας. Στα δοκίμια A οι κόκκοι είναι εμφανείς αποσπασματικά, ενώ στα δοκίμια R οι κόκκοι είναι περισσότερο ευδιάκριτοι. Στα δοκίμια D οι ασβεστιτικοί κόκκοι είναι ακόμα πιο διακριτοί. Η διακριτή εμφάνιση των κόκκων συνδέεται με την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, τις τυχόν επιφανειακές ρηγματώσεις και την μεγαλύτερη επιδεκτικότητα στη φθορά.



Σχήμα 36. Εικόνες από μικροσκόπιο οπτικών ινών των δοκιμίων αναφοράς πριν τις εφαρμογές.

4.2.4 Αποτελέσματα χρωματομετρίας

Για την καταγραφή των μεταβολών των χρωματικών παραμέτρων και με σκοπό τη σύγκριση μεταξύ των δοκιμών ανάλογα με την κατεργασία τους, πραγματοποιήθηκαν συνολικά τριανταέξι μετρήσεις (μία ανά τετραγωνικό εκατοστό) στις εξεταζόμενες επιφάνειες τόσο πριν όσο και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων έτσι ώστε τα αποτελέσματα του Μ.Ο. των τιμών να είναι απόλυτα συγκρίσιμα μεταξύ τους. Από τα αποτελέσματα για τα δοκίμια αναφοράς που παρατίθενται στον Πίνακα 117 διαπιστώνεται ότι ανάλογα με τη διαφορετική επιφανειακή κατεργασία παρουσιάζονται μικρές μεταβολές στις χρωματικές παραμέτρους L^* , a^* , b^* , που μετρήθηκαν μεταξύ των κατεργασμένων δοκιμών τύπου D (κατεργασία αδρή με ντισλίδικο) και τύπου R (κατεργασία κατά τις αναστηλωτικές εργασίες) ενώ τα δοκίμια τύπου A (προσομοίωση αρχαίας κατεργασίας) παρουσιάζουν μικρότερη τιμή λαμπρότητας L^* . Οι τιμές των παραμέτρων a^* (διαφορά στο κόκκινο-πράσινο) και b^* (διαφορά στο κίτρινο-μπλε) είναι αρνητικές στο σύνολο των δοκιμών όλων των κατεργασιών υποδηλώνοντας τον χρωματικό τόνο προς το πράσινο και το μπλε.







Πίνακας 17. Μετρήσεις χρωματικών παραμέτρων των δοκιμών αναφοράς.

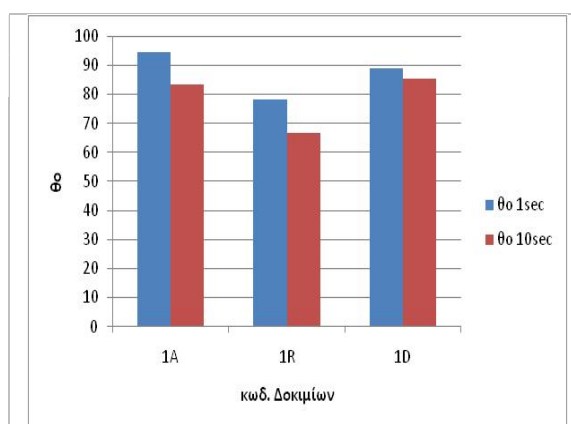
	L^*	a^*	b^*
1A_before	78,79	-1,2	-3,15
1D_before	86,01	-0,75	-1,77
1R_before	88,41	-0,94	-2,24

4.2.5 Μέτρηση στατικής γωνίας επαφής.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της στατικής γωνίας επαφής των δοκιμών αναφοράς περιέχονται στον Πίνακα 18 και στο Σχήμα 37. Γενικά παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν υδρόφιλη συμπεριφορά, δεδομένου ότι οι υπολογισμένες γωνίες επαφής είναι κάτω από 90° . Απόκλιση παρουσιάζει το δοκίμιο αναφοράς 1A, το οποίο παρουσίασε στο πρώτο δευτερόλεπτο στατική γωνία επαφής $94,41^\circ$, η οποία όμως μειώθηκε στο δέκατο δευτερόλεπτο κάτω από 90° .

Πίνακας 18. Μετρήσεις στατικής γωνίας επαφής των δοκιμών αναφοράς.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	Γωνία επαφής για $t_0=1$ s		Γωνία επαφής για $t_1=10$ s		% $\Delta\theta^\circ$
1 A	94,41± 0,40		83,34± 0,46		-16,66
1D	88,84± 0,81		85,23± 0,71		-33,15
1R	78,01±0,88		66,85±0,82		-4,06



Σχήμα 37. Στατική γωνία επαφής θ° στο 1° sec και 10° sec στα δοκίμια αναφοράς

ΜΕΡΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΦΑΣΗ II

Με βάση τους υπολογισμούς των παραμέτρων τραχύτητας και την παρατήρηση μέσω FOM τα δοκίμια κατεργασίας τύπου «R» προσομοιάζουν τα ΜΠ4.1, ΜΠ4.2 και ΑΛ.3 (χαμηλότερες τιμές παραμέτρων τραχύτητας), ενώ τα δοκίμια κατεργασίας τύπου «D»

προσομοιάζουν τα ΜΠ.3, ΜΠ.1, ΜΠ.5.2 και ΑΛ.5 (υψηλότερες τιμές παραμέτρων τραχύτητας).

Τα δοκίμια λατομείου, τα ιστορικά δοκίμια από την αναστήλωση Μπαλάνου και οι αρχαίες λατύπες παρουσιάζουν υδρόφιλη συμπεριφορά. Τα δοκίμια των αρχαίων λατυπών είναι τα πιο υδρόφιλα από όλα.

4.3 ΦΑΣΗ III- ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΑΜΜΩΝΙΟΥ ΣΕ ΔΟΚΙΜΙΑ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ

4.3.1. Επιλογή εφαρμογής τριών (3) διαφορετικών συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου και ενός συνδυασμού των.

Βάσει της βιβλιογραφικής επισκόπησης (Κεφάλαιο 2, παρ. 2.1-2.3) και συνεκτιμώντας τις συνθήκες εφαρμογής σε υπαίθριο χώρο προκύπτουν τα εξής:

1. Η ελάχιστη συγκέντρωση AmOx , ώστε να προκύψει στρώμα οξαλικού ασβεστίου που να καλύπτει την επιφάνεια αλλά και να είναι ανθεκτικό σε όξινο περιβάλλον, είναι η 0,4% w/v, ενώ η 5% w/v αντιστοιχεί σε κορεσμένο διάλυμα AmOx , σε $T=20^{\circ}\text{C}$. Επιλέχθηκε να γίνει και συνδυασμός των δύο συγκεντρώσεων στη διπλή εφαρμογή.
2. Η προσθήκη αιθανόλης (EtOH) επιλέχθηκε βάσει μελέτης που αποδίδει καλύτερη προσρόφηση της σε ασβεστιτική επιφάνεια σε σχέση με το νερό και προς διερεύνηση της επίδρασης μικτής φύσης του διαλύτη (H_2O ; EtOH).
3. Η εφαρμογή με επάλειψη (βούρτσισμα) με πινέλο (για τουλάχιστο 10 λεπτά σε διάστημα 1 ώρας σε διαδοχικές στρώσεις με αλληπάλληλη κάλυψη και προσοχή ώστε να μη μένουν κενές περιοχές) επιλέχθηκε ως επαρκής εφαρμογή βάσει βιβλιογραφίας και ως εύχρηστη σε συνθήκες πεδίου. Η εφαρμογή *in situ* αποκλείει τις μεθόδους της εμβάπτισης και των επιθεμάτων, όπως έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 3, Φάση III του Πειραματικού Σχεδιασμού.

4.3.2. Εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια λατομείου.

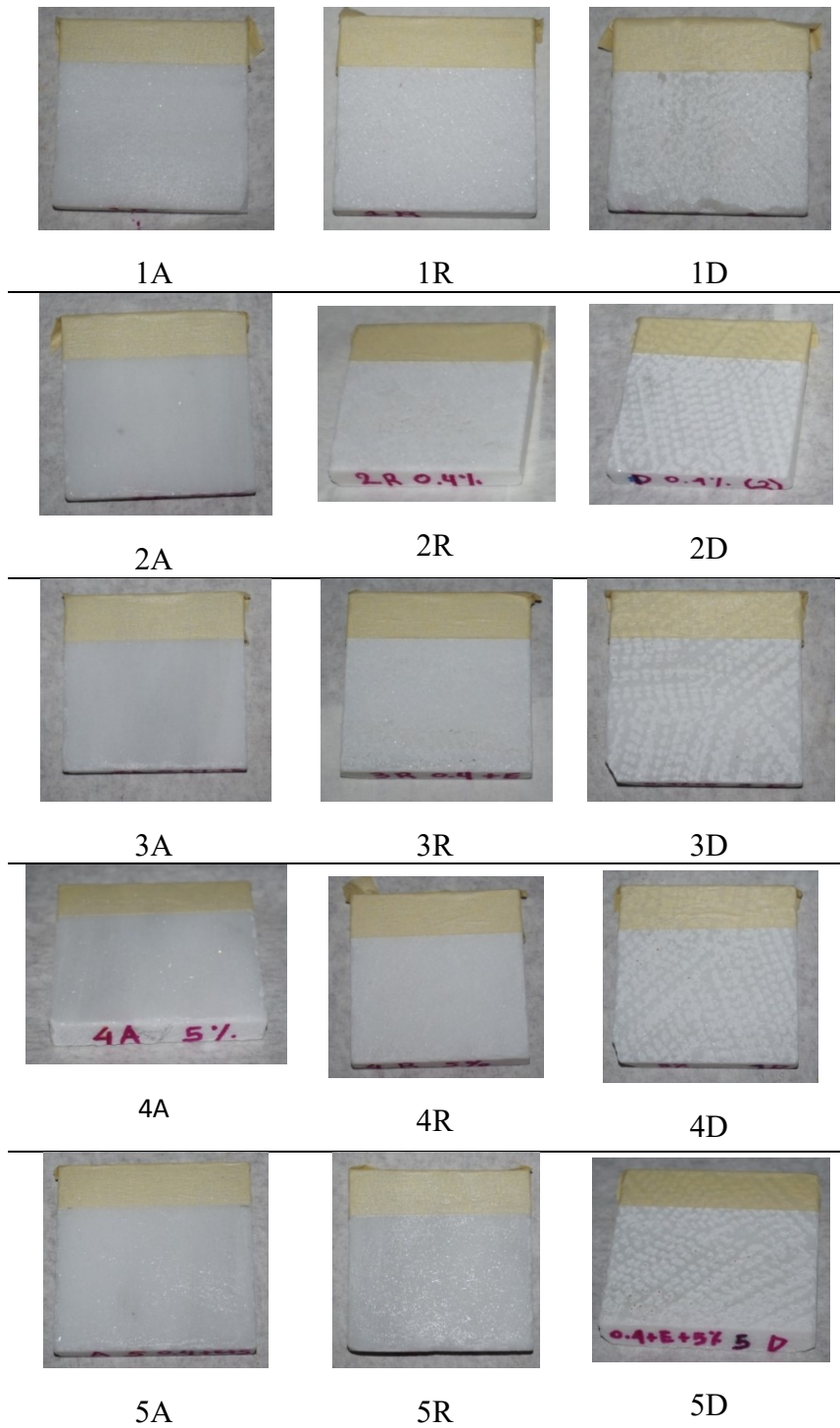
Οι λεπτομέρειες παρασκευής των εργαστηριακών διαλυμάτων και εφαρμογής αυτών στα δοκίμια λατομείου, κατά τις 4 συνθέσεις που σχεδιάστηκαν, περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3 (Φάση III του Πειραματικού Σχεδιασμού). Οι συνθέσεις (Πίνακας 19) εφαρμόστηκαν με επάλειψη με πινέλο.

Πίνακας 19. Επιλογή συνθέσεων οξαλικού αμμωνίου.

Κωδικός σύνθεσης	Περιγραφή σύνθεσης (%w/vAmOx, %v/vEtOH)	Εφαρμογή
1 ^η σύνθεση	2 0,4%AmOx	
2 ^η σύνθεση	3 0,4%AmOx + 0.5 %EtOH	
3 ^η σύνθεση	4 5 % AmOx 1 ^η στρώση	Επάλειψη με πινέλο
4 ^η σύνθεση	5 0,4 % AmOx + 0.5% EtOH 2 ^η στρώση 5% AmOx	(βούρτσισμα)

ΜΕΡΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΦΑΣΗIII

Η εφαρμογή έγινε εύκολα και απλά ενώ δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή σε χρωματικό επίπεδο για καμία συγκέντρωση. Όλα τα διαλύματα απλώνονται εύκολα και είναι πάρα πολύ ρευστά και το μόνο μειονέκτημα, κατά την εφαρμογή τους, είναι ότι λόγω μεγάλης ρευστότητας ενέχει ο κίνδυνος να απλωθούν και παραπάνω από εκεί που πρέπει, δηλαδή δεν οριοθετείται η εφαρμογή. Γενικά στεγνώνουν εύκολα ιδιαίτερα το χειμώνα ενώ το καλοκαίρι με τις υψηλές τιμές θερμοκρασίας χρειαζόταν περισσότερος χρόνος για στέγνωμα. Στο Σχήμα 38 παρουσιάζονται τα πρότυπα δοκίμια λατομείου μετά από 48 ώρες από την εφαρμογή και πριν ξεπλυθούν με απιονισμένο νερό.



Σχήμα 38. Τα πρότυπα δοκίμια λατομείου μετά από 48 ώρες από την εφαρμογή και πριν ξεπλυθούν με απιονισμένο νερό.

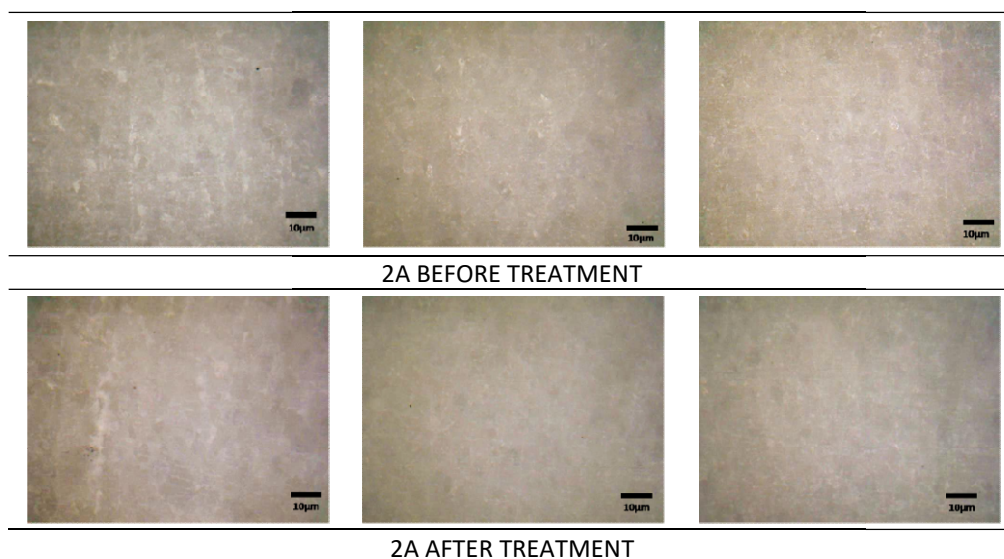
4.4 ΦΑΣΗ IV. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ (ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ 3) ΣΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΛΑΤΟΜΕΙΟΥ

4.4.1 Αποτελέσματα FOM

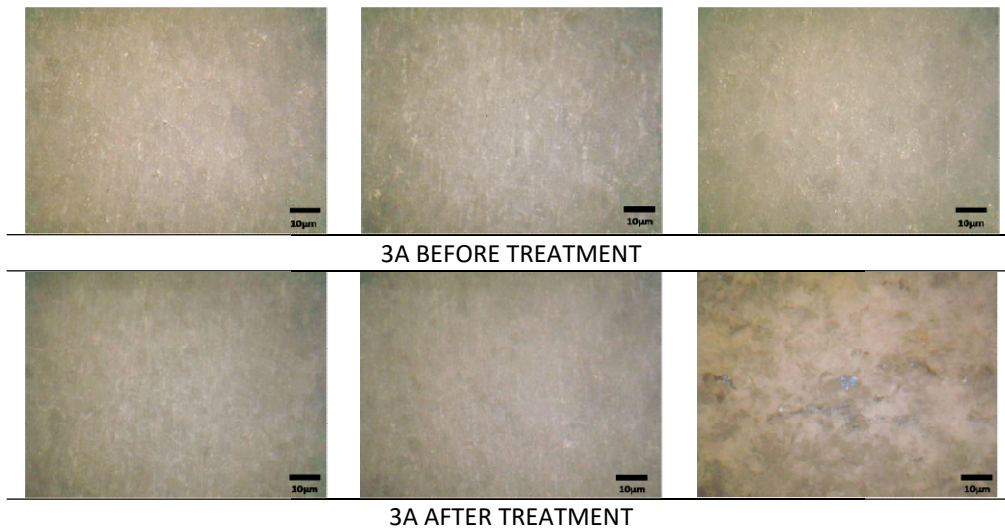
Για την εξέταση των επιφανειών των εργαστηριακών δοκιμών, μετά την εφαρμογή των εργαστηριακών διαλυμάτων, ως προς την επίδραση των συνθέσεων στη μορφολογία της επιφάνειας πραγματοποιήθηκε προσεκτική παρατήρηση μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών. Στα Σχήματα 39-46 παρουσιάζονται τρεις εικόνες για κάθε δοκίμιο σε μεγέθυνση X50, πριν την εφαρμογή (επάνω) και τρεις μετά την εφαρμογή των συνθέσεων (κάτω).

Θα χρησιμοποιηθούν οι όροι «λείανση ή τράχυνση» για την περιγραφή της επίδρασης των συνθέσεων στην επιφάνεια των δοκιμών, ώστε να αποδοθεί η επίδραση των διαδικασιών διάλυσης του ασβεστίτη και κατακρήμνισης οξαλικού ασβεστίου.

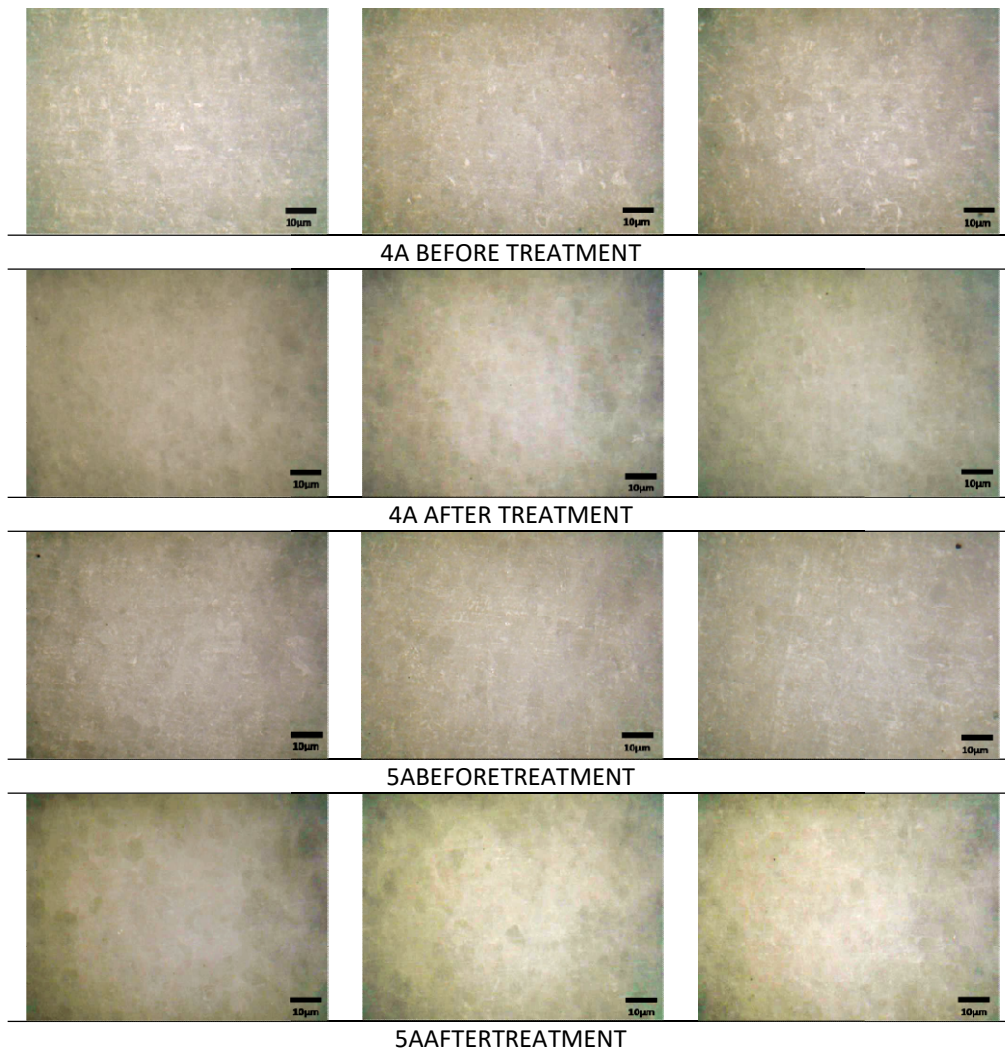
Στα δοκίμια τύπου A (Σχήματα 39-41) όπου έχει εφαρμοστεί σύνθεση χαμηλής συγκέντρωσης AmOx (2A : 0,4% και 3A: 0,4% με προσθήκη αιθανόλης) παρατηρείται ελάχιστη διαφορά πριν και μετά την εφαρμογή, όσον αφορά στη «λείανση» της επιφάνειας. Με την εφαρμογή της σύνθεσης 5% AmOx (4A) το αποτέλεσμα είναι αρκετά διακριτό όσον αφορά στη λείανση της επιφάνειας. Μακροσκοπικά δεν φαίνεται να υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη διαφορά των δοκιμών 5A (διπλή εφαρμογή-0,4% με προσθήκη αιθανόλης και ακολούθως με 5% οξαλικό αμμώνιο) σε σχέση με τα 4A .



Σχήμα 39. Δοκίμια 2A πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

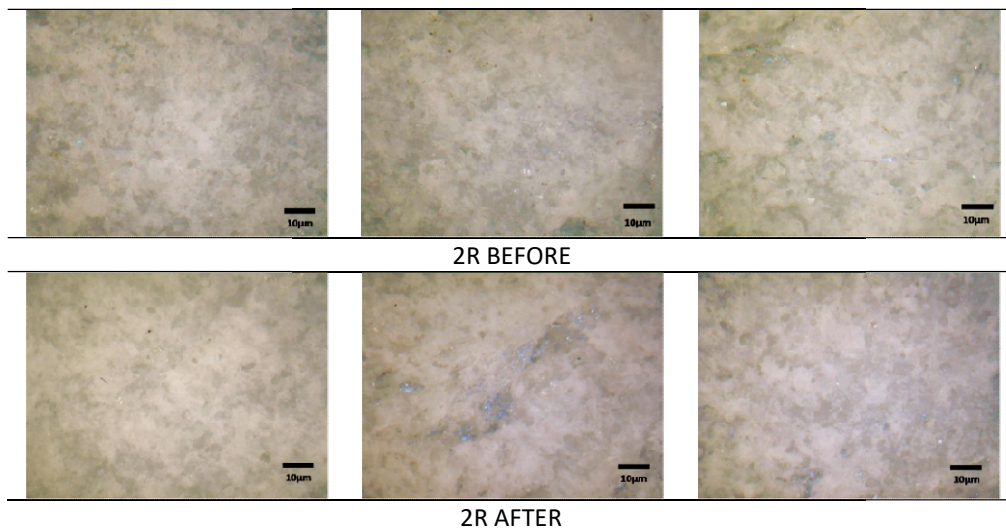


Σχήμα 40. Δοκίμια 3A πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

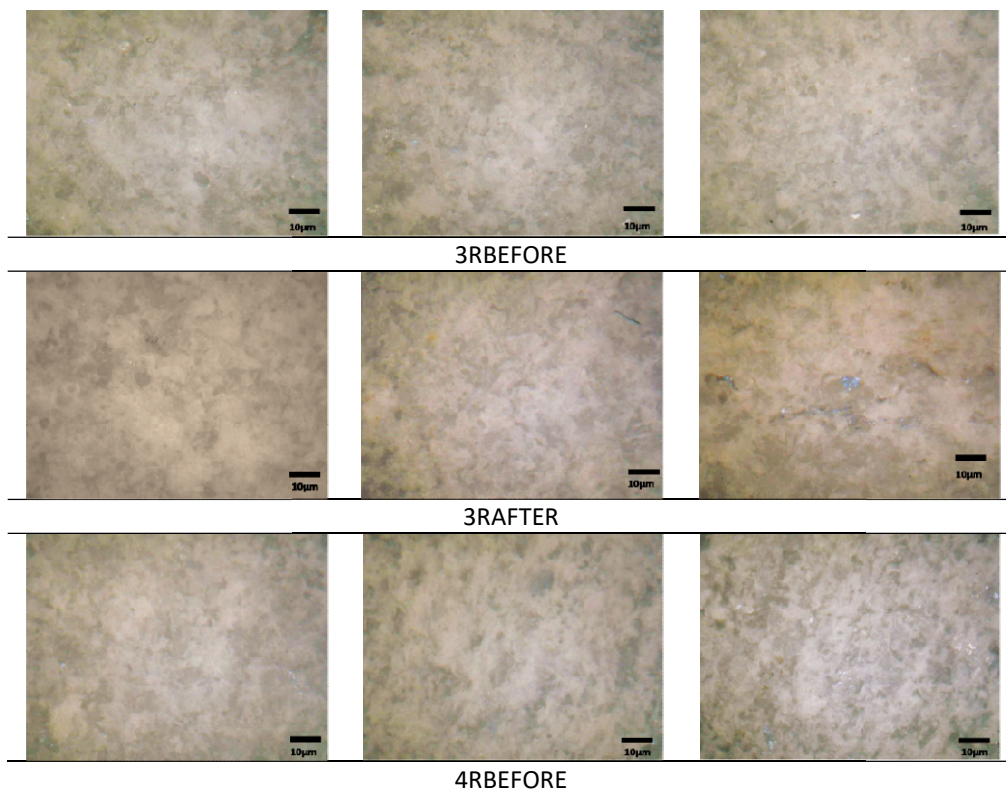


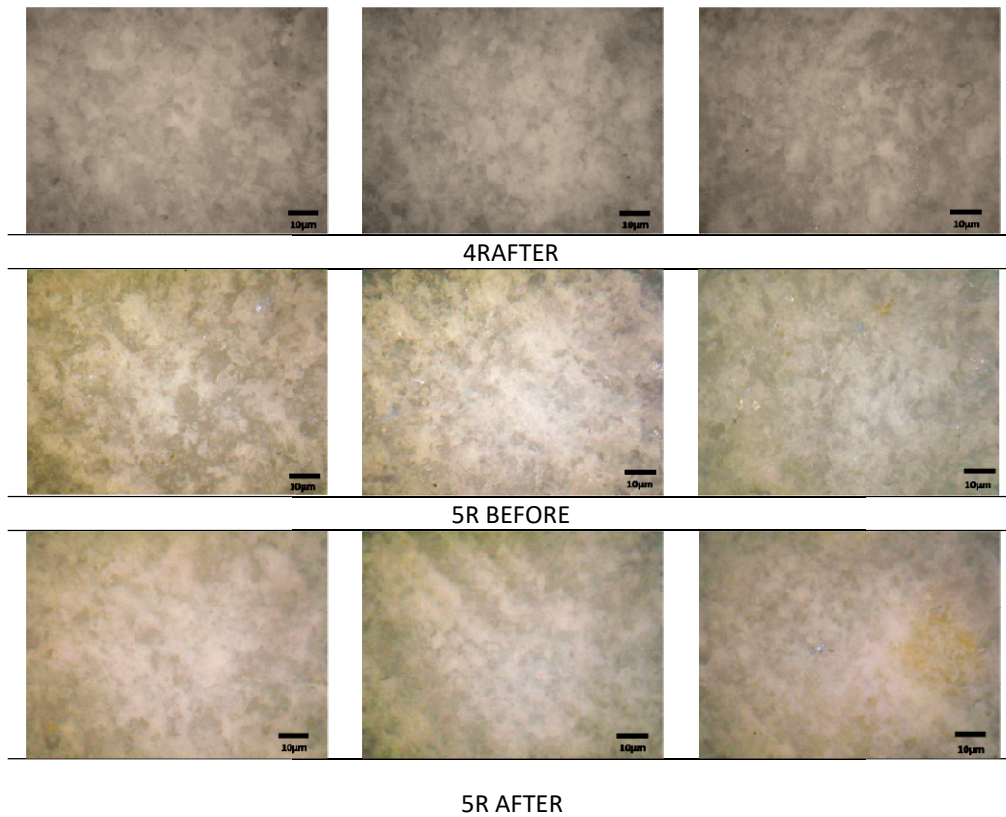
Σχήμα 41. Δοκίμια 4A και 5A πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

Στα δοκίμια τύπου Rόπου έχει εφαρμοστεί AmOx 0,4% και 0,4% με προσθήκη αιθανόλης (2R και 3R αντίστοιχα, Σχήματα 42-43) παρατηρείται μικρή αλλά πιο ευδιάκριτη διαφορά σε σχέση με την εφαρμογή των αντίστοιχων συνθέσεων στα δοκίμια A, όσον αφορά στη «λείανση» της επιφάνειας. Αυτή η «λείανση» είναι αρκετά πιο έντονη στα δοκίμια με το 5% AmOx (κωδικός 4) και με τη διπλή εφαρμογή (κωδικός 5) (Σχήμα 42).



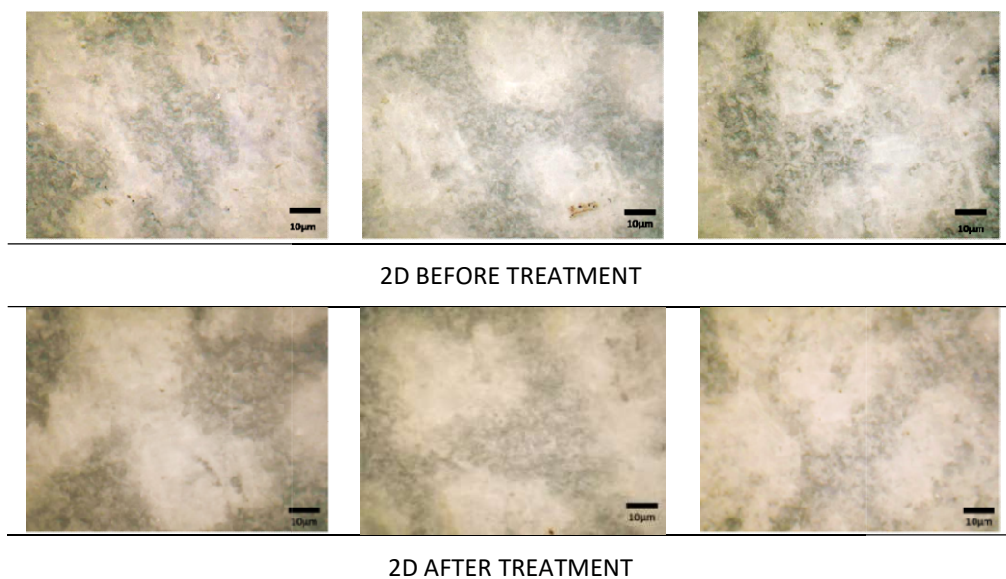
Σχήμα 42. Δοκίμια 2R πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.



