



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Διπλωματική Εργασία

---

**Προσδιορισμός χαρακτηριστικών  
παραμέτρων παραδοσιακών κεραμικών  
από το Βέλγιο και συσχέτισή τους με το  
δείκτη φθοράς τους**

---

Συκαράς Ιωάννης

Επιβλέπων

Καθηγητής Ε.Μ.Π., Μπακόλας Αστέριος

Αθήνα, Φεβρουάριος 2024

**Τριμελής εξεταστική επιτροπή**

Μπακόλας Αστέριος, Καθηγητής Ε.Μ.Π. (επιβλέπων)

Αργυρούσης Χρήστος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Βλυσίδης Ανέστης, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

### ***Ευχαριστίες***

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στον κ. Μπακόλα Αστέριο, καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την ανάθεση του παρόντος θέματος, για την ουσιαστική καθοδήγησή του κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αλλά και για την συνεχή υποστήριξή του, κατά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, που έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του τομέα ΙΙΙ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω θερμά την Διδάκτορα κα Μαρία Καρόγλου μέλος του Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού (ΕΔΙΠ), στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Ε.Μ.Π. για την συμβολή της, κατά την πειραματική διαδικασία.

Επίσης, θα ήθελα να αφιερώσω την διπλωματική μου εργασία στην οικογένεια μου για την αμέριστη υποστήριξη που μου παρείχε, καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Τα παραδοσιακά κεραμικά έχουν επιδείξει σημαντική ανθεκτικότητα στο χρόνο. Η ανθεκτικότητα αυτή μετράται από την ικανότητά τους να αντιτίθενται στους παράγοντες φθοράς και σχετίζεται με τα εγγενή χαρακτηριστικά τους, τα οποία προσδιορίζουν τις ιδιότητές τους και κατά επέκταση την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός χαρακτηριστικών παραμέτρων παραδοσιακών κεραμικών (οπτόπλινθων) και η κατά το δυνατόν συσχέτιση των παραμέτρων αυτών με τον δείκτη φθοράς τους. Η δειγματοληψία των υπό εξέταση οπτόπλινθων έγινε με μέριμνα του Πανεπιστημίου της Mons, από δύο κτίρια που βρίσκονται στην Hainaut, την δυτικότερη επαρχία της Βαλλωνίας, στο Βέλγιο. Οι οπτόπλινθοι συλλέχθηκαν από διαφορετικές τοιχοποιίες με διαφορετικό προσανατολισμό και χρονολογούνται από τον 15<sup>ο</sup> έως τον 20<sup>ο</sup> αιώνα. Στο πλαίσιο αυτό, για τη μελέτη των οπτόπλινθων χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι: Φορητή ψηφιακή οπτική μικροσκοπία και Στερεομικροσκοπία, για την μελέτη και τη φωτογραφική απεικόνιση της μορφολογίας των δειγμάτων, Χρωματομετρία, Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (SEM-EDAX) για την ανάλυση της μικροδομής της επιφάνειας καθώς και τη στοιχειακή μικροανάλυσή τους. Επιπλέον, Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF), για τη στοιχειομετρική ανάλυση των δειγμάτων και Φασματοσκοπία μ-Raman για την εξέταση της χημικής δομής τους, Πορομετρία υδραργύρου (MIP), για τη μελέτη της μικροδομής, Δοκιμές υδαταπορρόφησης μέσω ολικής εμφάπτισης, για τον προσδιορισμό του ποσοστού υδαταπορρόφησης και του ολικού ανοικτού πορώδους προσβάσιμο στο νερό, Δοκιμές υδαταπορρόφησης μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης, για τον προσδιορισμό του συντελεστή υδαταπορρόφησης και του ολικού ανοικτού πορώδους προσβάσιμο στο νερό, μέσω τριχοειδών και Προσδιορισμός διαλυτών αλάτων με δοκιμές ποιοτικής χημικής ανίχνευσης. Από την μελέτη προκύπτει ότι, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μικρή επιδεκτικότητα στη φθορά, καθώς εμφανίζουν ταυτόχρονα χαρακτηριστικές παραμέτρους που ευνοούν αλλά και περιορίζουν την επιδεκτικότητα αυτή. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από την χαμηλή περιεκτικότητα των οπτόπλινθων σε διαλυτά άλατα. Μεταξύ των οπτόπλινθων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν όσοι φέρουν γκριζόμαυρη απόχρωση, καθώς θα έπρεπε να είναι οι πιο επιδεκτικοί στη φθορά. Όμως, η υδατοαπωθητικότητα που παρουσιάζουν εμποδίζει την κίνηση και τη ρόφηση του νερού στο εσωτερικό τους με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται πιο ανθεκτικά από τα υπόλοιπα σε φαινόμενα φθοράς.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** παραδοσιακά κεραμικά, οπτόπλινθοι, χαρακτηριστικές παράμετροι, πορώδες, υδαταπορρόφηση, παράγοντες φθοράς.



## Abstract

Traditional ceramics have shown considerable durability over time. This durability is measured by their ability to resist deterioration factors and is related to their intrinsic characteristics, which determine their properties and thus the quality of the final product. The aim of this thesis is to determine the characteristic parameters of traditional ceramics (fired clay bricks) of Belgium and to correlate these parameters with their wear index. The sampling of the fired clay bricks under examination was carried out by the University of Mons, from two buildings located in Hainaut, the westernmost province of Wallonia, Belgium. The fired clay bricks were collected from different masonry walls with different orientations and date from the 15<sup>th</sup> to the 20<sup>th</sup> century. In this context, the following methods were used to study the fired clay bricks: Portable digital optical microscopy and stereomicroscopy, for the study and photographic imaging of the morphology of the samples, Colorimetry, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDAX) for the analysis of the surface microstructure as well as the elemental microanalysis. In addition, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) for the elemental analysis of the samples and  $\mu$ -Raman spectroscopy for the examination of their chemical structure, Mercury intrusion porosimetry (MIP) to study the microstructure, Total immersion water absorption tests to determine the water absorption capacity and total open porosity accessible to water, Capillary water absorption tests to determine the capillary water absorption coefficient and total open porosity accessible to water through capillary pores and Determination of soluble salts by qualitative chemical detection tests. The study shows that, all samples exhibit low susceptibility to weathering, as they simultaneously exhibit characteristic parameters that both favor and limit this susceptibility. This conclusion is reinforced by the low soluble salt content of the samples. Among the fired clay bricks, those with a grey-black colour are of particular interest, as they should be the most susceptible to weathering. However, their water repellency prevents the movement and sorption of water through them, so that they are more resistant than the others to weathering phenomena.

**KEYWORDS:** traditional ceramics, fired clay bricks, characteristic parameters, porosity, water absorption, weathering factors.

## Πίνακας περιεχομένων

.....	1
Περίληψη.....	4
Abstract .....	5
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Κεραμικά Υλικά .....	9
1.1 Γενικά.....	9
1.2 Κατάταξη των Κεραμικών-Εφαρμογές .....	9
1.3 Δομή και Μικροδομή των Κεραμικών Υλικών.....	10
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Παραδοσιακά Κεραμικά Υλικά.....	11
2.1 Ιστορική Ανασκόπηση .....	11
2.2 Προϊόντα Αργίλου - Σύσταση Πρώτης Ύλης .....	11
2.2.1 Οπτόπλινθοι .....	12
2.2.2 Ωμόπλινθοι.....	13
2.2.3 Κεραμίδια .....	13
2.2.4 Πλακίδια .....	13
2.3 Παραγωγική Διαδικασία Παραδοσιακών Κεραμικών Υλικών .....	14
2.3.1Επιλογή Πρώτης Ύλης.....	14
2.3.2 Άλεση και Ανάμιξη Πρώτων Υλών .....	15
2.3.3 Μορφοποίηση .....	15
2.3.4 Ξήρανση.....	15
2.3.5 Όπτηση .....	16
2.3.6 Ψύξη .....	18
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Φθορά Παραδοσιακών Κεραμικών Υλικών .....	19
3.1 Παράγοντες Φθοράς .....	20
3.1.1 Νερό .....	20
3.1.2 Διαλυτά Άλατα .....	20
3.1.3 Βιολογικοί παράγοντες .....	21
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Χαρακτηριστικές παράμετροι παραδοσιακών κεραμικών.....	22
4.1 Πορώδες .....	22
4.1.1 Ταξινόμηση των Πόρων.....	22
4.2 Υδαταπορροφητικότητα.....	24
4.3 Χρωματικές Παράμετροι.....	25
4.4 Χημική σύσταση της πρώτης ύλης .....	26
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> : Παραδοσιακοί Οπτόπλινθοι Βελγίου .....	27

5.1 Μέθοδοι Όπτησης Παραδοσιακών Οπτόπλινθων – Τύποι Κλιβάνων .....	27
5.1.1 Κλίβανος Ανοδικού Ρεύματος .....	28
5.1.2 Κλίβανος Καθοδικού Ρεύματος.....	30
5.1.3 Κλίβανος Συνεχούς Ρεύματος .....	31
5.1.4 Κλίβανος Τύπου Σήραγγας.....	32
Κεφάλαιο 6 <sup>ο</sup> : Πειραματικό Μέρος .....	34
6.1 Πειραματικοί Μέθοδοι.....	34
6.1.1 Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία.....	34
6.1.2 Στερεομικροσκοπία .....	35
6.1.3 Χρωματομετρία .....	35
6.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (SEM-EDAX) .....	36
6.1.5 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων – Χ (XRF).....	38
6.1.6 Φασματοσκοπία μ-Raman .....	38
6.1.7 Πορομετρία Υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimetry - MIP) .....	39
6.1.8 Δοκιμές Υδαταπορρόφησης Μέσω Τριχοειδούς Αναρρίχησης – Προσδιορισμός Συντελεστή Υδαταπορρόφησης και Ολικού Ανοικτού Πορώδους Προσβάσιμο στο Νερό μέσω Τριχοειδών.....	40
6.1.9 Δοκιμές Υδαταπορρόφησης Μέσω Ολικής Εμβάπτισης – Προσδιορισμός Ολικού Ανοικτού Πορώδους Προσβάσιμο στο Νερό .....	42
6.1.10 Προσδιορισμός Αγωγιμότητας – Ποιοτική Ανίχνευση Ανιόντων.....	42
6.2 Δειγματοληψία -Θέση και Περιγραφή Δειγμάτων .....	43
6.2.1 Γεωλογικό Πλαίσιο της Περιοχής Δειγματοληψίας .....	48
Κεφάλαιο 7 <sup>ο</sup> : Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων .....	49
7.1 Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία.....	49
7.2 Στερεομικροσκοπία .....	57
7.3 Χρωματομετρία .....	59
7.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) .....	60
7.5 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF).....	76
7.6 Φασματοσκοπία μ-Raman .....	77
7.7 Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών Μικροδομής – Πορομετρία Υδραργύρου .....	78
7.8 Αποτελέσματα Δοκιμών Υδαταπορρόφησης Μέσω Τριχοειδούς Αναρρίχησης .....	96
7.9 Αποτέλεσμα Δοκιμών Υδαταπορρόφησης Μέσω Ολικής Εμβάπτισης – Προσδιορισμός Ολικού Ανοικτού Πορώδους Προσβάσιμο στο Νερό.....	122
7.9.1 Σύγκριση τιμών πορώδους από τις διάφορες τεχνικές που εφαρμόστηκαν.....	124

7.10 Προσδιορισμός Αγωγιμότητας – Ποιοτική Ανίχνευση Ανιόντων.....	126
7.11 Συσχέτιση των χαρακτηριστικών παραμέτρων με τη φθορά .....	127
Κεφάλαιο 8 <sup>ο</sup> : Συμπεράσματα-Προοπτικές.....	129
Βιβλιογραφία .....	131

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Κεραμικά Υλικά

### 1.1 Γενικά

Τα κεραμικά υλικά είναι χημικές ενώσεις μεταλλικών και μη μεταλλικών στοιχείων με κρυσταλλική ή άμορφη δομή, που παράγονται με θερμική κατεργασία και σχετίζονται άμεσα με τον τρόπο σύνδεσης τους. Η σύνδεση αυτή είναι ένας συνδυασμός ομοιοπολικού, ιοντικού και μερικές φορές μεταλλικού δεσμού. Τα υλικά αυτά είναι συνήθως οξειδία (π.χ.  $Al_2O_3$ ), καρβίδια (π.χ.  $B_4C$ ) και νιτρίδια (π.χ.  $Si_3N_4$ ). Ορισμένες από τις βασικές ιδιότητες των κεραμικών υλικών είναι η υψηλή θερμική αντοχή, η ευθραυστότητα, η μικρή ηλεκτρική και θερμική αγωγή και η χημική αδράνεια. Τα κεραμικά υλικά έχουν πολλές εφαρμογές, όπως σε είδη εστίασεως (πιάτα, ποτήρια, λοιπά σκεύη), είδη υγιεινής (μπανιέρες, νιπτήρες κ.λπ.), δομικά υλικά (τούβλα, κεραμίδια, πλακάκια), εξαρτήματα μηχανών, ειδικά όπου απαιτείται αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες ή στη φθορά, καθώς και σε εργαλεία κοπής. Ο κλάδος των κεραμικών καλύπτει ένα μεγάλο φάσμα υλικών που περιλαμβάνει τα παραδοσιακά κεραμικά (traditional ceramics), το τσιμέντο, το γυαλί και τα πυρίμαχα υλικά, καθώς και τα προηγμένα κεραμικά (advanced ceramics) [1, 2].

### 1.2 Κατάταξη των Κεραμικών-Εφαρμογές

Εξαιτίας της αλματώδους ανάπτυξης των κεραμικών και της διείσδυσής τους σε σύγχρονους τεχνολογικούς τομείς, τα κεραμικά διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα παραδοσιακά κεραμικά και τα προηγμένα. Ο όρος παραδοσιακά κεραμικά προέκυψε σε αντιδιαστολή με τον όρο “προηγμένα κεραμικά”, καθώς βασικό στοιχείο διαχωρισμού τους αποτελεί η ομοιογένεια και η μικροδομή των προϊόντων. Με τον όρο παραδοσιακά κεραμικά νοείται κάθε τι συμβατικό, που έχει επικρατήσει στην καθημερινή ζωή, στο πέρασμα των αιώνων. Με τον όρο προηγμένα ή “ειδικά”, ή “τεχνικά” ή “μηχανικά” κεραμικά νοούνται τα υλικά που αναπτύχθηκαν την τελευταία εκατονταετία και απευθύνονται σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, σε διάφορους τομείς. Στον τομέα της ιατρικής χρησιμοποιούνται κεραμικά οδοντιατρικής, υπέρηχοι, η αξονική και μαγνητική τομογραφία, στις τηλεπικοινωνίες οι οπτικές ίνες και στην τεχνολογία περιβάλλοντος, τα κεραμικά φίλτρα. Στην παρούσα εργασία θα μας απασχολήσουν τα παραδοσιακά κεραμικά.

Τα παραδοσιακά κεραμικά χαρακτηρίζονται ως υλικά χαμηλής τεχνολογίας, αν και πλέον χρησιμοποιούνται, συνήθως, υψηλής τεχνολογίας τεχνικές, για την κατασκευή τους. Ο ανταγωνισμός μεταξύ των κατασκευαστών έχει οδηγήσει σε διαδικασίες πάρα πολύ αποτελεσματικές, με μειωμένο κόστος. Οι εφαρμογές τους αφορούν παραδοσιακούς τομείς όπως, ο κατασκευαστικός τομέας (τούβλα, πλακίδια, σωλήνες κ.λπ.) και η οικιακή χρήση (είδη εστίασεως, υγιεινής και πορσελάνες). Ως δομικά παραδοσιακά κεραμικά υλικά θεωρούνται οι οπτόπλινθοι (τούβλα), οι κέραμοι (κεραμίδια) και τα πλακίδια επίστρωσης. Η χρήση και η εξέλιξη των παραδοσιακών κεραμικών διατρέχει μια ιστορία άνω των 20.000 χρόνων [1, 2, 3].

### 1.3 Δομή και Μικροδομή των Κεραμικών Υλικών

Η κατανόηση της δομής διευκολύνει στο να αντιληφτούμε καλύτερα τις ιδιότητες και την συμπεριφορά οποιουδήποτε υλικού. Πρωταρχικό βήμα για την κατανόηση της δομής των κεραμικών υλικών είναι η αναγνώριση της κατανομής των ηλεκτρονίων, η οποία επηρεάζει τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων και κατά επέκταση την κρυσταλλική δομή. Η σύνδεση των ατόμων των κεραμικών υλικών βασίζεται είτε στην ηλεκτραρνητικότητα, δηλαδή τη δύναμη έλξης των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα ενός ατόμου, είτε στην ικανότητα των ατόμων να μοιράζονται μεταξύ τους τα ηλεκτρόνια. Για μεγάλες τιμές ηλεκτραρνητικότητας, ο δεσμός είναι ιοντικός, για μηδενική τιμή ηλεκτραρνητικότητας, ο δεσμός είναι ομοιοπολικός, ενώ σε όλες τις ενδιάμεσες περιπτώσεις, ο δεσμός είναι μικτός. Τα ιοντικά κεραμικά (π.χ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) είναι ενώσεις μετάλλου με αμέταλλο, μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται ηλεκτροστατική έλξη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σταθερών κρυσταλλικών δομών. Ανάλογα με την δομή των ιόντων, οι συνηθέστερες κρυσταλλικές δομές είναι η κυβική κεντροκεντρωμένη και η εξαγωνική (μέγιστης πυκνότητας). Τα ομοιοπολικά κεραμικά (π.χ.  $\text{SiO}_2$ ) είναι ενώσεις δύο αμετάλλων. Τα άτομα αυτά μοιράζονται τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στοιβάδας με τα γειτονικά τους άτομα και η δημιουργούμενη δομή είναι συνήθως κυβική.

Ένα δεύτερο βήμα για την κατανόηση της δομής είναι η αναγνώριση της διάταξης των ατόμων ή ιόντων στο υλικό. Τα προηγμένα κεραμικά έχουν κρυσταλλική δομή, τα γυαλιά αποτελούν άμορφα τρισδιάστατα πλέγματα, ενώ τα παραδοσιακά κεραμικά εμφανίζουν μικτή δομή, δηλαδή παρουσιάζουν κρυσταλλικό ιστό περιβαλλόμενο από άμορφο υαλώδες υλικό, που συνήθως παίζει τον ρόλο του συνδετικού. Επιπλέον, σημαντικός είναι και ο ρόλος των δομικών ατελειών, που συναντώνται σε όλα τα υλικά. Οι δομές των κεραμικών παρουσιάζουν σημειακές ατέλειες (π.χ. κενά, αντικατάσταση ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα), γραμμικές ατέλειες (π.χ. διαταραχές) και ατέλειες τριών διαστάσεων (π.χ. μικρορωγμές, πορώδες), που είναι και οι σημαντικότερες, καθώς αποτελούν καθοριστικό παράγοντα φθοράς του υλικού [4, 5].

Η μικροδομή των δομικών κεραμικών είναι μια κρίσιμη πτυχή που επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητές τους. Δύο σημαντικές παράμετροι που σχετίζονται με τη μικροδομή είναι το πορώδες και η κατανομή του μεγέθους των πόρων που θα αναλυθούν παρακάτω. Η κατανόηση και ο έλεγχος αυτών των μικροδομικών χαρακτηριστικών είναι ζωτικής σημασίας για την προσαρμογή των ιδιοτήτων των δομικών κεραμικών, ώστε να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένες απαιτήσεις εφαρμογών [6].

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Παραδοσιακά Κεραμικά Υλικά

### 2.1 Ιστορική Ανασκόπηση

Ιστορικά, η λέξη "κεραμικά" προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη "κέραμος", η οποία αναφερόταν στον πηλό, τη γη και τα προϊόντα που παρασκευάζονταν από αυτόν. Η λέξη "κέραμος" είχε ευρεία χρήση για να περιγράψει αντικείμενα που κατασκευάζονταν από πηλό και έπειτα ψήνονταν σε υψηλές θερμοκρασίες για να αποκτήσουν ανθεκτικότητα και μόνιμη μορφή. Ο όρος, κατόπιν, περιλαμβάνει όλα τα προϊόντα που προέρχονται από ψημένη άργιλο όπως οπτόπλινθοι, πυρίμαχα ψημένης άργιλου και είδη υγιεινής και εστίασης.

Η ιστορία των κεραμικών υλικών χρονολογείται από την Νεολιθική εποχή και είναι στενά συνδεδεμένη με την ανθρώπινη πολιτιστική και τεχνολογική εξέλιξη. Η χρήση των κεραμικών ξεκινά από τις πρώτες αρχαιολογικές αποδείξεις του ανθρώπινου είδους και συνεχίζεται μέχρι σήμερα, με εκτεταμένη και ποικίλη χρήση, σε διάφορους τομείς. Ακατέργαστες κεραμικές πρώτες ύλες αλλά και η ψημένη άργιλος χρησιμοποιήθηκαν στην οικοδομική και διακοσμητική. Οι κεραμικές κατασκευές αποτελούν τις μακροβιότερες κατασκευές του ανθρώπου με ενδεικτικά παραδείγματα την κατασκευή του Σινικού Τείχους (3<sup>ο</sup>ς αιώνας π.Χ.), της τοιχοποιίας της Μεσοποταμίας (2800 – 2300 π.Χ.) και τους θόλους σε Αιγυπτιακούς τάφους (1200 π.Χ.). Από κεραμικό υλικό ήταν κατασκευασμένα τα πρώτα κοπτικά εργαλεία και τα όπλα του ανθρώπου.

Οι πρώτες απλές μορφές κεραμικών αντικειμένων κατασκευάζονταν από φυσικά ορυκτά υλικά, όπως πηλός, άμμος και πέτρα, που βρίσκονταν σε κατάλληλες τοπικές πηγές. Στις περιοχές που υπήρχε έλλειψη φυσικών λίθων ή σε περιοχές που η εξόρυξη και η μεταφορά τους ήταν δυσμενής αναπτύχθηκαν ευρέως τα κεραμικά υλικά, λόγω της ευκολίας του πλασίματος του πηλού. Αντίθετα, σε περιοχές πλούσιες σε φυσικούς λίθους, όπως η αρχαία Ελλάδα, η κεραμική χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την κατασκευή οικιακών σκευών και διακοσμητικών στοιχείων και λιγότερο για την κατασκευή δομικών υλικών. Οι πρώτες ανθρώπινες κοινωνίες ανακάλυψαν ότι θερμαίνοντας τον πηλό σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούσαν να δημιουργήσουν ανθεκτικά και χρήσιμα αντικείμενα, όπως γλυπτά, αγγεία και οικοδομικά υλικά. Σήμερα, σε παγκόσμιο επίπεδο, ο όρος "κεραμικά" έχει εξελιχθεί για να περιλαμβάνει μια ευρεία γκάμα ανόργανων μη μεταλλικών υλικών που παράγονται με θερμική κατεργασία και καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα χημικών συστάσεων και φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων [1, 7].

### 2.2 Προϊόντα Αργίλου - Σύσταση Πρώτης Ύλης

Τα προϊόντα αργίλου αποτελούν δομικά ή διακοσμητικά υλικά από ξηραμένο ή ψημένο πηλό. Πηλός ονομάζεται το μείγμα αργίλου και λεπτής άμμου που όταν αναμειχθεί με κατάλληλη ποσότητα νερού σχηματίζει ένα εύπλαστο υλικό. Η πήξη και η σκλήρυνση του εύπλαστου αυτού μείγματος οφείλεται στην εξάτμιση του νερού και χαρακτηρίζεται από συρρίκνωση που είναι ανάλογη της περιεκτικότητας σε άργιλο. Η άργιλος είναι μείγμα διαφόρων λεπτόκοκκων ορυκτών με μέγιστη διάμετρο 2μm [8]. Οι άργιλοι είναι προϊόν αποσάθρωσης αργιλοπυριτικών πετρωμάτων και επομένως τα δυο βασικά τους στοιχεία είναι το πυρίτιο και το αργίλιο. Επιπλέον, μπορούν να περιέχουν ασβεστώδη συστατικά, καθώς και άλλα αλκαλιούχα και σιδηρούχα ορυκτά, σε αναλογίες που ποικίλουν, κόκκους χαλαζία, οργανικές ενώσεις κ.ά..

Οι άργιλοι ανάλογα με τον τρόπο που σχηματίστηκαν διακρίνονται σε πρωτογενείς (καολίνης ή china clay) και δευτερογενείς (ball clays, πυρίμαχες και κοινές άργιλοι). Όταν οι άργιλοι βρεθούν στη θέση του μητρικού πετρώματος χαρακτηρίζονται σαν πρωτογενείς, ενώ όταν έχουν μεταφερθεί με κάποιο μέσο μεταφοράς (νερό, αέρας κ.ά.) σε άλλη θέση χαρακτηρίζονται ως δευτερογενείς. Οι πρωτογενείς χαρακτηρίζονται από την καθαρότητα του υλικού από ξένες προσμείξεις, την ύπαρξη αναλλοίωτου μητρικού πετρώματος και το μεγάλο μέγεθος κόκκων. Αντίθετα, οι δευτερογενείς άργιλοι περιέχουν κάποιες ποσότητες ξένων προσμείξεων, το χρώμα τους είναι από λευκό μέχρι κόκκινο, ακόμα και μαύρο, ενώ αποτελούνται από μικρότερους κόκκους. Οι δευτερογενείς άργιλοι ταξινομούνται ανάλογα με τις προσμείξεις σε σιδηρούχους (με σημαντική ποσότητα οξειδίων του σιδήρου και χρώμα από κίτρινο μέχρι καφέ), σε μαργαϊκές (ιζηματογενής σχηματισμός, που χημικά και ορυκτολογικά κυμαίνεται μεταξύ ασβεστόλιθου και αργίλου) και σε αμμώδεις (με σημαντική ποσότητα άμμου και κατά συνέπεια μικρή πλαστικότητα) [8, 9].

### 2.2.1 Οπτόπλινθοι

Οι οπτόπλινθοι (τούβλα) είναι αργιλικά λιθοσώματα, σχήματος ορθογώνιου παραλληλεπίπεδου, που καλύπτουν περίπου το 1-2% του συνολικού κόστους της κατασκευής ενός κτιρίου. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη ποικιλία ως προς την ακριβή σύσταση της αργλικής πρώτης ύλης και ως προς τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους. Το χρώμα των οπτόπλινθων εξαρτάται από τη χημική σύσταση της αργίλου, κυρίως από την περιεκτικότητά της σε οξείδια του σιδήρου. Συνήθως έχουν χρώμα πορτοκαλί-κόκκινο και υποκίτρινο. Στις επιθυμητές ιδιότητες περιλαμβάνονται η υψηλή μηχανική αντοχή, η χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα, η καλή θερμομόνωση και η ηχομόνωση και η διάρκεια ζωής. Οι οπτόπλινθοι διακρίνονται στους διάτρητους (π.χ. εξάοποι, δωδεκάοποι με κάθετες ή οριζόντιες οπές) και στους συμπαγείς. Η πυκνότητα των συμπαγών είναι περίπου 1950 kg/m<sup>3</sup>, ενώ των διάτρητων της τάξης των 1100 kg/m<sup>3</sup>. Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας των συμπαγών κυμαίνεται γύρω στο 0,45 W/mK, ενώ των διάτρητων στο 0,2-0,35 W/mK. Οι οπτόπλινθοι χαρακτηρίζονται από υψηλό πορώδες, με διάμετρο πόρων τυπικά μεταξύ 0,1-5μm. Οι



οπτόπλινθοι έχουν ως διάρκεια ζωής αρκετές εκατοντάδες χρόνια, υπό την προϋπόθεση ότι έχουν κατασκευαστεί κατά τα δέοντα (πρώτες ύλες, διαδικασία όπτησης) [8].

### 2.2.2 Ωμόπλινθοι

Οι ωμόπλινθοι (άψητα τούβλα) είναι χειροποίητα κεραμικά προϊόντα που περιέχουν μίγμα πηλού με μεγάλη αναλογία αδρανών υλικών (π.χ. άχυρα, χαλίκια, κλαδιά, ζωικές τρίχες κ.ά.) τα οποία μορφοποιούνται με το χέρι, σε καλούπια και στεγνώνουν φυσικά στον αέρα, χωρίς ψήσιμο. Παραδοσιακά, οι ωμόπλινθοι τοποθετούνται σε στεγασμένους χώρους, για να ξηραθούν, δεν εκτίθενται στον ήλιο για να αποφευχθεί η μεγάλη ταχύτητα ξήρανσης που συνεπάγεται αστοχίες. Επιπλέον, οι ωμόπλινθοι, συχνά δεν έχουν σταθερές διαστάσεις και ιδιότητες και για αυτό χρησιμοποιούνται για την κάλυψη των αναγκών μειονεκτούντων πληθυσμών καθώς διαθέτουν ικανοποιητική θερμομονωτική συμπεριφορά [7].

### 2.2.3 Κεραμίδια

Τα κεραμίδια αποτελούν δομικό υλικό που χρησιμοποιείται για τις επιστεγάσεις κεκλιμένων στεγών κτιρίων ή στεγαστρών. Η διαδικασία παραγωγής τους ακολουθεί τους ίδιους κανόνες και προδιαγραφές που ισχύουν για τα τούβλα. Παράγονται σε διαφορετικά σχέδια (επίπεδα, πτυχωτά, κυματοειδή, καθώς και βυζαντινά κοίλα) και χρώματα (με προσθήκη κάποιων χρωστικών ουσιών), ανάλογα με τις ανάγκες και τις αισθητικές απαιτήσεις της εκάστοτε κατασκευής. Τα κεραμίδια χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό αδιαπερατότητας στο νερό, εξαιρετική αντοχή στον παγετό, ικανότητα διαπνοής και θερμομονωτικές ιδιότητες [7].

### 2.2.4 Πλακίδια

Τα κεραμικά πλακίδια είναι στην ουσία καλά ψημένα τούβλα και χρησιμοποιούνται για την επένδυση, τόσο κατακόρυφων όσο και οριζόντιων επιφανειών, όπως τοίχων και δαπέδων εσωτερικών και εξωτερικών χώρων. Κατασκευάζονται σε τυποποιημένες διαστάσεις και σχήματα, όπως τετράγωνα, παραλληλόγραμμα, πολυγωνικά κ.ά. με δυνατότητα παρουσίασης υαλώματος (αδιάβροχη υαλώδης επικάλυψη) ή χωρίς υάλωμα, Μπορούν να είναι ανάγλυφα, αντιολισθητικά ή λεία στην άνω επιφάνεια τους, ενώ φέρουν προεξοχές/ραβδώσεις στην κάτω επιφάνεια, για καλύτερη σύνδεση με το κονίαμα. Τα κεραμικά πλακίδια κατασκευάζονται από άργιλο, καολίνη και άμμο, με διάφορες ορυκτές προσμίξεις από χαλαζία, αστρίους, πυρίτιο κ.ά., όπως και τα υπόλοιπα προϊόντα αυτής της κατηγορίας. Στις χαρακτηριστικές ιδιότητες των κεραμικών πλακιδίων περιλαμβάνονται, μεταξύ άλλων, η σκληρότητα, η μεγάλη διάρκεια ζωής, η μη υδατοπερατότητα, η υψηλή αντοχή στις μεταβολές της θερμοκρασίας και η αυξημένη αντοχή σε τριβή και κάμψη [7, 8].

## 2.3 Παραγωγική Διαδικασία Παραδοσιακών Κεραμικών Υλικών

Η συνήθης διαδικασία παραγωγής ενός παραδοσιακού κεραμικού περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Επιλογή των πρώτων υλών
- Άλεση και ανάμιξη πρώτων υλών
- Μορφοποίηση
- Ξήρανση
- Όπτηση
- Ψύξη

### 2.3.1 Επιλογή Πρώτης Ύλης

Για την επιτυχή παρασκευή ενός κεραμικού προϊόντος, με τις επιθυμητές ιδιότητες, είναι ιδιαίτερα σημαντική η σωστή επιλογή των πρώτων υλών. Τα ιστορικά παραδοσιακά κεραμικά έχουν κατά κανόνα, ως πρώτη ύλη τον πηλό (άργιλος), ο οποίος βρίσκεται σε αφθονία στην φύση και συνήθως χρησιμοποιείται αυτούσιος, όπως εξορύσσεται, χωρίς καμία άλλη επεξεργασία. Ο πηλός αποτελείται από ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά, που περιέχουν και άλλες ενώσεις, όπως οξειδία του σιδήρου, του μαγνησίου, του ασβεστίου, καθώς επίσης και κάποιες ποσότητες οργανικής ύλης. Τα οξειδία αυτά (κυρίως του σιδήρου) είναι υπεύθυνα για τους διάφορους χρωματισμούς του πηλού, καθώς επίσης και οι οργανικές ουσίες που του προσδίδουν ένα πιο σκούρο ή γκριζό χρώμα, λόγω του άνθρακα, ο οποίος εμπεριέχεται.

Ένα δεύτερο συστατικό αποτελεί η άμμος, κυρίως χαλαζιακής προέλευσης ( $\text{SiO}_2$ ). Ο χαλαζίας αποτελεί την πιο κοινή πρόσμιξη στους πηλούς και είναι σχετικά δύστηκτο ορυκτό (τήκεται σε θερμοκρασίες άνω των  $1710^\circ\text{C}$ ). Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες, ο χαλαζίας υφίσταται τρεις αλλαγές στην κρυσταλλική του δομή. Αυτές οι αλλαγές συμβαίνουν στους  $573^\circ\text{C}$  (ο α-χαλαζίας μετασχηματίζεται σε β-χαλαζίας), στους  $870^\circ\text{C}$  (ο β-χαλαζίας μετασχηματίζεται σε α-τριδυμίτη) και στους  $1470^\circ\text{C}$  (ο α-τριδυμίτης μετασχηματίζεται σε α-χριστοβαλίτης). Το τρίτο συστατικό που απαιτείται είναι το νερό, το οποίο ερχόμενο σε επαφή με τις υπόλοιπες πρώτες ύλες θα δώσει ένα εύπλαστο προϊόν, που στη συνέχεια θα μπορεί να μορφοποιηθεί.

Μια άλλη σημαντική πρώτη ύλη είναι οι άστριοι, με κυριότερους εκπροσώπους τον καλιούχο άστριο ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), τον νατριούχο άστριο ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) και τον ασβεστούχο άστριο ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). Οι άστριοι, είναι ευτηκτικά υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο του πορώδους, τήκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, χαρακτηρίζονται από μια μη πλαστική συμπεριφορά και

κατά την όπτηση διαχέονται σε όλη την μάζα του τελικού προϊόντος. Μαζί με την άργιλο και τον χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) αποτελούν τα βασικά συστατικά της πορσελάνης [1, 10].

### 2.3.2 Άλεση και Ανάμιξη Πρώτων Υλών

Οι πρώτες ύλες μετά την εξόρυξή τους περνούν συνήθως από μια διαδικασία άλεσης ή εκτριβής ( π.χ. θρυμματισμός σε μύλους) κατά την οποία, το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται. Στη συνέχεια ακολουθείται η διαδικασία του κοσκινίσματος, όπου γίνεται η διαλογή μεγεθών ώστε το τελικό προϊόν να έχει το απαιτούμενο εύρος μεγεθών σωματιδίων. Έπειτα, ακολουθεί η ύγρανση, που περιλαμβάνει την προσθήκη νερού, ώστε το υλικό να γίνει εύπλαστο και εργάσιμο. Τέλος, για να αποκτήσει το προϊόν την απαραίτητη ομοιογένεια εφαρμόζεται ανάμιξη των πρώτων υλών, χειρονακτικά ή με τη χρήση μηχανικών μέσων [10].

### 2.3.3 Μορφοποίηση

Η μορφοποίηση των κεραμικών πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους, ανάλογα με την χρήση που πρόκειται να βρει το κεραμικό, το σχήμα του, αλλά και τη χημική του σύσταση. Κατά την διαδικασία της μορφοποίησης εφαρμόζεται πίεση πάνω στην πρώτη ύλη για την διαμόρφωση του επιθυμητού σχήματος. Γενικά, οι μέθοδοι μορφοποίησης ιστορικών παραδοσιακών κεραμικών υλικών μπορούν να χωριστούν στις ξηρές και στις υγρές.

Στις ξηρές μεθόδους, ο πηλός είναι σχεδόν στεγνός (περιεκτικότητα σε νερό 0-10% κ.β.) και απαιτείται ισχυρή πίεση, με κατάλληλες μηχανές, για να μορφοποιηθεί στο επιθυμητό σχήμα. Στις υγρές μεθόδους, ο πηλός περιέχει αρκετή ποσότητα νερού ( 15-50% κ.β.), είναι εύπλαστος και μπορεί να μορφοποιηθεί με την άσκηση μικρής πίεσης, είτε χειρονακτικά, είτε με την χύτευση σε ειδικά καλούπια.

Η κάθε μια από τις παραπάνω μεθόδους έχει πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα. Οι υγρές μέθοδοι απαιτούν μικρότερη πίεση σε σχέση με τις ξηρές και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Ωστόσο, λόγω της αυξημένης περιεχόμενης υγρασίας, απαιτούν μεγαλύτερης διάρκειας ξήρανση, γεγονός που ενδεχομένως να αντισταθμίζει το ενεργειακό τους πλεονέκτημα. Επιπλέον, τα προϊόντα των υγρών μεθόδων παρουσιάζουν γενικά μεγαλύτερο πορώδες σε σχέση με τα προϊόντα που έχουν μορφοποιηθεί με τις ξηρές μεθόδους [7, 10].

### 2.3.4 Ξήρανση

Μετά την μορφοποίηση, το αντικείμενο περιέχει ένα μικρό ή μεγάλο ποσοστό υγρασίας, καθώς και άλλων προϊόντων απαραίτητων για την διευκόλυνση της μορφοποίησης. Αυτή η ποσότητα της υγρασίας πρέπει να απομακρυνθεί από την μάζα του προϊόντος υπό ήπιες συνθήκες, πριν το αντικείμενο οδηγηθεί στην όπτηση, με τη διαδικασία της ξήρανσης. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, το νερό απομακρύνεται και η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων μικραίνει, το οποίο γίνεται αντιληπτό σαν συρρίκνωση. Προκειμένου να αποφευχθούν η δημιουργία εσωτερικών τάσεων και μικρορωγμών στο προϊόν, θα πρέπει η εξάτμιση του νερού, άρα και κατ' επέκταση η ξήρανση, να γίνεται βαθμιαία και με ελεγχόμενη ταχύτητα [1, 11].

Με βάση την επιθυμητή ταχύτητα ξήρανσης διακρίνονται δυο βασικές μέθοδοι:

- Η φυσική ξήρανση
- Η τεχνητή ξήρανση

Η φυσική ξήρανση περιλαμβάνει την τοποθέτηση των προϊόντων σε σκεπασμένους χώρους που επιτρέπουν την κυκλοφορία του αέρα. Για περαιτέρω ξήρανση μπορούν να τοποθετηθούν στον ήλιο. Η ηλιακή αυτή έκθεση των κεραμικών πρέπει να αποφεύγεται στα αρχικά στάδια της ξήρανσης, ώστε να μην οδηγήσει σε υψηλούς ρυθμούς ξήρανσης και κατ' επέκταση πιθανές αστοχίες, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Η τεχνητή ξήρανση των κεραμικών πραγματοποιείται είτε σε ειδικούς θαλάμους ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας, που ονομάζονται ξηραντήρες, είτε σε περιοχές χαμηλής θερμοκρασίας εντός των κλιβάνων, στους οποίους επρόκειτο να γίνει μετέπειτα η όπτησή τους.

Η χαμηλή θερμοκρασία ξήρανσης των κεραμικών αντικειμένων αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα της φυσικής ξήρανσης, τόσο λόγω της μειωμένης ενεργειακής κατανάλωσης, όσο και της ομοιόμορφης ξήρανσής τους. Ωστόσο, παρουσιάζει δυο μεγάλα μειονεκτήματα, την απαίτηση μεγάλου χρόνου ξήρανσης και κατ' επέκταση την διάθεση μεγάλης στεγασμένης επιφάνειας [10].

### 2.3.5 Όπτηση

Το δεύτερο εξίσου σημαντικό στάδιο, μετά την επιλογή των πρώτων υλών, για τον σχεδιασμό και την απόκτηση των επιθυμητών ιδιοτήτων και της μικροδομής των κεραμικών, αποτελεί η όπτηση (ψήσιμο). Μετά την ξήρανση, τα κεραμικά υλικά οδηγούνται σε κλιβάνους (καμίνους, φούρνους) για να ψηθούν. Με την όπτηση, τα κεραμικά αποκτούν σταθερό σχήμα και συγκεκριμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, όπως μείωση του πορώδους, μηχανική αντοχή, σκληρότητα, στεγανότητα κ.α. Για το λόγο αυτό, η διαδικασία της όπτησης θα πρέπει να πραγματοποιείται μετά από προσεκτικό σχεδιασμό [1].

Κατά τη διάρκεια της όπτησης πραγματοποιούνται διάφορες αντιδράσεις στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, όπως για παράδειγμα, θερμικές διασπάσεις και

μετασχηματισμοί φάσεων. Ειδικότερα, στους 100-350 °C παρατηρείται η απομάκρυνση του νερού, ενώ μέχρι την θερμοκρασία των 700 °C επιτυγχάνεται πλήρη αφυδάτωση, καθώς απομακρύνεται και το χημικά δεσμευμένο νερό των ένυδρων αργιλοπυριτικών ενώσεων. Για αυτό το λόγο, ο πηλός χάνει την υδροπλαστικότητα του, ακόμα και αν ξανά βραχεί. Επιπλέον, σε αυτή τη θερμοκρασία καίγονται οι οργανικές ουσίες που πιθανόν υπάρχουν. Μέχρι τους 900 °C ολοκληρώνεται η οξείδωση ενώσεων του θείου και του άνθρακα και εκλύονται τα διοξείδια τους. Οι αντιδράσεις αυτές θα πρέπει να έχουν ολοκληρωθεί πριν η θερμοκρασία υπερβεί τους 900 °C, καθώς ακολουθεί η διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης, όπου κλείνουν οι πόροι και μπορεί να εγκλωβιστούν στη μάζα του υλικού τα αέρια, δημιουργώντας κενά, με αποτέλεσμα να επηρεάσουν τις μηχανικές ιδιότητες του κεραμικού υλικού. Ξεπερνώντας την θερμοκρασία αυτή αρχίζει η υαλοποίηση, δηλαδή η βαθμιαία δημιουργία υγρής υαλώδους μάζας, η οποία καταλαμβάνει ένα μέρος από τον όγκο των πόρων. Η υαλοποίηση οφείλεται στην τήξη εύτηκτων συστατικών (π.χ. αστρίων), αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά στα συνήθη δομικά υλικά, η έψηση διακόπτεται στο πρώτο στάδιο της υάλωσης ( 1200-1400 °C). Ο βαθμός υάλωσης εξαρτάται από την διάρκεια και θερμοκρασία όπτησης και επηρεάζει τις ιδιότητες του κεραμικού υλικού, προσδίδοντάς του υαλώδη όψη, στεγανότητα και σκληρότητα [10].

Ιδιαίτερη σπουδαιότητα, κατά την όπτηση, παρουσιάζει το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης. Κατά την διεργασία αυτή επέρχεται η δομική διασύνδεση των επί μέρους συστατικών ενός κεραμικού, με ταυτόχρονη μεταβολή του σχήματος και του μεγέθους των πόρων του, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ισχυρού και συμπαγούς σώματος. Αναλυτικότερα, η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται σε τρία κύρια στάδια. Στο αρχικό στάδιο σχηματίζονται “λαιοί” στα σημεία επαφής μεταξύ των κόκκων. Στο ενδιάμεσο στάδιο, καθώς προχωρά το φαινόμενο, οι “λαιοί” μεγεθύνονται, ενώνονται μεταξύ τους και αναπτύσσεται μια δομή που αποτελείται από διασυνδεδεμένους κυλινδρικούς πόρους και συνεχές στερεό. Στο τελικό στάδιο, οι κυλινδρικοί πόροι μετατρέπονται σε σφαιρικοί και απομονώνονται ως φυσαλίδες μέσα στη μάζα του στερεού.

Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των πρώτων υλών του κεραμικού, η πυροσυσσωμάτωση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες. Έτσι υπάρχει η πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση, όπου όλα τα συστατικά του κεραμικού είναι στερεά, η πυροσυσσωμάτωση σε υγρή φάση, γνωστή και ως υαλοποίηση, όπου μια ή περισσότερες φάσεις τήκονται παράγοντας μια υγρή φάση και απαντάται ευρέως στα παραδοσιακά κεραμικά (π.χ. στην πορσελάνη) και η πυροσυσσωμάτωση μέσω ενός αντιδρώντος υγρού, όπου παράγεται κάποιο υγρό, το οποίο αντιδρά με την εναπομείνουσα στερεά φάση του συστήματος [3, 10].

Η διαδικασία της όπτησης επηρεάζει σημαντικά τόσο τα φυσικά όσο και τα χημικά χαρακτηριστικά του προϊόντος, καθώς και την ικανότητά του να αντέχει στην διάβρωση, υπό διάφορες κλιματικές συνθήκες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία όπτησης παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του βαθμού

υαλοποίησης και της αντίστασης του τούβλου στη φθορά. Είναι ευρέως αποδεκτό ότι τα τούβλα που υποβάλλονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπτησης παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Επιπλέον, η παρατεταμένη περίοδος θέρμανσης συμβάλλει στην παραγωγή προϊόντος υψηλότερης ποιότητας [12].

### 2.3.6 Ψύξη

Όταν ολοκληρωθεί η όπτηση, τα κεραμικών αφήνονται να κρυώσουν αργά ( 48 ώρες, ως μερικές ημέρες), γιατί η απότομη ψύξη μπορεί να προκαλέσει μικρορωγμές και γενικότερα κακής ποιότητας υλικά. Σε ορισμένες εφαρμογές ο συνολικός κύκλος όπτησης – ψύξης μπορεί να διαρκέσει αρκετές ημέρες έως και μια εβδομάδα [10].

## Κεφάλαιο 3ο: Φθορά Παραδοσιακών Κεραμικών Υλικών

Η φθορά στα κεραμικά, όπως και στα μέταλλα, λέγεται και διάβρωση [11]. Με τον όρο φθορά εννοείται η αλλοίωση των χαρακτηριστικών (ορυκτολογικών, υφής κ.ά.), των ιδιοτήτων (φυσικών, μηχανικών, φυσικοχημικών), της συνοχής και της εμφάνισης ενός υλικού, κατά την διάρκεια της ζωής του. Για τον έλεγχο της ποιότητας και κατά επέκταση για την αξιολόγηση της φθοράς των υλικών είναι αναγκαία η γνώση της χημικής σύστασης, της μικροδομής, και των ιδιοτήτων τους, σε συνάρτηση με την αλληλεπίδρασή τους με το περιβάλλον και τον χρόνο. Η φθορά μπορεί να είναι Φυσική ή Μηχανική, Χημική και Βιολογική [13].

Η φθορά των κεραμικών οφείλεται σε ενδογενείς παράγοντες (σχετίζονται με τα υλικά και τις τεχνικές κατασκευής των κεραμικών) και εξωγενείς παράγοντες (επίδραση του περιβάλλοντος.). Στους ενδογενείς παράγοντες περιλαμβάνονται οι παράγοντες φθοράς που έχουν σχέση με τις προσμίξεις που έγιναν στην πρώτη ύλη των κεραμικών και με το τρόπο που αυτά έχουν κατασκευαστεί. Ενδεικτικά, η ενδογενής διάβρωση των κεραμικών υλικών μπορεί να χαρακτηριστεί ως:

- Ατέλειες κατά την όπτηση ( ψήσιμο σε χαμηλή θερμοκρασία, απότομη αύξηση της θερμοκρασίας, μη σταδιακό ρυθμό ξήρανσης).
- Προσμίξεις ανθρακικού ασβεστίου. Η πρόσμιξη ανθρακικού ασβεστίου σε ένα κεραμικό δομικό υλικό δημιουργεί αλκαλικό περιβάλλον, που καθιστά το υλικό ευπαθές σε όξινη προσβολή (όξινη βροχή για κεραμικό εκτεθειμένο σε ατμοσφαιρική ρύπανση, όξινα νερά του υπεδάφους, χρήση οξέων για καθαρισμό των επικαθίσεων στο υλικό).
- Διαφορά στον συντελεστή θερμικής συστολής - διαστολής κατά την έκθεση των υλικών στο περιβάλλον καθώς αυτά υπόκεινται σε κύκλους θέρμανσης – ψύξης [9].

Στους εξωγενείς παράγοντες φθοράς των κεραμικών δομικών υλικών, ενδεικτικά, περιλαμβάνονται:

- Οι μηχανικές καταπονήσεις από υπερκείμενες πιέσεις (εφελκυστικές, ή θλιπτικές τάσεις, ανάπτυξη τάσεων λόγω θερμοκρασιακών μεταβολών, τριβή κ.α.),
- Η κατανομή, ο προσανατολισμός και η ένταση των περιβαλλοντικών παραγόντων, ανάλογα με τη θέση προσανατολισμού του δομικού υλικού
- Το μικροκλίμα και το νερό, όπως η σχετική υγρασία ή οι βροχοπτώσεις.
- Η τριχοειδής αναρρίχηση του νερού με διαλυτά άλατα, με αποτέλεσμα τη σαθρότητα ή τη ρηγμάτωση του κεραμικού υλικού, λόγω της αύξησης του όγκου τους. κατά την πιθανή κρυστάλλωσή τους.
- Ο παγετός, με αποτέλεσμα την γενικότερη αποδιοργάνωση του κεραμικού υλικού ή την παρουσία λεκέδων στην επιφάνειά του.
- Οι βιολογικοί παράγοντες

- Τυχόν προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης [13].

### 3.1 Παράγοντες Φθοράς

Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στα παραδοσιακά δομικά κεραμικά και προκαλούν φθορά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: α) φυσικοί ή μηχανικοί, που περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων το νερό, τις μεταβολές της θερμοκρασίας, τα μόνιμα και μεταβλητά φορτία, β) χημικοί, στους οποίους ανήκουν τα διαλυμένα στο νερό άλατα, τα οξέα της ατμόσφαιρας και γ) βιολογικοί, όπως βακτήρια, μύκητες κ.ά.. Δεν είναι απαραίτητο να εμφανίζονται όλοι αυτοί οι παράγοντες ταυτόχρονα, καθώς, ένας μόνο από αυτούς μπορεί να επηρεάσει το υλικό, ενώ κάποιος ενδέχεται να έχουν ελάχιστες επιπτώσεις, ανάλογα με το υλικό και τις συνθήκες [8].

#### 3.1.1 Νερό

Η πήξη του νερού αποτελεί μία από τις κύριες μηχανικές δράσεις που προκαλούν διάβρωση στα δομικά υλικά, ειδικά όταν η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι χαμηλότερη από το μηδέν. Κατά την απορρόφηση νερού από τα υλικά, είτε μέσω βροχής είτε μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης, το νερό μετατρέπεται σε πάγο και διογκώνεται μέχρι και 10%. Αυτή η διόγκωση δημιουργεί πιέσεις εντός των πόρων του υλικού, με αποτέλεσμα να υποστούν αλλοιώσεις στη μηχανική αντοχή τους, λόγω του επαναλαμβανόμενου κύκλου της πήξης-τήξης του νερού. Τα υλικά υφίστανται ρήξεις (ρηγματώσεις), ενώ παρατηρείται και διάβρωση της επιφάνειάς τους (π.χ. απολέπιση). Η ποσότητα νερού που απορροφάται εξαρτάται από τον συνολικό όγκο των πόρων, την κατανομή τους και τη γεωμετρία τους. Η ένταση της απορρόφησης εξαρτάται από την διάμετρο των τριχοειδών, ενώ, η τάση προς αναρρίχηση του νερού αυξάνει καθώς η διάμετρος ελαττώνεται. Το μέγεθος των αλλοιώσεων του υλικού εξαρτάται από αυτές τις ιδιότητες, με αποτέλεσμα, για παράδειγμα, τα παραδοσιακά κεραμικά με μεγάλο πορώδες να είναι σε θέση να απορροφούν μεγαλύτερη ποσότητα νερού σε σύγκριση με λιγότερο πορώδη υλικά [13].

