



Πολυτεχνείο Κρήτης  
Τμήμα Αρχιτεκτόνων Μηχανικών  
Διπλωματική εργασία 2018

Προστασία ασβεστολίθων και  
μαρμάρων με καινοτόμα νανοϋλικά

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Νόννη-Παγώνα Μαραβελάκη-Καλαϊτζάκη  
Επιμέλεια: Δανιά Παναγιώτα

MACHMOB

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....</b>	<b>4</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Φθορές υλικών.....</b>	<b>6</b>
1.1. Μηχανισμοί Φθοράς υλικών.....	7
1.2. Τι επιφέρουν στα υλικά.....	9
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Γεωλογικά στοιχεία.....</b>	<b>12</b>
2.1. Αλφάς (Πωρόλιθος Ρεθυύμνου/αλφόπετρα).....	13
2.2. Μάρμαρα.....	13
2.2.1. Πεντελικό	
2.2.2. Μάρμαρα με φυσική πάτινα από τις επεμβάσεις του Μπαλάνου	
2.2.3. Carrara	
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Υλικά συντήρησης και στερέωσης.....</b>	<b>17</b>
3.1. Ανασκόπηση νανουλικών που χρησιμοποιήθηκαν για συντήρηση και αποκατάσταση.....	18
3.1.1. Στερεωτικά	
3.1.2. Υδατοαπωθητικά υλικά	
3.1.3. Προστατευτική θεραπεία	
3.2. Δημιουργία στερεωτικού υλικού από το εργαστήριο (MaCHMoB) (FX).....	24
3.3. Δημιουργία STP-Γ.....	26
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ανάλυση εργαστηριακών Πειραμάτων.....</b>	<b>27</b>
4.1. Μακροσκοπική ανάλυση.....	27
4.1.1. Φωτογράφιση	
4.2. Μικροσκοπική ανάλυση.....	27
4.2.1. Μικροσκόπιο	
4.2.2. Dino-lite	
4.3. Φυσικοχημική ανάλυση.....	28
Φυσική ανάλυση	
4.3.1. Scotch-tape	
4.3.2. UPV test	
4.3.3. Χρωματόμετρο	
4.3.4. Υδροφοβικότητα (contact angle)	
4.3.5. Διαπνοή	

#### 4.3.6. Τριχοειδή αναρρίχηση

Χημική ανάλυση

#### 4.3.7. FTIR

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Χαρακτηρισμός υλικών.....35

5.1. Συγκενρωτικό αρχείο ..... 36

5.2. Αποτελέσματα μελετών πριν και μετά την εφαρμογή στερεωτικού υλικού..... 38

5.2.1. Αλφάς

5.2.2. Δοκίμια Μπαλάνου με φυσική πάτινα(ΜΠΓ-ΜΠΔ)

Ομάδα ΜΠΓ

Ομάδα ΜΠΔ

5.2.3. Δοκίμια Νεώτερου Πεντελικού μαρμάρου(N)

5.2.4. Δοκίμια Νεώτερου Πεντελικού μαρμάρου με τεχνητή πάτινα(Π)

5.2.5. Δοκίμια με Μάρμαρο Carrara (P)

5.3. Εφαρμογές in situ..... 70

5.3.1.Εφαρμογή στον Κορμό

5.3.2. Εφαρμογή στον Προμαχώνα San Salvatore

5.4. Συμπεράσματα..... 74

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πείραμα με UPV (Ultrasonic Pulse Velocity Test) σε δείγματα μαρμάρου Carrara & Πεντελικού(γήρανση και στερέωση)..78

6.1. Διαδικασία πειράματος..... 79

6.2. Ανάλυση του πειράματος και της χρήσης των υπερήχων..... 79

6.2.1. Στάδια διεξαγωγής των υπερήχων

6.3. CARRARA MARBLE(Μάρμαρα Carrara)..... 89

6.4. PENTELIC MARBLE (Πεντελικά μαρμαρα)..... 92

6.5. Σύγκριση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα..... 95

6.6. Συνολική παρουσίαση των αποτελεσμάτων.....101

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Συνολική αποτίμηση των αποτελεσμάτων.....102

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....106

### Παράρτημα.....111

### **Περίληψη**

Η συντήρηση και αποκατάσταση των μνημείων, έχει γίνει πια επιτακτική ανάγκη, λόγω της επαυξημένης περιβαλλοντικής ρύπανσης από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Το παρελθόν πρέπει να γνωστοποιείται στο παρόν και να γίνεται ο συνδυαστικός κρίκος με το μέλλον. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στην έρευνα υλικών, τα οποία θα βελτιώσουν τις εργασίες συντήρησης και θα καλύψουν ατέλειες και αστοχίες προγενέστερων υλικών και επεμβάσεων. Μια επιστημονική περιοχή που βοήθησε στην εύρεση καινοτόμων υλικών, είναι η νανοτεχνολογία. Έχει γίνει μεγάλη έρευνα για την σύνθεση των κατάλληλων νανοσύνθετων υλικών, τα οποία θα επιτελούν στερέωση των δομικών υλικών, θα είναι αφ' ενός όσο το δυνατό περισσότερο υδατοαπωθητικά, με δεδομένο ότι το νερό είναι ένας από τους κύριους παράγοντες φθοράς, και αφ' ετέρου θα αποδίδουν προστατευμένες επιφάνειες από αναπτυσσόμενους μικροοργανισμούς και μικρόβια. Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σκοπό, να μελετήσει τη συμπεριφορά των νανοσύνθετων νανοδομημένων πολυστρωματικών υλικών, όταν αυτά εφαρμόζονται σε λίθους. Ο στόχος είναι η επίτευξη του μεγαλύτερου βάθους διείσδυσης στην επιφάνεια των δομικών υλικών, η στερέωση της δομής τους, η αποφυγή της υπερενίσχυσης και η εξασφάλιση της ανθεκτικότητας στη διάβρωση.

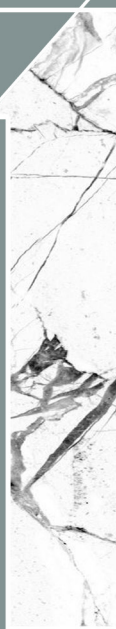
Οι ανωτέρω στόχοι επιτυγχάνονται με την διεξαγωγή μελετών σε μεγάλο αριθμό δοκιμών και την αποτίμηση της συμπεριφοράς των νανο-υλικών αυτών σε δοκίμια μαρμάρου. Τα μάρμαρα που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση αυτή είναι αρχικά, μάρμαρα Carrara, προερχόμενα από την όπερα του Όσλο, καθώς και νεότερα Πεντελικά μάρμαρα προερχόμενα από την Ακρόπολη. Με δεδομένο την ασφαλή αξιολόγηση των νέων καινοτόμων νανοσύνθετων υλικών, ακολουθήθηκε στο Εργαστήριο τεχνητή γήρανση των μαρμάρων με θερμική κατεργασία. Η εφαρμογή της μέτρησης της ταχύτητας υπερήχων και του εξαγόμενου μέτρου ελαστικότητας, αποτέλεσαν εργαλεία αξιολόγησης της τεχνητής γήρανσης, αλλά και της αποτελεσματικότητας της στερέωσης και προστασίας με τα νανο-υλικά. Τα αποτελέσματα είναι αρκετά ενθαρρυντικά, ώστε να καθιερώνουν τα εξετασθέντα νανο-υλικά ως υποψήφια για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές που στοχεύουν στην άρση των επιβλαβών επιπτώσεων των περιβαλλοντικών επιδράσεων.



### Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να αποδώσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στην υπεύθυνη καθηγήτρια μου για την διεξαγωγή και την ολοκλήρωση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, την Κυρία Νόνη-Παγώνα Μαραβελάκη-Καλαϊτζάκη, για όλη της την συνεισφορά και ενθάρρυνση κατά την εκπόνηση των πειραματικών διαδικασιών, αλλά και την στήριξη σε όσα προβλήματα παρουσιάστηκαν. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την την ερευνήτρια-Πολιτικό Μηχανικό MSc, Καπετανάκη Καλή, για όλη την ηθική, ψυχολογική και φιλική στήριξη, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια της κατά τη διάρκεια όλων των πειραματικών εξελίξεων. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην συνεργάτιδά μου για μεγάλο χρονικό διάστημα, Πιπίνα Δημητριάδου, που με την υπομονή της με βοήθησε να εξοικειωθώ με τις διαδικασίες του εργαστηρίου και συνέβαλε στην εξέλιξη της εργασίας. Είμαι ευγνώμων σε όλη την ομάδα του εργαστηρίου "Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονης Δόμησης", για την άψογη συνεργασία και συνεννόηση κατά τη διάρκεια όλων αυτών των μηνών. Τίποτα από αυτά όμως, δεν θα είχε λάβει μέρος, εάν δεν μας είχε παραχωρηθεί ο χώρος του εργαστηρίου από τον Κύριο Νικόλαο Καλλίθρακα, τον οποίο και ευχαριστούμε θερμά. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ερευνητική μονάδα Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων, του τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Ορυκτών Πόρων και συγκεκριμένα τον Κύριο Πασαδάκη Νικόλαο και την Κυρία Χαμηλάκη Ελένη, για την πολύτιμη βοήθεια τους στην διεξαγωγή πειραμάτων Φασματοσκοπίας υπερύθρου. Τέλος, θα ήθελα να κλείσω με ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, που με βοήθησαν να ακολουθήσω τα όνειρά μου, που ήταν πάντα δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια και που συνεχίζουν να μου δίνουν εναύσματα για εξέλιξη και πρόοδο.

01



## Κεφάλαιο 1: Φθορές υλικών

Ένα μεγάλο κεφάλαιο στην Αρχιτεκτονική, και όχι μόνο, είναι τα υλικά. Το πρόβλημα είναι ότι το πέρασ του χρόνου τα διαβρώνει, με αποτέλεσμα οι φθορές που προκαλούνται να μην είναι κακές μόνο αισθητικά, αλλά και μηχανικά. Έτσι, δημιουργήθηκε η ανάγκη να κατανοήσουμε το πως και το γιατί προκαλούνται οι φθορές αυτές, καθώς και τι επιφέρουν στις ιδιότητες των υλικών. Ήταν άμεση, λοιπόν, η έρευνα για τη μελέτη της προστασίας των υλικών και ιδιαίτερα αυτών που χρησιμοποιήθηκαν σε μνημεία, με στόχο να διατηρηθούν σαν ύλη, αλλά περαιτέρω και ως μνήμη. Μια κατηγορία αρκετά ευαίσθητων υλικών, είναι αυτή των ασβεστόλιθων, η οποία και θα μελετηθεί εκτενέστερα στη συνέχεια.

### 1.1. Μηχανισμοί φθορών των υλικών

Η φθορά και διάβρωση των υλικών είναι ένα φαινόμενο με πολλές προεκτάσεις. Υπάρχουν κατηγορίες κατάταξης των φθορών ο οποίες παρουσιάζονται αναλυτικότερα: (1)

Μηχανική ή φυσική φθορά: Αναφέρεται στη μηχανική χαλάρωση των δομών, καθώς και στο διαχωρισμό των συστατικών του υλικού. Οι αιτίες που μπορεί να είναι τάσεις είτε θλιπτικές, είτε εφελκυστικές, είτε διατμητικές, αλλά και εσωτερικά αναπτυσσόμενες δυνάμεις λόγω της πήξης του ύδατος, ή και λόγω της ανισοτροπίας των κρυστάλλων των ίδιων των υλικών. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας είναι η παρουσία διαλυτών αλάτων και οι κύκλοι ύγρανσης-ψύξης. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φυσικής φθοράς είναι η δημιουργία εξανθήσεων από κρυστάλλωση των αλάτων

Χημική φθορά: Αναφέρεται στις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο υλικό υπό την επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων ή λόγω θερμοδυναμικής αστάθειας ορισμένων συστατικών του υλικού. Συγκεκριμένα στους ασβεστόλιθους, επιφέρει διάβρωση και διάλυση από όξινα φυσικά συστατικά, όπως η επίδραση του ατμοσφαιρικού  $\text{CO}_2$ , ηφαιστειακών αερίων και όξινης βροχής (βρόχινο ύδωρ), καθώς και από την επίδραση αερίων ρύπων, όπως το  $\text{SO}_2$  και τα οξείδια του αζώτου. Ένα παράδειγμα χημικής φθοράς είναι η δημιουργία μαύρης κρούστας λόγω συγκεντρώσεων ρύπων στις επιφάνειες των υλικών.

Βιολογική φθορά: Αναφέρεται στην βιολογική δραστηριότητα και επίδραση των διαφόρων μικροοργανισμών στα υλικά, που προκαλούν χημική και μηχανική παραμόρφωση ή διάρρηξη.

Η εμφάνιση των φθορών αυτών στα υλικά, γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων παραγόντων, οι οποίοι χωρίζονται σε :

#### Ενδογενείς και



Εικόνα 1.1: Εξανθήσεις από κρυστάλλωση NaCl σε τοίχο της Βενετίας (πηγή: Διάλεξη\_2\_3\_Φθορές από νερό και αλάτα, Νόνη Μαραβελάκη, Open e-class.tuc)



Εικόνα 1.2: Μαύρη κρούστα από κολώνα στη Βενετία (πηγή: Διάλεξη\_2\_3\_Φθορές από νερό και αλάτα, Νόνη Μαραβελάκη, Open e-class.tuc)



Εικόνα 1.3: Διάβρωση επιφάνειας από βιολογικούς παράγοντες © Αρχείο ΥΣΜΑ

1. Μανίτα, Π. & Πανταζόπουλος, Σ 2000, Παθολογία και Μηχανισμοί φθοράς Ιστορικών Κτιρίων, Πρακτικά 1ου Εθνικού Συνεδρίου Ήπιες επεμβάσεις για την προστασία ιστορικών κατασκευών, σελ 331-341, Θεσ/νικη

## Εξωγενείς (2)

Ενδογενείς Παράγοντες:

- Είδος δομικών υλικών

Οι φθορές που υφίσταται το κάθε υλικό, εξαρτώνται πολλές φορές από τις ιδιότητες του ίδιου του υλικού. Δηλαδή, διαφορετική συμπεριφορά θα έχει ένα κονίαμα, ένα κεραμικό, ένα γυαλί, ένα μέταλλο, ένα ξύλο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες φθοράς, λόγω διαφορετικών ορυκτολογικών, μηχανικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων.

- Κατανομή στη μάζα
- Προέλευση του κάθε υλικού
- Τεχνικές και τεχνολογία παραγωγής – διαμόρφωσης – κατασκευής
- Ιστορία των δομικών υλικών στην κατασκευή

Το κάθε υλικό επηρεάζεται από τον τρόπο που έχει χρησιμοποιηθεί και επεξεργαστεί για τις εκάστοτε ανάγκες, καθώς επίσης και από διάφορες ενέργειες στα πλαίσια επεμβάσεων συντήρησης και στερέωσης.

- Συμβατότητα μεταξύ των δομικών υλικών στην κατασκευή

Εξωγενείς Παράγοντες:

- Γενικά χαρακτηριστικά κλίματος

Το εύρος καθώς και ο ρυθμός εξάπλωσης της φθοράς, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον προσανατολισμό στον οποίο είναι εκτεθειμένο το κάθε υλικό, καθώς και από την ένταση των φυσικών φαινομένων στη περιοχή.

- Μικροκλίμα

Στην κατηγορία αυτή συναντάμε παράγοντες, όπως η θέση του κτηρίου, και πώς αυτό προσβάλλεται από τη βροχή και τον αέρα, όπως και τη μορφολογία της επιφάνειας του υλικού, δηλαδή αν είναι τραχύ ή λείο

- Ατμόσφαιρα

Οι ρύποι που περιέχονται στην ατμόσφαιρα, μπορούν να προκαλέσουν πολύ μεγάλη φθορά στα υλικά. Είναι ακόμη απαραίτητο να αναφέρουμε ότι σε αυτή την κατηγορία εντάσσεται και το θαλάσσιο αεροζόλ.

- Νερό

Το νερό είναι ένας παράγοντας που μπορεί να προκαλέσει

μεγάλες και ποικίλες φθορές. Η όξινη βροχή προσβάλλει και καταστρέφει την επιφάνεια των υλικών που έρχεται σε επαφή. Το νερό που βρίσκεται στο έδαφος, μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης, προκαλεί φθορές στα υλικά λόγω υγρασίας, καθώς επίσης, γίνεται καλός βοηθός για την διάλυση των αλάτων.

- Βιολογικοί παράγοντες
- Συνθήκες χρήσης

Η δομή του εξωτερικού περιβάλλοντος, δηλαδή χωροταξικές, πολεοδομικές, κυκλοφοριακές ρυθμίσεις και μέτρα, καθώς και οι λειτουργικές συνθήκες εσωτερικού χώρου, μπορούν να είναι επιβλαβείς για τα υλικά.

- Μηχανικές φορτίσεις

### 1.2. Τι επιφέρουν στα υλικά

Η ανάλυση και ο χαρακτηρισμός των φθορών, καθορίζονται από τη μακροκλίμακα, δηλαδή με την παθολογία του κάθε μνημείου και τη μικροκλίμακα, δηλαδή από την επίδραση του περιβάλλοντος σε αυτό και τα υλικά του.

#### Μακροκλίμακα

Ας ξεκινήσουμε με την ανάλυση της μακροκλίμακας και τα φαινόμενα φθοράς που εντάσσονται στην κατηγορία αυτή. Η εμφάνιση των επιφανειακών κρυστών είναι ένα σύνηθες φαινόμενο, κατά το οποίο παρατηρείται γυψοποίηση, δηλαδή δημιουργία γύψου από την προσβολή του ανθρακικού ασβεστίου,  $\text{CaCO}_3$ , των λίθων από θειικό οξύ, αλλά και και εμφάνιση όξινης ανθρακικής κρούστας, δηλαδή την μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου,  $\text{CaCO}_3$ , σε όξινο ανθρακικό ασβέστιο,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , το οποίο στην συνέχεια με την εξάτμιση του νερού μετατρέπεται σε ανακρυσταλλωμένο ανθρακικό ασβέστιο. Τα δύο αυτά φαινόμενα έχουν ως αποτέλεσμα τη διάβρωση των λίθων, και κατά συνέπεια την αλλοίωση της όψης τους, την κακή συνοχή της δομής των επιφανειών τους και σε συνδυασμό με άλλους βιολογικούς παράγοντες, την αποκόλληση μέρους αυτών. (3)

Ένα ακόμη φαινόμενο της κατηγορίας αυτής είναι η κρυστάλλωση των αλάτων, η οποία στη κλίμακα αυτή εμφανίζεται με μορφή της κυψέλωσης, δηλαδή την αποκόλληση τμήματος του διερρηγμένου υλικού, λόγω ανάπτυξης μηχανικών τάσεων στο εσωτερικό των υλικών (πόρους) από κρυστάλλους αλάτων, οι οποίοι προέρχονται από την τριχοειδή αναρρίχηση του εδάφους, ή των γειτονικών υλικών.

Ένας ακόμη παράγοντας φθοράς, είναι η χρήση τσιμεντιτικών κονιαμάτων, ως συνδετικό υλικό σε ιστορικές τοιχοποιίες με



Εικόνα 1.4: Η όξινη βροχή προκαλεί γυψοποίηση των μαρμάρινων αρχιτεκτονικών μνημείων. (πηγή: <http://ebooks.edu.gr>)



Εικόνα 1.5: Κυψέλωση (πηγή: Διάλεξη\_2\_3\_ Φθορές από νερό και άλατα, Νόνη Μαραβελάκη, Open e-class tuc, ICOMOS-ISCS "Illustrated glossary on stone deterioration patterns", Champigny/Marne, France, 2008.)

3. Νόνη-Παγώνα Μαραβελάκη, Διάλεξη από Φθορά & Συντήρηση Δομικών Υλικών Μνημείων & Αρχιτεκτονικών Επιφανειών, open e-class TUC





Εικόνα 1.6: Θραύση μέλους λόγω διόγκωσης οξειδωμένων συνδέσμων από προηγούμενες αναστηλωτικές επεμβάσεις. © Αρχείο ΥΣΜΑ



Εικόνα 1.7: Βιολογική διάβρωση Duomo di Milano (πηγή: Διάλεξη\_2\_3\_Φθορές από νερό και άλατα, Νόνη Μαραβελάκη, Open e-class tuc)

παραδοσιακά δομικά υλικά, διότι χαρακτηρίζονται από μεγάλες θλιπτικές αντοχές, μεγάλες τιμές του μέτρου ελαστικότητας, μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής και μικρό πορώδες, που γίνεται καλός αγωγός μεταφοράς αλάτων, σε σχέση με τα παραδοσιακά αυτά υλικά. Η χρήση τους λοιπόν, σε αποκαταστάσεις ιστορικών μνημείων, έχει ως αποτέλεσμα τη διατάραξη της μηχανικής, της στατικής συμπεριφοράς και της δομής όλης της τοιχοποιίας. Συχνά, λόγω της ασυμβατότητας αυτής εμφανίζονται ρηγματώσεις και στους δομικούς λίθους, δυσκολεύεται η 'αναπνοή' της τοιχοποιίας. (4)

Δεν θα μπορούσαμε να παραλείψουμε τις φθορές λόγω μηχανικών παραγόντων. Η ακραίες θερμοκρασιακές μεταβολές μπορεί να προκαλέσουν σημαντικές φθορές, λόγω των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής και θερμοχωρητικότητας των διαφόρων φάσεων και υλικών ενός συστήματος. Ας μην ξεχνάμε άλλωστε τις φθορές που επέφερε στα μάρμαρα του Παρθενώνα η καταστροφική πυρκαγιά από την ανατίναξη του 1687.(5)

Ένα ακόμη παράδειγμα μηχανικής φθοράς, είναι η διόγκωση των μεταλλικών συνδέσμων, από τα προϊόντα της οξείδωσης, προκαλώντας ισχυρές μηχανικές τάσεις, που οδηγούν στη ρήξη του υλικού, όταν υπερβούν την αντοχή του. Θα μπορούσαμε να αναφέρουμε ακόμη, τις φθορές λόγω πάγου και τις δυνάμεις που αναπτύσσουν οι κρύσταλλοί του (ανάλογα φυσικά και με το κλίμα), όπως επίσης από σεισμούς, είτε από καθιζήσεις ή δονήσεις του εδάφους, που μπορεί να είναι καταστρεπτικές για την ευστάθειας του ιστορικού κτιρίου.(6)

Τέλος, δεν θα μπορούσε να μην σχολιαστεί, η βιολογική διάβρωση των υλικών, η οποία εκτός από κακό αισθητικό αποτέλεσμα, προκαλεί φυσικές και χημικές διεργασίες στις επιφάνειες τους. Η εναπόθεση βακτηρίων, λειχήνων, φυτών που διεισδύουν στις μικρορωγμές του κονιάματος και ασκούν πιέσεις, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της υπάρχουσας ρηγματώσης, καθώς και η σήψη τους εκκρίνει οξύ, το οποίο προκαλεί διάβρωση. Επιπλέον, τα περιττωμάτων πουλιών μπορούν να προκαλέσουν εκτεταμένες ζημιές με την έκκριση ποσοτήτων οργανικών οξέων.

### Μικροκλίμακα

Η επίδραση της ατμόσφαιράς στα μνημεία μπορεί να προκαλέσει μεγάλες φθορές, και αυτό λόγω των ρύπων. Ρυπαντής, λοιπόν, είναι οποιαδήποτε ουσία που υπερβαίνει μια οριακή συγκέντρωση στο περιβάλλον και ρυπαίνει την ατμόσφαιρα, το έδαφος και τη θάλασσα. Οι ρύποι αυτοί εναποτίθενται στις επιφάνειες των υλικών, είτε με τα σταγονίδια τις βροχής, είτε με τον αέρα και απορροφώνται από τις επιφάνειες, είτε μέσω του εδάφους που εμποτίζεται με ρύπους από τη βροχή. Οι ρύποι λοιπόν αυτοί, σε συνδυασμό φυσικές και χημικές διεργασίες

4. Αντωνία Μοροπούλου, Περιβαλλοντικά αίτια - Φαινόμενα και μηχανισμοί της φθοράς -Σχέση φθοράς και παθολογίας, Δ.Π.Μ.Σ. «Προστασία Μνημείων», ntua ACADEMIC OPEN COURSES

5. <http://www.ysma.gr>

6. Δρίτσος, Σ. 2001, Επισκευές και ενισχύσεις κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα, Πάτρα, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών. Χ.Δ. Θεοδωρίδης, Συμβατά Υλικά και Μέθοδοι Συντήρησης και Αποκατάστασης Ιστορικών Κτιρίων, 15ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 25-27 Οκτωβρίου, 2006

στην επιφάνεια των υλικών, μπορεί να προκαλέσει κρούστες (ανθρακική, μαύρη, πάτινα), ζαχαροειδής φθορές, επικαθήσεις, απόσπαση κόκκων ή κρυστάλλων, απολέπιση, κυψέλωση, βιολογική κρούστα, χρωματικές αλλοιώσεις.

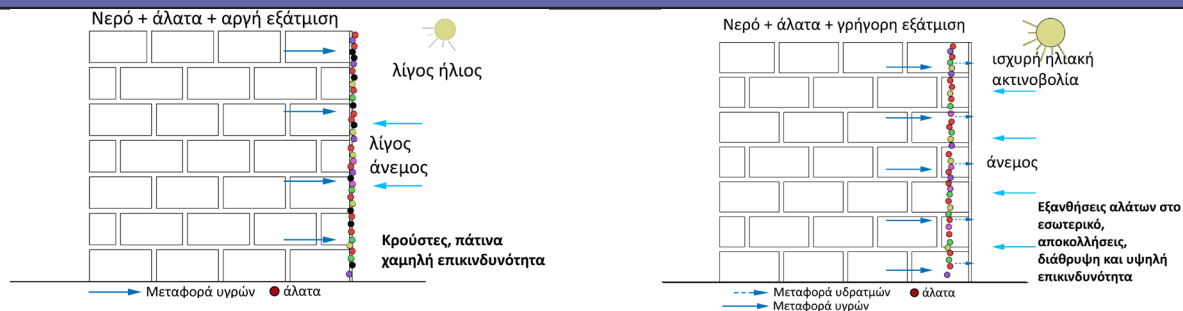
Ένα ακόμα πρόβλημα που προκαλεί το περιβάλλον στις επιφάνειες των υλικών, οφείλεται στην επίδραση του διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ), με συνέπεια τη δημιουργία μαύρης κρούστας και στην επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ανακρυσταλλωμένου ασβεστίτη με μεγαλύτερο πορώδες, επιτρέποντας τη διάδοση μικρορωγμών στον κύριο όγκο του υλικού, και κατά συνέπεια τη διείδυση του νερού και των αερίων στους πόρους.