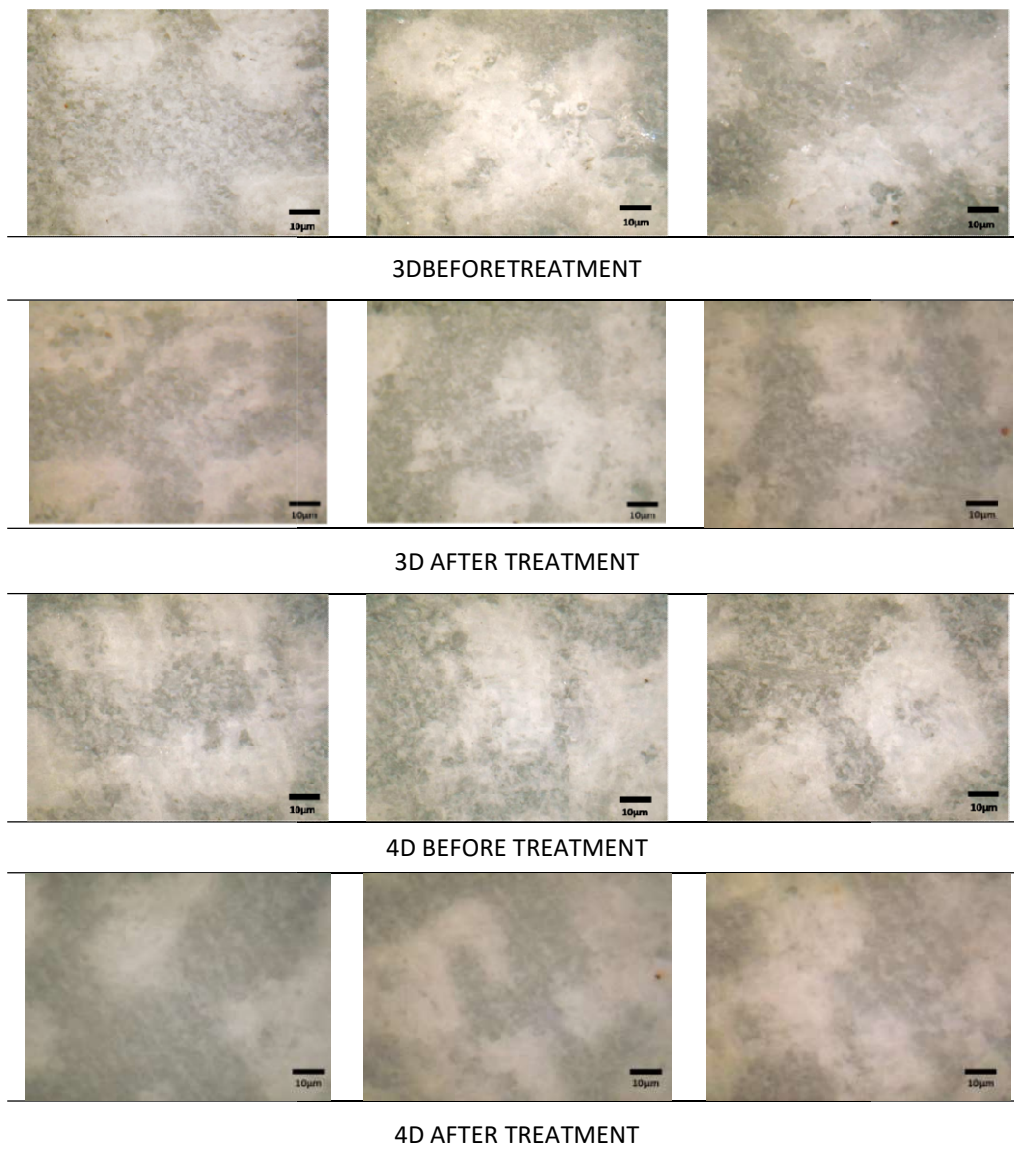


Σχήμα 43. Δοκίμια 3R, 4R και 5R πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου

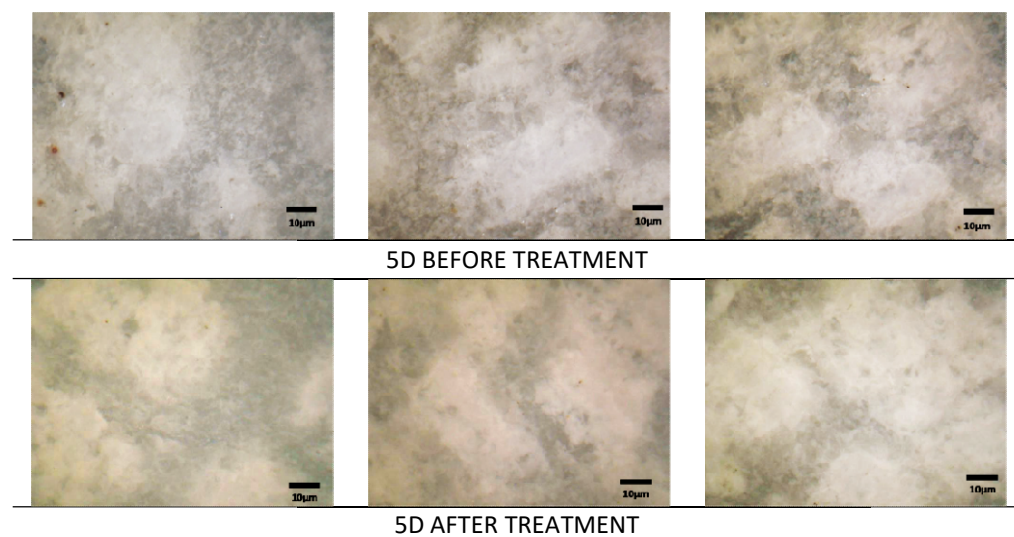
Στα δοκίμια 2D, 3D, 4D, 5D (Σχήματα 44-46) η λείανση είναι εμφανής και μακροσκοπικά και μέσω των εικόνων από το μικροσκόπιο οπτικών ινών. Στα δοκίμια 2D και 3D παρατηρείται μικρή αλλά ευδιάκριτη διαφορά μετά την εφαρμογή ως προς την λείανση της επιφάνειας μετά την εφαρμογή. Στις κατεργασίες 4D και 5D η διαφορά ως προς τη λείανση της επιφάνειας είναι περισσότερο αντιληπτή.



Σχήμα 44. Δοκίμια 2D πριν και μετά την εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου.



Σχήμα 45. Δοκίμια 3D και 4D πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.



Σχήμα 46. Δοκίμια 5D πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

4.4.2 Αποτελέσματα χρωματομετρίας.

Η καταγραφή των χρωματικών παραμέτρων των δοκιμών λατομείου ανά κατεργασία πριν και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων παρατίθεται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20. Μετρήσεις χρωματικών παραμέτρων των δοκιμών A,R,D πριν τις εφαρμογές.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	L*_πριν	a*_πριν	b*_πριν	L*_μετά	a*_μετά	b*_μετά
1A	78,79	-1,2	-3,15	–	–	–
1D	86,01	-0,75	-1,77	–	–	–
1R	88,41	-0,94	-2,24	–	–	–
2A	78,31	-1,16	-3,34	77,45	-1,12	-3
2D	87,07	-0,85	-2,16	86,86	-0,77	-1,69
2R	87,63	-0,96	-2,02	87,28	-0,95	-1,28
3A	77,51	-1,2	-2,98	76,2	-1,07	-2,79
3D	85,87	-0,97	-2,06	84,96	-1	-1,82
3R	87,35	-0,9	-2,26	87,1	-1,01	-2,26
4A	78,21	-1,22	-3,15	76,57	-1,15	-3,08
4D	86,1	-0,95	-2,09	84,96	-0,99	-1,77
4R	87,06	-1,02	-2,32	85,54	-1,01	-2,47
5A	78,21	-1,18	-3,34	77,15	-1,1	-3,34
5D	85,83	-0,97	-2,06	84,84	-0,9	-1,47
5R	87,69	-0,88	-2,14	86,61	-0,35	-1,59

Παρατηρούνται μικρές διαφορές στις χρωματικές παραμέτρους L*, a*, b* μεταξύ των κατεργασμένων δοκιμών. Τα δοκίμια τύπου A (προσομοίωση αρχαίας κατεργασίας) παρουσιάζουν μικρότερη τιμή λαμπρότητας L* από τα δοκίμια που έχουν υποστεί τις άλλες κατεργασίες. Επίσης διαπιστώνεται ότι οι τιμές των παραμέτρων a* (διαφορά στο κόκκινο-πράσινο) και b* (διαφορά στο κίτρινο-μπλε) είναι αρνητικές στο σύνολο των δοκιμών όλων των κατεργασιών, υποδηλώνοντας τον χρωματικό τόνο προς το πράσινο και το μπλε, ακριβώς όπως και στα δοκίμια αναφοράς (βλ. παρ. 3.2.3.3).

Μετά την εφαρμογή των συνθέσεων στα δοκίμια υπολογίστηκαν οι μεταβολές των χρωματικών παραμέτρων. Τα αποτελέσματα των χρωματικών μεταβολών των δοκιμών ανά κατεργασία (A, D, R) παρατίθενται στους Πίνακες 21-23 και αποτυπώνονται ανά εφαρμοζόμενη σύνθεση στο Σχήμα 47.

Παρατηρούμε ότι η μεταβολή της παραμέτρου a* (διαφορά στο κόκκινο-πράσινο) και της b* (διαφορά στο κίτρινο-μπλε) είναι ελάχιστη, άρα η όποια αλλαγή είναι ανεπαίσθητη. Επίσης εκτός από το δοκίμιο 2A που υπάρχει οριακή αύξηση σε όλα τα άλλα δοκίμια υπάρχει ελάχιστη μεταβολή- μείωση της παραμέτρου της λαμπρότητας L*. Διαπιστώνεται

ότι για όλες τις εφαρμογές στα δοκίμια η συνολική διαφορά χρώματος ΔΕ δεν υπερβαίνει τον αριθμό 5 που είναι το αποδεκτό όριο, για μεταβολή μη αντιληπτή δια γυμνού οφθαλμού [30, 33].

Πίνακας 21. Υπολογισμός της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια Α.

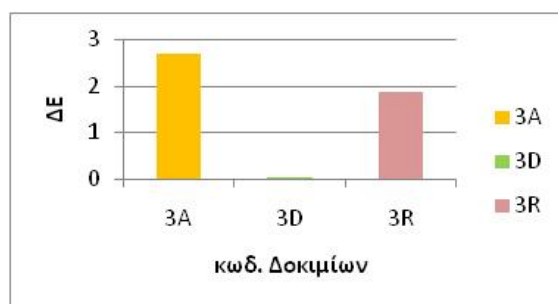
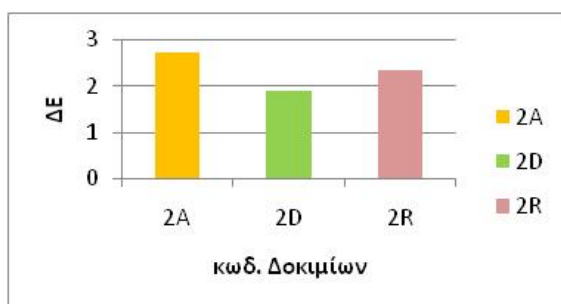
ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΔL	Δa	Δb	ΔΕ
2A	-0,86	-0,04	-0,34	2,72
3A	-1,31	-0,13	-0,19	2,7
4A	-1,64	0,07	0,07	2,92
5A	-1,06	0,08	0,28	2,74

Πίνακας 22. Υπολογισμός της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια D.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΔL	Δa	Δb	ΔΕ
2D	0,21	0,10	-0,12	1,89
3D	-0,91	-0,97	-0,01	0,05
4D	-1,85	-0,01	0,22	2,12
5D	-0,99	0,05	0,62	2,47

Πίνακας 23. Υπολογισμός της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια R.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΔL	Δa	Δb	ΔΕ
2R	-0,35	0,01	0,74	2,36
3R	-0,25	0,11	0,13	1,86
4R	-1,52	0,01	0,15	2,25
5R	-1,08	0,53	0,55	2,81





Σχήμα 47. Ιστογράμματα συνολικής μεταβολής χρώματος των δοκιμών 2,3,4,5 όλων των κατεργασιών.

4.4.3. Αποτελέσματα μετρήσεων υπολογισμού τραχύτητας.

Αρχικά, εξετάζεται η επίδραση της εφαρμογής των συνθέσεων AmOx (δηλ. των διαδικασιών διάλυσης του ασβεστίτη και κατακρήμνισης οξαλικού ασβεστίου) στις παραμέτρους τραχύτητας για όλα τα δοκίμια ανά κατεργασία.

Διαπιστώνεται ότι για εφαρμογή δεδομένης σύνθεσης AmOx η μορφολογία των μαρμάρινων επιφανειών (σε ότι αφορά την προσέγγιση της από τις μετρήσεις των παραμέτρων τραχύτητας Rq, Rt, RSm) μεταβάλλεται με διαφορετικό τρόπο σε συνάρτηση με την αρχική κατεργασία των δοκιμών.

Στον Πίνακα 24 και στο Σχήμα 48 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό των παραμέτρων τραχύτητας Rq, Rt και RSm όλων των δοκιμών A, τόσο πριν όσο και μετά την κάθε εφαρμογή.

Παρατηρείται ότι στα δοκίμια 2A, 4A και 5A οι τιμές των παραμέτρων Rq και Rt παραμένουν σταθερές, ενώ μόνο το 3A παρουσιάζει μείωση στις αντίστοιχες παραμέτρους. Οι τιμές της παραμέτρου RSm μειώνονται στα δοκίμια 2A και 3A ενώ αυξάνονται στα δοκίμια 4A και 5A. Η ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων αποτυπώνεται και γραφικά στο σχήμα 49. Υπενθυμίζεται ότι τα δοκίμια A έχουν υποστεί την πιο λεία κατεργασία.

Στον Πίνακα 25 και στο Σχήμα 50 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό των παραμέτρων τραχύτητας Rq, Rt και RSm όλων των δοκιμών R, τόσο πριν όσο και μετά την κάθε εφαρμογή.

Τα δοκίμια 3R, 4R και 5R, τα οποία παρουσιάζουν ενδιάμεσες τιμές τραχύτητας, εμφανίζουν αύξηση των παραμέτρων Rq και Rt, ενώ το δοκίμιο 2R (0,4%AmOx) παρουσιάζει μείωση των αντίστοιχων τιμών. Τα 2R, 3R και 5R παρουσιάζουν αύξηση της παραμέτρου RSm, ενώ το 4R μείωση της αντίστοιχης τιμής. Η ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων αποτυπώνεται και γραφικά στο Σχήμα 51. Συνολικά, τα δοκίμια

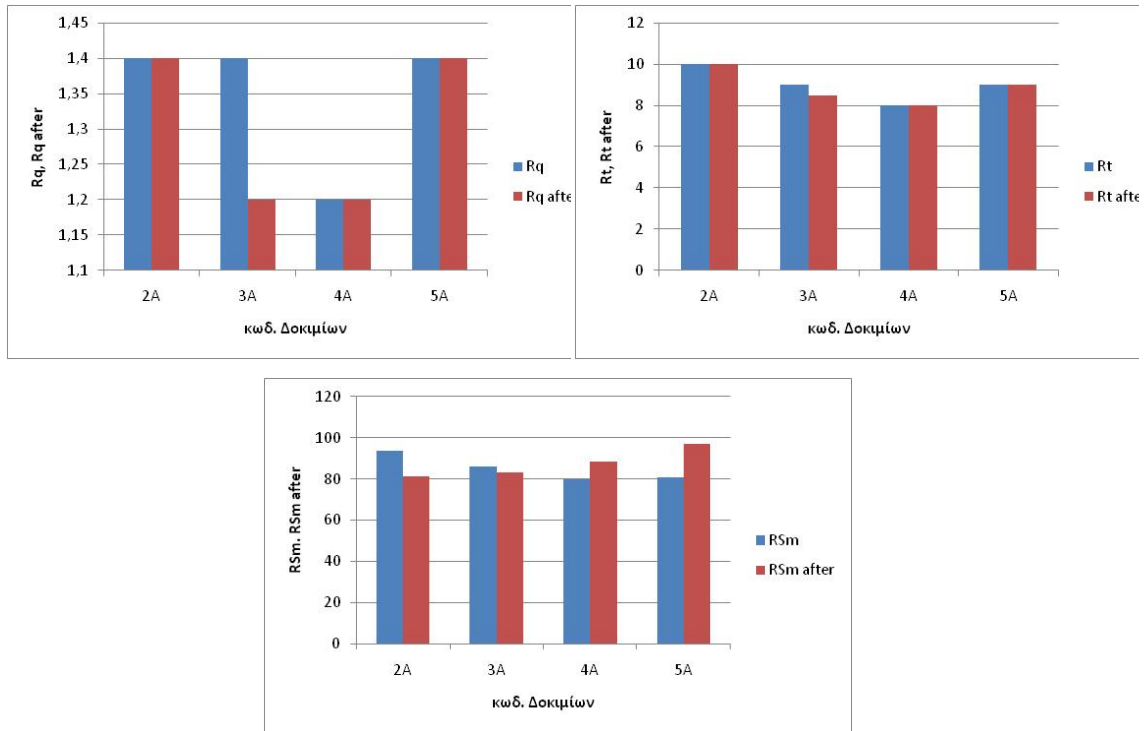
Ρπαρουσιάζουν αύξηση των παραμέτρων της τραχύτητας μετά την εφαρμογή των συνθέσεων 3, 4 και 5, με εξαίρεση μια μικρή μείωση του RSm για το 4R.

Στον Πίνακα 26 και στο Σχήμα 52 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό των παραμέτρων τραχύτητας Rq, Rt και RSm όλων των δοκιμώνD, τόσο πριν όσο και μετά την κάθε εφαρμογή.

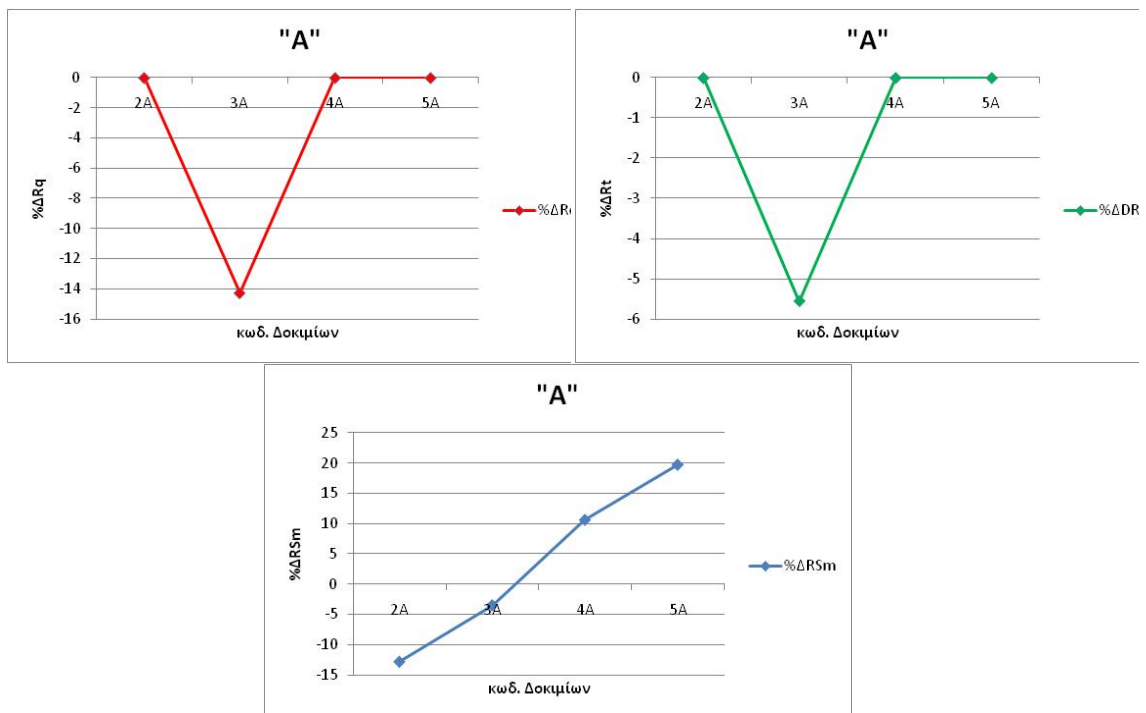
Τα δοκίμια D, τα οποία έχουν τις μεγαλύτερες αρχικές τιμές τραχύτητας για όλες τις παραμέτρους σε σχέση με δοκίμια A και R, παρουσιάζουν μείωση των παραμέτρων τραχύτητας ανεξάρτητα από την εφαρμοζόμενη σύνθεση. Τη μεγαλύτερη μείωση παρουσιάζουν το 3D (0,4%AmOx+0.5% EtOH) και το 5D όπου έχει εφαρμοστεί διπλή εφαρμογή (1^η: 0,4% AmOx+0.5% EtOH/2^η: 5% AmOx). Η ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων για τα δοκίμια Dαποτυπώνεται στο Σχήμα 53.

Πίνακας 24. Μετρήσεις παραμέτρων τραχύτητας των δοκιμών A.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	Rq	Rt	RSm	Rq after	Rt after	RSm after	%ΔRq	%ΔRt	%ΔRSm
1A	1,4	10	81	–	–	–	–	–	–
2A	1,4	10	93,5	1,4	10	81,5	0	0	-12,83
3A	1,4	9	86	1,2	8,5	83	-14,29	-5,56	-3,49
4A	1,2	8	80	1,2	8	88,5	0	0	10,63
5A	1,4	9	81	1,4	9	97	0	0	19,75



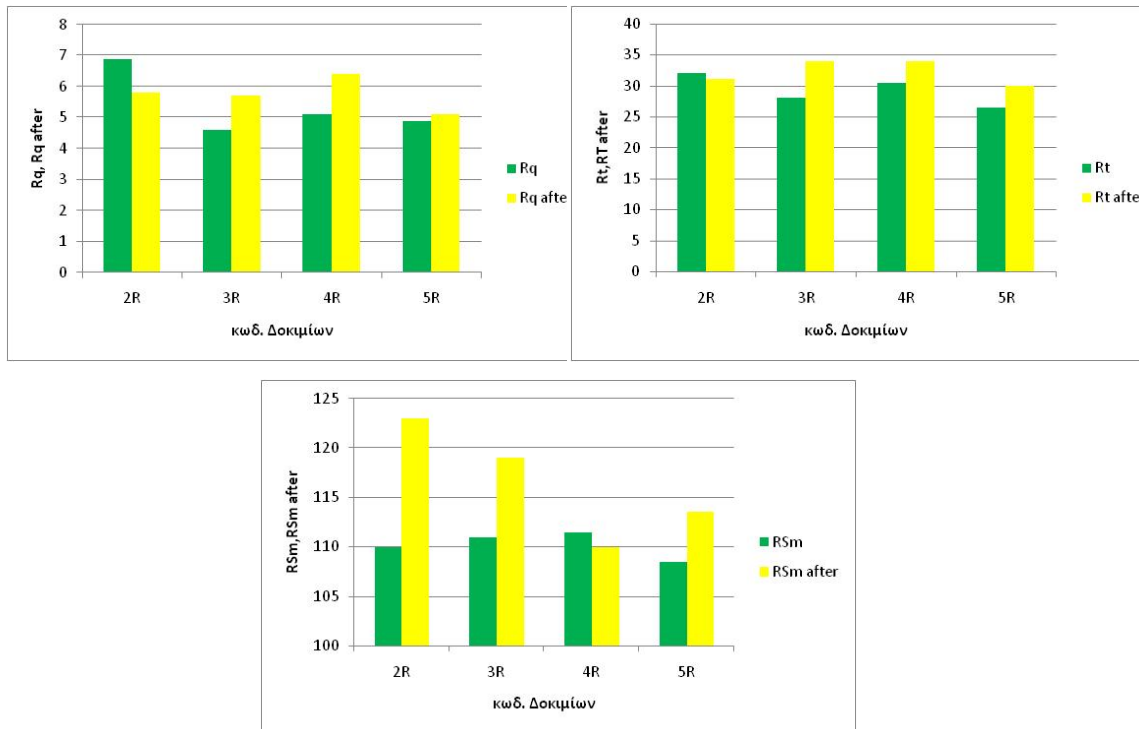
Σχήμα 48. Υπολογισμός παραμέτρων τραχύτητας πριν και μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια τύπου Α.



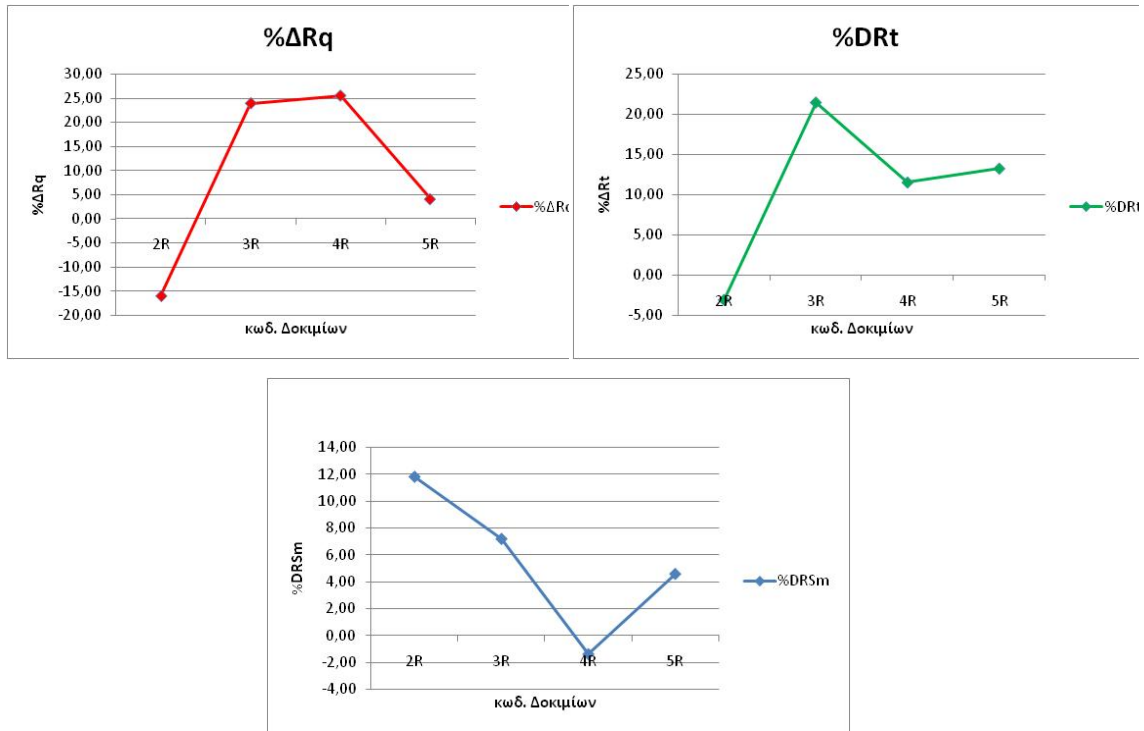
Σχήμα 49. Διαγράμματα των ποσοστιαίων μεταβολών των παραμέτρων τραχύτητας για τα δοκίμια Α.

Πίνακας 25. Μετρήσεις παραμέτρων τραχύτητας των δοκιμών R.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	Rq	Rt	RSm	Rq after	Rt after	RSm after	%ΔRq	%ΔRt	%ΔRSm
1R	4,68	24,5	102,5	–	–	–	–	–	–
2R	6,9	37	146,5	5,8	31	102,5	-15,94	-3,13	11,82
3R	4,6	28	111	5,7	34	119	23,91	21,43	7,21
4R	5,1	30,5	111,5	6,4	34	110	25,49	11,48	-1,35
5R	4,9	26,5	108,5	5,1	30	113,5	4,08	13,21	4,61



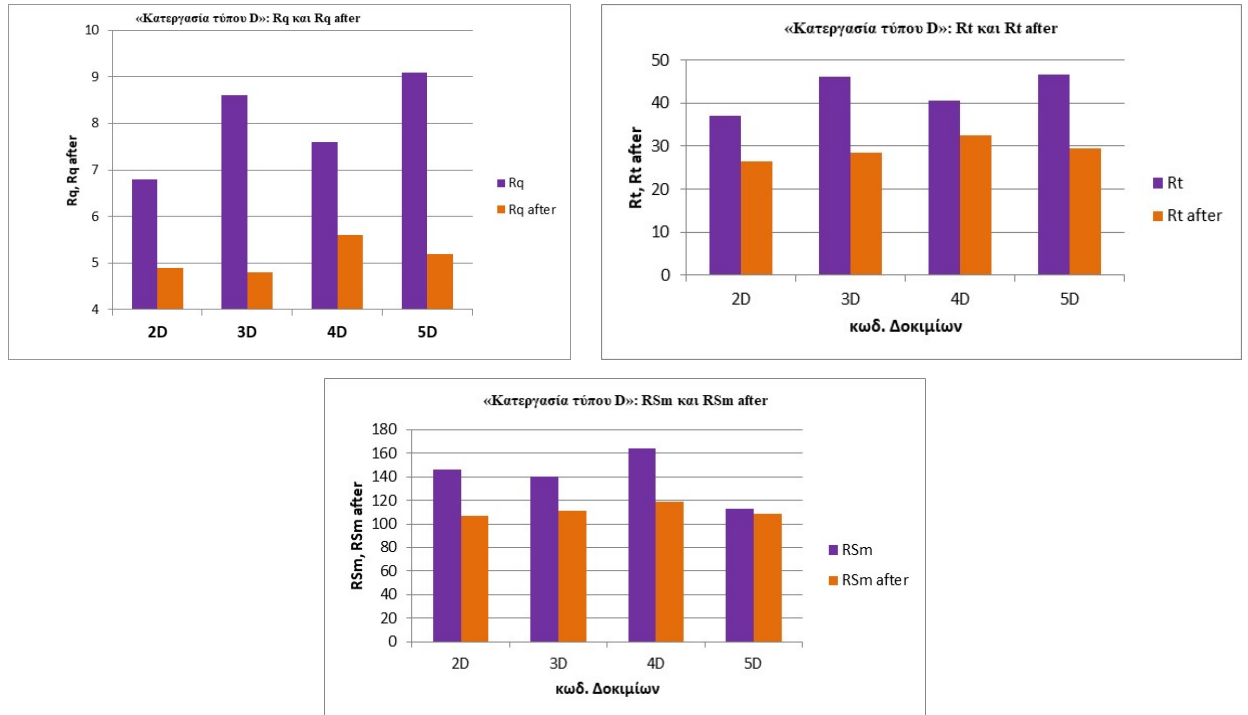
Σχήμα 50. Υπολογισμός παραμέτρων τραχύτητας πριν και μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια τύπου R.



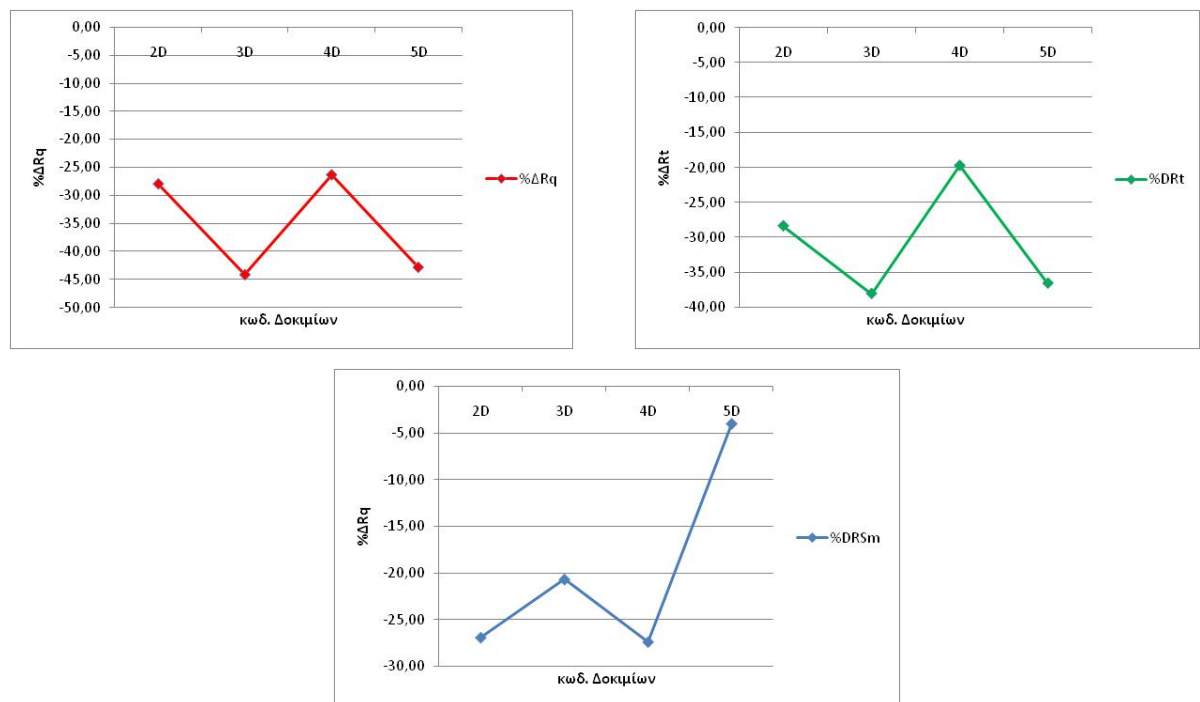
Σχήμα 51. Διαγράμματα των ποσοστιαίων μεταβολών των παραμέτρων τραχύτητας για τα δοκίμια R.

Πίνακας 26. Μετρήσεις και ποσοστά μεταβολής των παραμέτρων τραχύτητας για τα δοκίμια D.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	Rq	Rt	RSm	Rq after	Rt after	RSm after	%ΔRq	%ΔRt	%ΔRSm
1D	7	38	141	-	-	-	-	-	-
2D	6,8	37	146,5	4,9	26,5	107	-27,94	-28,38	-26,96
3D	8,6	46	140	4,8	28,5	111	-44,19	-38,04	-20,71
4D	7,6	40,5	164	5,6	32,5	119	-26,32	-19,75	-27,44
5D	9,1	46,5	113	5,2	29,5	108,5	-42,86	-36,75	-3,98



Σχήμα 52. Υπολογισμός παραμέτρων τραχύτητας πριν και μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια τύπου D.



Σχήμα 53. Γραφική απεικόνιση της ποσοστιαίας μεταβολής των παραμέτρων τραχύτητας των δοκιμίων D.

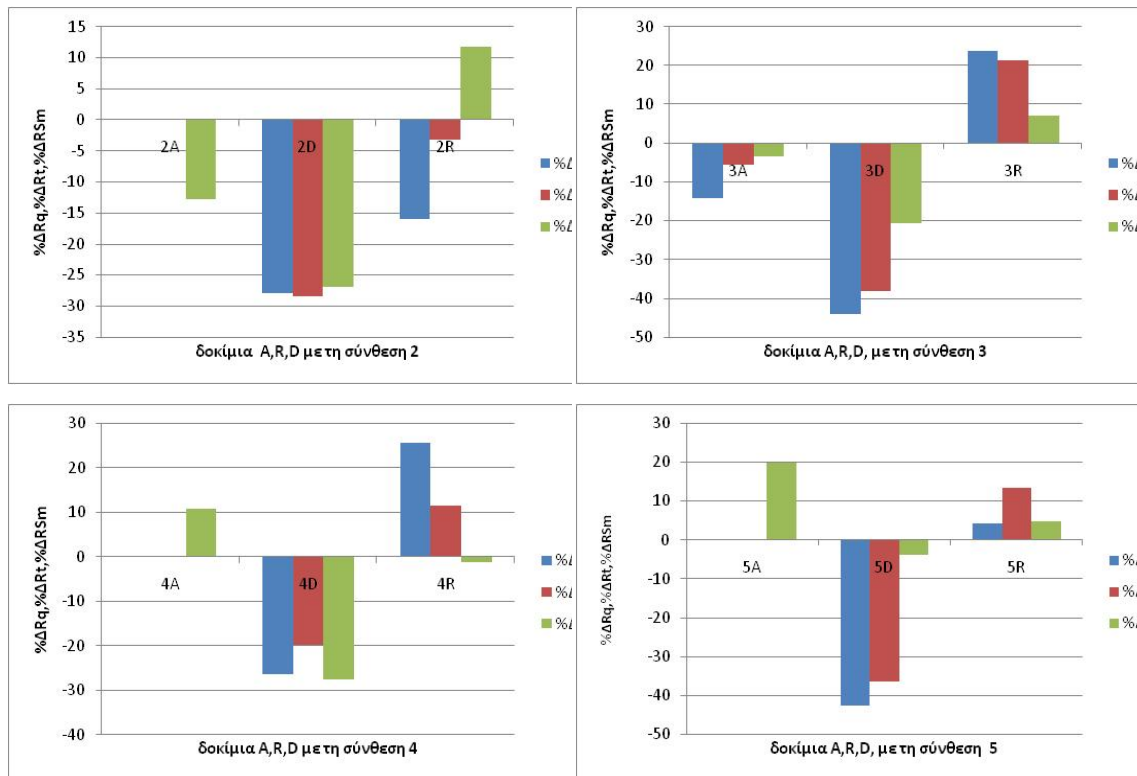
Στη συνέχεια, παρατίθεται η γραφική απεικόνιση του συνόλου των μεταβολών των παραμέτρων για όλα τα δοκίμια (Σχήμα 54) και η ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων ανά σύνθεση (Σχήματα 55-58).