#### 3.1.2 Διαλυτά Άλατα

Τα διαλυτά άλατα, μαζί με το νερό, αποτελούν τους κυριότερους παράγοντες φθοράς των κεραμικών υλικών. Η κρυστάλλωσή τους είναι στην πραγματικότητα η αιτία των φαινομένων φθοράς που τόσο συχνά εμφανίζονται στις επιφάνειες: έλλειψη συνοχής, απολέπιση, εξανθήσεις, διόγκωση κ.ά.. Τα άλατα αυτά μεταφέρονται στα πορώδη υλικά από το νερό της βροχής, τα υπόγεια νερά με τριχοειδή αναρρίχηση, την ατμοσφαιρική ρύπανση, τα θαλάσσια αερολύματα κ.ά.. Τα διαλυτά άλατα, είναι κυρίως θειικά, ανθρακικά, νιτρικά και χλωριούχα.



Όταν το νερό που μεταφέρει τα άλατα μέσω των πορωδών υλικών εξατμίζεται, για παράδειγμα λόγω μεταβαλλόμενων κλιματικών συνθηκών, το διάλυμα γίνεται πιο συμπυκνωμένο. Μόλις το διάλυμα γίνει υπέρκορο σε άλατα οι κρύσταλλοι κατακρημνίζονται και δημιουργούν τόσο επιφανειακές εξανθήσεις όσο και υποεξανθήσεις ή κρυπτοεξανθήσεις κάτω από το επιφανειακό στρώμα του υλικού. Ένα άλας είναι δυνατό να κρυσταλλωθεί μόνο όταν ο περιβάλλον αέρας έχει τιμή σχετικής υγρασίας μικρότερη από του κορεσμένου διαλύματος του άλατος στην ισορροπία [13, 14].

### 3.1.3 Βιολογικοί παράγοντες

Οι κύριοι βιολογικοί παράγοντες που προκαλούν φθορές στα δομικά κεραμικά υλικά είναι οι μύκητες, τα βακτήρια, τα φύκη, οι λειχήνες και τα βρύα που είναι ζωντανοί οργανισμοί. Αυτοί οι μικροοργανισμοί ευνοούνται από το περιβάλλον που συνδυάζει υγρασία, μέτριες θερμοκρασίες, οργανικές ουσίες, φως κ.ά..

- Οι Μύκητες αναπτύσσονται σε όξινο περιβάλλον, τρέφονται με πολύ λίγο οργανικό υλικό, διατηρούνται με μόνη την υγρασία του αέρα και αντέχουν την έλλειψη φωτός. Γενικότερα, προκαλούν λεκέδες στην επιφάνεια του κεραμικού και μετατρέπουν σε υδατοδιαλυτές ενώσεις διάφορα αδιάλυτα συστατικά, με αποτέλεσμα μετά την απομάκρυνση τους να παρατηρείται αύξηση του πορώδους του κεραμικού και κατ' επέκταση μείωση της αντοχής του.
- Τα βακτήρια είναι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται σε αλκαλικό περιβάλλον και τα κυριότερα αυτότροφα είδη τους παράγουν θειικό οξύ, με τη οξειδωση θειούχων ενώσεων που διαλύει τις ανθρακικές προσμίξεις του κεραμικού. Άλλα βακτήρια προκαλούν αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων με παραγωγή αμμωνίας που αντιδρά με το όξινο υλικό του κεραμικού ή νιτρικού οξέος που διαλύει τις ανθρακικές προσμίξεις του κεραμικού. Τα ετερότροφα βακτήρια παράγουν οργανικά οξέα που διαβρώνουν επίσης τις ανθρακικές προσμίξεις του κεραμικού.
- Τα φύκη αναπτύσσονται όπου υπάρχει ο συνδυασμός υγρασίας, θερμοκρασίας και φωτός. Ειδικότερα τα χλωροφύκη αντέχουν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασίας και οξύτητας. Γενικά, τα φύκη προκαλούν διάβρωση των ανθρακικών προσμίξεων του κεραμικού και απομάκρυνσή τους.
- Οι λειχήνες αναπτύσσονται κυρίως σε ασβεστολιθικά υλικά αλλά κάποια είδη λειχήνων αναπτύσσονται και σε αργιλοπυριτικά υλικά. Η δράση τους οφείλεται στην μηχανική καταπόνηση που προκαλούν στο υλικό και την χημική δράση τους με οξαλικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα [9].

## Κεφάλαιο 4ο: Χαρακτηριστικές παράμετροι παραδοσιακών κεραμικών

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι των παραδοσιακών οπτόπλινθων Βελγίου που θα προσδιοριστούν στην παρούσα εργασία αφορούν τη χημική σύσταση, χρωματικές παράμετροι, παράμετροι μικροδομής και η υδατοαπορροφητικότητα τους.

### 4.1 Πορώδες

Το πορώδες είναι ένα θεμελιώδες χαρακτηριστικό των δομικών υλικών, που παίζει καθοριστικό ρόλο στην επίδραση των φυσικών ιδιοτήτων τους, συμπεριλαμβανομένης της ανθεκτικότητας και της μηχανικής αντοχής. Το πορώδες αναφέρεται στην παρουσία κενών, που υπάρχουν σε όλη τη στερεή δομή, με τη μορφή πόρων, κοιλοτήτων και ρωγμών, διαφόρων διαστάσεων και διαμορφώσεων. Ως πορώδες ορίζεται το ογκομετρικό κλάσμα των πόρων ενός υλικού και μπορεί να πάρει τιμές από 0 (μη πορώδες ή συμπαγές υλικό) έως και πάνω από το 90% του συνολικού του όγκου. Έτσι, έχουμε  $\Pi = V_p / (V_p + V_s)$  όπου  $\Pi$  είναι το πορώδες,  $V_p$  είναι ο όγκος των πόρων και  $V_s$  είναι ο όγκος που καταλαμβάνει το στερεό. Είναι προφανές ότι, το άθροισμα  $V_p + V_s$  είναι ο συνολικός όγκος που καταλαμβάνει το υπό μελέτη δείγμα και ότι, το πορώδες είναι ένας καθαρός αριθμός, που συνήθως εκφράζεται ως ποσοστό % [6, 15].

Το πορώδες στα κεραμικά δομικά υλικά εξαρτάται από τη σύσταση του αρχικού πηλού, από την κατεργασία του πριν το ψήσιμο και την θερμοκρασία και διάρκεια όπτησης. Ποιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την εξάρτηση του πορώδους από τη θερμοκρασία παρατηρείται ότι: σε θερμοκρασίες κάτω των 800°C το πορώδες αυξάνεται καθώς τα οργανικά και τα πτητικά υλικά εξαχνώνονται. Σε θερμοκρασίας μεγαλύτερες των 800°C το πορώδες ελαττώνεται, καθώς συσσωματώνονται τα σωματίδια του πηλού. Τέλος, περίπου στους 1100°C το πορώδες ελαχιστοποιείται [10].

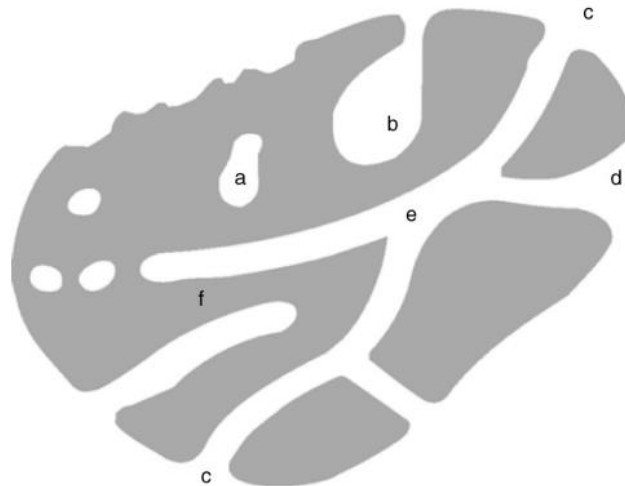
Το πορώδες, ως χαρακτηριστική παράμετρος, χρησιμεύει για τον χαρακτηρισμό των υλικών, την πρόβλεψη της απόκρισής τους σε συνθήκες διάβρωσης, την εκτίμηση της έκτασης της φθοράς και τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας των επεμβάσεων συντήρησης [15].

#### 4.1.1 Ταξινόμηση των Πόρων

Οι πόροι μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη τυπολογία και το μέγεθός τους ως εξής:

##### Τύποι Πόρων

- Κλειστοί πόροι: Πόροι που είναι πλήρως απομονωμένοι από την εξωτερική επιφάνεια, δεν έχουν καμία σύνδεση μεταξύ τους και δεν είναι διαπερατοί από κάποιο ρευστό. Ενώ αυτοί οι πόροι δεν επηρεάζουν τη διαπερατότητα ή την κίνηση των υγρών μέσα στα υλικά, επηρεάζουν την πυκνότητα, καθώς και τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες.
- Ανοικτοί πόροι: Πόροι που συνδέονται με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού και επομένως είναι διαπερατοί από το νερό και έχουν άμεση σχέση με τα φαινόμενα φθοράς.
- Νεκρού Άκρου: Ανοικτοί πόροι που έχουν μια είσοδο αλλά δεν είναι διαπερατοί. Έτσι, τα ρευστά μπορούν να εισέλθουν σε αυτούς τους πόρους, αλλά είναι δύσκολο να εξέλθουν από αυτούς.
- Μελανοδοχεία: Πόροι που έχουν περισσότερα από ένα στενά ανοίγματα, που τους καθιστά δύσκολα διαπερατούς από ρευστά.



**Εικόνα 1.** Είδη πόρων: a) κλειστός πόρος, b) πόρος σχήματος μελανοδοχείου κλειστός στο ένα άκρο, c) κυλινδρικοί πόροι που είναι ανοικτοί και στα δύο άκρα, d) Ανοικτός πόρος σε σχήμα χωνιού, e) κυλινδρικός ανοικτός διασυνδεδεμένος πόρος, f) κυλινδρικός πόρος που είναι ανοικτός μόνο στο ένα άκρο.

Σε κάθε πορώδες υλικό οι κλειστοί πόροι δεν είναι διαπερατοί από κάποιο ρευστό. Έτσι, το σύνολο των πόρων που είναι διαπερατοί από ρευστά αναφέρεται στο ανοικτό πορώδες, ενώ, το ενεργό πορώδες αναφέρεται σε εκείνους τους πόρους που επικοινωνούν μεταξύ τους και με αυτό τον τρόπο διευκολύνουν την κίνηση ενός ρευστού μέσα στο υλικό [15].

### Μέγεθος Πόρων

Η ύπαρξη του πορώδους, καθώς και το μέγεθος των πόρων επηρεάζουν τις βασικές ιδιότητες των κεραμικών. Τα πορώδη υλικά ταξινομούνται σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο IUPAC, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων που περιέχουν, σε τρεις κατηγορίες:

- τα μικροπορώδη με μεγέθη πόρων  $< 2\text{nm}$

- τα μεσοπορώδη με μεγέθη πόρων μεταξύ 2 –50nm
- τα μακροπορώδη με μεγέθη πόρων > 50nm.

Οι διαστάσεις, το μέγεθος και η διασύνδεση των πόρων αποτελούν θεμελιώδη στοιχεία για τη διαμόρφωση των ιδιοτήτων των υλικών και την αξιολόγηση της καταλληλότητάς τους για κατασκευαστικούς σκοπούς. Η έκταση του πορώδους σε διάφορα υλικά μπορεί να είναι επωφελής σε ορισμένες εφαρμογές, όπως ο ιδιαίτερα πορώδης σοβάς που διευκολύνει τη μετάδοση των υδρατμών. Αντίθετα, το υπερβολικό πορώδες μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την απόδοση σε άλλες περιπτώσεις, όπως η αυξημένη ευαισθησία σε φθορά των πολύ πορωδών υλικών [15]. Το πορώδες και ειδικότερα η κατανομή μεγέθους πόρων, ιδίως στα τούβλα, έχουν θεωρηθεί ως βασικοί παράμετροι, για την πρόβλεψη της ανθεκτικότητας του υλικού, έναντι φαινομένων διάβρωσης, σε επιθετικές περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. προσβολή και διάλυση λόγω όξινης βροχής, κρυστάλλωση αλάτων και κύκλοι ψύξης-απόψυξης) [16].

Η παρουσία μεγάλου όγκου πόρων μικρότερων των 0,5 μm είναι επιζήμια τόσο στους κύκλους ψύξης - απόψυξης όσο και στις διεργασίες κρυστάλλωσης αλάτων. Είναι ευρέως αποδεκτό ότι, οι μικροί πόροι (με ακτίνα κάτω των 0,5μm) διευκολύνουν τη δημιουργία υψηλών πιέσεων κρυστάλλωσης, λόγω του υψηλού συντελεστή κορεσμού (ο οποίος περιγράφει πόσος από το συνολικό χώρο των πόρων είναι προσβάσιμος στην απορρόφηση νερού) και του ανεπαρκούς χώρου για κρυσταλλική διαστολή. Τα υλικά τοιχοποιίας με άφθονους μεγάλους πόρους (0,5 - 5 μm) είναι γενικά πιο ανθεκτικά στους κύκλους ψύξης-απόψυξης και στην κρυστάλλωση των αλάτων, καθώς οι πόροι αυτοί έχουν ασθενή ροφητική ικανότητα και επαρκή χώρο για την απελευθέρωση της πίεσης κρυστάλλωσης. Οι πόροι με ακτίνες μεγαλύτερες από 5 μm συνήθως δεν γεμίζουν με κρυστάλλους αλάτος [16, 31].

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι μέτρησης του πορώδους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η μέτρηση του πορώδους γίνεται με πορομετρία υδραργύρου, με δοκιμές υδαταπορρόφησης, μέσω εμβάπτισης σε νερό και μέσω τριχοειδών, οι οποίες περιγράφονται στο πειραματικό μέρος.

#### 4.2 Υδαταπορροφητικότητα

Υδαταπορροφητικότητα είναι η ιδιότητα που έχουν τα πορώδη υλικά να απορροφούν χωρίς εξωτερική πίεση νερό. Η υδαταπορροφητικότητα των κεραμικών δομικών υλικών εξαρτάται από την πυκνότητα, το πορώδες και το είδος, μέγεθος και βαθμό επικοινωνίας των πόρων. Όσο πιο μεγάλο είναι το πορώδες τόσο πιο μεγάλη απορροφητικότητα παρουσιάζει. Μεγάλοι και ευθύγραμμοι πόροι, ανεξάρτητα από την πυκνότητα, διευκολύνουν τη δίοδο του νερού, ενώ μικροί πόροι με δαιδαλώδη διάταξη ή κλειστοί πόροι τη δυσκολεύουν ή την καθιστούν αδύνατη. Η υδαταπορροφητικότητα μετριέται με το βάρος του νερού που απορροφά η μονάδα

βάρους του υλικού και εκφράζεται με το λόγο του βάρους του απορροφώμενου νερού προς το βάρος του υλικού, επί τοις εκατό. Για την ποσοτική εκτίμηση της υδαταπορρόφησης, η οποία αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο για την επιδεκτικότητα στη φθορά και τη συμπεριφορά στη τριχοειδή αναρρίχηση, χρησιμοποιείται ο συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης, ο οποίος εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο οι τριχοειδείς πόροι των δομικών υλικών απορροφούν νερό [10]. Ο συντελεστής αυτός θα αναλυθεί παρακάτω.

### 4.3 Χρωματικές Παράμετροι

Το χρώμα ενός τούβλου εξαρτάται από διάφορους ειδικούς παράγοντες της πρώτης ύλης, συμπεριλαμβανομένης της αρχικής ορυκτολογικής σύνθεσης του πηλού και της ομοιογένειάς του, της παρουσίας οργανικών ενώσεων, του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου και της περιεκτικότητας σε σίδηρο. Από την περιεκτικότητα σε αυτές τις προσμίξεις εξαρτώνται οι ιδιότητες, η συμπεριφορά αλλά και το χρώμα του τελικού προϊόντος. Οι καθαρές άργιλοι περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό καολίνη  $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$  με λευκό ή ανοικτό κίτρινο χρώμα, οι κόκκινες άργιλοι περιέχουν οξειδία του σιδήρου (π.χ.  $Fe_2O_3$ ), οι οργανικές προσμίξεις δίνουν γκρι, μπλε και μαύρο χρώμα, λόγω του άνθρακα που περιέχουν [7].

Οι εξωγενείς παράγοντες που επηρεάζουν την χρωματική απόχρωση των οπτόπλινθων είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος ψησίματος, ο χρόνος κατά τον οποίο διατηρήθηκε σταθερή η θερμοκρασία και οι οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες κατά το ψήσιμο και την ψύξη, αλλά και η θέση του τούβλου στον κλίβανο και ο τύπος των καυσίμων που χρησιμοποιούνται. Σε μια οξειδωτική ατμόσφαιρα κλιβάνου, το χρώμα του κεραμικού προϊόντος που περιέχει οξειδία του σιδήρου, γίνεται προοδευτικά κόκκινο, πράγμα που οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό αιματίτη ( $Fe_2O_3$ ), ενώ σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, περίπου στους  $1100^{\circ}C$  το χρώμα σκουραίνει, λόγω της διάσπασης του αιματίτη. Σε μια αναγωγική ή ουδέτερη ατμόσφαιρα του κλιβάνου τα οξειδία του σιδήρου είναι δυνατό να αναχθούν σε μαγνητίτη ( $Fe_3O_4$ ) ή  $FeO$ , που είναι και τα δύο μαύρα στο χρώμα και κατά επέκταση το τελικό προϊόν να έχει γκριζό χρώμα προς το μαύρο [17]. Η οξειδωτική και η αναγωγική ατμόσφαιρα μέσα στον κλίβανο είναι δυο ακραίες καταστάσεις ωστόσο, σε μια γενικά αναγωγική ατμόσφαιρα μπορεί να υπάρχουν σημεία του κλιβάνου που η ατμόσφαιρα να είναι οξειδωτική με περίσσεια οξυγόνου. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε περισσότερο στους πρωτόγονους κλιβάνους, με αποτέλεσμα στο ίδιο το κεραμικό να υπάρχουν κόκκινες και μαύρες περιοχές, χωρίς να υπάρχει διαφορά στη σύσταση της πρώτης ύλης [9].

Το εσωτερικό χρώμα ενός τούβλου μπορεί να διαφέρει από αυτό της επιφάνειάς του, εάν οι παραπάνω παράγοντες ποικίλλουν μεταξύ της επιφάνειας και του πυρήνα του τούβλου, αλλά και από την παρουσία κηλίδων πλούσιων σε σίδηρο ή

οργανική ύλη. Μερικά τούβλα έχουν «μαύρο» πυρήνα που προκύπτει είτε, από την ατελή οξείδωση του σιδήρου, στο κέντρο του τούβλου είτε, από την παρουσία άνθρακα στην ακατέργαστη άργιλο, καθώς και από υπερβολικά πυκνό μείγμα ή υπερβολικά γρήγορη ξήρανση ή όπτηση. Αυτοί οι παράγοντες εμποδίζουν την κυκλοφορία του οξυγόνου μέσα στο τούβλο και έτσι δημιουργείται οξείδωση, μόνο στην επιφάνεια του τούβλου. Οι κόκκινες κηλίδες στο ψημένο τούβλο αντιστοιχούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου [17].

#### 4.4 Χημική σύσταση της πρώτης ύλης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα κεραμικά προϊόντα κατασκευάζονται από ένα μείγμα αργίλου, άμμου, νερού και άλλων προσμείξεων όπως οξείδια του σιδήρου, του μαγνησίου, του ασβεστίου, καθώς επίσης και κάποιες ποσότητες οργανικής ύλης. Η σύσταση της πρώτης ύλης αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο των κεραμικών υλικών καθώς επηρεάζει τις ιδιότητές τους. Μεγάλη περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε άμμο (> από 50%) δίνει τούβλα με μεγάλο πορώδες. Αντίθετα, μικρή περιεκτικότητα άμμου προκαλεί παραμορφώσεις του υλικού, κατά την ξήρανση, διότι το μείγμα είναι πολύ παχύ και πυκνό. Η παρουσία ή η απουσία ανθρακικών αλάτων επηρεάζει έντονα την ανάπτυξη του πορώδους και κατά επέκταση την υφή και τις φυσικομηχανικές ιδιότητες των κεραμικών. Στα κεραμικά που είναι πτωχά σε ανθρακικά (κάτω από 6%) κατά την όπτηση διατηρούνται ο χαλαζίας, οι άστριοι και οι μίκες. Επιπλέον, σε αναγωγική ατμόσφαιρα όπτησης σχηματίζεται δίκτυο φυσαλίδων (bloating pores) [7, 10].

## Κεφάλαιο 5ο: Παραδοσιακοί Οπτόπλινθοι Βελγίου

Στο Βέλγιο υπάρχουν πολλοί τύποι πηλού και οι οπτόπλινθοι χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στις κατασκευές, συχνά σε συνδυασμό με την πέτρα, λόγω της τοπικής διαθεσιμότητας και επειδή η τιμή του οικοδομικού υλικού επηρεάζεται έντονα από την απόσταση της μεταφοράς. Παλαιοζωικοί και μεσοζωικοί χαλαζίτες, σχιστόλιθοι, ασβεστόλιθοι και ψαμμίτες είναι διαθέσιμοι κυρίως στην περιοχή του νότιου Βελγίου. Αν και έχουν δημοσιευτεί πολλές μελέτες για την παραγωγή οπτόπλινθων σε διάφορες ευρωπαϊκές χώρες, δεν υπάρχει ιδιαίτερη βιβλιογραφική αναφορά, που αφορά παραδοσιακούς οπτόπλινθους του Βελγίου.

Η πρώτη ύλη για την κατασκευή τούβλων απαντάται σε κάθε βελγική επαρχία και οι περισσότερες μεγάλες πόλεις και χωριά πιθανότατα τροφοδοτούνταν, είτε από τοπικά πλινθοκεραμοποιεία, είτε από τούβλα που μεταφέρονταν από γειτονικές περιοχές. Ενώ τα τούβλα χρησιμοποιούνται στο Βέλγιο από τη ρωμαϊκή εποχή, φαίνεται να παρήχθησαν για πρώτη φορά στην κομητεία της Φλάνδρας, στις αρχές του 13ου αιώνα και για την κατασκευή τους χρησιμοποιήθηκαν χαμηλής ποιότητας, πιο χονδρόκοκκοι άργιλοι. Παρότι, η καταστροφή των αρχείων, το 1695 (μετά τον βομβαρδισμό της πόλης των Βρυξελλών από τους στρατούς του Λουδοβίκου XIV) προκάλεσε ανεπανόρθωτη απώλεια πληροφοριών, αρχειακές πηγές μαρτυρούν την συνύπαρξη τοπικής παραγωγής οπτόπλινθων στο Βέλγιο και εισαγόμενων οικοδομικών υλικών.

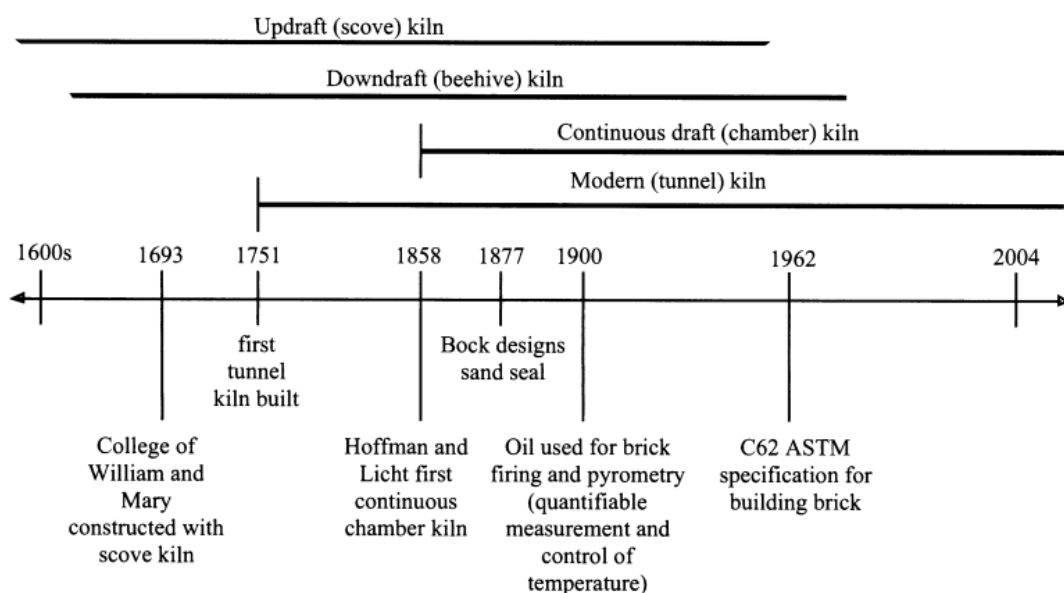
Κατά τη διάρκεια του 13ου αιώνα η δόμηση του Βελγίου βασιζόταν κυρίως στο ξύλο, το χώμα και την πέτρα, αλλά η υιοθέτηση του τούβλων, στα τέλη του 13ου αιώνα, άλλαξε ριζικά τις μεθόδους δόμησης και διαμόρφωσε την όψη των πόλεων, όπως τις ξέρουμε σήμερα. Αυτή η περίοδος αποτελεί μια φάση βαθιάς μεταμόρφωσης στην παραγωγή τούβλων στο Βέλγιο, καθώς και την αλλαγή των μεθόδων ψησίματος των τούβλων [17].

### 5.1 Μέθοδοι Όπτησης Παραδοσιακών Οπτόπλινθων – Τύποι Κλιβάνων

Τα τούβλα, που παρασκευάστηκαν πριν από τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα, παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα μεταβλητότητας στην εμφάνιση, τη γεωμετρία, το χρώμα και τις μηχανικές ιδιότητες. Η έλλειψη ομοιομορφίας, μεταξύ των ιστορικών οπτόπλινθων, μπορεί να οφείλεται στις μεθόδους μορφοποίησης και όπτησης, καθώς και στη σύνθεση των πρώτων υλών τους. Αν και οι κλίβανοι των προηγούμενων εποχών βελτιώνονταν συνεχώς, ως προς την ενεργειακή απόδοση, τα προϊόντα τους συνέχισαν να είναι εξαιρετικά ασυνεπή στην εμφάνιση και την απόδοση μέχρι την εισαγωγή των μη σταθερών κλιβάνων. Μπορεί να παρουσιαστεί τεράστια διακύμανση των τούβλων μεταξύ των δύο τύπων κλιβάνων. Για τους σταθερούς κλιβάνους η διακύμανση αυτή παρατηρείται ακόμη και εντός μιας παρτίδας όπτησης.



Η μεταβλητότητα των διαστάσεων και της συμπεριφοράς του τούβλου μπορεί να θεωρηθεί άμεσο αποτέλεσμα της διαδικασίας όπτησης, η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του κλιβάνου.



**Εικόνα 2.** Χρονοδιάγραμμα της ανάπτυξης των διάφορων τύπων κλιβάνου.

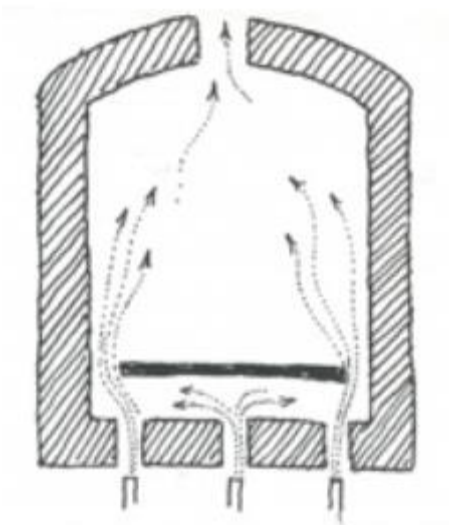
Οι κλιβάνοι διαφέρουν παραδοσιακά ανάλογα με τον τύπο καυσίμου, την απόδοση, τη θέση της πηγής θερμότητας, την κατανομή της θερμότητας καθώς και τη συνέχειά της. Οι κλιβάνοι διακρίνονται με βάση την μονιμότητα ή όχι, της θέσης των τούβλων σε σταθερούς (stationary kilns) και σε μη σταθερούς κλιβάνους (non-stationary kilns). Οι σταθεροί κλιβάνοι χωρίζονται στους κλιβάνους ανοδικού ρεύματος (updraft kilns), στους κλιβάνους καθοδικού ρεύματος (downdraft kilns), καθώς και στους κλιβάνους συνεχούς ρεύματος (continuous draft kilns). Οι μη σταθεροί κλιβάνοι είναι κυρίως τύπου σήραγγας (tunnel kiln). Μέχρι τον 20<sup>ο</sup> αιώνα, όλοι οι κλιβάνοι ήταν σταθεροί. Η πορεία της εξέλιξης των σταθερών κλιβάνων από τους κλιβάνους ανοδικού ρεύματος στους κλιβάνους καθοδικού ρεύματος και στη συνέχεια στους κλιβάνους συνεχούς ρεύματος παρέχει τη βάση για την ανάπτυξη των μη σταθερών κλιβάνων τύπου σήραγγας [18].

### 5.1.1 Κλιβάνος Ανοδικού Ρεύματος

Οι κλιβάνοι ανοδικού ρεύματος (Εικ. 3) χρονολογούνται από την εποχή των αρχαίων Ελλήνων και έχουν παραμείνει σχετικά αμετάβλητοι, ως προς τα βασικά χαρακτηριστικά τους, μέχρι σήμερα. Οι κλιβάνοι αυτοί περιλαμβάνουν ένα χώρο για την τοποθέτηση των τούβλων, οπές στο κατώτερο μέρος για την εισαγωγή του καυσίμου και έναν μηχανισμό καμινάδας από πάνω.

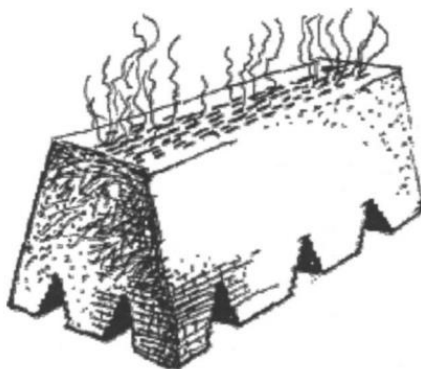


### Updraft Kiln



**Εικόνα 3.** Κλίβανος ανοδικού ρεύματος.

Μια πρωτόγονη αλλά δημοφιλής παραλλαγή, ήταν ο κλίβανος πεδίου (Εικ. 4). Χρησιμοποιήθηκε εκτενώς τον 18<sup>ο</sup> αιώνα, με περιορισμένη συνέχιση της χρήσης του τον 20<sup>ο</sup> αιώνα. Αυτός ο προσωρινός κλίβανος κατασκευαζόταν από ακατέργαστα τούβλα, που ψήνονταν ως μέρος της συνολικής διαδικασίας. Έτσι, ορισμένα από τα τούβλα, που ψήνονταν, στοιβάζονταν για να σχηματίσουν την εξωτερική δομή του κλίβανου. Τα τούβλα τοποθετούνταν σε σωρούς, δημιουργώντας την όψη ενός μακρόστενου ορθογωνίου με ελαφρώς κεκλιμένες πλευρές, και στοιβάζονταν στρατηγικά, ώστε να επιτρέπουν στις φλόγες και τη θερμότητα να έχουν πρόσβαση σε διαφορετικά τμήματα της σωρού, μέσω "διαδρόμων". Σε ένα μόνο ψήσιμο μπορούσαν να ψηθούν 40.000-50.000 τούβλα.



**Εικόνα 4.** Κλίβανος πεδίου.

Για τους κλίβανους πεδίου, αρχικά ως καύσιμο χρησιμοποιούνταν χαμόκλαδα και στη συνέχεια κάρβουνο. Οι φωτιές τροφοδοτούνταν για μια εβδομάδα και στη

συνέχεια οι τρύπες εισόδου της φωτιάς καλύπτονταν με τούβλα και κονίαμα για να αποτραπεί η διαφυγή της θερμότητας. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, οι φωτιές έσβηναν, αλλά το μεγαλύτερο μέρος της θερμότητας παρέμενε. Ενώ, ο κλίβανος παρέμενε κλειστός, η θερμότητα αφήνονταν να διαχυθεί για περίπου μία εβδομάδα.

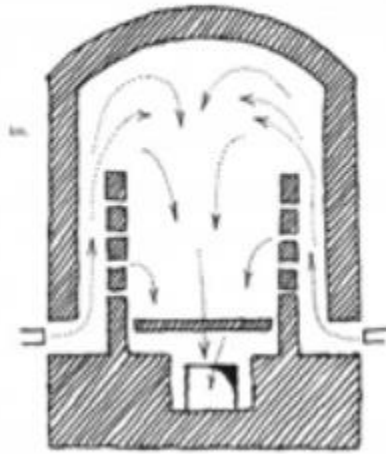
Κατά τη διάρκεια της όπτησης, τα τούβλα εκτίθονταν σε διαφορετικές θερμοκρασίες έως και 980 °C, με αποτέλεσμα πολύ ασυνεχείς ιδιότητες. Τα τούβλα που βρίσκονταν κοντά στις φλόγες υπερκαίγονταν και μερικές φορές υαλοποιούνταν, ενώ τα τούβλα που βρίσκονταν μακριά από τις φλόγες ήταν πιο μαλακά και συχνά πιο πορώδη, με αποτέλεσμα να είναι λιγότερο επιθυμητά λόγω των χαμηλότερων αντοχών τους. Η μεταβλητότητα που παρουσιάζουν τα τούβλα, από μία μόνο όπτηση, μπορεί να έχουν ακόμα και πάνω από 100% διαφορά της αντοχής μεταξύ του ισχυρότερου και του ασθενέστερου τούβλου.

Παρά τη μεγάλη διακύμανση της ποιότητας του τελικού προϊόντος, ο κλίβανος πεδίου ήταν δημοφιλής και χρησιμοποιούνταν συχνά, επειδή δεν απαιτούσε την κατασκευή μόνιμης εγκατάστασης. Η σχετική ευκολία κατασκευής και κινητικότητάς τους επέτρεψε την προσωρινή τοποθέτηση αυτών των κλιβάνων στο σημείο κατασκευής, αντί για χιλιόμετρα μακριά, όπου η μεταφορά θα αποτελούσε οικονομικό εμπόδιο [18].

### 5.1.2 Κλίβανος Καθοδικού Ρεύματος

Μια πιο βελτιωμένη εκδοχή του κλιβάνου ανοδικού ρεύματος, με καλύτερη κατανομή της θερμότητας, ήταν ο κλίβανος καθοδικού ρεύματος (Εικ. 5), ο οποίος ήταν ιδιαίτερα κατάλληλος για την καύση μικρότερων ποσοτήτων καυσίμων και για την επεξεργασία μεγάλων ποσοτήτων τούβλων (50.000-60.000). Τα τούβλα τοποθετούνταν σε στοιβάδες, με στενά διαστήματα μεταξύ τους, ώστε να επιτρέπεται η διέλευση της θερμότητας προς όλες τις στοιβάδες.

## Downdraft Kiln



**Εικόνα 5.** Κλίβανος καθοδικού ρεύματος.

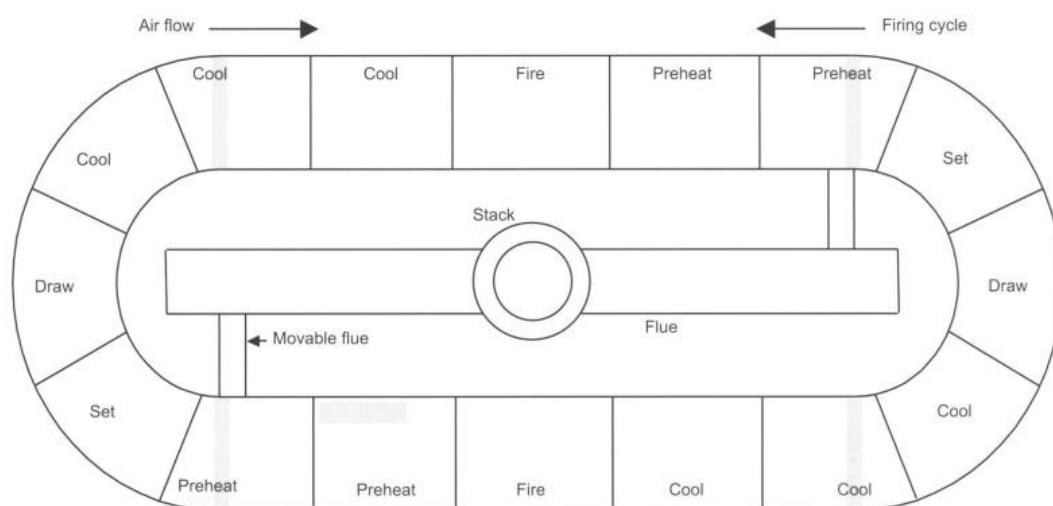
Ο κλίβανος αυτός ενσωμάτωσε ένα πλήθος ισομερώς κατανεμημένων εστιών και έναν καπναγωγό κάτω από το δάπεδο του κλιβάνου. Οι φλόγες κατευθύνονταν αρχικά προς τα πάνω και στη συνέχεια η θερμότητα κατέβαινε προς τα κάτω από την κορυφή για να πυρώσει τους πλίνθους. Αυτή η μέθοδος εξασφάλιζε μια πιο σταθερή έκθεση στη θερμότητα, για όλα τα τούβλα, σε σχέση με τους κλίβανους πεδίου, αλλά εξακολουθούσε να μην έχει υψηλό επίπεδο ομοιομορφίας, στην κατανομή της θερμότητας και κατά συνέπεια, στο τελικό προϊόν. Ανάλογα με τη θέση του τούβλου μέσα στον κλίβανο, οι μηχανικές ιδιότητες καθώς και η πυκνότητά του μπορεί να παρουσιάζει σημαντική διακύμανση. Έτσι, παρόμοια με τους κλίβανους πεδίου, ένα σημαντικό μέρος των τούβλων ήταν υπερβολικά πορώδη και μαλακά (χαμηλές μηχανικές ιδιότητες) [18].

### 5.1.3 Κλίβανος Συνεχούς Ρεύματος

Τον πρώτο τύπο κλίβανου συνεχούς ρεύματος αποτελεί ο κλίβανος θαλάμου, που χρησιμοποιήθηκε αρχικά τον πρώτο αιώνα μ. Χ. και χαρακτηρίζεται από πολλαπλούς θαλάμους όπτησης, μέσα σε έναν κλίβανο. Από την αρχή, ήταν εξαιρετικά αποδοτικός, ως προς την κατανάλωση καυσίμων, επειδή η περίσσεια θερμότητας από έναν θάλαμο μεταφερόταν σε άλλον θάλαμο, μέσω της χρήσης καπνοδόχων, ελαχιστοποιώντας έτσι τη απώλεια θερμότητας.

Οι κλίβανοι θαλάμου χρησιμοποιήθηκαν ευρέως μέχρι τα μέσα του 19ου αιώνα, καθώς έκτοτε εφευρέθηκε και αναπτύχθηκε ο κλίβανος συνεχούς θαλάμου

(Εικ. 6) από τους Friedrich Hoffman και A. Licht το 1858. Πρόκειται για μια βελτιωμένη έκδοση του προηγούμενου σχεδιασμού και αποτελούνταν από διαδοχικούς κλιβάνους ενός θαλάμου που επικοινωνούσαν μεταξύ τους. Η κατασκευή αποτελείται από δύο παράλληλες σήραγγες θαλάμων χτισμένες η μία δίπλα στην άλλη, που συνδέονται με καμπύλα τμήματα στα δύο άκρα. Σε μια τέτοια διάταξη, η καμινάδα κατασκευάζεται έξω από τη δομή του κλιβάνου και μπορεί να συνδεθεί με περισσότερους από έναν θαλάμους.



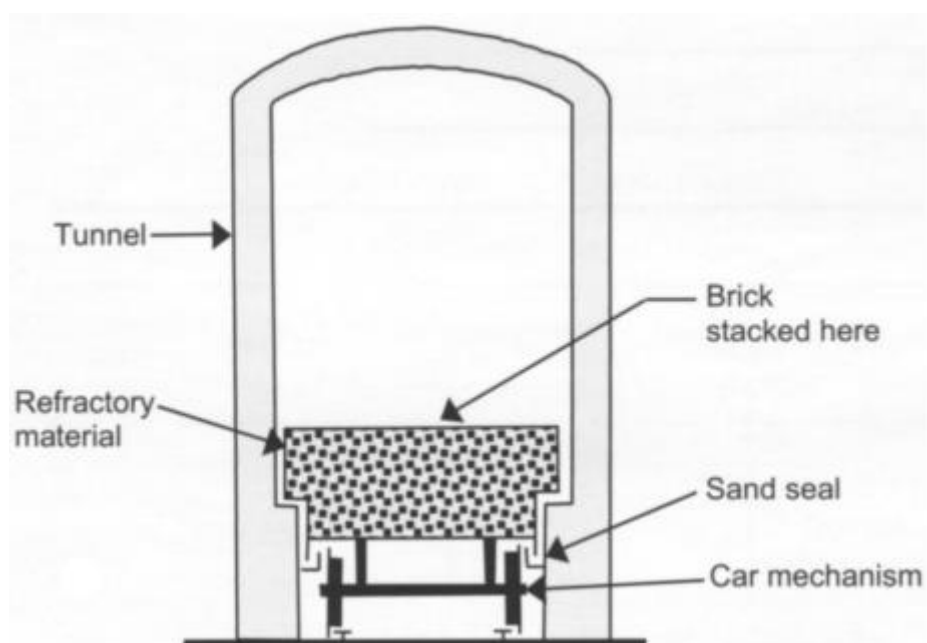
**Εικόνα 6.**Κλιβανος συνεχούς θαλάμου.

Κάθε θάλαμος πυρώνεται διαδοχικά σε ολόκληρο τον πολυμελή κλίβανο και η διαδικασία της όπτησης, της ψύξης και της φόρτωσης των τούβλων πραγματοποιείται προοδευτικά μέσα από τη σειρά των θαλάμων. Η αχρησιμοποίητη θερμότητα από έναν θάλαμο μεταφέρεται στον επόμενο για προθέρμανση. Εκτιμάται ότι το 90-95% του συνόλου των κλιβάνων στην Ευρώπη μέχρι το 1910 ήταν κλιβανοί συνεχούς θαλάμου, εξαιτίας του ότι παρουσίαζαν μια μείωση της κατανάλωσης καυσίμου μέχρι και 65% σε σχέση με τους προηγούμενους τύπους κλιβάνων [18].

#### 5.1.4 Κλίβανος Τύπου Σήραγγας

Ο κλίβανος τύπου σήραγγας (Εικ. 7), κατασκευάστηκε το 1751 στη Γαλλία και χρησιμοποιήθηκε ευρέως από το 1800 και μετά. Είναι παρόμοιος με τον κλίβανο θαλάμου, ως προς τη συνεχή εφαρμογή θερμότητας, αλλά διαφέρει επειδή είναι σημαντικά πιο αποδοτικός και επειδή τα τούβλα, αντί για τη θερμότητα, κινούνται μέσα στον κλίβανο. Σε ένα κλίβανο σήραγγας η πηγή θερμότητας παραμένει ακίνητη, ενώ το τούβλο μετακινείται, διευκολύνοντας τη μαζική παραγωγή και ελαχιστοποιώντας το κόστος συντήρησης, επειδή μειώνεται η καταπόνηση του κλιβάνου. Οι προηγούμενοι κλιβανοί υφίσταντο κύκλους θέρμανσης και ψύξης, οι οποίοι προκαλούσαν κυκλικές καταπονήσεις στη δομή του κλιβάνου. Αντίθετα, το μόνο τμήμα του κλιβάνου σήραγγας που θερμαίνεται παραμένει συνεχώς θερμαινόμενο, επομένως δεν εμφανίζονται κυκλικές τάσεις λόγω θερμότητας.

Οι πρώτοι κλίβανοι σήραγγας λειτουργούσαν με τρόπο παρόμοιο με τους σύγχρονους κλιβάνους, καθώς, το τούβλο περνούσε από τρία στάδια: προθέρμανση, ψήσιμο και ψύξη. Τα τούβλα τοποθετούνταν σε βαγόνια, που κινούνταν σε τροχιά, μέσα σε σήραγγα δίπλα στην πηγή θερμότητας. Κατά την όπτηση μπορούσαν να επιτευχθούν και να διατηρηθούν θερμοκρασίες της τάξης των 1050-1100 °C. Δεδομένου ότι τα τούβλα εκτίθενται πιο ομοιόμορφα στην ίδια θερμική επεξεργασία, σε ολόκληρο τον κλίβανο σήραγγας, υπάρχει πολύ υψηλότερο επίπεδο ομοιομορφίας στο τελικό προϊόν [18].



Εικόνα 7. Διατομή κλιβάνου σήραγγας.

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Πειραματικό Μέρος

### 6.1 Πειραματικοί Μέθοδοι

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η μελέτη των παραδοσιακών οπτόπλινθων από το Βέλγιο, ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών παραμέτρων τους και η συσχέτιση των παραμέτρων αυτών με το δείκτη φθοράς τους.

Για τον χαρακτηρισμό των οπτόπλινθων χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές:

- Φορητή ψηφιακή οπτική μικροσκοπία και στερεομικροσκοπία για την μελέτη της μορφολογίας των εξεταζόμενων δειγμάτων.
- Χρωματομετρία, για τον προσδιορισμό των χρωματικών τους παραμέτρων.
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDAX), για την εξέταση της μικροδομής της επιφάνειας καθώς και στοιχειακή μικροανάλυση.
- Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων – X (XRF), για την στοιχειομετρική ανάλυση.
- Φασματοσκοπία μ-Raman, για την εξέταση της χημικής δομής.
- Πορομετρία υδραργύρου (MIP), για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της μικροδομής.
- Δοκιμές υδαταπορρόφησης μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης.
- Δοκιμές υδαταπορρόφησης μέσω ολικής εμβάπτισης.
- Προσδιορισμός αγωγιμότητας – ποιοτική ανίχνευση ανιόντων, για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε επιβλαβή χλωριούχα και θειικά ιόντα.

Οι τεχνικές αυτές αναλύονται εκτενώς στη συνέχεια.

#### 6.1.1 Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία

Η οπτική μικροσκοπία, είναι μια ιδιαίτερα σημαντική μέθοδος εξέτασης των επιφανειών των υλικών, παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών και αναγνώρισης των τύπων φθοράς τους. Μέσω του μικροσκοπίου, αντικείμενα που είναι αόρατα με γυμνό μάτι, δηλαδή μικρότερα των 0,1mm, γίνονται ορατά. Έτσι, επιτρέπεται η παρατήρηση αντικειμένων μικρότερων από 0,1μm, επιτρέποντας τη μελέτη τους με λεπτομερή ανάλυση. Η ψηφιακή οπτική μικροσκοπία χρησιμοποιείται για τον ακριβή προσδιορισμό των διαφόρων υφών μιας επιφάνειας, την κατηγοριοποίηση των υλικών, τη μελέτη των φαινομένων φθοράς, τον έλεγχο της μορφολογίας των επιφανειών, τον εντοπισμό ατελειών, τον χαρακτηρισμό των υλικών και την εξέταση της συμβατότητας όταν πρόκειται για επεμβάσεις αποκατάστασης.

Η ψηφιακή οπτική μικροσκοπία αποτελεί μια μη καταστρεπτική τεχνική παρατήρησης, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επιτόπιο έλεγχο, επιτρέποντας την

απόκτηση μεγεθυμένων εικόνων, χωρίς την ανάγκη λήψης δείγματος, όπως απαιτείται από τα συμβατικά μικροσκόπια. Οι εικόνες που προκύπτουν από τον ψηφιακό φακό έχουν υψηλή ανάλυση και μεγέθυνση, αποθηκεύονται σε ψηφιακή μορφή, σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για επιπλέον επεξεργασία. Το ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο i\_score της εταιρείας Moritex. Το μικροσκόπιο αυτό διαθέτει τρεις διαφορετικούς μεγεθυντικούς φακούς, με συγκεκριμένες προδιαγραφές για κάθε έναν από αυτούς. Συγκεκριμένα, οι μεγεθυντικοί φακοί είναι x30, x50 και x120. Οι φακοί λειτουργούν τόσο με πολωμένο όσο και με μη πολωμένο φως [13].

### 6.1.2 Στερεομικροσκοπία

Το στερεομικροσκόπιο ή αλλιώς στερεοσκοπικό μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό μικροσκόπιο, κατά κανόνα ανάκλασης. Η μεγέθυνση που μπορούμε να επιτύχουμε με ένα στερεομικροσκόπιο κυμαίνεται από 5 – 250x και μπορεί να γίνει είτε με αντικειμενικούς φακούς σταθερής εστιακής απόστασης, είτε με μεταβλητή μεγέθυνση σε συγκεκριμένη περιοχή (zoom). Και στις δύο περιπτώσεις, η ολική μεγέθυνση εξαρτάται από την απόδοση των προσοφθάλμιων φακών. Η βασική του διαφορά με το κοινό οπτικό μικροσκόπιο είναι ότι χρησιμοποιεί δύο αντικειμενικούς φακούς που εστιάζουν από δύο διαφορετικές γωνίες, παρέχοντας τη δυνατότητα μίας σχεδόν τρισδιάστατης εικόνας. Το στερεομικροσκόπιο, όπως και η ψηφιακή οπτική μικροσκοπία, αποτελεί μια μη καταστρεπτική τεχνική παρατήρησης και χρησιμοποιείται για την μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των υλικών [32]. Για την εξέταση των οπτόπλινθων Βελγίου χρησιμοποιήθηκε το στερεομικροσκόπιο Leica MZ6.

### 6.1.3 Χρωματομετρία

Οι χρωματομετρικές μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα των παραδοσιακών τούβλων Βελγίου, είχαν ως σκοπό τον προσδιορισμό της χρωματικής τους απόχρωσης, ακολουθώντας το χρωματικό χώρο CIELab, γνωστό και ως  $L^*a^*b^*$ , που εκφράζει το χρώμα ως τρεις τιμές:  $L^*$  για την αντιληπτή φωτεινότητα και  $a^*$  και  $b^*$  για τα τέσσερα, κύρια, αντιληπτά χρώματα της ανθρώπινης όρασης: κόκκινο, πράσινο, μπλε και κίτρινο. Η τιμή φωτεινότητας,  $L^*$ , ορίζει το μαύρο στο 0 και το λευκό στο 100. Ο άξονας  $a^*$  σχετίζεται με τα αντίθετα χρώματα του πράσινου-κόκκινου, με αρνητικές τιμές προς το πράσινο και θετικές τιμές προς το κόκκινο. Ο άξονας  $b^*$  αντιπροσωπεύει τα αντίθετα χρώματα του μπλε-κίτρινου, με αρνητικούς αριθμούς προς το μπλε και θετικούς προς το κίτρινο. Επιπλέον, χρησιμοποιείται η παράμετρος  $E^*$  που εκφράζει μια συνολική γεωμετρική μέση τιμή των παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  [22].