Πολύ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει στις φθορές και η παρουσία νερού, διότι υπό τις κατάλληλες συνθήκες και προϋποθέσεις μπορεί να προκαλέσει ισχυρές πιέσεις εσωτερικά των υλικών, και ιδιαίτερα των πετρωμάτων, προκαλώντας μέχρι και ρήξη στη δομή τους. Εξωτερικά τώρα, το νερό με την μορφή των σταγονιδίων της βροχής, απορροφά και μεταφέρει τους αέριου ρύπους, μετατρέποντας το νερό σε όξινο διάλυμα, επικίνδυνο πολύ για πετρώματα ανθρακικής σύστασης. Η παρουσία του νερού βοηθά στη δημιουργία πολλών αντιδράσεων και εσωτερικά και εσωτερικά των υλικών. Ας σκεφτούμε μόνο, ότι το σύνολο των βιολογικών δράσεων συμβαίνει μόνο με την παρουσία νερού και υγρασίας. Το νερό είναι υπεύθυνο και για πολλές μηχανικές φθορές, όταν η θερμοκρασία κατέβει κάτω από  $0^\circ\text{C}$ , όταν δηλαδή μετατραπεί σε πάγο. Το νερό εμποτίζει το υλικό από έξω προς τα μέσα, ή μεταφέρεται από το έδαφος μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης.

Επιπλέον, πρέπει να αναφέρουμε ότι, στη μικροκλίμακα, η κρυστάλλωση των αλάτων εμφανίζεται με τη μορφή εξανθήσεων και κρυπτο-εξανθήσεων, φαινόμενα επικίνδυνα, διότι η δημιουργία διαλυμάτων και η καθίζησης των αλάτων εσωτερικά, σε συνδυασμό με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, μπορούν να προκαλέσουν ρήξη των πόρων, λόγω των ισχυρών συνδέσμων των κρυστάλλων των αλάτων.



Εικόνα 1.8: Διάβρωση λόγω κρυστάλλωσης των αλάτων (πηγή: Διάλεξη\_2\_3\_Φθορές από νερό και άλατα, Νόνη Μαραβελάκη, Open e-class tuc)



Εικόνα 1.9: Διάβρωση λόγω κρυστάλλωσης των αλάτων (πηγή: Διάλεξη\_2\_3\_Φθορές από νερό και άλατα, Νόνη Μαραβελάκη, Open e-class tuc)

02

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Γεωλογικά στοιχεία

### 2.1. Αλφάς(Πωρόλιθος Ρεθυύμνου/αλφόπετρα)

Τα δοκίμια του αλφά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, είναι νεογενές non-laminate ιζηματογενές πέτρωμα.

Το Νεογενές χωρίζεται σε δύο εποχές, το Μειόκαινο και το Πλειόκαινο, με βάση τα παλαιοντολογικά δεδομένα, αν και ο χωρισμός αυτός πολλές φορές είναι πρακτικά αδύνατος.(7)

Γενικά, η αλφόπετρα Κρήτης χαρακτηρίζεται ως ένας απολιθωματοφόρος, μικριτικός ασβεστόλιθος Μειοκαινικής ηλικίας με λίγα απολιθώματα ασπόνδυλων (κυρίως τρηματοφόρα και θραύσματα οστρακωδών. Μακροσκοπικά, εμφανίζεται σε χρώματα υποκίτρινο έως μπεζ, θραυσμό ακανόνιστο, υφή ελαφρά ταινιωτή, μερικές φορές λίγο εύθρυπτος, αλλά τις περισσότερες φορές όμως, συμπαγής. Μικροσκοπικά, εμφανίζεται να αποτελείται από μία κύρια ασβεστιτική μάζα με λίγους κλαστικούς κόκκους χαλαζία, εμποτισμένη με λίγα υδροξείδια του σιδήρου ή του μαγγανίου. Πρόκειται για ένα πέτρωμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εσωτερικές και εξωτερικές επενδύσεις, τόσο υπό μορφή τυποποιημένων αγυάλιστων πλακών, όσο κυρίως υπό μορφή τυποποιημένων «κυβόλιθων» ελεύθερου μήκους και πάχους 12 – 20 cm με την εξωτερική τους επιφάνεια λεία ή λαξευμένη. Επίσης, αποτελεί άριστο υλικό για κάθε είδους καλλιτεχνήματα, όπως βρύσες και αψίδες. Εξορύσσεται από την περιοχή στα νότια της κοινότητας Αλφά (θέση Τρόχαλα) και ανατολικά του χωριού Καλλέργος, μεταξύ των υψομέτρων 220 – 240 m, η οποία έχει έκταση σχεδόν 450 στρέμματα. (8)(9)

Οι βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν, προέρχονται από λατομείο της περιοχής Αλφά του Ρεθύμνου Κρήτης. Οι λίθοι αυτοί αποτελούνται κατά 95% από ασβεστιτικά συστατικά, ενώ το υπόλοιπο 5% αφορά πυριτικά συστατικά, κυρίως χαλαζία. Παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία στο πορώδες του, το οποίο μπορεί να κυμανθεί από 25 έως και 35%. Η κατανομή των πόρων του κυμαίνεται από 1 έως 10  $\mu\text{m}$ . (10)

### 2.2. Μάρμαρα

Η επιφάνεια της Γης παρουσιάζει μια μεγάλη ποικιλία μορφών ανάγλυφου και πετρωμάτων. Αυτά δεν δημιουργήθηκαν στιγμιαία αλλά έχουν μια πολύ μακρόχρονη ιστορία που άρχισε από την εποχή που δημιουργήθηκε ο πρώτος στερεός φλοιός. Οι μεταβολές οφείλονται στην επίδραση τόσο ενδογενών όσο και εξωγενών δυνάμεων που δρουν συνεχώς στη Γη.(11) Ο ελλαδικός χώρος περικλείονταν από θάλασσα, και κατά τη ορογένεση, αποτέθηκαν ιζήματα ανθρακικής κυρίως σύστασης.



Εικόνα 2.1: κυλινδρικό δοκίμιο αλφά (πηγή: προσωπικό αρχείο)

7. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας - Τομέας Γεωλογίας, ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΝΕΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΙ ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΟΥΣ

8. Τριανταφυλλιά Χ. Πινέλη, συσχέτιση αποτελεσμάτων δοκιμών υπερηχοσκοπησης, μηχανικών αντοχών και χαρακτηριστικών μικροδομής δομικών λίθων ιστορικών τοιχοποιιών, Μεταπτυχιακή Εργασία για το Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Π.: «Προστασία Μνημείων – Β' κατεύθυνση: Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης», Αθήνα 2003

9. Αργυριάδης Μάρκος (2000), «Αποτίμηση της φθοράς και των επεμβάσεων στερέωσης στο εργαστήριο και επί τόπου στην κλίμακα των μνημείων βάσει των μηχανικών ιδιοτήτων των δομικών λίθων – Εφαρμογή σε παρόλιθους (Ρόδου, Κύπρου, Κρήτης)», Μεταπτυχιακή Εργασία για το Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Π.: «Προστασία Μνημείων – Β' κατεύθυνση: Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης», Αθήνα

10. Αναστασία Βεργανελάκη, Βιοδιασπώμενα νανοσύνθετα και μη τοξικά προϊόντα για βελτιωτικές επεμβάσεις σε δομικά υλικά, Διδακτορική διατριβή, Χανιά 2015

11. www.orykta.gr





Εικόνα 2.2: Πεντελικό μάρμαρο (πηγή: προσωπικό αρχείο)

12. Ελευθερία Ν.Δαβή, Πετρολογία, Δεύτερη έκδοση, Αθήνα, σελ.346)

13. Α. Μοροπούλου, ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (Λίθοι, Μάρμαρα), ntua ACADEMIC OPEN COURSES

14. [http://www.oryktosploutos.net/2011/04/blog-post\\_15.html#.WrkF34hubIU](http://www.oryktosploutos.net/2011/04/blog-post_15.html#.WrkF34hubIU)

15. Α. Μοροπούλου, ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (Λίθοι, Μάρμαρα), ntua ACADEMIC OPEN COURSES)

16. Δρακοπούλου Ε., Διερεύνηση μεθόδων στερέωσης και προστασίας του Πεντελικού μαρμάρου, Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2013

Έτσι οι διάφορες γεωλογικές αλλαγές, δημιούργησαν μια πλούσια γκάμα ορυκτών και πετρωμάτων.

Το μάρμαρο είναι προϊόν ορογενετικής μεταμόρφωσης ανθρακικών ιζηματογενών πετρωμάτων.(12) Θεμελιώδες ορυκτό του μαρμάρου αποτελεί ο ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), αλλά υπάρχουν και συνδυασμοί ορυκτών, όπως ασβεστίτη και δολομίτη ( $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)$ ). Ένα από τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου που το έχει κατοχυρώσει ως, δομικό και όχι μόνο, υλικό ήδη από την αρχαιότητα, είναι η μεγάλη αντοχή του στους παράγοντες φθοράς, εξαιτίας της μικροδομής του. (13).

Η ποιότητα των μαρμάρων εξαρτάται, σε σημαντικό βαθμό, από τη σύσταση των πετρωμάτων από τα οποία προήλθαν, καθώς και από το βαθμό της μεταμόρφωσής τους. Τα χρώματα των μαρμάρων ποικίλουν. Ο καθαρός ασβεστίτης είναι λευκός, αλλά ορυκτές προσμίξεις προσθέτουν το χρώμα. Το χρώμα των μαρμάρων είναι, ως επί το πλείστον, λευκό - ημίλευκο έως γκρι σε διάφορους τόνους, με διακύμανση αποχρώσεων κατά ζώνες, που οφείλονται συνήθως στην παρουσία οργανικών ουσιών ή σιδηροξειδίων ή μαγγανιούχων οξειδίων.

#### 2.2.1. Πεντελικό μάρμαρο

Το όρος της Πεντέλης είναι ήδη από την αρχαιότητα το πιο ξακουστό όρος, λόγω της άψογης ποιότητας και όψης των μαρμάρων που πρόσφεραν τα ορυχεία της. Το πεντελικό μάρμαρο, έγινε το μέσο έκφρασης της Αρχιτεκτονικής και της γλυπτικής στην αρχαία Ελλάδα, διαδίδοντας τη φήμη της και μεταλαμπαδεύοντας τη γνώση και τον εκλεπτυσμό της Ελλάδας, σε ολόκληρο τον κόσμο. Η κατασκευή του Παρθενώνα και των υπολοίπων κτισμάτων της Ακρόπολης, του Ωδείου του Ηρώδη του Αττικού, της Ακαδημίας Αθηνών, της Εθνικής Βιβλιοθήκης, την αναμαρμάρωση της "Στοάς του Αττάλου", του Παναθηναϊκού Σταδίου (Καλλιμάρμαρο) (14) και πολλών άλλων λαμπρών αρχιτεκτονημάτων, ανοίγει το δρόμο της χρήσης του υλικού αυτού και καθιερώνει μια και για πάντα τη θέση του στην Αρχιτεκτονική και στην τέχνη. Το πεντελικό μάρμαρο γίνεται ισχυρός κρίκος σύνδεσης μεταξύ παρελθόντος και παρόντος.

Η χιονόλευκη απόχρωσή του, η ανθεκτικότητά του, η καθαρότητα, η διαύγεια και η διαφάνειά του, είναι μερικά από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Περιέχει μικρή αναλογία οξειδίων, κυρίως του σιδήρου. Στα οξείδια αυτά οφείλεται το χρώμα της σκουριάς που αποκτά, όταν εκτεθεί στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες για μεγάλο χρονικό διάστημα. (15)

Η λατόμευση του πεντελικού μαρμάρου, ακμάζει το 2ο αι. μ.Χ. Μεταπολεμικά, και με την ανοικοδόμηση στον ελλαδικό χώρο, γίνεται αλόγιστη εξόρυξη, μέχρι τη διακοπή της δια νόμου. (16)



Σήμερα, αυθεντικό πεντελικό μάρμαρο χρησιμοποιείται μόνο για τις αναστηλωτικές εργασίες της Ακροπόλεως.

### 2.2.2. Μάρμαρα με φυσική πάτινα από τις επεμβάσεις του Μπαλάνου

Μια ακόμη κατηγορία Πεντελικών μαρμάρων που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, είναι δοκίμια, τα οποία επιλέχθηκαν από περιοχές όπου έγιναν αναστηλωτικές επεμβάσεις από τον Νικόλαο Μπαλάνο, κατά την περίοδο 1909-1917. Η επιφάνεια επεξεργασίας των δοκιμών αυτών είναι καλυμμένη με φυσική πάτινα, και αυτό ήταν το στοιχείο το οποίο μας οδήγησε στην περαιτέρω εξέταση τους. Η πάτινα για κάποιους ερευνητές είναι προϊόν τεχνητής σύνθεσης, ενώ για άλλους, βιογενούς προέλευσης. Η θεωρία της τεχνητής σύνθεσης, υποστηρίζει ότι τα προστατευτικά αυτά στρώματα προέκυψαν από τη βιο-αποικοδόμηση κάποιων σύνθετων πρωτεϊνών, οι οποίες χρησιμοποιούνταν κατά την αρχαιότητα σαν προστατευτικά υλικά. Οι σύνθετες αυτές πρωτεΐνες αποτελούνταν από γάλα, ασπράδι αυγού, λινέλαιο ακόμα και από κόλλα ζωικής προέλευσης. Ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνταν, η σύσταση αλλά και η εμφάνιση της πάτινας άλλαζε. (17)

Σε δημοσίευση του 2005 από την κυρία Μαραβελάκη, μελετήθηκε και συγκρίθηκε η σύσταση μαύρων κρουστών και δειγμάτων πάτινας (πορτοκαλί-καφέ χρώματος) που έχουν βρεθεί στο Ερέχθειο και σε μαρμάρινες στήλες στην δυτική πλευρά του Παρθενώνα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εν λόγω μελέτης, οι μαύρες κρούστες, οι οποίες αποτελούνται από γύψο και αργιλικά ορυκτά, είναι αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και επικαθίσεων σκόνης, αντίστοιχα, ενώ οι πάτινες οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετική σύσταση (ασβεστίτη, οξαλικό ασβέστιο, Si, P Fe και σε μικρότερες ποσότητες S) φαίνεται να προέρχονται από υπολείμματα και προϊόντα μετασχηματισμού επεμβάσεων που έγιναν κατά την αρχαιότητα. (18)

Η άποψη της βιογενούς προέλευσης της πάτινας, υποστηρίζει την έκκριση οξαλικού οξέος από διάφορους μικρο-οργανισμούς, κυρίως από τις λειχήνες.

Λόγω ύπαρξης και των δύο φαινομένων, υπάρχουν κριτήρια διαχωρισμού, ανάλογα με την κανονική ή ακανόνιστη επιφάνεια οξαλικού οξέος στο μάρμαρο, την παρουσία ή μη μικροοργανισμών στην επιφάνεια και η απουσία ή παρουσία παρόμοιων τεχνικών σε γειτονικά κτήρια. Σε ορισμένες περιπτώσεις, βέβαια, η παρουσία πάτινας αποτελεί προϊόν συνδυασμού τεχνητής και φυσικής προελεύσεως. (19) Ο ρόλος της πάτινας είναι διπλός. Ο ένας σχετίζεται με την αισθητική και ο άλλος με την προστασία. Αισθητική, διότι προσδίδει ένα πιο ζεστό χρωματισμό στην επιφάνεια σε σχέση με την

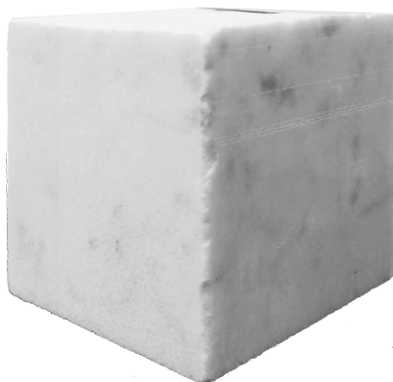


Εικόνα 2.3: Πεντελικό μάρμαρο με πάτινα (πηγή: προσωπικό αρχείο)

17. Αναστασία Βεργανελάκη, Βιομημικά, Βιοδιασπώμενα νανοσύνθετα και μη τοξικά προϊόντα για βελτιωτικές επεμβάσεις σε δομικά υλικά, Διδακτορική διατριβή, Χανιά 2015

18. Maravelaki-Kalaitzaki, P. Black Crusts and Patinas on Pentelic Marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): Characterization and Origin. Anal. Chim. Acta. 2005, 532, 187–198.

19. Martin-Gill, J., Ramos-Sanchez, M.C., Martingil, F. J. Ancient Pastes for Stone Conservation, Against Environmental Agents. Stud. Conserv. 1999, 44, 58–62



Εικόνα 2.3: Μάρμαρο Carrara (πηγή: προσωπικό αρχείο)

ψυχρότητα του λευκού, καθώς μπορεί και να καλύπτει τυχόν διχρωμίες. Προστασία, διότι λειτουργεί σαν επιδερμίδα για το λίθινο υπόστρωμα, που το προφυλάσσει από όξινα και αλκαλικά στοιχεία. (20)

### 2.2.3. Μάρμαρο Carrara

Το μάρμαρο Carrara, όπως αναφέρθηκε και για τον ελλαδικό χώρο, προήλθε από ασβεστολιθικά ιζήματα κατά την μετακίνηση μεγάλων τμημάτων της σημερινής Βόρειας Τοσκάνης, στην Ιταλία.

Το Carrara είναι ένα λευκό ομογενές μάρμαρο μέσα στο οποίο εμφανίζονται γκριζα και μπλε νερά. Έχει πάρει το όνομά του από την περιοχή εξόρυξής του, Μάσσα-Καρράρα της Τοσκάνης στην Ιταλία. Τα λατομεία της περιοχής αυτής λειτουργούν ακόμη και σήμερα και φτάνουν τα 611 σε αριθμό. Χρησιμοποιείται κυρίως για τη διακόσμηση των κτηρίων, καθώς και στο χώρο των τεχνών, τη γλυπτική. Γνωστά έργα που έχουν κατασκευαστεί με το συγκεκριμένο μάρμαρο είναι το Πάνθεον της Ρώμης και η στήλη του Τραϊανού, οπότε η εξόρυξή του χρονολογείται σε πιο πολλά από δύο χιλιάδες χρόνια.

Αποτέλεσε ακόμη αγαπημένο υλικό του γλύπτη και ζωγράφου Μιχαήλ Άγγελου, ο οποίος το χρησιμοποίησε για να φιλοτεχνήσει πολλά και δημοφιλή του έργα. (21)

20. Αναστασία Βεργανελάκη, Βιομημητικά, Βιοδιασπώμενα νανοσύνθετα και μη τοξικά προϊόντα για βελτιωτικές επεμβάσεις σε δομικά υλικά, Διδακτορική διατριβή, Χανιά 2015,σελ.7  
21. [http://www.oryktosploutos.net/2011/04/blog-post\\_15.html#.WrkF34hubIU](http://www.oryktosploutos.net/2011/04/blog-post_15.html#.WrkF34hubIU)

03

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Υλικά συντήρησης και στερέωσης

### 3.1. Ποια υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα ως στερεωτικά

Η πολιτιστική κληρονομιά του κάθε λαού, είναι ο συνδυασμός κρίκος ανάμεσα στο παρελθόν, το παρόν και το μέλλον του. Το πέρας του χρόνου όμως, αφήνει τα σημάδια του πάνω στα μνημεία, σημάδια που επηρεάζουν αρνητικά, όχι μόνο τη μορφή τους, αλλά δυστυχώς τη δομή τους. Έτσι λοιπόν, γεννήθηκε η ανάγκη συντήρησης των μνημείων αυτών, μια ανάγκη όμως, που έχει πολλές, δύσκολες και ευαίσθητες προεκτάσεις χειρισμού. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υλικών προστασίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αλλά αυτό δεν είναι πανάκεια, μιας και πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν, παράγοντες όπως οι ιδιότητες του κάθε λίθου εφαρμογής, ο βαθμός της φθοράς του, καθώς και οι κλιματολογικές συνθήκες στις οποίες 'ζει' ο λίθος αυτός. Ακόμα και η επιλογή του ίδιου του υλικού προϋποθέτει κριτήρια, όπως η συμβατότητα με το λίθο, η δυνατότητα διεύθυνσης σε αυτόν, η ανθεκτικότητα, η αντοχή του στο χρόνο και στις διεργασίες από το περιβάλλον, ο τρόπος εφαρμογής του, καθώς και ο βαθμός επικινδυνότητας για την υγεία.(22)

Η ανάπτυξη των νανοϋλικών, σαν υλικά στερέωσης για τους λίθους, έγινε με σκοπό να καλύψει αδυναμίες των παλαιών τεχνικών συντήρησης, αλλά και να ενισχύσει την προστασία τους. Η εφαρμογή των υλικών αυτών, άρχισε να εκπονείται μόλις τα τελευταία χρόνια, μιας και χρειάστηκαν χιλιάδες μελέτες για να διαπιστωθεί η καταλληλότητά τους. Αυτό είναι εύλογο, αν αναλογιστούμε ότι η αποκατάσταση με τα εν λόγω υλικά είναι μη αναστρέψιμη. Η εξέλιξη της έρευνας, οδήγησε στην εύρεση νανοϋλικών με αντιβακτηριδιακές ιδιότητες και ιδιότητες αυτό-καθαρισμού, απομακρύνοντας έτσι τους ρυπαντές που προσβάλλουν τις επιφάνειες των λίθων, αλλά και να σταματήσουν την ανάπτυξη και την μόλυνσή τους από μικροοργανισμούς. (23,24) Τα υλικά αυτά, κατάφεραν επίσης, να περιορίσουν τις φθορές που προκαλούσε η ύπαρξη διαλυτών αλάτων.(25) Για την καλύτερη κατανόηση, ομαδοποιούμε τα υλικά αυτά.(26) Οι κατηγορίες είναι οι εξής:

- Στερεωτικά υλικά
- Υδατοαπωθητικά υλικά
- Προστατευτική θεραπεία

#### 3.1.1.Στερεωτικά υλικά

Ας ξεκινήσουμε με την ανάλυση των προστατευτικών υλικών, στα οποία παρατηρούνται δύο υποκατηγορίες, με (α) ανόργανα

22. A. Sierra-Fernandez, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanal, R. Forta, New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review, © 2017 CSIC, σελ. 2

23. Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, J.T. (1995) Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. Chem. Rev., [95], 735–758

24. Munafò, P.; Battista Goffredo, G.; Quaglini, E.(2015) TiO<sub>2</sub>-based nanocoatings for preserving architectural Stone surfaces: An overview. Constr. Build. Mater., [84], 1: 201–218.

25. Ciliberto, E.; Condorelli, G.G.; La Delfa, S.; Viscuso, E. (2008) Nanoparticles of Sr(OH)<sub>2</sub>: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts. Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process., 92 [1], 137–141.

26. A. Sierra-Fernandez, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanal, R. Forta, New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review, © 2017 CSIC

υλικά και με (β) υβριδικά πολυμερή νανοσύνθετα με βάση το πυρίτιο.

### **(α) ανόργανα υλικά**

(α).1. Στερεωτικά προϊόντα βασισμένα σε νανοσωματίδια  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  με εφαρμογές σε πετρώματα (ασβεστόλιθους, δολομίτες) και κονιάματα

Είναι ένα από τα πιο παλιά σε χρήση στερεωτικά, με δυνατότητα αποκατάστασης της συνοχής του πορώδους των ασβεστόλιθων. Όμως, η χρήση του δεν ήταν αποτελεσματική σε αρκετές περιπτώσεις, λόγω την μικρής διείσδυσης τους στο λίθο και την αδυναμία στερέωσης των πιο προβληματικών περιοχών. Κατά την εξέλιξη της έρευνας, παρατηρήθηκε διαφοροποίηση του πορώδους του υλικού, με την εισαγωγή κολλοειδών νανοσωματιδίων ασβεστίου βασισμένα σε υδροξείδιο. (27) Τα εξελιγμένα αυτά υλικά χρησιμοποιήθηκαν με όχι ικανοποιητικά αποτελέσματα, όταν η συγκέντρωσή τους ήταν μεγάλη, σε αντίθεση με τα καλά αποτελέσματα, όταν η συγκέντρωσή τους μειώθηκε. Για την πρώτη περίπτωση παρατηρήθηκαν αλλοιώσεις χρώματος και φωτεινότητας. (28) ενώ για την δεύτερη περίπτωση δεν υπήρξαν αλλοιώσεις. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μια καλύτερευση στο δείγματα. (29)

(α).2. Στερεωτικά προϊόντα βασισμένα σε νανοσωματίδια  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Το στερεωτικό αυτό αναπτύχθηκε, λόγω της παρατήρησης ότι η εφαρμογή των προϊόντων βασισμένων σε νανοσωματίδια  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , σε δολομιτικούς λίθους, επιφέρει αναक्रυστάλλωση του ασβεστίτη, οδηγώντας στη διάλυση του λίθου. (30) Το προϊόν του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  βασίζεται στην ενανθράκωση παρουσία του  $\text{CO}_2$  και στην σχετική υγρασία, που συμβάλει στην κατακρήμνιση του ανθρακικού μαγνησίου ( $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ ).

(α).3. Στερεωτικό προϊόν με νανοσωματίδια του  $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Το υδροξείδιο του βαρίου χρησιμοποιείται ως μια πολύ καλή εναλλακτική λύση σε σχέση με το υδροξείδιο του ασβεστίου, λόγω της μεγάλης διαλυτότητας ρου νερού. Χρησιμοποιείται ευρέως ως στερεωτικό υλικό, ιδιαίτερα για την προστασία των λίθων με ανθρακική σύσταση. (31,32) Η αποτελεσματικότητα του βασίζεται στην ενανθράκωση του διοξειδίου του άνθρακα με αποτέλεσμα το σχηματισμό ανθρακικού βαρίου ( $\text{BaCO}_3$ ). Ένα μεγάλο μειονέκτημα του όμως, είναι η μικρή δυνατότητα διείσδυσης του υλικού στην επιφάνεια του λίθου. (33) Παρόλα αυτά, το  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  έχει χρησιμοποιηθεί ως στερεωτικό σε υλικά

27. Ziegenbalds, G. (2008) Colloidal calcium hydroxide: a new material for consolidation and conservation of carbonate stone, En: 11th International congress on deterioration and conservation of stone III, 1109

28. Gomez-Villalba, L. S., López-Arce, P., de Buergo, M. A., Zornoza-Indart, A., Fort, R. (2013) Mineralogical and textural considerations in the assessment of aesthetic changes in dolostones by effect of treatments with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanoparticles. Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage, 235–329.

29. Gómez-Villalba, L.S.; López-Arce, P.; Zornoza, A.; Alvarez, De Buergo, M.; Fort, R. (2011) Evaluation of a consolidation treatment in dolostones by mean of calcium hydroxide nanoparticles in high relative humidity conditions. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 50 [2] 85–92

30. López-Arce, P.; Gomez-Villalba, L.S.; Pinho, L.; FernándezValle, M.E.; Álvarez de Buergo, M.; Fort, R. (2010) Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: effectiveness assessment with non-destructive techniques. Mater. Charact., [61], 168–184.