Εξετάζεται, έτσι, η επίδραση των διαδικασιών διάλυσης του ασβεστίτη και κατακρήμνισης οξαλικού ασβεστίου στις παραμέτρους τραχύτητας για όλα τα δοκίμια ανά εφαρμοζόμενη σύνθεση.

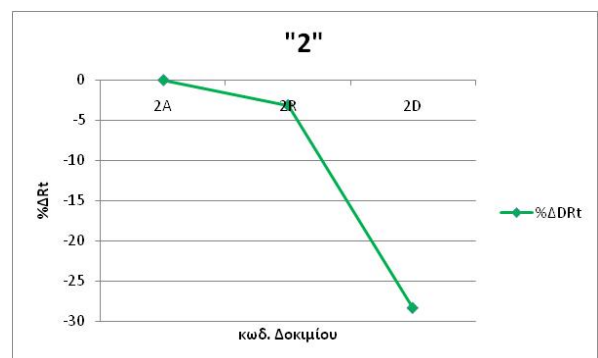
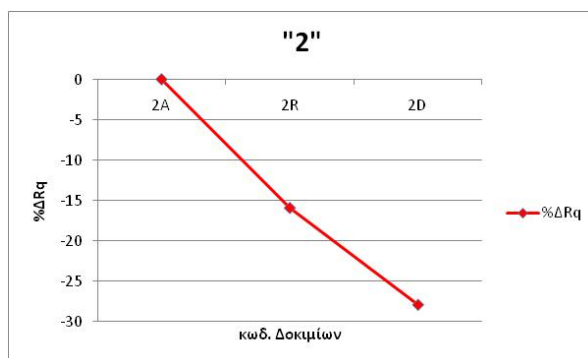
Συγκεκριμένα:

- Μετά την εφαρμογή της σύνθεσης 2 (0,4% AmOx) καταγράφεται μείωση των παραμέτρων της τραχύτητας Rq, Rt και για τις τρεις κατεργασίες, εκτός από τις παραμέτρους στη λεία κατεργασία, όπου η σύνθεση επέφερε μηδενική μεταβολή. Η παράμετρος RSm μειώθηκε για τη λεία A και αδρή D κατεργασία και αυξήθηκε για την ενδιάμεση τραχύτητας κατεργασία R.
- Στην περίπτωση της εφαρμογής της σύνθεσης 3 (0,4% AmOx+ EtOH) παρατηρείται μείωση των παραμέτρων της τραχύτητας για τη λεία κατεργασία A και την αδρή κατεργασία D. Συγκεκριμένα, για τα δοκίμια A η προσθήκη της αλκοόλης στο διάλυμα 0,4% AmOx οδηγεί σε μείωση των παραμέτρων Rq, Rt (από μηδενική μεταβολή στη σύνθεση 2) και σε μικρότερη ποσοστιαία μείωση της παραμέτρου RSm (σε σχέση με τη σύνθεση 2). Στην τραχιά κατεργασία D, η προσθήκη της αιθανόλης οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση των παραμέτρων Rq, Rt και σε μικρότερη μείωση του RSm (σε σχέση με τη σύνθεση 2).
 - Τα αποτελέσματα της εφαρμογής της σύνθεσης 3 για την ενδιάμεση τραχύτητας κατεργασία R αποκλίνουν, αφού παρατηρείται αύξηση των τριών παραμέτρων της τραχύτητας. Το γεγονός αυτό συνδέεται με την επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στο διάλυμα 0,4% AmOx και τη σημαντική μορφολογική διαφοροποίηση στο ασβεστιτικό υπόστρωμα, για τα δοκίμια ενδιάμεσης τραχύτητας (κατεργασία R). Το αν αυτή η μορφολογική διαφοροποίηση αφορά στο επιθυμητό αποτέλεσμα της εντονότερης καταβύθισης οξαλικού ασβεστίου μένει να αποδειχθεί από μετρήσεις στο SEM.
- Μετά την εφαρμογή της σύνθεσης 4 (5% AmOx) καταγράφεται μείωση των παραμέτρων της τραχύτητας για το τραχιά κατεργασμένο δοκίμιο D, ενώ για την ενδιάμεση τραχύτητας κατεργασία R καταγράφεται αύξηση των παραμέτρων Rq, Rt και οριακή μείωση του RSm. Σε ότι αφορά τη λεία κατεργασία A οι παράμετροι Rq, Rt δεν μεταβάλλονται και η RSm αυξάνεται.
- Τέλος, σε ότι αφορά στην εφαρμογή της σύνθεσης 5 (διαδοχική εφαρμογή 0,4%AmOx:0,5% EtOH και 5% AmOx) καταγράφεται μείωση των παραμέτρων της

τραχύτητας για το τραχιά κατεργασμένο δοκίμιο D, ενώ για την ενδιάμεση τραχύτητα κατεργασία R καταγράφεται αύξηση των παραμέτρων Rq, Rt και RSm. Σε ότι αφορά στην εφαρμογή της σύνθεσης 5 στη λεία κατεργασία A, οι παράμετροι Rq, Rt δεν μεταβάλλονται και η RSm αυξάνεται σε μεγαλύτερη ποσοστιαία αναλογία από ότι στη σύνθεση 4.

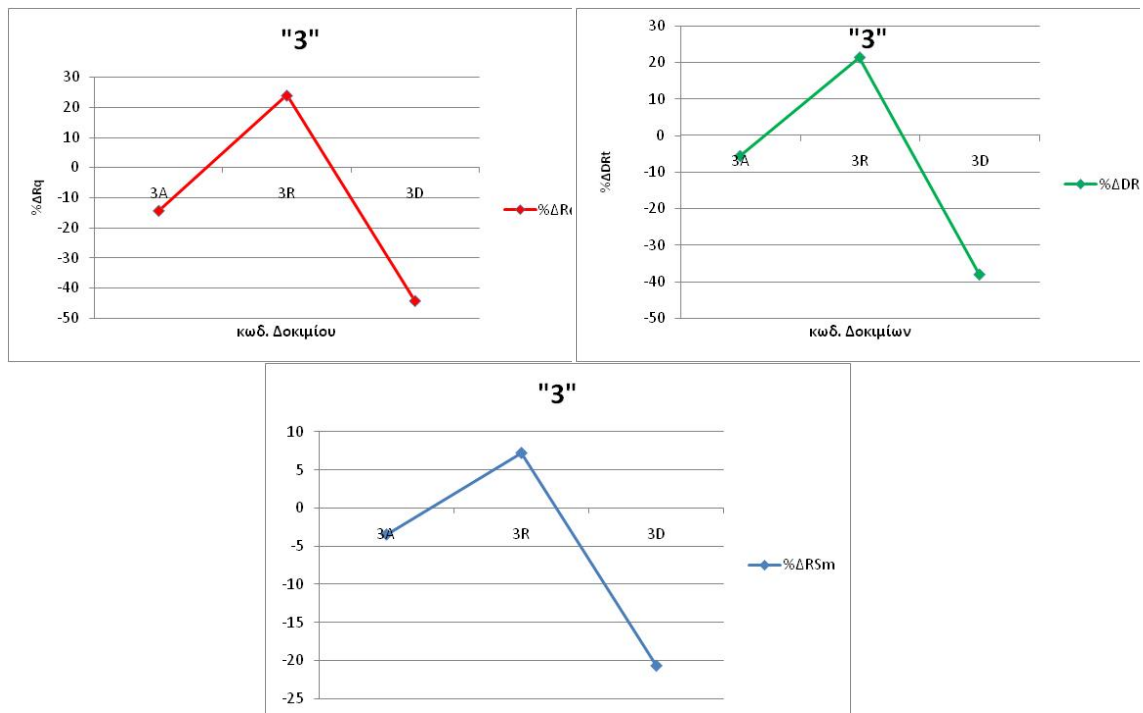


Σχήμα 54. Ποσοστά μεταβολής των παραμέτρων τραχύτητας ανά εφαρμογή σύνθεσης.

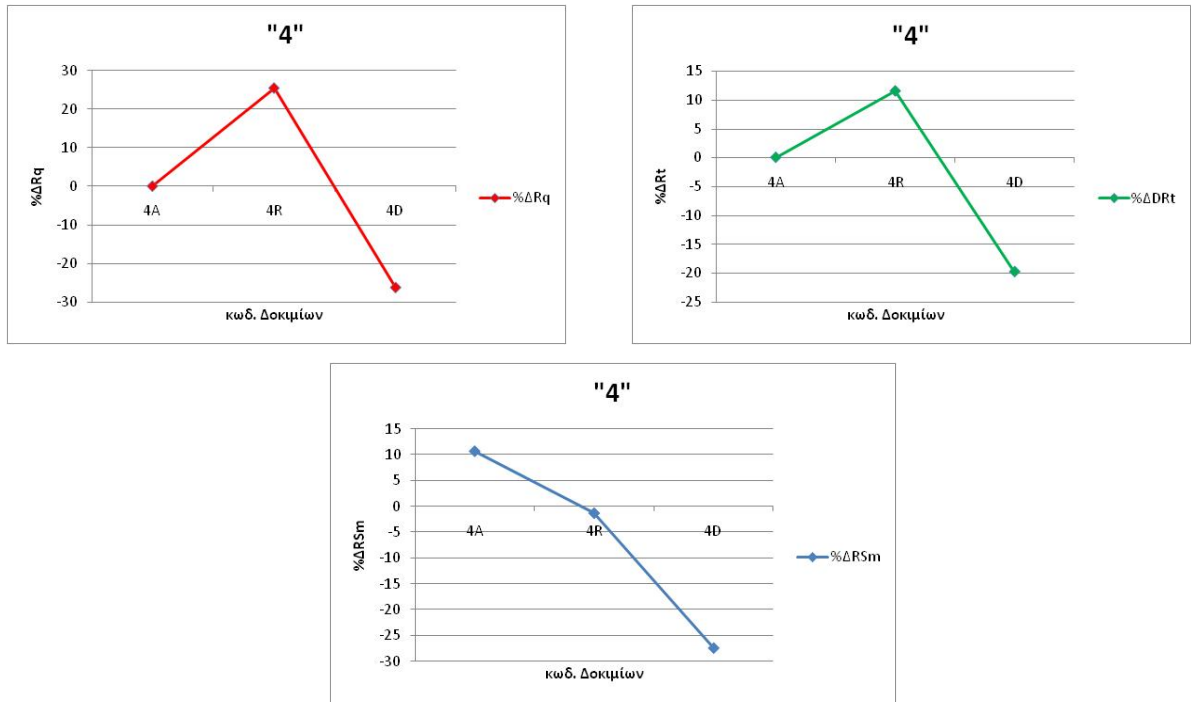




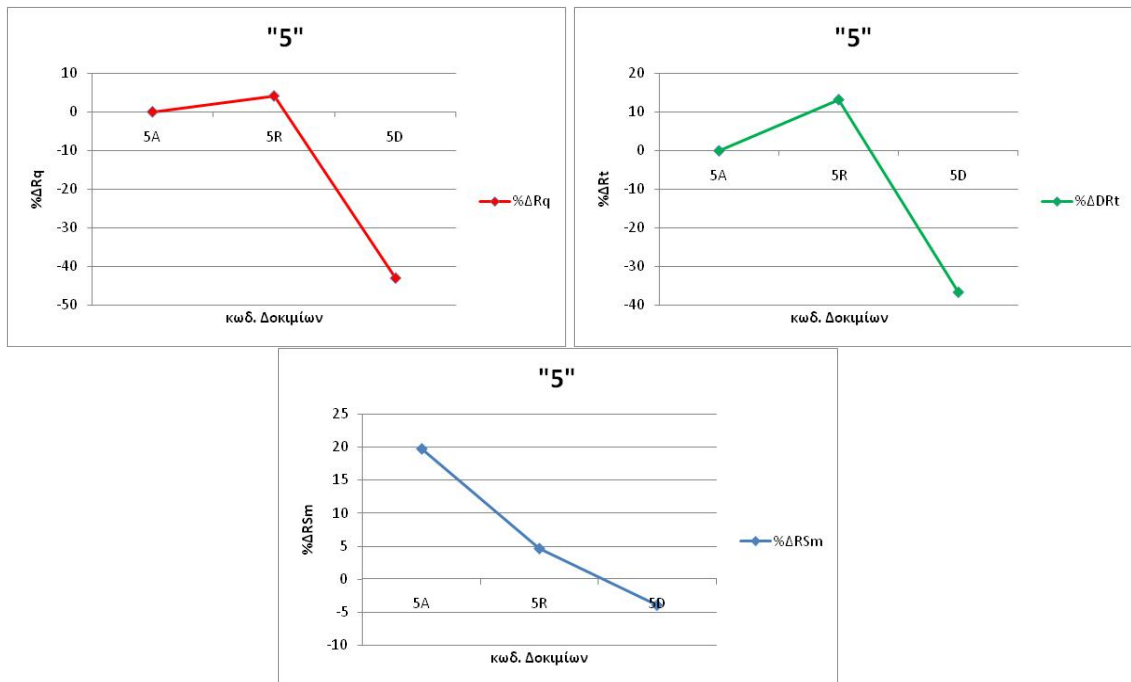
Σχήμα 55. Ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας μετά την εφαρμογή της σύνθεσης 2.



Σχήμα 56. Ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας της εφαρμογής 3.



Σχήμα 57. Ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας της εφαρμογής 4.



Σχήμα 58. Ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας της εφαρμογής 5.

4.4.4. Αποτελέσματα μέτρησης της στατικής γωνίας επαφής













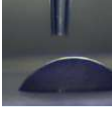

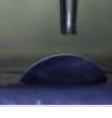



Στον Πίνακα 27 παρουσιάζονται οι τιμές της στατικής γωνίας επαφής όλων των δοκιμίων λατομείου, (αναφοράς και μετά την εφαρμογή των συνθέσεων). Στο Σχήμα 59 αποτυπώνεται η διαφορά της γωνίας μεταξύ του πρώτου και των 10 δευτερολέπτων και για









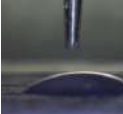
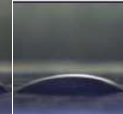


τις τρεις κατηγορίες δοκιμών A, R και D. Η ποσοστιαία μεταβολή της στατικής γωνίας επαφής από το πρώτο στο δέκατο δευτερόλεπτο για κάθε δοκίμιο, καθώς και οι ποσοστιαίες μεταβολές στα δύο αυτά χρονικά σημεία σε σχέση με τα αναφοράς παρουσιάζονται στον Πίνακα 28.

Γενικά παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν υδρόφιλη συμπεριφορά, δεδομένου ότι οι υπολογισμένες γωνίες επαφής είναι κάτω από 90°. Παρατηρείται ότι η εφαρμογή των συνθέσεων οξαλικού αμμωνίου μείωσε την στατική γωνιά επαφής σε σχέση με τα αναφοράς και στις δύο χρονικές στιγμές της μέτρησης, γεγονός που υποδεικνύει αύξηση της διαβρεξιμότητας της επιφάνειας. Μια απόκλιση μπορεί να παρατηρηθεί στην περίπτωση του δείγματος 5A, το οποίο έχει παρόμοια συμπεριφορά διαβροχής με το δοκίμιο αναφοράς, για το πρώτο δευτερόλεπτο της μέτρησης.

Τέλος, διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια με τη λεία υφή A έχουν τις υψηλότερες γωνίες επαφής, τα R (μέτριας αδρότητας υφή) τις αμέσως μικρότερες και τα D (υψηλότερης αδρότητας υφή) τις πιο χαμηλές τιμές. Έτσι, μεγαλύτερη αύξηση διαβρεξιμότητας παρουσιάζουν τα δοκίμια τύπου D, που χαρακτηρίζονται από αυξημένη τραχύτητα λόγω κατεργασίας.

Πίνακας 27. Αποτελέσματα μετρήσεων στατικής γωνίας επαφής όλων των δοκιμών όλων των τύπων κατεργασιών (A,R,D) μετά την εφαρμογή των συνθέσεων.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜ ΙΟΥ	Γωνία επαφής για $t_0=1$ s	Γωνία επαφής για $t_1=10$ s	ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜ ΙΟΥ	Γωνία επαφής για $t_0=1$ s	Γωνία επαφής για $t_1=10$ s	ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜ ΙΟΥ	Γωνία επαφής για $t_0=1$ s	Γωνία επαφής για $t_1=10$ s
1A R*	 94.41 ± 0.40	 83.34 ± 0.46	1D R*	 88,84± 0,81	 85,23±0,71	1R R*	 78,01±0,88	 66,85±0, 82
2A	 77.32 ± 0.74	 55.49 ± 0.80	2D	 59,37±1,30	 39,60±1,46	2R	 66.85 ± 0.85	 51,28±1, 01
3A	 56.74 ± 0.97	 47.50 ± 1.16	3D	 50,35±0,93	 33,40±1,53	3R	 66,05±0,86	 49,40±1, 25

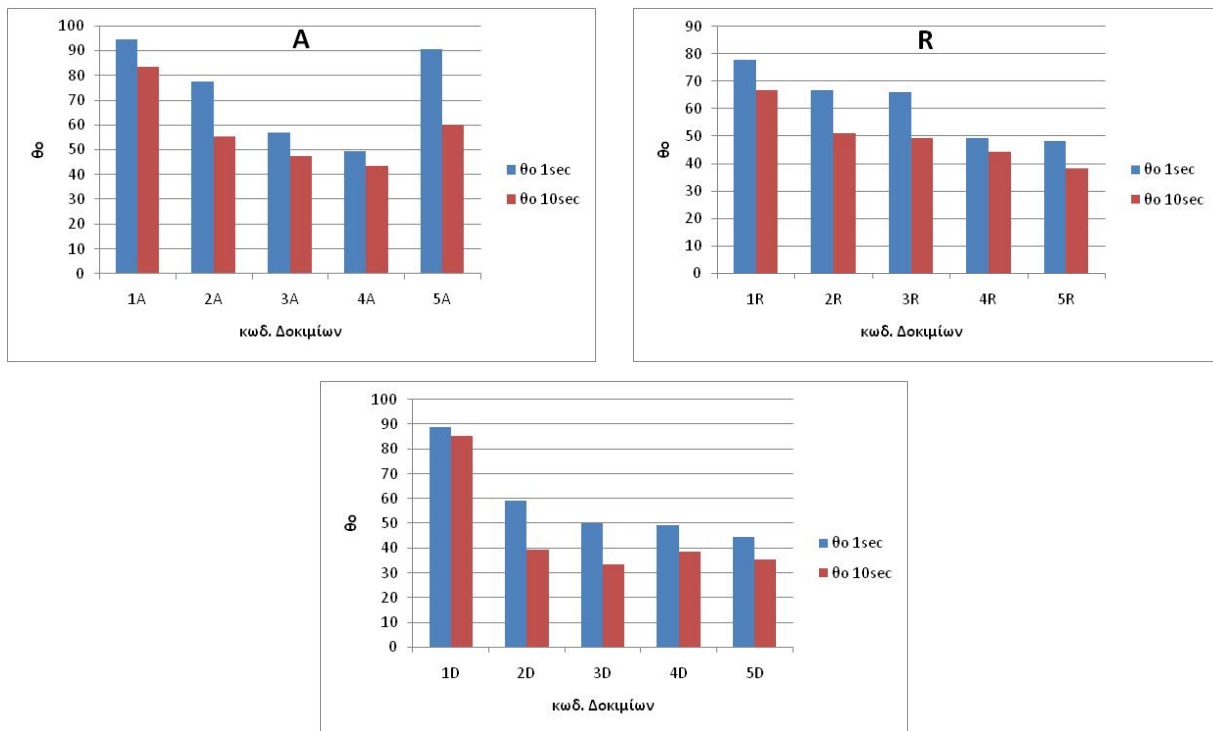
4A			4D			4R		
	49.40 ± 1.69	43.60 ± 1.18		49,40±1,20	38,58±1,41		49,40±1,27	44,59±1,16
5A			5D			5R		
	90.57 ± 0.64	60.23 ± 0.84		44,59±1,08	35,49±1,47		48,46±1,10	38,58±1,34

R*=Reference (αναφοράς)

Πίνακας 28. Ποσοστιαίες μεταβολές της στατικής γωνίας επαφής.

ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΔΘ% (1s-10s)	ΔΘ% 1s*	ΔΘ% 10s*
1A	-16,66	-	-
2A	-44,51	-22,68	-33,41
3A	-52,5	-43,26	-35,84
4A	-56,4	-50,6	-47,68
5A	-39,77	-9,43	-27,72
1R	-33,15	-	-
2R	-48,72	-33,15	-15,57
3R	-50,6	-33,95	-26,10
4R	-55,41	-50,6	-33,29
5R	-61,42	-51,54	-42,28
1D	-4,06	-	-
2D	-33,30	-33,17	-53,54
3D	-33,66	-43,33	-60,81
4D	-21,90	-44,39	-54,73
5D	-20,41	-49,81	-58,36

*Μεταβολή σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των δοκιμών αναφοράς.



Σχήμα 59. Αποτελέσματα στατικής γωνίας επαφής για δύο χρονικά σημεία (1° και 10° second)για τα δοκίμια λατομείου ανά κατεργασία.

4.4.5 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από την διερεύνηση του σχηματισμού του οξαλικού ασβεστίου μέσω μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM). Από τα δοκίμια κόπηκαν μικρά τμήματα διαστάσεων 2×2 εκατοστών, με τρόπο τέτοιο ώστε: σε κάθε τμήμα κατά το ήμισυ έχει γίνει εφαρμογή σύνθεσης $AmOx$, ενώ το υπόλοιπο μισό αποτελεί περιοχή αναφοράς. Σε κάθε σχήμα παρουσιάζονται εικόνες SEM από την περιοχή αναφοράς (πάνω) και την περιοχή εφαρμογής (κάτω), σε ανάλογη μεγέθυνση.

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΝΑ ΣΥΝΘΕΣΗ

Στα Σχήματα 60-62 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM για τα δοκίμια 2A, 2R, 2D.

Στο δοκίμιο 2A (Σχήμα 60) παρατηρείται μικρή συγκέντρωση υλικού στα σημεία της επιφάνειας όπου συγκεντρώνονται οι κατακερματισμένοι (λόγω της κατεργασίας του μαρμάρου) κρύσταλλοι και στις αυλακώσεις από την κατεργασία με τα γυαλόχαρτα. Στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις ($\times 2000$, $\times 3000$) παρατηρούνται συσσωματώματα κατακρημνισμένου υλικού που δίνουν μία «σπογγώδη» υφή στην επιφάνεια.

Παρόλο που στο 2D (Σχήμα 61) εντοπίζεται στρώμα μικροσκοπικών συσσωματωμάτων κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου (X2000) δεν είναι βέβαιο ότι είναι πλήρης η κάλυψη του υποστρώματος. Το οξαλικό υλικό κατακρημνίζεται στις κοιλότητες και στα υπερυψωμένα επίπεδα με τη μορφή πολλών επιμηκών κρυστάλλων (περίπου 2,5 μm μήκος κρυστάλλων) που δημιουργούν συσσωματώματα .

Στο 2R (Σχήμα 62) στην X500 μεγέθυνση φαίνεται να υπάρχει περισσότερη συγκέντρωση υλικού σε σχέση με τα 2A και τα 2D, η οποία ξεκινάει στις κοιλότητες αλλά επεκτείνεται στα τοιχώματα αυτών και εν μέρει και στα υπερυψωμένα επίπεδα (με μεγάλο ποσοστό ακέραιων κόκκων ασβεστίτη). Αντίστοιχα και στη εικόνα X1500 τα συσσωματώματα είναι πιο πυκνά και η κατακρήμνιση υλικού εντονότερη στο 2R από ότι στο 2A. Και τα δύο δοκίμια είναι κατεργασμένα με γυαλόχαρτα, αλλά πιθανόν να υπάρχουν περισσότεροι ελεύθεροι κόκκοι ασβεστίτη στο 2R.

Κατά την εφαρμογή της σύνθεσης 3(0,4%AmOx+Ethanol) στην σχετικά λεία επιφάνεια A, παρατηρείται αντίδραση της επιφάνειας στις κοιλότητες και στα τοιχώματα αυτών, αλλά όχι στα υπερυψωμένα επίπεδα (Σχήμα 63). Στην εικόνα X2500 εμφανίζονται κρύσταλλοι στις κοιλότητες διαστάσεων 0,5 με 1μm. Γενικότερα φαίνεται να έχει αντιδράσει μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας σε σχέση με το δοκίμιο 2A (ειδικότερα όπως παρατηρείται στις μεγεθύνσεις X750, X2500, X3000).

Αντίστοιχα, στο δοκίμιο 3R παρατηρείται ανάλογο μοτίβο, αλλά με πιο πυκνά συσσωματώματα οξαλικού υλικού (μεγέθυνση X3500), σε σχέση με αυτά στο 2R. Στο δοκίμιο 3D, όπως και στο 2D, το οξαλικό ασβέστιο κατακρημνίζεται στις κοιλότητες, υπό τη μορφή επιμηκών κρυστάλλων που δημιουργούν συσσωματώματα (Σχήμα 64). Σε σχέση με το 2D παρατηρείται μεγαλύτερη κατακρήμνιση υλικού μετά την εφαρμογή της σύνθεσης 3 και αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (X2500, X3000). Στις εικόνες X2000 και X2500 παρατηρούνται και πάλι συσσωματώματα επιμηκών κρυστάλλων που όμως δεν καλύπτουν πλήρως την επιφάνεια. Ακόμη, φαίνεται ότι τα συσσωματώματα οξαλικού μετά την 3D είναι πιο πυκνά σε σχέση με τα αντίστοιχα μετά την 3R (Σχήμα 65). Η κατακρήμνιση υλικού είναι εντονότερη στις κοιλότητες για την σύνθεση 3 (3A, 3R και 3D) σε σχέση με τα αντίστοιχα δοκίμια όπου έχει η εφαρμοστεί η σύνθεση 2 και επιφέρει σπογγώδη υφή στην επιφάνεια.

Στην εικόνα X1000 του 4A (Σχήμα 66), πριν την εφαρμογή, παρατηρούνται μικρότερα ή μεγαλύτερα αποκολλημένα συσσωματώματα κόκκων ασβεστίτη, που παραμένουν στην

επιφάνεια λόγω κατεργασίας της επιφάνειας με τα γυαλόχαρτα. Στο δοκίμιο 4A παρατηρείται το ίδιο μοτίβο, δηλαδή η κατακρήμνιση του υλικού ξεκινάει στις κοιλότητες, ανεβαίνει προς τα τοιχώματα αυτών και καλύπτει μερικώς και κάποια υπερυψωμένα επίπεδα. Η κατακρήμνιση είναι πιο έντονη, σε σχέση με τις συνθέσεις 2 και 3, για τα δοκίμια κατεργασίας A. Η επίδραση της σύνθεσης 4 στα δοκίμια R οδηγεί στον σχηματισμό πιο πυκνών συσσωματωμάτων οξαλικού υλικού έναντι της 3 και 2, λόγω μεγαλύτερης συγκέντρωσης του διαλύματος $AmOx$ που εφαρμόστηκε (Σχήμα 68). Στο 4D (Σχήμα 67) είναι εμφανής η ανάπτυξη επιμηκών κρυστάλλων (μεγέθους περίπου 4 μm , μεγέθυνση X2500), υπό μορφή συσσωματωμάτων πιο διακριτά μορφοποιημένων από τα 2D και 3D οι οποίοι γεμίζουν τις κοιλότητες ενώ φαίνεται ότι ακολουθούν το μοτίβο της κατεργασίας. Η κατακρήμνιση του οξαλικού υλικού για την σύνθεση 4 είναι πιο έντονη έναντι των συνθέσεων 2 και 3, ειδικότερα για τα δοκίμια κατεργασίας A, R.

Στο 5A (Σχήμα 69) η κατακρήμνιση υλικού λαμβάνει χώρα όχι μόνο στις κοιλότητες αλλά και σε υπερυψωμένα επίπεδα της επιφάνειας (X1500, X3000 και X3500), όπως και στο 4A.

Στο 5D (Σχήμα 70, X250-X500) κατακρημνίζεται περισσότερο υλικό απ' ό τι στο 5A και στο 5R, σχεδόν καθολικά (χωρίς απαραίτητα αυτό να σημαίνει και σχηματισμό ομοιογενούς πάχους στρώματος). Στο X2500 τα συσσωματώματα επιμηκών κρυστάλλων αναπτύσσονται και ανάμεσα και επί: α) των κατακερματισμένων κόκκων του ασβεστίτη (λόγω μηχανικών καταπονήσεων από την κατεργασία) αλλά και β) των αέριων κόκκων ασβεστίτη. Στο 5D τα συσσωματώματα αυτά είναι ακόμη περισσότερο ευκρινή από τα 5A, 5R(Σχήμα 70). Επίσης στο 5R, (Σχήμα 71) όπως και στο 4R, φαίνεται ότι η κατακρήμνιση υλικού ξεκινάει στις κοιλότητες και συνεχίζει στα υπερυψωμένα επίπεδα της επιφάνειας που υπάρχουν περισσότεροι αέριοι κόκκοι ασβεστίτη.

Η κατακρήμνιση υλικού είναι περισσότερο έντονη μετά την εφαρμογή της σύνθεσης 5 σε σχέση με την εφαρμογή των άλλων συνθέσεων, για τα δοκίμια όλων των κατεργασιών (A, R, D).

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΝΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

Η παρατήρηση μέσω SEM οδηγεί στη διαπίστωση ότι οι τρεις κατεργασίες έχουν επιφέρει διαφορετική μορφολογία στα δοκίμια, με κοινά χαρακτηριστικά ιδίως για την A, R. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι κοινά για την περιοχή αναφοράς των ανά κατεργασία δοκιμίων, ανεξάρτητα από την εφαρμοζόμενη σύνθεση.

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι:

- Η κατεργασία A (κατεργασία με τα ακόλουθα γυαλόχαρτα διαδοχικά : P36, P60, P100, P120, P220) έχει προκαλέσει την κατάρτιση του μαρμάρου σε ανισούψη επίπεδα (X1000, περιοχή αναφοράς 2A), την δημιουργία αυλακώσεων και κοιλοτήτων (X1000 περιοχή αναφοράς 5A) και υπερυψωμένων επιπέδων (X750 περιοχή αναφοράς 3A), καθώς και την παρουσία κατακερματισμένου υλικού (X100 περιοχή αναφοράς 4A), δηλαδή ελεύθερων κόκκων ασβεστίτη.
- Η κατεργασία R (κατεργασία με τα ακόλουθα γυαλόχαρτα διαδοχικά: P36, P60) επιφέρει μορφολογία παρόμοια με την A, διακριτή και μακροσκοπικά. Διαφέρει ως προς το ότι φέρει περισσότερο κατακερματισμένο υλικό.
- Η κατεργασία D (κατεργασία με το ντισλίδικο) οδηγεί στη δημιουργία μακροσκοπικά πιο έντονων επιπέδων ασυνέχειας, που περιγράφονται μικροσκοπικά ως πιο κατακερματισμένη στο σύνολο επιφάνεια.

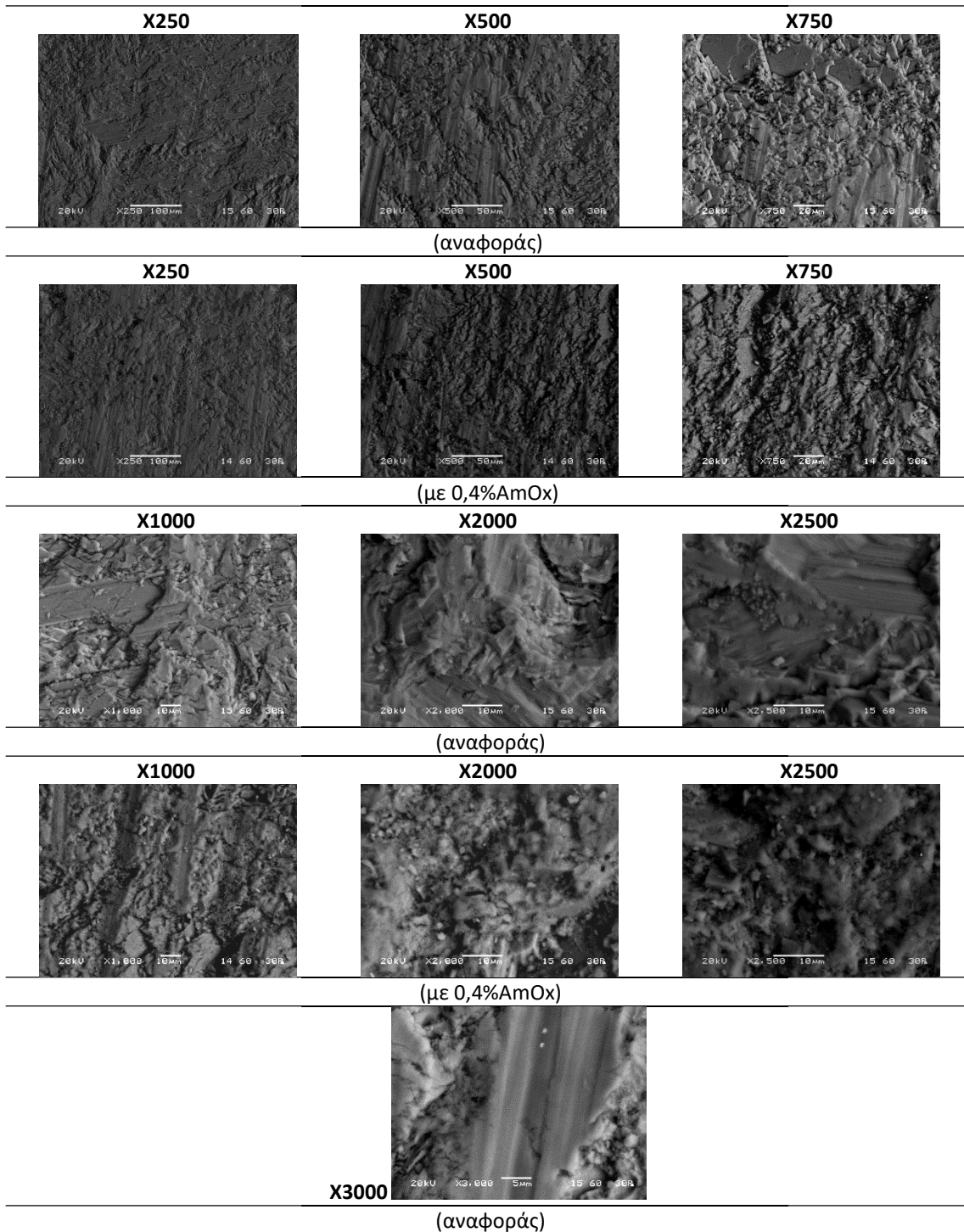
Διαπιστώνεται ότι για δεδομένη σύνθεση, στα δοκίμια με την πιο λεία κατεργασία (τύπος A) η αντίδραση πραγματοποιείται στις κοιλοότητες και μερικώς στα τοιχώματα αυτών. Στα δοκίμια με την ενδιάμεση κατεργασία (τύπος R) η αντίδραση ξεκινάει στις κοιλοότητες, ανεβαίνει και στα τοιχώματα αυτών αλλά δεν συνεχίζει πάντα στα υπερυψωμένα επίπεδα, παρά σε όσα φέρουν περισσότερους αέριους κόκκους ασβεστίτη. Στα δοκίμια με την πιο αδρή κατεργασία (τύπος D) γενικά υπάρχει μεγαλύτερη κατακρήμνιση οξαλικού ασβεστίου που ξεκινάει στις κοιλοότητες, ανεβαίνει στα τοιχώματα και συνεχίζει στα υπερυψωμένα επίπεδα. Υπενθυμίζεται εδώ ότι τα δοκίμια D παρουσίασαν τις υψηλότερες αρχικές τιμές ως προς όλες τις παραμέτρους τραχύτητας. Μετά τις εφαρμογές, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση όλων των παραμέτρων τραχύτητας ανεξάρτητα εφαρμοζόμενης σύνθεσης και μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή από τα δοκίμια A, R.