Εκτός από τις τρισδιάστατες καρτεσιανές συντεταγμένες ( $L^*a^*b^*$ ), το χρωματικό μοντέλο CIELAB μπορεί επίσης να αναπαρασταθεί σε ένα κυλινδρικό σύστημα συντεταγμένων με τη μορφή CIE  $L^*C^*h$ , όπου το  $C^*$  αντιστοιχεί στη χρωματική πυκνότητα, που καθορίζει τη σχέση μεταξύ της έντασης και της φωτεινότητας του χρώματος της υπό μελέτη απόχρωσης, ενώ το  $h^\circ$  (γωνία απόχρωσης) αντιπροσωπεύει την χροιά του. Οι χρωματικές παράμετροι  $E^*$ ,  $C^*$  και  $h^\circ$  προκύπτουν από τις παρακάτω μαθηματικές σχέσεις: [23]

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

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

$$H^\circ = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

Το χρωματομετρικό σύστημα CIE (International Commission on Illumination) ορίστηκε το 1931, ως ένα πρότυπο σύστημα, που επιτρέπει τον προσδιορισμό όλων των χρωμάτων, ως σημεία σε έναν τρισδιάστατο χρωματικό χώρο. Οι ομοιόμορφοι χρωματικοί χώροι CIE 1976 CIELAB και CIELUV εισήχθησαν ως ένα βελτιωμένο σύστημα συντεταγμένων, που βασίζεται σε μαθηματικούς μετασχηματισμούς του CIE 1931. Ο υπολογισμός των χρωματικών διαφορών επιτρέπει την ποσοτικοποίηση των παραμέτρων και των χαρακτηριστικών του χρώματος, που έχουν αλλάξει και σε ποιον βαθμό [22].

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε το φορητό φασματοφωτόμετρο Dr Lange spectrophotometer LMG 183 και πραγματοποιήθηκαν έξι χρωματομετρικές μετρήσεις (μία για κάθε πλευρά), για κάθε δείγμα, προκειμένου να εξαχθεί ο μέσος όρος τιμών τους.

#### 6.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (SEM-EDAX)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί μια από τις πιο ευέλικτες μεθόδους εξέτασης της επιφάνειας και ανάλυσης της μικροδομής των κεραμικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε αντίθεση με ένα οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, έναντι του φωτός, για να εξετάσει δείγματα σε λεπτομερή κλίμακα, καθώς τα ηλεκτρόνια μπορούν να εστιάσουν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος. Από τη σάρωση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων, που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Έτσι, από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons, SE), οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons, BSE) καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων



εξαρτάται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας του υλικού. Τα ηλεκτρόνια, κατά την αλληλεπίδρασή τους με την επιφάνεια του υλικού, υφίστανται ελαστική ή ανελαστική σκέδαση.

Κατά την ελαστική σκέδαση, τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια της δέσμης κινούνται προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα, αλληλεπιδρώντας ελαστικά με τον πυρήνα ή με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, χωρίς να έχουν σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους. Τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία  $180^\circ$  λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα, έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. Το ποσοστό των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων του δείγματος, το οποίο ανέρχεται σε περίπου 6% για τα ελαφρά στοιχεία, ενώ για τα βαρύτερα φτάνει περίπου στο 50%. Στην εικόνα που λαμβάνεται από την επεξεργασία του σήματος, οι βαρύτερες φάσεις εμφανίζονται πιο φωτεινές από τις ελαφρύτερες. Έτσι, λαμβάνουμε πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος. Η ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή τον ημιαγωγό στερεάς κατάστασης (solid state conductor).

Κατά την μη ελαστική σκέδαση, τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια χάνουν μέρος της ενέργειάς τους, συγκρουόμενα με χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού, τα οποία διαφεύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Κάθε ηλεκτρόνιο της προσπίπτουσας δέσμης μπορεί να παράξει αρκετά δευτερογενή. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία είναι χαμηλής ενέργειας, μικρότερης από 50 eV, δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη μικροδομή της επιφάνειας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την επιφάνεια του υλικού, καθώς, λόγω της μικρής τους ενέργειας, τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος απορροφούνται από τη μάζα του δείγματος.

Τα κύρια μέρη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι τα παρακάτω:

- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα, μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- Σύστημα μαγνητικών φακών και πηνίων, που επιτρέπουν τη δημιουργία μιας λεπτής εστιασμένης δέσμης, η οποία θα σαρώσει την επιφάνεια του δείγματος.
- Σύστημα υψηλού κενού. Το σύστημα πρέπει να βρίσκεται υπό κενό ( $P < 2 \cdot 10^{-3}$  Pa) για να αποφευχθεί η σύγκρουση των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα. Η επίτευξη του κενού πραγματοποιείται με χρήση αντλιών.
- Σύστημα πληροφοριών, το οποίο περιλαμβάνει τους ανιχνευτές που δέχονται τα διάφορα σήματα, που αντλούνται σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα, καθώς και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση, παρουσίαση / καταγραφή αποτελεσμάτων).

Το βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι η δυνατότητα συλλογής σημάτων από διάφορους ανιχνευτές. Με αυτόν τον τρόπο, μια

μόνο σάρωση επιτρέπει την ολοκληρωμένη εξέταση του δείγματος. Η φωτογραφική απεικόνιση του δείγματος λαμβάνεται από τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ενώ η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιείται μέσω των εκπεμπόμενων ακτίνων X, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς (EDS) ή της διασποράς μήκους κύματος (WDS).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Quanta 200 της εταιρίας FEI, συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (EDAX) [24, 25].

### **6.1.5 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων - X (XRF)**

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειομετρική ανάλυση δειγμάτων, διαφόρων τύπων: στερεά ή υγρά, αγωγά ή μη αγωγά. Η μέθοδος βασίζεται στην εκπομπή ακτίνων X και διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στοιβάδων των στοιχείων, τα οποία, καθώς επανέρχονται στη θεμελιώδη ενεργειακή τους κατάσταση εκπέμπουν δευτερογενή φωτόνια, με χαρακτηριστικό μήκος κύματος, για το κάθε στοιχείο, τα οποία αποτελούν την ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων X.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταχύς και ταυτόχρονος προσδιορισμός 83 στοιχείων του περιοδικού πίνακα, η μεγάλη ευαισθησία, με όρια ανίχνευσης στην περιοχή των  $\mu\text{g/g}$  (ppm), η δυνατότητα χρήσης φορητής διάταξης για επιτόπιες αναλύσεις, καθώς και το ότι αποτελεί μια μη καταστρεπτική τεχνική. Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο (F).

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για την στοιχειομετρική ανάλυση των υπό εξέταση παραδοσιακών κεραμικών Βελγίου χρησιμοποιήθηκε το φορητό φασματόμετρο XRF, S1 TURBO της Bruker [24].

### **6.1.6 Φασματοσκοπία $\mu$ -Raman**

Η φασματοσκοπία  $\mu$ -Raman είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική, που συνδυάζει την παραδοσιακή φασματοσκοπία Raman με τη μικροσκοπία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μικροσκοπική ανάλυση, καθώς παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις μοριακές ιδιότητες του δείγματος. Το μικροφασματόμετρο Raman αποτελείται από ένα ειδικά σχεδιασμένο φασματόμετρο Raman ενσωματωμένο με οπτικό μικροσκόπιο, που χρησιμοποιείται για την, εκ παραλλήλου, οπτική παρατήρηση της περιοχής σκέδασης. Η φασματοσκοπία  $\mu$ -Raman βασίζεται στη σκέδαση ενός μέρους της προσπίπτουσας ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας, πάνω στα μόρια του δείγματος. Όταν μια προσπίπτουσα μονοχρωματική ακτινοβολία διαχέεται από τα μόρια ενός υλικού, τα περισσότερα φωτόνια διαχέονται ελαστικά. Ένα πολύ μικρό, όμως, κλάσμα διαχέεται ανελαστικά, σε συχνότητες διαφορετικές από την συχνότητα

της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η διαδικασία της ανελαστικής αυτής διάχυσης αποτελεί το φαινόμενο Raman [13].

Τα σύγχρονα φασματόμετρα Raman αποτελούνται από τα παρακάτω τρία τμήματα:

- Μια πηγή λέιζερ.
- Ένα σύστημα για την ακτινοβολήση του δείγματος.
- Ένα κατάλληλο φασματόμετρο.

Οι πηγές ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται είναι σχεδόν πάντοτε λέιζερ, λόγω του ότι απαιτείται μεγάλη ένταση ακτινοβολίας για να παρατηρηθεί σκέδαση Raman ικανοποιητικής εντάσεως. Μέχρι τις αρχές τις δεκαετίας του '80, τα φασματόμετρα Raman ήταν παρόμοια στον σχεδιασμό και περιελάμβαναν τα ίδια τμήματα με τα κλασικά όργανα φασματομετρίας υπεριώδους / ορατού. Τα σύγχρονα φασματόμετρα Raman είναι συνήθως όργανα μετασχηματισμού Fourier εξοπλισμένα με ανιχνευτές γερμανίου ή πολυδιαυλικούς ανιχνευτές [26].

Για το σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε το όργανο της εταιρείας Renishaw inVia Raman microscope.

### 6.1.7 Πορομετρία Υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimetry - MIP)

Η πορομετρία υδραργύρου αποτελεί την συχνότερα χρησιμοποιούμενη πειραματική τεχνική για την ανάλυση της μικροδομής των πορωδών υλικών και βασίζεται στην είσδυση υδραργύρου καθώς, ο υδράργυρος δεν διαβρέχει τα περισσότερα στερεά. Η πειραματική αυτή τεχνική προβλέπει την σταδιακή διείσδυση υδραργύρου σε ένα πορώδες υλικό, το οποίο έχει εκκενωθεί από αέρα, με αύξηση της εξωτερικής πίεσης και την απομάκρυνση του υδραργύρου στην συνέχεια, καθώς η πίεση ελαττώνεται. Με την αυξανόμενη εξωτερική πίεση, ο υδράργυρος εισβάλλει και στους μικρότερους πόρους. Η σχέση μεταξύ διαμέτρου του πόρου και της πίεσης είναι αντιστρόφως ανάλογη, δηλαδή, όσο μικρότερη είναι η διάμετρος του πόρου, τόσο μεγαλύτερη πίεση απαιτείται για την διείσδυση. Καθώς η εξωτερική πίεση ελαττώνεται, ο υδράργυρος απομακρύνεται σταδιακά, αν και ένα μικρό ποσοστό υδραργύρου μπορεί να παραμείνει εγκλωβισμένο μέσα στους πόρους του υλικού [6].

Τα πορόμετρα υδραργύρου που χρησιμοποιήθηκαν είναι το Porosimeter Pascal 140 για πιέσεις μέχρι 1 atm και το Porosimeter Pascal 440 για μεγαλύτερες πιέσεις έως και 400 MPa, της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (πρώην Thermo Electron Corporation). Το πρώτο όργανο μετρά πόρους από 7,5 μm έως 100 μm, ενώ το δεύτερο μετρά μικρότερους πόρους με ακτίνα από 18,5 Å έως 7,5 μm. Αυτά τα όργανα συνδέονται με υπολογιστή ο οποίος επεξεργάζεται τα δεδομένα και

παρουσιάζει αποτελέσματα σχετικά με την πορώδη δομή του υλικού: καμπύλες είσδυσης και απομάκρυνσης υδραργύρου, τον συνολικό ειδικό όγκο ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ), την φαινόμενη πυκνότητα ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), το ολικό ανοικτό πορώδες (%), τη μέση ακτίνα των πόρων ( $\mu\text{m}$ ) και την ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) [13].

#### 6.1.8 Δοκιμές Υδαταπορρόφησης Μέσω Τριχοειδούς Αναρρίχησης - Προσδιορισμός Συντελεστή Υδαταπορρόφησης και Ολικού Ανοιχτού Πορώδους Προσβάσιμο στο Νερό μέσω Τριχοειδών

Η δοκιμή αυτή ερευνά την τριχοειδή άνοδο του νερού, που αποτελεί την πιο κοινή μορφή διακίνησης του νερού στο εσωτερικό των πόρων, στα δομικά υλικά. Το νερό μπορεί να εισχωρήσει σε ένα δομικό υλικό μέσω διάφορων πηγών, όπως η βροχή, η υγρασία του αέρα, η απορροή από την οροφή και την πρόσοψη, και η τριχοειδής άνοδος του υπόγειου νερού. Το νερό μπορεί να προκαλέσει φυσικά, χημικά και βιολογικά προβλήματα στα δομικά υλικά. Αυτά τα προβλήματα περιλαμβάνουν τη μεταφορά ρύπων, τους κύκλους ψύξης-απόψυξης, την κρυστάλλωση των αλάτων, την ανάπτυξη μυκήτων και βακτηρίων. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τον τρόπο κίνησης του νερού στα δομικά υλικά, καθώς αυτό βοηθά στον προσδιορισμό των μηχανισμών φθοράς τους.

Η τριχοειδής αναρρίχηση είναι ο κύριος τρόπος με τον οποίο το νερό διεισδύει σε ένα δομικό υλικό. Η τριχοειδής άνοδος συμβαίνει όταν το νερό περνάει μέσα από τριχοειδείς κενούς χώρους, που υπάρχουν στα πορώδη υλικά. Οι πόροι αυτών των υλικών έχουν διάφορα σχήματα και διαμέτρους και περιέχουν αέρα. Η δομή, το μέγεθος και η κατανομή των πόρων είναι δύσκολο να καθοριστούν. Η τριχοειδής άνοδος επηρεάζεται από το μέγεθος του πόρου και την επιφανειακή τάση του υγρού. Ο Jurin περιγράφει τη σχέση μεταξύ της κατακόρυφης ανόδου του νερού και της ακτίνας του πόρου. Η τριχοειδής άνοδος του νερού είναι αντιστρόφως ανάλογη της ακτίνας των πόρων, δηλαδή, όσο μικρότερη είναι η ακτίνα, τόσο μεγαλύτερη είναι η τριχοειδής αναρρίχηση. Ο νόμος του Jurin δίνεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}$$

όπου,

h: το ύψος της κατακόρυφης ανόδου υγρού σε τριχοειδή πόρο,

r: η μέση ακτίνα των τριχοειδών πόρων,

$\sigma$ : η επιφανειακή τάση του υγρού,

$\rho$ : η πυκνότητα του νερού,

g: η επιτάχυνση της βαρύτητας και

$\theta$ : η γωνία επαφής του υγρού - στερεού.

Ο συντελεστής τριχοειδούς απορρόφησης νερού αποτελεί μια από τις κυριότερες χαρακτηριστικές παραμέτρους ενός δομικού υλικού. Αυτός ο συντελεστής διέπει την κίνηση της υγρασίας στο υλικό και αντικατοπτρίζει τον ρυθμό απορρόφησης νερού, λόγω των τριχοειδών δυνάμεων που ασκούνται στα δομικά υλικά.

Υπάρχουν πολλά ευρωπαϊκά και διεθνή πρότυπα που περιγράφουν τον τρόπο υπολογισμού του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης του νερού των δομικών υλικών. Οι περισσότερες από αυτές τις προδιαγραφές αφορούν τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην προστασία της πολιτιστικής κληρονομιάς. Σύμφωνα με το EN 1925, το EN 1015-18 και το EN 15801 ο συντελεστής υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση της αθροιστικής μάζας νερού, ανά μονάδα επιφάνειας, έναντι του χρόνου. Το UNI 10859 χρησιμοποιεί τη μέθοδο των 30 λεπτών, όπου ο συντελεστής υπολογίζεται από τις αθροιστικές μάζες νερού στην αρχή και στα 30 λεπτά του πειράματος. Το πρότυπο 11/85 προσδιορίζει τον συντελεστή με τη μέθοδο των δύο εφαπτομένων, όπου υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση της αθροιστικής μάζας νερού έναντι του χρόνου. Κάθε πρότυπο περιγράφει τις λεπτομέρειες της πειραματικής διαδικασίας για τη μέτρηση του τριχοειδούς συντελεστή απορρόφησης νερού [27].

Η μέθοδος για την μέτρηση της τριχοειδούς ανόδου του νερού, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, στα υπό εξέταση δείγματα των παραδοσιακών τούβλων Βελγίου, έγινε με την μέθοδο της μίας εφαπτομένης (σύμφωνα με το EN 15801) και με την μέθοδο των δυο εφαπτομένων (σύμφωνα με το Normal 11/85) και περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα: [28, 33]

- Ξήρανση των δειγμάτων σε φούρνο, σε θερμοκρασία 60°C, μέχρι σταθερής μάζας και τοποθέτηση των δειγμάτων σε ξηραντήρα για να κρυσώσουν.
- Μέτρηση του ξηρού βάρους τους.
- Τοποθέτηση των δειγμάτων σε δίσκο με απιονισμένο νερό έτσι ώστε μόνο η μια τους πλευρά να έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του νερού.
- Η απορρόφηση του νερού διέπεται από τριχοειδείς και ιξώδεις δυνάμεις και μετريέται σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, ζυγίζοντας τα δείγματα.
- Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου, η διαφορά μεταξύ τριών διαδοχικών μετρήσεων μάζας να μην υπερβαίνει το 0,1%.

### 6.1.9 Δοκιμές Υδαταπορρόφησης Μέσω Ολικής Εμβάπτισης – Προσδιορισμός Ολικού Ανοικτού Πορώδους Προσβάσιμο στο Νερό

Ο στόχος της συγκεκριμένης μέτρησης είναι ο χαρακτηρισμός του πορώδους προσβάσιμο στο νερό και της υδαταπορρόφησης των δειγμάτων. Αυτή η δοκιμή αξιολογεί την μέγιστη ικανότητα απορρόφησης νερού. Η συνολική ποσότητα απορροφημένου νερού συνδέεται με το συνολικό ανοικτό πορώδες, ενώ η μεταφορά του νερού εξαρτάται κυρίως από την διανομή των μεγεθών των πόρων. Η ποσότητα νερού που απορροφάται από ένα υλικό που βυθίζεται σε απιονισμένο νερό, υπό πίεση και θερμοκρασία δωματίου, κατά την διάρκεια διαδοχικών χρονικών διαστημάτων εκφράζεται ως ποσοστό της ξηρής μάζας του δείγματος.

Η διαδικασία για την πειραματική δοκιμή υδαταπορρόφησης μέσω ολικής εμβάπτισης που ακολουθήθηκε για τα 23 δείγματα των παραδοσιακών οπτόπλινθων Βελγίου περιλαμβάνει τα βήματα:

- Ξήρανση των δειγμάτων στο φούρνο, για 24 ώρες, σε θερμοκρασία 60°C και τοποθέτηση των δειγμάτων σε ξηραντήρα για να κρυώσουν.
- Ζύγιση των δειγμάτων. Η διαδικασία της ξήρανσης επαναλαμβάνεται, έως ότου, η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών μετρήσεων μάζας, σε διάστημα 24 ωρών, δεν υπερβαίνει το 0,1%.
- Καταγραφή της σταθερής μάζας και τοποθέτηση των εντελώς στεγνών δειγμάτων σε δοχείο και επικάλυψή τους (ολική εμβάπτιση) με απιονισμένο νερό (περίπου 2cm νερού πάνω από αυτά).
- Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, αφαίρεση των δειγμάτων από το νερό, απομάκρυνση του επιφανειακού νερού και καταγραφή της μάζας των υγρών δειγμάτων.
- Βύθιση ξανά των δειγμάτων στο νερό και επανάληψη της διαδικασίας και των μετρήσεων, έως ότου, η διαφορά μάζας μεταξύ δύο διαδοχικών μετρήσεων, σε διάστημα 24 ωρών, δεν υπερβαίνει το 1% της ποσότητας νερού που απορροφήθηκε.
- Αφαίρεση των δειγμάτων από το νερό και τοποθέτηση ξανά σε φούρνο μέχρι σταθερής μάζας, σε θερμοκρασία 60°C και ξήρανση έως ότου αποκτήσουν σταθερή μάζα [15].

### 6.1.10 Προσδιορισμός Αγωγιμότητας – Ποιοτική Ανίχνευση Ανιόντων.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα διαλυτά άλατα αποτελούν έναν από τους κυριότερους παράγοντες φθοράς των δομικών υλικών. Τα άλατα αυτά είναι θειικά, νιτρικά, χλωριούχα, ανθρακικά και φωσφορικά και μεταφέρονται στα πορώδη υλικά από το νερό της βροχής, τα υπόγεια νερά με τριχοειδή αναρρίχηση, την ατμοσφαιρική ρύπανση, τη θάλασσα κ.ά. Η παρουσία τους είναι καταστρεπτική για

τα υλικά, καθώς παγιδεύονται στο εσωτερικό τους και μέσω της κρυστάλλωσης και ανακρυστάλλωσής τους μπορούν να προκαλέσουν εκτεταμένη φθορά.

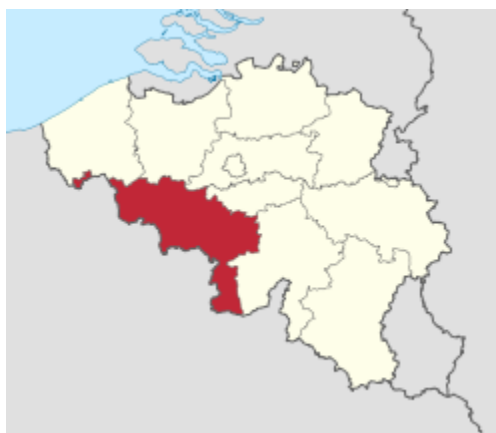
Η σημαντικότερη πηγή θεικών αλάτων είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση και η δράση τους εκδηλώνεται είτε ως την εναπόθεση εξανθήσεων ή μαύρης κρούστας στην επιφάνεια των υλικών, είτε την σταδιακή απώλεια μάζας από την επιφάνεια, λόγω θρυμματισμού. Τα χλωριούχα άλατα υπάρχουν στα δομικά υλικά, είτε από τις πρώτες ύλες ή μεταφέρονται στο εσωτερικό τους από το περιβάλλον. Τα άλατα αυτά είναι εξαιρετικά διαλυτά και αυτό τους επιτρέπει να διεισδύουν πολύ βαθιά στο υλικό. Δεδομένου ότι είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικά, η παρουσία τους προκαλεί αύξηση της περιεκτικότητας των υλικών σε υγρασία, σε σχέση με υλικά που δεν περιέχουν χλωριούχα άλατα. Η υψηλή αυτή περιεκτικότητα σε υγρασία, μετά τους κύκλους ψύξης – απόψυξης, οδηγεί στο σχηματισμό ρωγμών καθώς και θρυμματισμό του υλικού.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, έγινε ο προσδιορισμός της αγωγιμότητας των δειγμάτων και ο ποιοτικός προσδιορισμός των εμπεριεχόμενων ανιόντων, δια μέσου δοκιμών ποιοτικής χημικής ανάλυσης (spot tests). Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας λαμβάνει χώρα ζύγιση των ξηρών δειγμάτων και τοποθέτησή τους σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιέχει 200 ml απιονισμένου νερού. Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε και ένα διάλυμα blank, το οποίο περιέχει μόνο 200ml απιονισμένο νερό. Εικοσιτέσσερις ώρες μετά, μετρείται η αγωγιμότητά τους, η οποία εκφράζεται σε  $\mu\text{S}$ . Το αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το EC Meter B240.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ποιοτικής χημικής ανίχνευσης χλωριούχων ιόντων ( $\text{Cl}^-$ ) και θεικών ιόντων ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), δεδομένης της καθοριστικής συμβολής τους στη φθορά. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα υδατικά διαλύματα βάσει των οποίων έγινε ο προσδιορισμός της αγωγιμότητας. Για τον προσδιορισμό των χλωριόντων κάθε δείγματος, μέρος του υδατικού διαλύματος τοποθετήθηκε εντός δοκιμαστικού σωλήνα και προστέθηκε μικρή ποσότητα (λίγες σταγόνες) νιτρικού αργύρου ( $\text{AgNO}_3$ ) 0,1 M. Από την αντίδραση σχηματίζεται χλωριούχος άργυρος ( $\text{AgCl}$ ) που δημιουργεί χαρακτηριστικό λευκό θόλωμα. Η ποσότητα των περιεχομένων χλωριόντων καθορίζει την ένταση του παρατηρούμενου θολώματος. Για τον προσδιορισμό των θεικών ιόντων κάθε δείγματος, μέρος του υδατικού διαλύματος τοποθετήθηκε εντός δοκιμαστικού σωλήνα και προστέθηκε μικρή ποσότητα (λίγες σταγόνες) χλωριούχου βαρίου ( $\text{BaCl}_2$ ) 0,1 M. Από την αντίδραση σχηματίζεται θεικό βάριο ( $\text{BaSO}_4$ ), που και αυτό δημιουργεί χαρακτηριστικό λευκό θόλωμα. Η ποσότητα των περιεχομένων θεικών ιόντων καθορίζει την ένταση του παρατηρούμενου θολώματος [14].

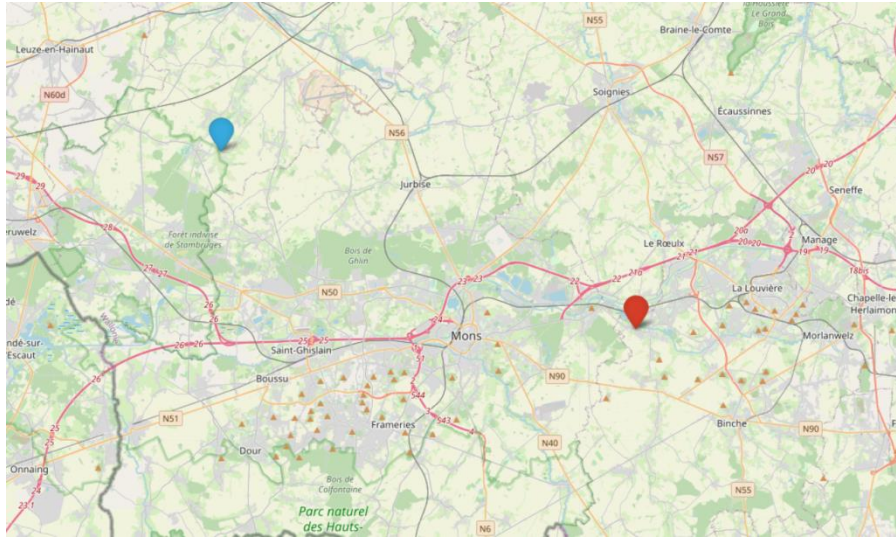
## 6.2 Δειγματοληψία -Θέση και Περιγραφή Δειγμάτων

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, εξετάστηκαν ιστορικά, παραδοσιακά τούβλα που συλλέχθηκαν από το Πανεπιστήμιο της Mons από δύο κτίρια, που βρίσκονται στην Hainaut, την δυτικότερη επαρχία της Βαλλωνίας στο Βέλγιο. (Εικ. 8, 9) Το πρώτο κτίριο είναι το πρώην νοσοκομείο Saint-Julien, μεταξύ των πόλεων Mons και La Louvière (Εικ. 10). Πρόκειται για μια κατασκευή του 17ου αιώνα, που ανεγέρθηκε πάνω στα θεμέλια ενός πρώην νοσοκομείου, που χρονολογείται από το 1286 και συμπεριλήφθηκε, ως μνημείο, στο Ινστιτούτο Κληρονομιάς της Βαλλωνίας στις 4 Δεκεμβρίου 2007 [19]. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από ένα μόνο τοίχο με νοτιοανατολική κατεύθυνση (θέση C 1), και είχαν διαστάσεις  $23,0 \times 10,5 \times 6,5 \text{ cm}^3$ . Το δεύτερο κτίριο είναι ένας παλιός νερόμυλος, που θεμελιώθηκε τον 15<sup>ο</sup> αιώνα (Εικ. 11, 12). Έκτοτε, στο κτίριο κατασκευάστηκαν επεκτάσεις κατά τον 19<sup>ο</sup> και τον 20<sup>ο</sup> αιώνα. Τα δείγματα τούβλων συλλέχθηκαν από τρεις διαφορετικούς τοίχους, που σίγουρα ανεγέρθηκαν κατά τη διάρκεια αυτών των τριών χρονικών περιόδων, με προσανατολισμό προς τα βορειοδυτικά (θέση C 2.1), νοτιοδυτικά (θέση C 2.2) και νότια (θέση C 2.3). Οι διαστάσεις των τούβλων από τους τοίχους C 2.1, C 2.2 και C 2.3 είναι,  $22,0 \times 9,5 \times 6,5 \text{ cm}^3$ ,  $22,0 \times 10,5 \times 5,5 \text{ cm}^3$  και  $19,5 \times 9,0 \times 6,0 \text{ cm}^3$ , αντίστοιχα. Συνολικά, από τα δύο κτίρια συλλέχθηκαν προς μελέτη 37 οπτόπλινοι.



**Εικόνα 8.** Hainaut, η δυτικότερη επαρχία της Βαλλωνίας του Βελγίου.





**Εικόνα 9.** Χάρτης Βελγίου και εντοπισμός των δειγμάτων (κτίριο Saint-Julien με κόκκινη σήμανση και παλιός νερόμυλος με μπλε σήμανση) εντός της επαρχίας Hainaut. (Google maps).



**Εικόνα 10.** Αποψη κτιρίου του πρώην νοσοκομείου Saint-Julien, Hainaut, Βέλγιο. Debailleux L. (ιδιωτικό αρχείο), 2019.



**Εικόνα 11.** Άποψη κτιρίου πρώην νερόμυλου, Hainaut, Βέλγιο. Debailleux L. (ιδιωτικό αρχείο), 2019.



**Εικόνα 12.** Κάτοψη κτιρίου παλαιού νερόμυλου, Hainaut, Βέλγιο. Debailleux L. (ιδιωτικό αρχείο), 2019.

Ωστόσο, στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν 23 δείγματα εκ των ανωτέρω αναφερόμενων οπτόπλινθων, διαστάσεων  $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ . Πρόκειται για συμπαγή τούβλα με διαφορετικές χρωματικές αποχρώσεις και προσανατολισμό, όπως σχηματικά αναφέρεται στον Πίνακα 1. Σημειώνεται, ότι τα τούβλα έχουν συλλεχθεί από αρκετά ψηλά σημεία στις αντίστοιχες τοιχοποιίες, έτσι ώστε, τα δείγματα να μην έχουν υποστεί σημαντική φθορά, από την ανερχόμενη υγρασία, μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης [20].

**Πίνακας 1.** Παρουσίαση των υπό εξέταση δειγμάτων.

<b>Δείγματα οπτόπλινθων</b>			
<b>Δείγμα</b>	<b>Χρωματισμός</b>	<b>Τοποθεσία</b>	<b>Προσανατολισμός</b>
1	Σκούρο κόκκινο	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
2	Πορτοκαλί – Κόκκινο 60% - 40%	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
3	Πορτοκαλί	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
4	Κόκκινο	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
5	Σκ. Κόκκινο – Γκριζόμαυρο 85% - 15%	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
6	Κόκκινο - Σκ. Κόκκινο 60% - 40%	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
7	Καφεκόκκινο	C2.1	Βορειοδυτική πλευρά
8	Γκριζόμαυρο - Καφεκόκκινο 70% - 30%	C2.1	Βορειοδυτική πλευρά
9	Γκριζόμαυρο	C2.1	Βορειοδυτική πλευρά
10	Πορτοκαλί	C2.2	Νοτιοδυτική πλευρά
11	Πορτοκαλί	C2.2	Νοτιοδυτική πλευρά
12	Πορτοκαλί	C2.2	Νοτιοδυτική πλευρά
13	Πορτοκαλί	C2.2	Νοτιοδυτική πλευρά
14	Καφεκόκκινο	C2.3	Νότια πλευρά
15	Σκ. Κόκκινο	C2.3	Νότια πλευρά
16	Καφεκόκκινο	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
17	Γκριζόμαυρο - Καφεκόκκινο 75% - 25%	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
18	Πορτοκαλί	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
19	Πορτοκαλί	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
20	Πορτοκαλί	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
21	Πορτοκαλί	C1	Νοτιοανατολική πλευρά
22	Σκ. Κόκκινο	C2.1	Βορειοδυτική πλευρά
23	Καφεκόκκινο – Γκριζόμαυρο 85% - 15%	C2.3	Νότια πλευρά

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας υποθέτουμε ότι τα τούβλα που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές δοκιμές ψήθηκαν σε κλιβάνους ανοδικού και καθοδικού ρεύματος καθώς, όπως προαναφέρθηκε, το 1<sup>ο</sup> κτίριο που χρησιμοποιήθηκε ως περίπτωση μελέτης, αναγέρθηκε τον 17<sup>ο</sup> αιώνα ενώ, το 2<sup>ο</sup> αναγέρθηκε τον 15<sup>ο</sup> αιώνα και επεκτάθηκε μεταξύ του 19<sup>ου</sup> και 20<sup>ου</sup> αιώνα. Επιπλέον, αναμένεται ότι η ποιότητα και οι ιδιότητες των τούβλων που κατασκευάστηκαν από τα μέσα του 18<sup>ου</sup> αιώνα έως το 1858 ποικίλουν, λόγω της κοινής προϋπάρχουσας λειτουργίας των υπαίθριων κλιβάνων και των κλιβάνων σήραγγας στην ίδια περιοχή [12].

### 6.2.1 Γεωλογικό Πλαίσιο της Περιοχής Δειγματοληψίας

Η Hainaut είναι η δυτικότερη επαρχία στην περιοχή της Βαλλωνίας του Βελγίου. Πρωτεύουσά της είναι η Μονς. Το γεωλογικό πλαίσιο του Hainaut, στο Βέλγιο, είχε σημαντικό αντίκτυπο στη παραγωγή δομικών κεραμικών στην περιοχή, ιδίως λόγω της παρουσίας κοιτασμάτων αργίλου, καθώς αποτελεί την βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών υλικών. Η γεωλογία του Hainaut, όπως και το μεγαλύτερο μέρος του Βελγίου, χαρακτηρίζεται από ιζηματογενή πετρώματα, όπως ψαμμίτης, ασβεστόλιθος και σχιστόλιθος. Αυτά τα πετρώματα έχουν διαμορφωθεί από διαδικασίες όπως η ιζηματογένεση, η συμπίεση και η ανύψωση κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου. Οι άργιλοι βρίσκονται συχνά σε ιζηματογενή πετρώματα και τα ανθρακικά πετρώματα της περιοχής μπορεί να περιέχουν στρώματα αργίλου κατάλληλα για κεραμική χρήση. Η περιεκτικότητα σε άργιλο αποτελείται από μαρμαρυγία, καολινίτη, μικτά στρώματα ιλλίτη-σμεκτίτη όπου κυριαρχούν τα στρώματα σμεκτίτη. Ο εμφανιζόμενος ιζηματογενής χαλαζίας στην περιοχή της Hainaut είναι γνωστός ως "Grès de Bray" ή χαλαζίας του Bray, συνώνυμο του χαλαζία του Binche, ο οποίος είναι το στρωματογραφικό ισοδύναμο του μαύρου χαλαζία Tienen [21].



## Κεφάλαιο 7ο: Αποτελέσματα - Συζήτηση Αποτελεσμάτων

### 7.1 Φορητή Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία

Η μέθοδος της ψηφιακής οπτικής μικροσκοπίας εφαρμόστηκε σε όλα τα υπό εξέταση δείγματα, σε σημεία της επιφάνειας που παρουσίαζαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Από όλες τις εικόνες που ελήφθησαν επιλέχθηκαν οι πιο ευκρινείς και αντιπροσωπευτικές σε μεγεθύνσεις, κατά σειρά, 30x, 50x και 120x σε πολωμένο ή μη πολωμένο φως και παρουσιάζονται παρακάτω.



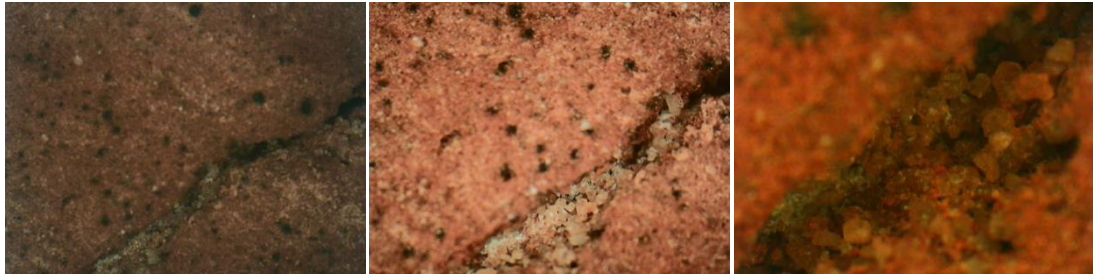
**Εικόνα 13.** Δείγμα 1. Ρωγμή και πόροι (30x, 50x, 120x).



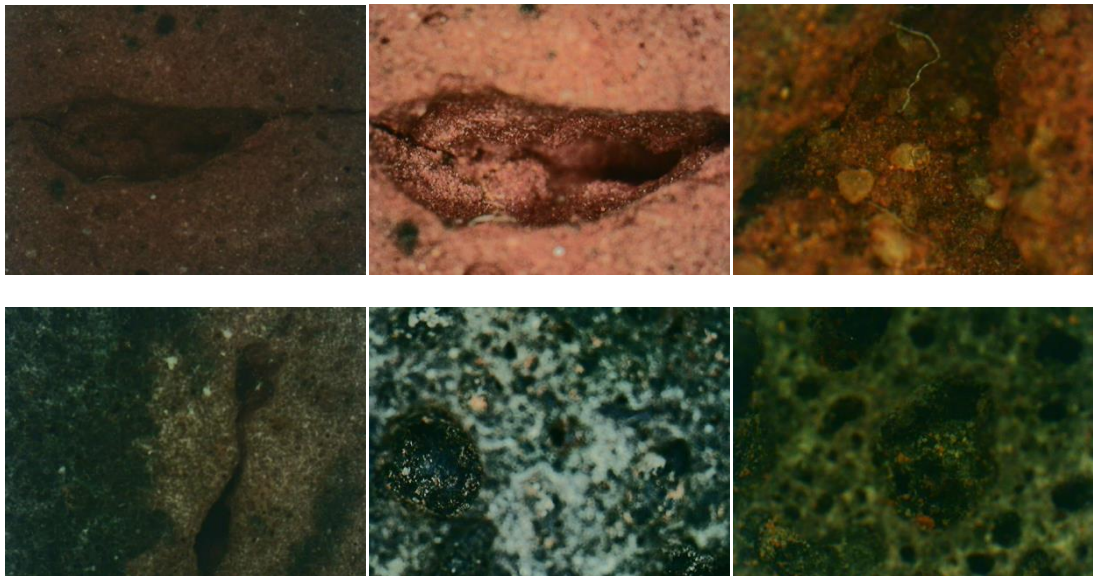
**Εικόνα 14.** Δείγμα 2. Ρωγμή (30x, 50x, 120x)



**Εικόνα 15.** Δείγμα 3. Ρωγμή και πόροι (30x, 50x, 120x)



**Εικόνα 16.** Δείγμα 4. Ρωγμή με πολλά μικρά αδρανή (30x, 50x, 120x)

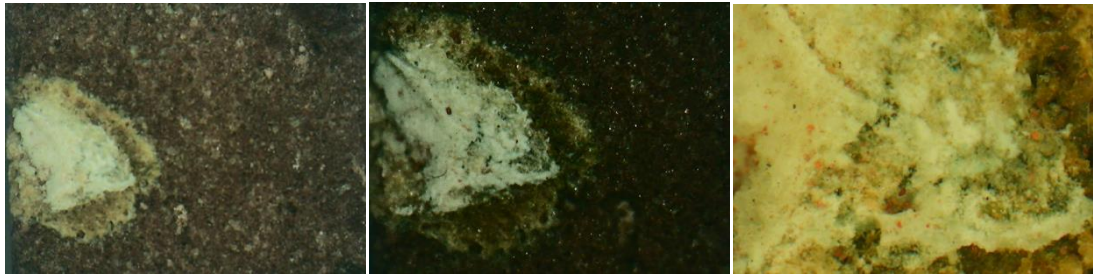


**Εικόνα 17.** Δείγμα 5. Πόροι και αδρανή στην κοκκινωπή περιοχή, επάνω. Ρωγμή και πόροι στη σκούρα περιοχή, κάτω (30x, 50x, 120x)



**Εικόνα 18.** Δείγμα 6. Πόρος (30x, 50x, 120x)

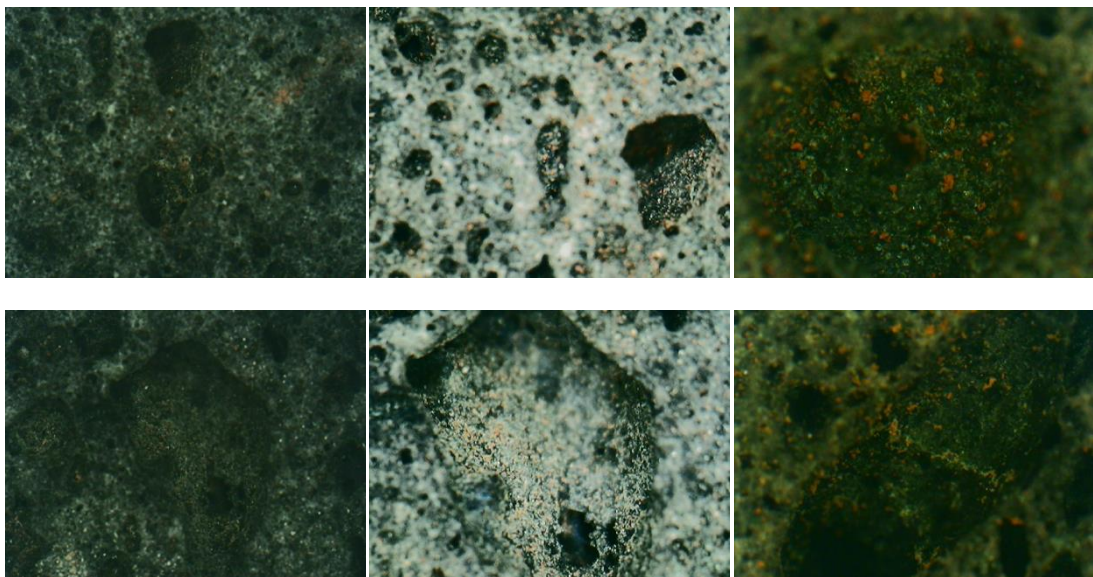




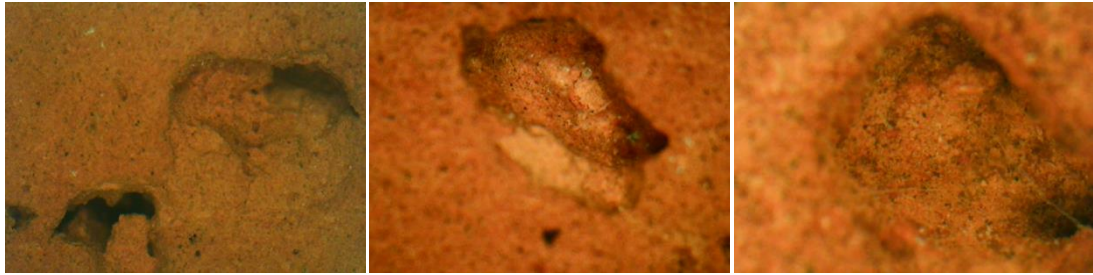
**Εικόνα 19.** Δείγμα 7. Κονίαμα (30x, 50x, 120x)



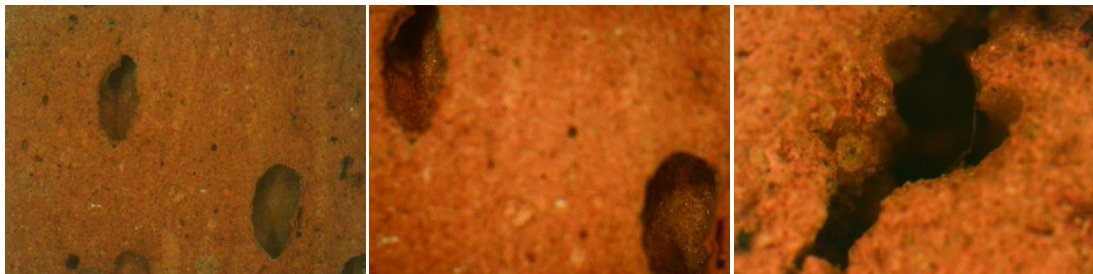
**Εικόνα 20.** Δείγμα 8. Πόροι και κονίαμα στη κοκκινωπή περιοχή του δείγματος, επάνω.  
Πόροι στη σκούρα περιοχή, κάτω (30x, 50x, 120x)



**Εικόνα 1.** Δείγμα 9. Πόροι (30x, 50x, 120x)



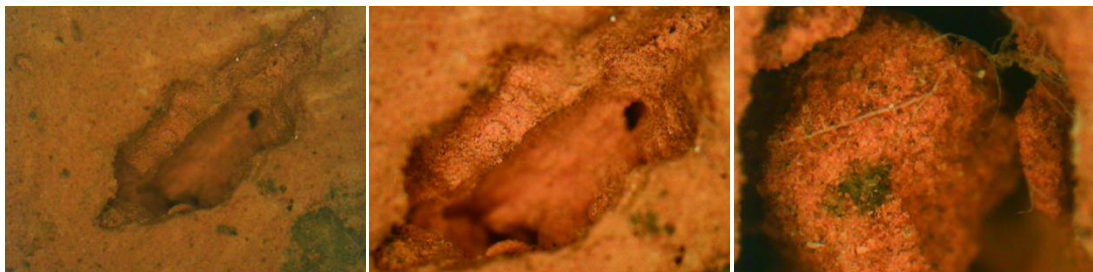
**Εικόνα 22.** Δείγμα 10. Πόροι και μερικά αδρανή (30x, 50x, 120x)



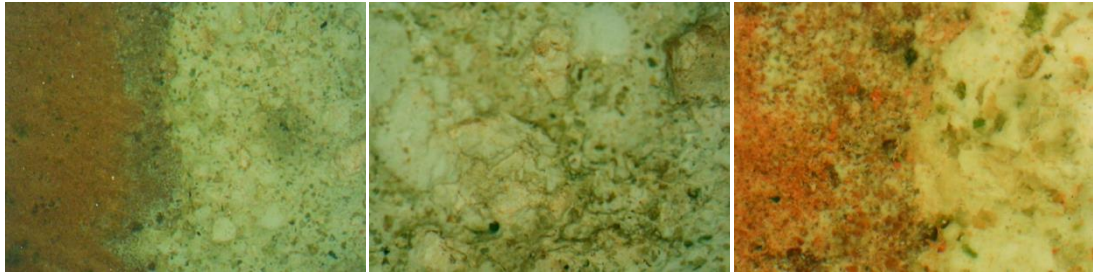
**Εικόνα 23.** Δείγμα 11. Πόροι και ρωγμή με αδρανή (30x, 50x, 120x)



**Εικόνα 24.** Δείγμα 12. Πόροι (30x, 50x, 120x)







**Εικόνα 25.** Δείγμα 13. Πόροι, επάνω. Διεπιφάνεια κεραμικού – κονιάματος, κάτω. (30x, 50x, 120x)



**Εικόνα 26.** Δείγμα 14. Ρωγμή, πόρος και αδρανή (30x, 50x, 120x)

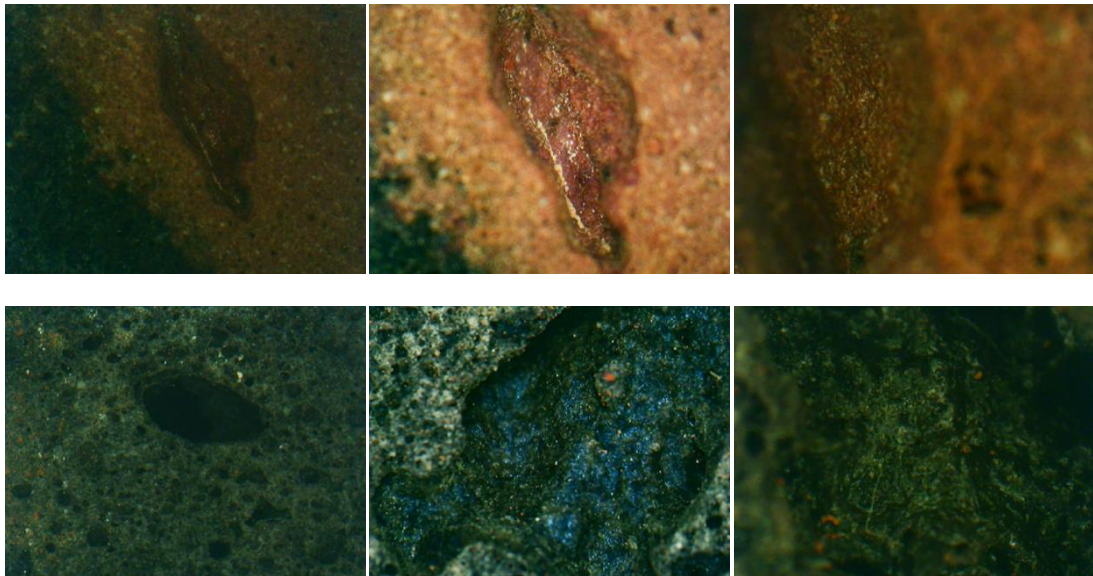


**Εικόνα 27.** Δείγμα 15. Ρωγμή (30x, 50x, 120x)

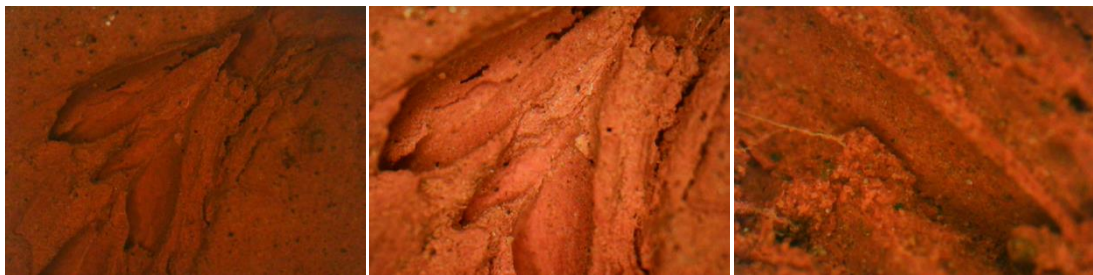




**Εικόνα 28.** Δείγμα 16. Βαθύς πόρος επάνω, ρωγμή με πολλά αδρανή, κάτω (30x, 50x, 120x)



**Εικόνα 29.** Δείγμα 17. Πόρος στη κοκκινωπή περιοχή του δείγματος και διεπιφάνεια κοκκινωπής και σκούρας περιοχής, επάνω. Πόροι στη σκούρα περιοχή, κάτω (30x, 50x, 120x)



**Εικόνα 30.** Δείγμα 18. Ρωγμές (30x, 50x, 120x)

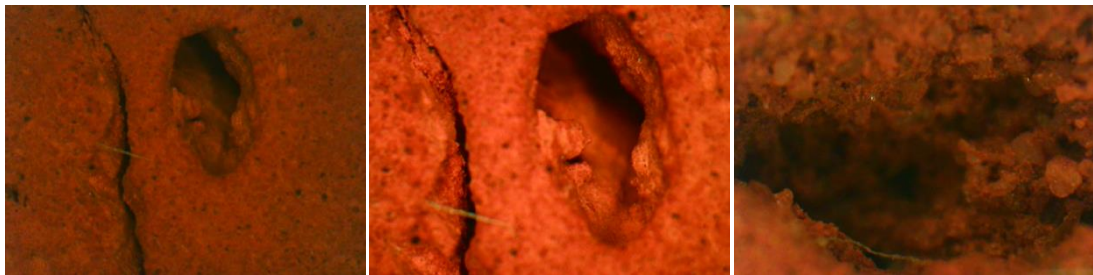




**Εικόνα 31.** Δείγμα 19. Πόρος (30x, 50x, 120x)

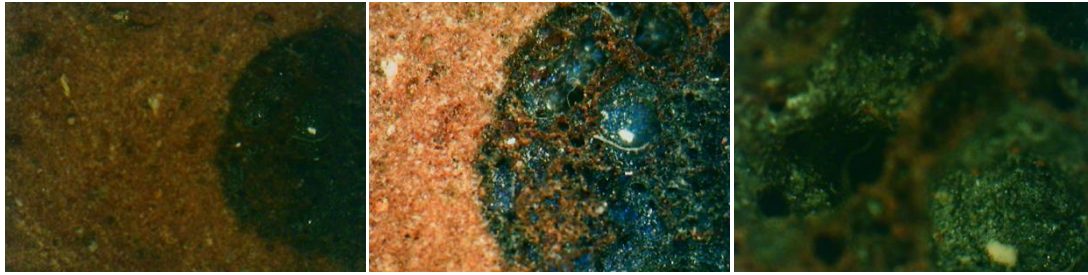


**Εικόνα 32.** Δείγμα 20. Πόρος (30x, 50x, 120x)

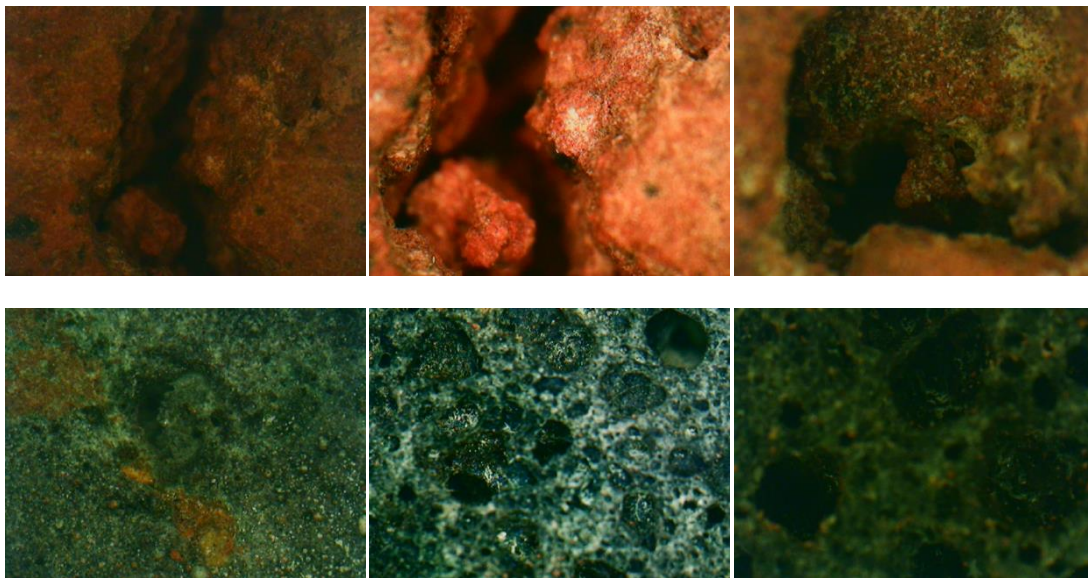


**Εικόνα 33.** Δείγμα 21. Ρωγμή, πόροι και αδρανή (30x, 50x, 120x)





**Εικόνα 34.** Δείγμα 22. Ρωγμή επάνω, σκούρα κηλίδα κάτω (30x, 50x, 120x)



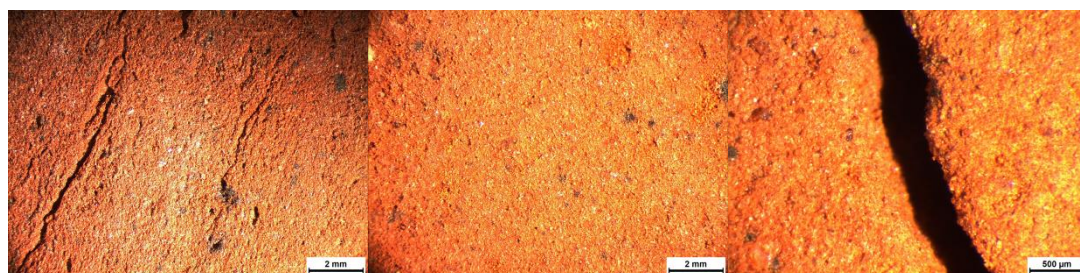
**Εικόνα 35.** Δείγμα 23. Ρωγμή στη κοκκινωπή περιοχή, επάνω. Πόροι στη σκούρα περιοχή, κάτω (30x, 50x, 120x)

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται ότι το σύνολο των δειγμάτων φέρουν στην επιφάνειά τους πόρους, διαφορετικού μεγέθους και διαφορετικού εύρους κατανομής, μικρορηγματώσεις, σκούρα και λευκά στίγματα. Πιθανότατα, τα σκούρα στίγματα αντιστοιχούν σε στίγματα σιδήρου ενώ, τα λευκά στίγματα σε νιφάδες μαρμαρυγία (Mica). Γενικά τα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιομορφία και ανομοιογένεια ενώ κάποια παρουσιάζουν διχρωμία στην επιφάνειά τους. Στα δείγματα 5, 8, 9, 17 και 23 παρουσιάζεται πέραν της κοκκινωπής περιοχής μια γκριζόμαυρη περιοχή (το δείγμα 9 είναι εξ' ολοκλήρου γκριζόμαυρο) που πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία αναγωγικής ατμόσφαιρας κατά την όπτηση με αποτέλεσμα την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου σε μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ή  $\text{FeO}$ , που είναι και τα δύο μαύρα στο χρώμα, ή σε περιεχόμενες προσμίξεις αποθέσεων άνθρακα στην πρώτη ύλη. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι γκριζόμαυρες περιοχές παρουσιάζουν μεγαλύτερης διαμέτρου πόρους από τις κόκκινες – καφεκόκκινες περιοχές, που μοιάζουν με δίκτυο φυσαλίδων (bloating pores).