31. Karatasios, I.; Kilikoglou, V.; Colston, B.; Theoulakis, P.; Watt, D. (2007) Setting process of lime-based conservation mortars with barium hydroxide. Cement Concrete Res., 37 [6], 886–893.

32. Delgado Rodrigues, J.; Ferreira Pinto, A.P. (2016) Laboratory and onsite study of barium hydroxide as a consolidant for high porosity limestones. J. Cult. Herit., [19], 467–476.

33. Ferreira Pinto, A.P.; Delgado-Rodrigues, J. (2008) Stone consolidation: The role of treatment procedures. J. Cult. Herit., 9 [1], 38–53



34. Baglioni, P.; Giorgi, R. (2006) Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*, [2], 293–303
35. Karatasios, I.; Kilikoglou, V.; Colston, B.; Theoulakis, P.; Watt, D. (2007) Setting process of lime-based conservation mortars with barium hydroxide. *Cement Concrete Res.*, 37 [6], 886–893.
36. Karatasios, I.; Kilikoglou, V.; Theoulakis, P.; Colston, B.; Watt, D. (2008) Sulphate resistance of lime-based barium mortars. *Cement Concrete Comp.*, 30 [9], 815–821.
37. Ciliberto, E.; Condorelli, G.G.; La Delfa, S.; Viscuso, E. (2008) Nanoparticles of  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ : synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, 92 [1], 137–141.
38. Falchi, L.; Balliana, E.; Izzo, F.C.; Agostinetto, L.; Zendri, E. (2013) Distribution of nanosilica dispersions in Lecce stone. *Sciences at Ca' Foscari*, [1], 40–46.
39. Ruffolo, S.A.; La Russa, M.F.; Ricca, M.; Belfiore, C.M.; Macchia, A.; Comite, V.; Pezzino, A.; Crisci, G.M. (2015) New insights on the consolidation of salt weathered limestone: the case study of Modica stone. *Bull. Eng. Geol. Env.*, 1–10.
40. Aggarwal, P.; Pratap Singh, R.; Aggarwal, Y. (2015) Use of nano-silica in cement based materials-A review. *Cogent Engineering*, [2], 1078018.

όπως γύψος, αλλά και σε τοιχογραφίες με τη μέθοδο Florentine. (34) Επιπλέον, έχει χρησιμοποιηθεί με πολύ καλά αποτελέσματα, ως πρόσθετο υλικό για τη δημιουργία κονιαμάτων συντήρησης. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  παρήγαγε ομοιογενή συνδετικό υλικό, που αποτελείται από ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), βιτερίτη ( $\text{BaCO}_3$ ) και ανθρακικό βάριο-ασβέστιο ( $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ), χωρίς να προκαλούνται μειονεκτήματα στο κονίαμα. (35) Ακόμη, παρατηρήθηκε, ότι η προσθήκη του  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  σε ασβεστοϊκά κονιάματα, εμποδίζει τη διάλυση του  $\text{Ca}^{2+}$ , πράγμα το οποίο ενισχύει την ανθεκτικότητα των κονιαμάτων συντήρησης. (36)

#### (α).4. Στερεωτικά προϊόντα βασισμένα σε νανοσωματίδια $\text{Sr}(\text{OH})_2$

Το υδροξειδίου του στρόντιου,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , χρησιμοποιείται ως στερεωτικό υλικό, αλλά και ως απωθητικό του θείου (S) από τους λίθους, τα κονιάματα και τις τοιχογραφίες. Το υλικό αυτό έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με το γύψο παράγοντας θειικό στρόντιο, ένα αδιάλυτο θειικό άλας, που αντικαθιστά το διαλυτό γύψο, μειώνοντας έτσι τη μηχανική καταπόνηση. (37)

#### (α).5. Στερεωτικό προϊόν με νανοσωματίδια του $\text{SiO}_2$

Μελέτες πάνω σε στερεωτικά υλικά με διασπορές διοξειδίου του πυριτίου και βάση το νερό, έδειξαν μια πολύ μικρή διείσδυση του υλικού στην επιφάνεια των λίθων. Μια λύση που φαίνεται να έχει αποτελέσματα και οδηγεί σε καλύτερη δράση του υλικού, είναι η προετοιμασία της επιφάνειας με εφαρμογή αιθανόλης, η οποία έχει τη δυνατότητα μείωσης των επιφανειακών τάσεων. (38) Πολλές μελέτες έχουν δείξει την επιρροή του διαλύτη, από τη θερμοκρασία και την υγρασία στο κolloειδές των κρυσταλλικών σφαιριδίων του πυριτίου. Τα υψηλά ποσοστά υγρασία προκαλούν χρωματικές αλλαγές και ρηγματώσεις στις επιφάνειες εφαρμογής του υλικού. Παρόλα αυτά το  $\text{SiO}_2$  αυξάνει την αντοχή του λίθου ενάντια στις φθορές από την κρυστάλλωση των αλάτων. (39) Το υλικό αυτό δοκιμάστηκε και στον τομέα των κονιαμάτων με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Ακόμη εισήχθη και σε τσιμεντοκονιάματα, όπου φαίνεται να βελτιώνει την ανθεκτικότητα και τη βιωσιμότητα των κονιαμάτων αυτών. (40)

#### (α).6. Στερεωτικά προϊόντα με Νανοσωματίδια αλκοξειδίου του ασβεστίου για λίθους

Η χρήση των συγκεκριμένων στερεωτικών υλικών είναι πολύ πρόσφατη, και αναπτύχθηκε λόγω της χαμηλής διαλυτότητας και πτητικότητας, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλή ποσότητα ιζήματος ανθρακικών αλάτων σε κάθε εφαρμογή.

(41) Η αποτελεσματικότητα αυτού του νέου, σε χρήση υλικού, εξετάστηκε σε δείγματα μαρμάρου Carrara με τη χρήση των υπερήχων.

(α).7. Στερεωτικό προϊόν με υδροξυαπατίτη (HAP) για λίθους με ανθρακική σύσταση

Η χρήση του υδροξυαπατίτη (HAP) χρησιμοποιήθηκε, ως εναλλακτική λύση για τη χρήση του οξαλικού ασβεστίου, στις διαδικασίες στερέωσης των ανθρακικών λίθων.(42) Το παράδοξο με το υλικό αυτό είναι ότι δεν τοποθετείται αμέσως στην επιφάνεια του λίθου, αλλά σχηματίζεται από την αντίδραση μεταξύ των φωσφορικών ιόντων που προέρχονται από ένα υδατικό διάλυμα όξινου φωσφορικού διαμμωνίου (DAP), που εφαρμόζεται στα ιόντα του λίθου, και του ασβεστίου που προέρχονται από το υπόστρωμα του λίθου. Το υλικό λοιπόν αυτό, φαίνεται να έχει μια καλή συμβατότητα με την κρυσταλλική δομή των λίθων και χάρη στο χαμηλό ιξώδες του, καταφέρνει να διεισδύει αρκετά μέσα στο λίθο, βελτιώνοντας έτσι τις μηχανικές του ιδιότητες.(43) Το HAP έχει επιπλέον εφαρμοστεί, για την προστασία μαρμάρων από την διάβρωση που προκαλεί η όξινη βροχή στην επιφάνειά του, με αρκετά καλά αποτελέσματα.(44) Επιπλέον έρευνες, έδειξαν τη δυνατότητα του υδροξυαπατίτη, να ξεπερνά κάποια κρίσιμα όρια σε σχέση με άλλα υλικά, όπως τα αιθυλοπυριτικά άλατα, μετατρέποντας τον σε ένα προϊόν αρκετά πιο κατάλληλο για τους πορωλιτικούς ασβεστόλιθους, ιδιαίτερα σε συνθήκες ύγρανση-ξήρανση, κατάψυξη-απόψυξη, αλλά και αλάτων.(45)

### **β) Υβριδικά πολυμερή νανοσύνθετα με βάση το πυρίτιο.**

(β).1. Επιφανειοδραστική σύσταση υβριδικών νανοσύνθετων υλικών με βάση πυρίτιο που εφαρμόζονται στα πετρώδη υλικά

Συνθέσεις με βάση το αλκοξυσιλάνιο και ειδικά μεθυλτριμεθοξυσιλάνιο (MTMOS) και τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS), έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως λόγω της εύκολης διείσδυσης τους στο πορώδες των λίθων. Όμως έχει παρατηρηθεί ότι προκαλούν ρηγματώσεις κάποιες φορές στις επιφάνειες εφαρμογής τους. Για να αποφευχθεί το πρόβλημα αυτό συντέθηκε μια σύνθεση στην οποία η μετάβαση σε κολλοειδές πήγμα διεξάγεται παρουσία μη-ιονισμένου επιφανειοδραστικού (n-octylamine).(46) Η νέα αυτή σύσταση, προστίθεται σε μείγμα νανοσύνθετου υλικού. Μελέτες έδειξαν, ότι η σύνθεση αυτή επιφέρει μια αύξηση στην σταθεροποίηση των λίθων σε περιβάλλον με μεγάλη υγρασία, καθώς και τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν, σχετικά με τις χρωματικές μεταβολές, ήταν

41. Favaro, M.; Tomasin, P.; Ossola, F.; Vigato, P.A. (2008) A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides. Appl. Organomet. Chem., 22 [12], 698–704.
42. Sassoni, E.; Naidu, S.; Scherer, G.W. (2011) The use of hydroxiapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. J. Cult. Herit., [12], 346–355.
43. Sassoni, E.; Naidu, S.; Scherer, G.W. (2011) The use of hydroxiapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. J. Cult. Herit., [12], 346–355.
44. Naidu, S.; Sassoni, E.; Scherer, G.W. (2011) New treatment for Corrosion-Resistant Coatings for Marble and Consolidation of Limestone, in Stefanaggi M., VergèsBelmin V. (Eds), Jardins de Pierres – Conservation of stone in Parks, Gardens and Cemeteries, Paris, 22–24 June 2011, p. 289–294. ISBN: 2-905430-17-6
45. Sassoni, E.; Graziani, G.; Franzoni, E. (2016) An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 2: Durability in comparison with ethyl silicate. Constr. Build. Mater., [102], 931–942.
46. Mosquera, M.J.; de los Santos, D.M.; Valdéz-Castro, L.; Esquivias, L. (2008) New route for producing crackFree xerogels: obtaining uniform pore size, J. Non-Cryst. Solids., [354], 645–650.

αρνητικά.(47)

(β).2. Τροποποιημένα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (PMC) για τα υλικά πέτρας

Η σύνθεση αυτή αναπτύχθηκε για τους λόγους που εξηγήσαμε και στην προηγούμενη περίπτωση και συμβάλει στη μείωση των ρωγμών που παρατηρούνται στις συμβατικές επεξεργασίες, καθώς και προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα στερέωσης.(48) Μελέτες όμως, έδειξαν ότι το πιο μεγάλο μειονέκτημα της σύνθεσης αυτής είναι ότι προκαλεί μεγάλες χρωματικές αλλοιώσεις, αν και παρουσιάζουν γενικά καλύτερα χαρακτηριστικά στερέωσης κα προστασίας σε σχέση με στερεωτικά με βάση το αιθύλιο.(49)

(β).3. Νανοσύνθετα οξαλικού ασβεστίου – πυριτίου, που εφαρμόζονται σε ασβεστολιθικά υποστρώματα και κονιάματα

Το 2014 υλοποιήθηκε στο εργαστήριο υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς και σύγχρονου κτιρίου (MaCHMoB), μια σύνθεση ενός νανοϋλικού βασισμένη σε μέθοδο διπλής κολλοειδούς πήξης που συνίσταται στην αντίδραση υδροξειδίου του ασβεστίου με οξαλικό οξύ, ακολουθούμενο από τη μετάγγισή του στο TEOS.(50) Το οξαλικό οξύ που εμφανίζεται κατατάσσεται στα πλεονεκτήματα του υλικού, μιας και συναντάται στην πάτινα των ιστορικών λίθων των μνημείων. Τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης αυτής όμως, δεν σταματούν εκεί, μιας και παρατηρήθηκε μεγάλο βάθος διείσδυσης (1cm), χωρίς να επηρεάζεται η μικροδομή του λίθου, αύξηση στην αντοχή από τον εφελκυσμό, καθώς και οι μετρήσεις για την υδατοπερατότητα και την αλλοίωση του χρώματος της επιφάνειας, είναι μέσα στα αποδεκτά όρια τιμών.(51) Μια άλλη πιο πρόσφατη μέθοδος είναι η σύσταση του οξαλικού νανο-ασβεστίου, ταυτόχρονα με τον πολυμερισμό του TEOS, μέσω ενός κολλοειδούς πήγματος.(52) Η αποτελεσματικότητα της σύστασης αυτής ελέγχτηκε σε ασβεστολιθικά κτίρια και σετσιμεντοκονίες. Παρατηρείται λοιπόν, το βέλτιστο βάθος διείσδυσης του νανοσύνθετου στα υποστρώματα, χωρίς να φράσσονται οι πόροι, χωρίς ρωγμές, καθώς και η βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες των επεξεργασμένων δειγμάτων. Επιπλέον, δεν μπορεί να παραληφθεί η σταθερότητά τους σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας και σε υπεριώδη ακτινοβολία.

### 3.1.2. Υδατοαπωθητικά υλικά

Ο υδρόφοβος χαρακτήρας των συνθετικών πολυμερών, μπορεί να ενισχυθεί με την ενσωμάτωση ανόργανων νανοσωματιδίων του οξειδίου,(53) τα οποία παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στο

47. Zornoza-Indart, A.; López-Arce, P.; Leal, N.; Simao, J.; Zoghalmi, K. (2016) Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants. Constr. Build. Mater., 116 [30], 188–202.

48. Aggelakopoulou, E.; Charles, P.; Acerra, M.E.; García, A.I.; Flatt, R.J.; Scherer, G.W. (2002) Rheology Optimization of Particle Modified Consolidants. MRS Proceedings, 712: II2.6.

49. Miliani, C.; Velo-Simpson, M.L.; Scherer, G.W. (2007) Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness. J. Cult. Herit., [8], 1–6.

50. Verganelaki, A.; Kilikoglou, V.; Karatasios, I.; MaravelakiKalaitzaki, P. (2014) A biomimetic approach to strengthen and protect construction materials with a novel calciumoxalate-silica nanocomposite. Constr. Build. Mater., [62], 8–17.

51. Verganelaki, A.; Kilikoglou, V.; Karatasios, I.; MaravelakiKalaitzaki, P. (2014) A biomimetic approach to strengthen and protect construction materials with a novel calciumoxalate-silica nanocomposite. Constr. Build. Mater., [62], 8–17.

52. Verganelaki, A.; Kapridaki, C.; Maravelaki-Kalaitzaki, P. (2015) Modified tetraethoxysilane with nano-calcium oxalate in one-pot synthesis for protection of building materials. Ind. Eng. Chem. Res., [54], 7195–7206.

53. Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M.; Mabry, J.M.; Mazzella, S.A.; Rutledge, G.C.; McKinley, G.H.; Cohen, R.E. (2007) Designing superoleophobic surfaces. Science, [318], 1618.

νερό, προσδίδοντας έτσι την επιφάνεια εφαρμογής περισσότερη υδροφοβικότητα, δηλαδή γωνίες επαφής μεγαλύτερες από 150°. (54) Η ενίσχυση αυτή της υδροφοβικότητας, επιτυγχάνεται διότι, οι συνθέσεις αυτές καταφέρουν να τροποποιούν τις χημικές ιδιότητες της επιφάνειας των υλικών, μειώνοντας έτσι την ελεύθερη χημική ενέργεια και την αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας. (55) Πέρα από την αντίσταση στην απορρόφηση του νερού, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και οι φυσικές ιδιότητες των λίθων που γίνεται εφαρμογή, με σκοπό να αποφευχθεί οποιαδήποτε καταστροφική και μη αναστρέψιμη ενέργεια. (56) Επίσης, είναι απαραίτητο να ελέγχεται και το αισθητικό κομμάτι με σκοπό να αποφεύγονται οι χρωματικές αλλοιώσεις. Οι εφαρμογές αυτές, πρέπει να είναι ανθεκτικές στο πέρασ του χρόνου, να επιτρέπουν στο λίθο να 'αναπνέει', αλλά να μειώνουν ταυτόχρονα την απορρόφηση του νερού από αυτούς. (57) Σε αυτό λοιπόν το πλαίσιο, έχουν δημιουργηθεί πολλές συνθέσεις, με ακρυλικά, φθοριωμένα πολυμερή ακρυλικά, σιλοξάνια και φθορο-πολυαιθέρες, έχοντας η κάθε μία διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κατά τη χρήση.

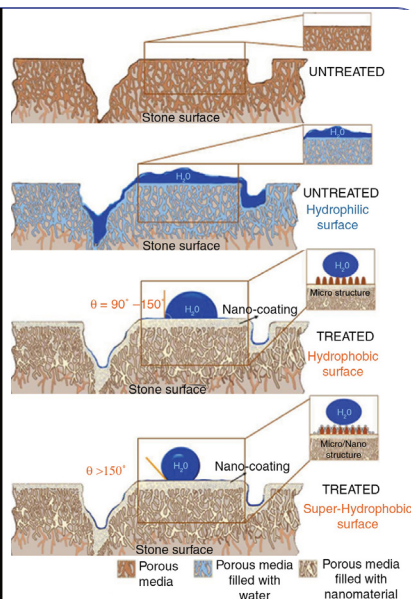
### 3.1.3. Προστατευτική θεραπεία

#### 1. Προϊόντα με αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες

Το  $\text{TiO}_2$  στη μορφή χρησιμοποιείται ευρέως για τις αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητές του, δηλαδή το φωτοκαταλυτικό του χαρακτήρα και την καταστροφή των οργανικών ρύπων. (58) Όταν ο φωτοκαταλύτης  $\text{TiO}_2$  απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) από το ηλιακό φως ή από την φωτεινή πηγή φωτός (λαμπτήρες φθορισμού), παράγει ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Οι ελεύθερες ρίζες ή τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν αντιδρούν με ξένες ουσίες στην επιφάνεια και παράγουν χημικές αντιδράσεις, που τελικά αποσυνθέτουν τις ξένες ουσίες μέσω της οξειδωσης. Η απομάκρυνσή του πια επιτυγχάνεται εύκολα με μια βροχόπτωση ή με άλλα μη καταστροφικά μέσα..... Το Nano  $\text{TiO}_2$  διατίθεται στο εμπόριο για την εφαρμογή του σε μάρμαρα, ασβεστόλιθους και δολομιτικούς λίθους. Διεξάγονται συνεχώς μελέτες, όπου συνδυάζουν το  $\text{TiO}_2$  με διαφορετικά κάθε φορά συστατικά, με σκοπό την εύρεση του καλύτερου δυνατού συνδυασμού. (59) Το  $\text{TiO}_2$  επιπλέον, προστέθηκε σε κονιάματα, αλλά τα αποτελέσματα των ερευνών δεν είναι και τόσο ενθαρρυντικά, διότι είναι πολλοί οι παράγοντες που επηρεάζουν την εφαρμογή αυτή και απαιτούν περαιτέρω εξέταση. (60)

#### 2. Αντιμικροβιακά προϊόντα προστασίας των λίθων

Οι μικροοργανισμοί που εμφανίζονται στις επιφάνειες των λίθων, προκαλούν βιολογικές φθορές, λόγω του γεγονότος ότι εκκρίνουν



Εικόνα 3.1: απεικόνιση Contact angle σε επεξεργασμένες και μη επιφάνειες (πηγή: A. Sierra-Fernandez, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanal, R. Forta, New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review, © 2017 CSIC, σελ. 10

54. Chen, W.; Fadeev, A.Y.; Hsieh, M.C.; Oner, D.; Youngblood, J.; McCarthy, T.J. (1999) Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: Some comments and examples Langmuir, 15 [10], 3395–3399.

55. Takeshita, N.; Paradis, L.A.; Oner, D.; McCarthy, T.J.; Chen, W. (2004) Simultaneous tailoring of surface topography and chemical structure for controlled wettability. Langmuir, 20 [19], 8131–8136.

56. Álvarez de Buergo, M.; Fort, R. (2001) A basic methodology for evaluating and selecting water-proofing treatments applied to carbonatic materials. Prog. Org. Coat., [43], 258–266.

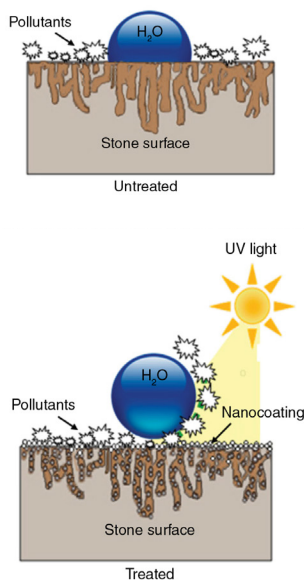
57. Manoudis, P.N.; Karapanagiotis, I.; Tsakalof, A.; Zuburtikudis, I.; Kolinkeová, B.; Panayiotou, C. Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets Appl. Phys. A, [97], 351–360.

58. Beydoun, D.; Amal, D.; Lowand, G.; McEvoy, S. (1999) Role of nanoparticles in photocatalysis. J. Nanopart. Res., [1], 439–458.

59. A. Sierra-Fernandez, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanal, R. Forta, New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review, p.11-12 © 2017 CSIC

60. Lucas, S. S., Ferreira, V. M.; Barroso de Aguiar, J.L. (2013) Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars—Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. Cement Concrete Res., [43], 112–120.





Εικόνα 3.2: απεικόνιση αποτελεσματικότητας των αυτοκαθαριζόμενων νανο-υλικών σε επεξεργασμένες και μη επιφάνειες (πηγή: A. Sierra-Fernandez, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanalb, R. Forta, New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review, © 2017 CSIC, σελ. 11

ένζυμα και οργανικά οξέα κατά τη διάρκεια των μεταβολικών τους διαδικασιών, ιδιαίτερα επιβλαβή για τους λίθους. Αυτός είναι ο λόγος, που τα τελευταία χρόνια, πραγματοποιούνται μελέτες γύρω από καινοτόμες στρατηγικές που συνίστανται στην εφαρμογή του συνδυασμού στερεωτικών προϊόντων, υδατοαπωθητικών και νανοσωματιδίων με αντιμικροβιακή δράση. Έτσι, συμπεραίνεται ότι, τα νανοδομημένα μεταλλικά οξείδια μπορεί να είναι ένα αποτελεσματικό εργαλείο για τον έλεγχο της βιοαποδόμησης, διότι παρουσιάζουν μεγάλα πλεονεκτήματα (υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, μικρό μέγεθος σωματιδίων και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.(61) Όπως αναφέρθηκε και για την προηγούμενη κατηγορία, πολλές έρευνες διεξάγονται με σκοπό την εύρεση του κατάλληλου συνδυασμού νανოსύνθετων υλικών και τη διεξαγωγή των καλύτερων αποτελεσμάτων.(62)

### 3.2. Δημιουργία στερεωτικού υλικού από το εργαστήριο (MaCHMoB) (FX)

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στο εργαστήριο 'Υλικών Πολιτιστικής Κληρονομιάς και Σύγχρονου Κτιρίου' (MaCHMoB), αναπτύχθηκε ένα νανοςύνθετο υλικό (SurfaPore FX), στα πλαίσια του προγράμματος 'ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ 2009', με κωδικό 09ΣΥΝ-42-789 (NANOΒΙΟΔΟΜΥΛ), με συντονιστή το εν λόγω εργαστήριο του Πολυτεχνείου Κρήτης και εμπλεκόμενους φορείς το Πολυτεχνείο Κρήτης, το ΕΚΕΦΕ τον Δημόκριτο, την NanoPhos A.E. και την EBETAM A.E. Σκοπός ήταν η δημιουργία υλικών, τα οποία δεν θα προκαλούν σημαντικές αλλοιώσεις στο πορώδες και εμφάνιση υποστρωμάτων, θα επιτρέπουν την διέλευση των υδρατμών, ενώ ταυτόχρονα θα αυξάνουν τις μηχανικές τους ιδιότητες, χωρίς να προκαλούν φαινόμενα «υπερενίσχυσης» ("over-strengthening") στα υλικά που θα εφαρμόζονται. Για την σύνθεσή τους επιλέχθηκαν μη-τοξικές πρώτες ύλες, με βιο-μιμητικό χαρακτήρα, δηλαδή νανοϋλικά πυριτικής φύσεως στα οποία ενσωματώθηκαν νανο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου (SilOxal και TCO). Η επιλογή αυτή δεν είναι τυχαία μιας και η σύσταση των επιφανειακών στρωμάτων τους, έχει εντοπιστεί σε επιφάνειες μνημείων της Μεσογείου, η γνωστή 'πάτινα', και χαρακτηρίζεται από έντονη προστατευτική δράση, καθώς και συμβάλει στην αποφυγή σχηματισμού ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Η παρουσία του οξαλικού ασβεστίου στα νανοϋλικά λειτουργεί σαν μέσο σύνδεσης μεταξύ των ασβεστιτικών υποστρωμάτων και του πυριτικού δικτύου τους, αντιμετωπίζοντας έτσι την έλλειψη χημικής συγγένειας που χαρακτηρίζει τα πυριτικής φύσεως στερεωτικά νανοϋλικά SilOxal και TCO υλικά με τα ασβεστιτικά υποστρώματα.

Τα SilOxal και TCO χαρακτηρίζονται από συνεκτικότητα και ομοιογένεια ενώ είναι χαρακτηριστική η απουσία μικρο-

61. La Russa, M.F.; Macchia, A.; Ruffolo, S.A.; De Leo, F.; Barberio, M.; Barone, P.; Crisci, G.M.; Urzi, C. (2014) Testing the antibacterial activity of doped TiO<sub>2</sub> for preventing biodeterioration of cultural heritage building materials. Int. Biodeter. Biodegr., [96], 87–96.

62. A. Sierra-Fernandez, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanalb, R. Forta, New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review, p.12-13 © 2017 CSIC



ρηγματώσεων στα τελικά ξηροπηκτώματα. Μέσω του φυσικοχημικού τους χαρακτηρισμού αποδείχθηκε η αλληλεπίδραση των νανο-σωματιδίων του οξαλικού ασβεστίου με το πυριτικό υπόστρωμα, η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη σύνθεση πιο συνεκτικών δομών, συμβάλλοντας έτσι στην καλύτερη ανθεκτικότητα του νανοϋλικού στις τριχοειδείς πιέσεις που ασκούνται στα τοιχώματα των πόρων και κατά το στάδιο της ξήρανσης, αποφεύγοντας έτσι το σχηματισμό μικρο-ρωγμών. Η σύνθεση των τροποποιημένων με νανο-σωματίδια οξαλικού ασβεστίου, πυριτικών υλικών, βασίστηκε στη διαδικασία λύματος-πηκτής (sol-gel), ενώ ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του οξαλικού ασβεστίου. Η επιλογή του υδροξειδίου του ασβεστίου και του οξαλικού οξέος εξυπηρετούσε τρεις σκοπούς: (1) τη σύνθεση του οξαλικού ασβεστίου, (2) τη χρήση τους σαν καταλύτες στην υδρόλυση του TEOS (πυριτικός αιθυλεστέρας) και (3) στην δημιουργία πόρων στο πήκτωμα με παρόμοιες διαμέτρους που θα μειώνουν την τριχοειδή πίεση και ως εκ τούτου την εμφάνιση μικρορωγμών.