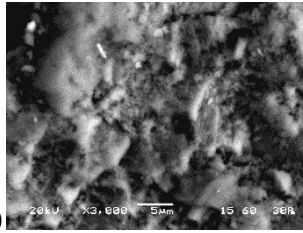
Η παρουσία κατακρημνισμένου υλικού είναι πιο έντονη στις γεωμετρικές ασυνέχειες των δοκιμών: αυτό αποτυπώνεται στην μεγαλύτερη κατακρήμνιση υλικού στα R και D (τις πιο αδρές κατεργασίες) σε σχέση με την κατεργασία A (σχετικά λεία κατεργασία), όπως παρατηρείται μέσω των SEM εικόνων.

Τα δοκίμια κατεργασίας Δείχαν αυξημένη αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα για τις περισσότερες εφαρμοζόμενες συνθέσεις σε σχέση με το R, πλην, ίσως, της σύνθεσης 2 (χαμηλής συγκέντρωσης AmOx), όπου η επιφάνεια του Rδοκιμίου φαίνεται να έχει

αντιδράσει πιο πολύ. Υπενθυμίζεται εδώ ότι τα δοκίμια D παρουσίασαν τις υψηλότερες αρχικές τιμές ως προς όλες τις παραμέτρους τραχύτητας. Μετά τις εφαρμογές, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση όλων των παραμέτρων τραχύτητας ανεξάρτητα εφαρμοζόμενης σύνθεσης και μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή από τα δοκίμια A, R.

2A





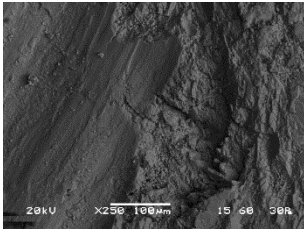
X3000

(με 0,4%AmOx)

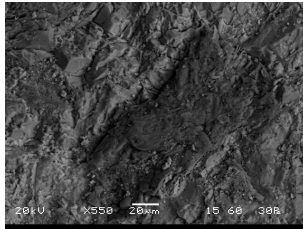
Σχήμα 60. Εικόνες SEM του δοκιμίου 2Α.

2D

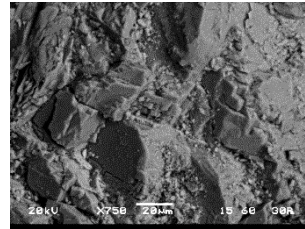
X250



x550

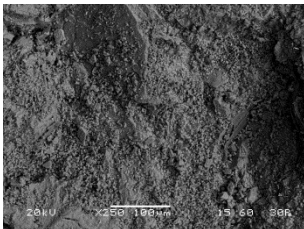


x750 (

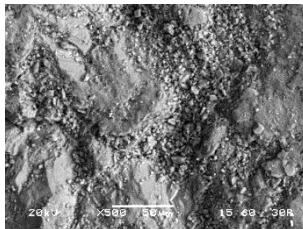


(αναφοράς)

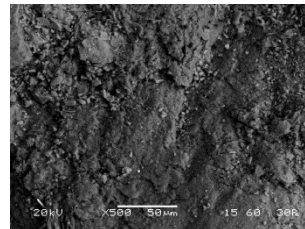
X250



X500

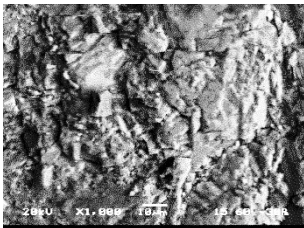


x500

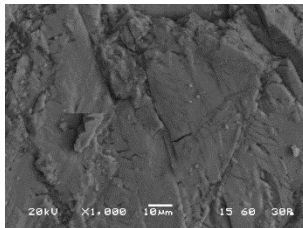


(με 0,4%AmOx)

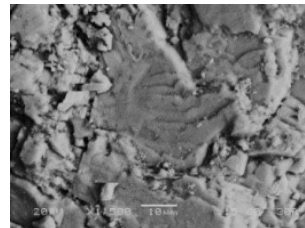
x1000



x1000

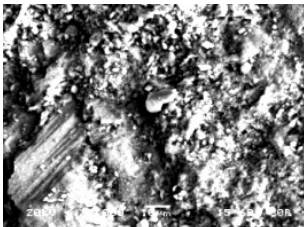


x1500

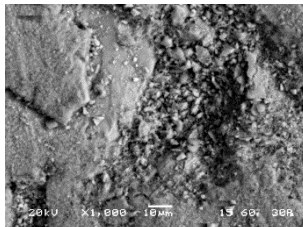


(αναφοράς)

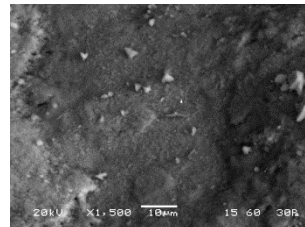
x1000



x1000

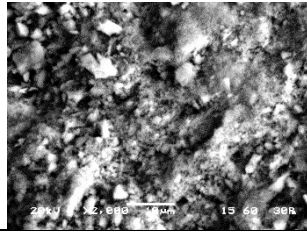


X1500



(με 0,4%AmOx)

X2000

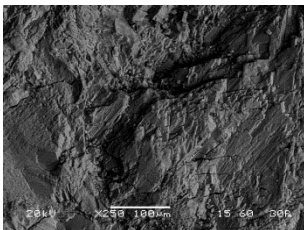


(με 0,4%AmOx)

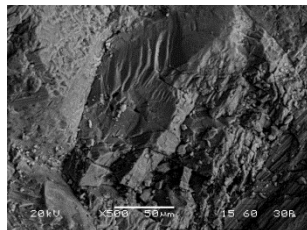
Σχήμα 61. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 2D.

2R

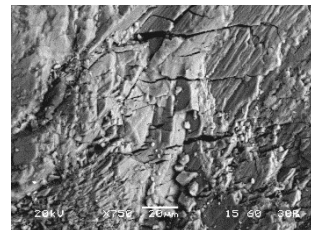
X250



X500

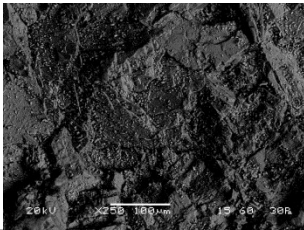


X750

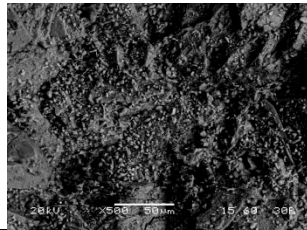


(αναφοράς)

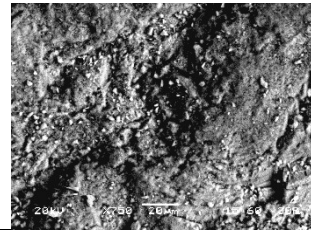
X250



X500

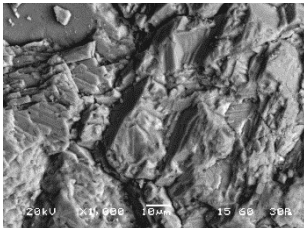


X750

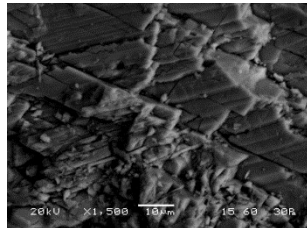


(με 0,4%AmOx)

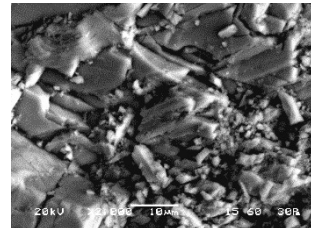
X1000



X1500

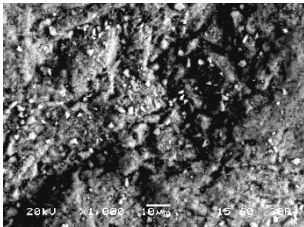


X2000

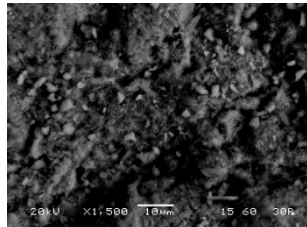


(αναφοράς)

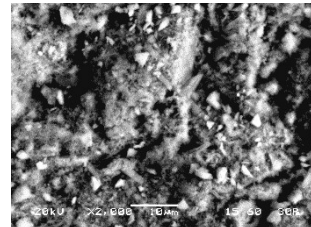
X1000



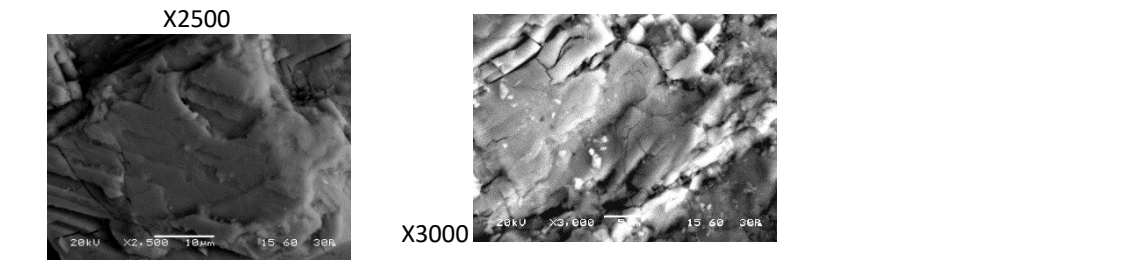
X1500



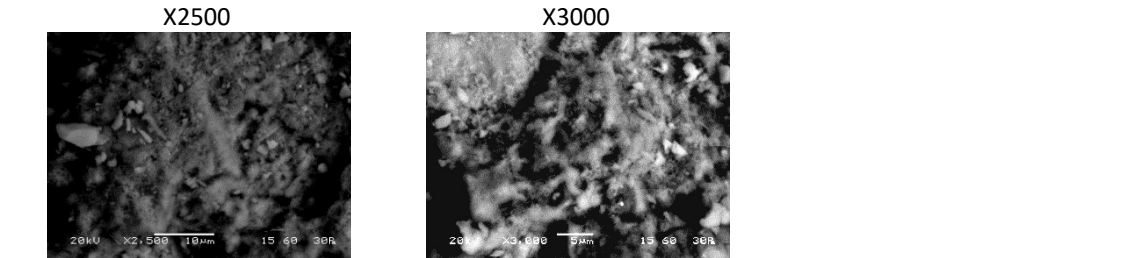
X2000



(με 0,4%AmOx)



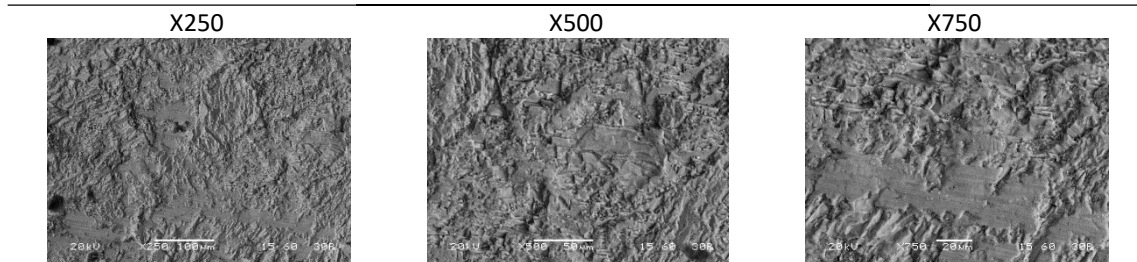
(αναφοράς)



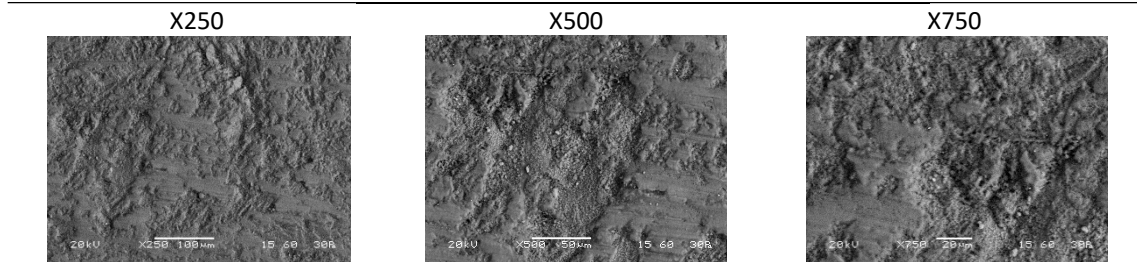
(με 0,4%AmOx)

Σχήμα 62. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 2R.

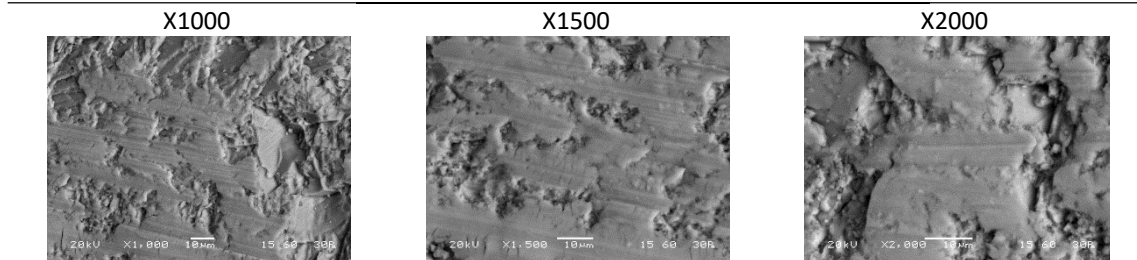
3A



(αναφοράς)



(με 0,4%AmOx+Ethanol)

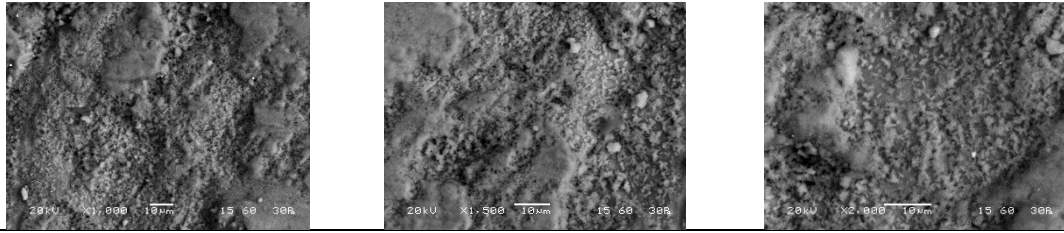


(αναφοράς)

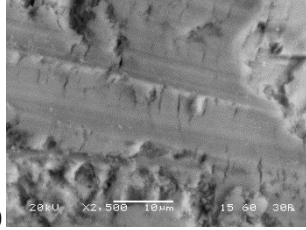
X1000

X1500(

X2000



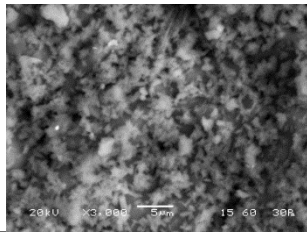
(με 0,4%AmOx+Ethanol)



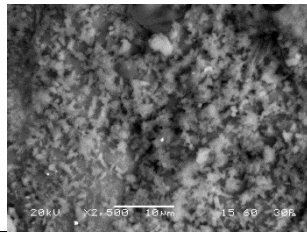
X2500

(αναφοράς)

X3000



X2500

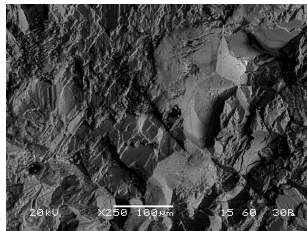


(με 0,4%AmOx+Ethanol)

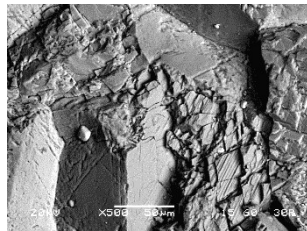
Σχήμα 63. Εικόνες SEM του δοκιμίου 3Α.

3R

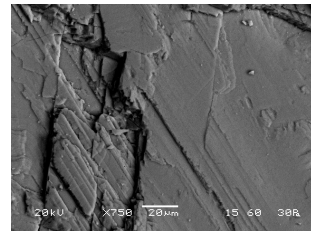
X250



X500

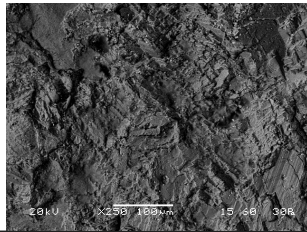


X750

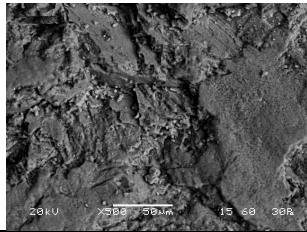


(αναφοράς)

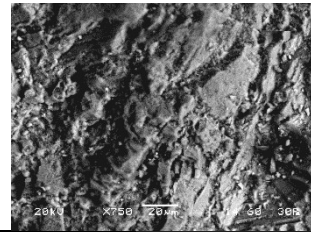
X250



X500

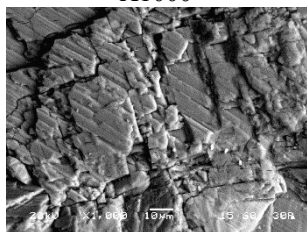


X750

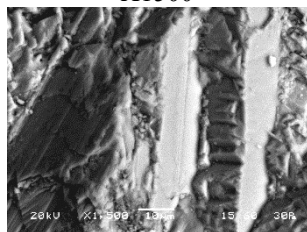


(με 0,4%AmOx+Ethanol)

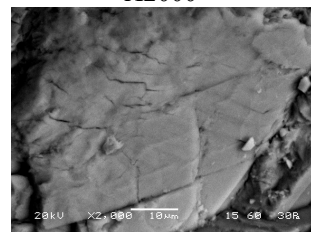
X1000



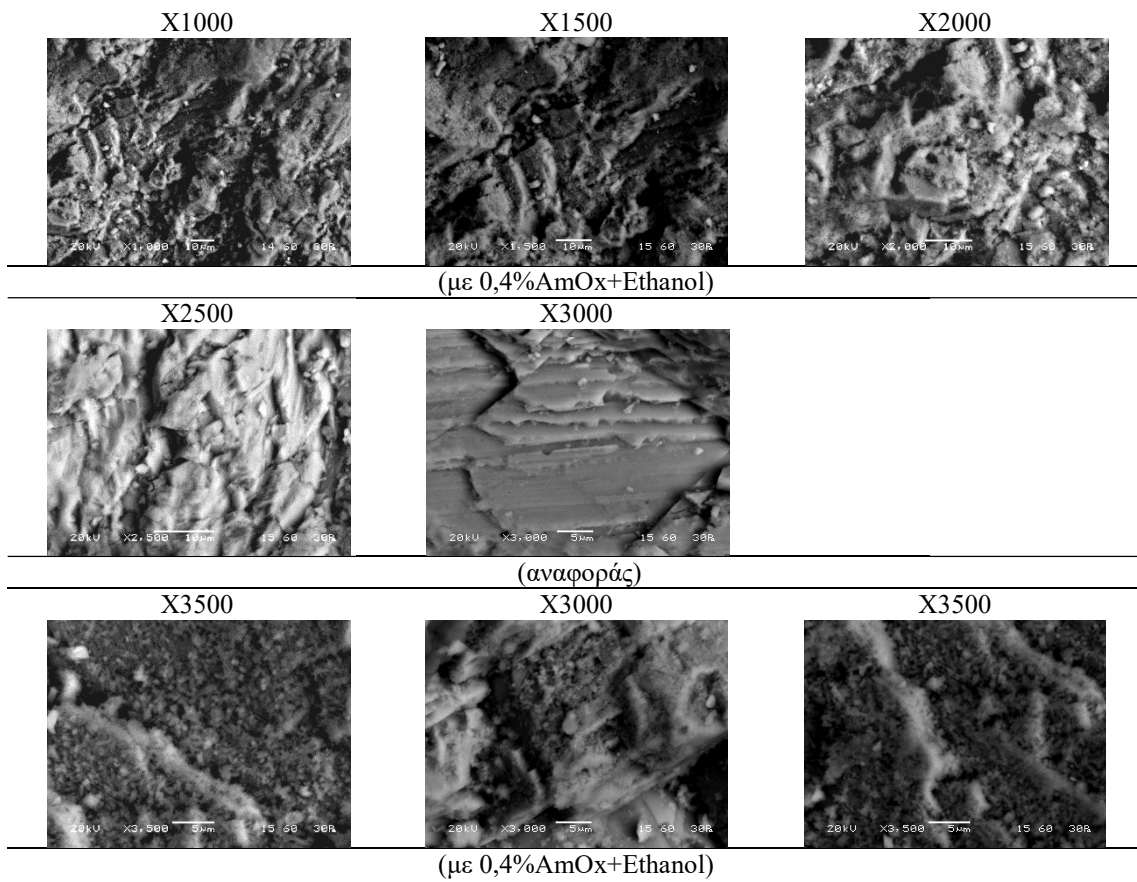
X1500



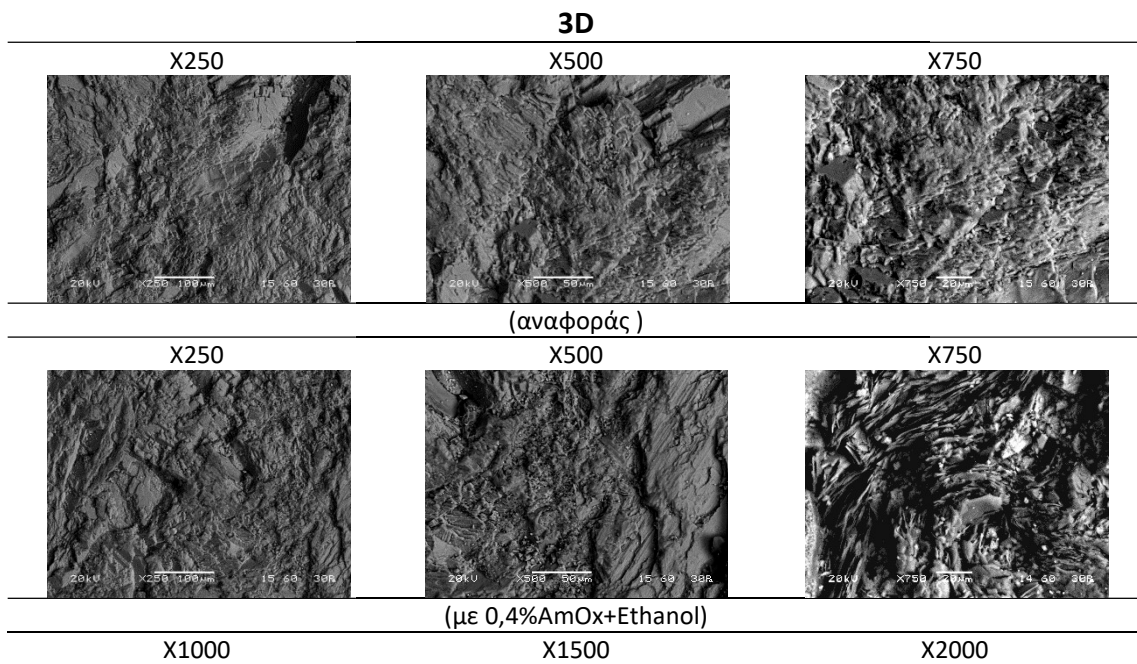
X2000

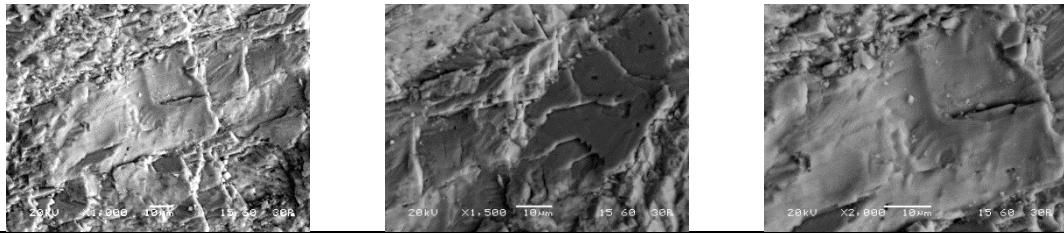


(αναφοράς)



Σχήμα 64. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3R.



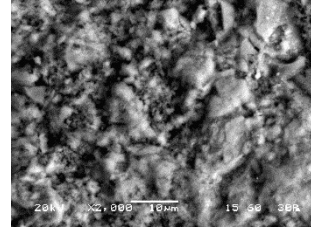
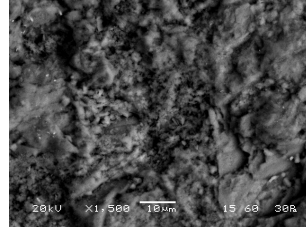
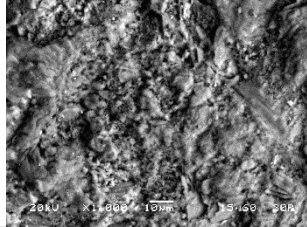


(αναφοράς)

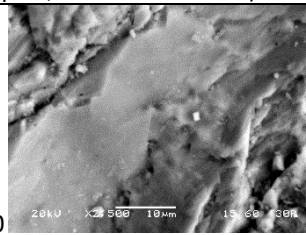
X1000

X1500

X2000



(με 0,4%AmOx+Ethanol)



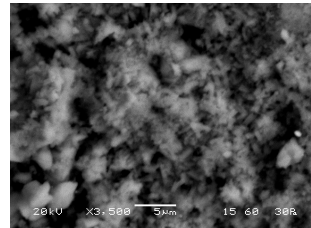
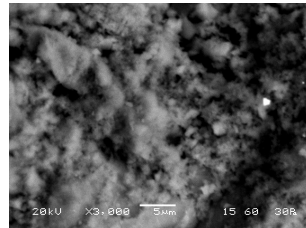
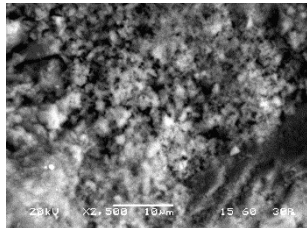
X2500

(αναφοράς)

X2500

X3000

X3500



(με 0,4%AmOx+Ethanol)

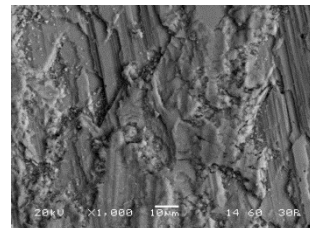
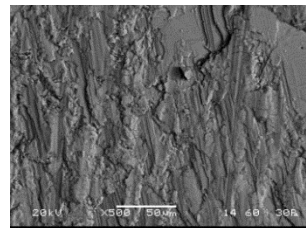
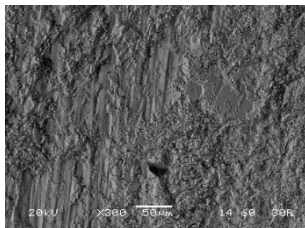
Σχήμα 65. Εικόνες SEM του δοκιμίου 3D.

4A

X300

x500

x1000

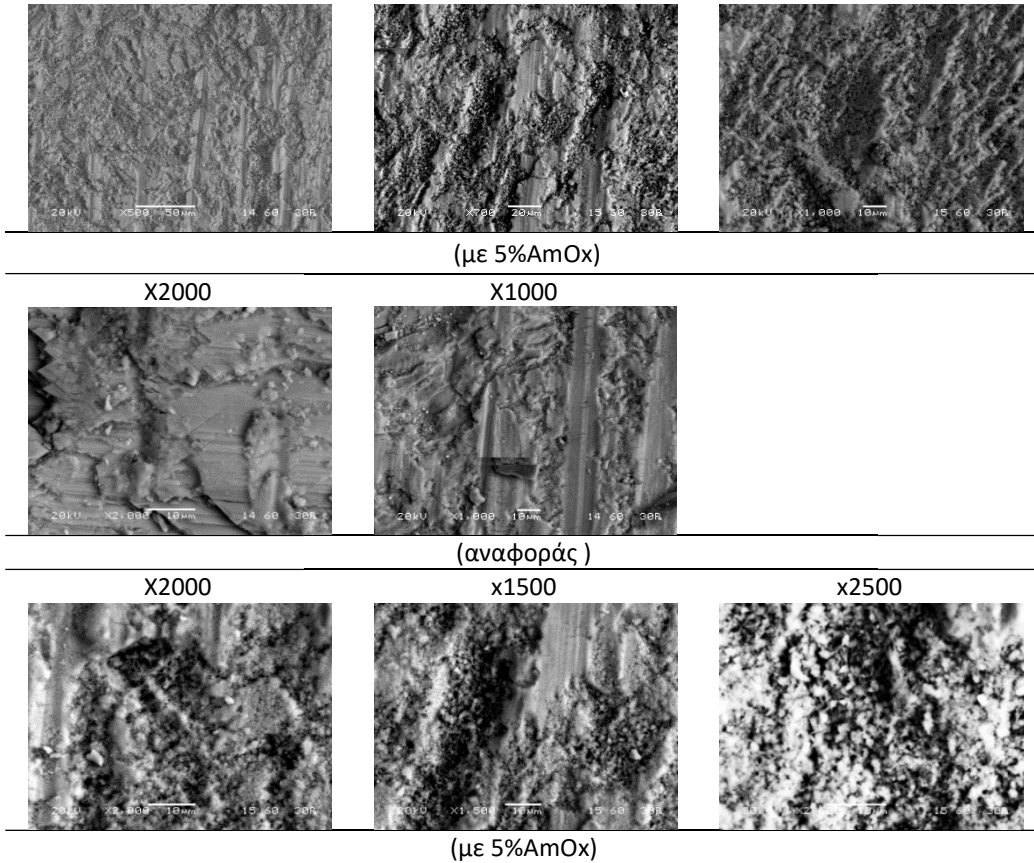


(αναφοράς)

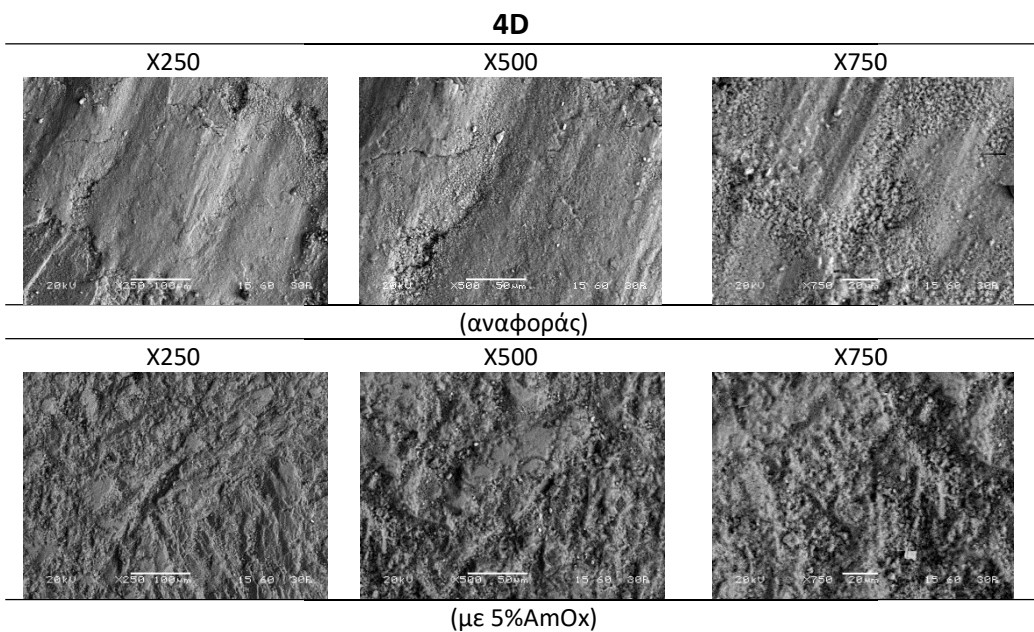
X500

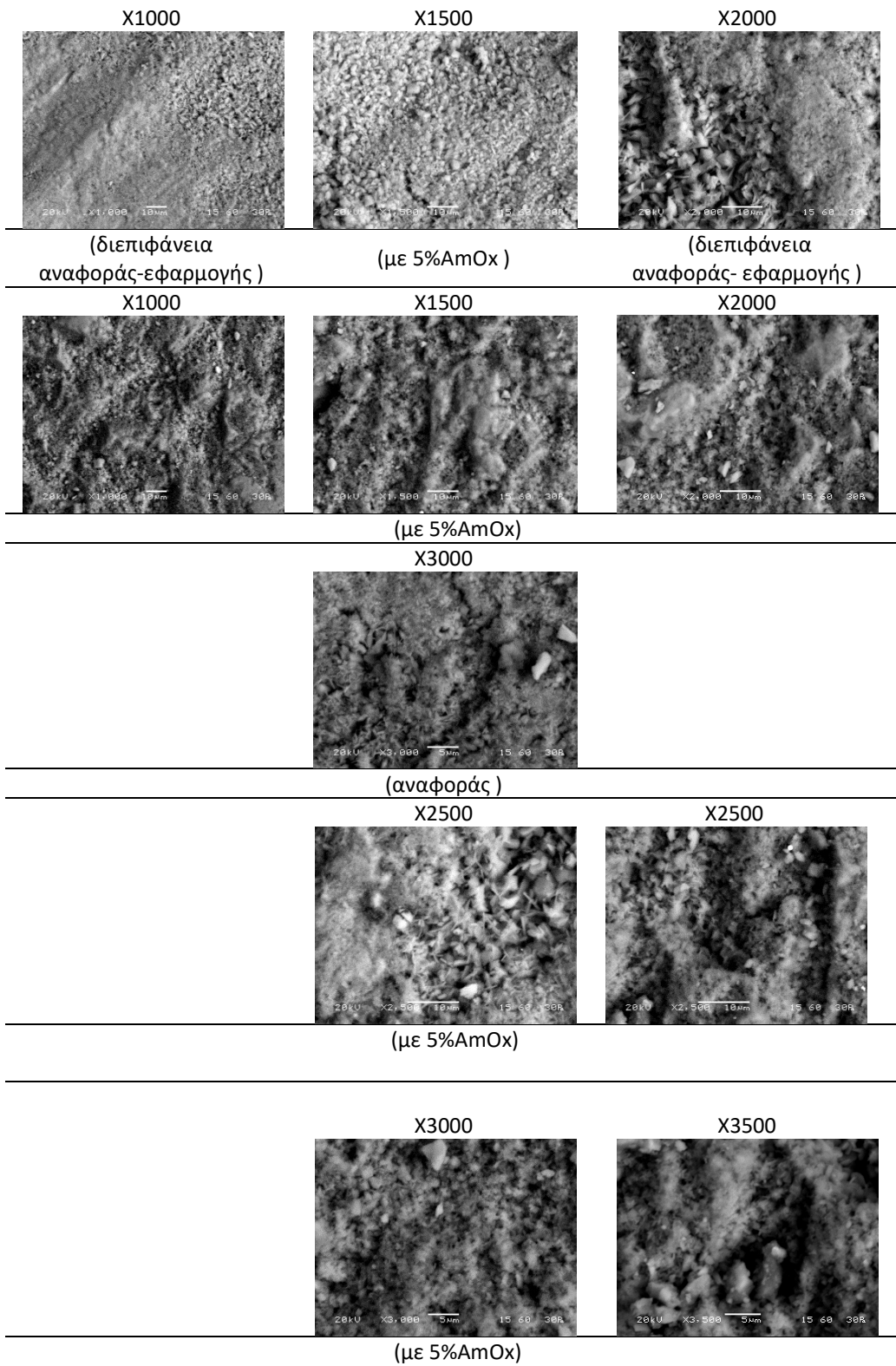
X700

x1000



Σχήμα 66. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 4A.