## 7.2 Στερεομικροσκοπία

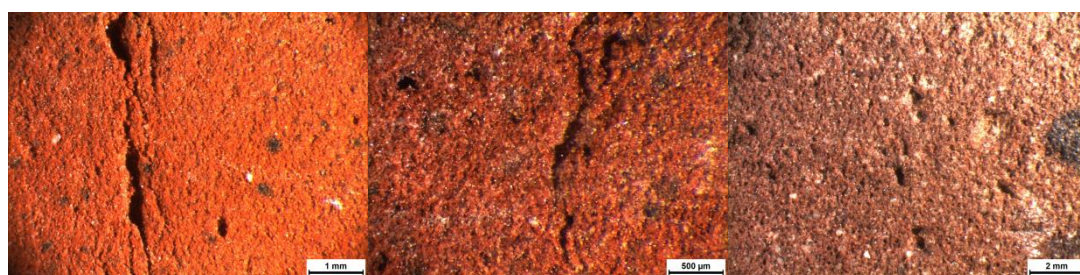
Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται οι εικόνες που λήφθηκαν, μετά από εξέταση των δειγμάτων, με τη χρήση στερεομικρόσκοπιου (Εικόνες 36 -38).



Δείγμα 1(16x)

Δείγμα 2 (32x)

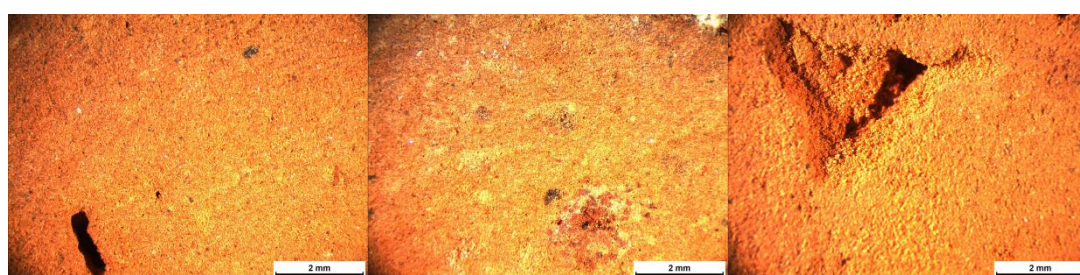
Δείγμα 3 (40x)



Δείγμα 4 (20x)

Δείγμα 6 (40x)

Δείγμα 7 (10x)

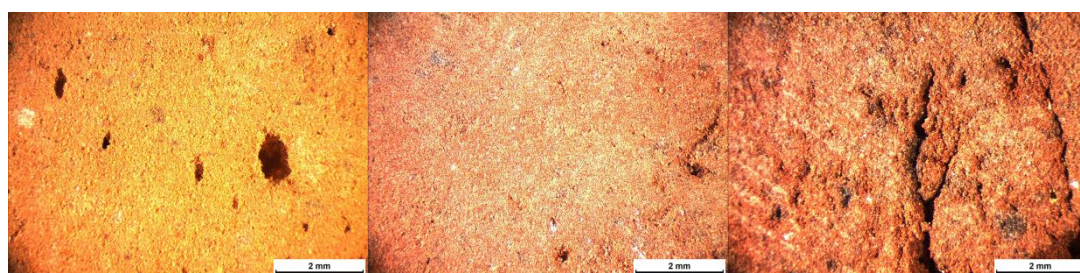


Δείγμα 10 (10x)

Δείγμα 11 (16x)

Δείγμα 12 (16x)

**Εικόνα 36.** Στερεομικροσκοπική απεικόνιση των δειγμάτων 1 , 2 , 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11 και 12.

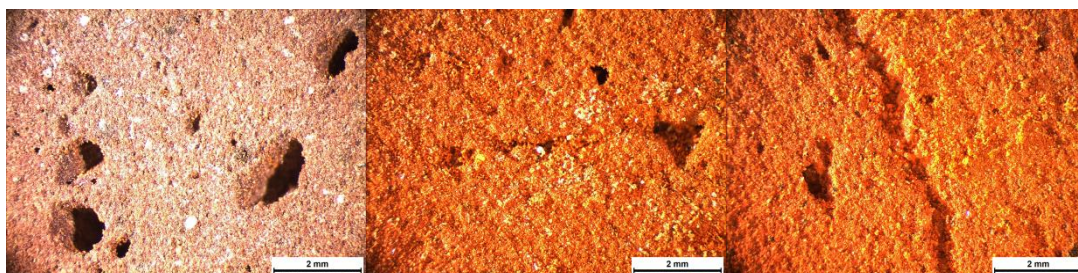




Δείγμα 13 (16x)

Δείγμα 14 (16x)

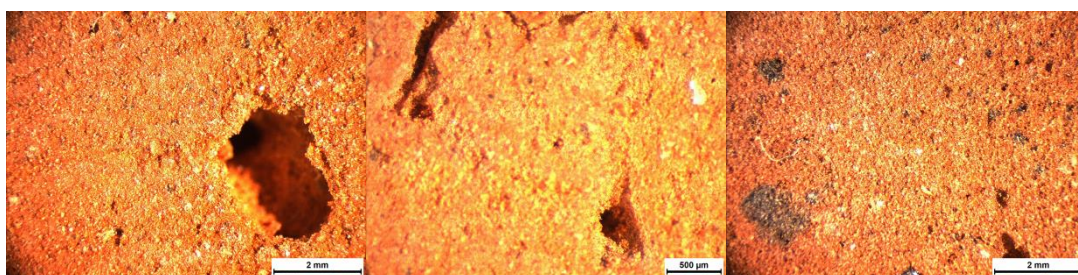
Δείγμα 15 (16x)



Δείγμα 16 (16x)

Δείγμα 18 (16x)

Δείγμα 19 (16x)

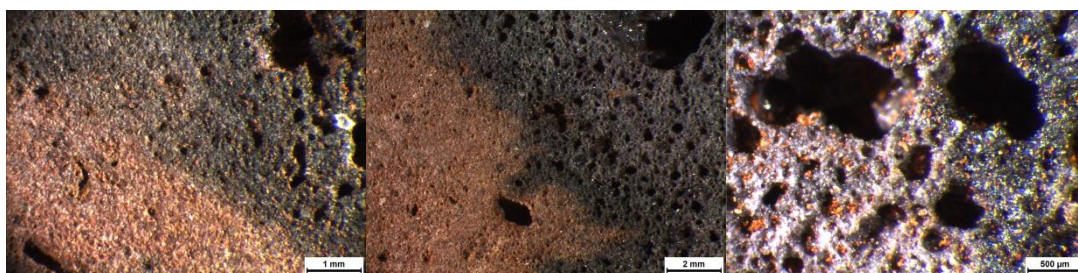


Δείγμα 20 (16x)

Δείγμα 21 (40x)

Δείγμα 22 (16x)

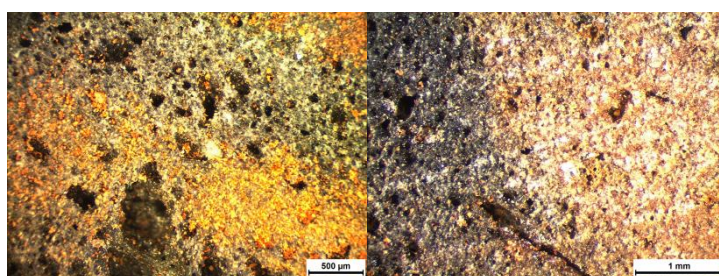
**Εικόνα 37.** Στερεομικροσκοπική απεικόνιση των δειγμάτων 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21 και 22.



Δείγμα 5 (20x)

Δείγμα 8 (10x)

Δείγμα 9 (40x)



Δείγμα 17 (16x)

Δείγμα 23 (32x)

**Εικόνα 38.** Στερεομικροσκοπική απεικόνιση των δειγμάτων 5, 8, 9, 17 και 23.

Όπως και στην φορητή ψηφιακή οπτική απεικόνιση, έτσι και εδώ παρατηρείται ότι το σύνολο των δειγμάτων φέρουν στην επιφάνειά τους πόρους, διαφορετικού μεγέθους και διαφορετικού εύρους κατανομής, μικρορηγματώσεις,

σκούρα, λευκά στίγματα καθώς και αδρανή. Στην Εικόνα 38 απεικονίζεται καλύτερα η διεπιφάνεια των δειγμάτων που φέρουν και γκριζόμαυρη απόχρωση, πέραν της κόκκινης – καφεκόκκινης. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι γκριζόμαυρες περιοχές παρουσιάζουν περισσότερους αλλά και μεγαλύτερης διαμέτρου πόρους από τις κόκκινες – καφεκόκκινες περιοχές. Αρκετοί πόροι των γκριζόμαυρων περιοχών (π.χ. δείγμα 9) φαίνεται να ξεπερνούν τα 100μm.

### 7.3 Χρωματομετρία

Οι μετρήσεις χρωματομετρίας που έγιναν σε όλα τα δείγματα των παραδοσιακών οπτόπλινθων Βελγίου, σύμφωνα με το χρωματικό σύστημα CIELab (σε καρτεσιανές και κυλινδρικές συντεταγμένες), είχαν ως σκοπό τον προσδιορισμό της χρωματικής τους απόχρωσης. Πραγματοποιήθηκαν έξι μετρήσεις, για κάθε πλευρά του κάθε κυβικού δείγματος. Προκειμένου να γίνει καλύτερη κατηγοριοποίηση των εξαγόμενων τιμών, υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι των μετρήσεων της χρωματομετρίας, καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις, που παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 2.** Μέσοι όροι τιμών χρωματομετρίας.

Δ/μα	Av. L	SD L	Av. a*	SD a*	Av. b*	SD b*	Av. C*	SD C*	Av. H <sup>0</sup>	SD H <sup>0</sup>	Av. E*	SD E*
1	40,76	5,24	18,22	5,48	14,23	4,98	23,14	7,35	37,29	2,54	47,57	3,82
2	43,46	2,69	19,42	4,25	18,92	4,11	27,17	5,67	44,28	3,66	51,55	2,93
3	46,97	0,59	25,47	0,57	30,00	0,55	39,35	0,79	49,67	0,11	61,28	0,96
4	42,82	1,95	22,27	1,82	20,71	2,28	30,42	2,85	42,84	1,12	52,62	1,36
5	43,45	3,98	13,10	3,99	11,37	1,65	17,44	3,94	42,07	5,93	47,09	2,42
6	42,97	4,98	16,60	1,84	12,36	1,96	20,73	2,46	36,55	3,09	47,85	4,17
7	46,09	3,66	10,04	1,71	9,33	2,11	13,74	2,55	42,54	3,79	48,20	3,11
8	45,29	4,79	8,25	5,37	6,93	4,72	10,87	7,01	36,62	11,49	47,12	4,58
9	41,87	4,06	4,19	1,38	2,80	1,68	5,08	2,09	31,53	6,10	42,21	4,27
10	56,66	3,06	18,70	2,85	26,33	4,22	32,30	4,99	54,56	1,82	65,45	1,91
11	54,74	0,68	21,85	0,55	31,45	0,51	38,30	0,11	55,21	1,11	66,80	0,62
12	51,51	3,02	20,14	3,09	24,12	4,18	31,44	5,13	50,00	1,61	60,64	0,57
13	59,88	10,82	17,37	6,80	25,96	6,76	31,34	9,23	57,85	6,04	68,74	6,77
14	45,66	2,51	12,94	2,84	11,75	1,63	17,51	3,10	42,67	3,53	48,98	2,82
15	41,97	2,46	15,17	2,01	12,95	1,78	19,95	2,64	40,48	1,40	46,56	2,27
16	45,24	2,36	10,44	2,44	7,90	1,61	13,12	2,57	37,38	4,41	47,21	1,77
17	43,09	6,06	7,78	3,60	8,40	5,09	11,57	6,01	41,60	13,33	44,94	6,64
18	43,67	1,82	23,02	1,63	23,82	1,84	33,13	2,39	45,96	0,93	54,88	1,17
19	44,98	1,89	23,04	2,10	23,35	1,93	32,82	2,75	45,40	1,40	55,75	1,76
20	44,75	2,15	23,04	2,05	23,60	2,52	32,98	3,21	45,64	0,93	55,71	1,24
21	47,53	1,63	22,69	1,22	23,69	1,84	32,83	1,81	46,19	2,28	57,79	1,77
22	45,14	4,09	14,59	3,40	12,46	3,41	19,24	4,63	40,27	4,45	49,37	2,86
23	49,82	13,51	12,53	6,16	10,24	4,80	16,25	7,66	45,60	16,34	53,32	11,99

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συνάγεται ότι όλες οι τιμές της χρωματομετρίας ήταν θετικές. Αναλυτικότερα, οι μέσες τιμές του L\* κυμαίνονται από 40,76 - 59,88. Οι αντίστοιχες τιμές του a\* κυμαίνονται από 4,19 - 25,47 και οι

μέσες τιμές του  $b^*$  κυμαίνονται από 2,80 - 30,00. Επιπλέον, οι τιμές του  $C^*$  κυμαίνονται από 0,11 - 9,23, οι τιμές του  $H^0$  κυμαίνονται από 31,53 - 57,85 και οι τιμές του  $E^*$  κυμαίνονται από 42,21 - 68,74.

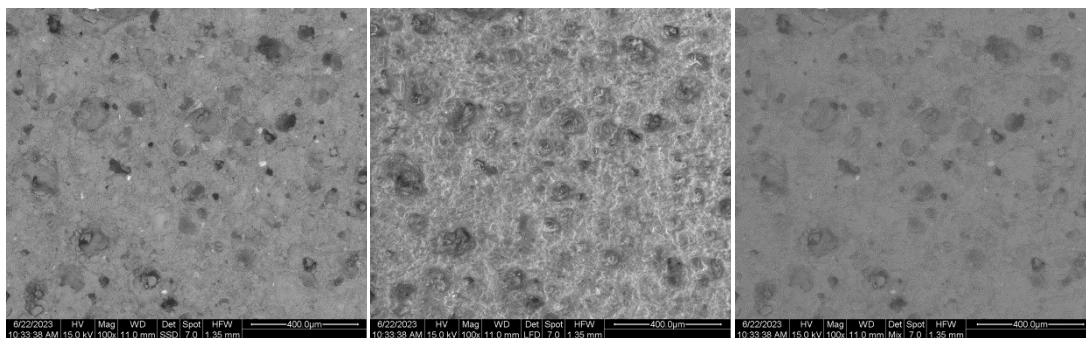
Τα δείγματα 1, 5, 6, 8, 9, 15, 17 και 22 με πιο σκούρα απόχρωση (σκούρο κόκκινη-καφεκόκκινη-γκριζόμαυρη) παρουσιάζουν χαμηλές τιμές  $L^*$  το οποίο σχετίζεται με τη φωτεινότητα. Τα πιο ανοιχτόχρωμα (πορτοκαλί) δείγματα (10, 11, 12 και 13) παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες τιμές  $L^*$ . Η χρωματική παράμετρος  $a^*$  σχετίζεται με τα αντίθετα χρώματα κόκκινο – πράσινο με θετικές τιμές προς το κόκκινο και αρνητικές τιμές προς το πράσινο. Συνεπώς, τα δείγματα 8, 9 και 17 που φέρουν γκριζόμαυρη περιοχή σε μεγάλα ποσοστά έχουν τις χαμηλότερες τιμές  $a^*$ . Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και για την παράμετρο  $b^*$  που αντιπροσωπεύει τα αντίθετα χρώματα του μπλε-κίτρινου, με αρνητικούς αριθμούς προς το μπλε και θετικούς προς το κίτρινο. Έτσι, τα δείγματα που φέρουν γκριζόμαυρη απόχρωση έχουν χαμηλότερες τιμές  $b^*$  από τα υπόλοιπα. Συνεπώς, τα αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  είναι συμβατά με την οπτική αξιολόγηση των δειγμάτων. Οι χρωματικές παράμετροι  $C^*$ ,  $H^0$  και  $E^*$  είναι άμεσα συνδεδεμένες με τις παραμέτρους  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  και επομένως παρουσιάζουν ανάλογα αποτελέσματα.

#### 7.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

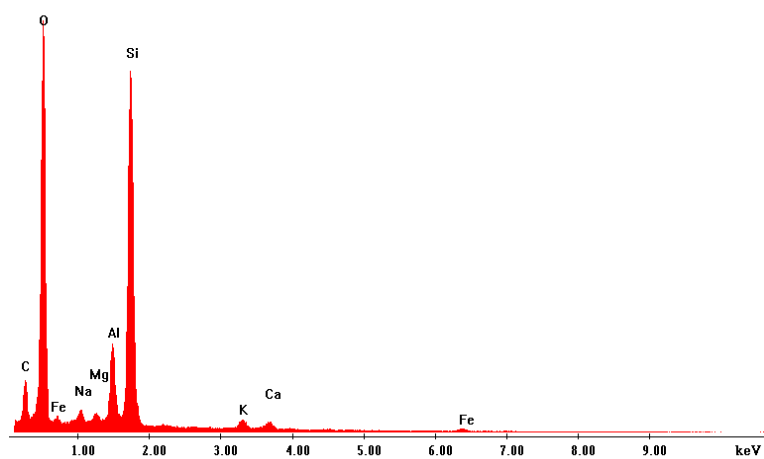
Η εξέταση με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έλαβαν χώρα στα ανομοιογενή δείγματα 8 και 17 στις γκριζόμαυρες και στις καφεκόκκινες περιοχές τους, καθώς και στο δείγμα 9 το οποίο είναι εξ' ολοκλήρου γκριζόμαυρο, με σκοπό την μορφολογική εξέταση της επιφάνειας και της μικροδομής των δειγμάτων. Η στοιχειακή ανάλυση έγινε εφικτή με την βοήθεια της μικροανάλυσης ακτίνων X. Παρακάτω, για κάθε δείγμα ξεχωριστά, παρατίθενται, κατά περίπτωση α) εικόνες SEM σε περιοχές που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, σε μεγεθύνσεις 50x, 100x, 200x, 400x και 1000x β) σχετικό διάγραμμα μικροανάλυσης ακτίνων X, γ) πίνακας με την κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση και περιεκτικότητα και δ) συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων, με σκοπό να συγκριθούν οι διαφορετικές χρωματικές περιοχές μεταξύ τους.



## Δείγμα 8



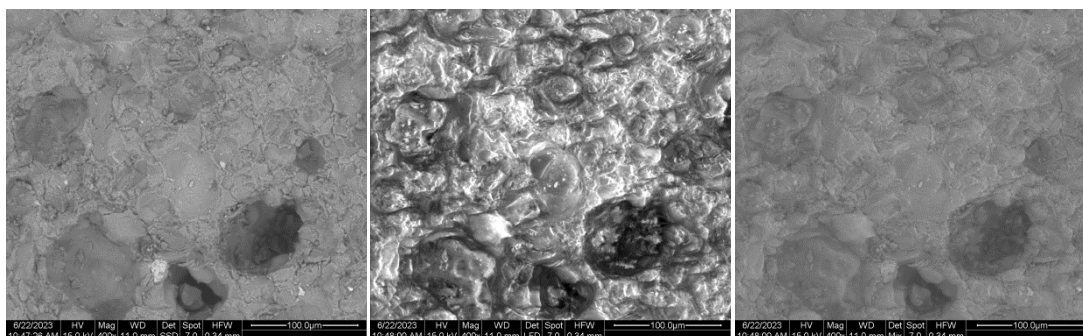
**Εικόνα 39.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 1, γκριζόμαυρης περιοχής, δείγματος 8, σε μεγέθυνση 100x.



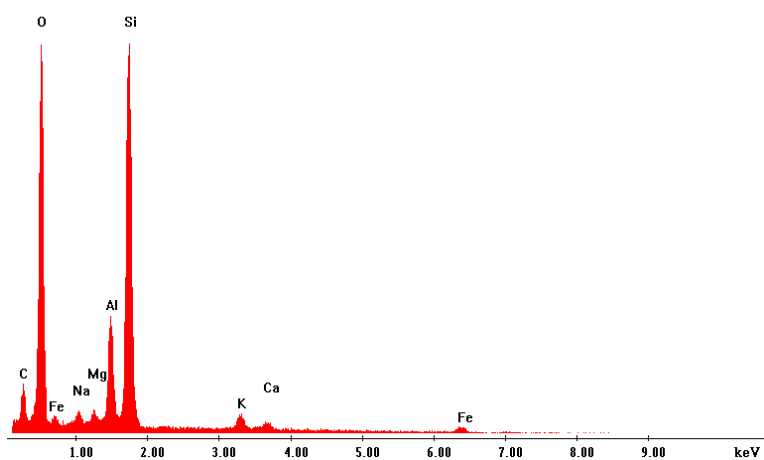
**Γράφημα 1.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 1, δείγματος 8.

**Πίνακας 3.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 1, δείγματος 8.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	15,62	36,84	3,28	0,85	0,65	6,14	32,43	2,14	2,05



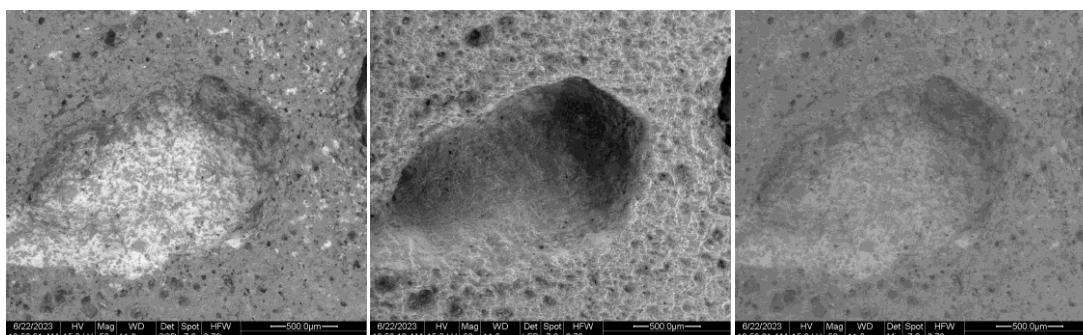
**Εικόνα 40.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 2, γκριζόμαυρης περιοχής, δείγματος 8, σε μεγέθυνση 400x.



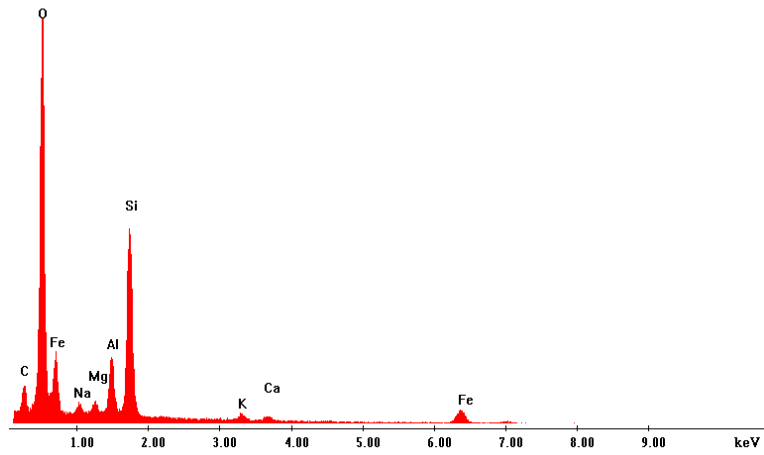
**Γράφημα 2.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 2, δείγματος 8.

**Πίνακας 4.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 2, δείγματος 8.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	13,51	34,36	3,65	0,71	0,79	7,77	33,86	3,33	2,01



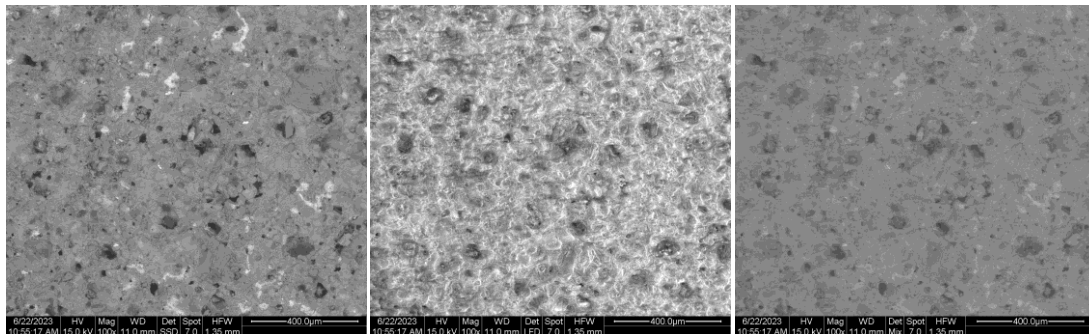
**Εικόνα 41.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 3, γκριζόμαυρης περιοχής, δείγματος 8, σε μεγέθυνση 50x.



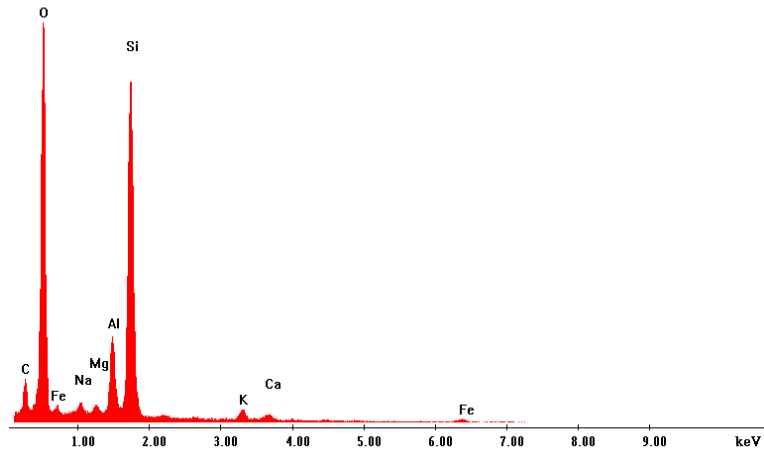
**Γράφημα 3.** Μικροανάλυση ακτίνων Χ. Περιοχή 3, δείγματος 8.

**Πίνακας 5.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 3, δείγματος 8.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	11,03	35,25	24,53	0,85	0,93	4,84	19,35	1,7	1,51



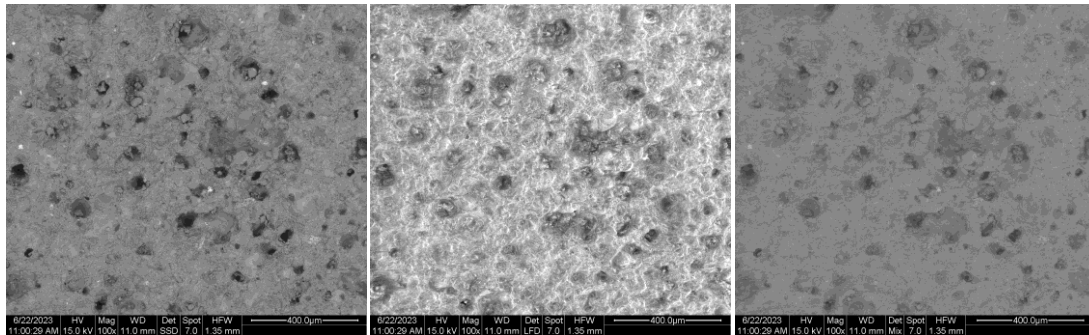
**Εικόνα 42.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 4, καφεκόκκινης περιοχής, δείγματος 8, σε μεγέθυνση 100x.



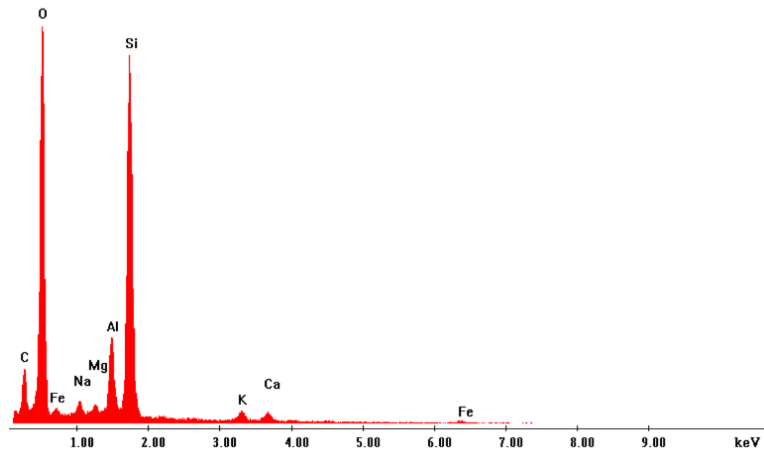
**Γράφημα 4.** Μικροανάλυση ακτίνων Χ. Περιοχή 4, δείγματος 8.

**Πίνακας 6.** Κατά βάρους στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 4, δείγματος 8.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	13,09	38,32	2,65	0,78	0,63	6,49	34,03	2,27	1,73



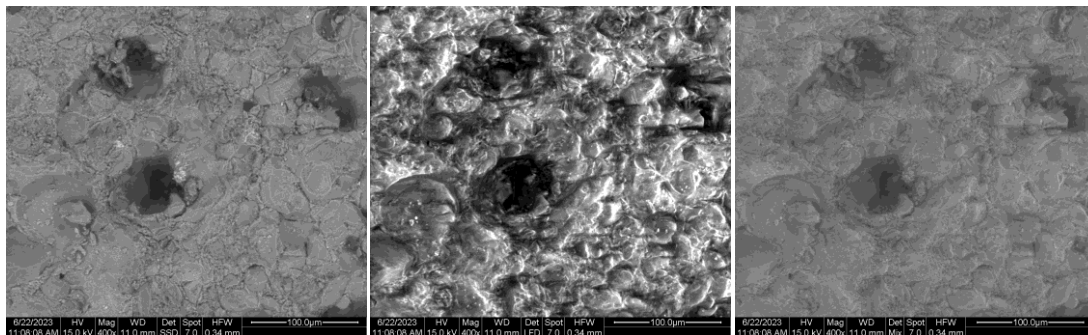
**Εικόνα 43.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 5, καφεκόκκινης περιοχής, δείγματος 8, σε μεγέθυνση 100x.



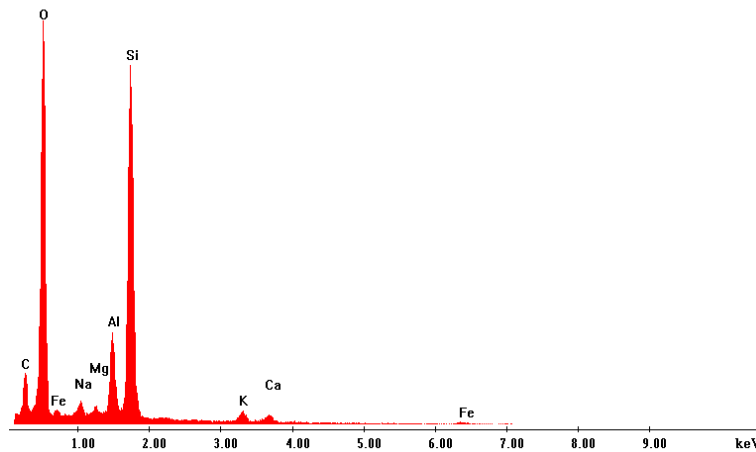
**Γράφημα 5.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 5, δείγματος 8.

**Πίνακας 7.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 5, δείγματος 8.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	16,01	36,87	2,59	0,84	0,65	5,97	32,68	2,2	2,19



**Εικόνα 44.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μίχ δεξιά). Περιοχή 6, καφεκόκκινης περιοχής, δείγματος 8, σε μεγέθυνση 400x.



**Γράφημα 6.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 6, δείγματος 8.

**Πίνακας 8.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 6, δείγματος 8.

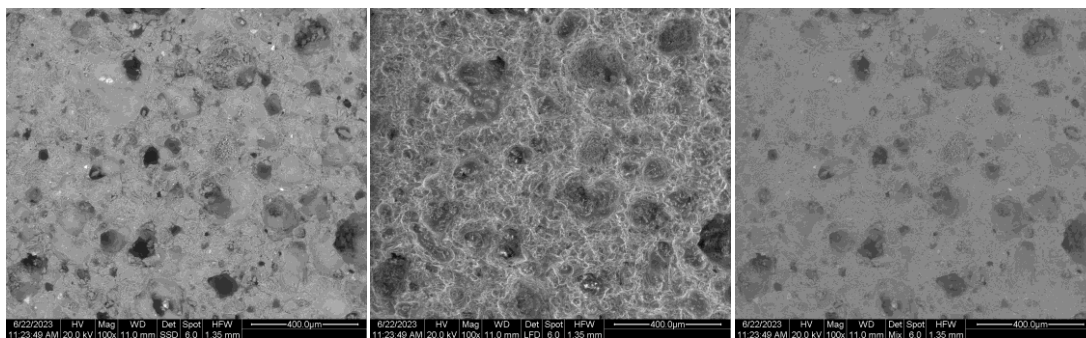
Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	15,83	37,08	2,85	0,82	0,59	6,34	32,36	2,25	1,89

Από τις εικόνες SEM των περιοχών 1-6 του δείγματος 8 παρατηρείται ότι όλες οι περιοχές, ανεξαρτήτου χρώματος, παρουσιάζουν υψηλό πορώδες, πόρους με μεγάλο εύρος κατανομής και υαλοποίηση σε αρχικό στάδιο. Συγκριτικά, οι καφεκόκκινες περιοχές παρουσιάζουν πιο λεπτόκοκκη δομή από τις γκριζόμαυρες περιοχές.

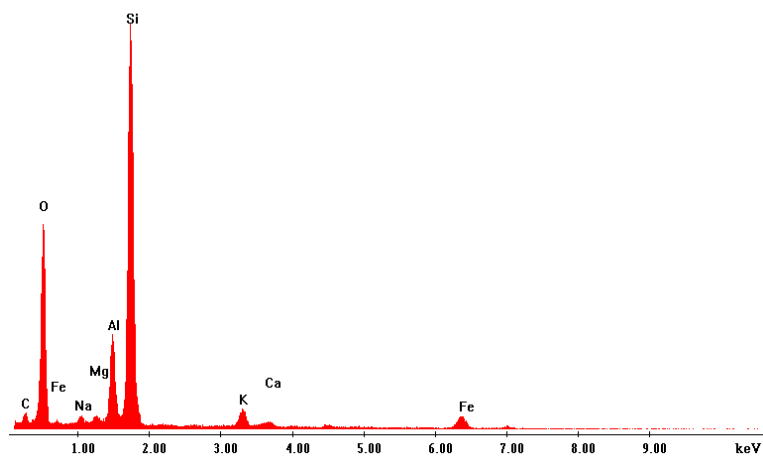
Από την μικροανάλυση των περιοχών 1-6 του δείγματος 8 παρατηρείται κυρίως, υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (O: 34,36% κ.β. – 38,32%κ.β.), εξίσου υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο (Si: 19,35% κ.β. – 34,03% κ.β.), μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα (C: 11,03% κ.β. – 16,01%κ.β.) καθώς και περιεκτικότητα σε σίδηρο (Fe: 2,59%κ.β. – 24,53% κ.β.). Δεν παρατηρείται ουσιαστική διαφοροποίηση των τιμών μεταξύ της γκριζόμαυρης και της ανοιχτόχρωμης περιοχής, πλην της περιοχής 3 (γκριζόμαυρη περιοχή), που παρατηρείται μεγάλη περιεκτικότητα σε σίδηρο (Fe: 24,53% κ.β.) και την μικρότερη συγκριτικά με τις άλλες περιοχές, περιεκτικότητα σε άνθρακα (C: 11,03% κ.β.) και πυρίτιο (Si: 19,35% κ.β.).



## Δείγμα 9



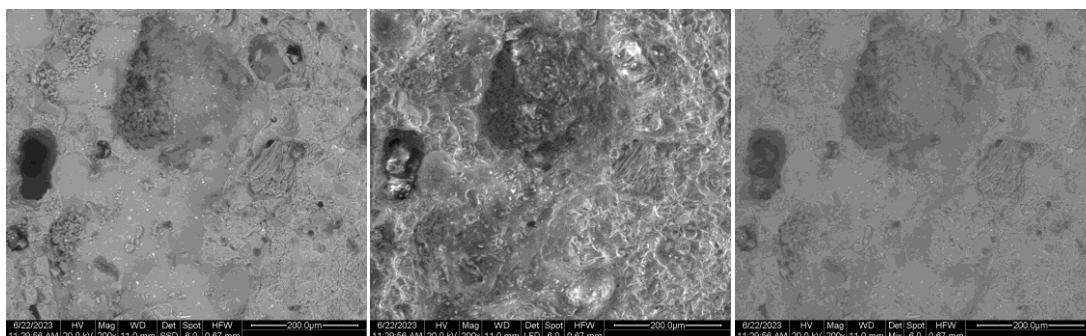
**Εικόνα 45.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μίχ δεξιά). Περιοχή 1, γκριζόμαυρης περιοχής, δείγματος 9, σε μεγέθυνση 100x.



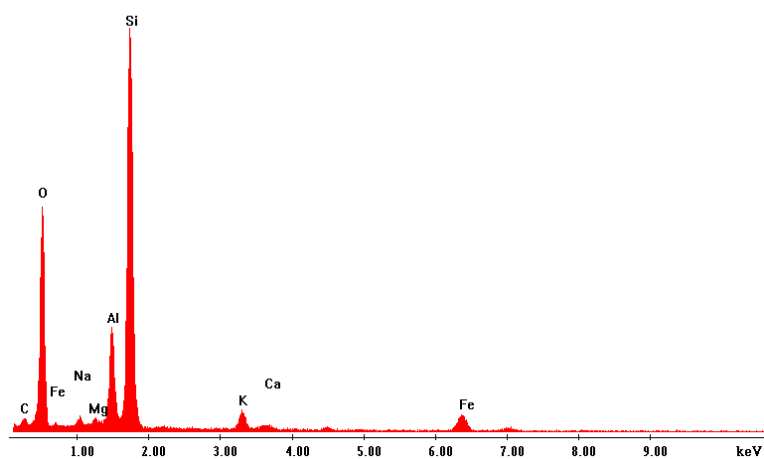
**Γράφημα 7.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 1, δείγματος 9.

**Πίνακας 9.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 1, δείγματος 9.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	12,18	41,31	3,21	0,75	0,62	6,57	32,62	2,12	0,62



**Εικόνα 46.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 2, γκριζόμαυρης περιοχής, δείγματος 9, σε μεγέθυνση 200x.

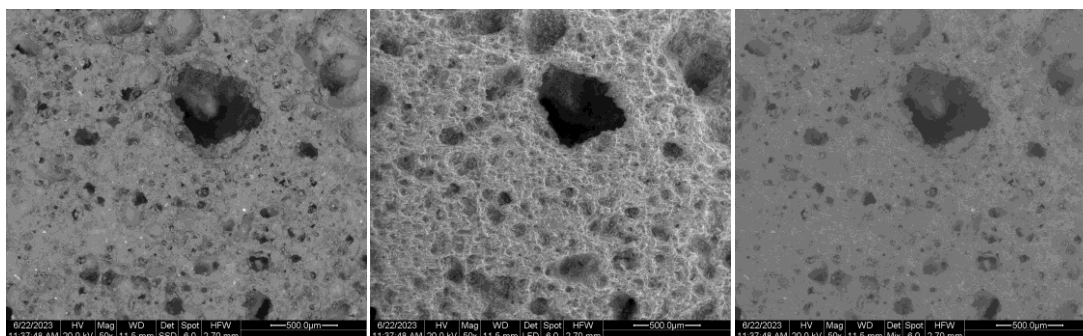


**Γράφημα 8.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 2, δείγματος 9.

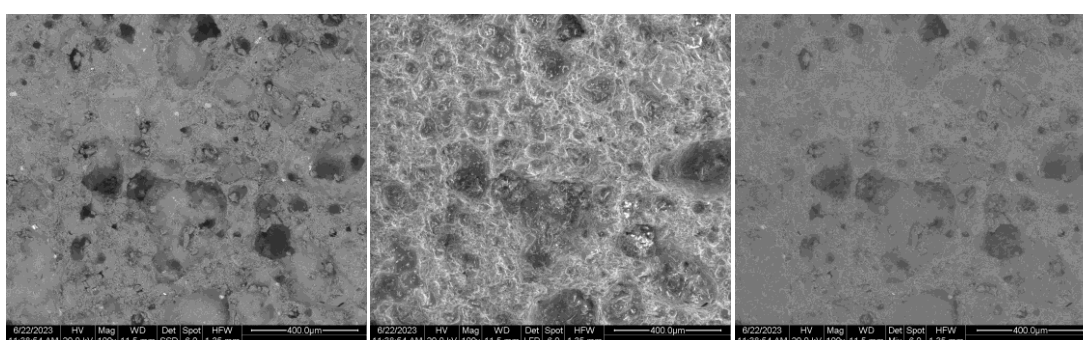
**Πίνακας 10.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 2, δείγματος 9.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	10,41	42,74	2,95	0,76	0,60	7,33	32,63	2,04	0,54

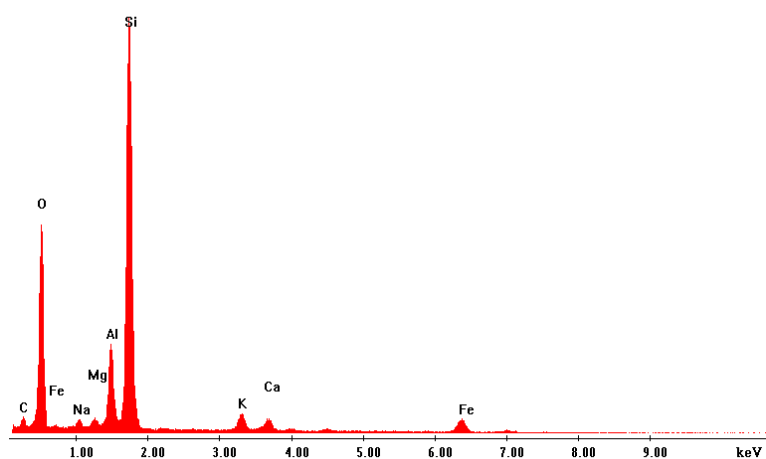




**Εικόνα 47.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 3, γκριζόμαυρης περιοχής, δείγματος 9, σε μεγέθυνση 50x.



**Εικόνα 48.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 4, γκριζόμαυρης περιοχής, δείγματος 9, σε μεγέθυνση 100x.



**Γράφημα 9.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 4, δείγματος 9.

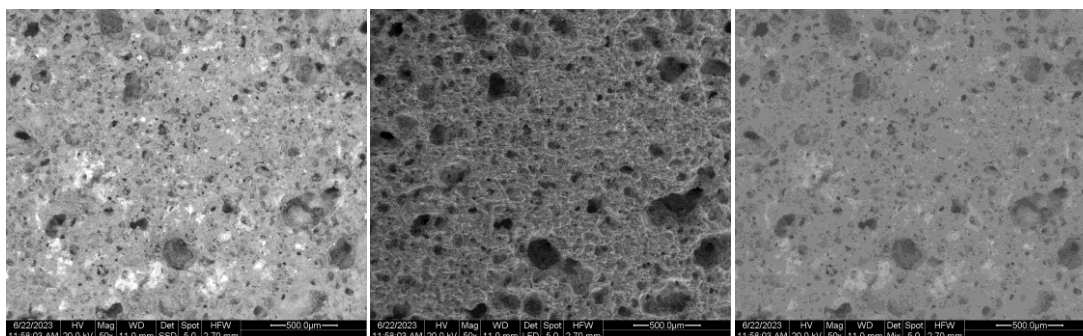
**Πίνακας 11.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 4, δείγματος 9.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	11,20	41,69	2,94	0,81	0,73	6,23	32,83	2,08	1,49

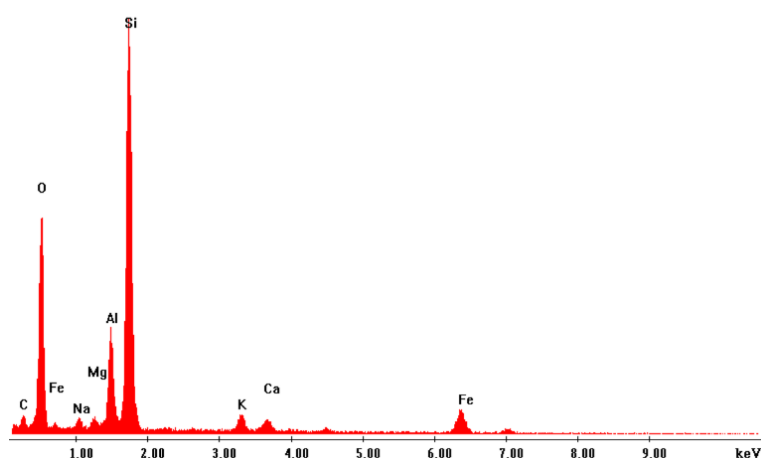
Από τις εικόνες SEM των περιοχών 1-4 του δείγματος 9 παρατηρείται ότι όλες οι περιοχές, όπως και στο δείγμα 8, παρουσιάζουν υψηλό πορώδες και πόρους με μεγάλο εύρος κατανομής. Συγκριτικά, με το δείγμα 8 εμφανίζεται λίγο πιο έντονα το δίκτυο φυσαλίδων (bloating pores) καθώς και πιο εκτεταμένη υαλοποίηση.