Η ανάγκη της σύνθεσης του TCO δημιουργήθηκε, όταν η παραγωγή του νανοςύνθετου υλικού με βάση το SiOxal, έπρεπε να φτάσει σε παραγωγή βιομηχανικής κλίμακας. Τα συστατικά που το αποτελούν είναι TEOS/ISP/H<sub>2</sub>O/CH/Ox. Τα CH και Ox επιλέχθηκαν για δύο βασικούς λόγους: (1) σύμφωνα με την αντίδραση 4.1, το μόνο στερεό προϊόν που παράγεται από την μεταξύ τους αντίδραση είναι το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο, συνεπώς αποφεύγεται η παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και (2) τυχόν περίσσεια των αντιδρώντων λειτουργεί ως καταλύτης για την υδρόλυση του TEOS στο δεύτερο στάδιο της σύνθεσης του υλικού.



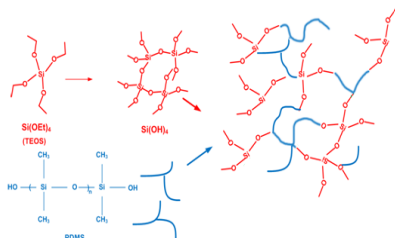
Επιπλέον, η ποσότητα του νερού που παράγεται κατά την αντίδραση του CH με το Ox, διευκολύνει την υδρόλυση του TEOS στο δεύτερο στάδιο της σύνθεσης. Η επιλογή του TEOS στηρίχθηκε στο ότι πρόκειται για ένα υλικό που πολυμερίζεται εύκολα στο εσωτερικό των πόρων του υποστρώματος με την επίδραση της ατμοσφαιρικής υγρασίας, έχει χαμηλό ιξώδες, επιτρέποντάς του να διεισδύει σε βάθος, ενώ με τον πολυμερισμό του δημιουργεί σταθερούς δεσμούς Si-O-Si. Η χρήση της ISP εξυπηρετεί τρεις σκοπούς: (α) την σύνθεση σωματιδίων νανο μεγέθους στο πρώτο στάδιο της συνθετικής πορείας (σύμφωνα με μελέτες το οργανικό περιβάλλον θεωρείται απαραίτητη προϋπόθεση για τη σύνθεση νανο-σωματιδίων), (β) ως μέσο ομογενοποίησης στο διάλυμα αλκοξυσιλανίου κατά το δεύτερο στάδιο της συνθετικής πορείας και (γ) συγκριτικά με άλλες αλκοόλες (αιθανόλη, βουτανόλη κ.α.) είναι η λιγότερο πτητική, συνεπώς και πιο φιλική προς το περιβάλλον (63)



SurfaPore® FX

Εικόνα 3.3: Υλικό στερέωσης με βάση το TCO, από το εργαστήριο, το οποίο κυκλοφορεί στο εμπόριο από την εταιρεία NanoPhos

63. Αναστασία Βεργανελάκη, Βιομηχανικά βιοδιασπώμενα νανο-σύνθετα και μη τοξικά προϊόντα για βελτιωτικές επεμβάσεις σε δομικά υλικά, Χανιά 2015



Εικόνα 3.4: Σύνθεση υδρόφοβου νανο-υλικού STP-Γ

### 3.3. Δημιουργία STP-Γ

Η ονομασία της πειραματικής αυτής σύνθεσης, προέρχεται από τα αρχικά γράμματα των βασικών συστατικών του: Silica-Titania-PDMS, STP. (64) Για τη δημιουργία του STP-Γ, χρησιμοποιήθηκε οξαλικό οξύ (Ox), νερό (H<sub>2</sub>O), ισοπροπανόλη (ISP), πολύ-διμεθυλο-οξάνιο με υδροξυλιωμένα άκαρα (PDMS) και τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS).










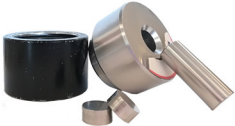
Τα στερεωτικά υλικά με βάση το TEOS πολυμερίζονται εύκολα μέσα στους πόρους των λίθινων δομικών υλικών με την επίδραση της ατμοσφαιρικής υγρασίας, δημιουργώντας το πλέγμα από πυριτία. Το χαμηλό ιξώδες, το οποίο επιτρέπει διείσδυση στο εσωτερικό των λίθων, η εύκολη ζελατινοποίηση και ο σχηματισμός των δεσμών Si-O-Si, αποτελούν τα αδιαμφισβήτητα πλεονεκτήματα αυτών των υλικών. Εντούτοις, το βασικό μειονέκτημα τους, είναι η δημιουργία εύθραυστου πηκτώματος με πολυάριθμες μικρορωγμές (crackings) σε όλη την έκτασή του μετά την εξάτμιση των διαλυτών. Έτσι, η εισαγωγή και η παρουσία του PDMS έρχεται να δώσει ανθεκτικότητα και ευκαμψία στα πηκτώματα, ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο την δημιουργία συνεκτικής δομής, με απουσία μικρορωγμών. Επιπλέον γνωρίζουμε ότι, το PDMS είναι μια πολύ καλή ρητίνη, η οποία πολυμερίζεται, και λόγω της ικανότητάς ενίσχυσης της τραχύτητας των επιφανειών, αλλά και μείωσης της επιφανειακής τάσης, καταφέρνει να προσδώσει στο σύστημα υδρόφιλο χαρακτήρα. Επίσης, η επιλογή του οξαλικού οξέος ως καταλύτη στηρίχθηκε στον ιδιαίτερο χαρακτήρα του λόγω της χημικής δομής του, καθώς η περίσσεια αυτού ενισχύει την σύνθεση του σταθερού, ανθεκτικού και χημικά συμβατού με τα ασβεστιτικά υποστρώματα οξαλικού ασβεστίου, αλλά και της έμμεσης χημικής συμβατότητας του με τα δομικά υλικά. Ο ρόλος του οξαλικού οξέος εστιάζεται στην ικανότητα του: (α) να καταλύει τις υδρολύσεις των TEOS και TTIP, (β) να ενισχύει την δημιουργία ομοιογενών πηκτωμάτων και (γ) να δρα ως DCCA (Χημικό Πρόσθετο ελέγχου Ξήρανσης, Drying Control Chemical Additive) παρέχοντας μη ρηγματωμένα πηκτώματα. Επίσης, ρόλο στην επιλογή του οξαλικού οξέος έπαιξε και η δυνατότητά του να δρα και ως holescavenger λόγω του ότι: (α) είναι ένας δραστικός δισχιδής υποκατάστατης, (β) σε χαμηλές τιμές pH μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια των θετικά φορτισμένων νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub>, (γ) αρχικά δεσμεύει τις φωτοκαταλυτικά δημιουργούμενες οπές και στη συνέχεια οξειδώνεται και (δ) οι νέες παραγόμενες ρίζες από την οξείδωσή του ενισχύουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία. Η παρουσία της ισοπροπανόλης εξηπυρετεί τους σκοπούς που αναφέρθηκαν και στη προηγουμένως και στη σύνθεση του Surfapore.

64. Χρυσή Μ. Καπριδάκη, Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία, Διδακτορική διατριβή, Χανιά 2015

04

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Συγκεντρωτικός Πίνακας Ανάλυσης Πειραμάτων

Μακροσκοπική ανάλυση	Φωτογράφιση		Αποτέλεσμα	Αισθητική
Μικροσκοπική ανάλυση	Μικροσκόπιο			Αισθητική
	Dino-lite			Αισθητική
Φυσική ανάλυση	Scotch-tape			Στερέωση υλικού
	UPV test			Συνεκτικότητα ( $E_d$ )
	Χρωματόμετρο			Χρωματισμοί
	Υδροφοβικότητα (contact angle)			Υδροφιλία- υδροφοβία επιφάνειας
	Διαπνοή			Διαπερατότητα σε υδρατμούς
	Τριχοειδή αναρρίχηση			Απορρόφηση νερού
Χημική ανάλυση	FTIR			Στοιχεία, ενώσεις, χημικοί δεσμοί

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ανάλυση εργαστηριακών Πειραμάτων

### 4.1. Μακροσκοπική ανάλυση

#### 4.1.1. Φωτογράφιση

Η μακροσκοπική ανάλυση απευθύνεται στην φωτογράφιση ολόκληρων των δοκιμών, τα οποία τοποθετούνται σε ειδικά διαμορφωμένο θάλαμο. Έχει δημιουργηθεί με συγκεκριμένο φως και μαύρο φόντο με σκοπό την αρμονία όλων των φωτογραφίσεων. Δίπλα στο δοκίμιο τοποθετείται μια κλίμακα για την σωστή μέτρηση του δείγματος. Απέναντι από το θάλαμο φωτογραφίας, στήνεται ο τρίποδας, ο οποίος στηρίζει την φωτογραφική μηχανή εστιασμένη ως προς το δείγμα. Η φωτογραφική μηχανή που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο είναι η Canon, μοντέλο Canon EOS 450D.



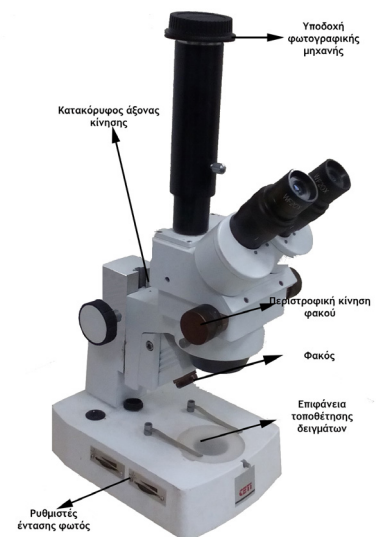
Εικόνα 4.1: φωτογραφική μηχανή Canon EOS 450D (πηγή: προσωπικό αρχείο)

### 4.2. Μικροσκοπική ανάλυση

#### 4.2.1. Μικροσκόπιο

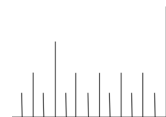
Η μικροσκοπική ανάλυση ξεκινά με μια βαθύτερη ανάλυση του δείγματος, με διαδικασίες που μας επιτρέπουν να δούμε στοιχεία που δεν είναι ορατά με γυμνό οφθαλμό. Αρχικά, επεξεργαζόμαστε το δείγμα με το στερεοσκόπιο/μικροσκόπιο. Το οπτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε μια επιφάνεια η οποία μπορεί, εάν είναι απαραίτητο να φωτιστεί. Πάνω από αυτή την επιφάνεια υπάρχει μία ακόμα φωτεινή πηγή και ένας συγκλίνον φακός, μέσα από τον οποίο βλέπουμε και παρατηρούμε το δείγμα. Υπάρχουν στο πλάι διακόπτες που επιτρέπουν να ανοιχτεί και να ρυθμιστεί η ένταση του φωτός. Το στερεοσκόπιο επιτρέπει δύο κινήσεις. Η μία είναι η κατακόρυφη κίνηση του κορμού του, ενώ η δεύτερη είναι περιστροφική με σκοπό την καλύτερη εστίαση του φακού στο δείγμα.

Εάν επιθυμούμε τη λήψη στιγμιότυπου, τότε υπάρχει η δυνατότητα ενσωμάτωσης της φωτογραφικής μηχανής που αναφέρθηκε πιο πάνω, στον κορμό του μικροσκοπίου. Ο προσδιορισμός της κλίμακας, γίνεται με ειδικά διαμορφωμένο διαφανή χάρακα, για να μην επισκιάζει το δείγμα, ο οποίος τοποθετείται πάνω στο δείγμα πριν γίνει η λήψη. Το στερεοσκόπιο που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο είναι της εταιρίας CETI.



Εικόνα 4.2: Στερεοσκόπιο CETI (πηγή: προσωπικό αρχείο)

Εικόνα 4.3: κλίμακα μέτρησης (πηγή: προσωπικό αρχείο)







Εικόνα 4.4: Dino-lite (πηγή: προσωπικό αρχείο)

#### 4.2.2. Dino-lite

Για μεγαλύτερη μεγέθυνση και παρατήρηση των δοκιμίων, το εργαστήριο διαθέτει ένα φορητό μικροσκόπιο. Η ονομασία του είναι Dino-Lite Edge Digital Microscope, μοντέλο AM4515T5. Με μεγέθυνση πάνω από 500x και οπτικά συστήματα υψηλής ανάλυσης, αυτό το μοντέλο σειράς Edge αποκαλύπτει λεπτομέρειες μικρότερα από 2,5μm και προσφέρει εξαιρετική ποιότητα εικόνας.(65) Για τη λειτουργία του οργάνου απαιτείται η τοποθέτησή του σε θύρα USB στον υπολογιστή. Με εγκατεστημένο πρόγραμμα, (Dino-Lite 2.0) αναγνωρίζεται το όργανο και εμφανίζεται η εικόνα, στην οποία εστιάζει ο φακός. Για την καλύτερη εστίαση πάνω στο δείγμα, το όργανο διαθέτει ενσωματωμένο μηχανισμό “zoom”. Για γρήγορες και βολικές λήψεις φωτογραφιών στο μικροσκόπιο υπάρχει ενσωματωμένο κουμπί λήψης MicroTouch. Αυτό το μικρό, στρογγυλό, ευαίσθητο στην αφή κουμπί ανταποκρίνεται στην ελαφρύτερη αφή για να αποφευχθεί η θολότητα των φωτογραφιών που προκαλείται από την υπερβολική κίνηση του μικροσκοπίου. Το κουμπί κλείστρου MicroTouch μπορεί επίσης, να ρυθμιστεί ώστε να ελέγχει την εγγραφή βίντεο, να ενεργοποιεί τη σάρωση γραμμωτού κώδικα ή να ενεργοποιεί / απενεργοποιεί τις λυχνίες LED. .(66) Η λήψη γίνεται και από αντίστοιχο εικονίδιο στην οθόνη του υπολογιστή.

### 4.3. Φυσικοχημική ανάλυση

#### Φυσική ανάλυση

##### 4.3.1. Scotch-tape

Με τη μέθοδο του Scotch tape μας δίνεται η δυνατότητα μέτρησης συνοχής της επιφάνειας των δειγμάτων. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

Χρησιμοποιείται ρολό ισχυρής κολλητικής ταινίας, tesa POWER BOND 19mm, από το οποίο αποσπώνται μικρά κομμάτια. Τοποθετούνται σε μικρά πλαστικά δοχεία, με σκοπό να ενισχυθεί το βάρος τους και να μπορεί να γίνει αντιληπτό από το ζυγό. Εφόσον τα βάρη τους είναι πλέον γνωστά, η ταινία τοποθετείται πάνω στο δείγμα που εξετάζεται. Η μεμβράνη προστασίας που αποσπάται από την κολλητική επιφάνεια κατά τη δειγματοληψία, δεν πετιέται, αλλά τοποθετείται μέσα στο πλαστικό δοχείο. Με το πέρας της λήψης, το δοχείο τοποθετείται εκ νέου στο ζυγό. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές ζυγίσεις μας δίνει την τιμή της απώλειας του υλικού από την εξεταζόμενη επιφάνεια. Η διαδικασία αυτή συνηθίζεται να ακολουθείται, πριν και μετά την εφαρμογή στερεωτικών υλικών, με σκοπό τον έλεγχο της αποδοτικότητάς τους στα διάφορα υλικά.



Εικόνα 4.5: tesa PowerBond, Scotch tape test (πηγή: προσωπικό αρχείο)

65. [http://www.dino-lite.com/products\\_detail](http://www.dino-lite.com/products_detail)

66. [http://www.dino-lite.com/products\\_detail](http://www.dino-lite.com/products_detail)

#### 4.3.2. UPV test

Με τη διαδικασία μέτρησης των δειγμάτων με UPV (Ultrasonic Pulse Velocity) test, υπολογίζεται το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας ( $E_d$ ). Η μέτρηση γίνεται με τη χρήση υπερήχων, δηλαδή ελαστικών κυματισμών του αέρα, ίδιας φύσης με τον ήχο, αλλά συχνότητας μεγαλύτερης των 20.000 m/sec. Το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας ( $E_d$ ) συνδέεται με την ταχύτητα των υπερήχων ( $v$ ), όπως και του ήχου, μέσα από ένα υλικό, καθώς και την πυκνότητα  $\rho$  του υλικού. Η σχέση αυτή εκφράζεται ως εξής:

$$E_d = v^2 \rho$$

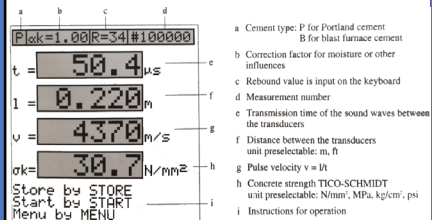
Η μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων γίνεται με τη συσκευή TICO ultrasonic instrument της εταιρίας Proseq.

Αρχικά, ξεκινάμε με τη διαδικασία του Calibration, ακολουθώντας τις ενδείξεις του οργάνου. Ύστερα τοποθετείται το δείγμα ανάμεσα στους δύο μετατροπείς και ξεκινάει η μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων. Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία, συνήθως τέσσερις φορές, και δεχόμαστε την τιμή με τη μεγαλύτερη επαναληψιμότητα.

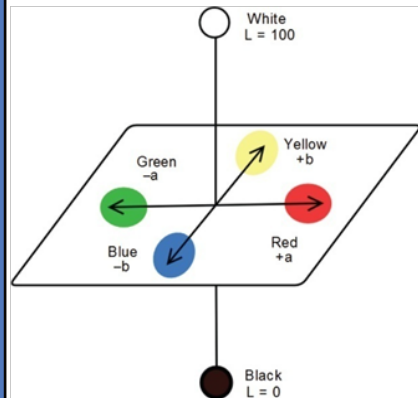
#### 4.3.3. Χρωματόμετρο

Η αξιολόγηση των χρωματικών παραμέτρων μετά την εφαρμογή των υπό μελέτη νανοϋλικών θεωρείται σημαντική, αφού ένα από τα βασικά κριτήρια που πρέπει να πληρούν τα στερεωτικά υλικά είναι η μη αλλοίωση των χρωμάτων της επιφάνειας. Χρησιμοποιήθηκε φορητό χρωματόμετρο για τη μέτρηση των παραμέτρων  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  στα δομικά υποστρώματα πριν και μετά την κατεργασία τους με τα νέα στερεωτικά νανοϋλικά. Οι παραπάνω παράμετροι ορίστηκαν βάσει του χρωματικού μοντέλου ταξινόμησης CIE Lab, που παρουσιάστηκε από την CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) το 1976(67), σύμφωνα με το οποίο: (i) Ο παράγοντας  $L^*$  (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό), (ii) το  $a^*$  εκφράζει τις πράσινες-κόκκινες αποχρώσεις, με θετικές τιμές για τα κόκκινα και αρνητικές για τα πράσινα και (iii) το  $b^*$  εκφράζει τις κίτρινες-μπλε αποχρώσεις, με θετικές τιμές για τα κίτρινα και αρνητικές για τα μπλε (4.7). οι παράγοντες  $a^*$  και  $b^*$  αποθηκεύουν την πληροφορία χρώματος, χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. (68) Η μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων έγινε βάσει του προτύπου UNI-EN 15886:2010.218.(69) Στα δοκίμια που εξετάστηκαν στο εργαστήριο με το χρωματόμετρο, επιλέχθηκαν πέντε σημεία. Τέσσερα από αυτά περιφερικά του δοκιμίου και ένα στο κέντρο.(4.8)

Αρχικά μετρήθηκαν τα δοκίμια πριν την τοποθέτηση υλικού



Εικόνα 4.6: TICO, μηχανήμα μέτρησης υπερήχων (πηγή: προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 4.7: Απεικόνιση του CIE L\*a\*b\* (πηγή: Telma Afonso, Rodolfo Moresco, Virgilio G. Uarrota, Bruno Bachiega Navarro, Eduardo da C. Nunes, Marcelo Maraschin, Miguel Rocha, UV-Vis and CIELAB Based Chemometric Characterization of Manihot esculenta Carotenoid Contents)

67. Χατζής Ε., MSc Γεωπόνος, Μέτρηση χρώματος-Χρωματομετρία

68. Χατζής Ε., MSc Γεωπόνος, Μέτρηση χρώματος-Χρωματομετρία

69. UNI-EN 15886:2010, Conservation of Cultural property - Test methods - Colour measurements of surfaces



Εικόνα 4.8: Σημεία μέτρησης πάνω σε ένα δοκίμιο (πηγή: προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 4.9: Συσκευή χρωματομέτρου (πηγή: προσωπικό αρχείο)

στην επιφάνεια. Ύστερα έγινε επανάληψη της διαδικασίας ύστερα από την εφαρμογή και το πέρας των ημερών. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να υπολογιστεί η χρωματική αλλαγή, που ίσως έχει προκληθεί, ύστερα από την εφαρμογή. Η ολική διαφορά χρώματος υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

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

Όπου:

$$\Delta L^* = L^* \text{ treated} - L^* \text{ untreated}$$

$$\Delta a^* = a^* \text{ treated} - a^* \text{ untreated}$$

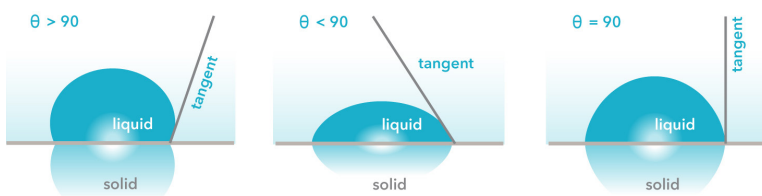
$$\Delta b^* = b^* \text{ treated} - b^* \text{ untreated}$$

Τιμές του  $\Delta E < 3$  δεν είναι αντιληπτές από το ανθρώπινο μάτι. Εάν η τιμή του  $\Delta E$  κυμαίνεται μεταξύ 3 και 5, θεωρείται ανεκτή. Ενώ εάν η τιμή είναι  $\Delta E > 5$ , υπάρχει σημαντική απόκλιση, μη αποδεκτή για μεταβολές σε μνημεία ή έργα τέχνης.

Η μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων, στα υπό εξέταση δοκίμια, έγινε με τη χρήση φασματοφωτομέτρου KONICA MINOLTA cm-2600d. Στα περισσότερα έγιναν μετρήσεις με την μάσκα των 0,8 cm, προκειμένου να ελεγχθεί όσο το δυνατό μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας, καθώς και ακολουθήθηκε σύμφωνα με τις οδηγίες του οργάνου το σωστό κάθε φορά Calibration.

#### 4.3.4. Υδροφοβικότητα (contact angle)

Η γωνία επαφής,  $\theta$ , είναι ένα ποσοτικό μέτρο της διαβροχής ενός στερεού από ένα υγρό. Καθορίζεται γεωμετρικά ως η γωνία που σχηματίζεται από ένα υγρό στο όριο τριών φάσεων όπου ένα υγρό, αέριο και στερεό τέμνονται όπως φαίνεται παρακάτω(70):



μπορεί να φανεί από αυτό το σχήμα ότι οι χαμηλές τιμές του  $\theta$  υποδεικνύουν ότι το υγρό εξαπλώνεται ή διαβρέχει καλά την επιφάνεια επαφής, ενώ οι υψηλές τιμές δείχνουν κακή διαβροχή. Εάν η γωνία  $\theta$  είναι μικρότερη από  $90^\circ$ , το υγρό λέγεται ότι υγροποιεί το στερεό. Αν η γωνία επαφής είναι ίση με το μηδέν, τότε έχουμε πλήρη διαβροχή της επιφάνειας. Εάν είναι μεγαλύτερη από  $90^\circ$ , λέγεται ότι η επιφάνεια δεν διαβρέχεται.

Η διαδικασία για την εύρεση της γωνίας επαφής στο εργαστήριο

70. Attension, Contact angle and its measurement techniques, Finland

έγινε με την εξής διαδικασία:

Χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο 1000x Digital Microscope, με focus range (0mm-40mm), το οποίο στηρίχθηκε σε βάση στήριξης, σε ύπτια θέση και όχι κάθετη. Στη συνέχεια τοποθετείται απέναντι από το φακό το δείγμα που πρόκειται να εξεταστεί. Με σύριγγα διαμέτρου 11/2", λαμβάνεται απιονισμένο νερό. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη διάμετρος, διότι απελευθερώνει αναπαραγώγιμες σταγόνες 15ml, ακολουθώντας το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 15802:2010.(71) Η σύριγγα κρατάται κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος και όσο γίνεται, σε σταθερή απόσταση κάθε φορά πριν την απελευθέρωση της σταγόνας. Η απόσταση πρέπει να είναι αρκετά μικρή, ώστε να αποφευχθεί η απότομη επαφή της σταγόνας με το δείγμα, η οποία μπορεί να επιφέρει πιο γρήγορη εξάπλωση του υγρού στην επιφάνεια.

Για την μέτρηση της γωνίας επαφής χρησιμοποιήθηκε υπολογιστικό πρόγραμμα με την ονομασία, ImageJ.

#### 4.3.5. Διαπνοή

Ο έλεγχος της διαπερατότητας σε υδρατμούς κρίνεται απαραίτητος όταν εφαρμόζονται προστατευτικά υλικά σε επιφάνειες δομικών υλικών. Η διαπερατότητα σε υδρατμούς διαμορφωμένων δοκιμίων μελετάται σε ειδική συσκευή που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο σύμφωνα με την προτυποποιημένη μεθοδολογία του UNI-EN 15803:2010.

Για την εκτίμηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς τα δοκίμια τοποθετούνται στην ειδική συσκευή διαπνοής. Στο κάτω μέρος εσωτερικά της συσκευής, τοποθετούνται 30 mL νερού, τα οποία δεν έρχονται σε επαφή με το δείγμα. Εκτός από τα υπό εξέταση δοκίμια, τοποθετείται σε συσκευή, ένα δοκίμιο που ονομάζεται "τυφλό", καλυμμένο με μεμβράνη ώστε να υπολογίζονται οι πιθανές απώλειες που προέρχονται από τις απώλειες του συστήματος. Στη συνέχεια, οι συσκευές με τα δοκίμια, ζυγίζονται και τοποθετούνται σε ξηραντήρα με silica gel. Η ζύγιση των συσκευών με τα δοκίμια, επαναλαμβάνονται κάθε 24 h για εννέα μέρες. Μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας της διαπνοής και συνυπολογίζοντας τις αποκλείσεις από το "τυφλό" δοκίμιο, σχεδιάζονται οι καμπύλες, οι οποίες εκφράζουν την μείωση του βάρους ανά επιφάνεια προς τον χρόνο. Από τις καμπύλες αυτές υπολογίζονται οι κλίσεις των ευθειών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως δείκτες διαπερατότητας σε υδρατμούς.