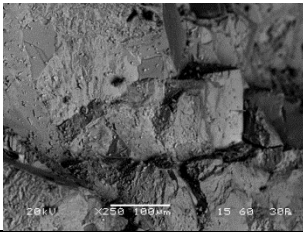




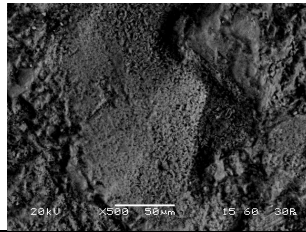
Σχήμα 67. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 4D.

4R

X250

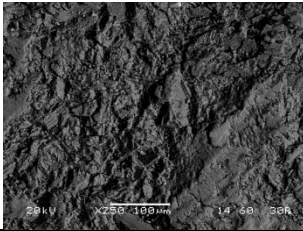


X500

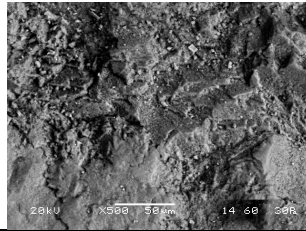


(αναφοράς)

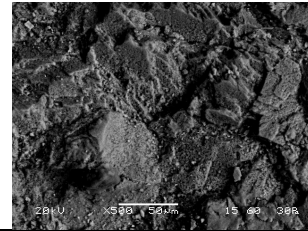
X250



X500

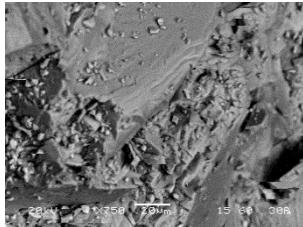


X500

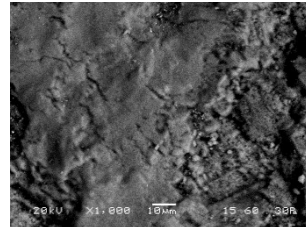


(με 5%AmOx)

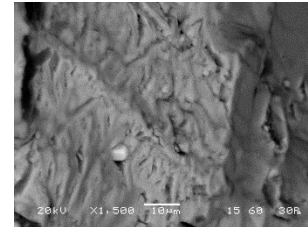
X750



X1000

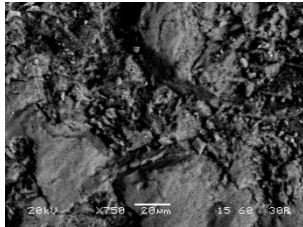


X1500

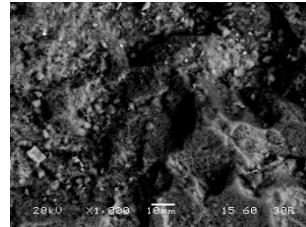


(αναφοράς)

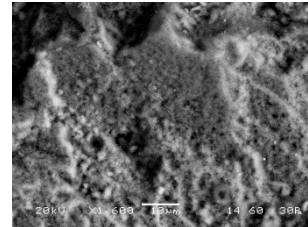
X750



X1000

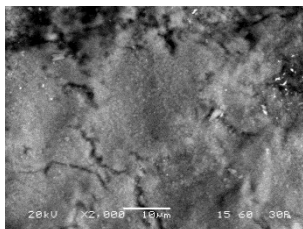


X1600



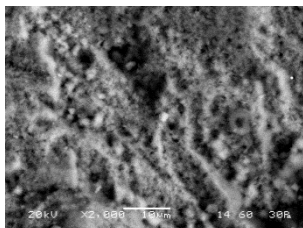
(με 5%AmOx)

X2000

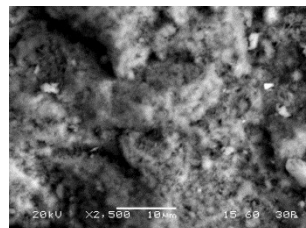


(αναφοράς)

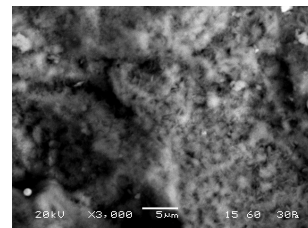
X2000



X2500



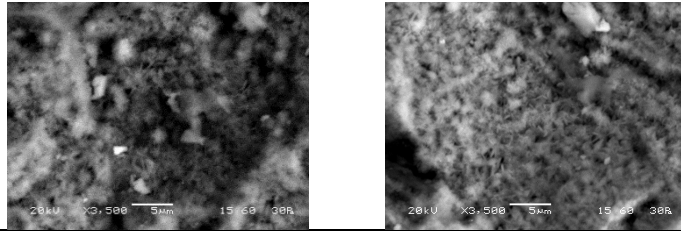
X3000



(με 5%AmOx)

X3500

X3500

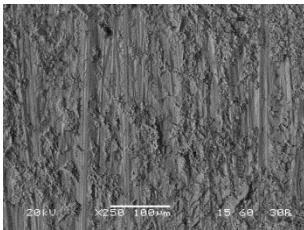


(με 5%AmOx)

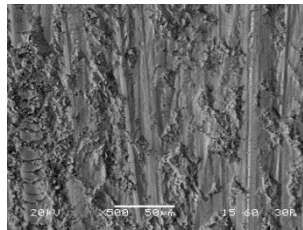
Σχήμα 68. Εικόνες SEM του δοκιμίου 4R.

5A

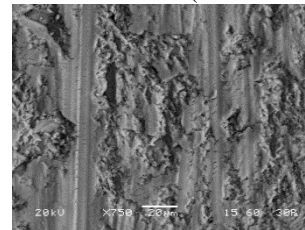
X250



X500

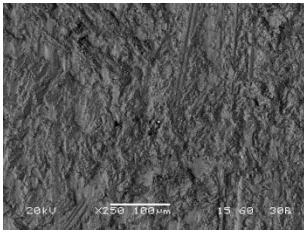


X750 (

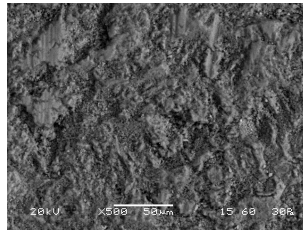


(αναφοράς)

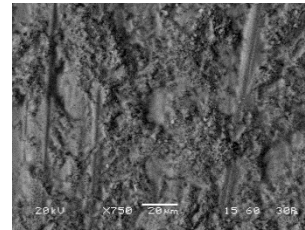
X250



X500

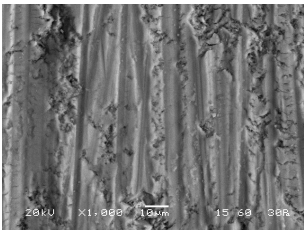


X750

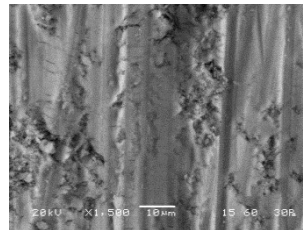


(με0,4%AmOx+Ethanol +5%AmOx)

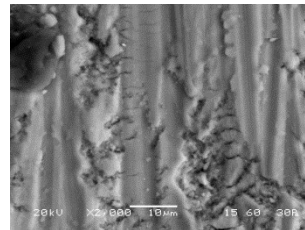
X1000



X1500

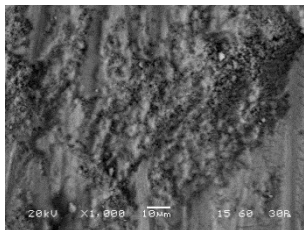


X2000

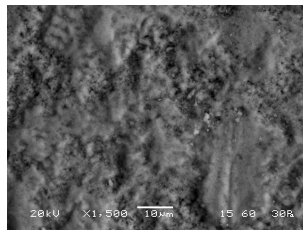


(αναφοράς)

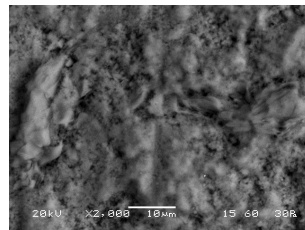
X1000



X1500



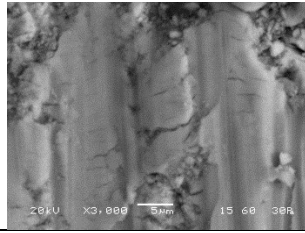
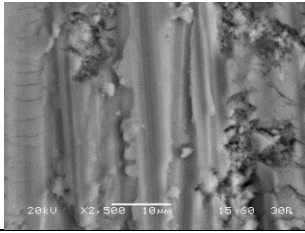
X2000



(με0,4%AmOx+Ethanol +5%AmOx)

X2500

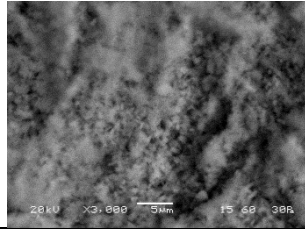
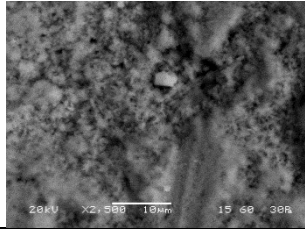
X3000



(αναφοράς)

X2500

X3000



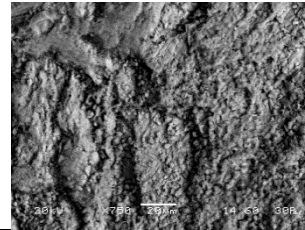
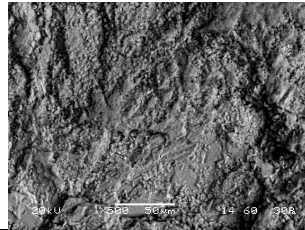
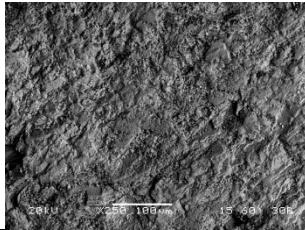
($\mu\epsilon 0,4\%AmOx+Ethanol+5\%AmOx$)
Σχήμα 69. Εικόνες SEM του δοκιμίου 5A.

5D

X250

X500

X750

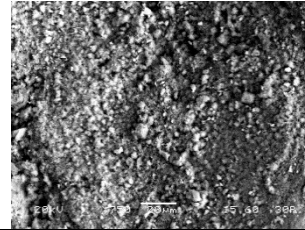
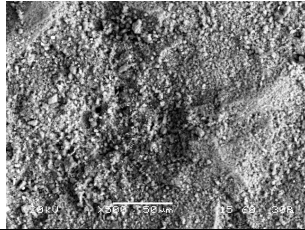
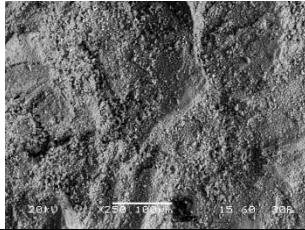


(αναφοράς)

X250

X500

X750

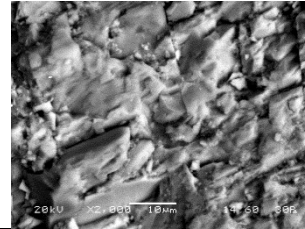
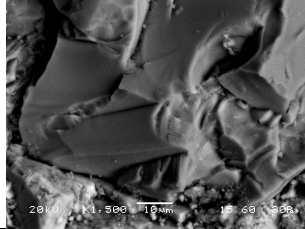
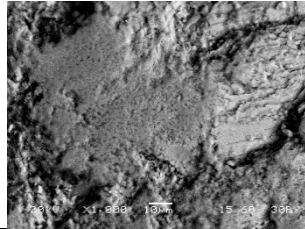


($\mu\epsilon 0,4\%AmOx+Ethanol+5\%AmOx$)

X1000

X1500

X2000

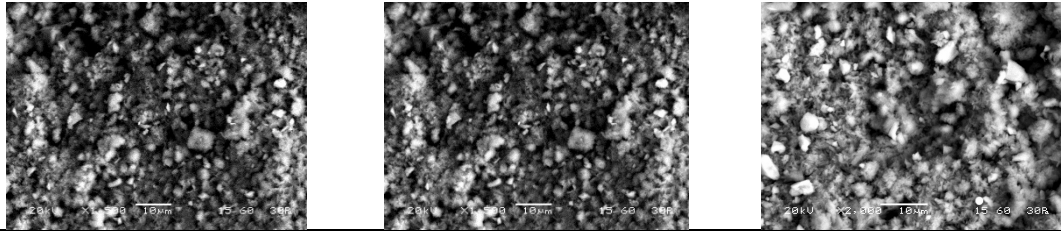


(αναφοράς)

X1000

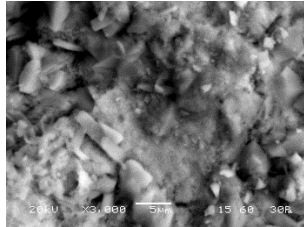
X1500

X2000



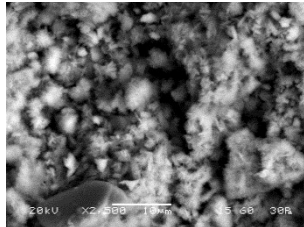
(με0,4%AmOx+Ethanol+5%AmOx)

X3000

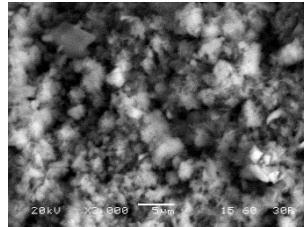


(αναφοράς)

X2500



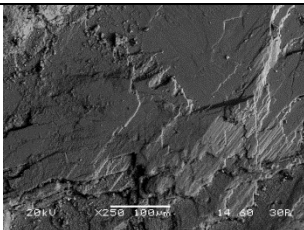
X3000



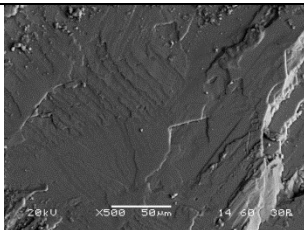
(με0,4%AmOx+Ethanol +5%AmOx)

Σχήμα 70. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 5D.

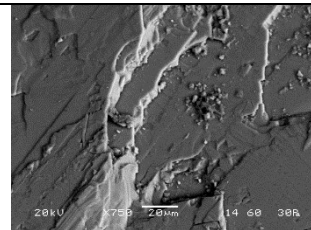
5R



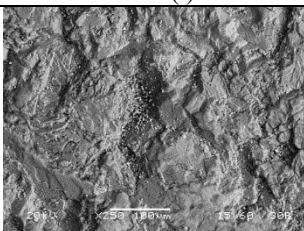
X250()



X500(αναφοράς)

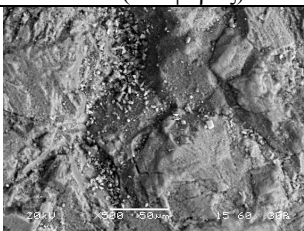


X750 (αναφοράς)



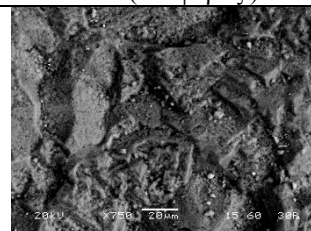
X250

(με0,4%AmOx+Ethanol+5%A
mOx)



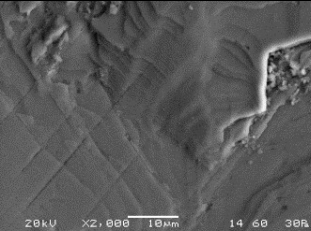
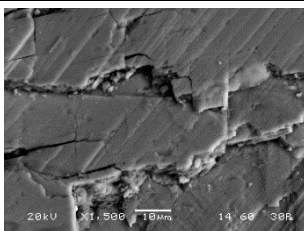
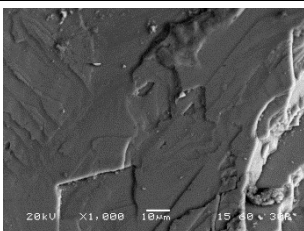
X500

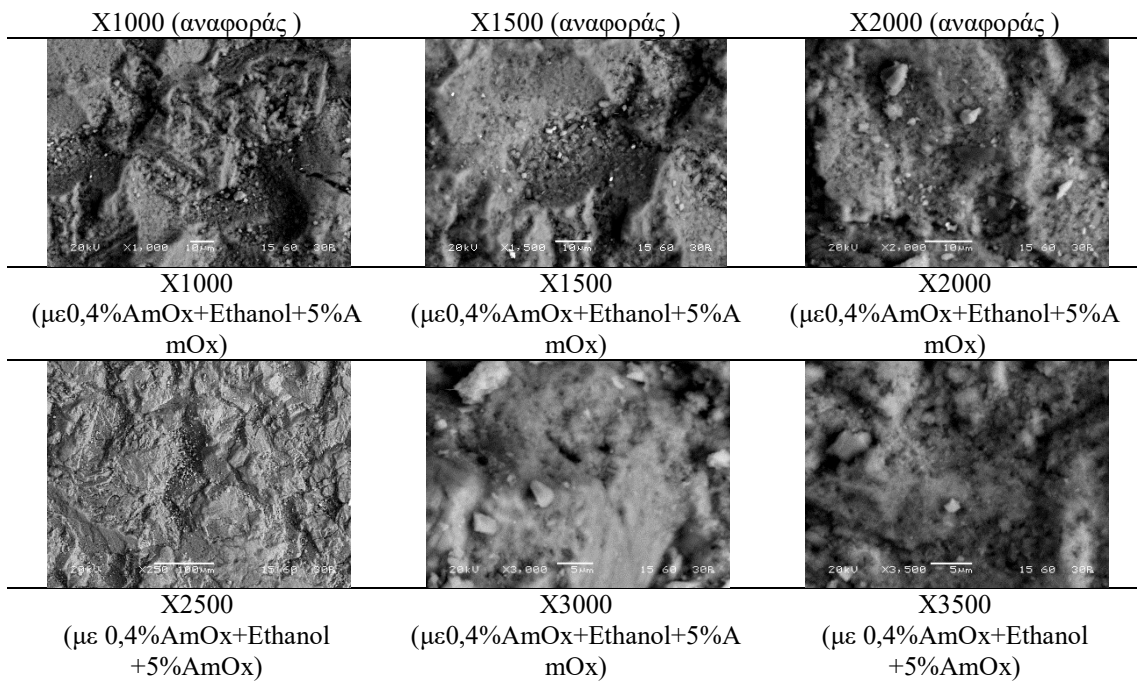
(με0,4%AmOx+Ethanol+5%A
mOx)



X750

(με 0,4%AmOx+Ethanol
+5%AmOx)

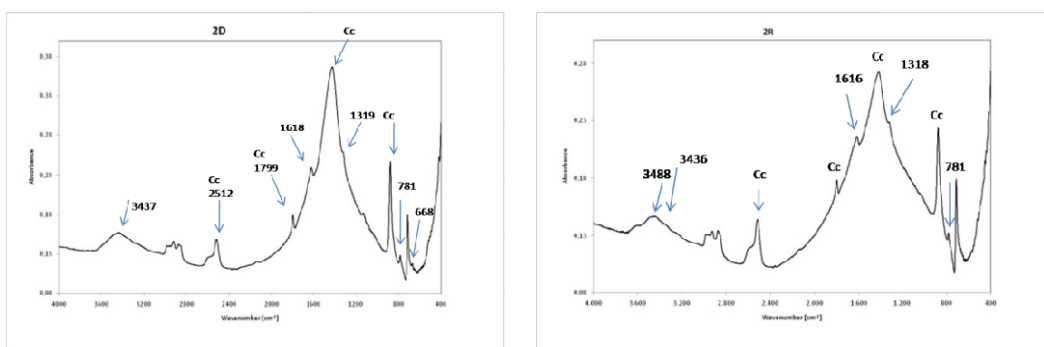




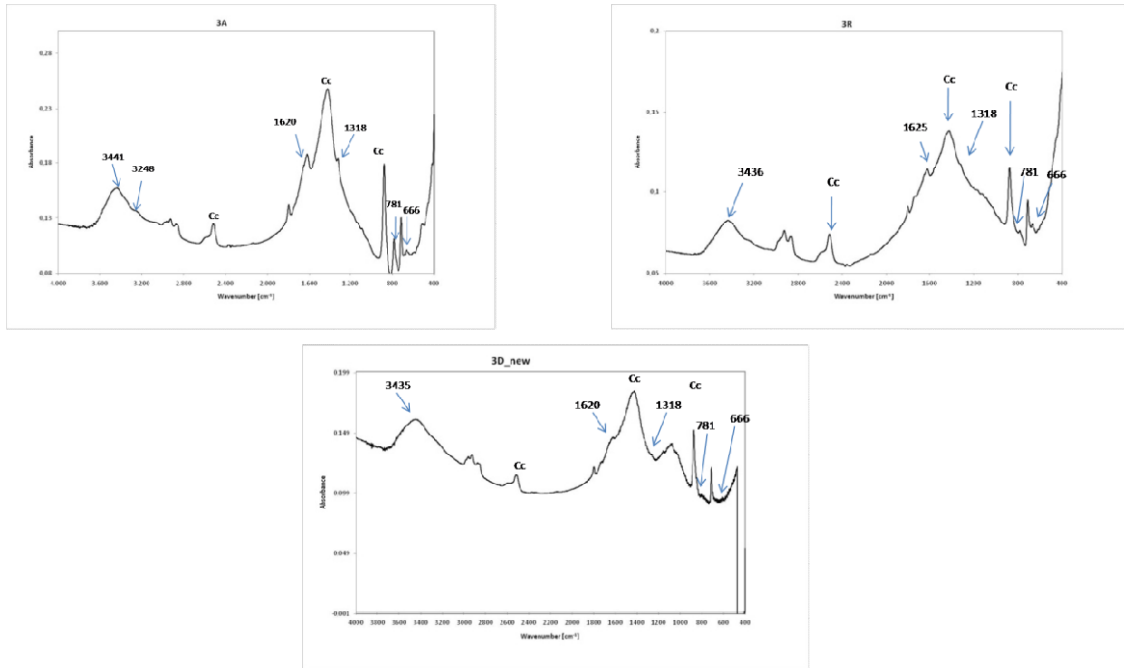
Σχήμα 71. Εικόνες SEM του δοκιμίου 5R.

4.4.6 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

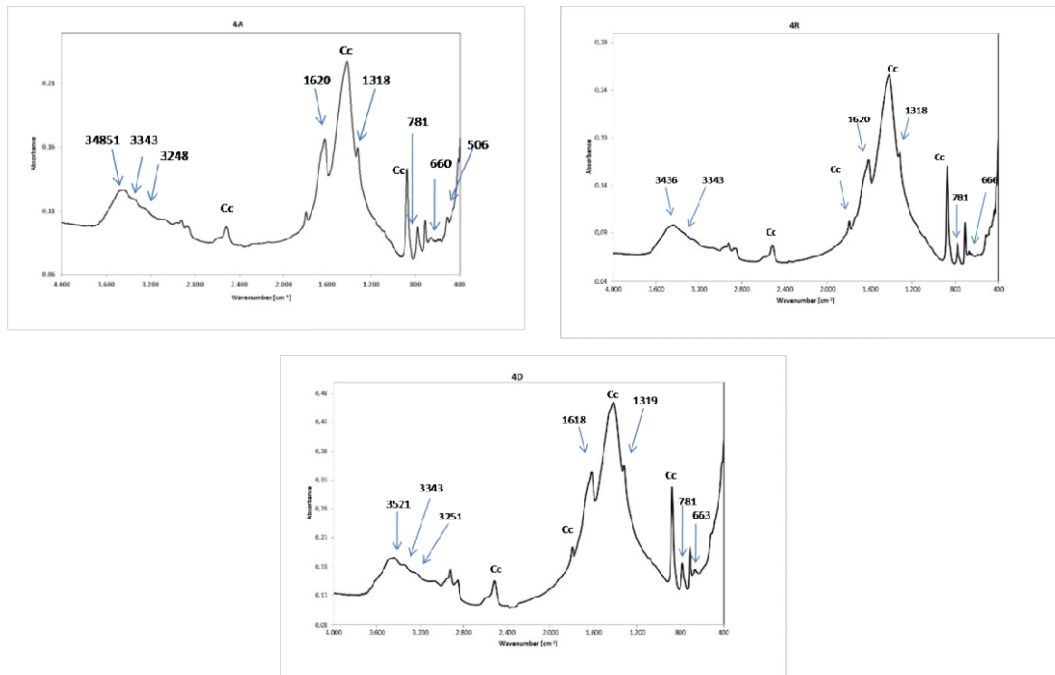
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των επιφανειακών ξυσμάτων των δοκιμίων λατομείου (Σχήματα 72-75). Τα φάσματα παρατίθενται βάσει εφαρμοζόμενης σύνθεσης.



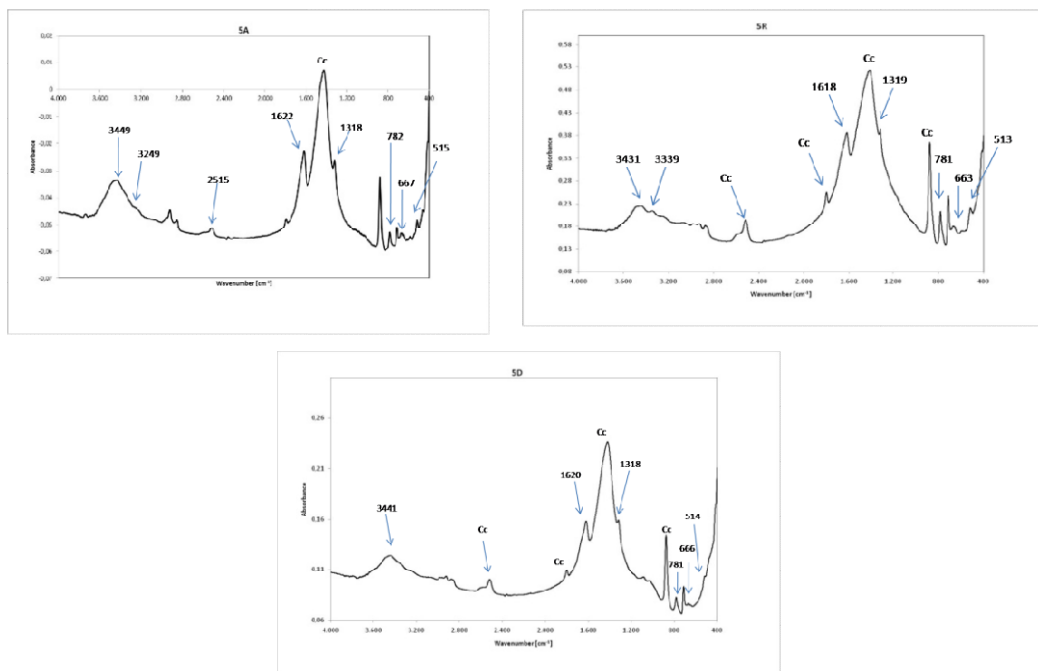
Σχήμα 72. FTIR φάσματα απορρόφησης των δοκιμίων 2R, 2D.



Σχήμα 73. FTIR φάσματα απορρόφησης των δοκιμών 3A, 3R, 3D.



Σχήμα 74. FTIR φάσματα απορρόφησης των δοκιμών 4A, 4R, 4D.



Σχήμα 75. Φάσματα απορρόφησης των δοκιμών 5A, 5R, 5D.

Από τα φάσματα απορρόφησης και βάσει της βιβλιογραφίας [44,45,46,47,48] παρατηρούνται κοινά φασματοσκοπικά δεδομένα για όλα τα δείγματα:

α) Στους 1424 cm^{-1} αντιστοιχεί η δόνηση τάσης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη (ανθρακικό ασβέστιο- CaCO_3), ενώ στους 875 cm^{-1} αντιστοιχεί η δόνηση κάμψης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη, όπως επίσης και η ασύμμετρη εκτός επιπέδου κάμψη στους 712 cm^{-1} . Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1799 cm^{-1} και 2515 cm^{-1} αποτελούν υπέρτονες κορυφές του ασβεστίτη.

β) Η ταύτιση και διάκριση των οξαλικών βασίζεται στα εξής δεδομένα:

- Η συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού O- C- O των καρβοξυλικών ομάδων εμφανίζεται περί τα 1315 cm^{-1} στο γουβελίτη ενώ στο γουδελίτη (COM) είναι περί τα 1324 cm^{-1} .
- Η εντός επιπέδου κάμψη του νερού εμφανίζεται περίπου στα 1620 cm^{-1} για το γουβελίτη και αντίστοιχα στα 1640 cm^{-1} για το γουδελίτη (COD).
- Στην περιοχή πάνω από τα 3000 cm^{-1} η διάκριση βασίζεται στο γεγονός ότι ο γουδελίτης παρουσιάζει μία ευρεία ταινία απορρόφησης ενώ ο γουβελίτης παρουσιάζει πέντε αντίστοιχα διακριτές ταινίες απορρόφησης.
- Η 780 cm^{-1} και 520 cm^{-1} είναι κοινές και για τις δύο μορφές οξαλικών.
- Η 663 cm^{-1} η οποία είναι σχετικά ασθενής σχετίζεται με την παρουσία του μονοένυδρου οξαλικού ασβεστίου.

Από τα αποτελέσματα της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (Πίνακας 29) προκύπτει ότι βασικά συστατικά του δείγματος είναι το οξαλικό ασβέστιο (CaOx) και ο ασβεστίτης (Cc) αφού παρατηρείται η εμφάνιση των χαρακτηριστικών τους κορυφών, βάσει της παραπάνω περιγραφής. Ειδικότερα, τα FTIR φάσματα απορρόφησης των δοκιμών γενικά υποδεικνύουν την παρουσία του μονοένυδρου οξαλικού ασβεστίου (COM). Παρατηρείται, βάσει της έντασης των φασματικών κορυφών πιο έντονη παρουσία CaOx στα δοκίμια της σύνθεσης 5 (διπλή εφαρμογή) όλων των κατεργασιών (δηλ. 5A, 5R, 5D) και στα δοκίμια R, D της σύνθεσης 4 (5% AmOx). Υπενθυμίζεται, ότι η μέτρηση αφορά ξύσμα από το ανώτατο επιφανειακό στρώμα των δοκιμών και ότι η ζύγιση ίδιας ποσότητας δείγματος για όλα τα δοκίμια επιτρέπει την ημιποσοτική προσέγγιση στη σύγκριση των εντάσεων των φασματικών γραμμών.

Πίνακας 29. Ταυτοποίηση συστατικών όλων των δοκιμών λατομείου βάσει FTIR απορροφήσεων.

	2A	3A	4A	5A	2D	3D	4D	5D	2R	3R	4R	5R
Ασβεστίτης (Cc)	1422	1428	1422	1423	1422	1423	1417	1422	1417	1454	1417	1417
	875	874	874	872	875	877	875	874	874	874	874	875
	712	712	712	712	712	712	712	712	712	712	712	715
	1797	1797	1797	1797	1797	1797	1797	1797	1797	1798	1797	1794
	2515	2515	2515	2515	2515	2515	2515	2515	2515	2515	2515	2515
Οξαλικό ασβέστιο (whewellite, COM)	1618	1620	1620	1622	1319	1625	1618	1620	1616	1625	1620	1618
	1319	1318	1318	1318	1618	1318	1319	1318	1318	1318	1318	1319
	781	781	781	782	781	784	781	781	781	781	781	781
	663	666	660	667	668	666	663	666		666	666	663
			506	515				514				513
	3442	3248	3248	3249	3476	3433	3521	3441	3436	3436	3343	3339
	3333	3441	3343	3449			3343		3488		3436	3431
	3245		3451									

4.4.7 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman

Μέσω της φασματοσκοπίας Raman, είναι δυνατή η διάκριση των διαφόρων ενυδατωμένων φάσεων του οξαλικού ασβεστίου. Ο μονοένυδρος γουεβελίτης (COM) χαρακτηρίζεται από μια διπλή κορυφή στα 1464, 1490 cm^{-1} , η οποία εμφανίζεται σε όλα τα δοκίμια D, σε όλα τα R και σε όλα τα A πλην του 2^A και αποδίδεται στην δόνηση τάσης του δεσμού (C–O) (Σχήματα 47-49). Στην αντίστοιχη περιοχή, η διένυδρη φάση (γουεδελίτης, COD) αναμένεται να παρουσιάσει μονή κορυφή γύρω στα 1475 cm^{-1} .