Από την μικροανάλυση των περιοχών 1,2 και 4 (όλες σε γκριζόμαυρη περιοχή) του δείγματος 9 παρατηρείται κυρίως, υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (O: 41,31 % κ.β. – 42,74%κ.β.), εξίσου υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο (Si: 32,62% κ.β. – 32,83% κ.β) και μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα (C: 10,41% κ.β. – 12,18%κ.β.). Συνολικά, δεν παρατηρείται ουσιαστική διαφοροποίηση των τιμών των στοιχείων στις εν λόγω περιοχές.

### Δείγμα 17



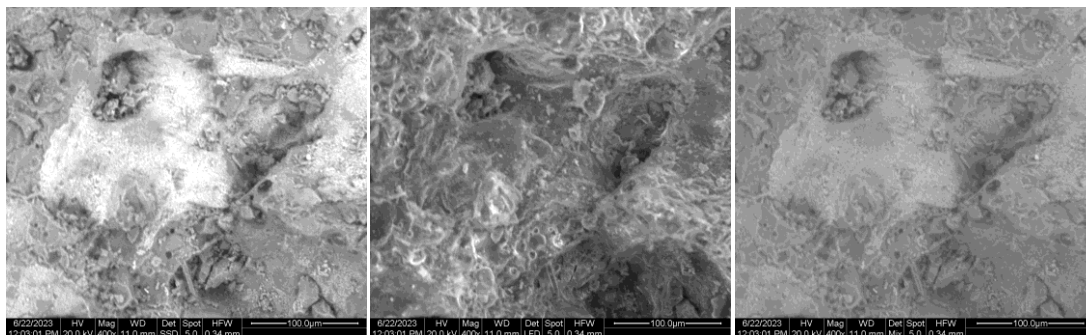
**Εικόνα 49.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Mix δεξιά). Περιοχή 1, γκριζόμαυρης περιοχής, δείγματος 17, σε μεγέθυνση 50x.



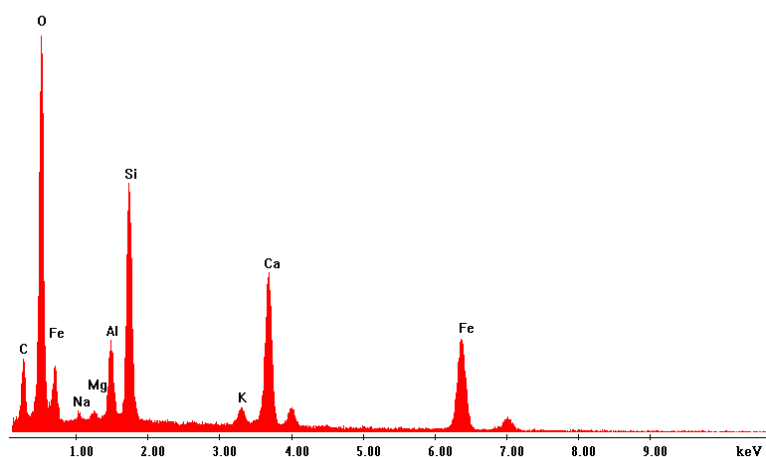
**Γράφημα 10.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 1, δείγματος 17.

**Πίνακας 12.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 1, δείγματος 17.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	12,92	40,87	4,31	0,98	0,79	6,73	30,22	1,85	1,34



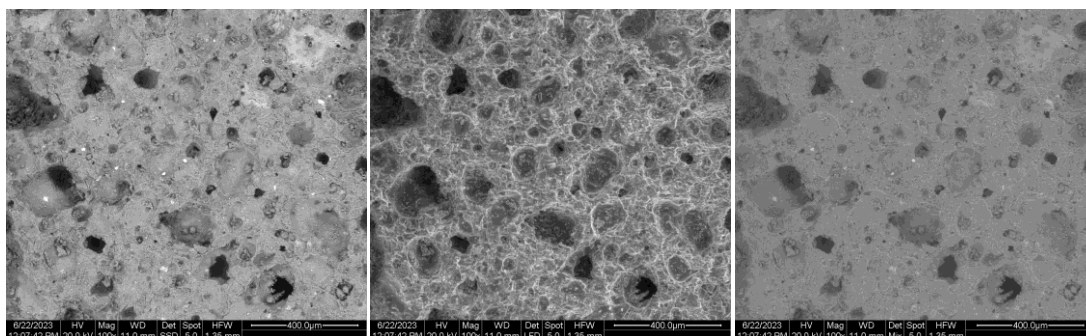
**Εικόνα 50.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 2, λευκό στίγμα, δείγματος 17, σε μεγέθυνση 400x.



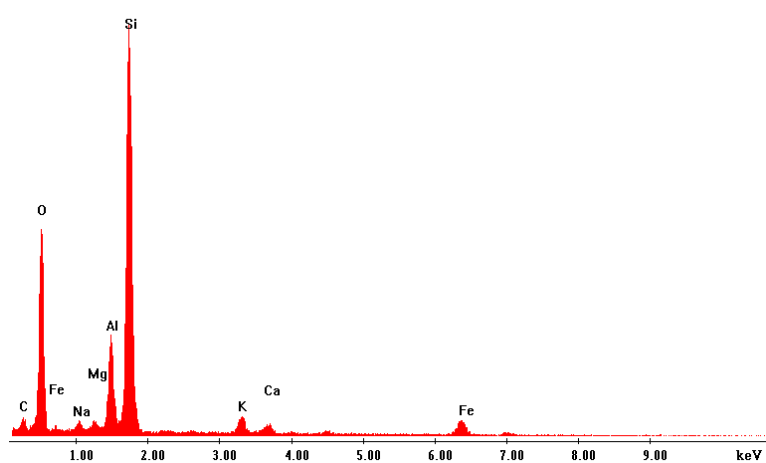
**Γράφημα 11.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 2, δείγματος 17.

**Πίνακας 13.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 2, δείγματος 17.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	17,79	37,10	23,16	0,46	0,34	3,17	9,15	0,86	7,98



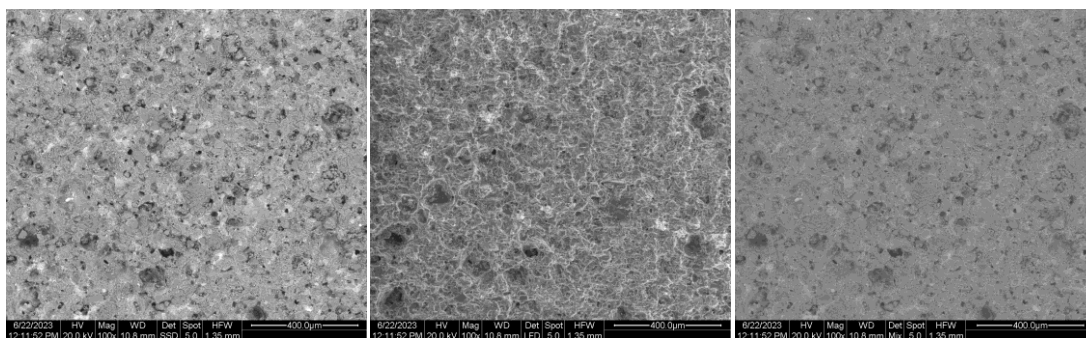
**Εικόνα 51.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Mix δεξιά). Περιοχή 3, γκριζόμαυρης περιοχής, δείγματος 17, σε μεγέθυνση 100x.



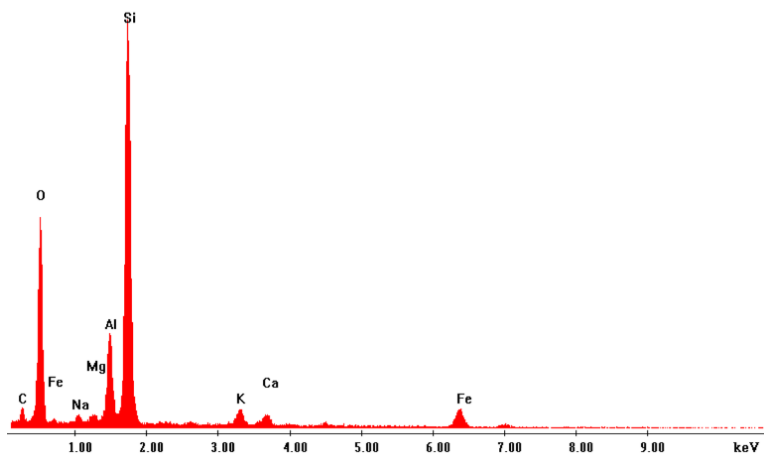
**Γράφημα 12.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 3, δείγματος 17.

**Πίνακας 14.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 3, δείγματος 17.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	11,70	41,00	3,80	0,82	0,65	6,82	32,03	2,00	1,19



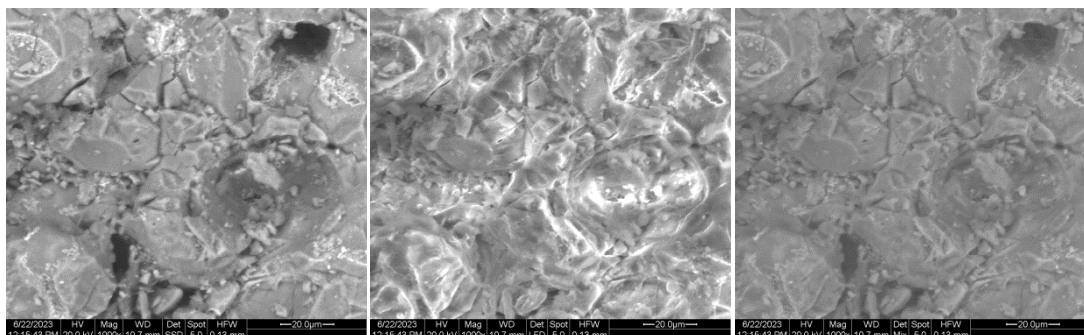
**Εικόνα 52.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Mix δεξιά). Περιοχή 4, καφεκόκκινης περιοχής, δείγματος 17, σε μεγέθυνση 100x.



**Γράφημα 13.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 4, δείγματος 17.

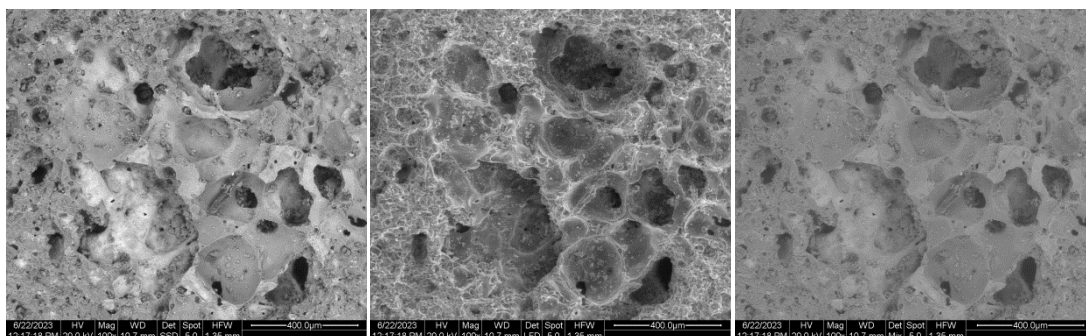
**Πίνακας 15.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 4, δείγματος 17.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	14,37	40,64	3,51	0,82	0,52	6,41	30,61	1,82	1,31

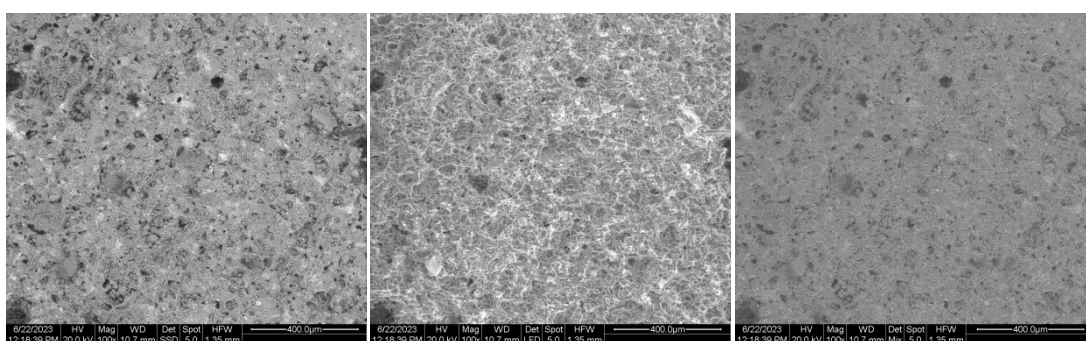


**Εικόνα 53.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Mix δεξιά). Περιοχή 5, καφεκόκκινης περιοχής, δείγματος 17, σε μεγέθυνση 1000x.

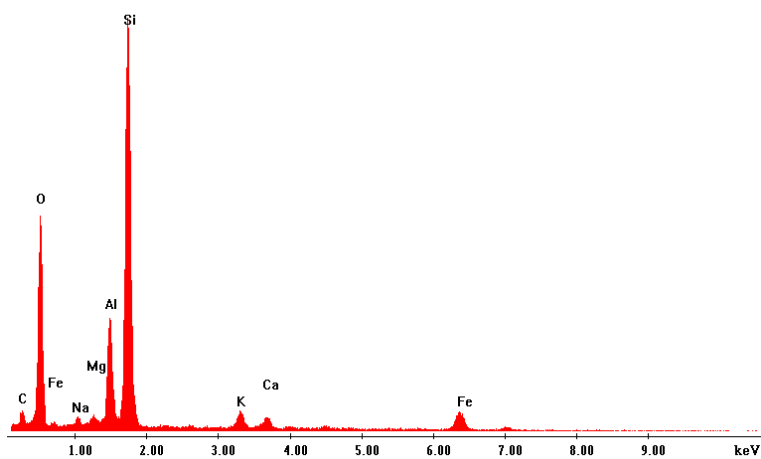




**Εικόνα 54.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 6, πόρος καφεκόκκινης περιοχής, δείγματος 17, σε μεγέθυνση 100x.



**Εικόνα 55.** Εικόνες SEM (εικόνα BSE αριστερά, SE κέντρο, Μix δεξιά). Περιοχή 7, καφεκόκκινης περιοχής, δείγματος 17, σε μεγέθυνση 100x.



**Γράφημα 14.** Μικροανάλυση ακτίνων X. Περιοχή 7, δείγματος 17.

**Πίνακας 16.** Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση. Περιοχή 7, δείγματος 17.

Element	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
Wt %	14,34	40,22	3,41	0,69	0,63	7,35	30,08	1,92	1,37

Από τις εικόνες SEM των περιοχών 1-7 του δείγματος 17 παρατηρείται ότι όλες οι περιοχές, ανεξαρτήτου χρώματος, όπως και στα παραπάνω δείγματα, παρουσιάζουν υψηλό πορώδες, πόρους με μεγάλο εύρος κατανομής και υαλοποίηση σε αρχικό στάδιο. Συγκριτικά, οι καφεκόκκινες περιοχές παρουσιάζουν πιο λεπτόκοκκη δομή από τις γκριζόμαυρες περιοχές όπως και στο δείγμα 8.

Από την μικροανάλυση των περιοχών 1-4 και 7 του δείγματος 17 παρατηρείται κυρίως, υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (O: 37,10% κ.β. – 41,00%κ.β.), εξίσου υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο (Si: 9,15% κ.β. – 32,03% κ.β.), μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα (C: 11,70% κ.β. – 17,79%κ.β.), περιεκτικότητα σε σίδηρο (Fe: 3,41%κ.β. – 23,16% κ.β.) καθώς και χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Ca: 1,19% κ.β. – 7,98% κ.β.). Δεν παρατηρείται ουσιαστική διαφοροποίηση των τιμών μεταξύ της γκριζόμαυρης και της ανοιχτόχρωμης περιοχής, πλην της περιοχής 2, που αποτελεί λευκό στίγμα, στην οποία παρατηρείται μεγάλη περιεκτικότητα σε σίδηρο (Fe: 23,16% κ.β.) και μικρότερη περιεκτικότητα σε πυρίτιο (Si: 9,15% κ.β.), συγκριτικά με τις άλλες περιοχές καθώς και υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Ca: 7,98% κ.β.).

**Πίνακας 17.** Συγκεντρωτικός πίνακας της κατά βάρος στοιχειακής μικροανάλυσης των δειγμάτων.

Element Sample	C	O	Fe	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
<b>8_1_black</b>	15,62	36,84	3,28	0,85	0,65	6,14	32,43	2,14	2,05
<b>8_2_black</b>	13,51	34,36	3,65	0,71	0,79	7,77	33,86	3,33	2,01
<b>8_4_red</b>	13,09	38,32	2,65	0,78	0,63	6,49	34,03	2,27	1,73
<b>8_5_red</b>	16,01	36,87	2,59	0,84	0,65	5,97	32,68	2,2	2,19
<b>8_6_red</b>	15,83	37,08	2,85	0,82	0,59	6,34	32,36	2,25	1,89
<b>9_1_black</b>	12,18	41,31	3,21	0,75	0,62	6,57	32,62	2,12	0,62
<b>9_2_black</b>	10,41	42,74	2,95	0,76	0,60	7,33	32,63	2,04	0,54
<b>9_4_black</b>	11,20	41,69	2,94	0,81	0,73	6,23	32,83	2,08	1,49
<b>17_1_black</b>	12,92	40,87	4,31	0,98	0,79	6,73	30,22	1,85	1,34
<b>17_3_black</b>	11,70	41,00	3,80	0,82	0,65	6,82	32,03	2,00	1,19
<b>17_4_red</b>	14,37	40,64	3,51	0,82	0,52	6,41	30,61	1,82	1,31
<b>17_7_red</b>	14,34	40,22	3,41	0,69	0,63	7,35	30,08	1,92	1,37

Στον πίνακα δεν συμπεριλαμβάνεται η περιοχή 3 (γκριζόμαυρο στίγμα) του δείγματος 8 και η περιοχή 2 (λευκό στίγμα) του δείγματος 17, καθώς οι περιοχές αυτές δεν είναι αντιπροσωπευτικές του συνόλου του εκάστοτε δείγματος.

Από τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης των περιοχών των δειγμάτων 8, 9 και 17, όπως παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται ότι:

α) δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά στις στοιχειακές περιεκτικότητες, μεταξύ των ανοιχτόχρωμων και των γκριζόμαυρων περιοχών των δειγμάτων,

β) τα δείγματα παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες σε οξυγόνο και πυρίτιο και ακολουθούν ο άνθρακας, το αργίλιο και ο σίδηρος. Σε μικρότερα ποσοστά ανιχνεύονται το κάλιο, το ασβέστιο, το νάτριο και το μαγνήσιο,

γ) όλα τα δείγματα είναι πτωχά σε ασβέστιο.

## 7.5 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)

Οι μετρήσεις XRF έγιναν μόνο στα ανομοιογενή δείγματα 8, 9, 17 και 23, δηλαδή, τα δείγματα που παρουσίαζαν πέραν της καφεκόκκινης περιοχής και μια γκριζόμαυρη διχρωμία. Για το δείγμα 8 πραγματοποιήθηκαν συνολικά εννέα μετρήσεις, από τις οποίες οι έξι ήταν στη γκριζόμαυρη περιοχή (από τρεις μετρήσεις σε δυο πλευρές) και οι τρεις στην ανοιχτόχρωμη περιοχή (σε μια πλευρά). Για το δείγμα 9 πραγματοποιήθηκαν συνολικά έξι μετρήσεις σε γκριζόμαυρη περιοχή (από τρεις μετρήσεις σε δυο πλευρές). Για το δείγμα 17 πραγματοποιήθηκαν συνολικά εννέα μετρήσεις, από τις οποίες οι έξι ήταν στη γκριζόμαυρη περιοχή (από τρεις μετρήσεις σε δυο πλευρές) και οι τρεις στην ανοιχτόχρωμη περιοχή (σε μια πλευρά). Για το δείγμα 23 πραγματοποιήθηκαν συνολικά εννέα μετρήσεις, από τις οποίες, οι έξι ήταν στη ανοιχτόχρωμη περιοχή (από τρεις μετρήσεις σε δυο πλευρές) και οι τρεις στην γκριζόμαυρη περιοχή (σε μια πλευρά).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRF, για τις δυο ανομοιογενείς περιοχές των συγκεκριμένων δειγμάτων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στους παρακάτω πίνακες (18-21). Σημειώνεται ότι το όργανο ήταν βαθμονομημένο για τον προσδιορισμό μετάλλων.

**Πίνακας 18.** Αποτελέσματα XRF για το δείγμα 8.

Element	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Co	Cu	Zn	Zr	Mo	Nb	Pd	Tot
<b>AVG_black</b>	12,84	73,91	1,54	0,08	0,08	11,18	0,00	0,01	0,02	0,34	0,00	0,00	0,00	100,00
<b>SD</b>	0,55	1,36	0,06	0,01	0,03	0,83	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	
<b>AVG_red</b>	12,40	75,79	1,51	0,09	0,00	9,84	0,00	0,02	0,02	0,30	0,00	0,00	0,03	100,00
<b>SD</b>	0,20	0,10	0,02	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	

**Πίνακας 19.** Αποτελέσματα XRF για το δείγμα 9.

Element	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Co	Cu	Ni	Zn	Zr	Mo	Nb	Pd	Tot
<b>AVG_black</b>	13,25	73,43	1,53	0,09	0,08	11,23	0,00	0,01	0,01	0,03	0,32	0,00	0,01	0,01	100,00
<b>SD</b>	0,26	0,49	0,07	0,01	0,04	0,46	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,03	



**Πίνακας 20.** Αποτελέσματα XRF για το δείγμα 17.

Element	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Co	Cu	Ni	Zn	Zr	Mo	Nb	Pd	Tot
<b>AVG_black</b>	13,51	71,16	1,51	0,08	0,10	13,22	0,04	0,02	0,00	0,02	0,32	0,00	0,00	0,02	100,00
<b>SD</b>	0,59	0,94	0,04	0,01	0,00	0,76	0,09	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	
<b>AVG_red</b>	12,96	74,32	1,50	0,09	0,03	10,77	0,00	0,01	0,00	0,02	0,29	0,00	0,01	0,00	100,00
<b>SD</b>	0,12	0,25	0,07	0,03	0,04	0,26	0,00	0,01	0,00	0,01	0,05	0,00	0,01	0,00	

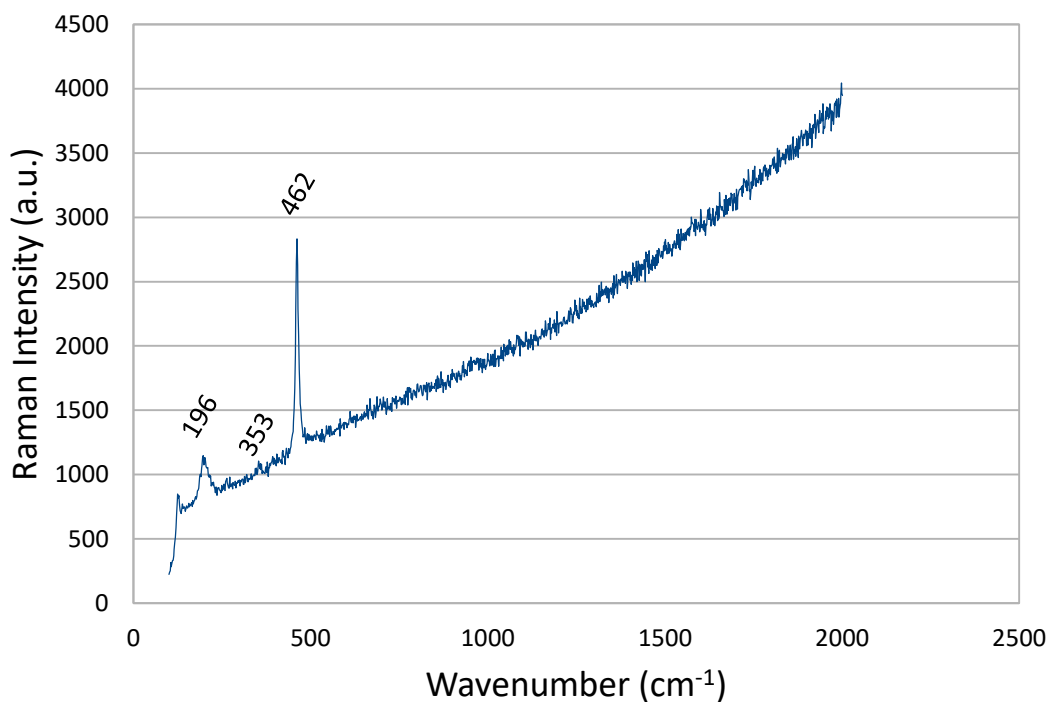
**Πίνακας 21.** Αποτελέσματα XRF για το δείγμα 23.

Element	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Co	Cu	Ni	Zn	Zr	Mo	Nb	Pd	Tot
<b>AVG_black</b>	13,14	72,91	1,50	0,08	0,10	11,90	0,00	0,02	0,00	0,01	0,31	0,00	0,00	0,03	100,00
<b>SD</b>	0,09	1,10	0,03	0,00	0,00	0,96	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	
<b>AVG_red</b>	12,96	74,59	1,54	0,09	0,09	10,34	0,03	0,03	0,00	0,02	0,31	0,00	0,00	0,00	100,00
<b>SD</b>	0,26	0,51	0,04	0,01	0,04	0,31	0,06	0,01	0,00	0,01	0,04	0,00	0,01	0,00	

Τα αποτελέσματα του XRF παρουσιάζουν συνολικά για τις γκριζόμαυρες περιοχές, περιεκτικότητα σε αργίλιο που κυμαίνεται μεταξύ 12,84% - 13,51%, σε πυρίτιο μεταξύ 71,16% - 73,91%, σε σίδηρο που κυμαίνεται μεταξύ 11,18% - 13,22% και σε τιτάνιο που κυμαίνεται μεταξύ 1,50% - 1,54%. Για τις ανοιχτόχρωμες περιοχές παρουσιάζεται περιεκτικότητα σε αργίλιο που κυμαίνεται μεταξύ 12,40% - 12,96%, σε πυρίτιο μεταξύ 74,32% - 75,79%, σε σίδηρο που κυμαίνεται μεταξύ 9,84% - 10,77% και σε τιτάνιο που κυμαίνεται μεταξύ 1,50% - 1,54%. Παρατηρείται ότι, οι γκριζόμαυρες περιοχές παρουσιάζουν λίγο μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αργίλιο και σίδηρο αλλά μικρότερη περιεκτικότητα σε πυρίτιο από τις καφεκόκκινες περιοχές. Ωστόσο, δεν παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση των τιμών, μεταξύ των περιοχών που παρουσιάζουν διχρωμία.

#### 7.6 Φασματοσκοπία μ-Raman

Η τεχνική της φασματοσκοπίας μ-Raman πραγματοποιήθηκε στο δείγμα 9 το οποίο, όπως έχει αναφερθεί, είναι εξ' ολοκλήρου γκριζόμαυρου χρώματος. Το πιο αντιπροσωπευτικό φάσμα που ελήφθηκε παρατίθεται στο παρακάτω γράφημα.



**Γράφημα 15.** Φάσμα Raman δείγματος 9 γκριζόμαυρου χρώματος.

Παρατηρώντας τις κορυφές του φάσματος Raman και σύμφωνα με την διαδικτυακή βάση δεδομένων φασμάτων Raman RRUFF [29] αλλά και τη σχετική βιβλιογραφική αναφορά [30] ταυτοποιείται μόνο η ύπαρξη χαλαζία που αναγνωρίζεται από τις κορυφές στα  $462\text{ cm}^{-1}$ , στα  $353\text{ cm}^{-1}$  και στα  $196\text{ cm}^{-1}$ .

### 7.7 Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών Μικροδομής - Πορομετρία Υδραργύρου

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Πορομετρίας Υδραργύρου. Υπολογίζονται τα μεγέθη: ο ολικός ειδικός όγκος του υδραργύρου που εισρέει στους πόρους ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ), η φαινόμενη πυκνότητα ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), το ολικό ανοικτό πορώδες (%), η μέση ακτίνα πόρων ( $\mu\text{m}$ ) και η ειδική επιφάνεια των πόρων του δείγματος ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Ακολουθούν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της πορομετρίας υδραργύρου (Πίνακας 22) και τα διαγράμματα ογκομετρικής κατανομής των πόρων, ως προς το μέγεθος των ακτινών τους, για κάθε δείγμα.

**Πίνακας 22.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της Πορομετρίας Υδραργύρου.

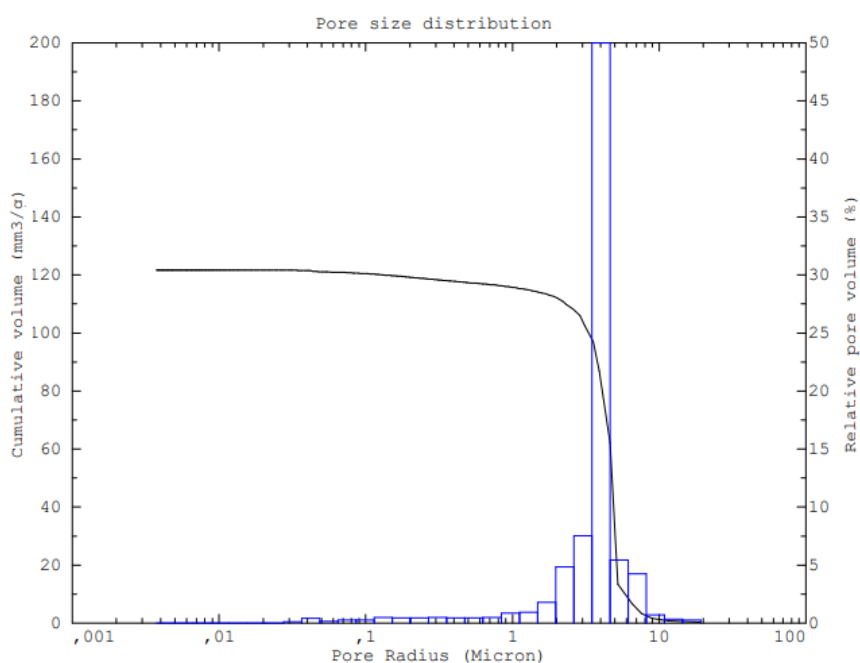
Δείγμα	Ολικός ειδικός όγκος(mm <sup>3</sup> /g )	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Ολικό ανοικτό πορώδες (%)	Μέση ακτίνα πόρων (μm)	Ειδική επιφάνεια των πόρων (m <sup>2</sup> /g)
1	121,70	1,86	22,62	4,01	0,14
2	147,81	1,69	24,98	2,75	0,25
3	211,94	1,71	36,23	2,75	0,42
4	124,73	1,77	22,11	3,3	0,13
5	31,46	1,94	6,12	3,87	0,08
6	164,31	1,80	29,62	3,94	0,15
7	173,98	1,74	30,21	16,36	0,24
<b>8_BL*</b>	225,05	1,62	36,48	0,23	1,84
8A_LR*	21,71	2,01	4,36	1,89	0,12
<b>9_BL*</b>	209,62	1,67	35,09	0,2	1,88
10	211,07	1,69	35,67	1,67	2,86
11	195,46	1,69	32,98	1,7	2,9
12	172,89	1,69	29,17	2,03	0,3
13	221,27	1,66	36,66	1,84	1,42
14	117,11	1,90	22,28	4,43	0,13
15	39,21	1,95	7,65	11,82	0,07
16	34,02	1,83	6,22	6	0,09
17_DR*	178,3	1,72	30,73	0,3	1,37
<b>17A_BL*</b>	315,83	1,41	44,59	0,29	2,33
18	184,85	1,74	32,07	2,42	0,34
19	202,03	1,71	34,51	2,52	0,52
20	188,62	1,78	33,52	2,52	0,32
21	192,62	1,77	34,04	2,27	0,68
22	61,28	1,94	11,89	4,73	0,09
23	52,63	1,93	10,17	3,27	0,1

\*BL=black, LR= light red, DR= dark red

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 22, τα δείγματα 8, 9 και 17A που αφορούν ένα μέρος περιοχής με γκριζόμαυρη απόχρωση παρουσιάζουν όλα υψηλό πορώδες που κυμαίνεται από 35,09% - 44,59% και ταυτόχρονα τη μικρότερη μέση ακτίνα πόρων που κυμαίνεται από 0,2 μm - 0,29 μm. Επιπλέον, παρουσιάζουν τη χαμηλότερη φαινόμενη πυκνότητα που κυμαίνεται από 1,41 – 1,67 g/cm<sup>3</sup> καθώς και από τις μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας. Τα δείγματα 3, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20 και 21 με πορτοκαλί απόχρωση παρουσιάζουν σχετικά υψηλό πορώδες που κυμαίνεται από 29,17% - 36,66% και μέση ακτίνα πόρων που κυμαίνεται από 1,67μm – 2,75μm. Τα δείγματα 1, 2, 4, 6 και 14 που έχουν κόκκινη έως καφεκόκκινη απόχρωση παρουσιάζουν μικρότερο πορώδες, από τα προηγούμενα, που κυμαίνεται μεταξύ 22,11% - 29,62% και μέση ακτίνα πόρων που κυμαίνεται από 2,75μm – 4,43μm. Τα δείγματα 5, 8A, 15, 16, 22 και 23 έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς, φέρουν αρκετά μικρότερο πορώδες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα που

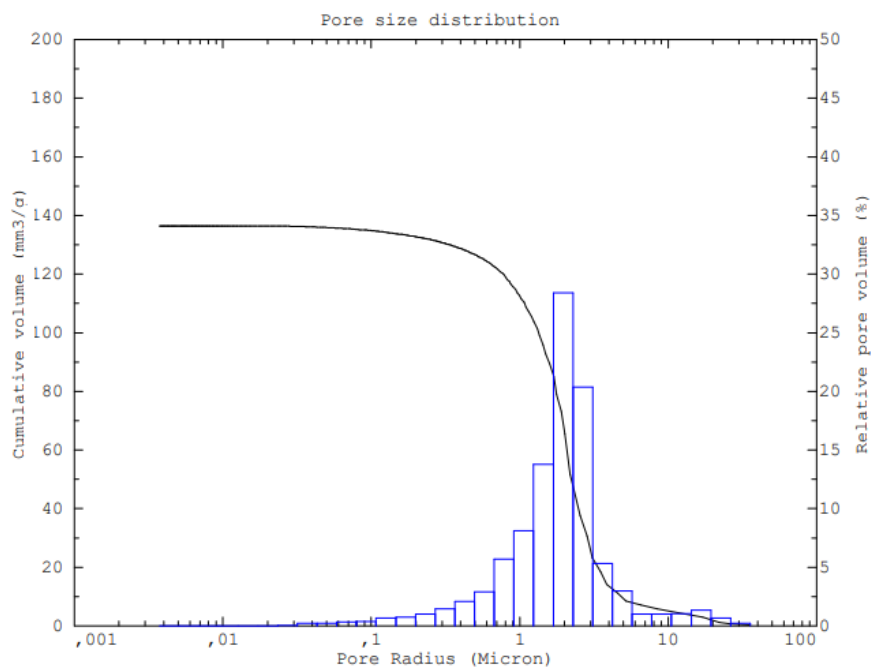
κυμαίνεται από 4,36% - 11,89%. Επιπλέον, έχουν μέση ακτίνα πόρων που κυμαίνεται από 1,89  $\mu\text{m}$  - 11,82  $\mu\text{m}$ . Τέλος, τα δείγματα 7 και 17 παρόλο που παρουσιάζουν περίπου το ίδιο ποσοστό πορώδους (30,21% και 30,73% αντίστοιχα), το πρώτο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μέση ακτίνα πόρων στα 16,36  $\mu\text{m}$  και το δεύτερο παρουσιάζει μια από τις μικρότερες τιμές μέσης ακτίνας πόρων στα 0,3  $\mu\text{m}$ .

Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι υπάρχει μια συσχέτιση του χρώματος των οπτόπλινθων με τις παραμέτρους της μικροδομής τους (πορώδες, μέση ακτίνα πόρων). Πιο συγκεκριμένα τα πορτοκαλί δείγματα έχουν μεγαλύτερο πορώδες και μικρότερη μέση ακτίνα πόρων από τα κόκκινα – καφεκόκκινα δείγματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας όπτησης παρατηρείται μείωση του πορώδους, αύξηση της μέσης ακτίνας πόρων και μεταβολή του χρώματος, προς πιο σκούρες αποχρώσεις, λόγω του σχηματισμού του αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Εικόνα 56.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 1.

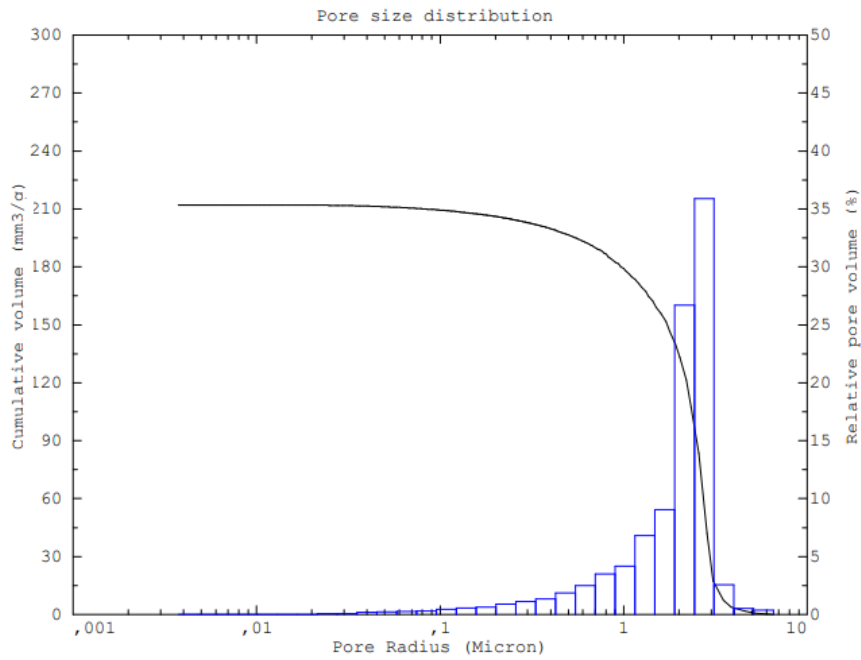
Το δείγμα 1 παρουσιάζει συγκεντρωμένη, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 4 $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (4,01 $\mu\text{m}$ ).



**Εικόνα 57.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 2.

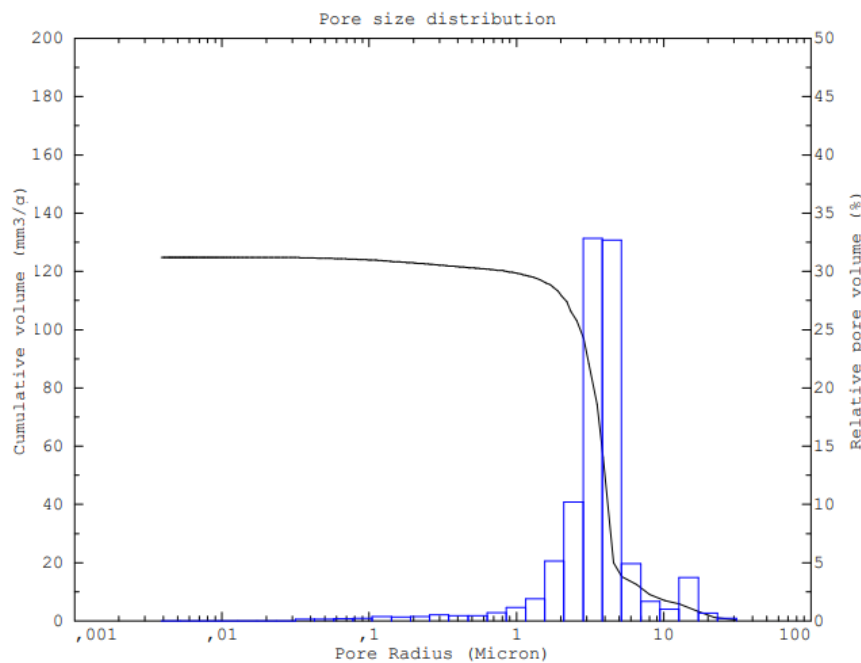
Το δείγμα 2 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 2 μm κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (2,75μm).





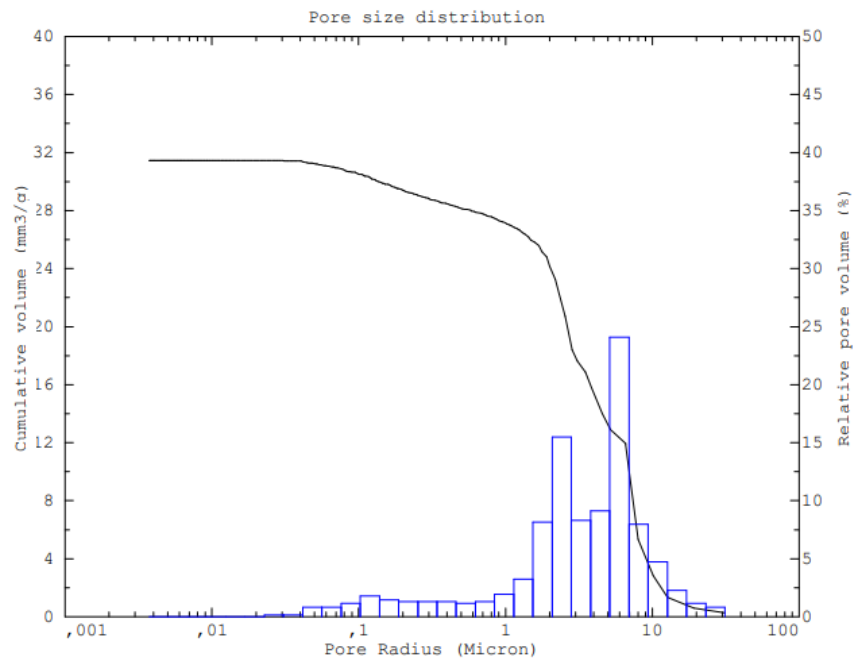
**Εικόνα 58.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 3.

Το δείγμα 3 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 2,5  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (2,75 $\mu\text{m}$ ).



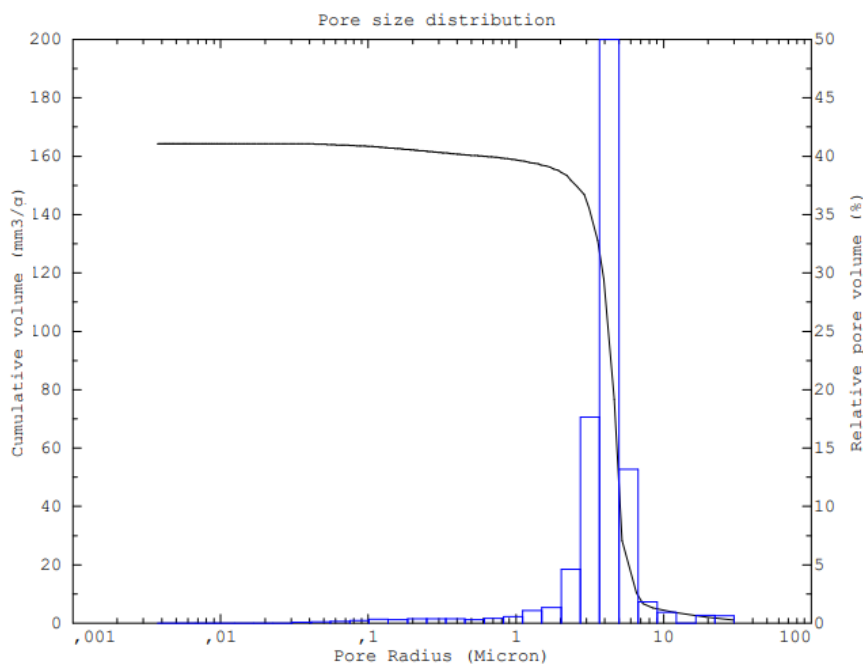
**Εικόνα 59.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 4

Το δείγμα 4 παρουσιάζει συγκεντρωμένη, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 4  $\mu\text{m}$ .



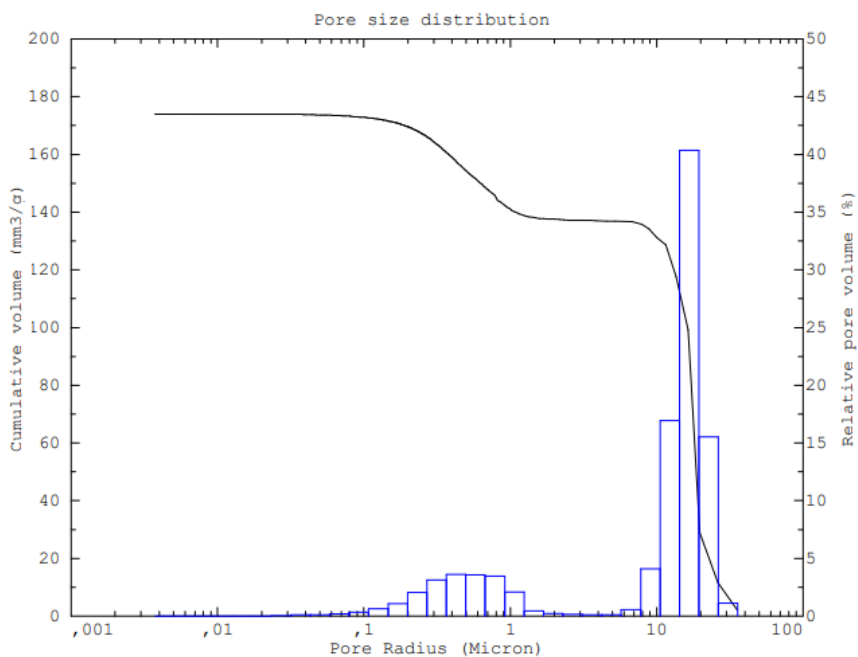
**Εικόνα 60.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 5.

Το δείγμα 5 παρουσιάζει ευρεία, δικόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Οι δυο κορυφές της κατανομής αντιστοιχούν σε ακτίνες πόρων 2,2  $\mu\text{m}$  και 6  $\mu\text{m}$ .



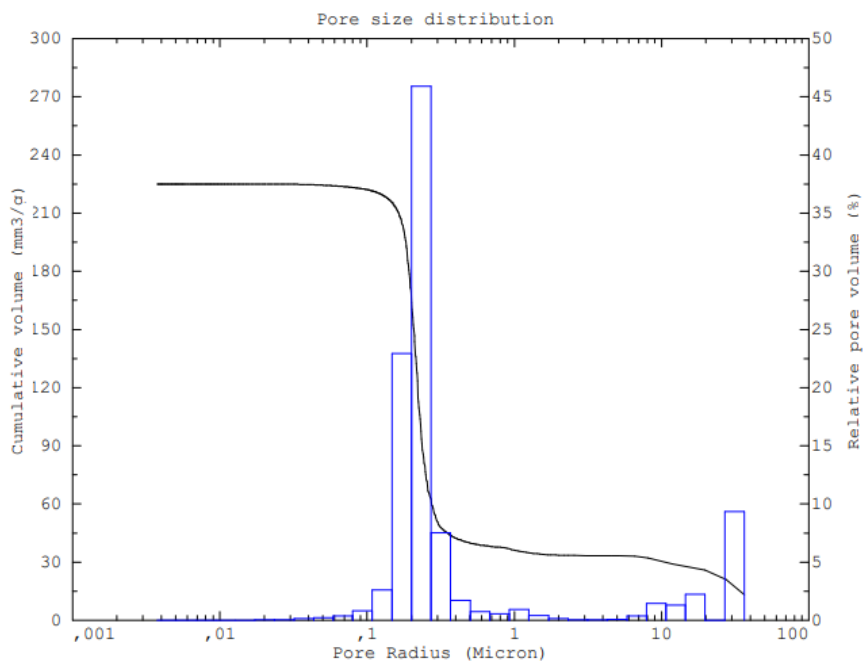
**Εικόνα 61.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 6.

Το δείγμα 6 παρουσιάζει συγκεντρωμένη, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 4,1  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (3,94 $\mu\text{m}$ ).



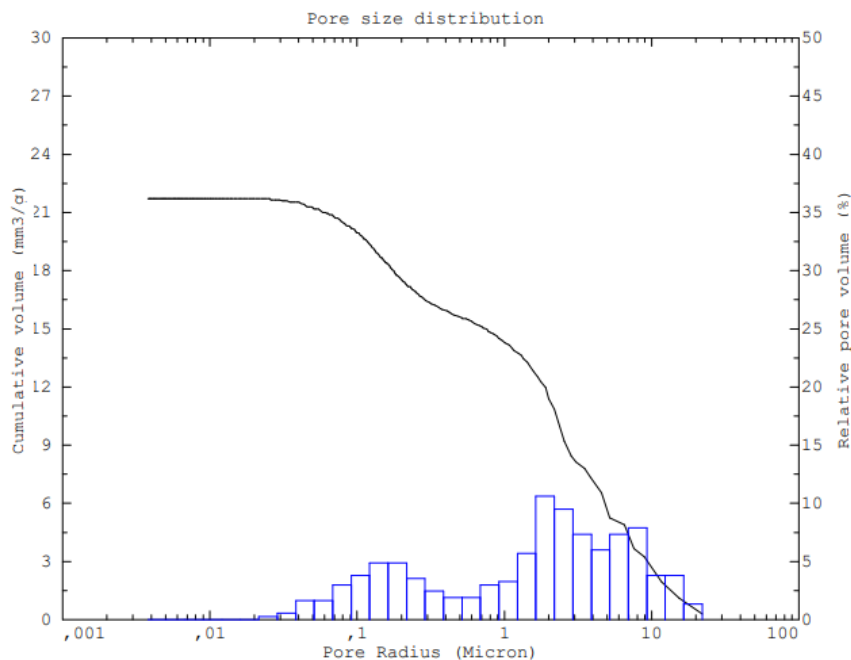
**Εικόνα 62.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 7.

Το δείγμα 7 παρουσιάζει ευρεία, δικόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Ο μεγαλύτερος όγκος των πόρων παρουσιάζει μέση ακτίνα κατανομής 16  $\mu\text{m}$  και ο μικρότερος όγκος των πόρων παρουσιάζει μέση ακτίνα κατανομής 0,5  $\mu\text{m}$ .