#### 4.3.6. Τριχοειδή αναρρίχηση

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό της απορρόφησης νερού στηρίχθηκε στο πρότυπο UNI-EN 15801:2010.(72) Η μέθοδος της τριχοειδούς αναρρίχησης βασίζεται στις δυνάμεις συνάφειας που αναπτύσσονται μεταξύ



Εικόνα 4.10: Κατασκευή μέτρησης Contact Angle (πηγή: προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 4.11: Συσκευή διαπνοής (πηγή: προσωπικό αρχείο)

71. Conservation of cultural property - Test methods - Determination of static contact angle; EN 15802:2010

72. Conservation Of Cultural Property - Test Methods - Determination Of Water Absorption By Capillarity, UNI EN 15801:2010





Εικόνα 4.12: Δοκίμιο κατά τη μέτρηση της τριχοειδούς αναρρίχησης (πηγή: προσωπικό αρχείο)

των μορίων του νερού και των τοιχωμάτων μέσα στους πόρους των δοκιμίων. Οι δυνάμεις συνάφειας που αναπτύσσονται είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις συνοχής των μορίων του νερού και δημιουργείται η τάση διεύρυνσης του νερού σε όσο τον δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια του δοκιμίου.<sup>(73)</sup> Το σύστημα των τριχοειδών πόρων των δοκιμίων, παίζει το ρόλο των λεπτών σωληνίσκων, όπου οι δυνάμεις πρόσφυσης και συνοχής υπερνικούν τη βαρύτητα – λόγω των μικροσκοπικών διαστάσεών τους – και τροφοδοτούν ανοδική κίνηση του νερού στα δοκίμια. Με την αξιολόγηση της απορρόφησης νερού μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης, πριν και μετά την εφαρμογή των νανοσύνθετων υλικών, επιτρέπεται η εκτίμηση της προστασίας των δομικών υλικών.

Για την εκτέλεση της μεθόδου αυτής ακολουθείται η εξής προετοιμασία:

- Τα δοκίμια καθαρίζονται και επεξεργάζεται η επιφάνεια που θα γίνει η εφαρμογή του υλικού με λεπτό γυαλόχαρτο.
- Στη συνέχεια τοποθετούνται σε φούρνο (WTC, binder Bacacos Scientific/7200 TUTTLINGEN-GERMANY) στους 60°C για 48 ώρες, ώστε να φύγει η υγρασία.
- Ύστερα από το φούρνο, τα δοκίμια τοποθετούνται σε ξηραντήρα με silica gel, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C.

Εφόσον τα δοκίμια προετοιμαστούν κατάλληλα, ακολουθείται η εξής διαδικασία για την εκτέλεση του πειράματος:

- Αρχικά τα δοκίμια ζυγίζονται
- Τοποθετούνται ύστερα σε ειδικά δοχεία με στρώσεις από διηθητικό χαρτί.
- Το χαρτί αυτό έχει εμποτιστεί με απιονισμένο νερό και πάνω τους τοποθετούνται τα δοκίμια.
- Ζυγίζονται ξανά ανά τακτά χρονικά διαστήματα, σε συγκεκριμένους χρόνους: : 1- 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 1.30 h, 2-8 h, 24 h και 48 h.
- Κάθε φορά πριν ζυγιστούν περνάτε ελαφρά η επιφάνειά τους από δερμάτινο πανί, με σκοπό να απομακρυνθούν οι περίσσιες σταγόνες, για να μην υπάρξει αλλοίωση των αποτελεσμάτων.

Όταν συλλεχθούν όλες οι τιμές των μετρήσεων, σχεδιάζουμε την καμπύλη της τριχοειδούς αναρρίχησης για κάθε δοκίμιο, η οποία εκφράζει την ποσότητα του νερού που απορροφάται ανά μονάδα επιφάνειας συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Τοποθετούμε στον οριζόντιο άξονα  $x$  την τετραγωνική ρίζα του χρόνου και στον κατακόρυφο άξονα  $y$ , τη διαφορά βάρους προς

73. Αναστασία Βεργανελάκη, Βιομημητικά βιοδιασπώμενα νανο-σύνθετα και μη τοξικά προϊόντα για βελτιωτικές επεμβάσεις σε δομικά υλικά, Χανιά 2015



την επιφάνεια του δοκιμίου. Η κλίση της καμπύλης τριχοειδούς αναρρίχησης εκφράζει το συντελεστή απορροφητικότητας, ο οποίος ταυτίζεται με την κλίση της αρχικής ευθείας, δηλαδή τα πρώτα λεπτά των μετρήσεων,  $i = Sv t(74)$ , όπου  $i$  είναι η ποσότητα προσροφημένου νερού ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{mg cm}^{-2}$  ή  $\text{g cm}^{-2}$ ),  $S$  (ή και  $WCA$ ) είναι ο συντελεστής απορροφητικότητας ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1/2}$  ή  $\text{g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1/2}$ ) και  $t$  ο χρόνος ( $\text{sec}$ ). Οι τιμές κυμαίνονται από 0 έως 1. Μεγάλη τιμή του συντελεστή σημαίνει ότι, το ενεργό πορώδες του υλικού αποτελείται κυρίως από μικρούς πόρους, ενώ τιμή κοντά στο μηδέν υποδηλώνει ότι, το ποσοστό των μεγάλων πόρων είναι μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό των μικρών.

#### Χημική ανάλυση

##### 4.3.7. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

#### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier είναι πειραματική τεχνική, όπου φάσματα συλλέγονται, μετρώντας την παροδική συνοχή μιας πηγής που ακτινοβολεί. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ υπεριώδους ακτινοβολίας και των μορίων του δείγματος (75). Οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα έχουν διακριτή γεωμετρία και φυσικές καταστάσεις ταλάντωσης και στρέψης. Η προσπίπτουσα υπεριώδη ακτινοβολία ενεργοποιεί αυτές τις καταστάσεις, όταν αποκτάται ένα κρίσιμο μήκος κύματος, το οποίο μπορεί να δώσει ενέργεια στο δεσμό. Ο ατομικός δεσμός διεγείρεται και απορροφά το μήκος κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Το συμβολόμετρο (interferometer) είναι μια πλάκα (A) κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως βρωμιούχο κάλιο KBr που δεν απορροφά την IR, και κατεργασμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ανακλά το 50% της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω της.

Εάν η πλάκα αυτή, με την πρόσμειξη του υλικού τοποθετηθεί μεταξύ της πηγής εκπομπής της υπέρυθρης ακτινοβολίας και του λήπτη, τότε το ποσοστό απορρόφησης μπορεί να αποθηκευτεί και να συσχετιστεί με χαρακτηριστικούς ατομικούς δεσμούς. Με αυτή την μέθοδο μπορεί να ταχτοποιηθεί και να μελετηθεί η χημική δομή και η φύση των ενδοατομικών δεσμών των δειγμάτων.(77)

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου Φασματοσκοπίας υπέρυθρου τύπου μετασχηματισμού Fourier είναι πολλά και σημαντικά:

- παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια,
- η συλλογή των φασμάτων είναι πολύ γρήγορη



Εικόνα 4.13: KBr (πηγή: προσωπικό αρχείο)

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

75. Giovanna Bitossi , Rodorico Giorgi , Marcello Mauro , Barbara Salvadori & Luigi Dei, Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey

76. Middendorf, B., Hughes, J., Callebaut, K., Baronio, G., & Papayanni, I., 'Investigative Methods for the Characterization of Historic Mortars- part 1: Mineralogical Characterization', Material and Structure Vol. 38 (2005) 761-769

77. 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και στοιχείων, Χαρακτηρισμός κονιαμάτων με χρήση της Φασματοσκοπικής Μεθόδου FT-IR, TEE, Αθήνα, 21-23 Μαΐου, 2008.

- έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία
- έχει τη δυνατότητα μέσω του κινούμενου κατόπτρου να μεταβάλλει τη διαχωριστική της ικανότητα

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα δείγματα που εξετάζουμε είναι στερεής μορφής. Για την εξέτάσή τους με τη μέθοδο FTIR, κατασκευάζονται μικρές κυκλικές και διαφανής πλάκες οι οποίες ονομάζονται pellets. Η διαδικασία παρασκευής τους είναι η εξής:

- Αρχικά συγκεντρώνουμε 1 mg δείγματος από την επιφάνεια που εξετάζουμε με απόξεση και ζυγίζουμε στο ζυγό.
- Σε γουδί από αχάτι κονιοποιούμε πλήρως το υλικό μας
- Όπως αναφέραμε το βασικό συστατικό των pellets είναι το βρωμιούχο κάλιο (KBr). Ζυγίζουμε 100 mg καθαρού βρωμιούχου καλίου και ύστερα το τοποθετούμε και αυτό στο γουδί. Αναμειγνύουμε και κονιοποιούμε πολύ καλά με το υπόλοιπο δείγμα.
- Στη συνέχεια τοποθετούμε όλο το υλικό μας σε ειδικό φορέα για να μπορέσει να εισαχθεί σε πρέσα που ασκεί πίεση 10-15 tonnes.
- Το δισκίο που προκύπτει έχει διάμετρο 1,2 εκατοστά και πάχος 0,3 εκατοστά
- Μέχρι την ανάλυσή τους στη συσκευή της φασματοσκοπίας, φυλάσσονται σε καλά σφραγισμένο δοχείο με silica gel, με σκοπό να αποφευχθεί η αλλοίωση τους από την υγρασία.

Τα αποτελέσματα εξάγονται, εφόσον τα pelletes εισαχθούν συσκευή φασματοσκοπία. Εκεί, με τη μέθοδο που αναλύθηκε εκτενέστερα πιο πάνω, και με τη βοήθεια υπολογιστικού προγράμματος (Spectra), εμφανίζονται τα διαγράμματα ανάλυσης, τα οποία μας γνωστοποιούν τη δομή του κάθε δείγματος. Μέσω αυτού του προγράμματος έχουμε τη δυνατότητα επεξεργασίας των διαγραμμάτων, όπως εμείς επιθυμούμε, για να έχουμε όλα τα αποτελέσματα, με σκοπό την καλύτερη ανάλυση των δειγμάτων.























Εικόνα 4.14: Συσκευές μέτρησης FTIR (πηγή: προσωπικό αρχείο)











05











## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Χαρακτηρισμός υλικών











### 5.1. Συγκεντρωτικό αρχείο











ALFAS																																
Treated																																
	 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΣΗ			 ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΟ			 DINO-LITE			 SCOTCH-TAPE			 UPV Test			 ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ			 ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ			 ΔΙΑΓΝΩΗ			 ΤΡΙΧΩΔΗ ΑΝΑΡΧΙΣΗ			 FTIR			ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ FX	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ STP Γ
	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ								
K4-33																										12-07-17	23-11-17					
K4-38																										12-07-17	23-11-17					
K4-46																										12-07-17	23-11-17					
K4-62																										12-07-17	23-11-17					











ΜΠΓ											
UNTreated											
	 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΣΗ	 ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΟ	 DINO-LITE	 SCOTCH-TAPE	 UV Test	 XPSMA TO METFO	 YAPODA WASHING	 GATING	 TPIXEIGH AN APPX12H	 FTIR	
	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR		UNTR	UNTR	
ΜΠΓ1											
ΜΠΓ12											











ΜΠΓ																																
Treated																																
	 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΣΗ			 ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΟ			 DINO-LITE			 SCOTCH-TAPE			 UPV Test			 ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ			 ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ			 ΔΙΑΓΝΩΗ			 ΤΡΙΧΟΕΙΔΗ ΑΝΕΜΟΓΡΗΦΗ			 FIR			ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΑΡΧΗΣΗΣ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΑΡΧΗΣΗΣ
	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	FX	STP Γ			
ΜΠΓ3																														23-11-17		











ΜΠΔ											
UNTreated											
											
UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR		
MITAS											











ΜΠΔ																																	
Treated																																	
 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΣΗ			 ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΟ			 DINO-LITE			 SCOTCH-TAPE			 UPV Test			 ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ			 ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ			 ΔΙΑΓΝΩΗ			 ΤΡΙΧΩΕΙΔΗ ΑΝΑΡΡΧΗΣΗ			 FIR			ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΓΚΑΡΣΤΗΣ FX		ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΠΑΡΜΟΓΗΣ STP Γ	
UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ							
ΜΠΔ1																											26-07-17	23-11-17					
ΜΠΔ2																											26-07-17	23-11-17					











N											
UNTreated											
	 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΣΗ	 ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΟ	 DINO-LITE	 SCOTCH-TAPE	 UV Test	 XPDMA TOMETFO	 YLP000 BIKOTTA	 GIATNOH	 TPHX0EIGH ANAPPHX2H	 FTIR	
	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	UNTR	
N6											
N7											

N																																	
Treated																																	
 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΣΗ			 ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΟ			 DINO-LITE			 SCOTCH-TAPE			 UPV Test			 ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΟ			 ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΟΤΗΤΑ			 ΔΙΑΓΝΩΗ			 ΤΡΙΧΟΕΙΔΗ ΕΒΑΡΜΟΓΗ			 FIR			ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΒΑΡΜΟΓΗΣ		ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΒΑΡΜΟΓΗΣ	
UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	FX	STP Γ	FX	STP Γ			
N9																												26-07-17	23-11-17				
N10																												26-07-17	23-11-17				

n																												
UNTreated																												
																												
	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	
Π10																												

n																														
Treated																														
																													ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΒΑΡΜΟΓΗΣ FX	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΒΑΡΜΟΓΗΣ STP Γ
	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ	UNTR	FX	STP Γ			
Π3																											26-07-17	23-11-17		

p																												
UNTreated																												
																												
P16																												
P19																												

p																														
Treated																														
		FX	STP Γ		FX	STP Γ		FX	STP Γ		FX	STP Γ		FX	STP Γ		FX	STP Γ		FX	STP Γ		FX	STP Γ		FX	STP Γ		FX	STP Γ
P3A1																													07-12-17	
P15																													07-12-17	23-11-17
P17																													07-12-17	



## 5.2. Αποτελέσματα μελετών πριν και μετά την εφαρμογή στερεωτικού υλικού

### 5.2.1. Αλφάς

#### Μακροσκοπική ανάλυση

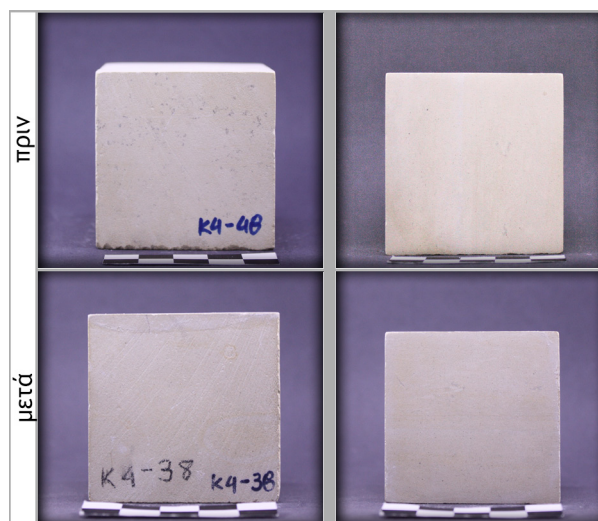
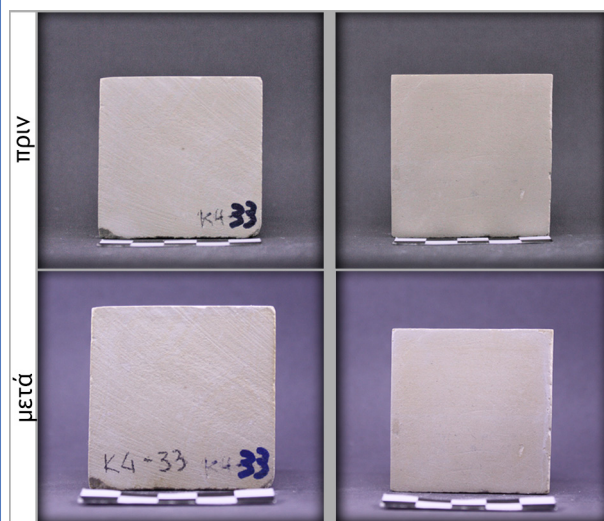
Η μακροσκοπική ανάλυση, όπως αναφέρθηκε αναλυτικότερα πιο πάνω περιλαμβάνει τη φωτογράφιση των δοκιμίων. Στις επόμενες φωτογραφίες παρουσιάζονται δύο όψεις των δοκιμίων. Η μία είναι από τα πλάγια, και η άλλη επικεντρώνεται στην επιφάνεια εφαρμογής του υλικού προστασίας.

K4-33

Φωτογράφιση

K4-38

Φωτογράφιση

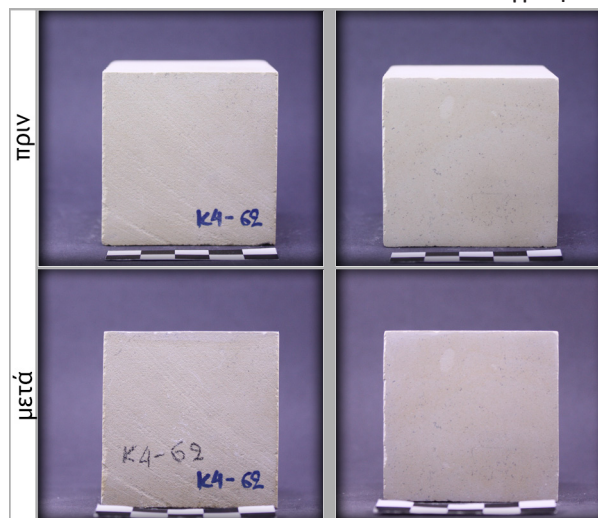


K4-46

Φωτογράφιση

K4-46

Φωτογράφιση

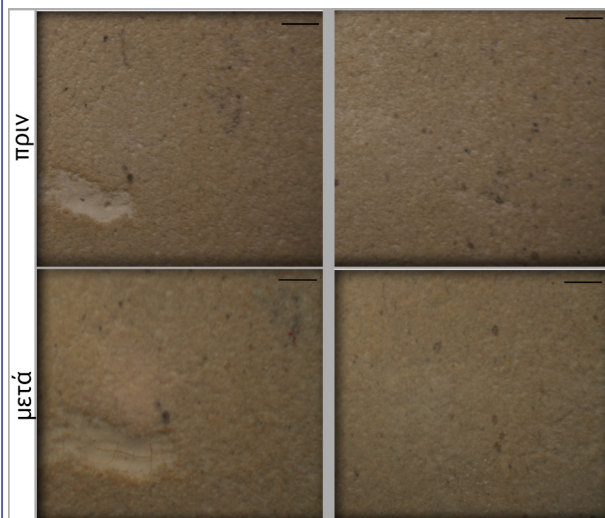


Από τη μακροσκοπική ανάλυση φαίνεται ότι, η όψη των δοκιμίων δεν αλλοιώθηκε, μετά από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού. Δηλαδή, δεν παρατηρήθηκε ούτε χρωματική αλλαγή, ούτε κάποια απώλεια υλικού.

Μικροσκοπική ανάλυση

Κ4-33

Μικροσκόπιο\Dinolite



Κ4-38

Μικροσκόπιο\Dinolite



**Κ4-33:** Παρατηρείται στο δείγμα ακόμη και από την εξέταση με το στερεοσκόπιο, ότι στα σημεία με μεγάλη συγκέντρωση υλικού δημιουργούνται μικρές ρηγματώσεις(Cracking). Εδώ είναι εμφανές στο σημείο που το υλικό πήγε να καλύψει ένα μεγάλο κενό στην επιφάνεια του δοκιμίου. Ενώ, με το πιο αναλυτικό εις βάθος μικροσκόπιο, σε πιο λεία επιφάνεια, δεν φαίνεται να υπάρχουν αντίστοιχες ρηγματώσεις, αν και ύπαρξη του υλικού είναι φανερή.

**Κ4-38:** Στο παρόν δοκίμιο, δεν παρατηρείται κάποια αλλοίωση από την εφαρμογή, καθώς επίσης δεν παρατηρούνται ρηγματώσεις.5.2.1.2. Μικροσκοπική ανάλυση.



K4-46

Μικροσκόπιο\Dinolite



K4-62

Μικροσκόπιο\Dinolite



**K4-46:** Αντίθετα σε αυτό το δοκίμιο, ενώ με το στερεοσκόπιο η όψη φαίνεται να μην έχει υποστεί αλλοίωση, με το Dino-Lite, διαπιστώνεται η περίσσια υλικού στην επιφάνεια. Σε αυτό οφείλονται και τα πολλά cracking που παρατηρούνται σε όλη την επιφάνεια.

**K4-62:** Στο παρόν δοκίμιο, δεν παρατηρείται κάποια αλλοίωση από την εφαρμογή, καθώς επίσης δεν παρατηρούνται ρηγματώσεις.

Φυσικοχημική ανάλυση

Φυσική ανάλυση

K4-33

**UPV Test**

Sample k4-33 DATA						
	Lenght (m)	Depth (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (before- after) (kg)	Density (before- after) (kg/m <sup>3</sup> )
K4-33 UNTR	0.0500	0.0500	0.0025	0.0001	0.24545	1963.6000
K4-33 TR	0.0500	0.0500	0.0025	0.0001	0.24588	1967.0400

UNTREATED					TREATED				
	Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4		Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4
Time (μs)	17.2	17.4	17.4	17.4	Time (μs)	16.0	16.0	16.0	16.0
Veloc. (m/s)	2910	2870	2870	2870	Veloc. (m/	3130	3130	3130	3130

UNTREATED		
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
1963.6000	2870	16.1740

UNTREATED		
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
1967.0400	3130	19.2709

Παρατηρείται αύξηση της τιμής του E<sub>d</sub>, ύστερα από την εφαρμογή του FX στην επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτό μας υποδεικνύει την καλύτερευση της δομής του δοκιμίου, μιας και επιτυγχάνεται μείωση στην τιμή του χρόνου που απαιτείται για να περάσουν οι υπέρηχοι διαμέσου όλου του δείγματος.

**Χρωματόμετρο**

K4-33				K4-33 (FX)				ΔE* FX			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔE* (Av.)
Average	78.697	1.922	16.478	Average	79.222	2.058	12.941	0.275	0.019	12.512	3.578
STDEV	0.364	0.095	0.788	STDEV	0.277	0.101	0.752	0.008	0.000	0.001	0.094

K4-33 (STP)				ΔE* STP			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔE* (Av.)
Average	76.318	2.329	16.177	5.659112	0.166	0.091	2.432
STDEV	0.507	0.224	0.821	0.020539	0.017	0.001	0.196

Ύστερα από τη μελέτη με χρωματόμετρο, παρατηρείται ότι από την πρώτη εφαρμογή με FX, η τιμή του ΔΕ\* είναι λίγο μεγαλύτερη του 3. Αυτό σημαίνει, ότι υπάρχει χρωματική αλλαγή, η οποία αρχίζει να είναι ορατή με το μάτι. Ίσως αυτό να εξηγείται διότι, όπως παρατηρήθηκε και από την μακροσκοπική ανάλυση του δοκιμίου K4-33, υπάρχουν σημεία στην επιφάνεια, που λόγω έλλειψης ομαλότητας, εμφανίζουν μια μεγαλύτερη συσσώρευση υλικού, η οποία μπορεί να επηρεάζει το χρώμα της επιφάνειας.

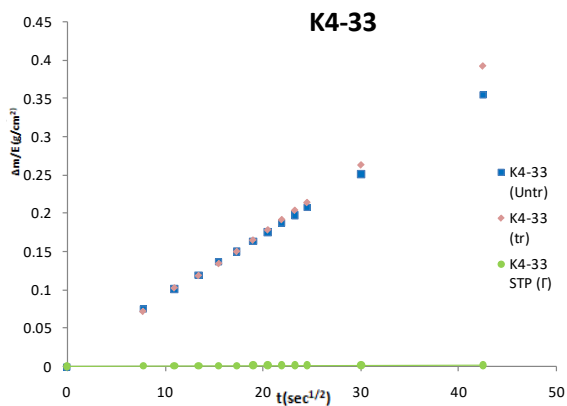
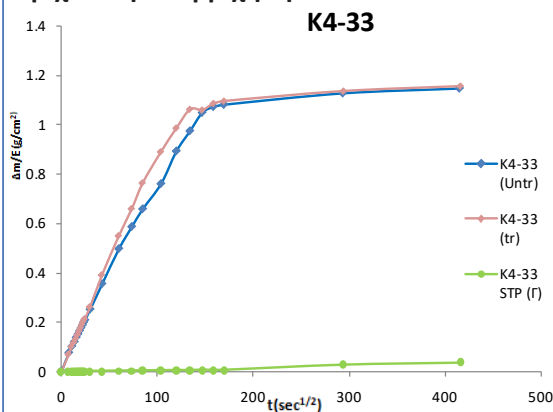
Κατά τη μέτρηση του ΔΕ\* από τη δεύτερη εφαρμογή με STP (Γ), λαμβάνονται τιμές μικρότερες του 3, άρα χρωματικές αλλαγές, οι οποίες δεν είναι αντιληπτές.

**Υδροφοβικότητα**

K4-33 (Treated)		
	0sec	20sec
Average	40.743	28.167
STDEV	3.050	7.114

Το τεστ της υδροφοβικότητας έγινε στο δοκίμιο, μετά την εφαρμογή του FX. Όμως τα αποτελέσματα που διεξάγονται μας δείχνουν ότι, η γωνία επαφής κάθε φορά είναι μικρότερη των 90 μοιρών, πράγμα που χαρακτηρίζει την επιφάνεια εφαρμογής ως υδρόφιλη.

## Τριχοειδή αναρρίχηση



Όπως παρατηρείται, στα πρώτα λεπτά των μετρήσεων, ύστερα από την εφαρμογή του FX, ο συντελεστής είναι μικρότερος από τον αρχικό. Όμως, συνεχίζοντας η τιμή του συντελεστή ανεβαίνει. Το αποτέλεσμα αυτό έγινε φανερό ήδη από τον έλεγχο της υδροφοβικότητας. Κατά την εφαρμογή όμως του STP (Γ), τα αποτελέσματα είναι πολύ καλύτερα και επίσης, είναι εμφανής η μείωση του συντελεστή της τριχοειδούς αναρρίχησης.