Στην περίπτωση των υπό εξέταση φασμάτων ο σχηματισμός ξεκάθαρης διπλέττας κορυφών, ακόμη και σε δοκίμια όπου έχουν εφαρμοστεί συνθέσεις χαμηλών

συγκεντρώσεων, όπως η σύνθεση 2 για Dκαι Rδοκίμια (2R, 2D), εντοπίζεται χαμηλής έντασης παρουσία οξαλικών, υπό την μορφή του COM. Στον γουεβελίτη αποδίδονται και πιο ασθενείς κορυφές που εντοπίζονται στην περιοχή 800–1100 cm⁻¹, καθώς και η κορυφή στα 1632 cm⁻¹. Στα δοκίμια όπου η παρουσία του οξαλικού ασβεστίου είναι πιο έντονη εμφανίζονται ακόμα κορυφές στην περιοχή 600-100 cm⁻¹. Συγκεντρωτικά οι κορυφές ανά κατεργασία παρουσιάζονται στους Πίνακες 30-32.

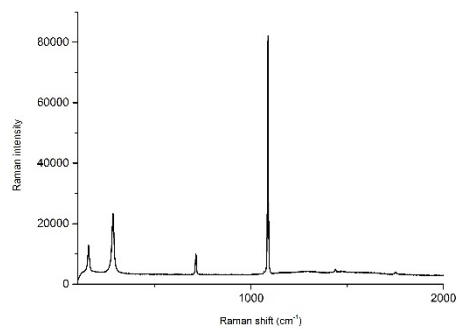
Από τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι η μόνη σχηματιζόμενη ενυδατωμένη φάση οξαλικού ασβεστίου στα παραπάνω δοκίμια λατομείου είναι αυτή του γουεβελίτη.

Πρέπει να αναφερθεί ότι η μέθοδος είναι σημειακή και ότι οι εντάσεις των οξαλικών και ανθρακικών κορυφών εξαρτώνται από την επίδραση της τραχύτητας, το διαφορετικό πάχος της οξαλικής μικροστοιβάδας, τη διαφορετική απόσταση μεταξύ του μικροεπεξεργαστή και του δείγματος που έχει σαν αποτέλεσμα διαφορετική πραγματική ισχύ του λέιζερ στην επιφάνεια των δοκιμών [84].

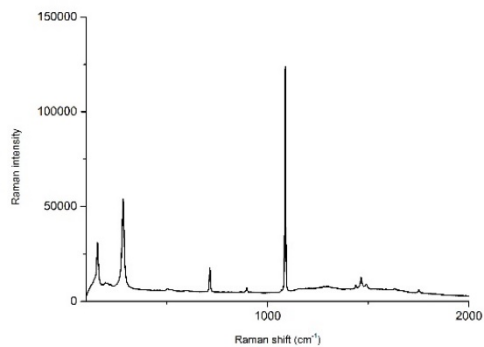
Παρατηρείται από τις σχετικές εντάσεις των φασματικών γραμμών ότι στα δοκίμια της σύνθεσης5 (διπλή εφαρμογή) όλων των κατεργασιών (δηλ. 5A, 5R, 5D) οι κορυφές του οξαλικού ασβεστίου είναι υψηλότερες, γεγονός που προκύπτει και από τα δεδομένα της FTIR φασματοσκοπίας. Με σύγκριση βάσει κατεργασίας, τα δοκίμια D (αυξημένες τιμές τραχύτητας) εμφανίζουν για όλες τις συνθέσεις μεγαλύτερης έντασης κορυφές, ενώ ακολουθούν τα δοκίμια R (ενδιάμεσες τιμές τραχύτητας) και τέλος τα δοκίμια A που έχουν τις χαμηλότερες.

Πίνακας 30. Ταυτοποίηση συστατικών βάσει απόδοσης Raman κορυφών για τα δοκίμια A.

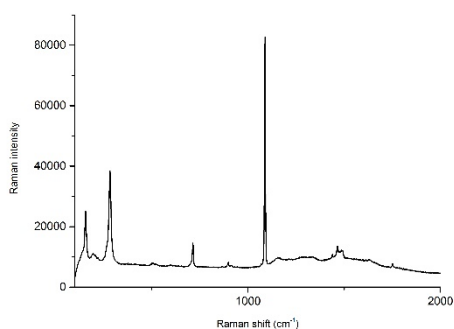
Συστατικά	Εμφανιζόμενες κορυφές [27,28,48]			
	2A	3A	4A	5A
Κορυφές Ασβεστίτη	156, 281, 712, 1088, 1438, 1754			
Κορυφές οξαλικού ασβεστίου (COM)	-	205, 506, 896, 1464, 1490, 1632 (COM)	205, 506, 867, 896, 1464, 1490, 1632 (COM)	1464,1490 (COM)



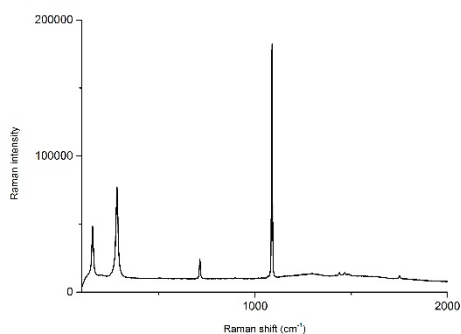
2A



3A



4A

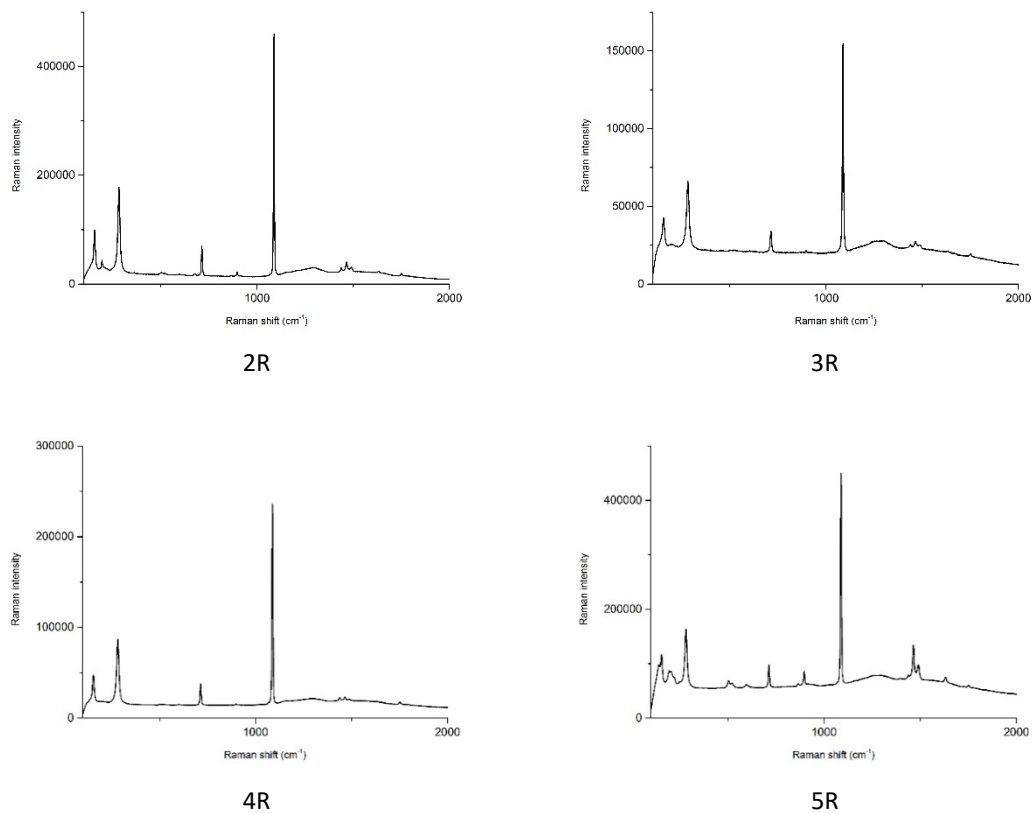


5A

Σχήμα 76. Φάσματα Raman δοκιμών σειράς A.

Πίνακας 31. Ταυτοποίηση συστατικών βάσει απόδοσης Raman κορυφών για τα δοκίμια R.

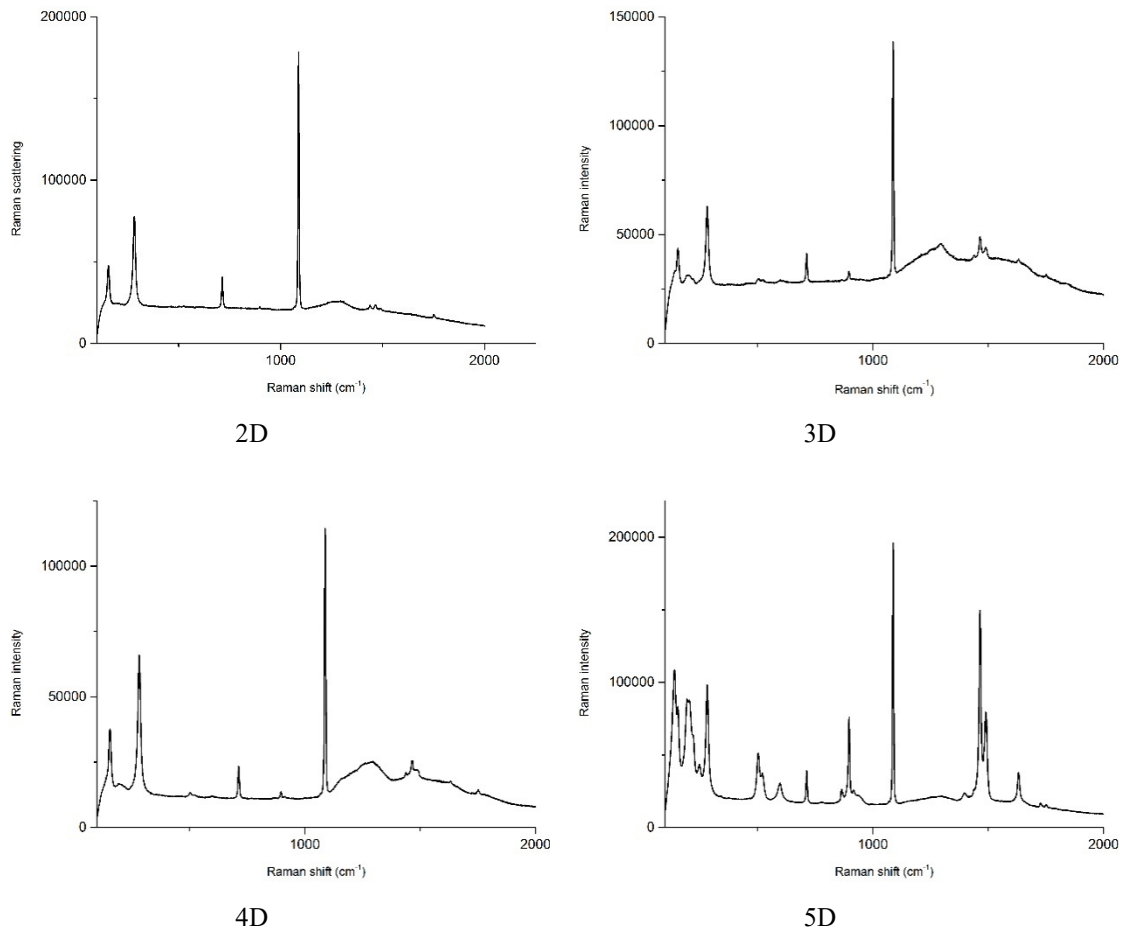
Συστατικά	Εμφανιζόμενες κορυφές [27,28,48]			
	2R	3R	4R	5R
Κορυφές Ασβεστίτη	156, 281, 712, 1088, 1438, 1754			
Κορυφές οξαλικού ασβεστίου (COM)	205, 506, 867, 896, 1464, 1490, 1632 (COM)	205, 896, 1464, 1490, 1632 (COM)	896, 1464, 1490 (COM)	140, 205, 247, 506, 598, 867, 896, 1464-1490, 1632 (COM)



Σχήμα 77. Φάσματα Raman δοκιμών σειράς R.

Πίνακας 32. Ταυτοποίηση συστατικών βάσει απόδοσης Raman κορυφών για τα δοκίμια D.

Συστατικά	Εμφανιζόμενες κορυφές [27,28,48]			
	2D	3D	4D	5D
Κορυφές Ασβεστίτη	156, 281, 712, 1088, 1438, 1754			
Κορυφές οξαλικού ασβεστίου (COM)	896, 1464, 1490 (COM)	203, 509, 896, 1464, 1490, 1630 (COM)	203, 506, 896, 1464, 1490, 1630 (COM)	140, 205, 247, 506, 598, 867, 896, 921, 1464-1490, 1632 (COM)



Σχήμα 78. Φάσματα Raman των δοκιμών τύπου D.

ΜΕΡΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗ ΦΑΣΗ IV

Συμπεράσματα για την επιφανειακή μικροδομή των δοκιμών

Παρατηρείται ότι οι διαφορετικές κατεργασίες έχουν επιφέρει μορφολογική διαφοροποίηση των επιφανειών. Έχουν προκαλέσει την κατάτμηση σε μεγαλύτερα ή μικρότερα επίπεδα γεωμετρικής ασυνέχειας, με εναλλαγή κοιλοτήτων και υπερυψωμένων τμημάτων (κυρίως για A, R) και παρουσία κατακερματισμένου υλικού. Οι κατεργασίες με τα γυαλόχαρτα έχουν επιφέρει παρόμοια μορφολογία στα δοκίμια A, R και χαμηλές και ενδιάμεσες τιμές παραμέτρων τραχύτητας, αντίστοιχα. Η κατεργασία D με το ντισλίδικο οδηγεί στη δημιουργία μακροσκοπικά πιο έντονων επιπέδων ασυνέχειας, που περιγράφονται ως πιο κατακερματισμένη στο σύνολο επιφάνεια και τα δοκίμια D χαρακτηρίζονται από τις υψηλότερες τιμές παραμέτρων τραχύτητας.

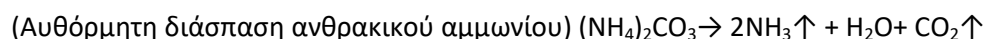
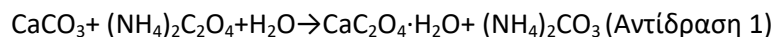
Μετά την εφαρμογή των συνθέσεων:

- Τα δοκίμια D παρουσίασαν σημαντική μείωση όλων των παραμέτρων ανεξάρτητα εφαρμοζόμενης σύνθεσης και μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή.
- Τα δοκίμια A παρουσίασαν: μηδενική μεταβολή των Rq, Rt για τις συνθέσεις 2, 4, 5 και μείωση για την σύνθεση 3. Το RSm μειώθηκε για τις συνθέσεις 2, 3 και αυξήθηκε στις συνθέσεις 4, 5.
- Τα δοκίμια R παρουσίασαν: μείωση των Rq, Rt και μεγάλη αύξηση του RSm για την σύνθεση 2, μεγάλη αύξηση όλων των παραμέτρων για την σύνθεση 3, αύξηση των Rq, Rt και οριακή μείωση του RSm για την σύνθεση 4, αύξηση όλων των παραμέτρων για την σύνθεση 5.

Συμπεράσματα βάσει παρατηρήσεων SEM

Αποτίμηση των εφαρμογών ανά διαφορετική κατεργασία δοκιμίου

Κατά την εκτίμηση των αποτελεσμάτων SEM, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι ο σχηματισμός στρώματος οξαλικού ασβεστίου βασίζεται σε μια αντίδραση διπλής αντικατάστασης (αντίδραση 1).



Η μετατροπή του ασβεστίτη σε οξαλικό ασβέστιο διέπεται από δύο παράλληλες διαδικασίες: α) διάλυση του ασβεστιτικού υποστρώματος και β) κατακρήμνιση του οξαλικού ασβεστίου. Η διαδικασία διάλυσης /κατακρήμνισης λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού. Το PH, η συγκέντρωση του οξαλικού αμμωνίου, η επιφανειακή μικροδομή του υποστρώματος κ.α. αποτελούν βασικούς παράγοντες σε αυτή τη διαδικασία.

Διαπιστώνεται ότι για δεδομένη σύνθεση, στα δοκίμια με την πιο λεία κατεργασία (τύπος A) η αντίδραση πραγματοποιείται στις κοιλότητες και μερικώς στα τοιχώματα αυτών. Στα δοκίμια με την ενδιάμεση κατεργασία (τύπος R) η αντίδραση ξεκινάει στις κοιλότητες, ανεβαίνει και στα τοιχώματα αυτών αλλά δε συνεχίζει πάντα στα υπερυψωμένα επίπεδα, παρά σε όσα φέρουν περισσότερους ακέραιους κόκκους ασβεστίτη. Στα δοκίμια με την πιο αδρή κατεργασία (τύπος D) γενικά υπάρχει μεγαλύτερη κατακρήμνιση οξαλικού ασβεστίου

που ξεκινάει στις κοιλότητες, ανεβαίνει στα τοιχώματα και συνεχίζει στα υπερυψωμένα επίπεδα.

Η παρουσία κατακρημνισμένου υλικού είναι πιο έντονη στις γεωμετρικές ασυνέχειες των δοκιμών: αυτό αποτυπώνεται στην μεγαλύτερη κατακρήμνιση υλικού στα R και D (τις πιο αδρές κατεργασίες) σε σχέση με την κατεργασία A (σχετικά λεία κατεργασία), όπως παρατηρείται μέσω των SEM εικόνων. Τα δοκίμια κατεργασίας D είχαν αυξημένη αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα για τις περισσότερες εφαρμοζόμενες συνθέσεις σε σχέση με το R, πλην, ίσως, της σύνθεσης 2 (χαμηλής συγκέντρωσης AmOx), όπου η επιφάνεια του R δοκιμίου φαίνεται να έχει αντιδράσει πιο πολύ. Υπενθυμίζεται εδώ ότι τα δοκίμια D παρουσίασαν τις υψηλότερες αρχικές τιμές ως προς όλες τις παραμέτρους τραχύτητας. Μετά τις εφαρμογές, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση όλων των παραμέτρων τραχύτητας ανεξάρτητα εφαρμοζόμενης σύνθεσης και μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή από τα δοκίμια A, R.

Οι γεωμετρικές ασυνέχειες ενός υλικού (ακμές, εξώγλυφα, γωνίες, κοιλότητες κ.α.) αποτελούν μια μορφή αταξίας δομής, που έχει ως συνέπεια την ύπαρξη επιφανειακής τάσης για το στερεό υπόστρωμα, σε βαθμό ανάλογο με το πλήθος και το μέγεθος των ανωμαλιών της επιφάνειας (δηλ. όσο μεγαλύτερη είναι η πραγματική ειδική επιφάνεια). Συνεπώς η αλληλεπίδραση των συνθέσεων του οξαλικού αμμωνίου με το υπόστρωμα είναι πιο έντονη σε αυτά τα μακροσκοπικά ενεργά κέντρα [17]. Το γεγονός αυτό είναι αρκετά ενθαρρυντικό ως προς την εφαρμογή της μεθόδου σε ζαχαροποιημένα μάρμαρα.

Αποτίμηση των εφαρμογών ανά διαφορετική σύνθεση AmOx

Η αντίδραση ξεκινάει πάντα από τις κοιλότητες ενώ ο σχηματισμός συσσωματωμάτων ινωδών κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου είναι πιο έντονος ακόμη και στα υπερυψωμένα επίπεδα του υποστρώματος για τις εφαρμογές υψηλότερων συγκεντρώσεων. Για τις συνθέσεις χαμηλής συγκέντρωσης (συνθέσεις 2, 3) η κατακρήμνιση του υλικού ξεκινά στις κοιλότητες της επιφάνειας, ενώ παρατηρείται σε μερικά σημεία να συνεχίζει και προς τα τοιχώματα των κοιλοτήτων. Στα υπερυψωμένα επίπεδα δεν είναι ξεκάθαρη η αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα.

Στα δοκίμια που εφαρμόστηκε η σύνθεση 5 (διπλή εφαρμογή, 1η: 0,4% AmOx + 0.5% EtOH/ 2η: 5% AmOx), η ασβεστιτική επιφάνεια έχει αντιδράσει πιο έντονα για όλες τις κατεργασίες.

- Η σύνθεση 4 (5% AmOx) είχε θετική επίδραση για όλα τα δοκίμια σε σχέση με τις συνθέσεις 2 και 3. Η επίδραση της σύνθεσης 4 οδηγεί στον σχηματισμό πιο πυκνών συσσωματωμάτων οξαλικού υλικού έναντι της 3 και 2. Η εφαρμογή των συνθέσεων 4 και 5 οδηγεί στον σχηματισμό πιο διακριτής μορφοποίησης κρυσταλλών οξαλικού ασβεστίου.
- Η εφαρμογή της σύνθεσης 2 επέφερε: μηδενική μεταβολή των παραμέτρων Rq, Rt για τα δοκίμια A και μείωση του RSm, μείωση των παραμέτρων Rq, Rt και αύξηση του RSm για τα δοκίμια R, μείωση όλων των παραμέτρων για τα D.
- Η εφαρμογή της σύνθεσης 3 επέφερε: μείωση όλων των παραμέτρων για τα A και D και αύξηση όλων των παραμέτρων για τα R.
- Η εφαρμογή της σύνθεσης 4 επέφερε: μηδενική μεταβολή των παραμέτρων Rq, Rt για τα δοκίμια A και αύξηση του RSm, αύξηση των παραμέτρων Rq, Rt και οριακή μείωση του RSm για τα δοκίμια R, μείωση όλων των παραμέτρων για τα D.
- Η εφαρμογή της σύνθεσης 5 επέφερε: μηδενική μεταβολή των παραμέτρων Rq, Rt για τα δοκίμια A και αύξηση του RSm, αύξηση όλων των παραμέτρων για τα δοκίμια R, μείωση όλων των παραμέτρων για τα D.
- Στα 3R, 3Dη κατακρήμνιση οξαλικού υλικού φαίνεται να οδηγεί στο σχηματισμό πιο πυκνών συσσωματωμάτων οξαλικού ασβεστίου σε σχέση με την σύνθεση 2 (βάσεις εικόνων SEM σε μεγέθυνση X3500), γεγονός που συνδέεται με την προσθήκη αιθανόλης και περιγράφεται παρακάτω.

Συμπεράσματα σε σχέση με την προσθήκη αιθανόλης στα διαλύματα οξαλικού αμμωνίου

Αυξημένη, διαφαίνεται, η αντίδραση της ασβεστιτικής επιφάνειας μετά την εφαρμογή της σύνθεσης 3 στην περίπτωση των δοκιμίων με κατεργασία A (λεία επιφάνεια), έναντι της σύνθεσης 2 (ίδια περιεκτικότητα οξαλικού αμμωνίου αλλά χωρίς αιθανόλη). Σε αυτήν την περίπτωση, η προσθήκη αιθανόλης φαίνεται να λειτουργήσει προωθητικά ως προς την κατακρήμνιση του οξαλικού ασβεστίου. Στα 3R, 3Dη κατακρήμνιση οξαλικού υλικού φαίνεται να οδηγεί στο σχηματισμό πιο πυκνών συσσωματωμάτων οξαλικού ασβεστίου σε σχέση με την σύνθεση 2 (βάσεις εικόνων SEM σε μεγέθυνση X3500). Παρατηρείται άμβλυνση των λεπτομερειών του κατεργασμένου ασβεστίτη, (άρα αλληλεπίδραση του υποστρώματος ακόμη κι εκεί που δε φαίνεται κατακρήμνιση κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου) για τα δοκίμια 5R και 5D.

Μεγαλύτερη μείωση όλων των παραμέτρων τραχύτητας παρουσιάζουν το 3D (0,4%AmOx+0.5% EtOH) και το 5D όπου έχει εφαρμοστεί διπλή εφαρμογή (1^η: 0,4%AmOx+0.5% EtOH/2^η: 5% AmOx). Είναι πιθανό η προσθήκη αιθανόλης να επηρεάζει θετικά την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης και συνεπώς την κατακρήμνιση οξαλικού ασβεστίου στην ασβεστιτική επιφάνεια. Από τα παραπάνω συνάγεται ότι χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση η επίδραση της αιθανόλης στη δημιουργία τεχνητού στρώματος οξαλικού ασβεστίου.

Συμπεράσματα μέσω των φασματοσκοπικών τεχνικών (FTIR, RAMAN)

Έχει διαπιστωθεί ότι η μονοένυδρη φάση του οξαλικού ασβεστίου γουεβελίτης είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή και συνήθως το μόνο σχηματιζόμενο προϊόν σε αντίστοιχες δοκιμές με οξαλικό αμμώνιο σε συνθήκες περιβάλλοντος [27,43]. Βέβαια σε μελέτη των Mudronja *et al* [33] βρέθηκε να υπάρχει σχηματισμός διένυδρου οξαλικού ασβεστίου (whedellite, COD) στα δοκίμια που εφαρμόστηκε οξαλικό αμμώνιο με πινέλο (βούρτσισμα). Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας η μόνη σχηματιζόμενη φάση στα δοκίμια λατομείου είναι αυτή του γουεβελίτη (COM). Πιο έντονη παρουσία οξαλικού ασβεστίου προκύπτει για τις συνθέσεις 4 (5% οξαλικό αμμώνιο) και 5, βάσει της έντασης των φασματικών κορυφών FTIR και Raman.

Επιλογή βέλτιστων συνθέσεων

Στο πλαίσιο των πιλοτικών δοκιμών επιλέχθηκε να εφαρμοστούν οι συνθέσεις 4 και 5 για τους εξής λόγους:


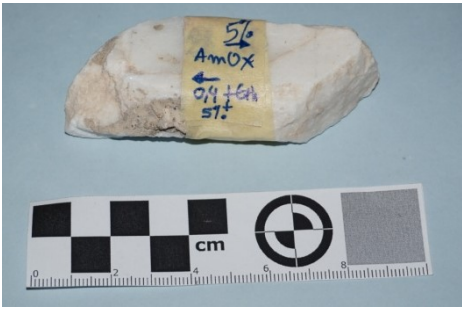
- α) Οι συνθέσεις 4 και 5 παρουσίασαν μεγαλύτερη κατακρήμνιση υλικού για όλα τα δοκίμια ανεξαρτήτου κατεργασίας και οδήγησαν στην κατακρήμνιση κρυστάλλων CaOx πιο διακριτής μορφοποίησης.
- β) Η τυπική σύνθεση 5% AmOx (σύνθεση 4) είναι η περισσότερο δοκιμασμένη στη βιβλιογραφία σε διάφορα είδη λίθων (όπως το μάρμαρο Carrara και ασβεστόλιθοι της Μεσογείου), ενώ υπάρχουν αναφορές και για πιλοτικές εφαρμογές σε μνημεία της Φλωρεντίας. Θεωρήθηκε χρήσιμο για λόγους σύγκρισης να διερευνηθεί η εφαρμογή της στο πεντελικό μάρμαρο.

4.5 ΦΑΣΗ V-ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΕΝΑ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΚΑΙ ΕΝΑ ΑΡΧΑΙΟ ΔΟΚΙΜΙΟ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ.

4.5.1 Εφαρμογή των πειραματικών συνθέσεων στο ιστορικό δοκίμιο και στο αρχαίο δοκίμιο.

Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν οι βέλτιστες συνθέσεις στα δύο επιλεγμένα δοκίμια (ένα από την περίοδο της αναστήλωσης Μπαλάνου και ένα από αρχαία λατύπη (Σχήμα 50). Στον Πίνακα 27 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι λεπτομέρειες σύνθεσης και εφαρμογής των διαλυμάτων $AmOx$ στις πιλοτικές δοκιμές.

Οι εφαρμογές έγιναν με επάλειψη (βούρτσισμα) με πινέλο. Κατά την εφαρμογή παρατηρήθηκε ότι οι επιφάνειες των δοκιμών θα μπορούσαν να είναι δεκτικές και σε παραπάνω εφαρμογές (επαλείψεις μέχρι την εμφανή απόρριψη) αλλά για λόγους σύγκρισης ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τα δοκίμια λατομείου. Να σημειωθεί επίσης ότι η θερμοκρασία περιβάλλοντος ήταν στους 20,1. Στη συνέχεια όλα τα δοκίμια ξεπλύθηκαν μετά την παρέλευση 48 ωρών με απιονισμένο νερό και μαλακό βούρτσισμα με πινέλο.

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΑΜΜΩΝΙΟΥ ΣΕ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΚΑΙ ΑΡΧΑΙΟ ΔΟΚΙΜΙΟ ΠΕΝΤΕΛΙΚΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ	
	
Δοκίμιο από τις αναστηλωτικές εργασίες του Μπαλάνου	Δοκίμιο από αρχαία λατύπη

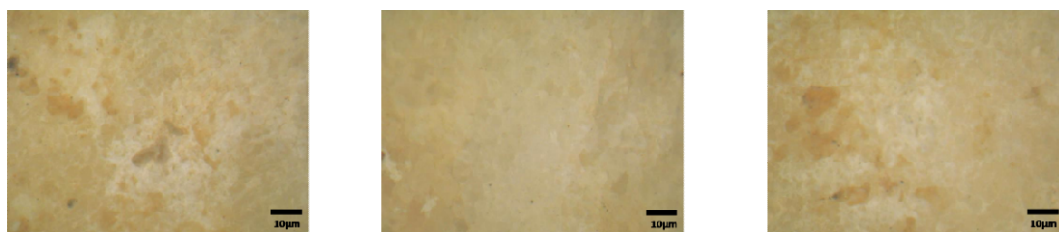
Σχήμα 79. Φωτογραφική τεκμηρίωση των δοκιμών όπου εφαρμόστηκαν οι πιλοτικές δοκιμές.

Πίνακας 33. Συγκεντρωτική παρουσίαση των διαλυμάτων που εφαρμόστηκαν στο ιστορικό και αρχαίο δοκίμιο.

Ημερομηνία εφαρμογής : 16 Νοεμβρίου 2017 και μεταξύ των ωρών 14:00 MM – 16:00 MM. Θερμοκρασία : 20°C Σχετική υγρασία, % RH: 63,1- 64,8 Ακολούθησε πλύσιμο με απιονισμένο νερό και μαλακή βούρτσα στις 48 ώρες.		
ΣΥΝΘΕΣΗ AmOx	pH Διαλύματος με pH- μετρικό χαρτί	pH Διαλύματος Με το pH- μετροConsortC53
0,4%κ.β. Amox + 0,5% EtOH (κ.ο.)	6,5-7	6,51±0,06
5 % AmOx (κ.ο.)	6,5	6,76±0,07
1 ^η στρώση: 0,4% Amox + 0,5% EtOH (κ.ο.) + (μετά από 1 ώρα) 2 ^η στρώση: 5 % AmOx (κ.ο.)		

4.5.2 Αποτελέσματα FOM

Σε όλα τα δοκίμια (και αρχαία λατύπης και αναστήλωσης Μπαλάνου, Σχήματα 51-52) παρατηρείται σαφώς λείανση της επιφάνειας μετά τις πιλοτικές δοκιμές, ιδιαίτερα στα δοκίμια όπου εφαρμόστηκε η σύνθεση «4» (5% οξαλικό αμμώνιο).

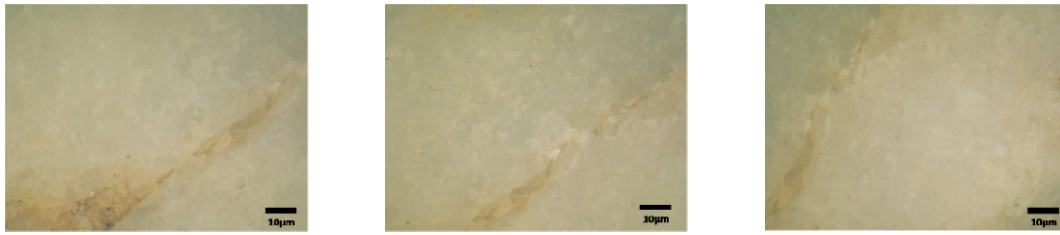


ΔΟΚΙΜΙΟ ΜΠ.3/ΔΙΠΛΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

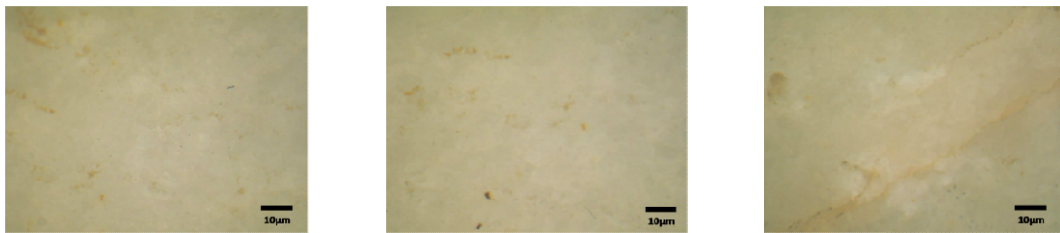


ΔΟΚΙΜΙΟ ΜΠ.3/5%

Σχήμα 51. Εικόνες από μικροσκόπιο οπτικών ινών μετά την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων στο δοκίμιο ΜΠ.3.



ΔΟΚΙΜΙΟ ΑΛ.3/ΔΙΠΛΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ



ΔΟΚΙΜΙΟ ΑΛ.3/5%

Σχήμα 52.Εικόνες από μικροσκόπιο οπτικών ινών μετά την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων στο δοκίμιο ΑΛ.3.