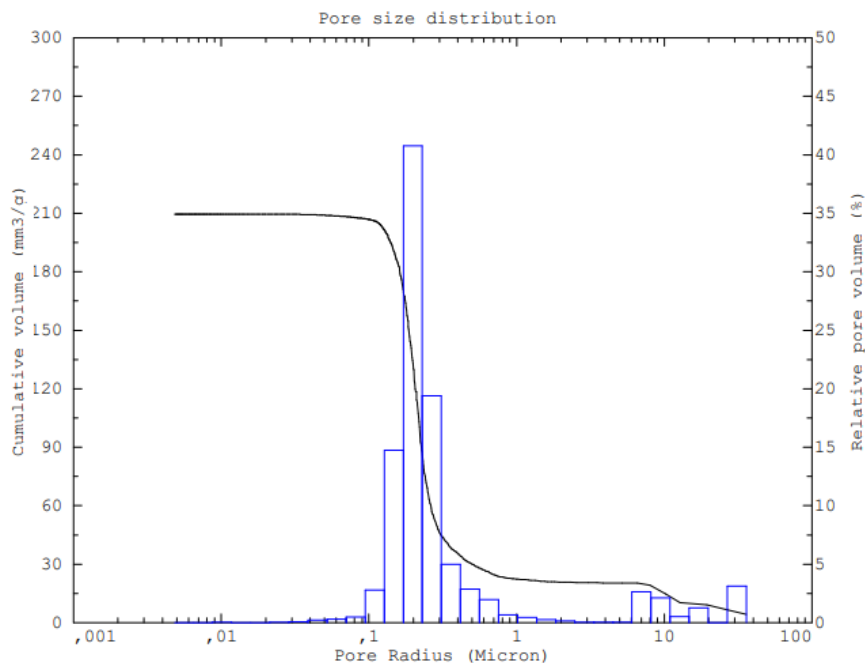
**Εικόνα 63.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 8.

Το δείγμα 8 (γκριζόμαυρο) παρουσιάζει ευρεία, δικόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μικρότερες ακτίνες πόρων. Ο μεγαλύτερος όγκος των πόρων παρουσιάζει μέση ακτίνα κατανομής 0,2 μm και ο μικρότερος όγκος των πόρων παρουσιάζει μέση ακτίνα κατανομής 30 μm.



**Εικόνα 64.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 8A

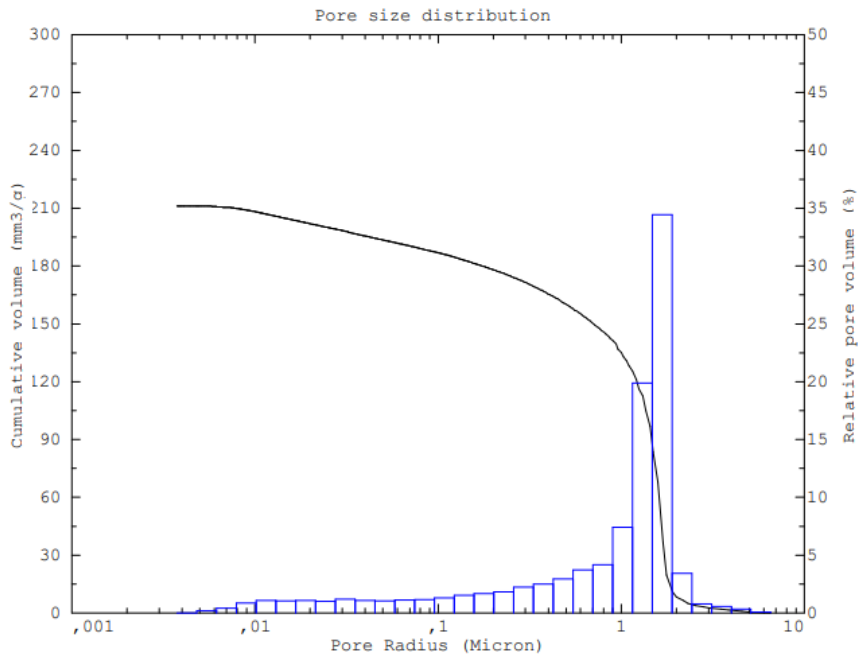
Το δείγμα 8A (καφεκόκκινο) παρουσιάζει ευρεία, τρικόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Οι τρεις κορυφές της κατανομής αντιστοιχούν σε ακτίνες πόρων 0,2  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  και 8  $\mu\text{m}$ .



**Εικόνα 65.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 9.

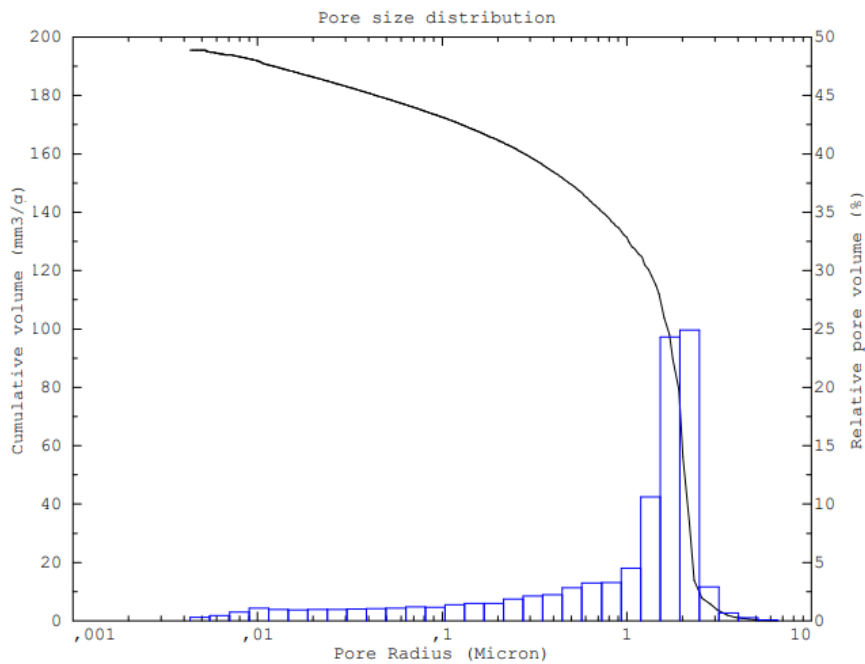
Το δείγμα 9 παρουσιάζει ευρεία, δικόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μικρότερες ακτίνες πόρων. Ο μεγαλύτερος όγκος των πόρων παρουσιάζει μέση ακτίνα κατανομής 0,2  $\mu\text{m}$  και ο μικρότερος όγκος των πόρων παρουσιάζει μέση ακτίνα κατανομής 30  $\mu\text{m}$ .





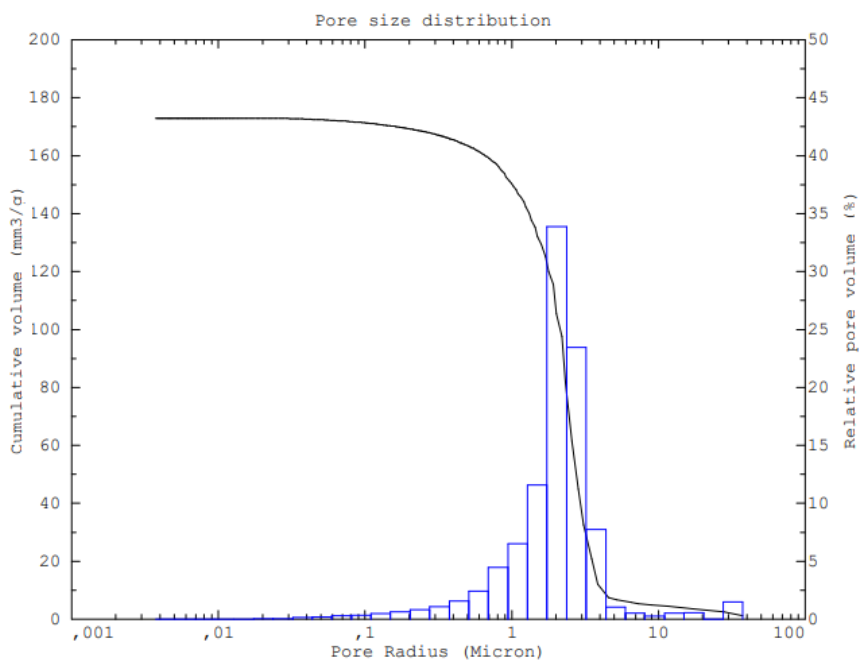
**Εικόνα 66.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 10

Το δείγμα 10 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 1,8  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (1,67 $\mu\text{m}$ ).



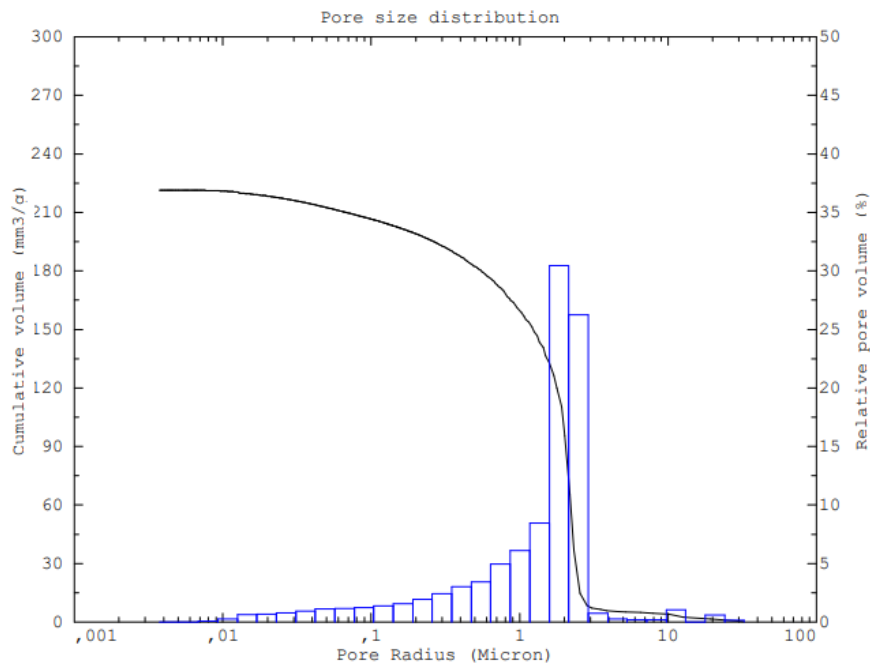
**Εικόνα 67.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 11.

Το δείγμα 11 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 2,1  $\mu\text{m}$ .



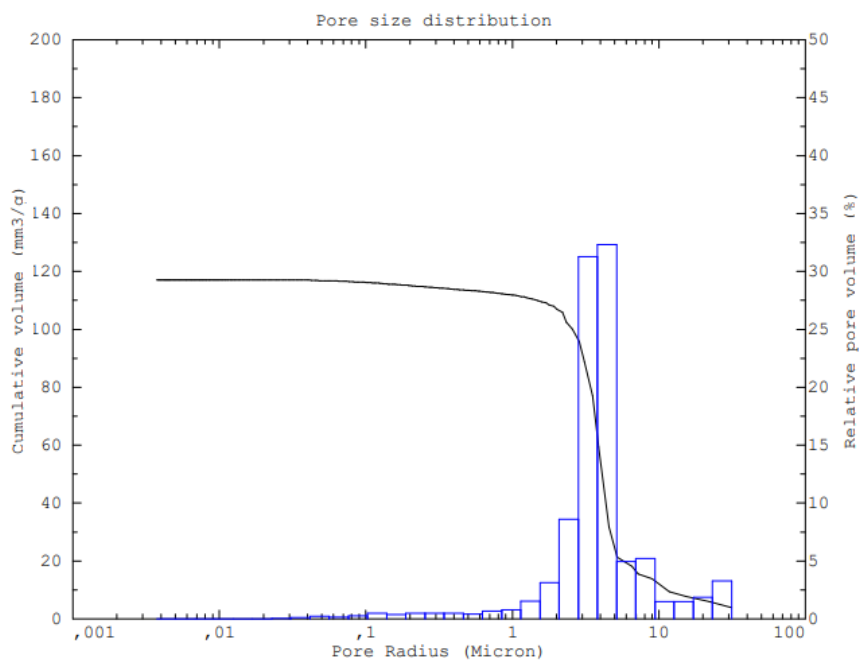
**Εικόνα 68.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 12.

Το δείγμα 12 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 2  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (2,03 $\mu\text{m}$ ).



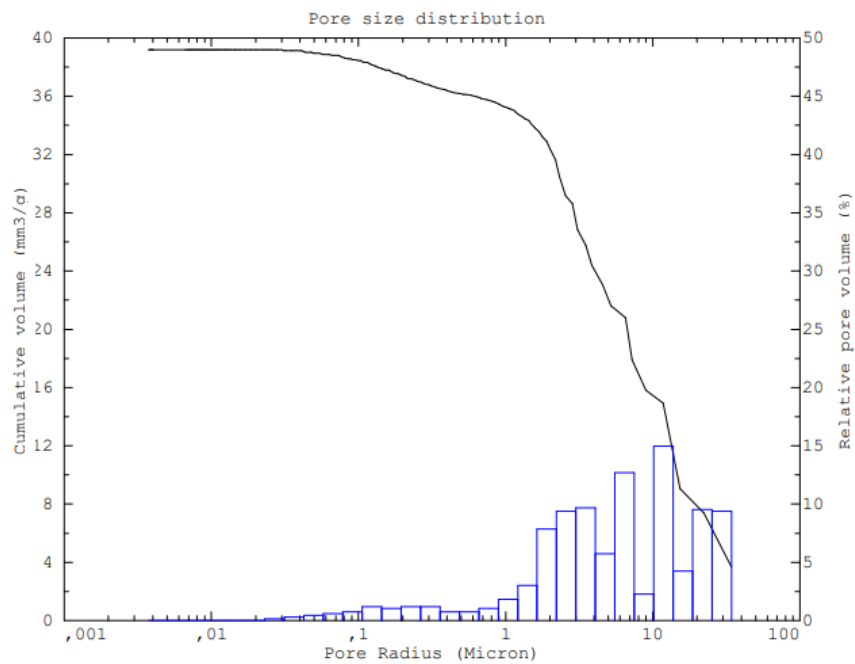
**Εικόνα 69.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 13.

Το δείγμα 13 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 1,9  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (1,84 $\mu\text{m}$ ).



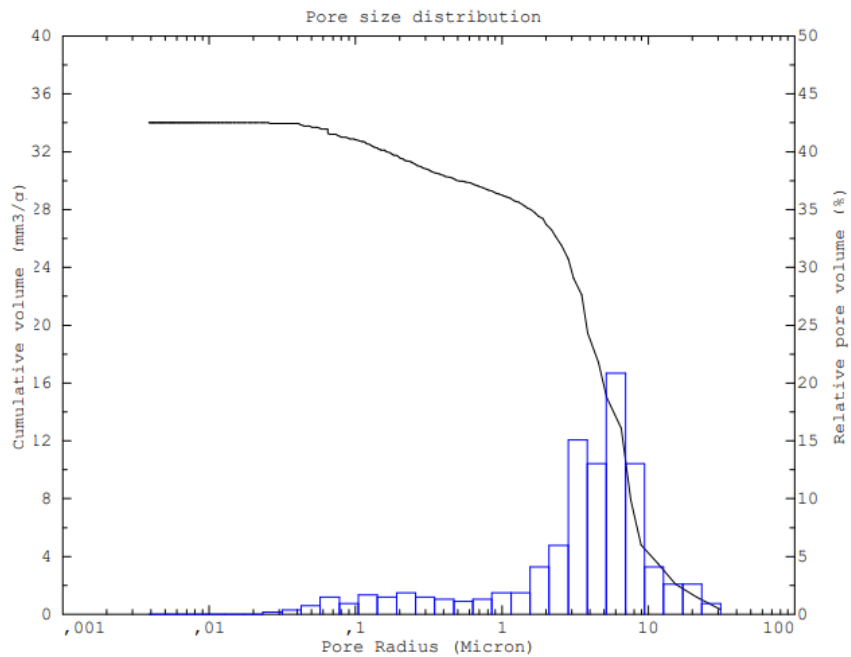
**Εικόνα 70.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 14

Το δείγμα 14 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 4  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (4,43  $\mu\text{m}$ ).



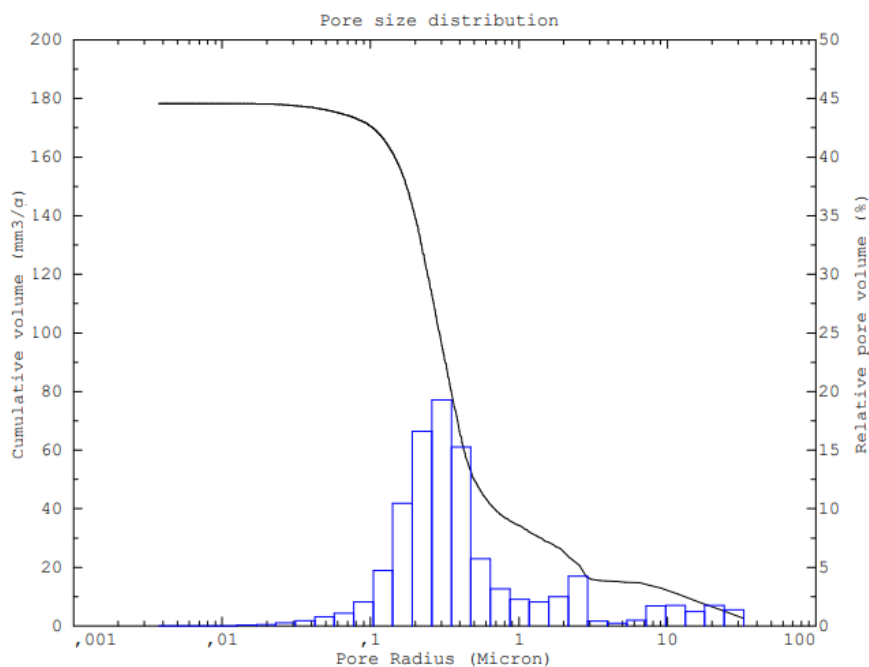
**Εικόνα 71.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 15.

Το δείγμα 15 παρουσιάζει ευρεία κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 12  $\mu\text{m}$ .



**Εικόνα 72.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 16

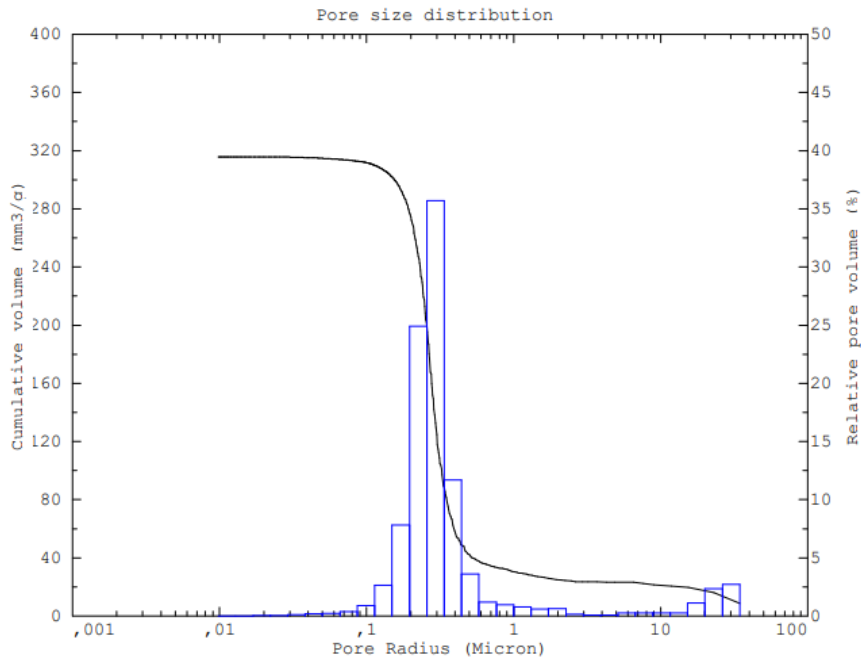
Το δείγμα 16 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 6  $\mu\text{m}$  ίση με τη μέση ακτίνα πόρων.



**Εικόνα 73.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 17

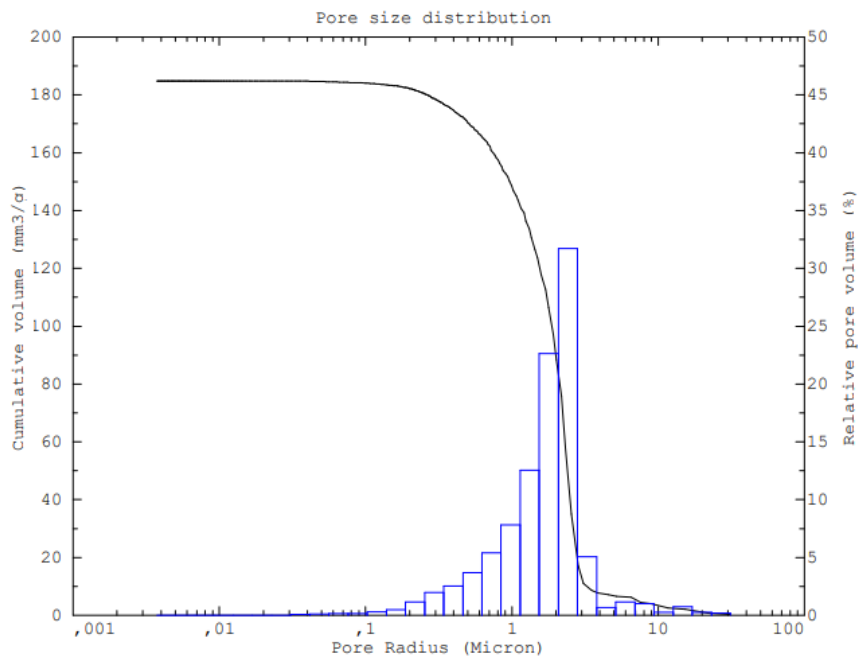
Το δείγμα 17 παρουσιάζει ευρεία, δικόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μικρότερες ακτίνες πόρων. Οι δυο κορυφές της κατανομής αντιστοιχούν σε ακτίνες πόρων 0,3  $\mu\text{m}$  και 2,3  $\mu\text{m}$ .





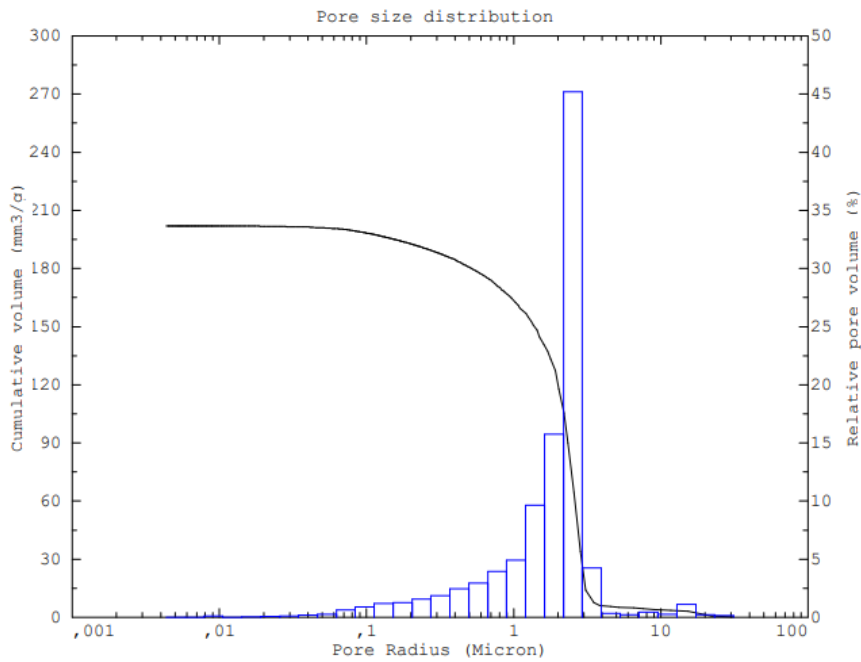
**Εικόνα 74.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 17Α.

Το δείγμα 17Α παρουσιάζει ευρεία, δικόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μικρότερες ακτίνες πόρων. Ο μεγαλύτερος όγκος των πόρων παρουσιάζει μέση ακτίνα κατανομής 0,3  $\mu\text{m}$  και ο μικρότερος όγκος των πόρων παρουσιάζει μέση ακτίνα κατανομής 30  $\mu\text{m}$ .



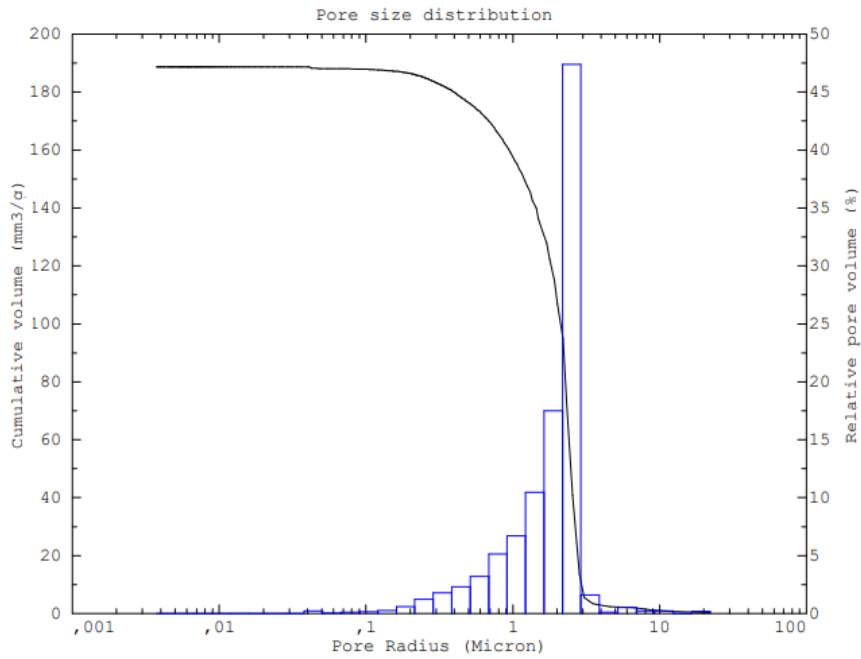
**Εικόνα 75.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 18.

Το δείγμα 18 παρουσιάζει συγκεντρωμένη, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 2,3  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (2,42 $\mu\text{m}$ ).



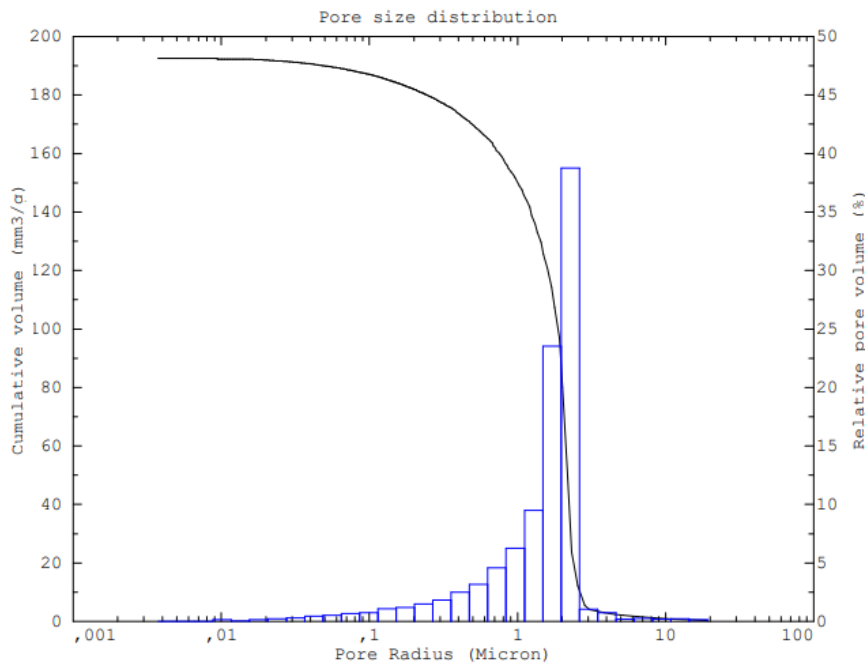
**Εικόνα 76.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 19.

Το δείγμα 19 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 2,5  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (2,52 $\mu\text{m}$ ).



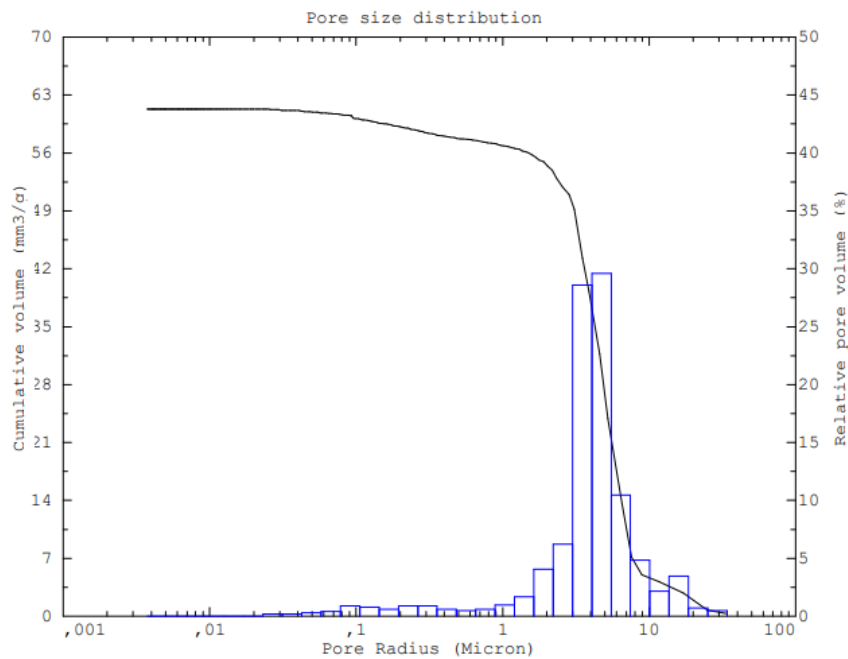
**Εικόνα 77.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 20.

Το δείγμα 20 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 2,5  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (2,52 $\mu\text{m}$ ).



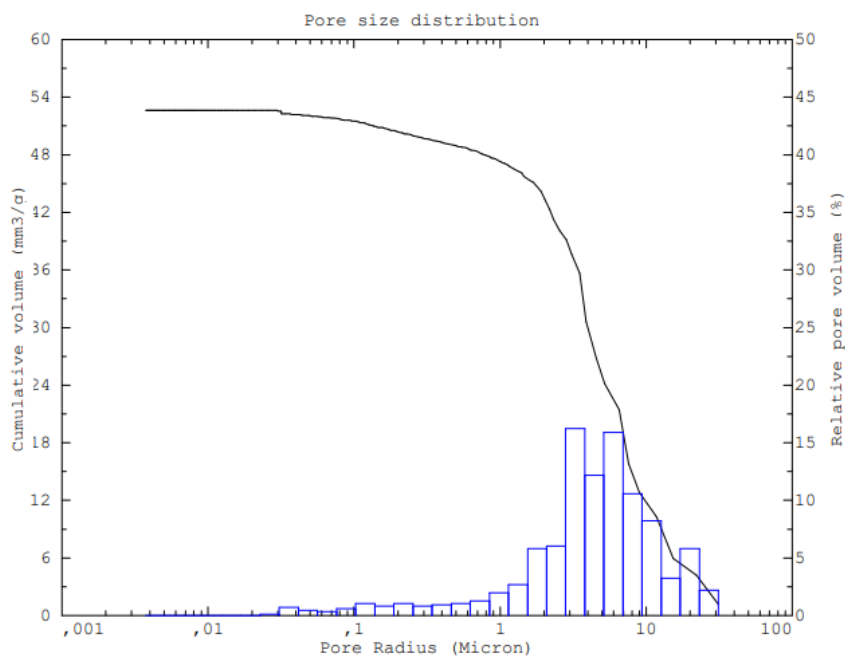
**Εικόνα 78.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 21.

Το δείγμα 21 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 2,2  $\mu\text{m}$  κοντά στη μέση ακτίνα πόρων (2,27 $\mu\text{m}$ ).



**Εικόνα 79.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 22.

Το δείγμα 22 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η κορυφή της κατανομής αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 4,1  $\mu\text{m}$ .



**Εικόνα 80.** Κατ' όγκο κατανομή μεγέθους πόρων του Δείγματος 23.

Το δείγμα 23 παρουσιάζει ευρεία, δικόρυφη κατανομή, μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Οι δυο κορυφές της κατανομής αντιστοιχούν σε ακτίνα πόρων 3,1 μm και 6μm.

Συνολικά, από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα που φέρουν γκριζόμαυρη περιοχή παρουσιάζουν δικόρυφη κατανομή (δείγματα 8, 9 και 17A). Δικόρυφη κατανομή παρουσιάζουν επίσης και τα δείγματα 5, 7 και 23 ενώ, το δείγμα 8 στην καφεκόκκινη περιοχή του (8A) παρουσιάζει τρικόρυφη κατανομή. Όλα τα υπόλοιπα (ανοιχτόχρωμα) δείγματα παρουσιάζουν μονοκόρυφες κατανομές. Επιπλέον, καμία καμπύλη κατανομής του ολικού ειδικού όγκου των δειγμάτων δεν παρουσιάζει ανοδική τάση, προς τις μικρότερες ακτίνες πόρων, γεγονός που υποδηλώνει ότι, δεν υπάρχουν μικρότεροι πόροι από αυτούς που μπορεί να ανιχνεύσει η τεχνική της πορομετρίας υδραργύρου.

Σχετικά με την κατανομή της μέσης ακτίνας πόρων τα δείγματα 8, 9 και 17, που είναι κατά μεγάλο ποσοστό γκριζόμαυρα, παρουσιάζουν μέση ακτίνα πόρων κάτω των 0,5 μm, κάτι που τα καθιστά επιδεκτικά στη φθορά, από κρυστάλλωση αλάτων και από κύκλους ψύξης - απόψυξης. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύεται και από το πολύ υψηλό πορώδες που παρουσιάζουν. Όλα τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν μέση ακτίνα πόρων άνω του 1μm και επομένως μπορούν να θεωρηθούν ανθεκτικότερα σε φαινόμενα φθοράς που μπορούν να οφείλονται σε φαινόμενα παγετού και κρυστάλλωσης αλάτων.

## 7.8 Αποτελέσματα Δοκιμών Υδαταπορρόφησης Μέσω Τριχοειδούς Αναρρίχησης

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω (βλ. § 6.1.8) σε όλα τα δείγματα, για τον προσδιορισμό του ποσοστού υδαταπορρόφησης μέσω τριχοειδών καθώς και του συντελεστή υδαταπορρόφησης και ολικού ανοιχτού πορώδους προσβάσιμο στο νερό, μέσω τριχοειδών. Για τον υπολογισμό του ποσοστού υδαταπορρόφησης μέσω τριχοειδών και του ολικού ανοιχτού πορώδους προσβάσιμο στο νερό, μέσω τριχοειδών ακολουθήθηκε η διαδικασία που αναφέρεται στο επόμενο πείραμα (βλ. § 7.9), ενώ ο υπολογισμός του συντελεστή τριχοειδούς απορρόφησης νερού, έγινε με την μέθοδο της μιας εφαπτομένης για όλα τα δείγματα, εκτός του δείγματος 9, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$A_w = \frac{\Delta B}{A\sqrt{t}}$$

Όπου :

$A_w$  : ο συντελεστής τριχοειδούς απορρόφησης νερού ( $\text{g/cm}^2/\text{s}^{1/2}$ ),

$\Delta B$  : η μάζα του απορροφημένου νερού (g),

$A$  : η επιφάνεια του δείγματος που έρχεται σε επαφή με το νερό,

$t$  : ο χρόνος επαφής του δείγματος με το νερό.

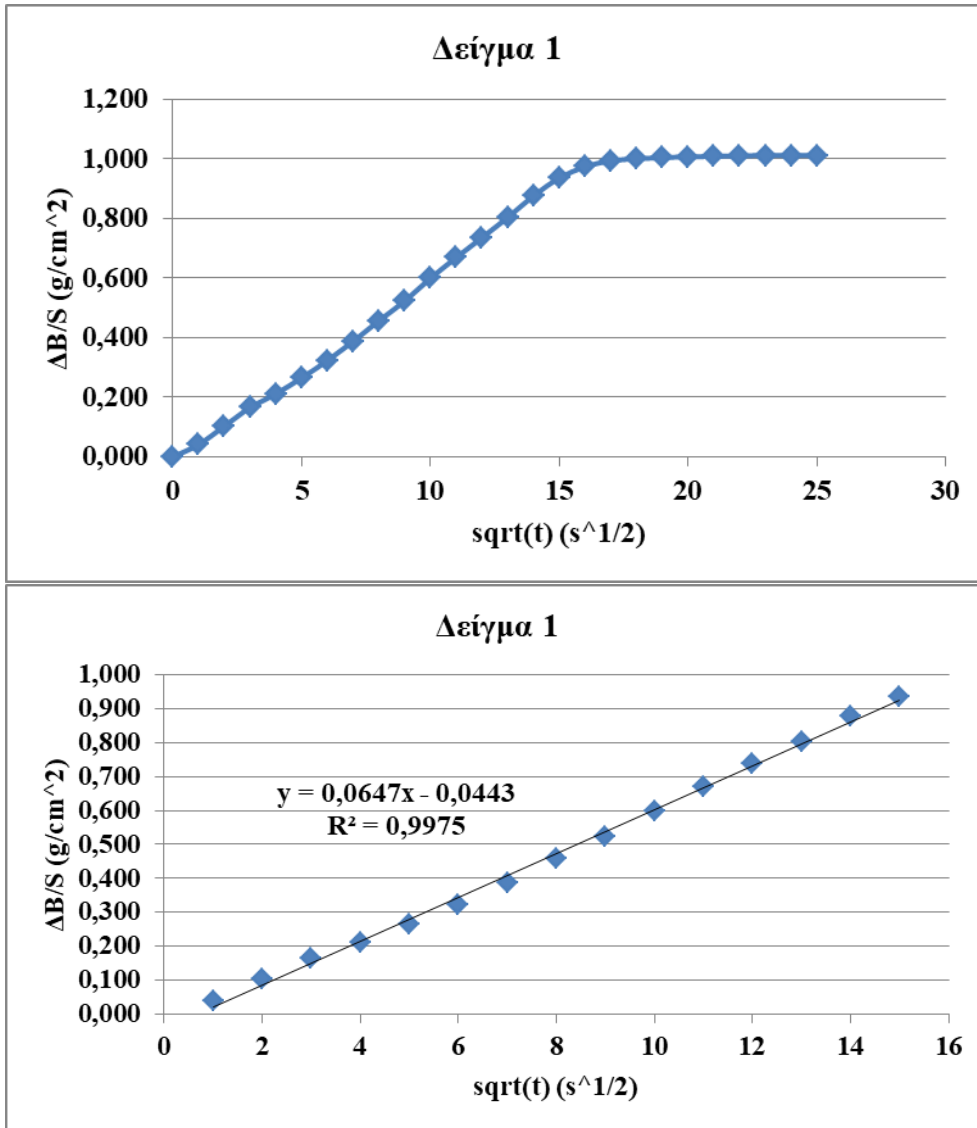
Για το δείγμα 9 ακολουθήθηκε η μέθοδος των δυο εφαπτομένων σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$A_w = \frac{M^*}{\sqrt{t^*}}$$

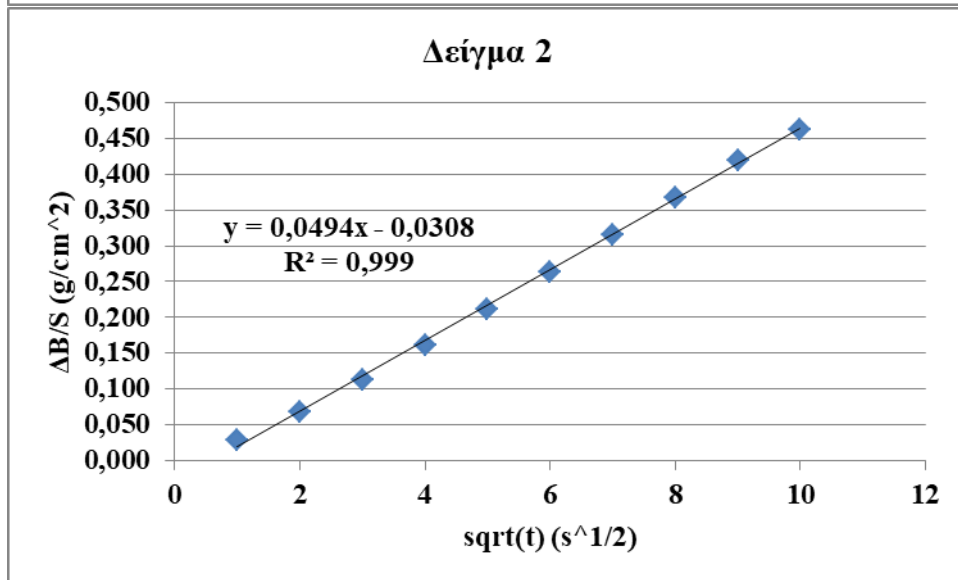
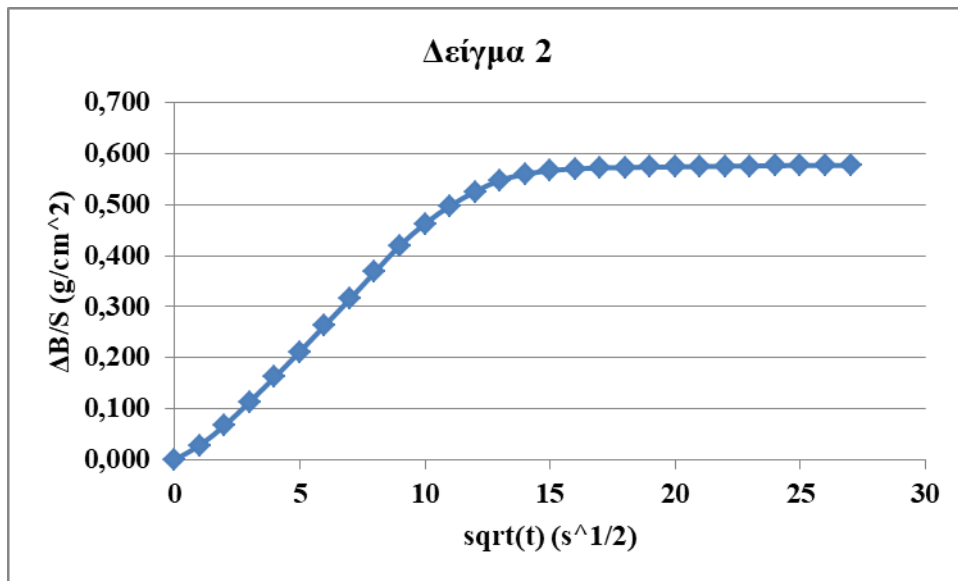
Όπου,  $M^*$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) είναι η ασυμπτωτική τιμή του απορροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας δείγματος και  $t^*$  (s) είναι η τετμημένη του σημείου τομής που διέρχεται από την ασύμπτωτο και της εφαπτομένης στο ευθύγραμμο μέρος της καμπύλης.

Ακολουθούν τα σχετικά διαγράμματα και ο συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων με τον συντελεστή υδαταπορρόφησης, μέσω τριχοειδών ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$ ), το πορώδες προσβάσιμο στο νερό, μέσω τριχοειδών, σε ποσοστό (%) και το ποσοστό υδαταπορρόφησης μέσω τριχοειδών (%) για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

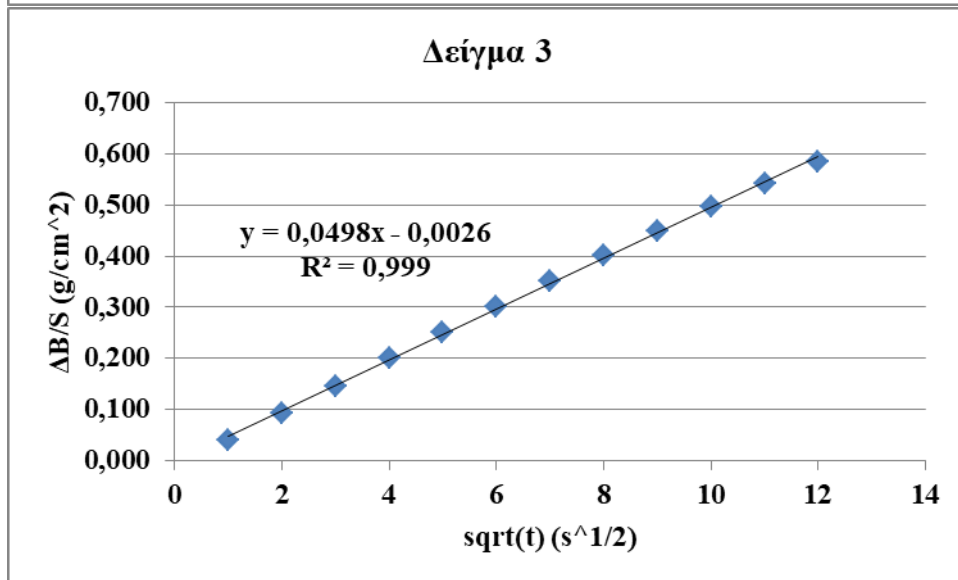
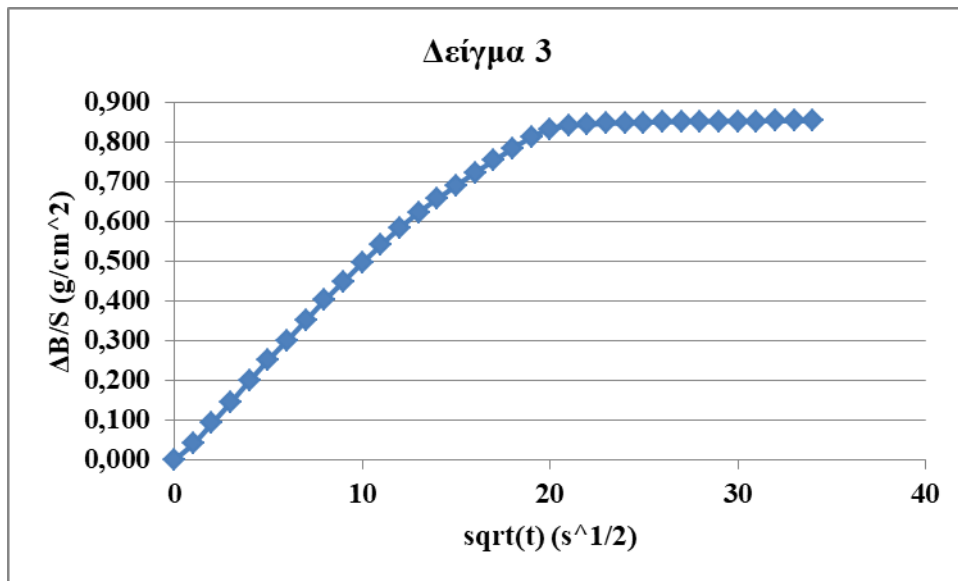




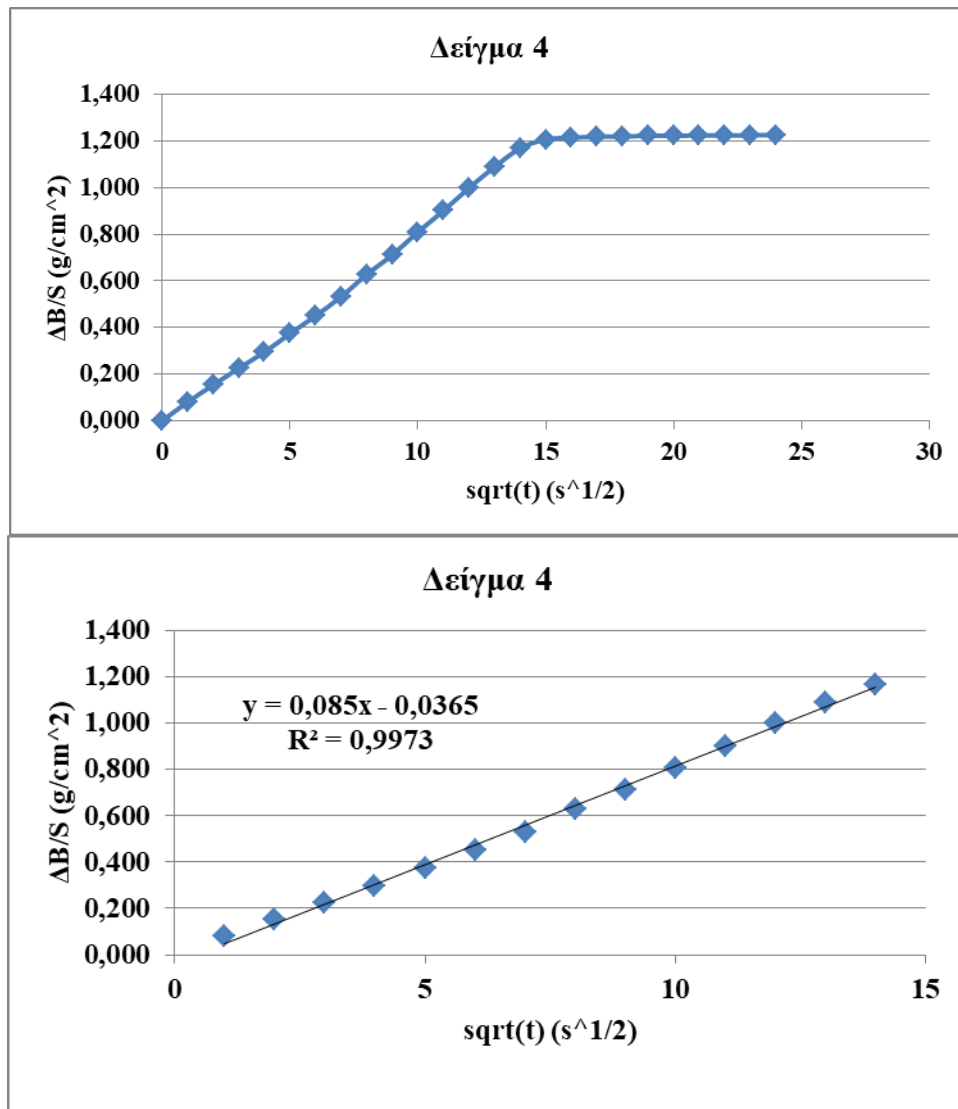
**Γράφημα 16.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 1, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