## K4-38

### UPV Test

Sample k4-38 DATA						
	Lenght (m)	Depth (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (before-after) (kg)	Density (before-after) (kg/m <sup>3</sup> )
K4-38 UNTR	0.0500	0.0520	0.0026	0.0001	0.24924	1917.2308
K4-38 TR	0.0500	0.0520	0.0026	0.0001	0.24965	1920.3846

UNTREATED				
	Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4
Time (μs)	17.1	17.1	17.1	17.1
Veloc. (m/s)	2920	2920	2920	2920

TREATED				
	Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4
Time (μs)	16.0	16.0	16.0	16.0
Veloc. (m/s)	3130	3130	3130	3130

TREATED(with gel)				
	Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4
Time (μs)	16.6	16.6	16.6	16.6
Veloc. (m/s)	3010	3010	3010	3010

UNTREATED			TREATED			TREATED(with gel)		
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
1917.2308	2920	16.3471	1920.3846	3130	18.8138	1920.3846	3010	17.3989

Και σε αυτό το δοκίμιο παρατηρείται καλύτερευση της δομής. Επιπλέον, πρέπει να συμπληρωθεί ότι ο έλεγχος μέσω των υπερήχων έγινε με δυο τρόπους. Ο πρώτος με τη χρήση πλαστελίνης, ενώ ο δεύτερος με τη χρήση gel, ειδικού υλικού, που περιέχεται και συστήνεται από την εταιρία του οργάνου. Η διαφορά που παρατηρείται στα δύο αποτελέσματα οφείλεται, στο ότι με το δεύτερο τρόπο έχουμε καλύτερη επαφή των επιφανειών του δείγματος με τους μετασχηματιστές του οργάνου.

### Χρωματόμετρο

K4-38				K4-38 (FX)				ΔΕ* FX			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔE* (Av.)
Average	79.057	1.932	14.889	Average	78.445	2.165	14.022	0.375	0.054	0.752	1.087
STDEV	0.415	0.077	0.385	STDEV	0.400	0.098	0.685	0.000	0.000	0.089	0.300

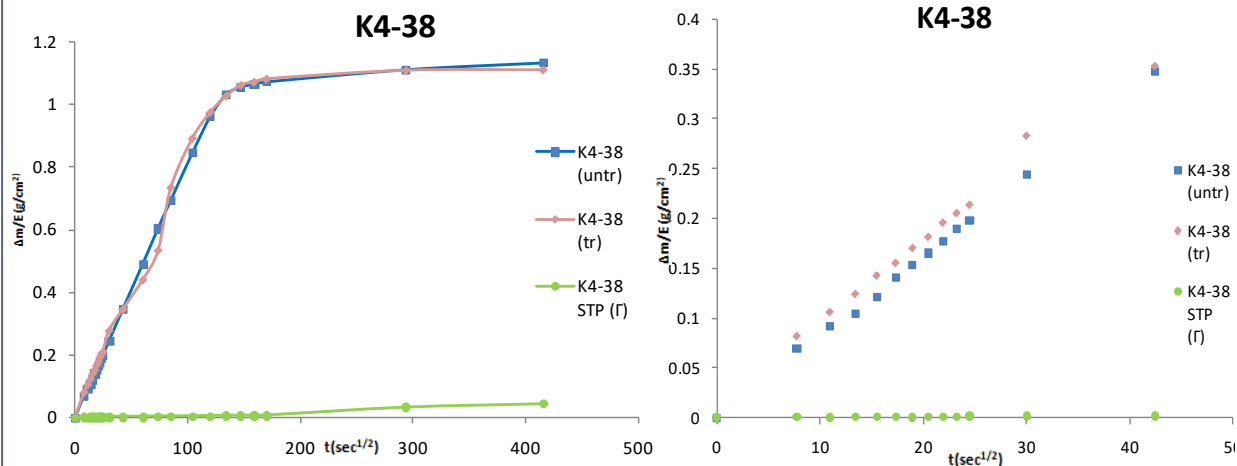


K4-38 (STP)				ΔΕ* STP			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
Average	76.199	2.479	17.043	8.170	0.299	4.642	3.621
STDEV	0.373	0.129	0.599	0.002	0.003	0.046	0.224

Ύστερα από τη μελέτη με χρωματομέτρο, παρατηρείται ότι από την πρώτη εφαρμογή με FX, η τιμή του ΔΕ\* είναι μικρότερη του 3. Αυτό σημαίνει, ότι οι χρωματικές αλλαγές είναι πάρα πολύ μικρές και μη ορατές.

Κατά τη μέτρηση του ΔΕ\* από τη δεύτερη εφαρμογή με STP (Γ), λαμβάνονται τιμές μεγαλύτερες του 3, άρα χρωματικές αλλαγές, οι οποίες αρχίζουν να γίνονται αντιληπτές με γυμνό οφθαλμό.

### Τριχοειδή αναρρίχηση



Όπως παρατηρείται, στα πρώτα λεπτά των μετρήσεων, ύστερα από την εφαρμογή του FX, ο συντελεστής είναι μεγαλύτερος από τον αρχικό. Όμως στο σύνολο του το διάγραμμα, βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτό με το αρχικό. Κατά την εφαρμογή όμως του STP (Γ), τα αποτελέσματα είναι πολύ καλύτερα και επίσης, είναι εμφανής η μείωση του συντελεστή της τριχοειδούς αναρρίχησης.

### K4-46

#### UPV Test

Sample k4-46 DATA						
	Lenght (m)	Depth (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (before-after) (kg)	Density (before-after) (kg/m <sup>3</sup> )
K4-46 UNTR	0.0510	0.0510	0.0026	0.0001	0.23419	1765.4597
K4-46 TR	0.0510	0.0510	0.0026	0.0001	0.23461	1768.6259

UNTREATED					TREATED				
	Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4		Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4
Time (μs)	16.4	16.4	16.4	16.4		15.0	15.2	15.2	15.2
Veloc. (m/s)	2930	2930	2930	2930		3200	3160	3160	3160

UNTREATED			TREATED		
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
1765.4597	2930	15.1563	1768.6259	3160	17.6608

Και σε αυτό το δοκίμιο παρατηρείται καλυτέρευση της δομής με μείωση του Ed.

### Χρωματόμετρο

K4-46				K4-46 FX				ΔΕ* FX			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
Average	79.582	1.938	16.744	Average	80.494	2.113	13.113	0.833163	0.031	13.181	3.748
STDEV	0.378	0.287	1.030	STDEV	0.279	0.222	0.643	0.009881	0.004	0.149	0.404

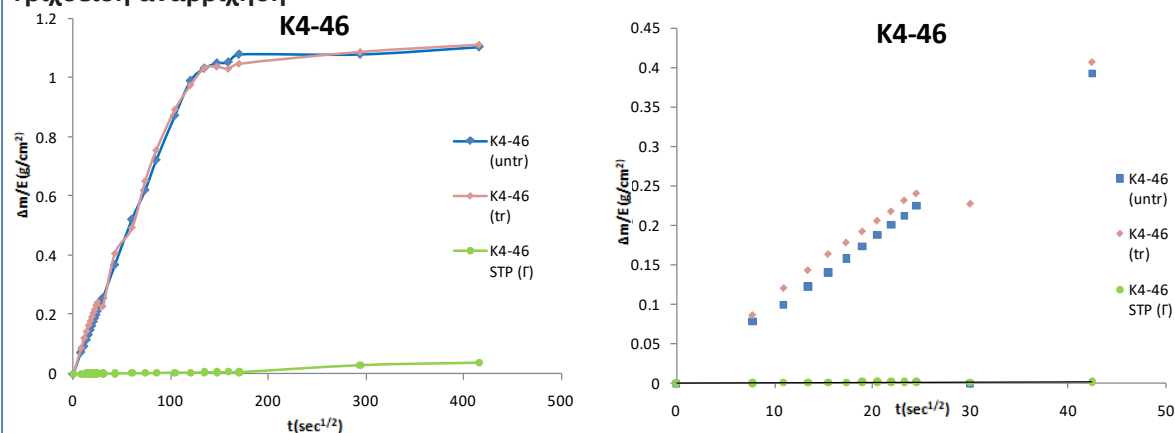
  

K4-46 STP				ΔΕ* STP			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
Average	77.717	2.336	15.241	3.478	0.158	2.258	2.428
STDEV	0.396	0.200	0.547	0.000	0.008	0.233	0.490

Ύστερα από τη μελέτη με χρωματόμετρο, παρατηρείται ότι από την πρώτη εφαρμογή με FX, η τιμή του ΔΕ\* είναι μεγαλύτερη του 3, άρα χρωματικές αλλαγές, αρχίζουν να γίνονται αντιληπτές με γυμνό οφθαλμό.

Κατά τη μέτρηση του ΔΕ\* από τη δεύτερη εφαρμογή με STP (Γ), λαμβάνονται τιμές μικρότερες του 3. Αυτό σημαίνει, ότι οι χρωματικές αλλαγές είναι πάρα πολύ μικρές και μη ορατές.

### Τριχοειδή αναρρίχηση



Όπως παρατηρείται, στα πρώτα λεπτά των μετρήσεων, ύστερα από την εφαρμογή του FX, ο συντελεστής είναι μεγαλύτερος από τον αρχικό. Όμως, στο σύνολο του το διάγραμμα, βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτό με το αρχικό. Κατά την εφαρμογή όμως του STP (Γ), τα αποτελέσματα είναι πολύ καλύτερα και επίσης, είναι εμφανής η μείωση του συντελεστή της τριχοειδούς αναρρίχησης.

### K4-46

#### UPV Test

Sample k4-62 DATA						
	Lenght (m)	Depth (m)	Base Area (m²)	Volume (m³)	Mass (before-after) (kg)	Density (before-after) (kg/m³)
K4-62 UNTR	0.0500	0.0510	0.0026	0.0001	0.24121	1891.8431
K4-62 TR	0.0500	0.0510	0.0026	0.0001	0.24156	1894.5882

UNTREATED					TREATED					TREATED(with gel)				
	Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4		Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4		Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4
Time ( $\mu$ s)	17.7	17.7	17.7	17.7	Time ( $\mu$ s)	16.4	16.4	16.5	16.4	Time ( $\mu$ s)	16.6	16.6	16.6	16.6
Veloc. (m/s)	2880	2880	2880	2880	Veloc. (m/s)	3110	3110	3090	3110	Veloc. (m/s)	3070	3070	3070	3070

UNTREATED			TREATED			TREATED(with gel)		
Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Velocity (m/s)	$E_d$ (GPa)	Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Velocity (m/s)	$E_d$ (GPa)	Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Velocity (m/s)	$E_d$ (GPa)
1891.8431	2880	15.6917	1894.5882	3110	18.3246	1894.5882	3070	17.8563

Και σε αυτό το δοκίμιο παρατηρείται καλυτέρευση της δομής με μείωση του  $E_d$ . Και εδώ έχει γίνει έλεγχος με δύο τρόπους. Αν και οι τιμές είναι διαφορετικές μεταξύ τους, συνεχίζουν να είναι πιο υψηλές από την αρχική τιμή, δηλαδή την τιμή πριν την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού.

### Χρωματόμετρο

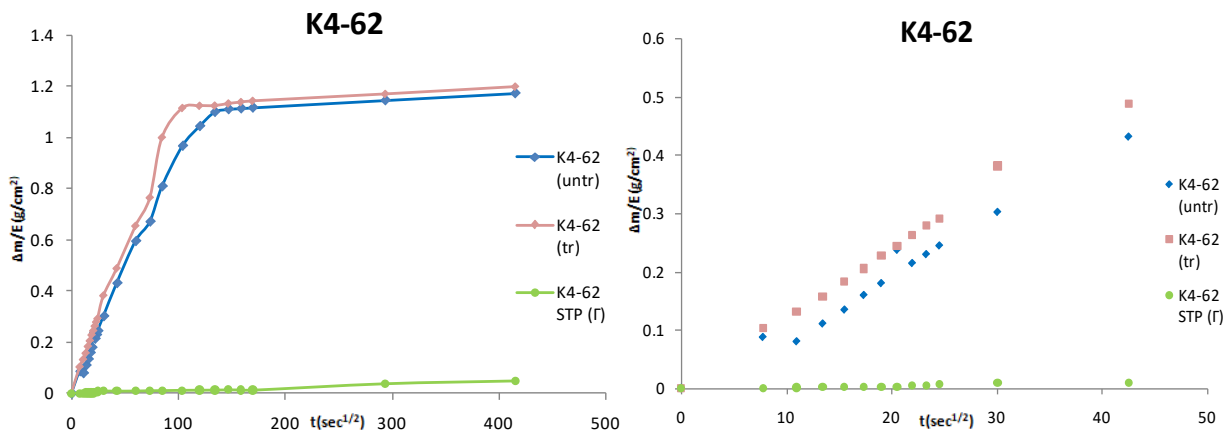
K4-62				K4-62 FX				$\Delta E^*$ FX			
	$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$		$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	$\Delta L^*(D65)$	$\Delta a^*(D65)$	$\Delta b^*(D65)$	$\Delta E^* (Av.)$
Average	80.357	1.653	15.517	Average	79.825	1.986	13.647	0.283	0.110	3.499	1.973
STDEV	0.790	0.134	0.633	STDEV	0.556	0.162	0.798	0.055	0.001	0.027	0.288

K4-62 STP				$\Delta E^*$ STP			
	$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	$\Delta L^*(D65)$	$\Delta a^*(D65)$	$\Delta b^*(D65)$	$\Delta E^* (Av.)$
Average	78.433	2.217	15.543	3.703	0.317	0.001	2.005
STDEV	0.622	0.200	0.539	0.028	0.004	0.009	0.204

Για το δείγμα K4-62, παρατηρούνται τιμές χαμηλότερες του 3, και για τις δύο εφαρμογές.

### Τριχοειδή αναρρίχηση



Όπως παρατηρείται, στα πρώτα λεπτά των μετρήσεων, ύστερα από την εφαρμογή του FX, ο συντελεστής είναι μεγαλύτερος από τον αρχικό, καθώς και σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, το διάγραμμα παραμένει μεγαλύτερο από το αρχικό. Κατά την εφαρμογή όμως του STP (Γ), τα αποτελέσματα είναι πολύ καλύτερα και επίσης, είναι εμφανής η μείωση του συντελεστή της τριχοειδούς αναρρίχησης.

### Χημική ανάλυση

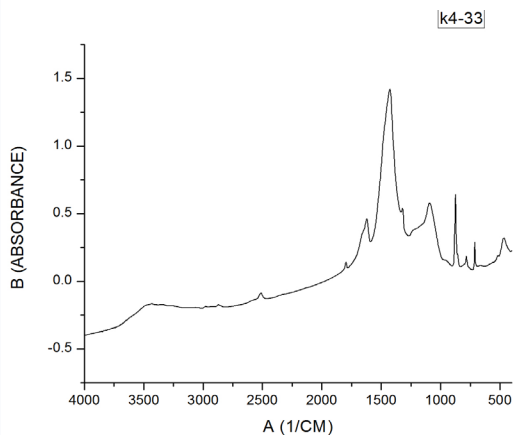
FTIR

Σε όλους τους treated αλφάδες με προστατευτικό υλικό FX, παρατηρούνται οι ίδιες κορυφές από τα διαγράμματα της ανάλυσης FTIR.

- Η πρώτη σημαντική κορυφή που συναντάμε είναι γύρω από το 1621, που φανερώνει την ύπαρξη νερού από την χρήση του οξαλικού οξέος.
- Η Κορυφή κοντά στο 1319, φανερώνει την ύπαρξη οξαλικού οξέος.
- Η κορυφές που παίρνω από το 1200- 1000 φανερώνουν πυριτικές ενώσεις. ( Si-O-Si)
- Η κορυφή κοντά στο 780 μας δείχνει ακόμα μια φορά την ύπαρξη οξαλικού οξέος.
- Τώρα, όσον αφορά τις κορυφές 1421,875,711 μαρτυρούν την ύπαρξη του ασβεστίτη.

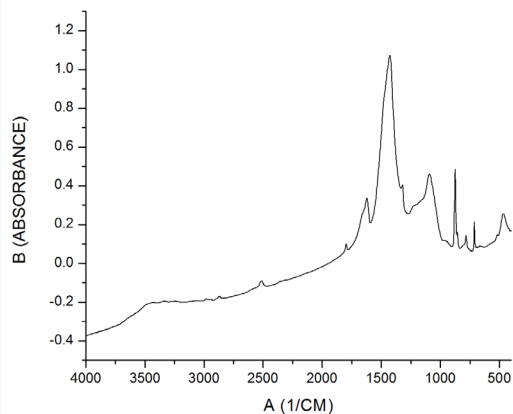
Treated

K4-33

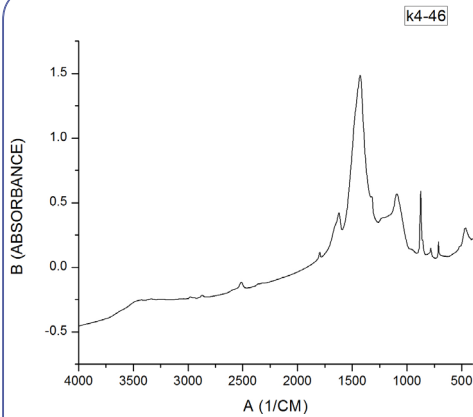


Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
k4-33	1623	49.6609	10.3328	0.4599	0.1974
	1428	211.7475	108.0763	1.4201	0.9888
	1321	26.3857	2.4867	0.5372	0.0766
	1087	112.8202	42.1972	0.5725	0.3434
	875	16.331	8.6625	0.6390	0.5280
	780	11.5089	2.2075	0.1809	0.0861

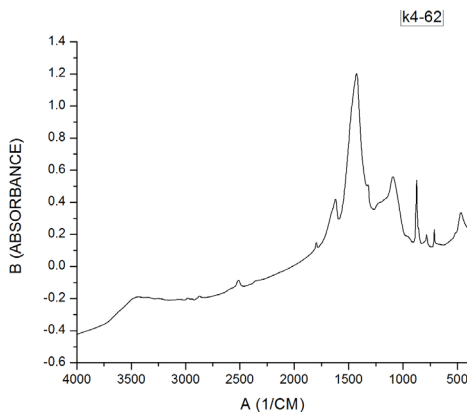
k4-38



Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
k4-38	1619	35.6721	9.2815	0.3357	0.1475
	1426	161.9503	84.8476	1.0727	0.7502
	1318	19.0608	2.8577	0.4006	0.0275
	1087	78.2312	25.3824	0.4548	0.2465
	875	9.121	4.4603	0.483	0.359
	780	9.0602	1.9653	0.1403	0.0718
	711	4.5459	1.209	0.1991	0.128
	467	21.6801	4.7941	0.2544	0.1002



Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
k4-46	1621	44.0178	7.612	0.4264	0.1681
	1426	227.1369	118.0049	1.4907	1.0423
	1321	28.1509	2.3332	0.553	0.0513
	1090	103.967	32.0251	0.5673	0.3024
	875	12.3129	6.3601	0.6622	0.5037
	780	9.2344	2.0745	0.1535	0.0799
	711	9.2793	2.7739	0.2627	0.2009

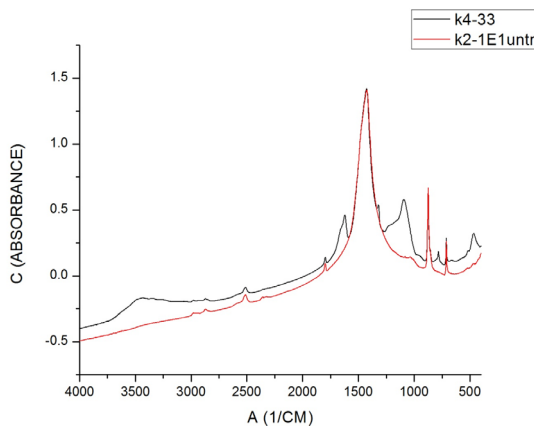


Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
k4-62	1621	49.309	6.5827	0.4261	0.1574
	1426	191.1286	88.378	1.21	0.7857
	1321	25.4342	1.6032	0.5166	0.0528
	1092	116.8679	38.4689	0.5588	0.3032
	875	17.7715	7.8658	0.5991	0.4583
	783	13.9528	2.0721	0.204	0.08
	711	14.1329	2.4317	0.2825	0.1685

Για να γίνει κατανοητή η διαφορά ανάμεσα σε έναν αλφά Treated και Untreated, θα γίνει μια σύγκριση μέσω της διαδικασίας του FTIR. Στους untreated αλφάδες, παρατηρείται:

- μόνο την ύπαρξη των κορυφών του ασβεστίτη.

Αυτό είναι εύλογο, διότι οι επιπλέον χημικές ενώσεις που παρατηρούνται, είναι χαρακτηριστικά που προσδίδει το υλικό στα δοκίμια.



Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
k2-1E1 (untreated)	1426	319.3559	219.5375	1.41	1.3072
	874	17.313	12.0688	0.6679	0.6163
	712	3.7559	2.2141	0.2618	0.251



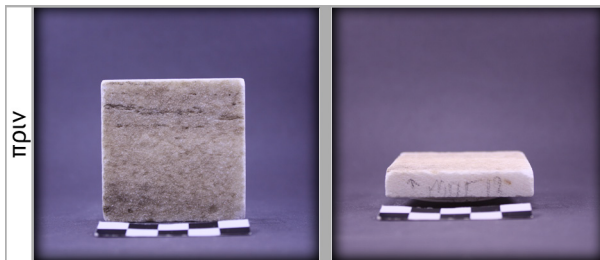
### 5.2.2. Δοκίμια Μπαλάνου με φυσική πάτινα (ΜΠΓ-ΜΠΔ)

#### ΜΠΓ ομάδα

Μακροσκοπική ανάλυση

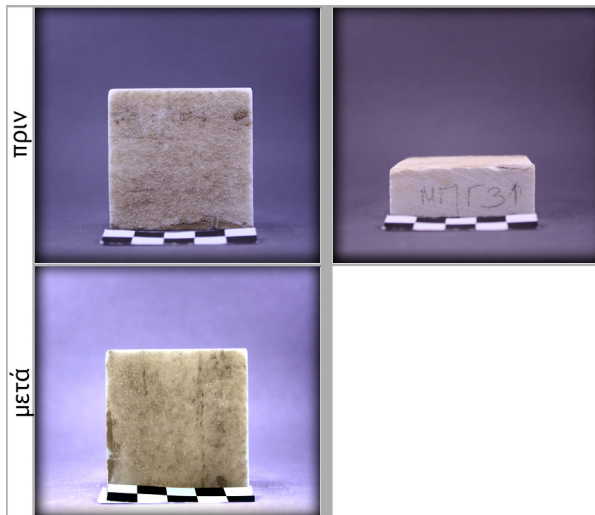
ΜΠΓ12(Untreated)

Φωτογράφιση



ΜΠΓ3(TreatmentSTP)

Φωτογράφιση

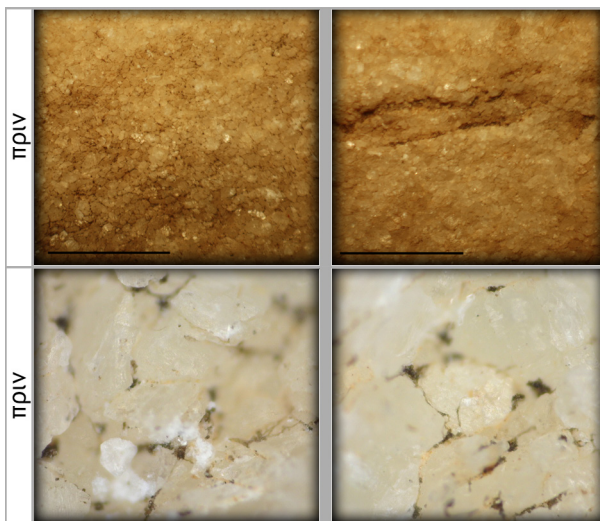


Το δοκίμιο ΜΠΓ3 έχει υποστεί επεξεργασία ΜΟΝΟ με το στερεωτικό STP(Γ). Ύστερα από τη μακροσκοπική ανάλυση, δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη αλλαγή στην επιφάνεια του εν λόγω δοκιμίου.

Μικροσκοπική ανάλυση

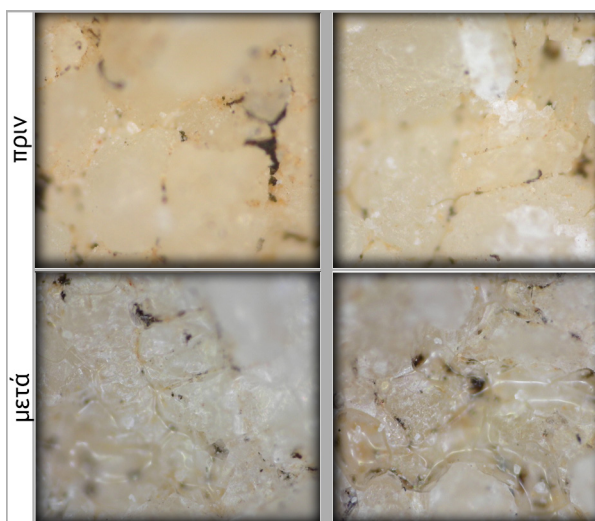
ΜΠΓ12(Untreated)

Μικροσκόπιο/Dino-lite



ΜΠΓ3(TreatmentSTP)

Μικροσκόπιο/Dino-lite



**ΜΠΓ12:** Παρατηρείται μια επιφάνεια αλλοιωμένη χρωματικά από την πάτινα, στην οποία έχουν δημιουργηθεί και αρκετές ρωγμές. Η εμβάθυνση με το Dino-Lite, μας φανερώνει την κρυσταλική δομή, αλλά και τα μαύρα στίγματα που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια.

**ΜΠΓ3:** Στο δοκίμιο αυτό έχει γίνει μόνο εφαρμογή με STP(Γ). Παρατηρείται λοιπόν από το Dino-Lite, ότι στην επιφάνεια το υλικό έχει δημιουργήσει μια διαφανή μεμβράνη. Αυτό εξηγείται, λόγω του ανώμαλου της επιφάνειας, διότι έχουμε συγκέντρωση του υλικού σε σημεία με ρωγμές και απώλειες υλικού.

Φυσικοχημική ανάλυση

### Φυσική ανάλυση

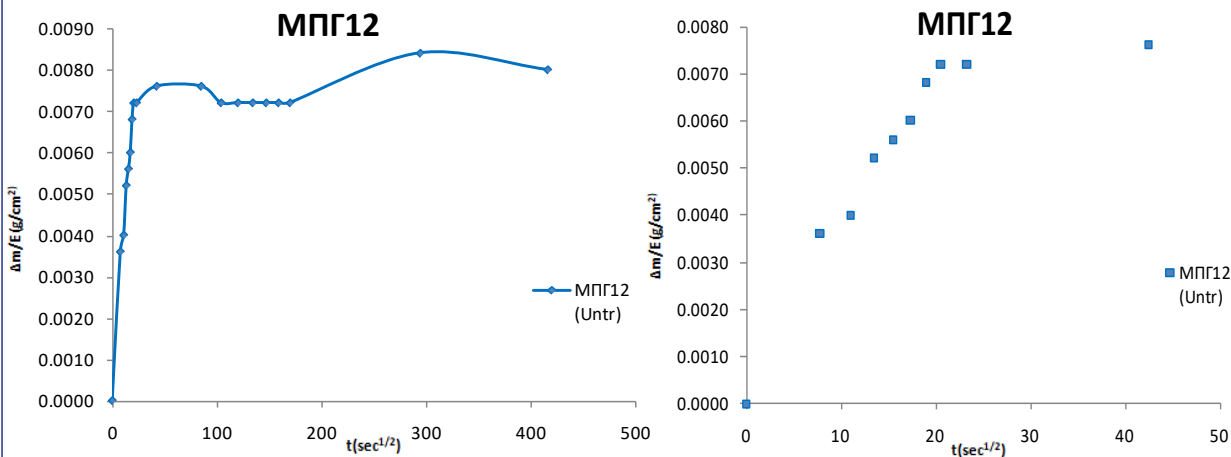
ΜΠΓ12(Untreated)

### Χρωματόμετρο

ΜΠΓ12			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	73.113	4.667	15.842
STDEV	2.092	0.252	0.286

Παρατηρείται ότι ο συντελεστής  $b^*(D65)$ , εμφανίζει μια αρκετά μεγάλη τιμή. Αυτό μας υποδεικνύει ότι η απόχρωση της επιφάνειας τείνει προς το κίτρινο.