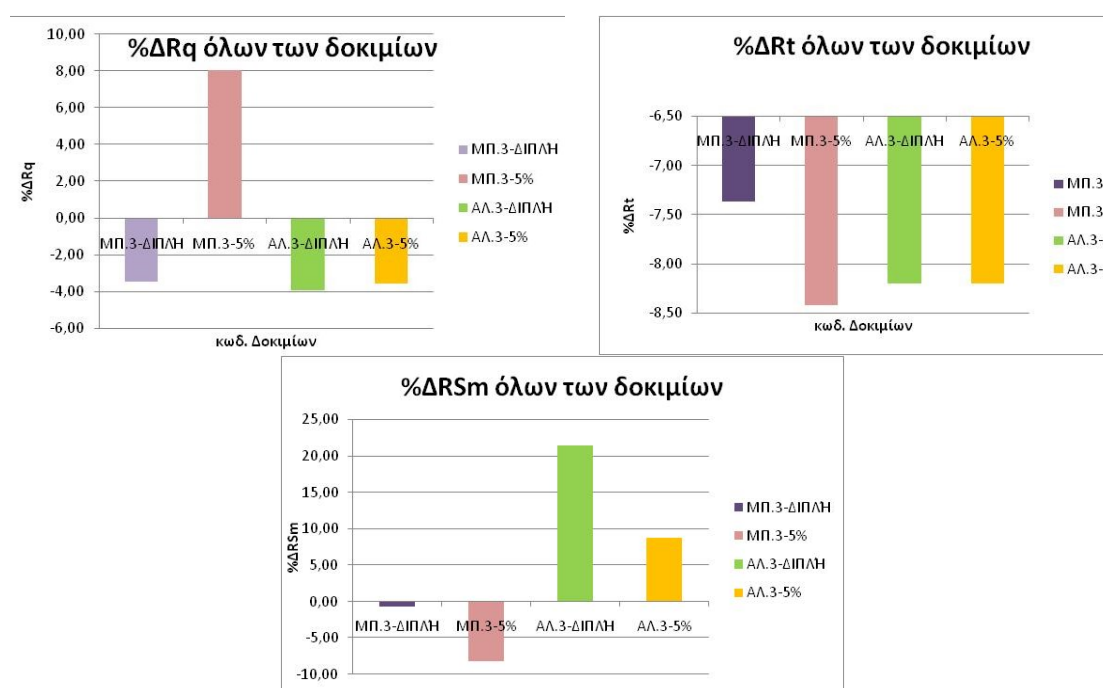
4.5.3 Υπολογισμός τραχύτητας

Στον Πίνακα28 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων τραχύτητας R_q , R_t , R_{Sm} των δοκιμίων, τόσο πριν όσο και μετά τις εφαρμογές των δύο συνθέσεων, καθώς και η ποσοστιαία μεταβολή καθεμιάς. Η ποσοστιαία μεταβολή κάθε παραμέτρου απεικονίζεται και γραφικά στο Σχήμα 53.

Παρατηρείται ότι οι τιμές R_q μειώνονται σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από την εφαρμογή της σύνθεσης «4» στο δοκίμιο ΜΠ.3 με 5% AmOx, όπου αυξάνεται. Η τιμή της παραμέτρου R_t μειώνεται σε όλες τις περιπτώσεις. Η τιμή της παραμέτρου R_{Sm} , μειώνεται στην περιοχή εφαρμογής της σύνθεσης 5% AmOx στο ΜΠ.3 και οριακά στην περιοχή της διπλής εφαρμογής στο ίδιο δοκίμιο, ενώ αυξάνεται αρκετά στο ΑΛ.3 για την εφαρμογή του 5% και σε ακόμη μεγαλύτερο βαθμό για τη διπλή εφαρμογή.

Πίνακας 28. Μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας αρχαίου και ιστορικού δοκίμιου πριν και μετά τις πιλοτικές δοκιμές.

ΚΩΔ.ΔΟΚΙΜΙΟΥ	Rq	Rt	RSm	Rq AFTER	Rt AFTER	RSm AFTER	%ΔRq	%ΔRt	%ΔRSm
ΜΠ.3-ΔΙΠΛΗ	8,7	47,5	146,5	8,4	44	145,5	-3,45	-7,37	-0,68
ΜΠ.3-5%	8,7	47,5	146,5	9,4	43,5	134,5	8,05	-8,42	-8,19
ΑΛ.3-ΔΙΠΛΗ	5,6	30,5	114,5	5,38	28	139	-3,93	-8,20	21,40
ΑΛ.3-5%	5,6	30,5	114,5	5,4	28	124,5	-3,57	-8,20	8,73



Σχήμα 80. Γραφική απεικόνιση των ποσοστιαίων μεταβολών των παραμέτρων τραχύτητας των ΜΠ3, ΑΛ.3.

4.5.4 Χρωματομετρία

Στον Πίνακα 29 παρουσιάζονται οι τιμές των χρωματικών παραμέτρων μετά την εφαρμογή των δύο συνθέσεων ανά δοκίμιο καθώς και η συνολική τους μεταβολή. Από τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον πίνακα παρατηρούνται μικρής τάξεως μεταβολές στις χρωματικές παραμέτρους, a^* (διαφορά στο κόκκινο – πράσινο) και b^* (διαφορά στο κίτρινο- μπλε), σε όλα τα δοκίμια με εξαίρεση το δοκίμιο ΑΛ.3 (5%) το οποίο παρουσιάζει τις μεγαλύτερες μεταβολές σε όλες τις παραμέτρους. Αντιθέτως, όλα τα δοκίμια

παρουσιάζουν ανάλογη μείωση, εκτός από το ΑΛ.3 (διπλή εφαρμογή) το οποίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μείωση. Το αποτέλεσμα είναι ότι και οι δύο εφαρμογές στο δοκίμιο της αρχαίας λατύπης παρουσιάζουν μεγάλη συνολική διαφορά χρώματος. Ειδικότερα, το ΑΛ.3 μετά την εφαρμογή της συγκέντρωσης 5% οξαλικό αμμώνιο έχει τη μεγαλύτερη συνολική χρωματική μεταβολή, η οποία μάλιστα υπερβαίνει το ανώτερο όριο του 5, ώστε η μεταβολή να μην γίνεται αντιληπτή δια γυμνού οφθαλμού [32,35].

Πίνακας29. Χρωματικές παράμετροι μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια και υπολογισμός των μεταβολών των χρωματικών παραμέτρων.

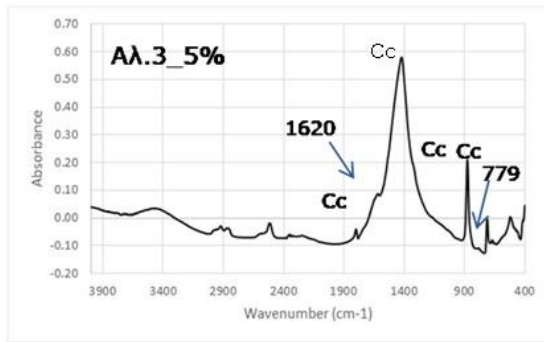
ΚΩΔ. ΔΟΚΙΜΙΟΥ	L*(Μ.Ο)	a*(Μ.Ο)	b*(Μ.Ο)	ΔL	Δa	Δb	ΔE
ΜΠ.3-5%	77,41	1,75	12,26	-2,42	-0,08	0,97	2,61
ΜΠ.3-ΔΙΠΛΗ	77,59	1,80	12,34	-2,24	-0,03	-0,03	2,24
ΑΛ.3-5%	80,58	0,28	4,71	-2,12	1,17	4,80	5,38
ΑΛ.3-ΔΙΠΛΗ	77,57	0,57	5,13	-4,27	0,70	0,94	4,43

4.5.5 Αποτελέσματα FTIR

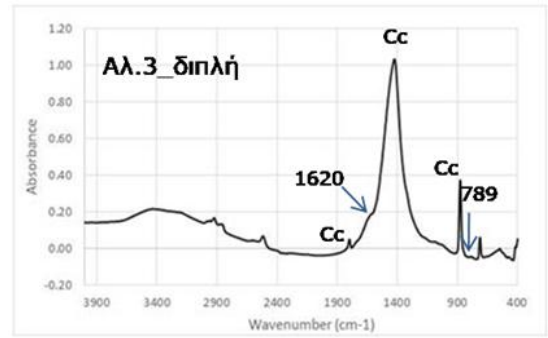
Στα φάσματα που παρουσιάζονται για το ιστορικό και αρχαίο δοκίμιο μετά τις πιλοτικές δοκιμές και βάσει της βιβλιογραφίας [43,44,45,46, 47] προκύπτουν τα εξής:

α) Η παρουσία του ασβεστίτη αποδεικνύεται από τις χαρακτηριστικές δονήσεις στους 1418cm^{-1} (δόνηση τάσης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη- CaCO_3), στους 877cm^{-1} (δόνηση κάμψης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη), όπως επίσης και στους 711cm^{-1} (ασύμμετρη εκτός επιπέδου κάμψη).

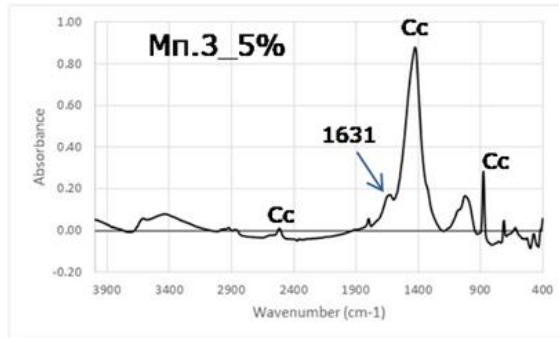
β) Η ταυτοποίηση του οξαλικού ασβεστίου δεν είναι βέβαιη γιατί δεν παρατηρείται η κορυφή στα $1315\text{-}20\text{cm}^{-1}$, ωστόσο οι κορυφές στα $1616\text{-}30\text{cm}^{-1}$, καθώς και ασθενείς κορυφές στα $779, 789\text{cm}^{-1}$ που εντοπίζονται για τα φάσματα του δοκιμίου ΑΛ.3 θα μπορούσαν να αποδοθούν στην παρουσία οξαλικού ασβεστίου. Συγκεντρωτικά, οι κορυφές για κάθε εξετασθείσα περιοχή παρουσιάζονται στον Πίνακα 30.



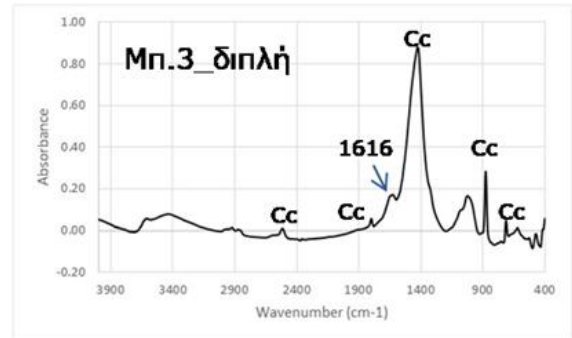
AL.3-5%



AL.3- D



ΜΠ.3_5%



ΜΠ.3-D

Σχήμα 81. Φάσματα απορρόφησης FTIR των δοκιμών ΜΠ3 ΚΑΙ ΑΛ3 μετά τις εφαρμογές των συνθέσεων 4 και 5.

Πίνακας 34. Ταυτοποίηση συστατικών του ιστορικού δοκίμιου και της αρχαίας λατύπης, μετά τις εφαρμογές.

Ταυτοποίηση συστατικών	ΑΛ.3_5%	ΑΛ.3_ΔΙΠΛΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ	ΜΠ.3- 5%	ΜΠ.3- ΔΙΠΛΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ
Ασβεσίτης	1418	1423	1428	1417
	877	877	872	877
	711	2514	716	711
	1797		2514	1797
				2514
Οξαλικό ασβέστιο	1620	1620	1631	1616
	779	789		

4.5.6 Αποτελέσματα Raman

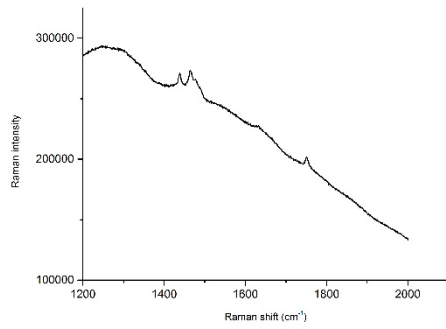
Στο Σχήμα 55 παρατίθενται τα φάσματα Raman για όλες τις υπό διερεύνηση περιοχές του ιστορικού δοκιμίου και της αρχαίας λατύπης. Παρατηρούνται γενικά ασθενείς κορυφές του οξαλικού ασβεστίου στα δοκίμια, οι οποίες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 31. Υπενθυμίζεται ότι ομοονένυδρος γουεβελίτης χαρακτηρίζεται από μια διπλή κορυφή στα 1464, 1490 cm^{-1} , ενώ ο διένυδρος γουεδελίτης στην αντίστοιχη φασματική περιοχή θα εμφανίσει μία κορυφή περί τα 1477 cm^{-1} .

Από τα φασματοσκοπικά δεδομένα παρατηρούνται κορυφές με πιο πιθανή απόδοση τον γουεβελίτη (1632, 1464, 506, 896 και 910 cm^{-1}), αλλά η ταυτοποίηση δεν είναι σίγουρη, αφού σε ορισμένες περιπτώσεις συνυπάρχει ασθενής κορυφή περί τα 1477 cm^{-1} που αποτελεί ένδειξη της παρουσίας της διένυδρης φάσης, του γουεδελίτη. Είναι δηλαδή πιθανή η παρουσία και των ενυδατωμένων φάσεων του οξαλικού ασβεστίου.

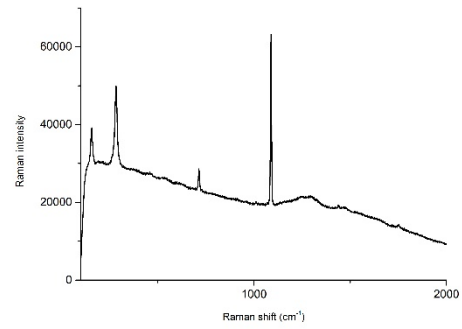
Στις πιλοτικές εφαρμογές και στις δύο κατηγορίες δοκιμίων (ΑΛ.3, ΜΠ.3) παρατηρήθηκε η παρουσία γύψου όπως υποδεικνύει η παρουσία ασθενούς κορυφής στα 1010 cm^{-1} . Η ανίχνευση γύψου σχετίζεται με την επίδραση περιβαλλοντικών φορτίων, ενώ μπορεί να σχετίζεται με τον ενδεχόμενο σχηματισμό της διένυδρης φάσης του οξαλικού ασβεστίου, αφού έχει αναφερθεί η ικανότητα αντίδρασής της με οξαλικό αμμώνιο προς σχηματισμό οξαλικού άλατος από τον Matteini (2007) [24,29], βάσει της αντίδρασης: $\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Πίνακας 35. Ταυτοποίηση συστατικών μέσω φασματοσκοπίας Raman για τα δοκίμια των πιλοτικών εφαρμογών.

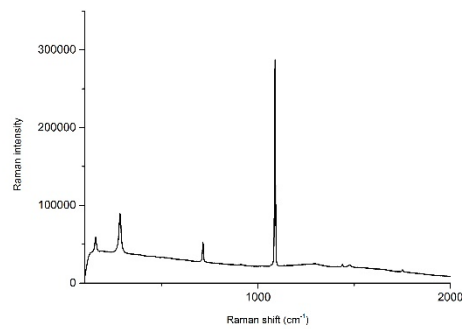
Συστατικά	Εμφανιζόμενες κορυφές [27,28,48]				
	ΜΠ.3-5%	ΜΠ.3-D (Σημείο 1)	ΜΠ.3-D (Σημείο 2)	ΑΛ.3-5%	ΑΛ.3-D
Κορυφές Ασβεστίτη	156, 281, 712, 1088, 1438, 1754				
Κορυφές οξαλικού ασβεστίου (πιθανή ενυδατωμένη φάση)	910, 1477 (COD)	1464, 1485, 1632 (COM)	1477 (COD)	506, 896, 910, 1464, 1477 (COM-COD)	1477 (COD)
Κορυφές γύψου	δεν ανιχνεύεται	δεν ανιχνεύεται	1010	1010	δεν ανιχνεύεται



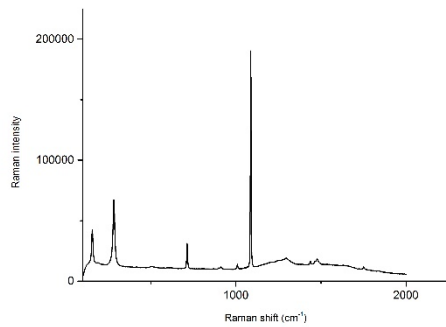
ΜΠ.3.D*(Σημείο 1)



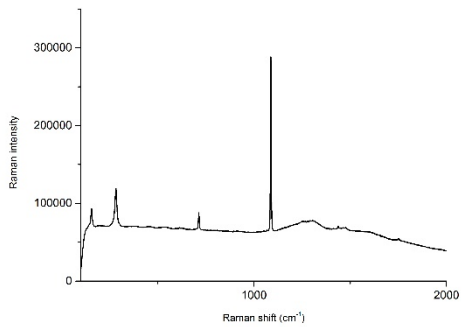
ΜΠ3.D(Σημείο 2)



ΜΠ.3-5%



ΑΛ.3-5%



ΑΛ.3.D

Σχήμα 82. Φάσματα Raman δοκιμίων ΜΠ3 και ΑΛ.3 μετά τις εφαρμογές με οξαλικό αμμώνιο των συνθέσεων 4 και 5.

***Παρατήρηση:** το φάσμα από το δοκίμιο ΜΠ.3 με τη διπλή εφαρμογή λήφθηκε σε περιορισμένο εύρος 2000-1200 λόγω κορεσμού του εξαιτίας της υψηλής έντασης της κορυφής του ασβεστίτη στα 1088 cm^{-1}

ΜΕΡΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΦΑΣΗΝ

Τα δοκίμια στα οποία επιλέχθηκε να γίνουν οι πιλοτικές δοκιμές ήταν α) το ΑΛ.3 γιατί οι παράμετροι τραχύτητας και η εκτίμηση της διαβρεξιμότητας προσεγγίζουν τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά της κατεργασίας R και β) το ΜΠ.3 γιατί οι παράμετροι τραχύτητας και η εκτίμηση της διαβρεξιμότητας προσεγγίζουν τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά της κατεργασίας D.

Κατά την εφαρμογή διαπιστώθηκε η μεγάλη ρευστότητα του οξαλικού υλικού σε όλες τις συνθέσεις. Επίσης παρατηρήθηκε ότι οι επιφάνειες των πιλοτικών δοκιμών θα μπορούσαν να είναι δεκτικές και σε παραπάνω εφαρμογές (επαλείψεις μέχρι την εμφανή απόρριψη) αλλά για λόγους σύγκρισης ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τα δοκίμια λατομείου.

Στο δοκίμιο της αρχαίας λατύπης ΑΛ.3 μετά την εφαρμογή της συγκέντρωσης 5% AmOx, διαπιστώθηκε μεγάλη συνολική διαφορά χρώματος ($\Delta E > 5$). Αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με την παρουσία οξειδίων σιδήρου στο δοκίμιο, είτε ως εγγενές συστατικό του πεντελικού μαρμάρου, είτε ως ατμοσφαιρική επικάλυψη. Ανάλογη αλληλεπίδραση έχει διαπιστωθεί και σε έρευνες που αναφέρουν ο Cezar το 1988 [30] και ο Matteini το 2008 [24].

Τα δοκίμια των πιλοτικών δοκιμών, αν και σχετικά προστατευμένα, βρίσκονται υπό την επίδραση ατμοσφαιρικών φορτίων, όπως υποδεικνύει η ανίχνευση γύψου, η παρουσία της οποίας μπορεί να συσχετίζεται και με την ταυτοποίηση της διένυδρης φάσης. Η αλληλεπίδραση οξαλικού αμμωνίου και γύψου αναφέρεται ως δράση αποθείωσης της μεθόδου AmOx από το Matteini (2007) [29], βάσει της αντίδρασης: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ακόμη, η επιφανειακή μικροδομή (ενεργή επιφάνεια) των πιλοτικών δοκιμών θα μπορούσε να ευνοεί την εις βάθος εισχώρηση του οξαλικού υλικού, γεγονός που ερμηνεύει και την ασθενή του ανίχνευση, μέσω φασματοσκοπίας. Προφανώς, η διαμορφωμένη επιφανειακή μικροδομή της αρχαίας και ιστορικής επιφάνειας παρουσιάζει αυξημένες κοιλότητες λόγω περικρυσταλλικών ρηγματώσεων. Αν ακολουθείται και στα πιλοτικά δοκίμια, το ίδιο μοτίβο κατακρήμνισης οξαλικού υλικού που διαπιστώθηκε για τα δοκίμια λατομείου (πρώτα στις κοιλότητες, μετά στα τοιχώματα αυτών και ύστερα στα υπερυψωμένα επίπεδα της επιφάνειας) είναι πιθανό να έχει λάβει χώρα η εις βάθος εισχώρηση του οξαλικού υλικού.

Η υπόθεση αυτή πρέπει να ελεγχθεί μέσω SEM.

Κεφάλαιο 5.

Τελικά συμπεράσματα- Προοπτικές

5.1 Τελικά συμπεράσματα

1. Από την εργαστηριακή προσομοίωση των δοκιμών λατομείου, παρατηρείται ότι οι διαφορετικές κατεργασίες έχουν επιφέρει μορφολογική διαφοροποίηση των επιφανειών. Έχουν προκαλέσει την κατάτμηση σε μεγαλύτερα ή μικρότερα επίπεδα γεωμετρικής ασυνέχειας, με εναλλαγή κοιλοτήτων και υπερυψωμένων τμημάτων (κυρίως για A, R) και παρουσία κατακερματισμένου υλικού. Η κατεργασία D με το ντισλίδικο οδηγεί στη δημιουργία μακροσκοπικά πιο έντονων επιπέδων ασυνέχειας, που επιφέρουν μια πιο κατακερματισμένη στο σύνολο επιφάνεια. Ο σχηματισμός του τεχνητού στρώματος οξαλικού ασβεστίου λαμβάνει χώρα σε αυτές τις γεωμετρικές ασυνέχειες της επιφάνειας, μέσω των διαδικασιών διάλυσης του ασβεστίτη και κατακρήμνισης οξαλικού ασβεστίου. Από την παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) διαφαίνεται ότι βασικοί παράγοντες για την εξέλιξη της διαδικασίας αποτελούν η τραχύτητα του υποστρώματος και η συγκέντρωση του διαλύματος οξαλικού αμμωνίου (AmOx).
2. Σε όλα τα δοκίμια (λατομείου αρχαίας λατύπης και αναστήλωσης Μπαλάνου) παρατηρείται-μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών (FOM)-λείανση της επιφάνειας μετά τις εφαρμογές των συνθέσεων οξαλικού αμμωνίου, ιδιαίτερα στα δοκίμια όπου εφαρμόστηκε η σύνθεση 4, κάτι που παρατήρησαν οι Matteini *et al.*, το 2007, σε μελέτη είκοσι ενός διαφορετικών ασβεστόλιθων μετά από εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου [85].
3. Τα παραπάνω αποτυπώνονται: α) στην μεγαλύτερη κατακρήμνιση υλικού στα R και D (τις πιο αδρές κατεργασίες) σε σχέση με την κατεργασία A (σχετικά λεία κατεργασία) και β) στο γεγονός ότι οι συνθέσεις 4 και 5 παρουσίασαν μεγαλύτερη κατακρήμνιση υλικού για όλα τα δοκίμια ανεξαρτήτου κατεργασίας και οδήγησαν στην κατακρήμνιση κρυστάλλων CaOx πιο διακριτής μορφοποίησης.
4. Τα δοκίμια στα οποία επιλέχθηκε να γίνουν οι πιλοτικές δοκιμές ήταν α) το ΑΛ.3 γιατί οι παράμετροι τραχύτητας και η εκτίμηση της διαβρεξιμότητας προσεγγίζουν τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά της κατεργασίας R και β) το ΜΠ.3 γιατί οι

παράμετροι τραχύτητας και η εκτίμηση της διαβρεξιμότητας προσεγγίζουν τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά της κατεργασίας D.

5. Στο πλαίσιο των πιλοτικών εφαρμογών σε ιστορικό δοκίμιο της αναστήλωσης Μπαλάνου και σε αρχαία λατύπη επιλέχθηκαν οι συνθέσεις 4 και 5, αφού, όπως αναφέρθηκε, παρουσίασαν μεγαλύτερη κατακρήμνιση υλικού για όλα τα δοκίμια λατομείου ανεξαρτήτου κατεργασίας και οδήγησαν στην κατακρήμνιση κρυστάλλων CaOx πιο διακριτής μορφοποίησης. Ακόμη, θεωρήθηκε χρήσιμο για λόγους σύγκρισης με άλλους ιστορικούς λίθους της Μεσογείου να διερευνηθεί η εφαρμογή της 5% AmOx στο πεντελικό μάρμαρο.
6. Από τις φασματοσκοπικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν, προκύπτει ότι στα δοκίμια λατομείου η μόνη φάση του οξαλικού ασβεστίου που δημιουργήθηκε είναι η μονοένυδρη, δηλαδή ο γουεβελίτης (COM) . Ο εντοπισμός του οξαλικού ασβεστίου στα δοκίμια λατομείου είναι ξεκάθαρος, όπως και η ταυτοποίησή του ως μονοένυδρη φάση. Αντιθέτως, στις πιλοτικές δοκιμές σε ιστορικό θραύσμα από την αναστήλωση Μπαλάνου και σε αρχαία λατύπη προέκυψε ότι συνυπάρχουν οι δύο φάσεις του οξαλικού ασβεστίου - η μονοένυδρη (COM) και η διένυδρη (COD), ενώ ο εντοπισμός ήταν ασθενής. Τα δοκίμια των πιλοτικών δοκιμών, αν και σχετικά προστατευμένα, βρίσκονται υπό την επίδραση ατμοσφαιρικών φορτίων, όπως υποδεικνύει η ανίχνευση γύψου, η παρουσία της οποίας μπορεί να συσχετίζεται και με την ταυτοποίηση της διένυδρης φάσης. Η αλληλεπίδραση οξαλικού αμμωνίου και γύψου αναφέρεται ως δράση αποθείωσης της μεθόδου AmOx από τον Matteini (2007) [24,28], βάσει της αντίδρασης: $(NH_4)_2C_2O_4 + CaSO_4 \rightarrow CaC_2O_4 + (NH_4)_2SO_4$. Ακόμη, η επιφανειακή μικροδομή (ενεργή επιφάνεια) των πιλοτικών δοκιμών θα μπορούσε να ευνοεί την εις βάθος εισχώρηση του οξαλικού υλικού, γεγονός που ερμηνεύει και την ασθενή του ανίχνευση, μέσω φασματοσκοπίας. Προφανώς, η διαμορφωμένη επιφανειακή μικροδομή της αρχαίας και ιστορικής επιφάνειας παρουσιάζει αυξημένες κοιλότητες λόγω περικρυσταλλικών ρηγματώσεων. Αν ακολουθείται και στα πιλοτικά δοκίμια, το ίδιο μοτίβο κατακρήμνισης οξαλικού υλικού που διαπιστώθηκε για τα δοκίμια λατομείου (πρώτα στις κοιλότητες, μετά στα τοιχώματα αυτών και ύστερα στα υπερυψωμένα επίπεδα της επιφάνειας) είναι πιθανό να έχει λάβει χώρα η εις βάθος εισχώρηση του οξαλικού υλικού. Η υπόθεση αυτή πρέπει να ελεγχθεί μέσω SEM.

7. Η συνολική χρωματική μεταβολή μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια του λατομείου καθώς και στο δοκίμιο αναστήλωσης Μπαλάνου δεν υπερέβαιναν το αποδεκτό για το ανθρώπινο μάτι όριο ($\Delta E < 5$) [32,35,84]. Αντιθέτως στο δοκίμιο αρχαίας λατύπης η συνολική μεταβολή χρώματος είναι οριακή για τη διπλή εφαρμογή AmOx και μη αποδεκτή για την εφαρμογή της συγκέντρωσης 5% w/vAmOx. Αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με την παρουσία οξειδίων σιδήρου στο δοκίμιο, είτε ως εγγενές συστατικό του πεντελικού μαρμάρου είτε ως ατμοσφαιρική επικάλυψη. Ανάλογη αισθητική μεταβολή λόγω κινητικότητας ιόντων σιδήρου έχει διαπιστωθεί και σε εργασία των Cezar το 1998 [30] και Matteini το 2006 [24].
8. Σε όλα τα δοκίμια (λατομείου, Μπαλάνειο και αρχαίο) η διαβρεξιμότητα της επιφάνειας αυξήθηκε, όπως αποδεικνύεται από την μείωση της τιμής της γωνίας επαφής των δειγμάτων μετά την εφαρμογή των συνθέσεων σε σχέση με τα αναφοράς. Το γεγονός αυτό πρέπει να ληφθεί ιδιαίτερα υπόψη σε άλλους είδους πετρώματα (όπως ασβεστόλιθοι) που έχουν υψηλότερες τιμές πορώδους σε σχέση με το πορώδες του πεντελικού μαρμάρου.
9. Η εφαρμογή παρουσιάζει δυσκολία οριοθέτησης λόγω της ρευστότητας των διαλυμάτων. Επίσης, ο χρόνος εφαρμογής και οι επαναλήψεις επηρεάζονται από τις τιμές θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος.

Προοπτικές

Για να ολοκληρωθεί η αξιολόγηση των εφαρμογών με οξαλικό αμμώνιο και να αποτιμηθεί η επιτελεσματικότητά τους, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν συμπληρωματικές αναλύσεις στα δοκίμια πεντελικού μαρμάρου που εξετάστηκαν και επιπρόσθετες σε άλλα εργαστηριακά δοκίμια. Συγκεκριμένα, προτείνεται:

- ❖ ΗSEMεξέταση των δοκιμίων λατομείου, μετά από παρασκευή κατάλληλων τομών, για την διερεύνηση του σχηματισμού οξαλικής στοιβάδας και του βάθους διείσδυσης. Αντίστοιχα, απαιτείται και η SEMεξέταση των πιλοτικών δοκιμίων και κατά πρόσωπο και σε τομή για την διερεύνηση του σχηματισμού οξαλικής στοιβάδας και του βάθους διείσδυσης. Λόγω της ομοιότητας οξαλικού και ανθρακικού ασβεστίου και προς άρση της δυσκολίας διάκρισής τους προτείνεται η χρήση Ψηφιακής Επεξεργασίας Εικόνας (DIP, Digital Imaging Processing). Για τον

ίδιο σκοπό, μπορεί να πραγματοποιηθεί χαρτογράφηση (mapping) με τη φασματοσκοπική μέθοδο Raman στις τομές των δοκιμίων.

- ❖ Να πραγματοποιηθούν δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης για τη διερεύνηση της ανθεκτικότητας του επιφανειακού τεχνητού στρώματος οξαλικού ασβεστίου σε περιβάλλον : α) ατμοσφαιρικών ρύπων (SO_2 , NO_x , κλπ) για την προσομοίωση του όξινου περιβάλλοντος και β) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV).
- ❖ Να διερευνηθούν περαιτέρω παράγοντες όπως η διαλυτότητα του $AmOx$, το pH και η φύση του διαλύτη (προσθήκη αιθανόλης), για την βελτιστοποίηση της κατακρήμνισης του οξαλικού ασβεστίου.
- ❖ Να πραγματοποιηθούν και άλλες δοκιμές σε στατιστικά ικανό αριθμό εργαστηριακών δοκιμίων.
- ❖ Να συνεχιστούν οι δοκιμές και στα δοκίμια από την αναστήλωση Μπαλάνου τα οποία είχαν καθαριστεί με τεχνολογία λέιζερ κατά τη συγκριτική μελέτη μεθόδων καθαρισμού στρωμάτων αιθάλης και μαύρης κρούστασπου είχε εφαρμοστεί για τη δυτική ζωφόρο το Παρθενώνα, προκειμένου να διερευνηθεί η μέθοδος προστασίας $AmOx$ σε συντηρημένες επιφάνειες.
- ❖ Για την εις βάθος διερεύνηση της εφαρμογής της μεθόδου $AmOx$ σε ζαχαροποιημένα μάρμαρα, χρειάζεται να διερευνηθεί η εργαστηριακή προσομοίωση μιας τεχνητά ζαχαροποιημένης επιφάνειας (πιθανώς μέσω κύκλων ψύξης-θέρμανσης).
- ❖ Να διερευνηθεί η αλληλεπίδραση ενός τεχνητού στρώματος οξαλικού ασβεστίου σε σχέση με το ήδη υπάρχον «φυσικό» στρώμα οξαλικού ασβεστίου που εντοπίζεται πολύ συχνά στις επιφάνειες των αρχαίων μνημείων της Ανατολικής Μεσογείου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αναστάσιος Ορλάνδος, 1955-60, *Τα υλικά δομής των αρχαίων Ελλήνων και οι τρόποι εφαρμογής αυτών*. Βιβλιοθήκη της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας, Αριθ.37 σελ.75
2. Μάντη Βασιλική, 1993, *Προσδιορισμός της προέλευσης μαρμάρου αρχαίων μνημείων με τις τεχνικές του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού και της νετρονικής ενεργοποίησης*. ΕΚΠΑ Σχολή Θετικών επιστημών Τμήμα Χημείας Διδακτορική Διατριβή σελ.
3. Α.Ε. Τσιραμπίδη, 1989, *Τα ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα*, UniversityStudioPress Θεσσαλονίκη 1996, Πανελλήνιο συνέδριο «Το ελληνικό μάρμαρο» 25-26 Μαΐου 1989, Θεσσαλονίκη, Γεωτεχνικό επιμελητήριο Ελλάδος.
4. Ευαγγελία Τζαγκαράκη, 2004, *Τεχνητή γήρανση μαρμάρων από το πεντελικό όρος και την Καρράρα της Ιταλίας με τη μέθοδο της παγοκρυσπληξίας*. Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα μηχανικών ορυκτών πόρων .Μεταπτυχιακή
5. Κώστας Ι. Ρήγας, 1978, *Πετρογραφικοί χαρακτήρες και τεχνικές ιδιότητες των μαρμάρων*. Περιοδικό ελληνικό μάρμαρο τεύχος 3-4.
6. Παύλος Γ. Μαρίνος, Καθηγητής ΕΜΠ, 1993, *Βοηθήματα για τη θεωρία*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα πολιτικών μηχανικών γεωτεχνικός τομέας, Αθήνα.
7. <https://www.scribd.com/document/157627859/TA-APXAIA-LATOMEIA-TOY-PENTEΛΙΚΟΥ-ΟΡΟΥΣ>
8. Εκπαιδευτικό υλικό *Μια μέρα στην Ακρόπολη:η κατασκευή ενός αρχαίου ναού*. Υπουργείο Πολιτισμού – Α' Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών αρχαιοτήτων –ΕΣΜΑ Εκπαιδευτικά Προγράμματα σελ.2
9. Νομικός Π. Παύλου, 1995, «*Υπόγεια εκμετάλλευση μαρμάρου στο Πεντελικό όρος*». Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων –Μεταλλουργών Τομέας Μεταλλευτικής, Αθήνα, Διπλωματική εργασία.
10. Μ. Κορρές, 1993, «*Από την Πεντέλη στον Παρθενώνα*», Εκδοτικός οίκος Μέλισσα, σελ. 66.
11. Γ. Μανιάτης, 2015, «*Το Μάρμαρο σαν υλικό για την λατρεία, την τέχνη και την Αρχιτεκτονική*»,Εργαστήριο Αρχαιομετρίας, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», www.stonenews.gr, 22/12/2015.