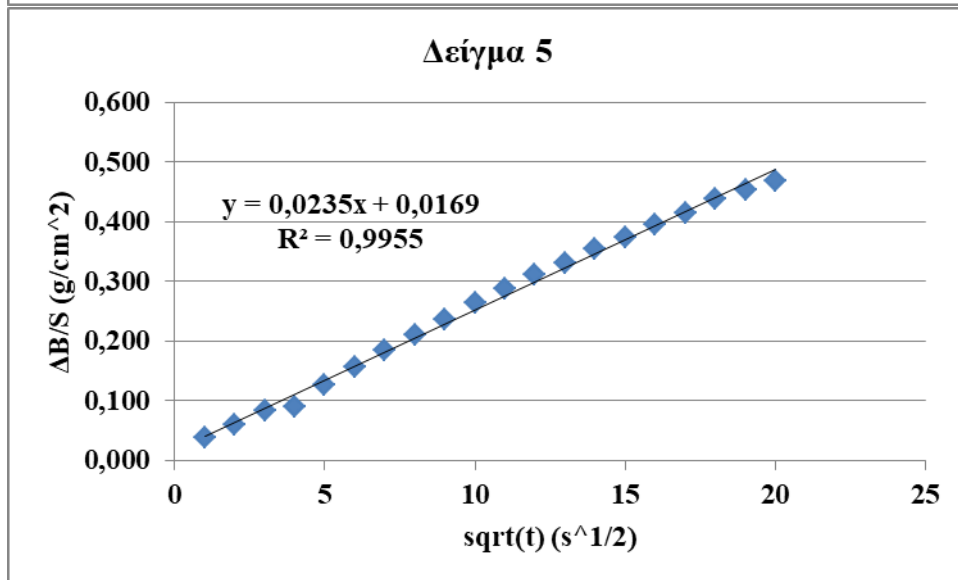
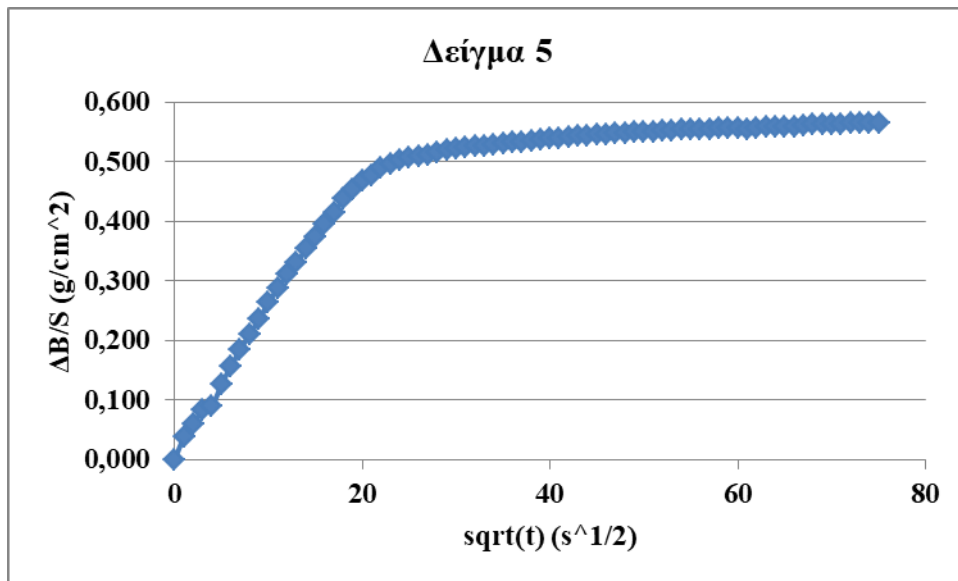
**Γράφημα 17.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 2, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



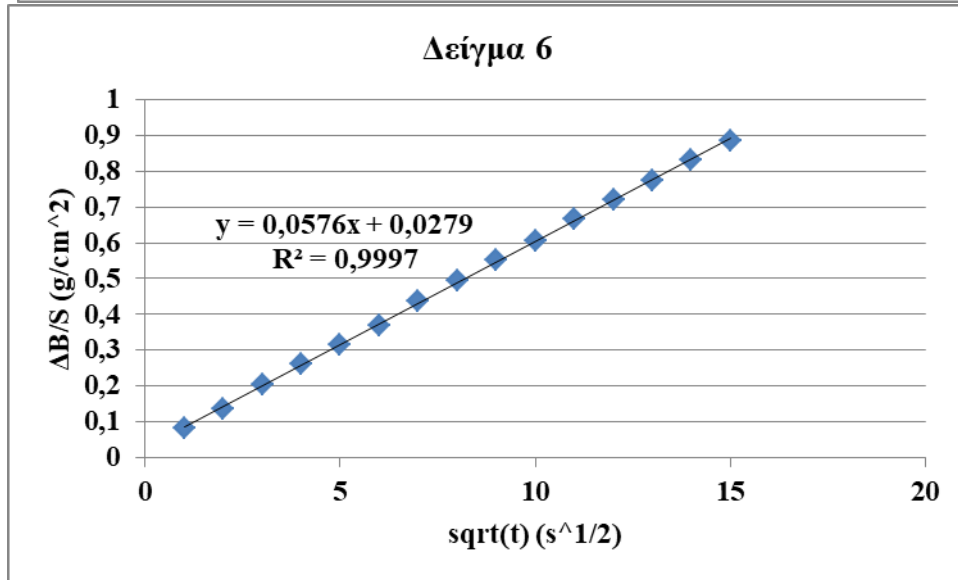
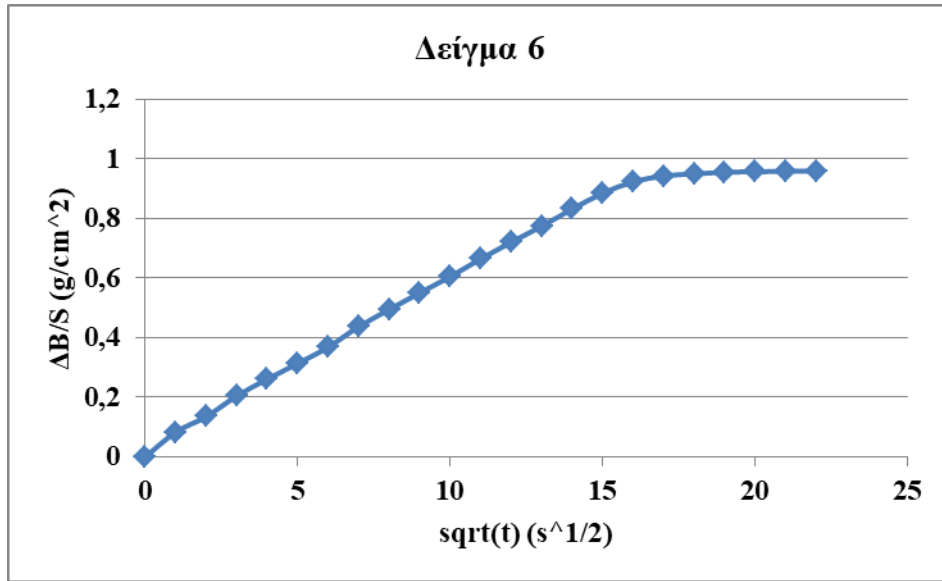
**Γράφημα 18.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 3, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



**Γράφημα 19.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 4, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

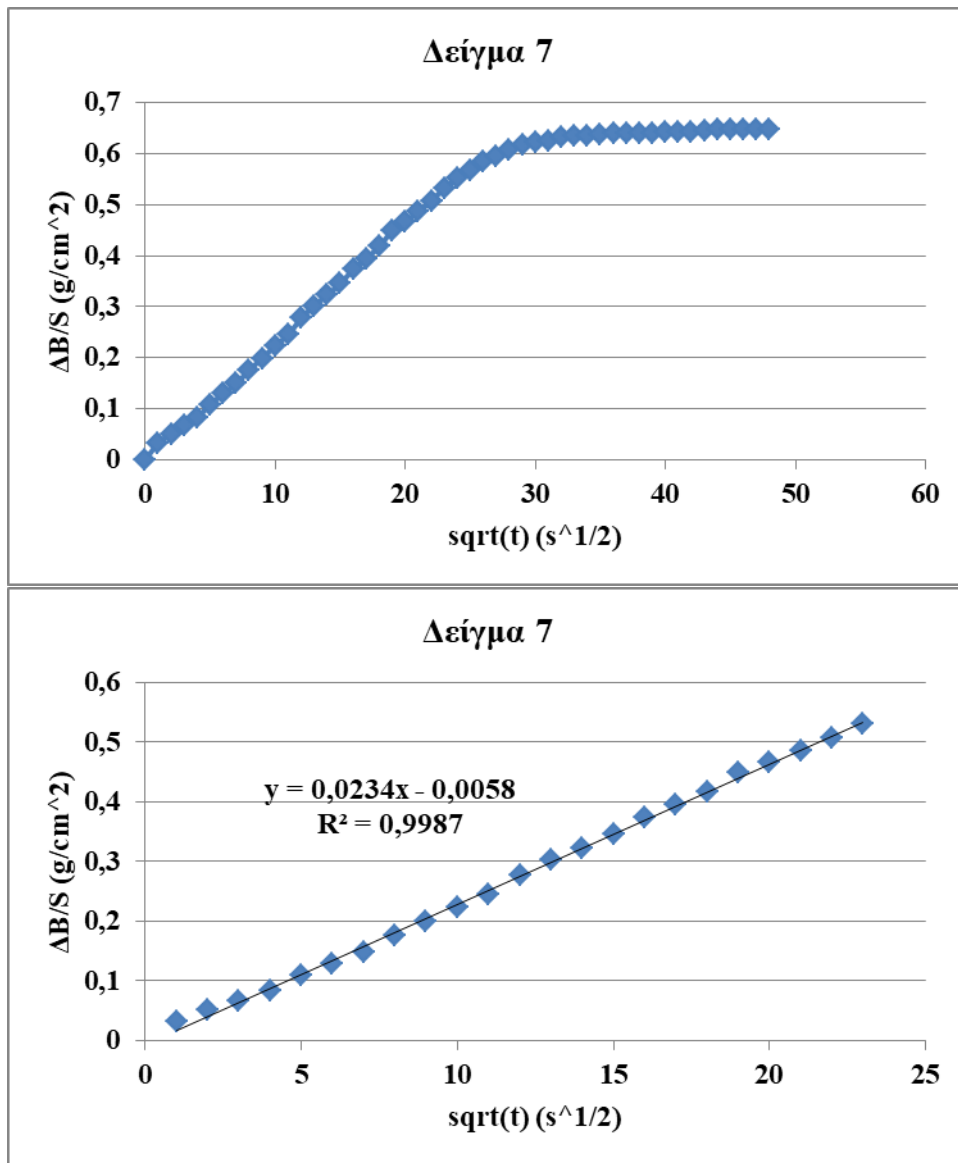


**Γράφημα 20.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 5, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

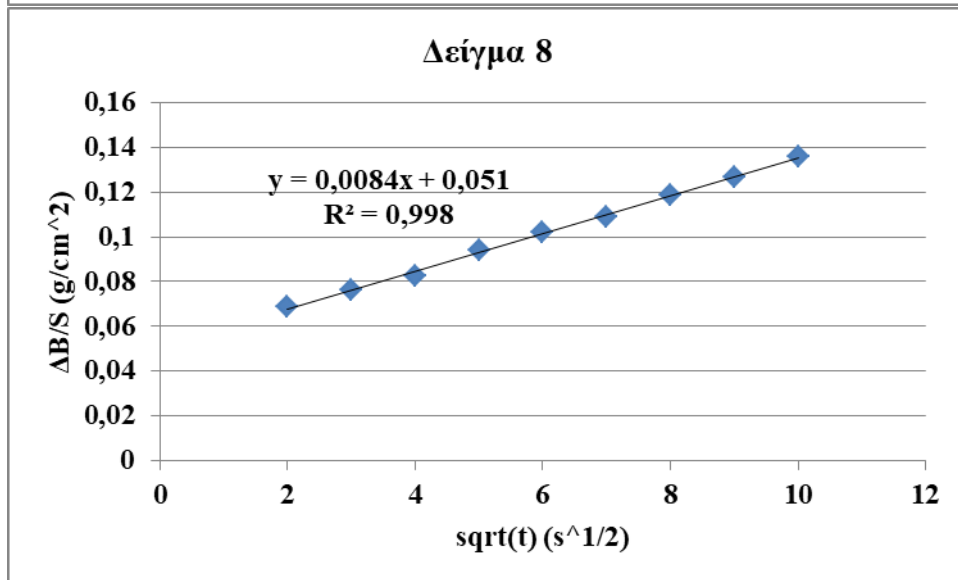
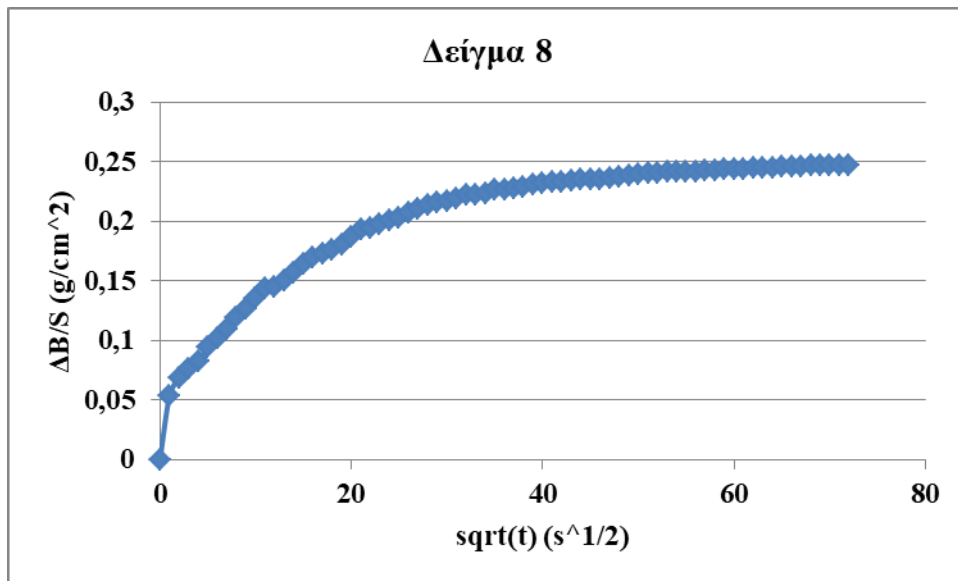


**Γράφημα 21.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 6, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

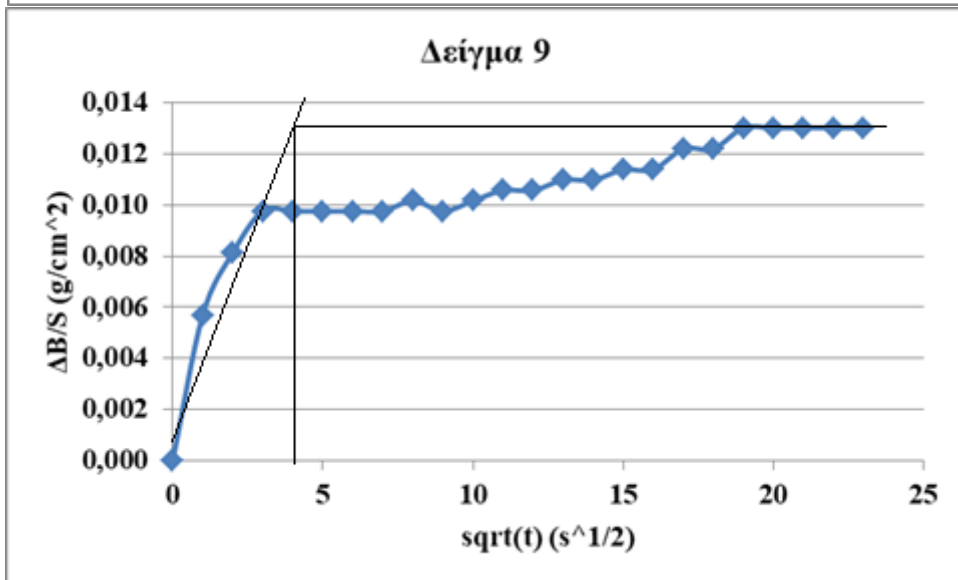
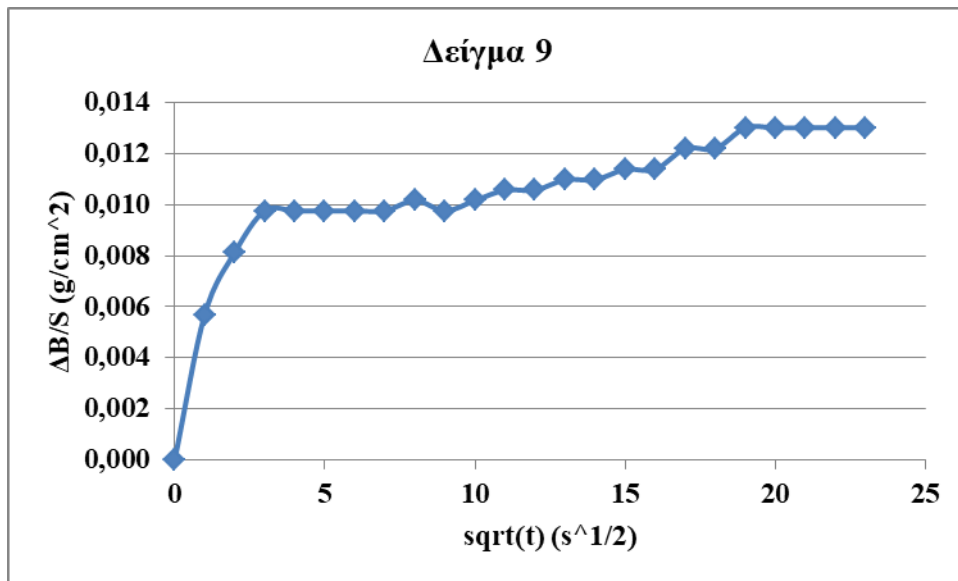




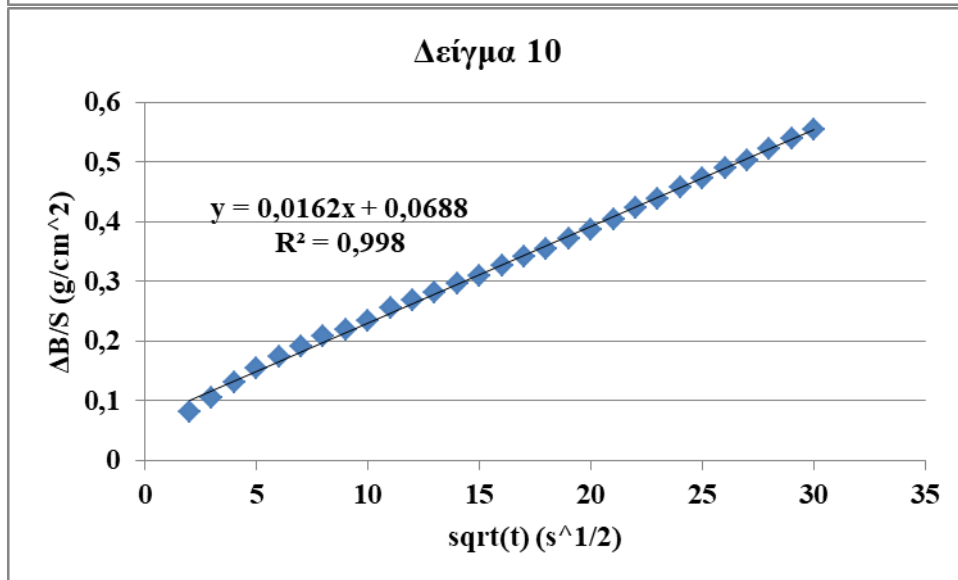
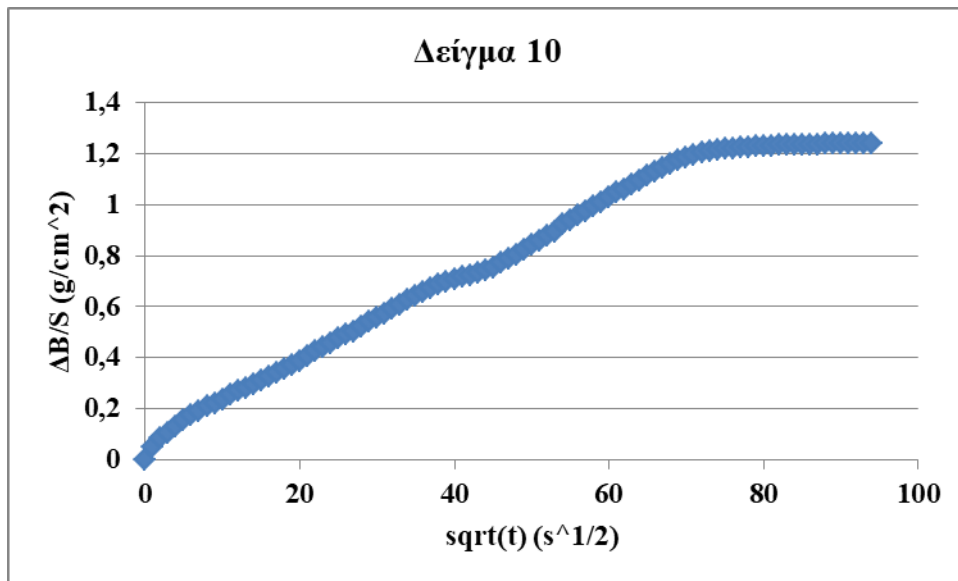
**Γράφημα 22.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 7, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



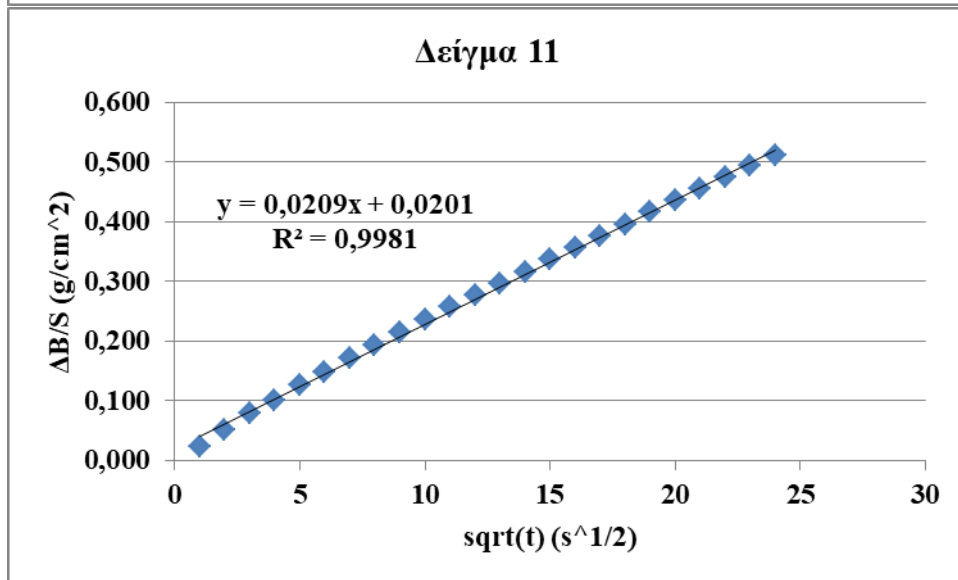
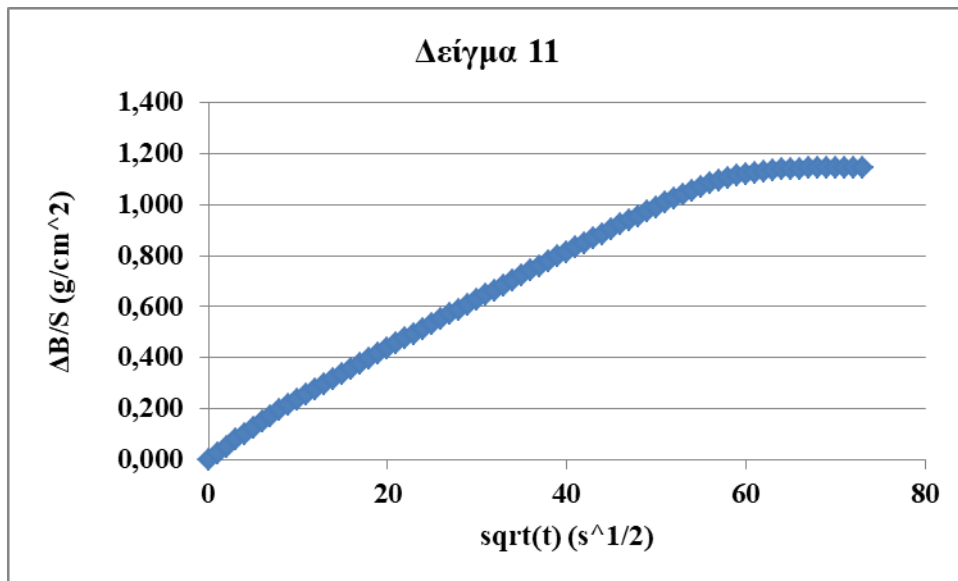
**Γράφημα 23.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 8, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



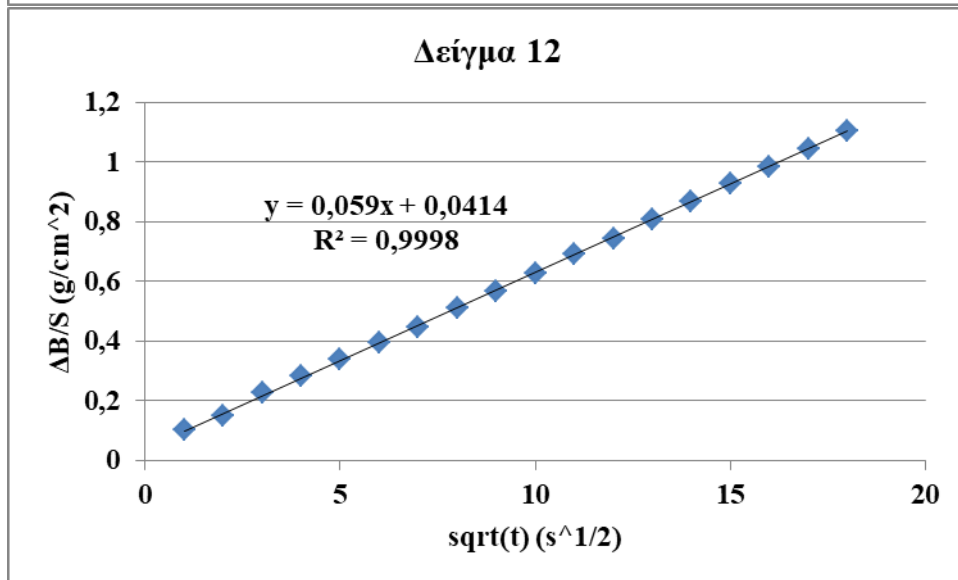
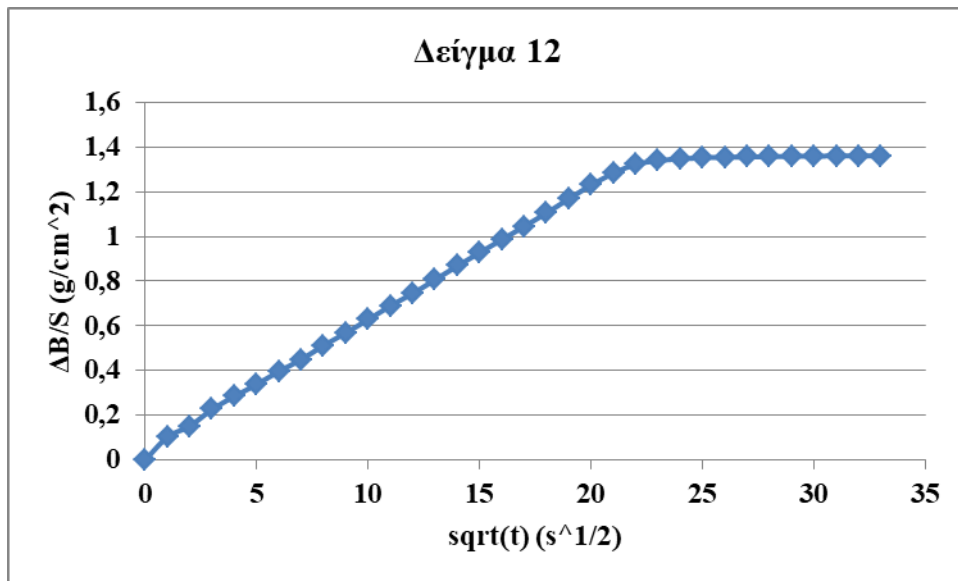
**Γράφημα 24.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 9, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (μέθοδος των δυο εφαπτομένων), κάτω γράφημα.



**Γράφημα 25.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 10, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

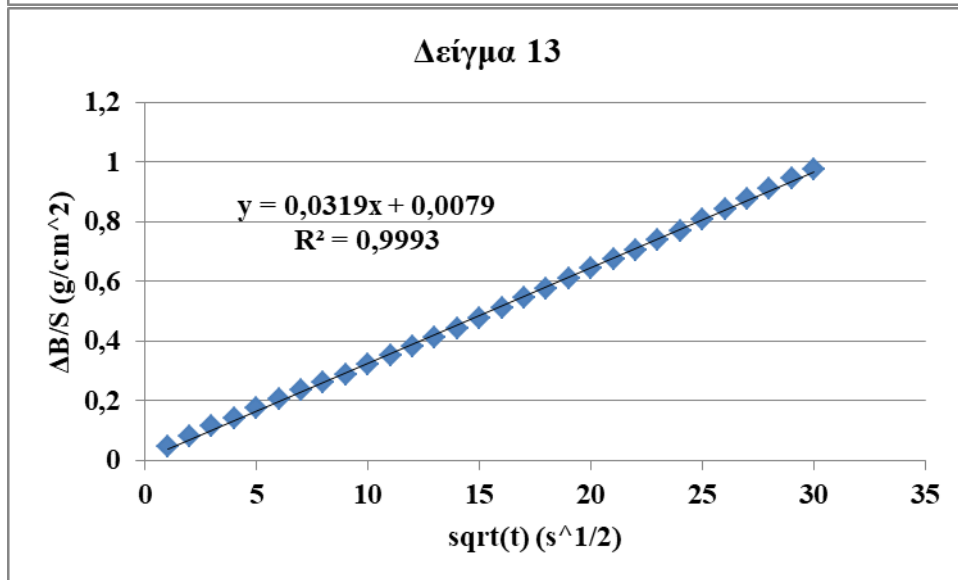
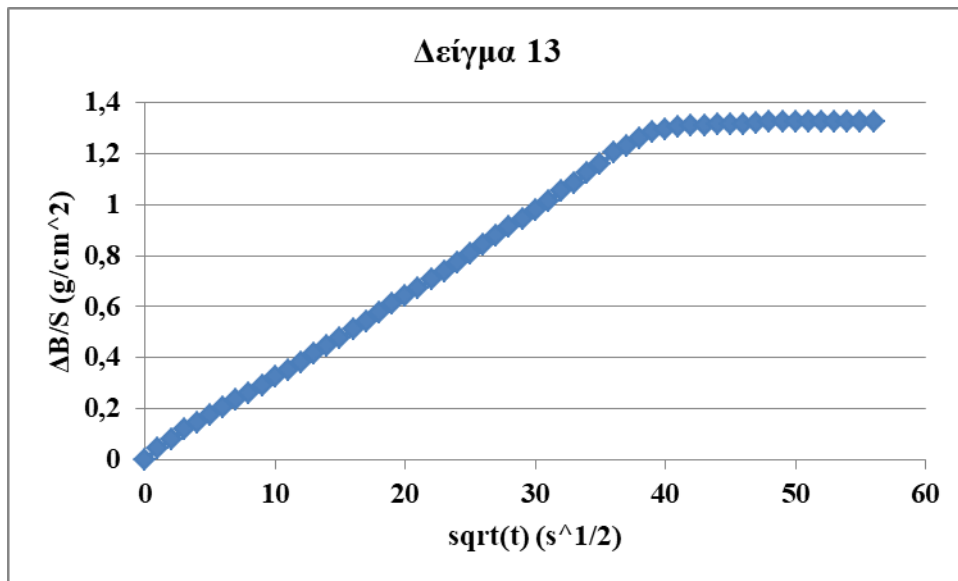


**Γράφημα 26.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 11, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

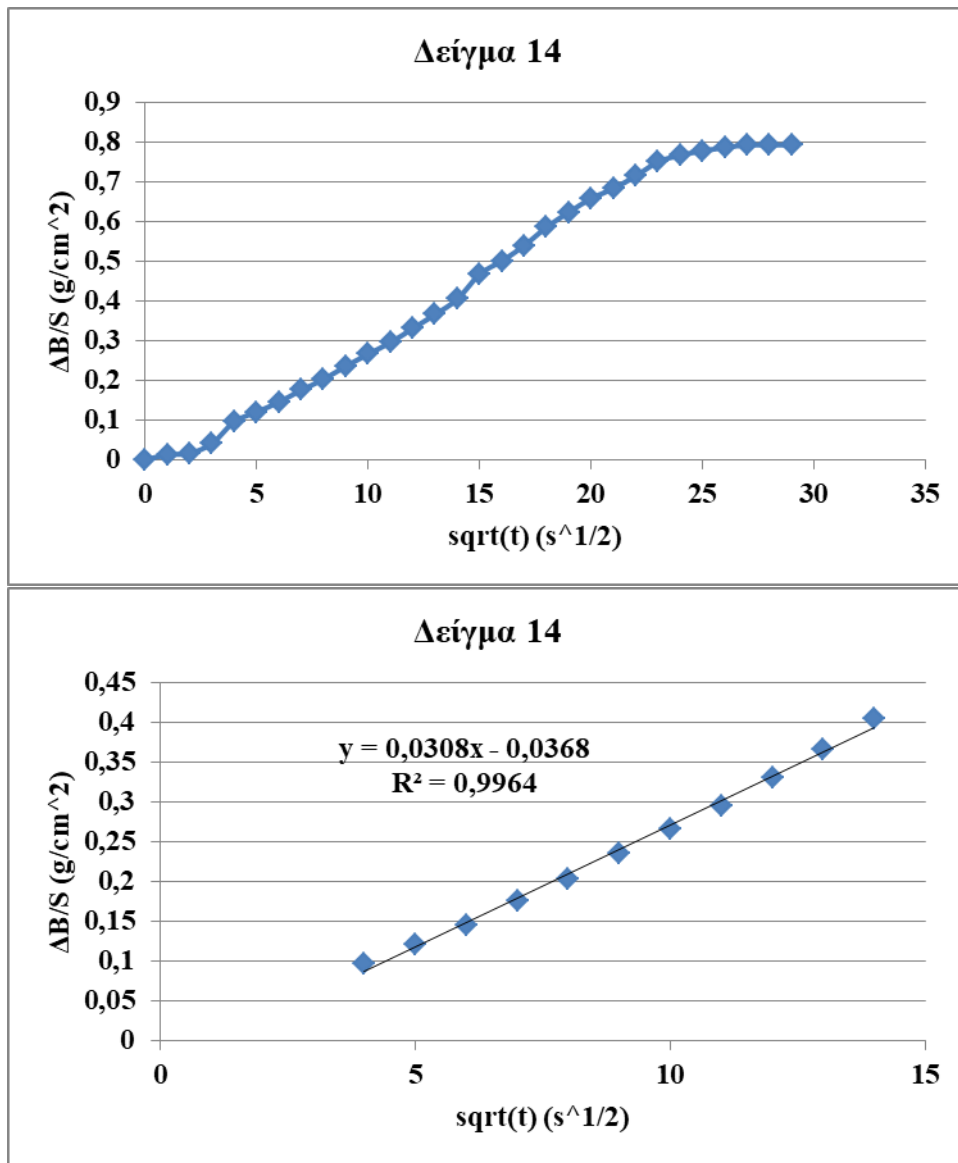


**Γράφημα 27.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 12, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

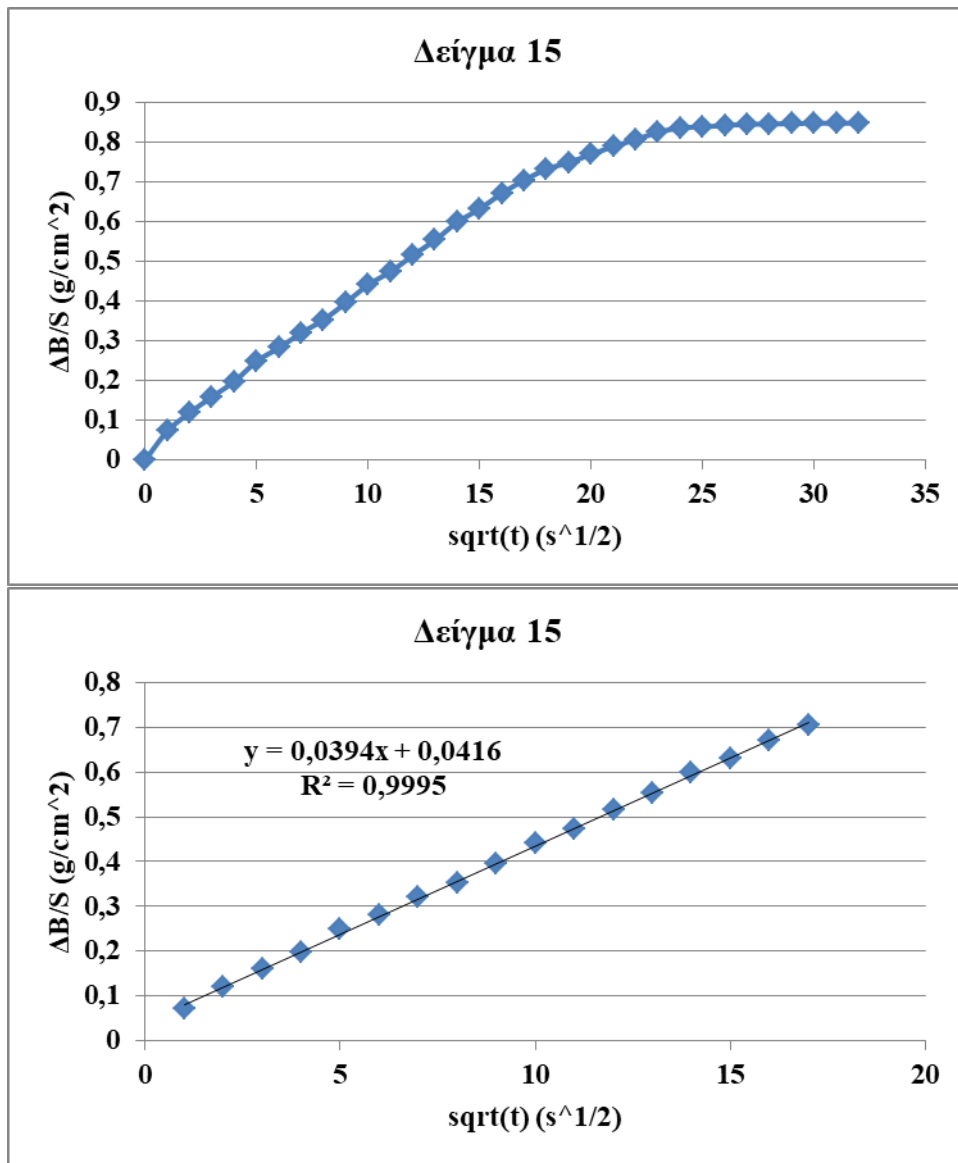




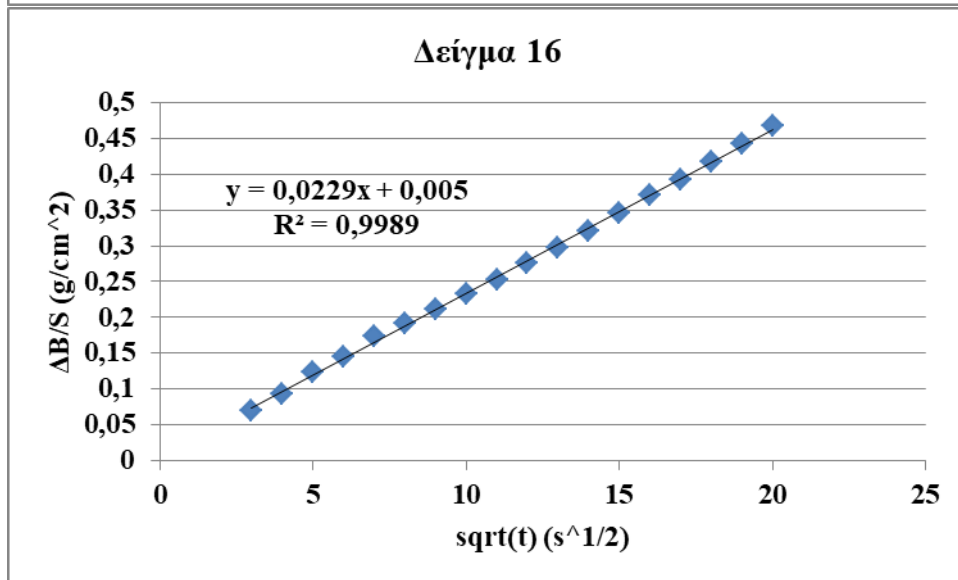
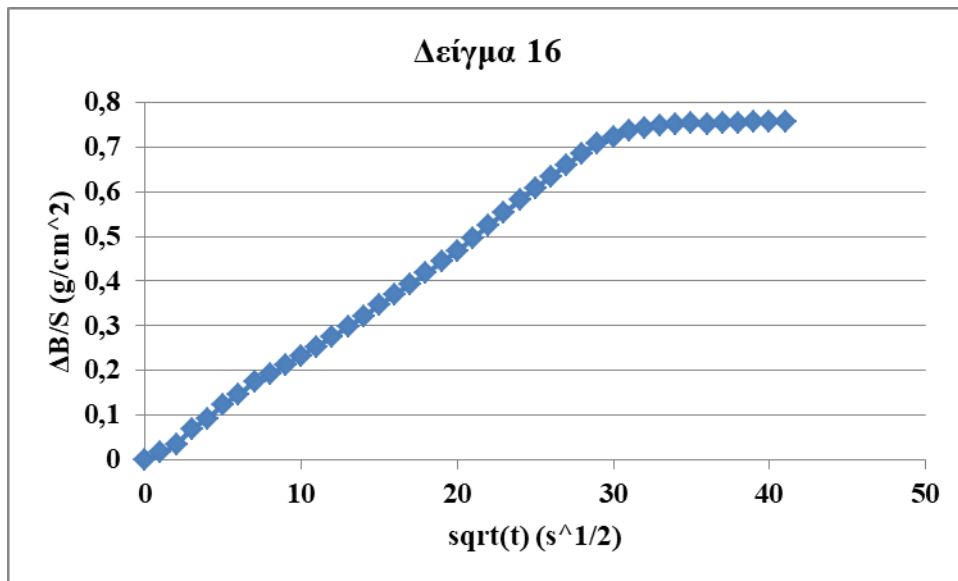
**Γράφημα 28.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 13, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



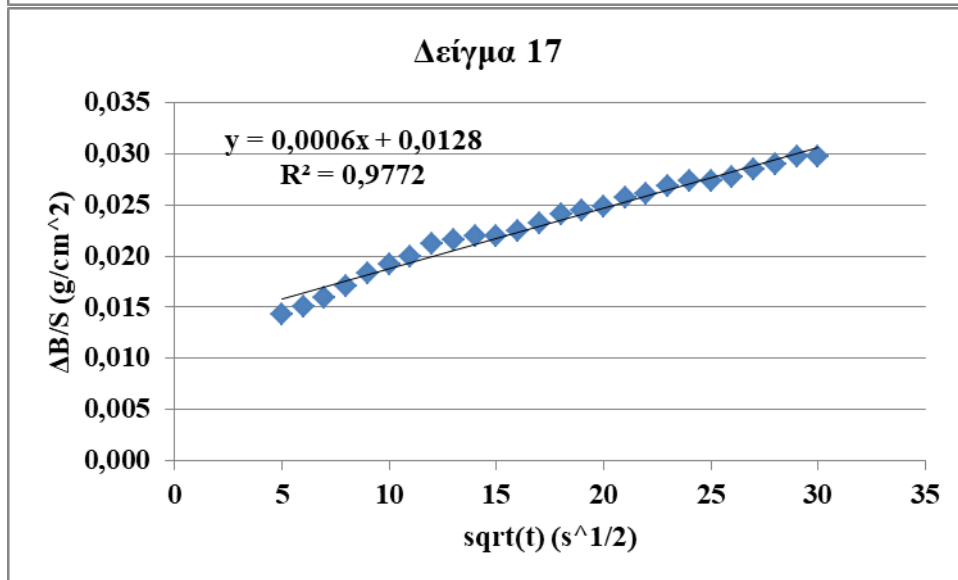
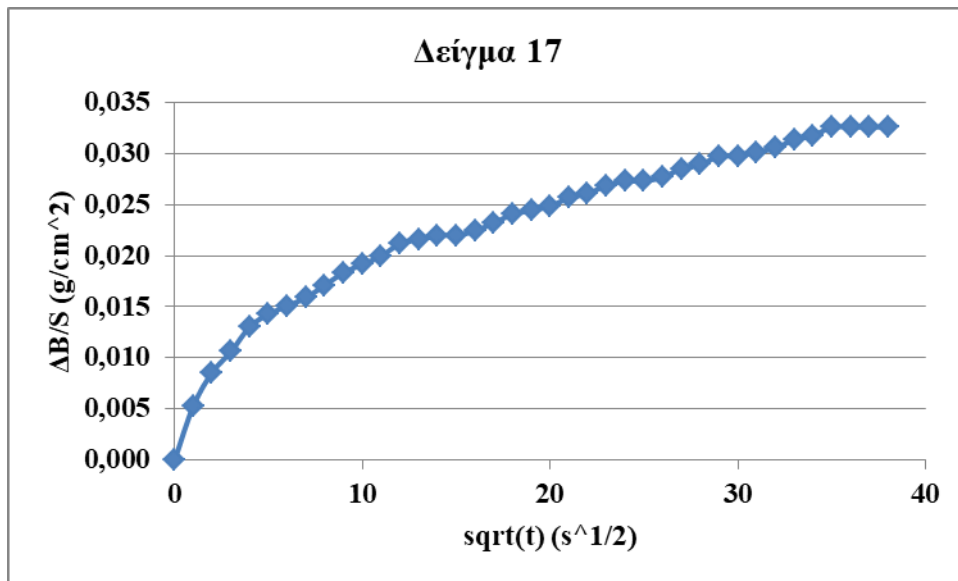
**Γράφημα 29.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 14, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



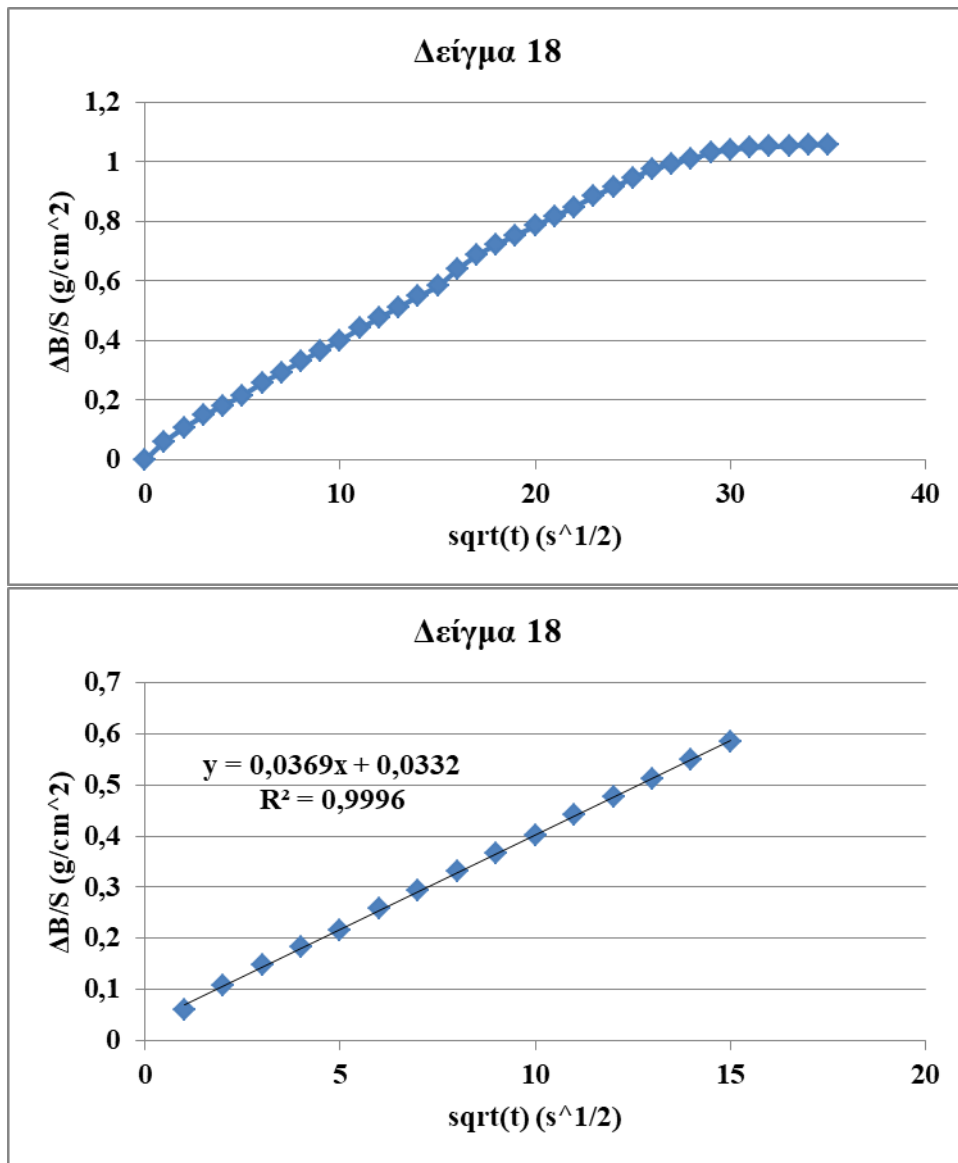
**Γράφημα 30.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 15, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



**Γράφημα 31.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 16, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

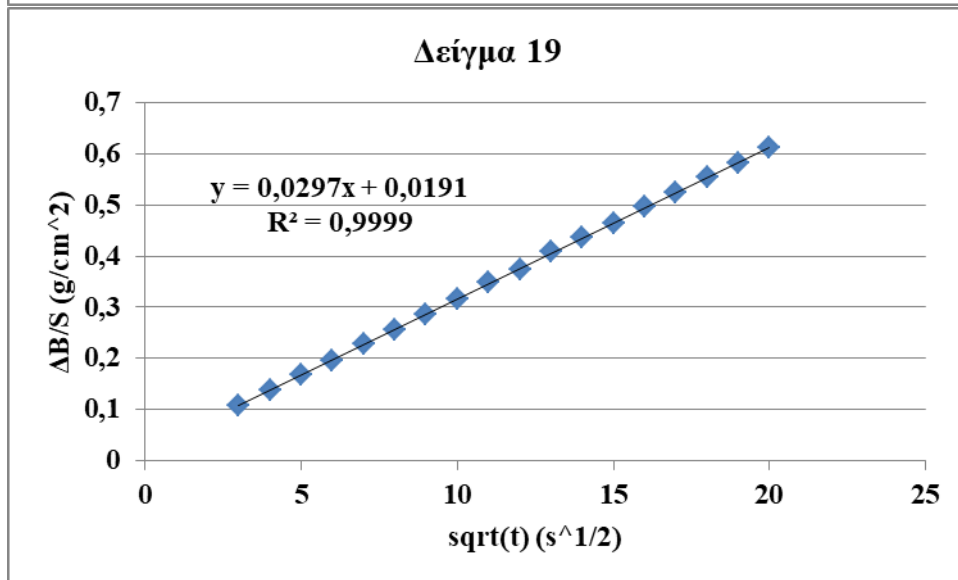
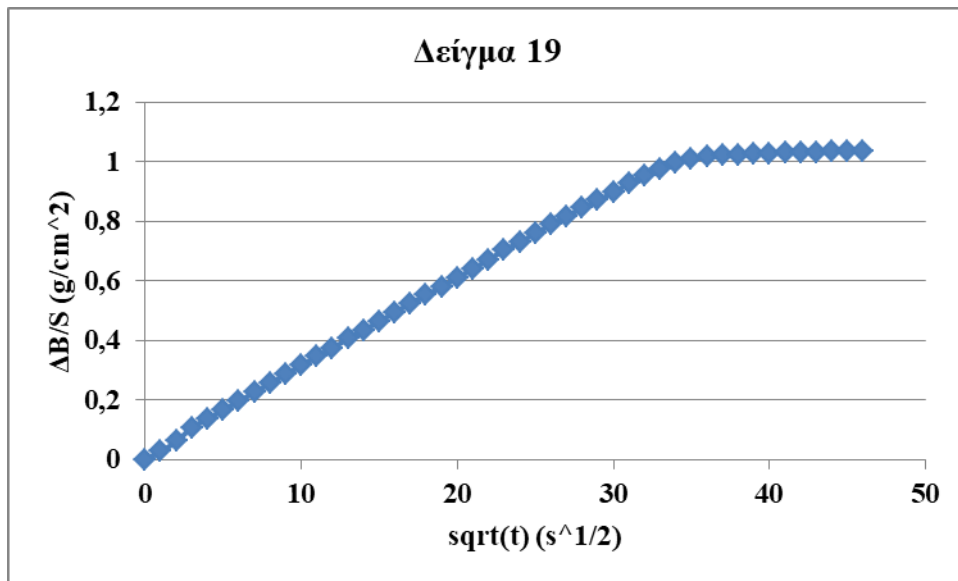