### Τριχοειδή αναρρίχηση



ΜΠΓ3(Treated STP)

### Χρωματόμετρο

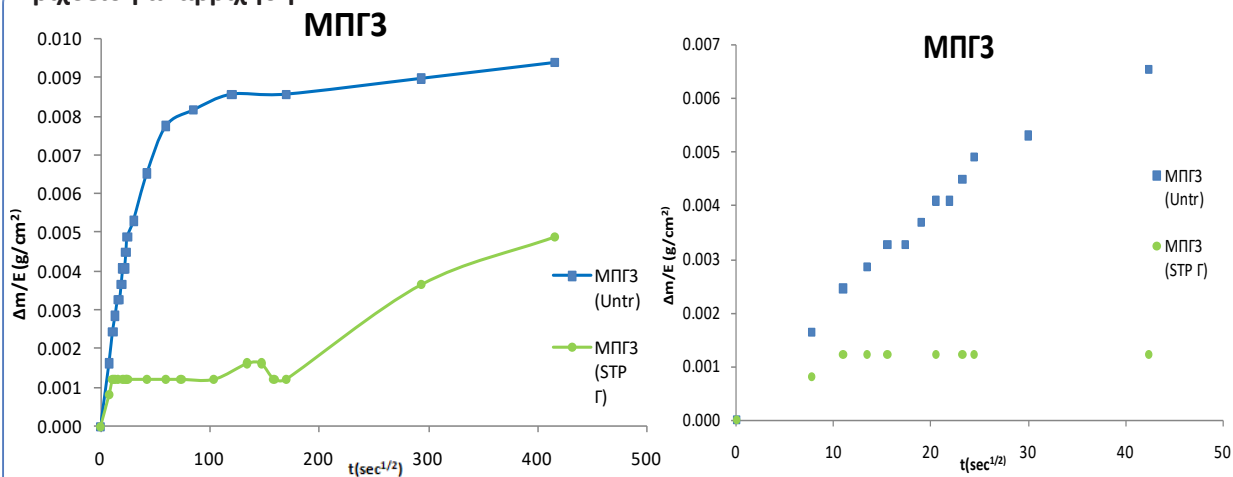
ΜΠΓ3			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	73.950	5.518	18.003
STDEV	2.560	0.483	0.380

ΜΠΓ3 (STP)			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	72.194	5.455	15.847
STDEV	1.608	0.300	0.721

ΔΕ* STP			
	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)
Average	3.084	0.004	4.646
STDEV	0.906	0.033	0.117

Η εφαρμογή του STP(Γ), φαίνεται να μην προκαλεί ορατές χρωματικές αλλαγές, μιας και ο συντελεστής ΔΕ\* δεν ξεπερνά την τιμή 3.

## Τριχοειδή αναρρίχηση



Για το δοκίμιο ΜΠΓ3, ο συντελεστής, αλλά και όλο το φάσμα του διαγράμματος, βρίσκεται κάτω από τις τιμές των αρχικών μετρήσεων. Δηλαδή έχουμε μικρότερη απορρόφηση νερού από την επιφάνεια εφαρμογής.

## Χημική ανάλυση

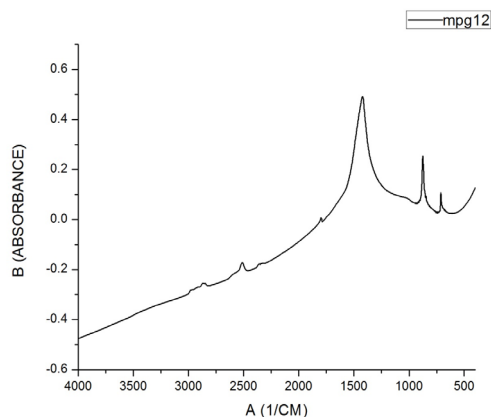
FTIR

### ΜΠΓ12(Untreated)

FTIR ανάλυση έχει γίνει μόνο σε δείγμα το οποίο δεν έχει γίνει εφαρμογή κανενός προστατευτικού υλικού.

Στο untreated δείγμα λοιπόν, παρατηρείται η ύπαρξη:

- ασβεστίτη με τις κορυφές 1421,875,712.



Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
mpg 12	1421	128.8538	30.7114	0.4926	0.3785
	875	7.6649	3.4017	0.2749	0.1958
	711	3.468	2.0111	0.1424	0.1236

## ΜΠΔ Ομάδα

Μακροσκοπική ανάλυση

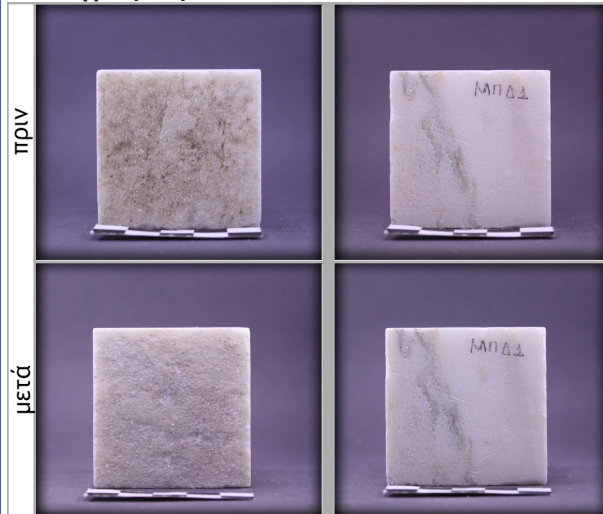
ΜΠΔ9(Untreated)

Φωτογράφιση



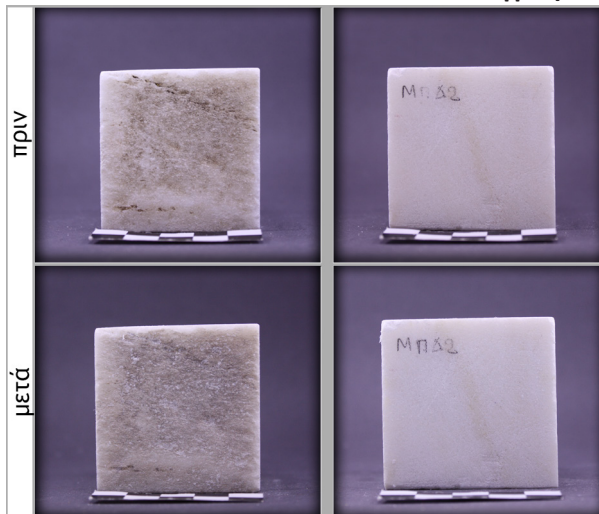
ΜΠΔ1(Treated)

Φωτογράφιση



ΜΠΔ2(Treated)

Φωτογράφιση

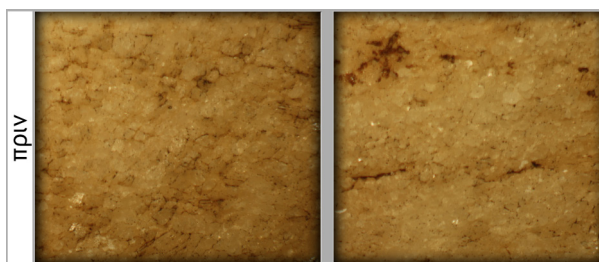
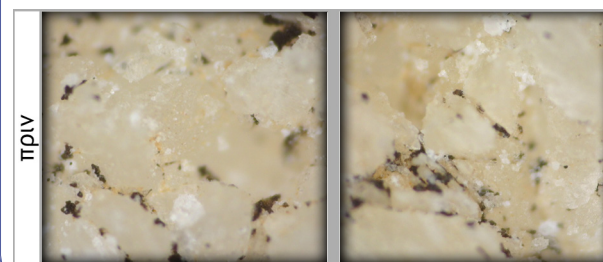


Η επιφάνεια των δοκιμίων αυτών, αν και μαρμάρινη εμφανίζει κίτρινα και μαύρα στοιχεία, λόγω πάτινας. Από τη μακροσκοπική ανάλυση, φαίνεται ότι στην επιφάνεια εφαρμογής του υλικού προστασίας, υπάρχει μια καλύτερευση ως προς τα μαύρα στίγματα και γενικά ως προς τις πιο σκούρες περιοχές.

Μικροσκοπική ανάλυση

ΜΠΔ9(Untreated)

Μικροσκόπιο/Dino-lite

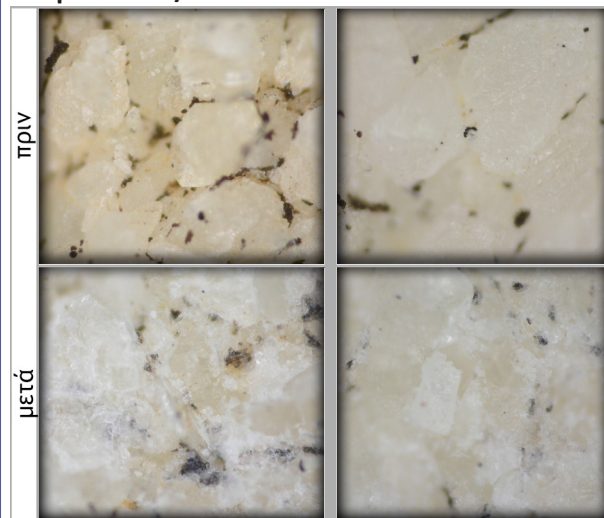




Παρατηρείται μια επιφάνεια αλλοιωμένη χρωματικά από την πάτινα, στην οποία έχουν δημιουργηθεί και αρκετές ρωγμές. Η εμφάνιση με το Dino-Lite, μας φανερώνει την κρυσταλική δομή, αλλά και τα μαύρα στίγματα που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια.

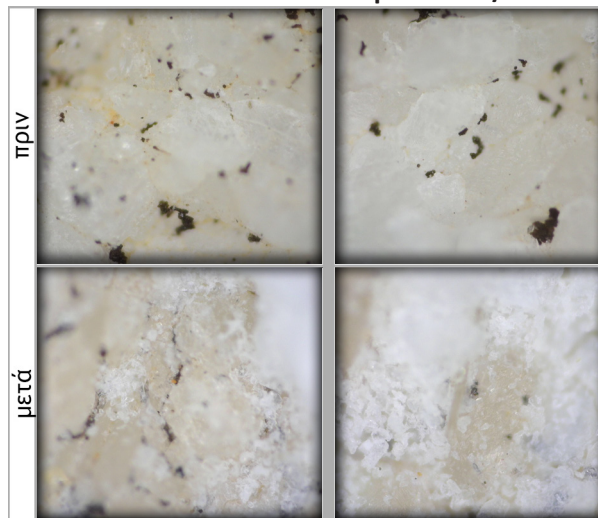
ΜΠΔ1(Treated)

Μικροσκόπιο/Dino-lite



ΜΠΔ2(Treated)

Μικροσκόπιο/Dino-lite



Από την μικροσκοπική ανάλυση, παρατηρείται ότι το υλικό έχει καλύψει μικρορωγμές από την επιφάνεια των δοκιμίων. Λόγω του ανωμάλου ανάγλυφου της επιφάνειας εφαρμογής, υπάρχει συγκέντρωση υλικού σε κάποια σημεία, για αυτό το λόγο και στην μακροσκοπική ανάλυση φάνηκε σαν να εξαλείφονται τα μαύρα στίγματα ενώ, στην πραγματικότητα καλύπτονται από την περίσσεια του υλικού εφαρμογής.

### Φυσική ανάλυση

ΜΠΔ9(Untreated)

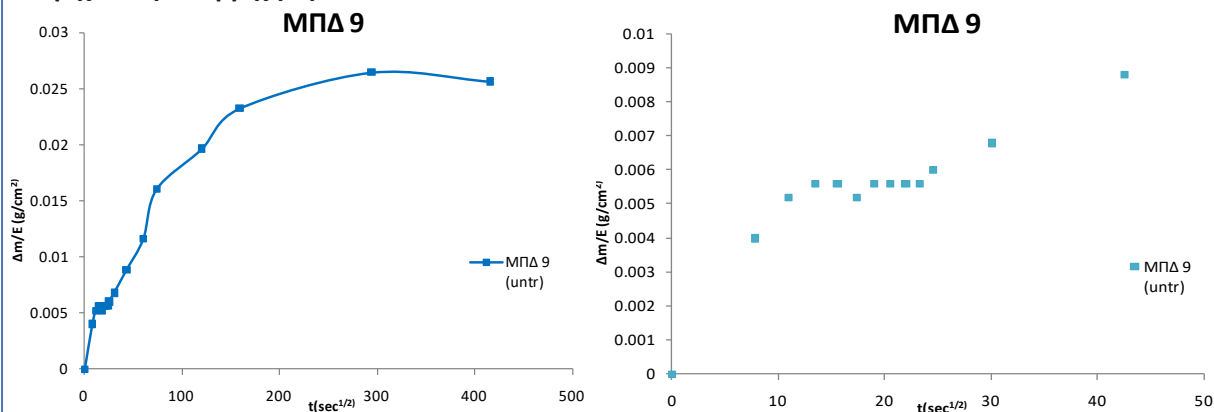
Χρωματόμετρο

ΜΠΔ 9			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	73.822	3.058	13.052
STDEV	3.368	0.459	0.652

Παρατηρείται ότι ο συντελεστής  $b^*(D65)$ , εμφανίζει μια αρκετά μεγάλη τιμή. Αυτό μας υποδεικνύει ότι η απόχρωση της επιφάνειας τείνει προς το κίτρινο.



## Τριχοειδή αναρρίχηση



## ΜΠΔ1(Treated)

## UPV test

Sample ΜΠΔ1 DATA						
	Lenght (m)	Depth (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (before-after) (kg)	Density (before-after) (kg/m <sup>3</sup> )
ΜΠΔ1 UNTR	0.0500	0.0490	0.0025	0.0001	0.33591	2742.1224
ΜΠΔ1 TR	0.0500	0.0490	0.0025	0.0001	0.33601	2742.9388

UNTREATED					TREATED				
	Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4		Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4
Time (μs)	13.9	13.9	13.9	13.9	Time (μs)	13.6	13.6	13.6	13.6
Veloc. (m/s)	3600	3600	3600	3600	Veloc. (m/s)	3680	3680	3680	3680

UNTREATED			TREATED		
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
2742.1224	3600	35.5379	2742.9388	3680	37.1460

Παρατηρείται αύξηση της τιμής του E<sub>d</sub>, ύστερα από την εφαρμογή του FX στην επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτό μας υποδεικνύει την καλύτερευση της δομής του δοκιμίου, μιας και επιτυγχάνεται μείωση στην τιμή του χρόνου που απαιτείται για να περάσουν οι υπέρηχοι διαμέσου όλου του δείγματος.

## Χρωματομέτρο

ΜΠΔ 1			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	73.861	2.784	13.581
STDEV	2.627	0.362	0.406

ΜΠΔ 1 (FX)			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	78.747	1.911	8.137
STDEV	2.703	0.317	0.646

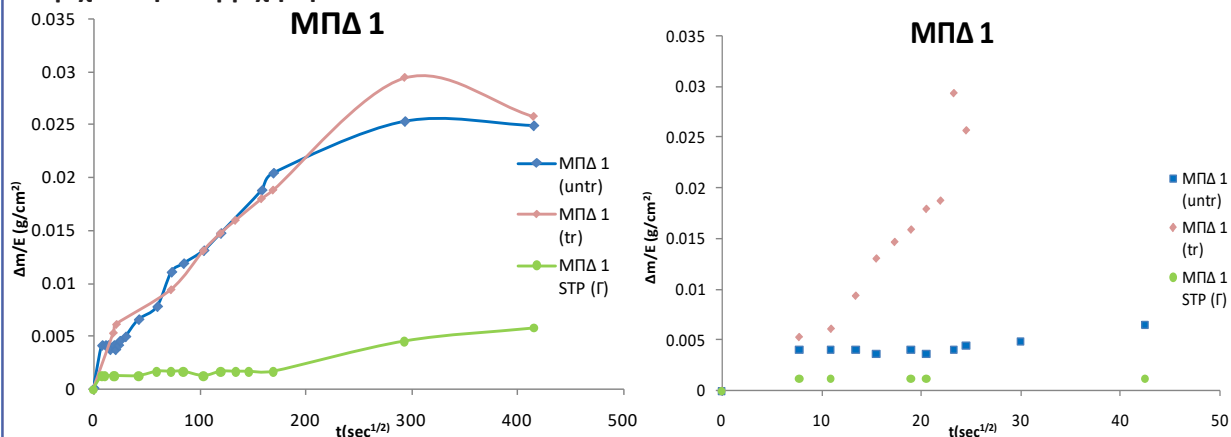
ΔΕ* FX			
ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
23.873	0.762	29.637	7.367
0.006	0.002	0.057	0.255

ΜΠΔ 1 (STP)			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	76.318	2.228	9.117
STDEV	2.523	0.360	0.670

ΔΕ* STP			
ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
6.037	0.309	19.927	5.126
0.011	0.000	0.069	0.283

Και στις δύο εφαρμογές παρατηρείται ότι η τιμή του ΔΕ\* ξεπερνά κατά πολύ το 3. Η χρωματικές αλλαγές είναι ορατές με το μάτι. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα, διότι, ήδη από την μακροσκοπική ανάλυση του δοκιμίου ΜΠΔ1, ήταν φανερή η αλλαγή χρώματος της επιφάνειας.

### Τριχοειδή αναρρίχηση



Το διάγραμμα της τριχοειδούς αναρρίχησης για το δοκίμιο, ύστερα από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού, παρουσιάζει μια ιδιομορφία σε σχέση με το διάγραμμα πριν την εφαρμογή. Αν παρατηρήσουμε τον συντελεστή θα δούμε ότι αρχικά είναι μεγαλύτερος του αρχικού και στη συνέχεια φαίνεται να είναι μικρότερος. Αυτό μπορεί να δικαιολογείται από το γεγονός ότι, η επιφάνεια του δοκίμιο είναι αρκετά ανώμαλη και δεν ξέρουμε πως έχει απλωθεί το υλικό επάνω. Δηλαδή, μπορεί να έχει καλύψει ρωγμές και κενά, αλλά να δημιουργεί κοιλότητες που να δημιουργούν συνθήκες ακατάλληλες για το πείραμα, όπως η όχι καλή επαφή με το διηθητικό χαρτί. Σίγουρα πάντως με την εφαρμογή του STP (Γ), παρατηρούμε ότι και το διάγραμμα και ο συντελεστής είναι εμφανώς μικρότερα του αρχικού.

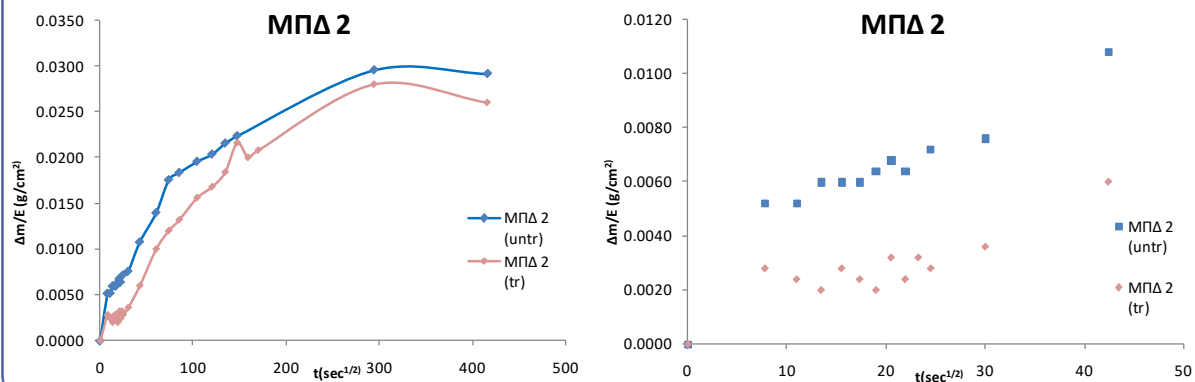
### ΜΠΑ2(Treated)

#### Χρωματόμετρο

ΜΠΑ 2				ΜΠΑ 2 (FX)				ΔΕ* FX			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
Average	75.573	2.056	10.830	Average	77.828	1.643	7.052	5.085	0.171	14.273	4.419
STDEV	3.204	0.308	0.698	STDEV	2.333	0.181	0.490	0.757	0.016	0.043	0.904

Και σε αυτό το δείγμα παρατηρείται ότι η τιμή του ΔΕ\* είναι μεγαλύτερη του 3. Με αυτό το αποτέλεσμα καταλαβαίνουμε ότι οι χρωματικές αλλαγές είναι ορατές με γυμνό οφθαλμό.

### Τριχοειδή αναρρίχηση



Για το δοκίμιο ΜΠΔ2, λαμβάνουμε ένα πιο ξεκάθαρο αποτέλεσμα για την τριχοειδή αναρρίχηση. Και ο συντελεστής, αλλά και όλο το φάσμα του διαγράμματος, βρίσκεται κάτω από τις τιμές των αρχικών μετρήσεων.

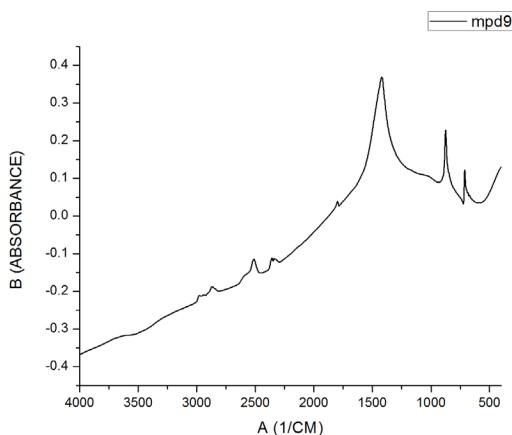
## Χημική ανάλυση

### ΜΠΔ9(Untreated)

#### FTIR

Στα untreated δείγματα παρατηρείται η ύπαρξη:

- ασβεστίτη με τις κορυφές γύρω από το 1421, το 875, το 712

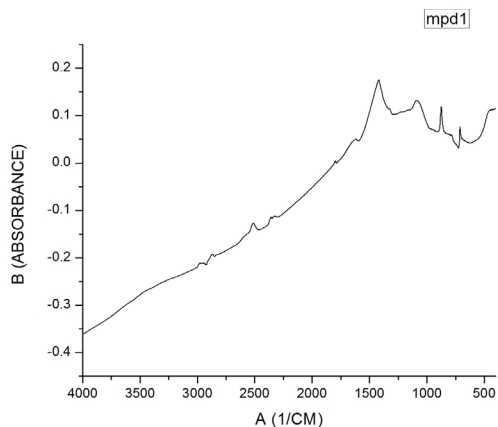


Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
mpd9	2511.19	-60.5238	3.3493	-0.1147	0.0453
	1420.04	123.9252	15.5548	0.3689	0.2485
	873.65	13.2938	3.8907	0.228	0.1416
	709.55	6.0929	2.4365	0.1134	0.0806

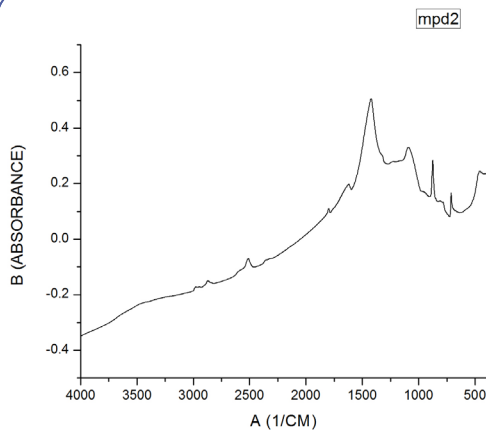
### ΜΠΔ1/ΜΠΔ2 (Treated)

Στα treated δείγματα παρατηρείται :

- ασβεστίτης στις κορυφές γύρω από το 1421, το 875, το 712
- επιπλέον η κορυφή γύρω στο 1620 που φανερώνει τα νερά από το οξαλικό οξύ.
- Επίσης, η ύπαρξη του Si-O-Si γίνεται φανερή με την κορυφή γύρω από το 1090.