12. Μερτζάνης Α., Σκοτίδα Α., Ευθυμίου Γ. και Ζακυνθινός Γ., 2004, «*Διαχρονική εξέλιξη της κατάστασης περιβάλλοντος (γεωλογία-γεωμορφές) και των χρήσεων γης, σε αργούντα λατομεία του Πεντελικού όρους(Αττική)*». Bulletin of the Geological Society of Greece, vol. XXXVI. Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, σελ.216
13. Κώστας Η. Μπίρης, «*Αι Αθήναι από του 19^{ου} εις τον 20^ο αιώνα*», Αθήνα 2005,72.
14. Γ. Μπαμπινιώτης, 2012, *Λεξικό της Νέας Ελληνικής Γλώσσας*, Κέντρο Λεξικολογίας, Αθήνα.
15. Φ. Μαλλούχου-Tufano, «*Προστασία και διαχείριση μνημείων. Ιστορικές και Θεωρητικές Προεγγίσεις*», (σελ. 15, 26). Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα, 2015. (www.kallipos.gr)
16. Α. Μοροπούλου, 2016, «*Στερέωση. Υλικά και μέθοδοι εφαρμογής*», Σημειώσεις στο πλαίσιο του ΔΠΜΣ «Προστασία Μνημείων», Β' Κατεύθυνση «Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης».
17. Θ. Ν. Σκουλικίδης, 2000, «*Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων*», Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, σελ. 23-25.
18. Θ. Σκουλικίδης, 1994, Π. Βασιλείου, «*Διάβρωση και Προστασία Υλικών*», Αθήνα.
19. Ε. Δρακοπούλου, 2013, «*Διερεύνηση μεθόδων στερέωσης και προστασίας του πεντελικού μαρμάρου*», Μεταπτυχιακή εργασία, ΔΠΜΣ «Προστασία Μνημείων-Κατεύθυνση Β, Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών.
20. Δασκαλάκης Μ. Ιωάννης, 2016, «*Στερέωση πορωδών δομικών λίθων ιστορικών μνημείων με βιοαπόθεση ανθρακικού ασβεστίου*», διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών.
21. Buzea, Cristina Pacheco, Ivan Robbie, Kevin, 2007, «*Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity*». Biointerphases 2 (4): MR17–MR71.
22. Κ. Παπασταματίου, 2011, «*Η νανοτεχνολογία τη συντήρηση του λίθου και άλλων υλικών*», www.academia.edu/9557901/H_NANOTECHNOLOGIA_STHN_SYNTHRHSEH_TOY_LITHOU_kai_allywn_ylikon.
23. Ch. Kapridaki, P.N. Maravelaki-Kalaitzaki, 2013, «*TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection*», Progress in Organic Coatings 76(s 2–3):400–410.
24. M. Matteini, 2008, «*Inorganic treatments for the consolidation and protection of stone artefacts and mural paintings*», in Conservation Science in Cultural Heritage, 8/2008.

25. B. Doherty, M. Pamplona, Costanza Miliani, M. Matteini, A. Sgamellotti, B. Brunetti, 2007, *"Durability of the artificial calcium oxalate protective on two Florentine monuments"* in Journal of Cultural Heritage 8, 186-192.
26. Giasemi Frantzi, Katerina Frantzikinaki, Anastasia Panou, Evi Papakonstantinou, Anastasia Maridaki, Paraskevi Pouli, Costas Fotakis, 2016, *"Analytical studies to investigate the safeguarding of the original surfaces upon laser cleaning interventions at the Athens Acropolis monuments"*, The eleventh conference on Lasers in the Conservation of Artworks (LACONA XI), Krakow, Poland, 20-23/9/2016.
27. B. Doherty, M. Pamplona, R. Selvaggi, C. Miliani, M. Matteini, A. Sgamellotti, B. Brunetti, 2007, *"Efficiency and resistance of the artificial oxalate protection treatment on marble against chemical weathering"*, Applied Surface Science, 253, 4477–448.
28. Claudia Conti, Chiara Colombo, David Dellasega, Mauro Matteini, Marco Realini, Giuseppe Zerbi, 2011, *"Ammonium oxalate treatment: Evaluation by μ -Raman mapping of the penetration depth in different plasters"*, in Journal of Cultural Heritage 12, 372–379.
29. Mauro Matteini, 2007, *"Conservation of Stone Monuments and Artifacts: New possibilities offered by the Ammonium Oxalate based treatment"*, International Meeting on Science and Technology for Cultural Heritage, La Havana, Cuba, February 7th-10th 2007.
30. T. M. Cezar, 1988, *"Calcium Oxalate: A surface treatment for Limestone"*, in Journal of Conservation and Museum Studies, No 4, 1-19, May 1998.
31. Eric Hansen, Eric Doehne, John Fidler, John Larson, Bill Martin, Mauro Matteini, Carlos Rodriguez-Navarro, Eduardo Sebastian Pardo, Clifford Price, Alberto de Tagle, Jeanne Marie Teutonico and Norman Weiss, 2003, *"A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials"*, in Reviews in conservation, No 4.
32. Enrico Sassoni, Gabriela Graziani, Elisa Franzoni, *"Repair of sugaring marble by ammonium phosphate: Comparison with ethyl silicate and ammonium oxalate and pilot application to historic artifact"* in Materials and Design 88 (2015) 1145–1157.
33. D. Mudronja, F. Vanmeert, K. Hellemans, S. Fazinic, K. Janssens, D. Tibljas, M. Rogosic, S. Jakovljevic, 2013, *"Efficiency of applying ammonium oxalate for protection of monumental limestone by poultice, immersion and brushing methods"* in Appl Phys A, 111:109–119).
34. Mauro Matteini, 2007, *"Conservation of Stone Monuments and Artifacts: New possibilities offered by the ammonium oxalate based treatment"*, International Meeting on Science and Technology for Cultural Heritage, La Havana, Cuba, February 7th-10th 2007,

CNR - Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali, ICVBC, Florence, Rome, Milan.

35. Elisa Franzoni , Enrico Sassoni*, Gabriela Graziani, 2015, '*Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone*', in *Journal of Cultural Heritage* 16 , 173–184.
36. Enrico Sassoni, Gabriela Graziani, Giovanni Ridolfi , Maria Chiara Bignozzi , Elisa Franzoni, 2017, '*Thermal behavior of Carrara marble after consolidation by ammonium phosphate, ammonium oxalate and ethyl silicate*', in *Materials and Design* 120, 345–353
37. G. Graziani, E. Sassoni, E. Franzoni and G.W. Scherer, 2016, '*Marble protection by Hydroxyapatite Coatings*', *Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*", 6th to 10th September 2016, Paisley, Scotland, VOLUME II, p.803-810, Edited by John J. Hughes and Torsten Howind © University.
38. E. Sassoni, G. Graziani, E. Franzoni and G.W. Scherer, 2016, '*Consolidation of Sugaring Marble by Hydroxyapatite: some recent developments in producing and treating decayed samples*', *Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, 6th to 10th September 2016, Paisley, Scotland, VOLUME II, p. 947-954, Edited by John J. Hughes and Torsten Howind © University.
39. G. Graziani, E. Sassoni, E. Franzoni and G.W. Scherer, 2016, '*Marble protection by Hydroxyapatite Coatings*', *Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*", 6th to 10th September 2016, Paisley, Scotland, VOLUME II, p.803-810, Edited by John J. Hughes and TorstenHowind© University.
40. A. Burgos-Cara*, E. Ruiz-Agudo, C. Rodriguez-Navarro , 2017, '*Effectiveness of oxalic acid treatments for the protection of marble surfaces*' in [Materials & Design, Volume 115](#), 5 February 2017, Pages 82–92.
41. Helen E. King, Dorothea C. Mattner, Oliver Plumper, Thorsten Geisler, and Andrew Putnis , '*Forming Cohesive Calcium Oxalate Layers on Marble Surfaces for Stone Conservation*', [dx.doi.org/10.1021/cg500495a](https://doi.org/10.1021/cg500495a) | *Crystal Growth & Design*, American Chemical Society (ACS Publications) 2014, 14, 3910–3917.
42. 41C. Conti, C. Colombo, M. Matteini, M. Reailini, Z. Zerbi, 2010, '*Micro-Raman mapping on polished cross sections: a tool to define the penetration depth of conservation treatment on cultural heritage*', *J. Raman Spectrosc.* 41, 1254–1260.

43. C. Conti, C. Colombo, D. Dellasega, M. Matteini, M. Reailini, Z. Zerbi, 2011, *Ammonium oxalate treatment: evaluation by μ -Raman mapping of the penetration depth in different plasters*, Journal of Cultural Heritage, 12,372–379.
44. L. Rampazzi, A. Andreotti, I. Bonaduce, M.P. Colombini, CF. Colombo, L. Toniolo, 2009, *“Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments”*. International Journal of Spectroscopy, Volume 2009, Article ID 893528, 5 pages.
45. Mauro Francesco La Russa, Silvestro Antonio Ruffolo, Germana Barone, Gino MirocleCrisci, Paolo Mazzoleni, and Antonino Pezzino, *“The Use of FTIR and Micro-FTIR Spectroscopy: An Example of Application to Cultural Heritage”*, Research Article: <http://dx.doi.org/10.1155/2009/893528>,
46. C. Conti, L. Brambilla, C. Colombo, D. Dellasega, G. Diego Gatta, M. Reallini, G. Zerbi, *“Stability and transformation mechanism of weddellite nanocrystals studied by X- Ray diffraction and infrared spectroscopy”*, www.rsc.org/pccp , Physical Chemistry Chemical Physics.
47. Βασιλείου, Μ. Κουή, Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, 2012, *«Σημειώσεις ασκήσεων του εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών για το μάθημα Φθορά και Προστασία Υλικών*, του 9^{ου} εξαμήνου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Αθήνα.
48. E.K.Girija, S.C.Latha, S.N.Kalkura, C.Subramanian, P. Ramasany, 1998, *“Crystallization and Microhardness of Calcium Oxalate Monohydrate”*, Materials Chemistry and Physics, issue 52.
49. Conti, C., Aliatis, I., Casati, M., Colombo, C., Matteini, M., Negrotti, R., Zerbi, G., 2014, *“Diethyl oxalate as a new potential conservation product for decayed carbonatic substrates”*. Journal of Cultural Heritage, 15(3), 336-338.
50. Μανόλης Κορρές, 1992, *«Η οικοδομική των αρχαίων κιώνων»*, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Κεφ.4 σελ.71-77.
51. Ε. Δρακοπούλου, 2017, *«Λιθουργικά σιδήρια. Η κατασκευή και επισκευή σιδηρών εργαλείων την υπηρεσία της αναστήλωσης. Η περίπτωση της Ακρόπολης»*, Αθήνα, Αρχείο ΥΣΜΑ, Αρ. Πρωτ. ΥΠΠΟΑ/ΥΣΜΑ/508297/3023.
52. Κ. Δελέγκου, 2011, *«Κριτήρια & μεθοδολογία αποτίμησης υλικών & στρατηγικός σχεδιασμός επεμβάσεων καθαρισμού σε μαρμάρινες επιφάνειες μνημείων»*, Διδ. Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης & Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
53. Μ. Καρκάνης, 2012, *«Μελέτη, σχεδιασμός και ανάπτυξη προϊόντος με έμφαση στην επιλογή υλικού και στις τεχνολογίες παραγωγής, περίπτωση οδοντωτού τροχού.»* Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και

Διοίκησης, Τομέας Υλικών, Διεργασιών και Μηχανολογίας, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη.

54. G. P. Petropoulos, C. N. Pandazaras, J. Paulo Davim, 2010, “*Surface Texture Characterization and Evaluation Related to Machining*”, Article: <https://www.researchgate.net/publication/266415585>

55. Α. Μοροπούλου, 2012, «*Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών*». Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης & Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Επιστήμη και τεχνική των υλικών. Σημειώσεις του έβδομου εξαμήνου, Αθήνα.

56. Κελαΐδοπούλου Α., 2008, «*Θεωρητικά μοντέλα παραμέτρων τραχύτητας επιφανειών κατά μορφοποιήσεις υλικών*», μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Πολυτεχνική Σχολή, τμήμα Μηχ/γωνΜηχ/κών Βιομηχανίας

57. Charola, A. Elena, Grissom Carol, Erder Evin, Wachowiak Melvin & Oursler Douglas, “*Measuring Surface Roughness: Three techniques*”, p. 1424, <http://iscs.icomos.org/pdf-files/Berlin1996/charetal.pdf>

58. BS EN ISO 4287: 2000, “*Geometrical product specification (GPS)- Surface Texture: Profile method- Terms, definitions and surface texture parameters*”. The European Standard EN ISO 4287:1998 has the status of a British Standard. Licenced copy: Univerity of Bath, 10 November 2002, Uncontrolled Copy, ©, BSI.

59. D. R. Bickel, 2002, “*Robust estimators of the mode and skewness of continuous data*”, *Computational Statistics & Data Analysis*, 39, pp. 153-163.

60. CIE (1932). *Commission internationale de l'Eclairage proceedings, 1931*. Cambridge: Cambridge University Press.

61. UNI EN 15886 2010, “*Conservation of Cultural Property-Test Methods- Colour measurement of surfaces*”, European Committee For Standardization, Management Centre: Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels, September 2010.

62. Vinaykumar Konduru, 2010, «*Static and dynamic contact angle measurement on rough surfaces using sessile drop profile analysis with application to water management in low temperature fuel cells*», Thesis MSc (Mechanical Engineering), Michigan Technological University, p. 5, 14.

63. M. Orkoula, P. Koutsouko, M. Robin, O. Vizika, L. Cuiec, 1999, “*Wettability of CaCO₃ surfaces*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 157, 333-340.

64. UNI EN 15802 2009, “*Conservation of cultural property -Test methods - Determination of static contact angle*”, European Committee For Standardization, Management Centre: Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels, December 2009.

65. Robert N. Wenzel, 1936, "RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER", *Ind. Eng. Chem.*, 28 (8), pp 988–994
66. R. J. Good, 1993, "Contact angle, wetting and adhesion: a critical review", Contact angle, wettability and adhesion, Ed. K. L. Mittal, pp. 3- 36.
67. Π. Μπογιατίη, 2007, «Κατεργασία και τροποποίηση πολυμερικών υλικών για την κατασκευή και ενεργοποίηση με ηλεκτροδιαβροχή μικρορευστομηχανικών διατάξεων», διδακτορική διατριβή, Σχολή Θετικών Επιστημών, τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, σελ. 11-14, Αθήνα.
68. Yuehua Yuan, T. Randall Lee, "Contact Angle and Wetting Properties", *Springer Series in Surface Science book series (SSSUR, volume 51)*, p. 3-34.
69. Abramoff, M.D., Magalhaes, P.J., Ram, S.J., 2004, "Image Processing with Image J". *Biophotonics International*, Volume 11, issue,7, pp. 36-42.
70. Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W. 2012, "NIH Image to IMAGEJ: 25 years of image analysis". *Nature Methods* 9, 671-675.
71. J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr, C.E. Lyman, E. Lifshin, 2012, "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists", Springer Science & Business Media.
72. Α. Μοροπούλου, 2014, «Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Ποιότητας, Διάγνωση Φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών, Μεθοδολογία Ενόργανων & Μη Καταστρεπτικών Τεχνικών» διδακτικές σημειώσεις μαθήματος Φθορά και Προστασία Υλικών, 9ου Εξαμήνου, Αθήνα, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης & Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
73. P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, 1986, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", New York: Wiley & Sons.
74. Ε. Χειλάκου, 2011, «Η εφαρμογή των Φασματοσκοπικών και Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στο χαρακτηρισμό, τον έλεγχο της φθοράς και τη συντήρηση- αποκατάσταση ιστορικών έργων», Διδ. Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης & Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
75. Σ. Μιχαήλογλου, 2016, «Χαρακτηρισμός κονιαμάτων και χρωστικών Μυκηναϊκών τοιχογραφιών από τη Βοιωτία, για την ταυτοποίηση των αιτιών και μηχανισμών φθοράς. Προτεινόμενες επεμβάσεις συντήρησης, χρήση συμβατών υλικών και τρόποι έκθεσης και αποθήκευσης», Μεταπτυχιακή εργασία, ΔΠΜΣ «Προστασία Μνημείων-Κατεύθυνση Β, Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης», Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.
76. Ι. Ράπτης, Συμπληρωματικές ασκήσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ, 2016

77. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., 1994, *“molecular Vibrations the theory of Infrared and Raman Vidration Spectra”*, Dover, NY.
78. C.V. Raman and K.S.Krishnan, Nature 121, 501(1928)
79. Σ. Παρασκευοπούλου, 2016, «Φασματοσκοπική Μελέτη Raman σιδηροαπατιτών», Μεταπτυχιακή εργασία, ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ», Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών & Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
80. C. Charitidis, *“Technical Report: Contact Angle Measurement of marble samples”*, R-Nano Lab, NTUA, Athens, 09/06/2017.
81. C. Charitidis, *“Technical Report: Contact Angle Measurement of marble samples”*, R-Nano Lab, NTUA, Athens, 11/07/2017.
82. www.fepa-abrasives.org
83. C. Charitidis, *“Technical Report: Contact Angle Measurement of marble samples from Pentelicon mountain”*, R-Nano Lab, NTUA, Athens, 02/08/2017.
84. M. Perez- Alonso, I. Martinez-Arkarazo, M. Angulo, K. Castro, J. M. Madariaga, 2003, *“Protection of carbonaceous materials from acid attack by means of a superficial oxalate micro-layer: the innovative:Liprox” ion- exchange procedure”*, Proceedings, ITECOM European Conference, Innovative Technologies and materials for the protection of cultural heritage. Industry, Research, Education: European Acts and Perspectives, December 16-17 2003, Athens, Sc. EditorA. Moropoulou, TechnicalChamberofGreece.
85. Mauro Matteini, Fabio Fratini, Silvia Resci, *“Carbonatic lithotypes passivated with the ‘ammonium oxalate treatment’ : Colorimetric and morphological study of treated surfaces”*, Science and Technology for Cultural Heritage, 16 (1-2), Pisa, Roma, Edit., Fabrizio Serra MMVII.
86. V. Fassina ,1989, *“Le pellicole ad ossalato – Lo stato delle conoscenze attuali.”* . Proceedings of the International Symposium in the Oxalates Films: origin and significance in the conservation of works of art, Milano.
87. Kouzeli, K., Beloyannis, N.,Tolias, Ch., Dogani G., 1989, *“Monochromatic layers with or without oxalates on the Parthenon”* . Proceedings of the International Symposium in the Oxalates Films: origin and significance in the conservation of works of art, Milano, pp 327.
88. A. Bralia, M. Matteini, A. Moles, G. Sabatini, 1989, *“La sintesi degli ossalati di calico nell’ interpretazione delle patine presenti sui marmi esposti all’ aperto”*. Proceedings of the International Symposium in the Oxalates Films: origin and significance in the conservation of works of art, Milano, pp 327.

89. Frantzikinaki K., Marakis G., Panou A., Vassiliadis C., Papakonstantinou E., Pouli P., Ditsa Th., Fotakis C., Zafiroopoulos V., 2005, *"The cleaning of the Parthenon West Frieze by means of combined infrared and ultraviolet radiation"*, (Proceedings of Lacona VI conference), Vienna, Austria, September 21-25, 2005, Nimmrichter, J., Kautek, W., Schreiner M., (Eds.), Springer (Publication) Vienna, Austria, pp.97-104.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά πεντελικού μαρμάρου

Πίνακας 2. Τα στάδια της κατεργασίας του μαρμάρου από την αρχαιότητα έως σήμερα στις μη σκαλιστές επιφάνειες.

Πίνακας 3. Περιγραφή συνθέσεων που εφαρμόστηκαν στα δοκίμια ανά κατεργασία.

Πίνακας 4. Αναλυτική περιγραφή εφαρμογής των διαλυμάτων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια λατομείου.

Πίνακας 5. Συγκεντρωτική παρουσίαση των δοκιμών των πιλοτικών δοκιμών.

Πίνακας 6. Μετρήσεις παραμέτρων τραχύτητας R_q , R_t , R_{Sm} των ιστορικών δοκιμών και των δοκιμών αρχαίων λατυπών, πριν την εφαρμογή των συνθέσεων.

Πίνακας 7. Μετρήσεις χρωματικών παραμέτρων για τα ιστορικά και αρχαία δοκίμια πριν την εφαρμογή των συνθέσεων.

Πίνακας 8. Μετρήσεις στατικής γωνίας επαφής των δοκιμών των αρχαίων λατυπών.

Πίνακας 9. Αποτελέσματα στατικής γωνίας επαφής των δοκιμών των από την αναστήλωση Μπαλάνου.

Πίνακας 10. Μετρήσεις στατικής γωνίας επαφής των αρχαίων λατυπών.

Πίνακας 11. Μετρήσεις στατικής γωνίας επαφής των ιστορικών δοκιμών της αναστήλωσης Μπαλάνου.

Πίνακας 12. Ταξινόμηση μακροκόκκων υλικού εκτριβής

Πίνακας 13. Συγκεντρωτική παρουσίαση των κατεργασμένων δοκιμών μαρμάρου Διονύσου.

Πίνακας 14. Τιμές παραμέτρων τραχύτητας όλων των δοκιμών τύπου A πριν τις εφαρμογές.

Πίνακας 15. Τιμές παραμέτρων τραχύτητας όλων των δοκιμών τύπου R πριν τις εφαρμογές.

Πίνακας 16. Τιμές παραμέτρων τραχύτητας όλων των δοκιμών τύπου D πριν τις εφαρμογές.

Πίνακας 17. Μετρήσεις χρωματικών παραμέτρων των δοκιμών αναφοράς.

Πίνακας 17. Μετρήσεις στατικής γωνίας επαφής των δοκιμών αναφοράς.

Πίνακας 19. Επιλογή συγκεντρώσεων οξαλικού αμμωνίου

Πίνακας 20. Μετρήσεις χρωματικών παραμέτρων των δοκιμίων A,R,D πριν τις εφαρμογές.

Πίνακας 21. Υπολογισμός της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια A.

Πίνακας 22. Υπολογισμός της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια D.

Πίνακας 23. Υπολογισμός της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια R.

Πίνακας 24. Μετρήσεις παραμέτρων τραχύτητας των δοκιμίων A.

Πίνακας 25. Μετρήσεις παραμέτρων τραχύτητας των δοκιμίων R.

Πίνακας 26. Μετρήσεις και ποσοστά μεταβολής των παραμέτρων τραχύτητας για τα δοκίμια D.

Πίνακας 27. Αποτελέσματα μετρήσεων στατικής γωνίας επαφής όλων των δοκιμίων όλων των τύπων κατεργασιών (A,R,D) μετά την εφαρμογή των συνθέσεων.

Πίνακας 28. Ποσοστιαίες μεταβολές της στατικής γωνίας επαφής.

Πίνακας 29. Ταυτοποίηση συστατικών όλων των δοκιμίων λατομείου βάσει FTIR απορροφήσεων.

Πίνακας 30. Ταυτοποίηση συστατικών βάσει απόδοσης Raman κορυφών για τα δοκίμια A.

Πίνακας 31. Ταυτοποίηση συστατικών βάσει απόδοσης Raman κορυφών για τα δοκίμια R.

Πίνακας 32. Ταυτοποίηση συστατικών βάσει απόδοσης Raman κορυφών για τα δοκίμια D.

Πίνακας 33. Συγκεντρωτική παρουσίαση των διαλυμάτων που εφαρμόστηκαν στο ιστορικό και αρχαίο δοκίμιο.

Πίνακας 34. Μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας αρχαίου και ιστορικού δοκιμίου πριν και μετά τις πιλοτικές δοκιμές.

Πίνακας 35. Χρωματικές παράμετροι μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια και υπολογισμός των μεταβολών των χρωματικών παραμέτρων.

Πίνακας 36. Ταυτοποίηση συστατικών του ιστορικού δοκιμίου και της αρχαίας λατύπης, μετά τις εφαρμογές.

Πίνακας 37. Ταυτοποίηση συστατικών μέσω φασματοσκοπίας Raman για τα δοκίμια των πιλοτικών εφαρμογών.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Η λατόμευση γινόταν στην θέση Σηλιά στο Πεντελικό όρος

Σχήμα 2 Το σημερινό λατομείο στο Διονυσοβούνι.

Σχήμα 3. Λεπτή τομή μιας τυπικά κιτρινωπής φυσικής πάτινας οξαλικού ασβεστίου σε μνημείο κατασκευασμένο από μάρμαρο.

Σχήμα 4. Λογάριθμος της υδατοδιαλυτότητας του οξαλικού ασβεστίου σε σύγκριση με αυτήν της γύψου και του ανθρακικού ασβεστίου.

Σχήμα 5. Αντοχή σε όξινο pH έναντι του χρόνου για: φυσικό μάρμαρο, διπλή εφαρμογή DAP με και χωρίς προσθήκη αιθανόλης, διπλή εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου και DAP , διπλή εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου με προσθήκη αιθανόλης και DAP , διπλή εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου και DAP με προσθήκη αιθανόλης και σκέτου οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 6. Λογαριθμικό γράφημα διαλυτότητας γύψου, οξαλικού ασβεστίου και ανθρακικού ασβεστίου ανάλογα με το PH.

Σχήμα 7. Γραφικές παραστάσεις δοκιμίων από μάρμαρο Carrara κατεργασμένων με οξαλικό αμμώνιο μετά από όξινη προσβολή.

Σχήμα 8. Επιφανειακή Υφή.

Σχήμα 9. Χαρακτηριστικά μετάδοσης των προφίλ της τραχύτητας και της κυμάτωσης

Σχήμα 10. Διαφορετικοί τύποι κατευθύνσεως.

Σχήμα 11. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά του Rt.

Σχήμα 12. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά του Rt.

Σχήμα 13. Στοιχείο προφίλ

Σχήμα 14. Απόκλιση θεωρητικής και πραγματικής επιφάνειας.

Σχήμα 15. Διαδοχικές μεγεθύνσεις πραγματικών επιφανειών.

Σχήμα 16. Φωτογραφική τεκμηρίωση της παρασκευής των διαλυμάτων οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 17. Φωτογραφική τεκμηρίωση της εφαρμογής συνθέσεων οξαλικού αμμωνίου στα δοκίμια του λατομείου.

Σχήμα 18. Εικόνες κατά την παρασκευή και εφαρμογή των συνθέσεων

Σχήμα 19. Η διάταξη μικροσκοπίας οπτικών ινών (FOM) που χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των δοκιμίων

Σχήμα 20. Αρχή λειτουργίας ηλεκτρομηχανικών προφίλομέτρων.

Σχήμα 21. Το τραχύμετρο Surtronic 3+ (αριστερά) και το μετακινούμενο στέλεχος (αισθητήρας (δεξιά)

Σχήμα 22. Σχηματική αναπαράσταση του ενιαίου χρωματικού χώρου CIEL*a*b*.

Σχήμα 23. Διαδικασία χρωματομέτρησης με το φασματοφωτόμετρο DoctorLangLM6 159.

Σχήμα 24. Η γωνία υστέρησης είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ της γωνίας προώθησης (α) και της γωνίας υποχώρησης (β).

Σχήμα 25. Η επιφανειακή τάση προκαλείται από τις μη ισορροπημένες δυνάμεις υγρών μορίων στην επιφάνεια.

Σχήμα 26. Σχηματική απεικόνιση των γωνιών επαφής που σχηματίζονται από τις στάσιμες υγρές σταγόνες σε μια ομαλή ομοιογενή στερεή επιφάνεια. [63]

Σχήμα 27. Πρωτότυπη διάταξη μέτρησης στατικής γωνίας επαφής.

Σχήμα 28. οριοθέτηση των τμημάτων των δοκιμίων απ' όπου λήφθηκε δείγμα σκόνης (αριστερά) το όργανο JASCOFTIR 4200 (δεξιά).

Σχήμα 29. Φάσμα σκέδασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας [74]

Σχήμα 30. Το φασματόμετρο Raman που χρησιμοποιήθηκε (αριστερά) και διάγραμμα μιας τυπικής διάταξης φασματοσκοπίας Raman [71].

Σχήμα 31. Φωτογραφική τεκμηρίωση των αρχαίων λατυπών

Σχήμα 32. Φωτογραφική τεκμηρίωση των δοκιμίων από την αναστήλωση Μπαλάνου.

Σχήμα 33. Εικόνες από μικροσκόπιο οπτικών ινών (X50) των δοκιμίων των αρχαίων λατυπών και των δοκιμίων της αναστήλωσης Μπαλάνου.

Σχήμα 34. Γραφική απεικόνιση τιμών παραμέτρων τραχύτητας των ιστορικών και αρχαίων δοκιμίων.

Σχήμα 35. Γραφική απεικόνιση των χρωματικών παραμέτρων των ιστορικών και των αρχαίων δοκιμίων.

Σχήμα 36. Στατική γωνία επαφής θ° στο 1° sec και 10° sec στα δοκίμια από την αναστήλωση του Μπαλάνου (δεξιά) και από τις αρχαίες λατύπες (αριστερά).

Σχήμα 37. Εικόνες από μικροσκόπιο οπτικών ινών των δοκιμίων αναφοράς πριν τις εφαρμογές.

Σχήμα 38. Στατική γωνία επαφής θ° στο 1° sec και 10° sec στα δοκίμια αναφοράς

Σχήμα 39. Τα πρότυπα δοκίμια λατομείου μετά από 48 ώρες από την εφαρμογή και πριν ξεπλυθούν με απιονισμένο νερό.

Σχήμα 40. Δοκίμια 2A πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 41. Δοκίμια 3A πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 42. Δοκίμια 4A και 5A πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 43. Δοκίμια 2R πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 44. Δοκίμια 3R, 4R και 5R πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 45. Δοκίμια 2D πριν και μετά την εφαρμογή οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 46. Δοκίμια 3D και 4D πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 47. Δοκίμια 5D πριν και μετά τις εφαρμογές οξαλικού αμμωνίου.

Σχήμα 48. Ιστογράμματα συνολικής μεταβολής χρώματος των δοκιμίων 2,3,4,5 όλων των κατεργασιών.

Σχήμα 49. Υπολογισμός παραμέτρων τραχύτητας πριν και μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια τύπου A.

Σχήμα 50. Διαγράμματα των ποσοστιαίων μεταβολών των παραμέτρων τραχύτητας για τα δοκίμια A.

Σχήμα 51. Υπολογισμός παραμέτρων τραχύτητας πριν και μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια τύπου R.

Πίνακας 52. Μετρήσεις και ποσοστά μεταβολής των παραμέτρων τραχύτητας για τα δοκίμια D.

Σχήμα 53. Διαγράμματα των ποσοστιαίων μεταβολών των παραμέτρων τραχύτητας για τα δοκίμια R.

Σχήμα 54. Υπολογισμός παραμέτρων τραχύτητας πριν και μετά τις εφαρμογές στα δοκίμια τύπου D.

Σχήμα 55. Γραφική απεικόνιση της ποσοστιαίας μεταβολής των παραμέτρων τραχύτητας των δοκιμίων D.

Σχήμα 56. Ποσοστά μεταβολής των παραμέτρων τραχύτητας ανά εφαρμογή σύνθεσης.

Σχήμα 57. Ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας μετά την εφαρμογή της σύνθεσης 2.

Σχήμα 58. Ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας της εφαρμογής 3.

Σχήμα 59. Ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας της εφαρμογής 4.

Σχήμα 60. Ποσοστιαία μεταβολή των παραμέτρων τραχύτητας της εφαρμογής 5.

Σχήμα 61. Αποτελέσματα στατικής γωνίας επαφής για δύο χρονικά σημεία (1° και 10° second) για τα δοκίμια λατομείου ανά κατεργασία.

Σχήμα 62. Εικόνες SEM του δοκιμίου 2A.

Σχήμα 63. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 2D.

Σχήμα 64. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 2R.

Σχήμα 65. Εικόνες SEM του δοκιμίου 3A.

Σχήμα 66. Εικόνες SEM του δοκιμίου 3D.

Σχήμα 67. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3R.

Σχήμα 68. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 4A.

- Σχήμα 69.** Εικόνες από SEM του δοκιμίου 4D.
-
- Σχήμα 70.** Εικόνες SEM του δοκιμίου 4R.
-
- Σχήμα 71.** Εικόνες SEM του δοκιμίου 5A.
-
- Σχήμα 72.** Εικόνες από SEM του δοκιμίου 5D.
-
- Σχήμα 73.** Εικόνες SEM του δοκιμίου 5R.
-
- Σχήμα 74.** FTIR φάσματα απορρόφησης των δοκιμίων 2A, 2R, 2D.
-
- Σχήμα 75.** FTIR φάσματα απορρόφησης των δοκιμίων 3A, 3R, 3D.
-
- Σχήμα 76.** FTIR φάσματα απορρόφησης των δοκιμίων 4A, 4R, 4D.
-
- Σχήμα 77.** Φάσματα απορρόφησης των δοκιμίων 5A, 5R, 5D.
-
- Σχήμα 78.** Φάσματα Raman δοκιμίων σειράς A.
-
- Σχήμα 79.** Φάσματα Raman δοκιμίων σειράς R.
-
- Σχήμα 80.** Φάσματα Raman των δοκιμίων τύπου D.
-
- Σχήμα 81.** Φωτογραφική τεκμηρίωση των δοκιμίων όπου εφαρμόστηκαν οι πιλοτικές δοκιμές.
-
- Σχήμα 82.** Εικόνες από μικροσκόπιο οπτικών ινών μετά την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων στο δοκίμιο ΜΠ.3.
-
- Σχήμα 83.** Εικόνες από μικροσκόπιο οπτικών ινών μετά την εφαρμογή διαφορετικών συγκεντρώσεων στο δοκίμιο ΑΛ.3.
-
- Σχήμα 84.** Γραφική απεικόνιση των ποσοστιαίων μεταβολών των παραμέτρων τραχύτητας των ΜΠ3, ΑΛ.3.
-
- Σχήμα 85.** Φάσματα απορρόφησης FTIR των δοκιμίων ΜΠ3 ΚΑΙ ΑΛ3 μετά τις εφαρμογές των συνθέσεων 4 και 5.
-
- Σχήμα 86.** Φάσματα Raman δοκιμίων ΜΠ3 και ΑΛ.3 μετά τις εφαρμογές με οξαλικό αμμώνιο των συνθέσεων 4 και 5.