**Γράφημα 32.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 17, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

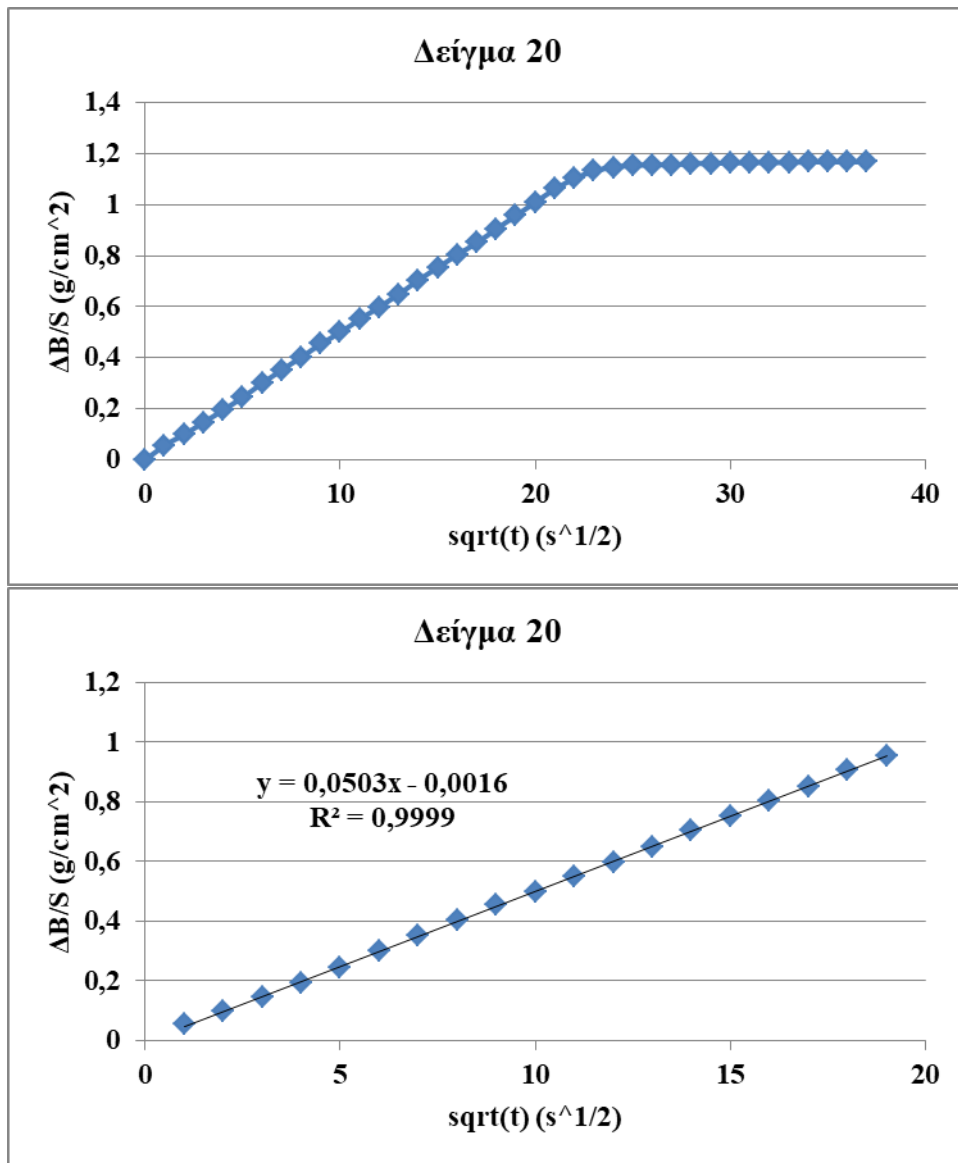


**Γράφημα 33.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 18, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

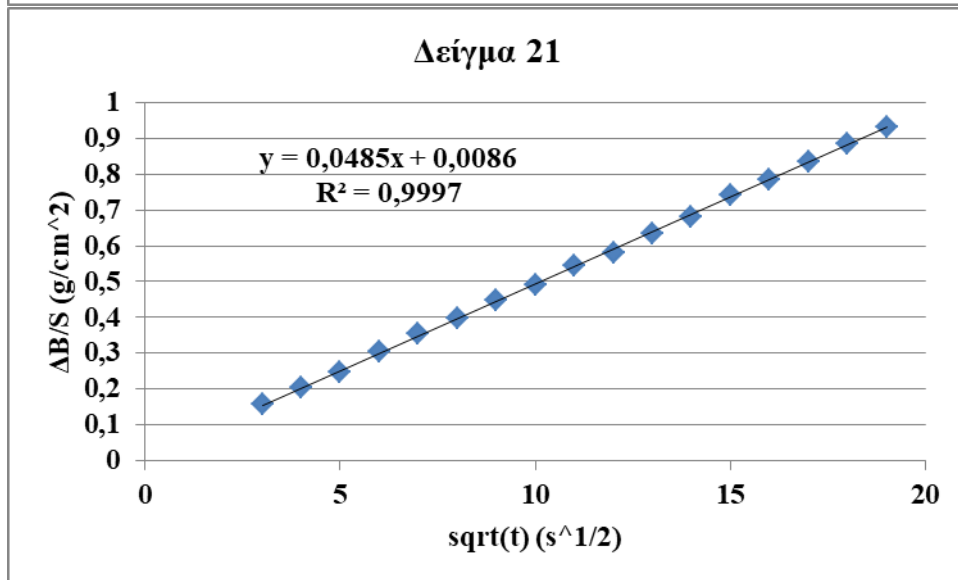
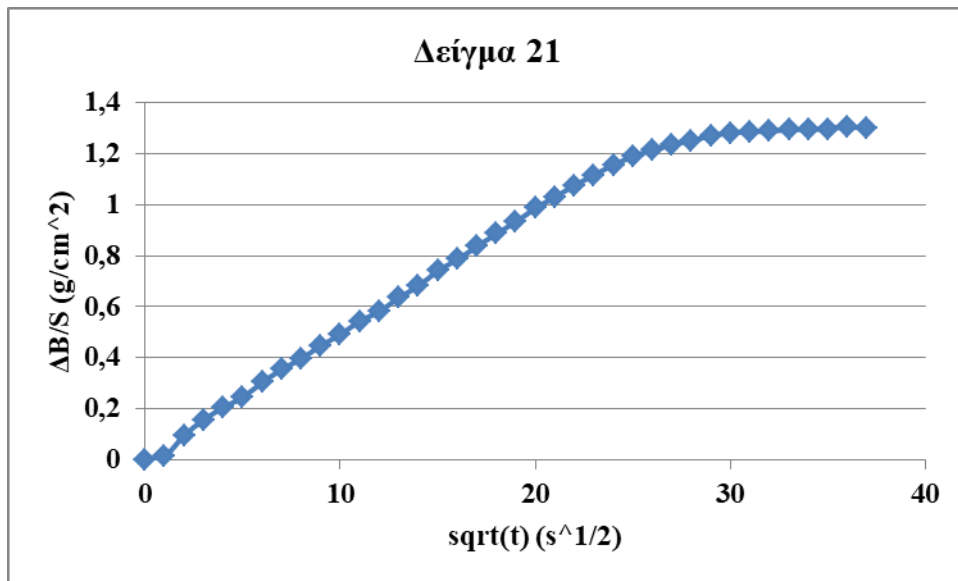




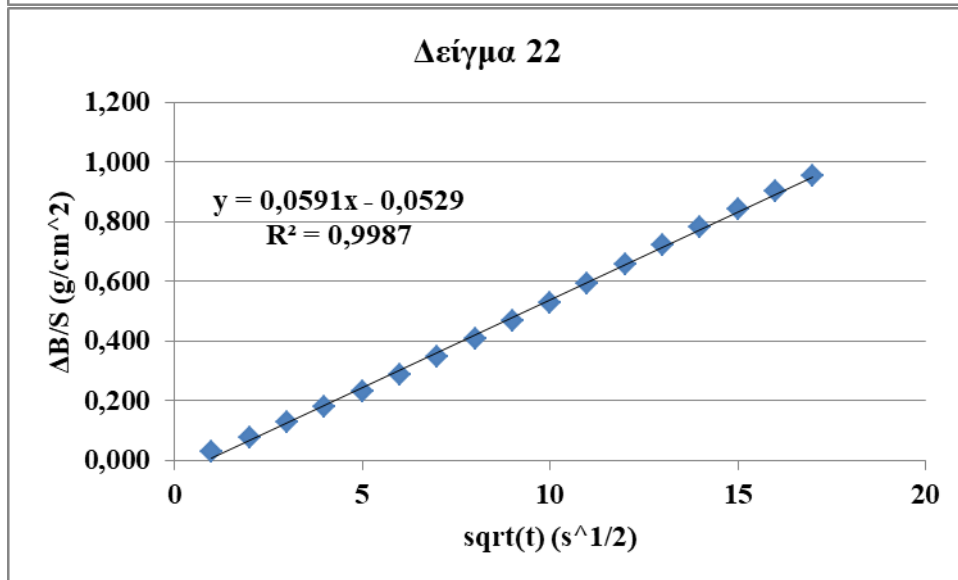
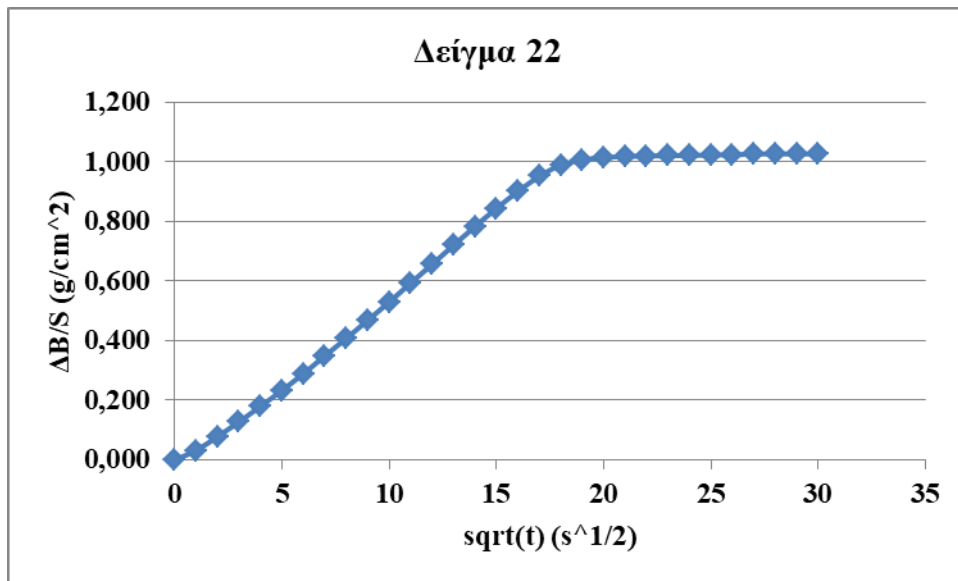
**Γράφημα 34.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 19, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



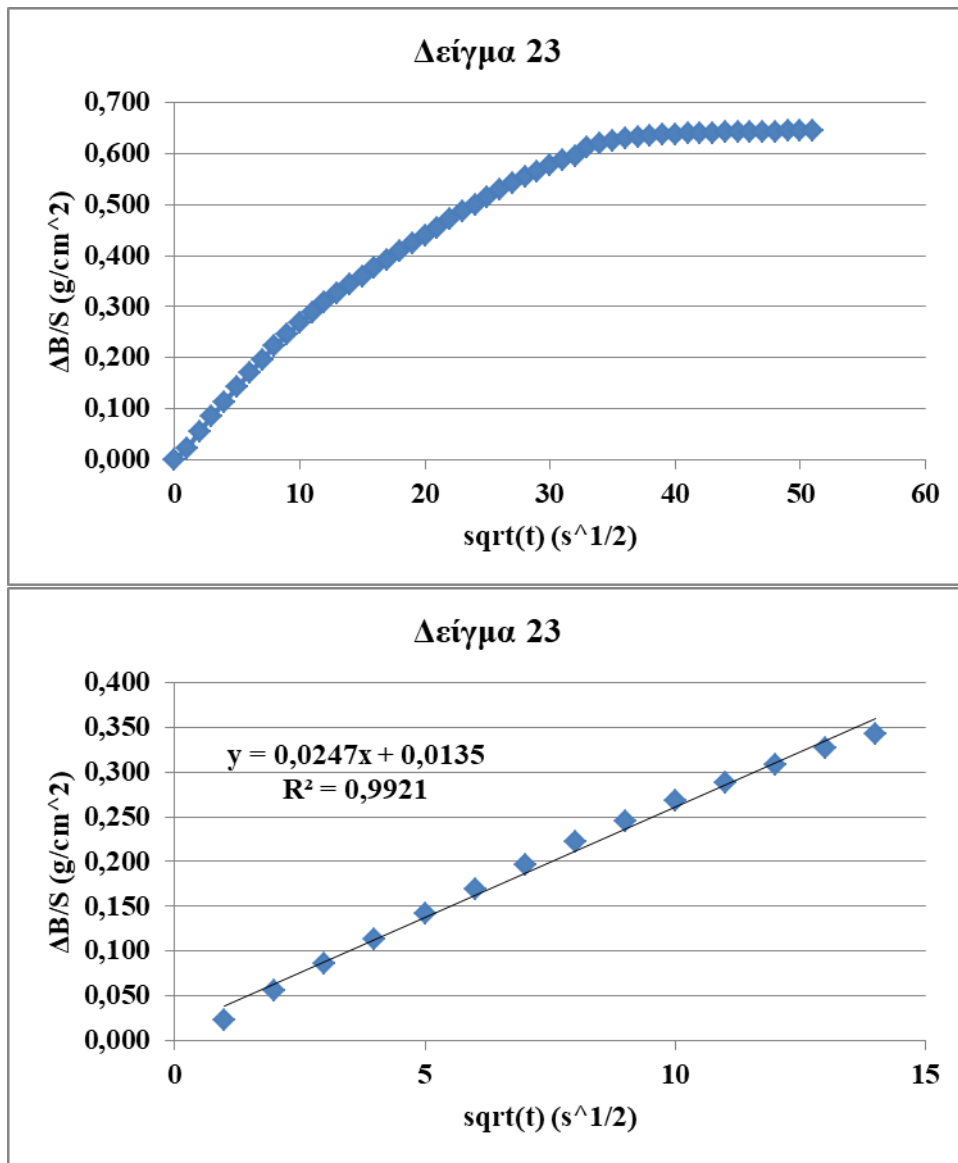
**Γράφημα 35.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 20, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



**Γράφημα 36.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 21, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



**Γράφημα 37.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 22, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.



**Γράφημα 38.** Μάζα ροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας του δείγματος 23, σε συνάρτηση με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου, άνω γράφημα. Συντελεστής υδαταπορρόφησης (κλίση της ευθείας), κάτω γράφημα.

**Πίνακας 23.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δοκιμής τριχοειδούς αναρρίχησης υγρασίας.

Δείγμα	Συντελεστής υδαταπορρόφησης μέσω τριχοειδών ( $\text{g/cm}^2/\text{s}^{1/2}$ )	Πορώδες προσβάσιμο στο νερό μέσω τριχοειδών (%)	Ποσοστό υδαταπορρόφησης μέσω τριχοειδών (%)
1	0,0647	20,22	11,1
2	0,0494	20,63	12,11
3	0,0498	25,91	15,96
4	0,0850	24,11	14,21
5	0,0235	11,55	6,18
6	0,0576	19,20	10,46
7	0,0234	12,75	7,84
8	0,0084	5,09	3,08
9	0,0065	0,28	0,19
10	0,0162	24,72	15,02
11	0,0209	25,58	16,13
12	0,0590	26,92	16,79
13	0,0319	26,36	16,73
14	0,0308	15,60	8,80
15	0,0394	17,13	9,29
16	0,0229	15,25	8,35
17	0,0006	0,69	0,48
18	0,0369	21,51	12,58
19	0,0297	20,87	12,57
20	0,0503	23,39	13,61
21	0,0485	26,11	15,47
22	0,0591	21,02	12,26
23	0,0247	12,82	7,12

Σύμφωνα με τον παραπάνω συγκεντρωτικό πίνακα παρατηρείται ότι τα δείγματα 3, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20 και 21 με πορτοκαλί απόχρωση παρουσιάζουν πολύ υψηλό ποσοστό ολικού ανοικτού πορώδους προσβάσιμο στο νερό, μέσω τριχοειδών, που κυμαίνεται από 20,87% - 26,92% και σχετικά υψηλό ποσοστό υδαταπορρόφησης που κυμαίνεται από 12,57% - 16,79%. Τα δείγματα 1, 2, 4, 5, 6, 7, 14, 15, 16, 22 και 23 που έχουν κόκκινη έως καφεκόκκινη απόχρωση παρουσιάζουν συγκριτικά μικρότερο πορώδες, από τα προηγούμενα, που κυμαίνεται από 11,55% - 24,11%. και συγκριτικά μικρότερο ποσοστό υδαταπορρόφησης που κυμαίνεται από 6,18% - 14,21%. Ενώ, τα δείγματα που φέρουν και γκριζόμαυρη περιοχή σε μεγάλο

ποσοστό (δείγματα 8, 9 και 17) παρουσιάζουν τις πλέον μικρότερες τιμές ολικού ανοικτού πορώδους και ποσοστού υδαταπορρόφησης, οι οποίες κυμαίνονται από 0,28% - 5,09% και 0,19% – 3,08% αντίστοιχα.

Ως προς το συντελεστή υδαταπορρόφησης, τα πορτοκαλί δείγματα παρουσιάζουν σχετικά υψηλό συντελεστή υδαταπορρόφησης που κυμαίνεται από 0,0162 – 0,0590 g/cm<sup>2</sup>/s<sup>1/2</sup>. Τα κόκκινα - καφεκόκκινα δείγματα παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή υδαταπορρόφησης που κυμαίνεται από 0,0229 – 0,0850 g/cm<sup>2</sup>/s<sup>1/2</sup>. Τα δείγματα που φέρουν και γκριζόμαυρη περιοχή παρουσιάζουν τους πλέον μικρότερους συντελεστές υδαταπορρόφησης που κυμαίνονται από 0,0006 - 0,0084 g/cm<sup>2</sup>/s<sup>1/2</sup>, δηλαδή παρουσιάζουν την χαμηλότερη ταχύτητα ρόφησης.

Το **δείγμα 9**, το οποίο είναι εξ' ολοκλήρου γκριζόμαυρο, παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές ολικού ανοικτού πορώδους και υδαταπορρόφησης. Επιπλέον, παρουσιάζει και το δεύτερο μικρότερο συντελεστή υδαταπορρόφησης, μετά το δείγμα 17. Ειδικότερα τα δείγματα 8, 9 και 17 που φέρουν γκριζόμαυρη περιοχή σε μεγάλο ποσοστό παρουσιάζουν εξαιρετικά χαμηλότερες τιμές πορώδους, υδαταπορροφητικότητας καθώς και συντελεστή υδαταπορρόφησης συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα.

Γενικά, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης, τόσο μεγαλύτερος και ο ρυθμός ρόφησης του νερού και κατά επέκταση και η αρνητική επίδραση του νερού στα δομικά υλικά. Ωστόσο, σημαντικός είναι και ο ρυθμός εξάτμισης του νερού που καθορίζεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία [10, 16].

## 7.9 Αποτέλεσμα Δοκιμών Υδαταπορρόφησης Μέσω Ολικής Εμβάπτισης - Προσδιορισμός Ολικού Ανοικτού Πορώδους Προσβάσιμο στο Νερό

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω (βλ. § 6.6.3) σε όλα τα δείγματα, για τον προσδιορισμό του ποσοστού υδαταπορρόφησης, μέσω ολικής εμβάπτισης καθώς και του ολικού ανοικτού πορώδους προσβάσιμο στο νερό, σύμφωνα με τους παρακάτω υπολογισμούς.

- Υπολογισμός μέγιστου ποσοστού υδαταπορρόφησης (WAC – Water Absorption Capacity):

$$\%WAC = \left( \frac{m_{wet} - m_d}{m_d} \right) \cdot 100$$

Όπου :

$m_{wet}$  : μάζα (g) του δείγματος με το μέγιστο ποσοστό υδαταπορρόφησης

$m_d$  : μάζα (g) του δείγματος μετά την επαναζήρανση στο τέλος του πειράματος.

- Υπολογισμός ολικού ανοικτού πορώδους :



$$\% \text{ open porosity} = \frac{V_{op}}{V_a} = \frac{\frac{\Delta B}{\rho_w}}{\frac{m_s}{\rho_a}} = \frac{\rho_a \cdot \Delta B}{\rho_w \cdot m_s} \cdot 100$$

Όπου :

$V_{op}$  : ο όγκος των ανοικτών πόρων ( $\text{cm}^3$ )

$V_a$  : ο φαινόμενος όγκος ( $\text{cm}^3$ )

$\Delta B$  : η μάζα του απορροφημένου νερού (g)

$\rho_w$  : η πυκνότητα του νερού ( $\text{g/cm}^3$ )

$m_s$  : η μάζα του δείγματος (g)

$\rho_a$  : η φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος ( $\text{g/cm}^3$ )

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω Πίνακα 3.

**Πίνακας 24.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα δοκιμής ολικής εμβάπτισης.

Δείγμα	Ολικό Ανοικτό Πορώδες (%)	Ποσοστό υδαταπορρόφησης (%)
1	21,48	11,83
2	24,57	14,43
3	30,43	18,74
4	25,30	14,91
5	14,83	7,94
6	21,14	11,52
7	14,98	9,16
8	9,40	5,69
9	4,20	2,67
10	24,86	15,1
11	30,98	19,54
12	27,51	17,16
13	27,40	17,4
14	17,56	9,91
15	20,03	10,86
16	16,36	8,96
17	4,73	3,19
18	22,59	13,22
19	22,58	13,6
20	24,14	14,04
21	28,65	16,97
22	22,94	13,01
23	16,57	9,05

Ανάλογα αποτελέσματα, με το πείραμα της υδαταπορρόφησης μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης παρατηρούνται και εδώ. Τα δείγματα 3, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20 και 21 με πορτοκαλί απόχρωση παρουσιάζουν πολύ υψηλό ποσοστό ολικού ανοικτού πορώδους προσβάσιμο στο νερό, μέσω εμβάπτισης, που κυμαίνεται από 22,58% - 30,98% και σχετικά υψηλό ποσοστό υδαταπορρόφησης που κυμαίνεται από

13,22% - 19,54%. Τα δείγματα 1, 2, 4, 5, 6, 7, 14, 15, 16, 22 και 23 που έχουν κόκκινη έως καφεκόκκινη απόχρωση παρουσιάζουν συγκριτικά μικρότερο πορώδες, από τα προηγούμενα, που κυμαίνεται από 14,83% - 25,30% και συγκριτικά μικρότερο ποσοστό υδαταπορρόφησης που κυμαίνεται από 7,94% - 14,91%. Ενώ, τα δείγματα που φέρουν γκριζόμαυρη περιοχή σε μεγάλο ποσοστό (δείγματα 8, 9 και 17) παρουσιάζουν τις πλέον μικρότερες τιμές ολικού ανοικτού πορώδους και ποσοστού υδαταπορρόφησης οι οποίες κυμαίνονται από 4,20% - 9,40% και 2,67% - 5,69% αντίστοιχα. Τις μικρότερες τιμές ολικού ανοικτού πορώδους και υδαταπορρόφησης παρουσιάζει το **δείγμα 9**, το οποίο είναι εξ' ολοκλήρου γκριζόμαυρο.

### 7.9.1 Σύγκριση τιμών πορώδους από τις διάφορες τεχνικές που εφαρμόστηκαν

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές του ολικού ανοικτού πορώδους των οπτόπλινθων από το Βέλγιο που προέκυψαν από τις δοκιμές της πορομετρίας υδραργύρου, της ολικής εμφάνισης και της τριχοειδούς αναρρίχησης.

**Πίνακας 23.** Τιμές πορώδους από όλες τις μεθόδους

Δείγμα	Ολικό ανοικτό πορώδες από MIP (%)	Ολικό ανοικτό πορώδες από εμφάνιση (%)	Ολικό πορώδες δια μέσου τριχοειδών (%)
1	22,62	21,48	20,22
2	24,98	24,57	20,63
3	36,23	30,43	25,91
4	22,11	25,30	24,11
5	6,12	14,83	11,55
6	29,62	21,14	19,20
7	30,21	14,98	12,75
8	4,36	9,40	5,09
8_Black	36,48		
9	35,09	4,20	0,28
10	35,67	24,86	24,72
11	32,98	30,98	25,58
12	29,17	27,51	26,92
13	36,66	27,40	26,36
14	22,28	17,56	15,60
15	7,65	20,03	17,13
16	6,22	16,36	15,25
17	30,73	4,73	0,69
17_Black	44,59		
18	32,07	22,59	21,51
19	34,51	22,58	20,87
20	33,52	24,14	23,39
21	34,04	28,65	26,11
22	11,89	22,94	21,02
23	10,17	16,57	12,82

Από τα συγκριτικά αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι τα περισσότερα δείγματα (1, 2, 3, 4, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 20 και 21) παρουσιάζουν μεγαλύτερο πορώδες μέσω πορομετρίας υδραργύρου, ελαφρώς μικρότερο, μέσω ολικής εμβάπτισης και μικρότερο, μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης, όπως είναι αναμενόμενο, λόγω των διαφορετικών πόρων που συμμετέχουν στην μέτρηση της κάθε τεχνικής. Ιδιαίτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δείγματα που φέρουν γκριζόμαυρη περιοχή σε μεγάλο ποσοστό (δείγματα 8, 9 και 17) καθώς το ολικό ανοικτό πορώδες από εμβάπτιση και το τριχοειδές πορώδες είναι εξαιρετικά μικρότερο του πορώδους από MIP. Αυτό, σε συνδυασμό με τις τιμές της χαμηλής υδαταπορροφητικότητας που παρουσιάζουν (Πίνακες 23 και 24), πιθανόν οφείλεται στην υδροφοβικότητα (Εικ. 81) που επιδεικνύουν οι γκριζόμαυρες περιοχές των δειγμάτων αυτών. Επίσης, οι πολύ μεγαλύτερες τιμές υδαταπορροφητικότητας μέσω εμβάπτισης, που παρουσιάζουν τα δείγματα αυτά, σε σύγκριση με τη ρόφηση διαμέσου τριχοειδούς αναρρίχησης, ενδεχομένως οφείλεται στη μείωση της αντίστασης λόγω υδροφοβικότητας, από τη συνεχή επαφή με το νερό από όλες τις πλευρές, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η είσδυση μεγαλύτερων ποσοτήτων νερού.



**Εικόνα 81.** Μακροσκοπική απεικόνιση του δείγματος 9 που φέρει σταγόνα νερού στην επιφάνειά του, ένδειξη της υδροφοβικότητάς του.

Τέλος, τα δείγματα 5, 15, 16, 22 και 23 παρουσιάζουν “ανορθόδοξη” συμπεριφορά καθώς έχουν χαμηλότερες τιμές πορώδους με την μέθοδο πορομετρίας υδραργύρου, σε σχέση με τις άλλες δυο μεθόδους. Γενικά, η πορομετρία παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές από τις άλλες μεθόδους, με μικρές αποκλίσεις. Η απόκλιση αυτή, μπορεί να οφείλεται στην προετοιμασία των δειγμάτων ή στο ότι τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν πολύ μεγάλους πόρους, που δεν είναι σε θέση να μετρήσει η τεχνική της πορομετρίας υδραργύρου, παρουσιάζοντας έτσι χαμηλότερες τιμές.

Από τη σύγκριση του πορώδους, μέσω εμβάπτισης και διαμέσου των τριχοειδών, παρατηρείται μια μικρή διαφοροποίηση των τιμών που οφείλεται στο ότι

κατά την εμφάνιση συμμετέχουν όλοι οι ανοικτοί πόροι ,σε αντίθεση με τη δεύτερη τεχνική που, η μεταφορά του νερού πραγματοποιείται μόνο μέσω τριχοειδών πόρων.

### 7.10 Προσδιορισμός Αγωγιμότητας – Ποιοτική Ανίχνευση Ανιόντων

Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων του ποιοτικού ελέγχου ανιόντων (spot tests) και της αγωγιμότητας των δειγμάτων.

**Πίνακας 24.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα διαλυτών αλάτων.

Δείγμα	Αγωγιμότητα (μS)	Ποιοτική ανίχνευση ιόντων	
		Χλωριόντα (Cl <sup>-</sup> )	Θειικά (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )
1	413	+++	+
2	308	+	+
3	455	+	+++++
4	1135	+++++	-
5	67,6	-	-
6	135,6	-	+
7	67,5	-	-
8	75,1	-	-
9	63,3	-	-
10	129,5	-	-
11	288,7	-	+++
12	254,1	+	+++
13	366	++	+
14	246,9	+	+
15	321	-	++
16	356	+++	++++
17	1510	+	+++
18	31,3	-	-
19	16,3	-	-
20	13,8	-	-
21	987	++++	+++++
22	270	+	++
23	316	+	+

**Πίνακας 25.** Κλίμακα Περιεκτικότητας Ιόντων

Κλίμακα Περιεκτικότητας	
+++++	Πολύ υψηλή
++++	Υψηλή
+++	Μέτρια
++	Χαμηλή
+	Πολύ χαμηλή
-	Ίχνη
-	Καθόλου

Σύμφωνα με τον παραπάνω συγκεντρωτικό πίνακα παρατηρείται ότι τα περισσότερα δείγματα παρουσιάζουν πολύ χαμηλή αγωγιμότητα και κατ' επέκταση πολύ χαμηλή περιεκτικότητα διαλυτών αλάτων. Τα δείγματα που έχουν υψηλή αγωγιμότητα, παρουσιάζουν σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σε χλωριούχα ιόντα και κυρίως σε θειικά. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα 17 που φέρει και την μεγαλύτερη τιμή αγωγιμότητας ενώ περιέχει χαμηλές περιεκτικότητες στα ανιχνεύσιμα ιόντα, κάτι που αποδεικνύει την ύπαρξη και άλλων ιόντων (π.χ. νιτρικών) που δεν προσδιορίστηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα.

Τα δείγματα 3, 4, 16, 17 και 21, έχουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε διαλυτά άλατα και για αυτό παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιδεκτικότητα στη φθορά, από τα υπόλοιπα δείγματα. Ωστόσο, τα δείγματα αυτά ανήκουν και στις τρεις χρωματικές κατηγορίες, που έχουν προαναφερθεί και παρουσιάζουν ανάμεικτες τιμές χαρακτηριστικών παραμέτρων, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να δικαιολογηθεί ο λόγος της υψηλής αυτής επιδεκτικότητας στη φθορά, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι όλα τα δείγματα προέρχονται από διαφορετικές τοιχοποιίες, με διαφορετικό προσανατολισμό, στην κάθε τοιχοποιία καθώς και διαφορετική χρονολογία, κάτι που διαφοροποιεί τις συνθήκες και τη διάρκεια έκθεσης των δειγμάτων στους παράγοντες φθοράς.

### 7.11 Συσχέτιση των χαρακτηριστικών παραμέτρων με τη φθορά

Στην ενότητα αυτή επιχειρείται η συσχέτιση των αποτελεσμάτων των χαρακτηριστικών παραμέτρων που εξετάστηκαν, με την επιδεκτικότητα των οπτόπλινθων στη φθορά. Βάση των παραπάνω αποτελεσμάτων, τα δείγματα κατηγοριοποιήθηκαν σε τρεις κατηγορίες, σύμφωνα με τη χρωματική τους απόχρωση, ήτοι, σε πορτοκαλί (δείγματα 3, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20 και 21), σε κόκκινα έως καφεκόκκινα (δείγματα 1, 2, 4, 5, 6, 7, 14, 15, 16, 22 και 23) και σε αυτά, που φέρουν και γκριζόμαυρη απόχρωση σε μεγάλο ποσοστό (δείγματα 8, 17 και 9 που είναι εξ' ολοκλήρου γκριζόμαυρο). Με βάση τα χαρακτηριστικά της μικροδομής τους παρατηρείται ότι:

Από τη μέθοδο της πορομετρίας υδραργύρου και εξαιρουμένων των μη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων (5, 15, 16, 22 και 23), όπως σχολιάστηκε στην παράγραφο 7.8.1, τα δείγματα με γκριζόμαυρη απόχρωση παρουσιάζουν το υψηλότερο ολικό ανοικτό πορώδες (35,09% - 44,59%) και ταυτόχρονα τη μικρότερη μέση ακτίνα πόρων (0,2  $\mu\text{m}$  - 0,29  $\mu\text{m}$ ). Τα πορτοκαλί δείγματα παρουσιάζουν λίγο μικρότερο αλλά σχετικά υψηλό ολικό ανοικτό πορώδες (29,17% - 36,66%) και μεγαλύτερη μέση ακτίνα πόρων (1,67 $\mu\text{m}$  - 2,75 $\mu\text{m}$ ). Τα κόκκινα έως καφεκόκκινα δείγματα παρουσιάζουν το μικρότερο πορώδες (22,11% - 29,62%) αλλά την μεγαλύτερη μέση ακτίνα πόρων (2,75 $\mu\text{m}$  - 4,43 $\mu\text{m}$ ) από όλα. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η επιδεκτικότητα στη φθορά αυξάνεται με την αύξηση του πορώδους και την μείωση της μέσης ακτίνας των πόρων. Συνεπώς, τα δείγματα με γκριζόμαυρη

απόχρωση θα έπρεπε να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη επιδεκτικότητα στην φθορά. Ακολουθούν τα πορτοκαλί δείγματα ενώ, τη μικρότερη επιδεκτικότητα παρουσιάζουν τα κόκκινα - καφεκόκκινα δείγματα.

Από τις δοκιμές υδαταπορρόφησης μέσω εμβάπτισης και μέσω τριχοειδών παρατηρείται ότι, τα πορτοκαλί δείγματα παρουσιάζουν τα υψηλότερα ποσοστά υδαταπορρόφησης (13,22% - 19,54%) και (12,57% - 16,79%) αντίστοιχα και σχετικά υψηλό συντελεστή υδαταπορρόφησης ( $0,0162 - 0,0590 \text{ g/cm}^2/\text{s}^{1/2}$ ). Τα δείγματα που έχουν κόκκινη έως καφεκόκκινη απόχρωση παρουσιάζουν λίγο μικρότερα αλλά σχετικά υψηλά ποσοστά υδαταπορρόφησης μέσω εμβάπτισης (7,94% - 14,91%) και μέσω τριχοειδών (6,18% - 14,21%) και υψηλό συντελεστή υδαταπορρόφησης ( $0,0229 - 0,0850 \text{ g/cm}^2/\text{s}^{1/2}$ ). Ενώ, τα δείγματα που φέρουν και γκριζόμαυρη περιοχή σε μεγάλο ποσοστό παρουσιάζουν τις πλέον μικρότερες τιμές υδαταπορρόφησης μέσω εμβάπτισης και μέσω τριχοειδών (2,67% - 5,69%) και (0,19% - 3,08%) αντίστοιχα και τον πλέον μικρότερο συντελεστή υδαταπορρόφησης ( $0,0006 - 0,0084 \text{ g/cm}^2/\text{s}^{1/2}$ ), δηλαδή παρουσιάζουν την χαμηλότερη ταχύτητα ρόφησης. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η επιδεκτικότητα στη φθορά αυξάνεται με την αύξηση της υδαταπορροφητικότητας και του συντελεστή υδαταπορρόφησης. Συνεπώς, τα πορτοκαλί δείγματα θα έπρεπε να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη επιδεκτικότητα στην φθορά. Ακολουθούν τα κόκκινα - καφεκόκκινα δείγματα ενώ, τη μικρότερη επιδεκτικότητα θα έπρεπε να παρουσιάζουν τα δείγματα που φέρουν και γκριζόμαυρη απόχρωση. Γενικά τα πορτοκαλί δείγματα μπορούν να θεωρηθούν πιο επιδεκτικά στη φθορά από τα κόκκινα - καφεκόκκινα δείγματα.

Με βάση τα παραπάνω, συνάγεται ότι όλα τα δείγματα ανεξαρτήτου χρώματος παρουσιάζουν τουλάχιστον μια χαρακτηριστική παράμετρο που ευνοεί την επιδεκτικότητά τους σε φθορά όπως π.χ. η μικρή μέση ακτίνα πόρων (γκριζόμαυρα) ή οι μεγάλες τιμές υδαταπορρόφησης και συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης (ανοιχτόχρωμα) ή το υψηλό πορώδες (όλα). Ταυτόχρονα, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν και χαρακτηριστικές παραμέτρους που περιορίζουν την επιδεκτικότητά τους στη φθορά, όπως π.χ. οι μικρές τιμές υδαταπορρόφησης και συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης (γκριζόμαυρα) ή η μεγάλη μέση ακτίνα πόρων (υπόλοιπα). Έτσι, θεωρείται ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μικρή επιδεκτικότητα στη φθορά. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από την σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα των περισσότερων δειγμάτων, σε χλωριούχα και θειικά άλατα.

## Κεφάλαιο 8ο: Συμπεράσματα-Προοπτικές

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά στην μελέτη δειγμάτων παραδοσιακών οπτόπλινθων, από δύο κτίρια της επαρχίας Hainaut του Βελγίου, που χρονολογούνται από τον 15<sup>ο</sup> έως τον 20<sup>ο</sup> αιώνα. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών παραμέτρων τους (χημική σύσταση, χρωματικοί παράμετροι, παράμετροι μικροδομής, υδαταπορροφητικότητα), μέσω εργαστηριακών τεχνικών και επιχειρήθηκε η συσχέτισή τους με τον δείκτη φθοράς τους. Με βάση τη χρωματική τους απόχρωση τα δείγματα χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες: στα πορτοκαλί, στα κόκκινα – καφεκόκκινα και στα δείγματα που φέρουν και γκριζόμαυρη απόχρωση.

Οι οπτόπλινθοι, όπως παρατηρήθηκαν μακροσκοπικά αλλά και μικροσκοπικά εμφανίζουν ανομοιογένεια με την παρουσία πόρων διαφορετικού εύρους, μικρορηγματώσεις, επικαθίσεις διαλυτών αλάτων και χρωματικές ανομοιογένειες.

Κατά την ανάλυση SEM-EDX, XRF και μ-Raman, σε μερικά από τα χρωματικώς ανομοιογενή δείγματα, επιβεβαιώνεται η κυρίαρχη αργιλοπυριτική σύσταση των οπτόπλινθων, η ύπαρξη χαλαζία και η μικρή περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο (κάτω του 3%). Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τις πρώτες ύλες, που χρησιμοποιήθηκαν και την τεχνολογία παραγωγής τους, τη θερμοκρασία και το περιβάλλον όπτησης. Επιπλέον, μεταξύ των ανοιχτόχρωμων και των γκριζόμαυρων περιοχών των εξεταζόμενων δειγμάτων δεν προέκυψε ουσιαστική διαφορά στις στοιχειακές τους περιεκτικότητες. Συνεπώς, οι διαφορετικές χρωματικές τους αποχρώσεις οφείλονται πιθανότατα στην ύπαρξη σημείων αναγωγικής ατμόσφαιρας (και κατά επέκταση αναγωγή των περιεχόμενων οξειδίων του σιδήρου σε μαγνητίτη, ο οποίος έχει μαύρο χρώμα) στην γενικά οξειδωτική ατμόσφαιρα του κλιβάνου κατά την όπτησή τους.

Από τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών παραμέτρων των οπτόπλινθων παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα ανεξαρτήτου χρωματικής απόχρωσης παρουσιάζουν τουλάχιστον μια χαρακτηριστική παράμετρο που ευνοεί την επιδεκτικότητά τους σε φθορά όπως, η μικρή μέση ακτίνα πόρων ή το υψηλό πορώδες ή οι μεγάλες τιμές υδαταπορρόφησης και συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης (δηλαδή ταχύτητα ρόφησης). Ταυτόχρονα, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν και χαρακτηριστικές παραμέτρους που τα καθιστούν ανθεκτικά στη φθορά, όπως οι μικρές τιμές υδαταπορρόφησης και συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης ή η μεγάλη μέση ακτίνα πόρων. Συνεπώς, θεωρείται ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μικρή επιδεκτικότητα στη φθορά. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από την σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα των περισσότερων δειγμάτων, σε γλωριούχα και θειικά άλατα. Ειδικότερα, τα πορτοκαλί δείγματα κρίνονται ως πιο επιδεκτικά στη φθορά από τα κόκκινα – καφεκόκκινα, κάτι που επιβεβαιώνουν όλα τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών παραμέτρων τους. Τα γκριζόμαυρα δείγματα θα έπρεπε να είναι τα πιο επιδεκτικά στη φθορά. Όμως η υδατοαπωθητικότητα που παρουσιάζουν εμποδίζει την κίνηση και τη ρόφηση του νερού στο εσωτερικό τους με



αποτέλεσμα να παρουσιάζονται πιο ανθεκτικά από τα υπόλοιπα σε φαινόμενα φθοράς.

Με βάση τα παραπάνω, και λαμβάνοντας υπόψη την παλαιότητα των δειγμάτων, την ανομοιομορφία τους και τη θέση του προσανατολισμού τους οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η ανθεκτικότητά τους στην φθορά, στο πέρασμα των αιώνων, είναι περισσότερο συνυφασμένη με την σύνθεση της πρώτης ύλης, την τεχνολογία που ακολουθήθηκε κατά την κατασκευή τους καθώς και από τις συνθήκες έκθεσής τους.

Προοπτική για μελλοντική έρευνα θα αποτελούσε η διερεύνηση της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων και η εκτίμηση της θερμοκρασίας όπτησής τους με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD). Κατόπιν, προτείνεται η περαιτέρω μελέτη των γκριζόμαυρων περιοχών των δειγμάτων, καθώς παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της έντονης χρωματικής ανομοιομορφίας τους, σε σχέση με τα υπόλοιπα ανοιχτόχρωμα δείγματα. Για παράδειγμα, θα μπορούσε να γίνει προσπάθεια ποσοτικοποίησης της υδροφοβίωσης που παρουσιάζουν με μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής καθώς και διερεύνηση του λόγου ύπαρξής της.

## Βιβλιογραφία

- [1] Ζουμπουλάκης Λ.(2010). Παραγωγή και Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών στο *Επιστήμη και Τεχνική Υλικών (Σημειώσεις για τους Φοιτητές του 7<sup>ου</sup> Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών)*.4<sup>η</sup> έκδ. Αθήνα: Ε.Μ.Π.
- [2] Φτίκος Π. Χ. (2015). *Παραδοσιακά Κεραμικά*. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών Ε.Μ.Π.
- [3] Τσετσέκου Α. *Προηγμένα Κεραμικά –Σημειώσεις Μαθήματος 8<sup>ου</sup> Εξαμήνου Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών* Ε.Μ.Π. Διαθέσιμο στον ιστότοπο: [https://mycourses.ntua.gr/courses/PSTGR1075/document/%D0%F1%EF%E7%E3%EC%DD%ED%E1\\_%EA%E5%F1%E1%EC%E9%EA%DC\\_%D4%F3%E5%F4%F3%DD%EA%EF%F5\\_2020-21.pdf](https://mycourses.ntua.gr/courses/PSTGR1075/document/%D0%F1%EF%E7%E3%EC%DD%ED%E1_%EA%E5%F1%E1%EC%E9%EA%DC_%D4%F3%E5%F4%F3%DD%EA%EF%F5_2020-21.pdf) (πρόσβαση 10/11/23).
- [4] Φτίκος Π. Χ. (2005). *Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [5] Παντελής Ι. Δ. (2008). *Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά*. 2<sup>η</sup> έκδ. Αθήνα: Παπασωτηρίου.
- [6] Βασιλείου Π., Μοροπούλου Α., Μπακόλας Α. (2017). *Φθορά και Προστασία Υλικών* (Εργαστηριακός Οδηγός 9<sup>ου</sup> Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών). Αθήνα: Ε.Μ.Π.
- [7] Γεωργιάδου Ζ. (2021). *Δομικά και Διακοσμητικά Υλικά*. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα.
- [8] Τριανταφύλλου Χ. Α. (2017). *Δομικά Υλικά*. Πάτρα: Εκδόσεις Gotsis.
- [9] Λαμπρόπουλος Ν. Β. (1996). *Κεραμικά Τεχνολογία Διάβρωση και Συντήρηση*.3<sup>η</sup> έκδ. Αθήνα: Αποκλειστική διάθεση: Β. Ν. Λαμπρόπουλος.
- [10] Μοροπούλου Α., Μπατής Γ. (2016). *Δομικά Υλικά*. (Σημειώσεις 9<sup>ου</sup> Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών). Αθήνα: Ε.Μ.Π.
- [11] Callister D.W., Rethwisch G.D. (2017). *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*. 9<sup>η</sup> έκδ. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα.
- [12] Debailleux L. (2020). «Schmidt Hammer Exposure Dating For Brick Masonry» *Geochronometria*, pp. 54-62.
- [13] Μοροπούλου Α. (2017). *Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Ποιότητας, Διάγνωση Φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών, Μεθοδολογία Ενόργανων και μη Καταστρεπτικών Τεχνικών* (Διδακτικές Σημειώσεις 9<sup>ου</sup> Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών στον μάθημα Φθορά και Προστασία Υλικών). Αθήνα: Ε.Μ.Π.

- [14] Borrelli E. (1999). «Salts» ICCROM ARC *Laboratory Handbook – Conservation of Architectural Heritage, Historic Structures and Materials*, Vol 3/99, Rome, pp. 3-24.
- [15] Borrelli E. (1999). «Porosity» ICCROM ARC *Laboratory Handbook – Conservation of Architectural Heritage, Historic Structures and Materials*, Vol 2/99, Rome, pp. 3-20.
- [16] Cultrone G., et. al. (2004). «Influence of Mineralogy and Firing Temperature on the Porosity of Bricks» *Journal of the European Ceramic Society*, 24, pp. 547-564.
- [17] Goemaere E., Sosnowska P., Golitko M, Goovaert T., Leduc T. (2019). «Archaeometric and archaeological characterization of the fired clay brick production in the Brussels Capital Region between the XIV and the third quarter of the XVIII centuries (Belgium)» *ArcheoSciences, Revue d'archéométrie* [online] (43), pp.107-132.
- [18] Laefer F. D., Boggs J., Cooper N. (2014). «Engineering Properties of Historic Brick: Variability Considerations As a Function Of Stationary Versus Nonstationary Kiln Types» *Journal of the American Institute For Conservation*, Vol. 43, No 3 (Autumn-Winter, 2004), Maney Publishing, pp. 255-272.
- [19] <https://www.cirkwi.com/fr/point-interet/383582-l-ancien-hopital-saint-julien>.
- [20] Debailleux L. (2019). «Schmidt hammer rebound hardness tests for the characterization of ancient fired clay bricks» *International Journal of Architectural Heritage-Conservation, Analysis and Restoration*, Vol. 13, No 2, pp. 54-62.
- [21] Veldeman, I., Baele, J.-M., Goemaere, E., Deceukelaire, M., Duser, M. and De Doncker, H.W.J.A. (2012). «Characterizing the hypersiliceous rocks of Belgium used in (pre-) history: a case study on sourcing sedimentary quartzites». *Journal of Geophysics and Engineering*, 9(4), pp.S118–S128. doi:https://doi.org/10.1088/1742-2132/9/4/s118.
- [22] Urland A. (1999). «Colour Specification and Measurement» ICCROM ARC *Laboratory Handbook – Conservation of Architectural Heritage, Historic Structures and Materials*, Vol 5/99, Rome, pp. 3-24.
- [23] Vlisidi A., Doulamis A., Bakolas A., Moropoulou A. (2024). «Parametric Colour Analysis Of Images From Cretan School Of Hagiography (15th – 17th c.AD) Using the CIELab Model» in *Scientific Culture*, Vol. 10, No. 1, pp. 105-115.
- [24] Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., Παππά Α. (2009). *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Εργαστηριακές Ασκήσεις-Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας-Σχολής Χημικών Μηχανικών*. 3<sup>η</sup> έκδ. Αθήνα: Ε.Μ.Π.

- [25] Νοδάρου Ε. (2010). «Ανάλυση Αρχαίας Κεραμικής: Χαρακτηρισμός, Προέλευση, Τεχνολογία» στο Λυριτζής Ι., Ζαχαριάς Ν. (επιμ.) *Αρχαιογλυκά*. Αθήνα: Παπαζήση, σ. 63-101.
- [26] Skoog A. D., Holler J.F., Crouch R.S. (2007). *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης* (μτφρ.-επιμ. Καραγιάννης Μ, Ευσταθίου Κ.). 6<sup>η</sup> έκδ. Αθήνα: Κωσταράκη.
- [27] Karagiannis N., Karoglou M., Bakolas A., Moropoulou A. (2016). «New Approaches to Building Pathology and Durability» Delgado M.P.O. J. *Building Pathology and Rehabilitation*, Vol 6, Springer, pp. 27-44.
- [28] EN 15801 (2009): Conservation of cultural property - Test methods. Determination of water absorption by capillarity.
- [29] Raman RRUFF. Βάση δεδομένων φασμάτων, διαθέσιμη στον ιστότοπο: <https://rruff.info/> (τελευταία πρόσβαση 5/1/2024).
- [30] Scatigno, C., Nagore Prieto-Taboada, García-Florentino, C., Fdez-Ortiz, S., Maite Maguregui and Juan Manuel Madariaga. (2017). «Combination of in Situ Spectroscopy and Chemometric Techniques to Discriminate Different Types of Roman Bricks and the Influence of Microclimate Environment». *Environmental Science and Pollution Research*, 25(7), pp.6285–6299. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0938-6>.
- [31] Liu, J. and Zhang, Z. (2020). «Characteristics and Weathering Mechanisms of the Traditional Chinese Blue Brick From the Ancient City of Ping Yao». *Royal Society Open Science*, 7(8), pp.200058–200058. doi: <https://doi.org/10.1098/rsos.200058>.
- [32] Shannon, R.R. and Ford, B.J. (2019). Microscope - The theory of image formation | Britannica. In: *Encyclopædia Britannica*. Διαθέσιμο στον ιστότοπο: <https://www.britannica.com/technology/microscope/The-theory-of-image-formation>. (τελευταία πρόσβαση 5/2/2024).
- [33] Normal 11/85 (1985) Assorbimento d' acqua per capillarità – Coefficiente di assorbimento capillare, CNR-ICR.