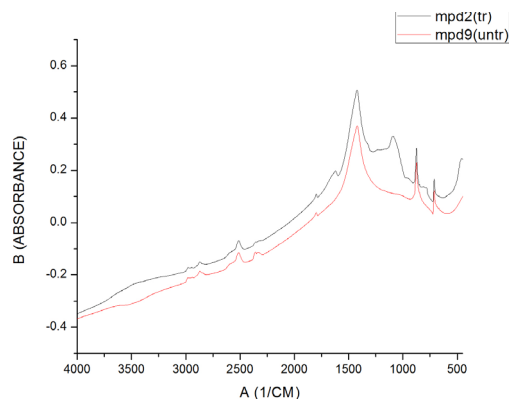


Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
mpd1	1417	34.6347	12.6785	0.1792	0.1014
	1087	35.3091	7.0495	0.132	0.0494
	875	11.4814	-1.2619	0.1247	0.059
	711	3.4248	1.0748	0.0849	0.0551



Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
mpd2	1621	28.3416	-0.5363	0.1993	0.0278
	1419	107.9067	35.2944	0.5068	0.2787
	1090	94.0058	15.5706	0.3304	0.119
	874	9.9734	2.5217	0.3003	0.1539
	710	9.4818	2.4287	0.178	0.1051

### Σύγκριση



Και από τη σύγκριση των δύο καμπυλών είναι φανερή η ύπαρξη του στερεωτικού υλικού από τις εξής κορυφές:

- γύρω στο 1620 που φανερώνει τα νερά από το οξαλικό οξύ.
- γύρω από το 1090 γίνεται φανερή η ύπαρξη του Si-O-Si

### 5.2.3. Δοκίμια με Νεώτερο Πεντελικό μάρμαρο (N-Π)

#### Ν ομάδα

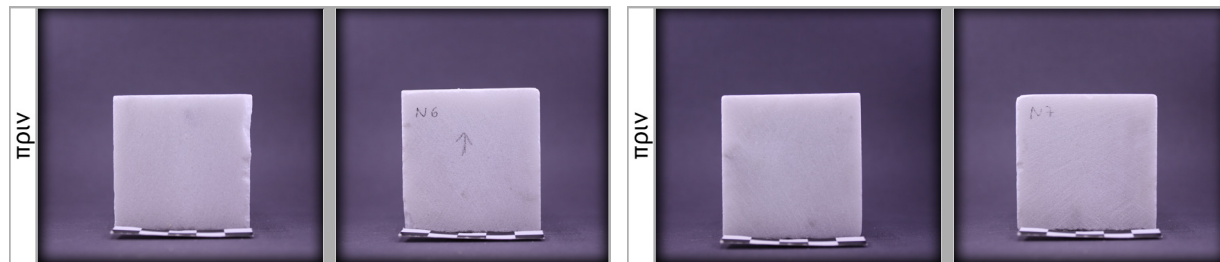
Μακροσκοπική ανάλυση

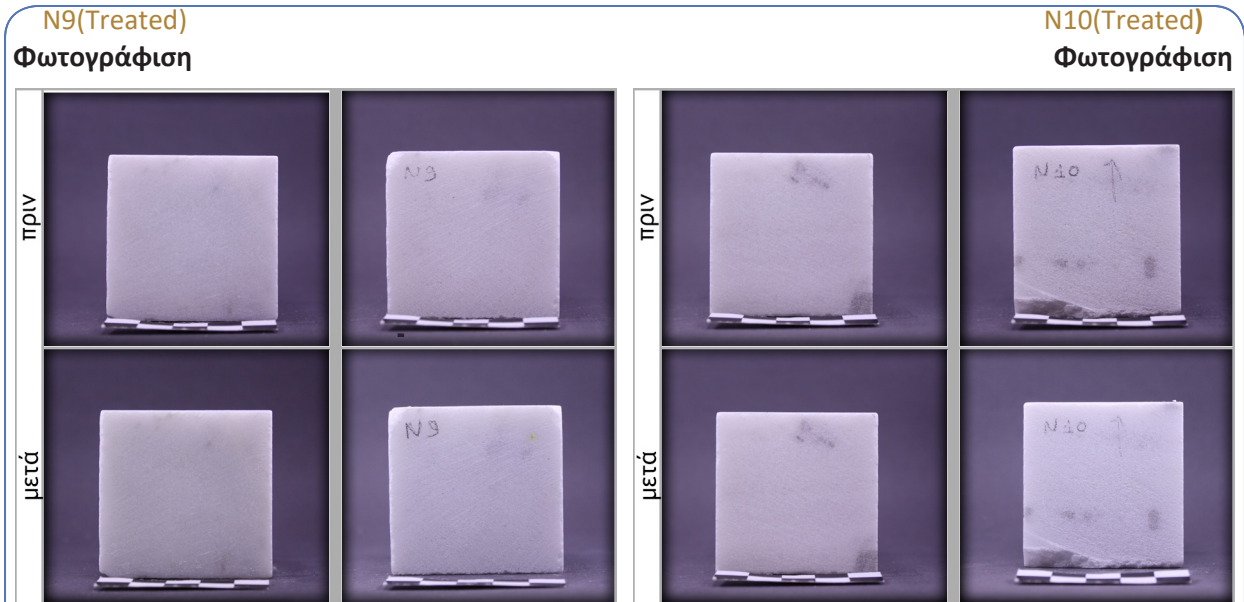
N6(Untreated)

Φωτογράφιση

N7(Untreated)

Φωτογράφιση



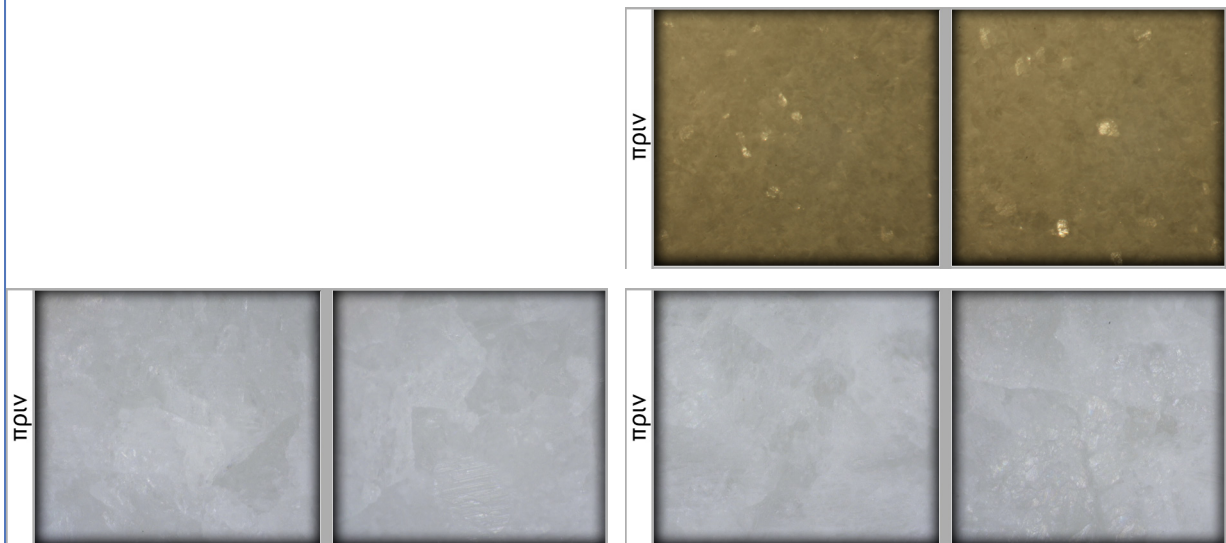


Τα μάρμαρα που εξετάστηκαν ανήκουν στην κατηγορία των νέων πεντελικών μαρμάρων. Από τη μακροσκοπική ανάλυση φαίνεται ότι η όψη των δοκιμών δεν αλλοιώθηκε, μετά από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού. Δηλαδή, δεν παρατηρήθηκε ούτε χρωματική αλλαγή, ούτε κάποια απώλεια υλικού.

Μικροσκοπική ανάλυση

N6(Untreated)  
Μικροσκόπιο\Dinolite

N7(Untreated)  
Μικροσκόπιο\Dinolite





N9(Treated)

Μικροσκόπιο\Dinolite



N10(Treated)

Μικροσκόπιο\Dinolite



Ακόμη και η μικροσκοπική ανάλυση, επιβεβαιώνει την καλή κατάσταση της επιφάνειας των δοκιμίων μετά την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού, δηλαδή επιφάνειες χωρίς ρηγματώσεις ή άλλες αλλοιώσεις.

Φυσικοχημική ανάλυση

**Φυσική ανάλυση**

N6(Untreated)

UPV Test

Sample N6 DATA						
	Lenght (m)	Depth (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (before- after) (kg)	Density (before- after) (kg/m <sup>3</sup> )
N6 UNTR	0.0510	0.0490	0.0025	0.0001	0.34439	2702.1789

UNTREATED				
	Measure 1	Measure 2	Measure 3	Measure 4
Time (μs)	13.9	13.9	13.9	13.9
Veloc. (m/s)	3600	3600	3600	3600

UNTREATED		
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
2702.1789	3600	35.0202

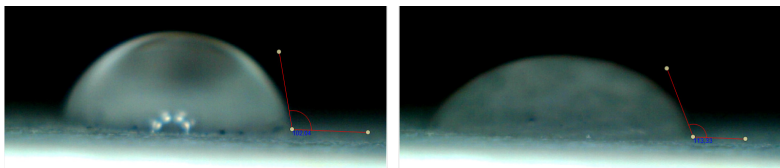
**Χρωματόμετρο**

N6			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	89.108	-0.502	-0.725
STDEV	0.355	0.036	0.106

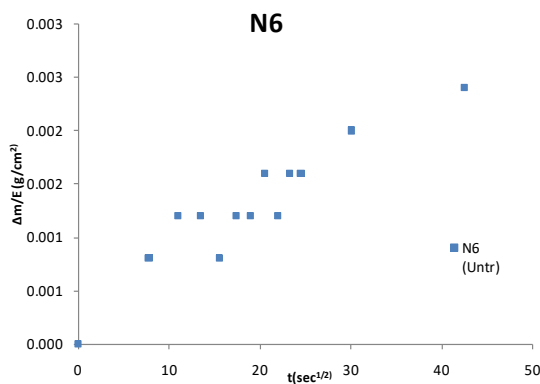
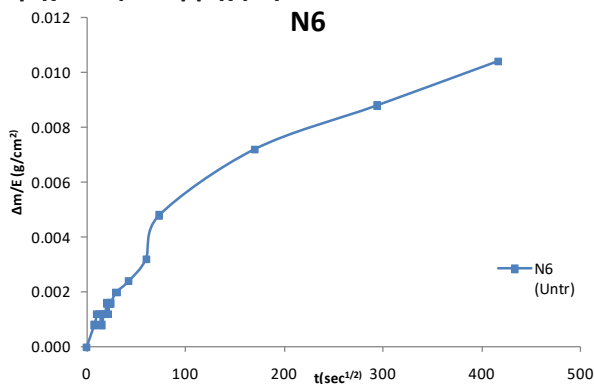
Παρατηρείται ότι οι συντελεστές a\*(D65) και b\*(D65), έχουν πολύ χαμηλές τιμές, ενώ αντίθετα το συντελεστής λευκού χρώματος, L\*(D65) είναι αρκετά υψηλός, δικαιολογώντας έτσι και το λευκό χρώμα των Πεντελικών μαρμάρων.

**Υδροφοβικότητα (contact angle)**

N6		
	0sec	20sec
Average	76	68
STDEV	2.213	1.188



Είναι φανερό από τις τιμές που παίρνουμε ότι η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη. Όμως βλέπουμε ότι και ύστερα από τα είκοσι δευτερόλεπτα δεν έχει απορροφηθεί όλη η ποσότητα νερού, δείχνοντάς μας έτσι ότι το πεντελικό νεώτερο μάρμαρο δεν απορροφά πολύ γρήγορα το νερό.

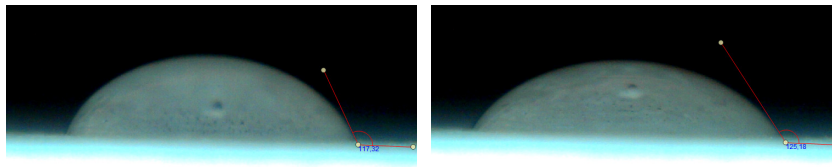
**Τριχοειδή αναρρίχηση****Χρωματόμετρο**

N7			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	88.173	-0.501	-0.839
STDEV	0.287	0.054	0.141

Λαμβάνουμε τιμές παρόμοιες με το δείγμα N6. Και εδώ ο συντελεστής του λευκού χρώματος είναι αρκετά υψηλός.

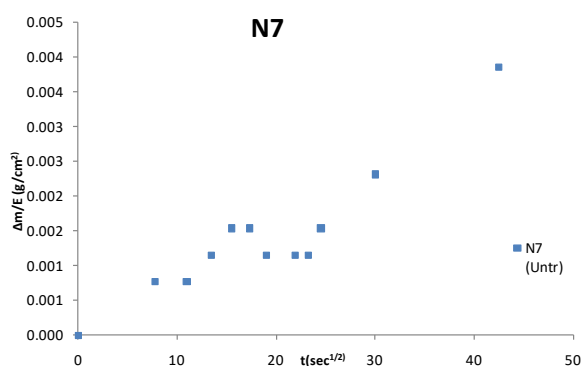
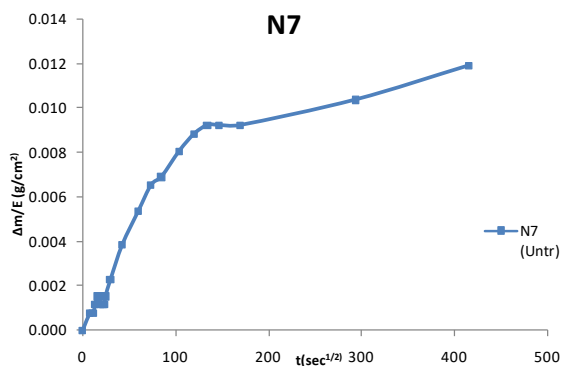
**Υδροφοβικότητα (contact angle)**

N7		
	0sec	20sec
Average	63.710	56.825
STDEV	1.457	2.835



Και σε αυτό το δείγμα κάνουμε τις ίδιες παρατηρήσεις με το δείγμα N6 ως προς τη υδροφοβικότητα, αλλά και την πιο αργή απορρόφηση του νερού από την επιφάνεια.

**Τριχοειδή αναρρίχηση**



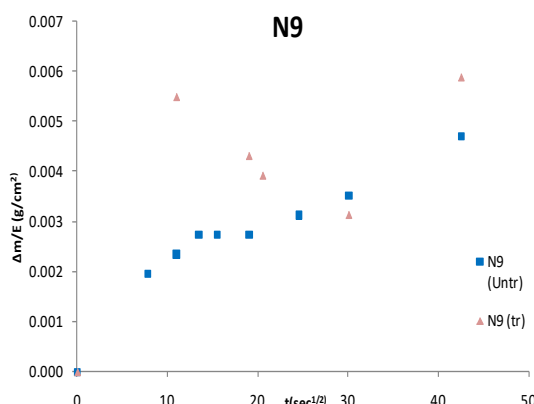
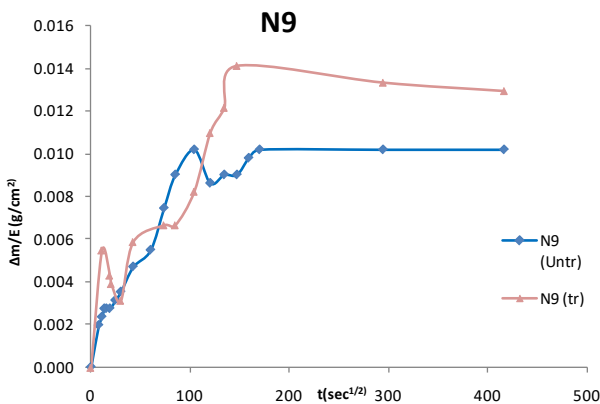
### N9(Treated)

#### Χρωματόμετρο

N9				N9 FX				ΔΕ* FX			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
Average	87.895	-0.547	-0.611	Average	87.009	-0.607	0.153	0.785	0.004	0.584	1.171
STDEV	0.507	0.022	0.132	STDEV	0.624	0.049	0.172	0.014	0.001	0.002	0.126

Όπως ήταν αναμενόμενο και από την μακροσκοπική εξέταση, οι αλλοιώσεις χρώματος στην επιφάνεια του δοκιμίου από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού είναι πάρα πολύ μικρές. Ο συντελεστής ΔΕ\* μας επιβεβαιώνει ακόμα περισσότερο ότι δεν είναι ορατές από το ανθρώπινο μάτι, δίνοντάς μας τιμές μικρότερες του 3.

#### Τριχοειδή αναρρίχηση



Το διάγραμμα της τριχοειδούς αναρρίχησης για το δοκίμιο, ύστερα από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού, παρουσιάζει μια ιδιομορφία σε σχέση με το διάγραμμα πριν την εφαρμογή και σχεδόν πάντα μεγαλύτερες τιμές, όπως και ο συντελεστής.

### N10(Treated)

#### Χρωματόμετρο

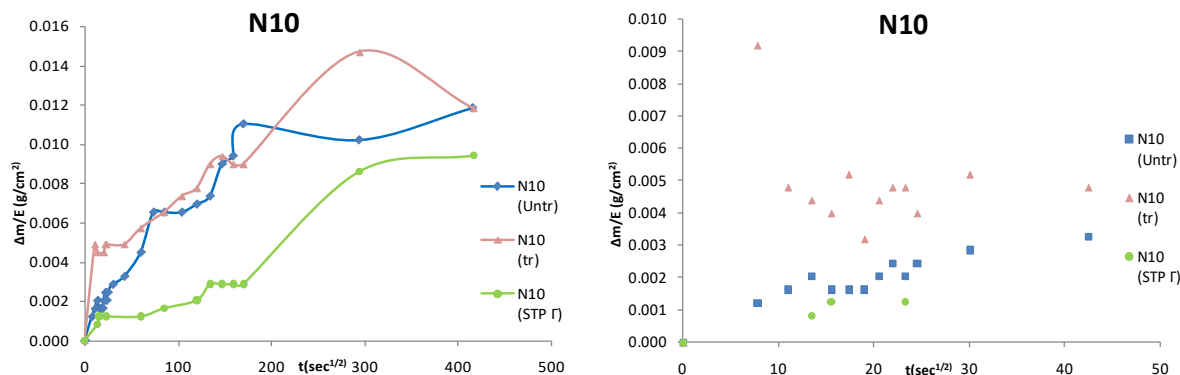
N10				N10 FX				ΔΕ* FX			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔE* (Av.)
Average	89.016	-0.466	-0.742	Average	88.748	-0.503	-0.124	0.072	0.001	0.382	0.675
STDEV	0.689	0.058	0.092	STDEV	0.552	0.056	0.173	0.019	0.000	0.007	0.160

N10 STP				ΔΕ* STP			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔE* (Av.)
Average	87.576	-0.489	0.486	2.074	0.001	1.508	1.893
STDEV	0.509	0.039	0.191	0.033	0.000	0.010	0.206

Στο δοκίμιο αυτό εκτός από την εφαρμογή του FX, από το οποίο και εδώ λαμβάνουμε τιμές κάτω του 3, έχουμε και την εφαρμογή του STP(Γ). Όμως και εδώ λαμβάνουμε τιμές πολύ μικρότερες του 3.

### Τριχοειδή αναρρίχηση



Το διάγραμμα της τριχοειδούς αναρρίχησης για το δοκίμιο, ύστερα από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού, παρουσιάζει μια ιδιομορφία σε σχέση με το διάγραμμα πριν την εφαρμογή και σχεδόν πάντα μεγαλύτερες τιμές, όπως και ο συντελεστής. Με την εφαρμογή όμως, του STP (Γ), παρατηρούμε ότι και το διάγραμμα και ο συντελεστής είναι εμφανώς μικρότερα του αρχικού, δίνοντας μας πάντα μικρότερες τιμές.

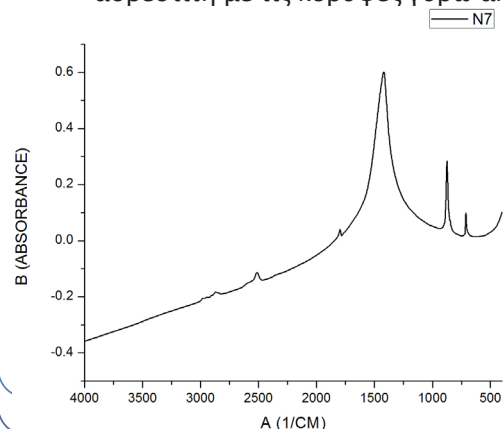
### Χημική ανάλυση

#### N7(Untreated)

#### FTIR

Στο untreated δείγμα παρατηρείται η ύπαρξη:

- ασβεσίτη με τις κορυφές γύρω από το 1421, το 875, το 712.

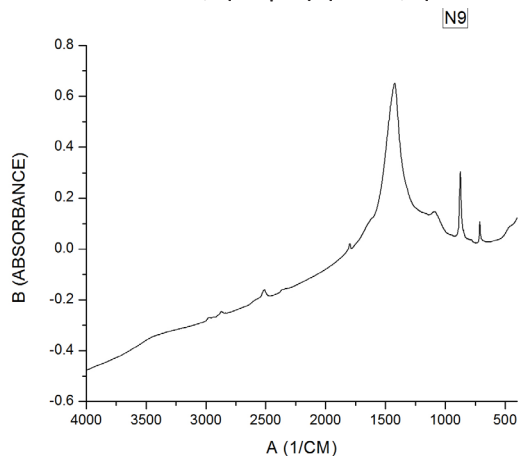


Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
N7	1419	150.2044	15.0611	0.6042	0.4462
	875	12.1158	6.5876	0.3075	0.2734
	711	3.0968	0.4846	0.1264	0.1109

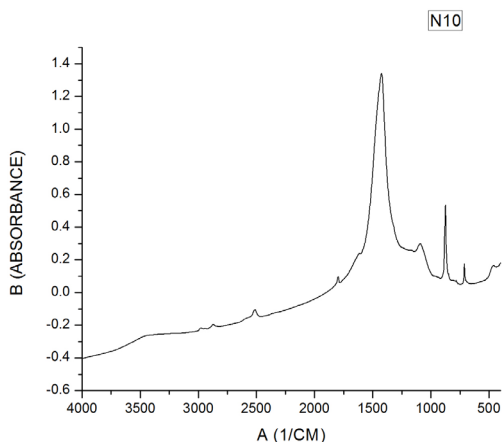
### N9/N10 (Untreated)

Στα treated δείγματα παρατηρείται :

- ασβεστίτης
- επιπλέον, η κορυφή 1090, η οποία φανερώνει ύπαρξη του Si-O- Si.

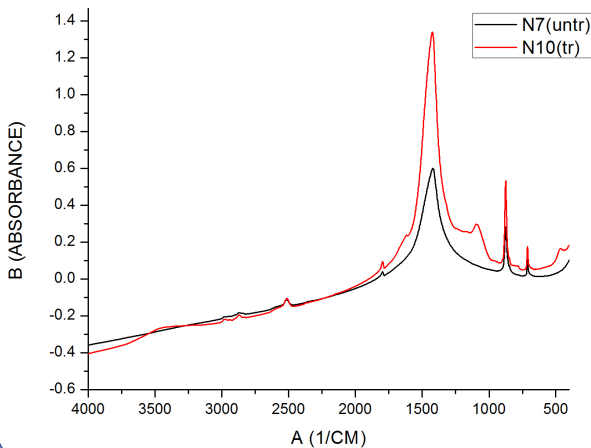


Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
N9	1419	146.4037	103.8791	0.6561	0.5814
	1090	17.8951	2.8574	0.1464	0.0364
	875	12.3785	5.3393	0.3318	0.2873
	711	3.5982	1.6012	0.13	0.1101



Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
N10	1424	281.8456	118.3767	1.346	1.0868
	1090	31.23	6.4565	0.2972	0.0919
	875	21.2671	8.2958	0.6026	0.5241
	711	6.2799	2.347	0.2185	0.175

### Σύγκριση



Και από τη σύγκριση των δύο καμπυλών είναι φανερό η ύπαρξη του στερεωτικού υλικού από τις εξής κορυφές:

- γύρω στο 1620 που φανερώνει τα νερά από το οξαλικό οξύ.
- γύρω από το 1090 γίνεται φανερό η ύπαρξη του Si-O-Si



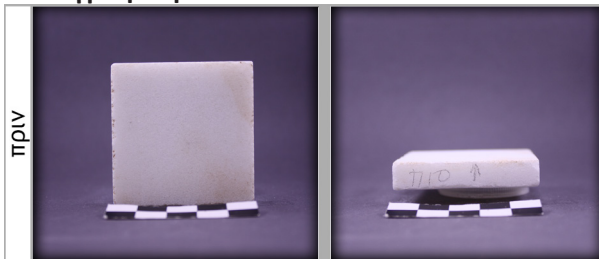
#### 5.2.4. Δοκίμια Νεώτερου Πεντελικού μαρμάρου με τεχνητή πάτινα

##### Π ομάδα

Μακροσκοπική ανάλυση

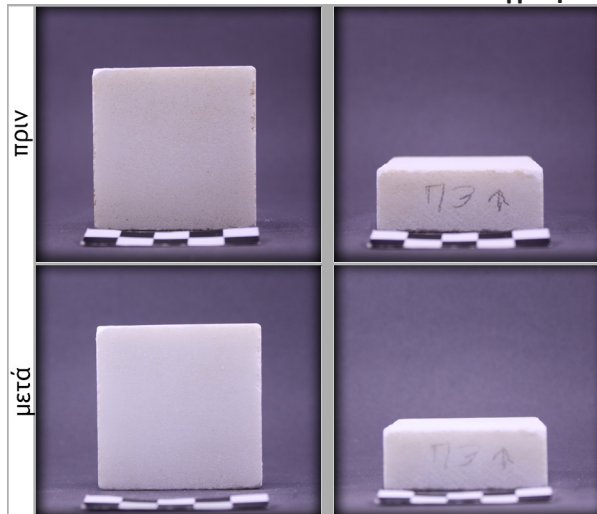
Π10(Untreated)

Φωτογράφιση



Π3(Treated)

Φωτογράφιση

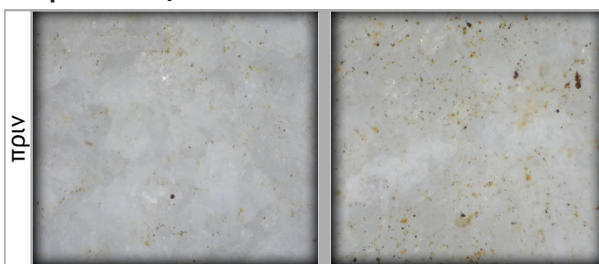


Δεν υπάρχει κάποια εμφανή αλλαγή ή αλλοίωση από την εφαρμογή του υλικού.

Μικροσκοπική ανάλυση

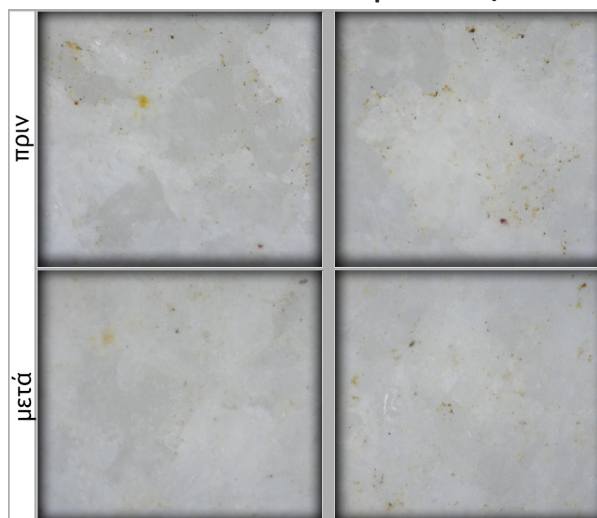
Π10(Untreated)

Μικροσκόπιο/Dino-lite



Π3(TreatedSTP)

Μικροσκόπιο/Dino-lite



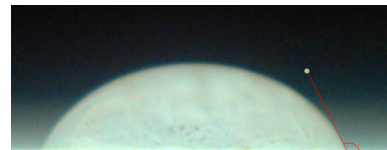
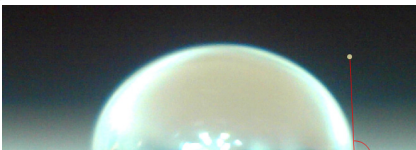
Η μικροσκοπική ανάλυση δεν μας δείχνει ούτε ρηγματώσεις, ούτε χρωματικές αλλοιώσεις. Ίσως φαίνονται πιο αχνά τα σημάδια πάνω στην επιφάνεια, λόγω του ότι έχουν καλυφθεί από το ημιδιάφανο υλικό εφαρμογής STP(Γ).

## Φυσική ανάλυση

### Π10(Untreated)

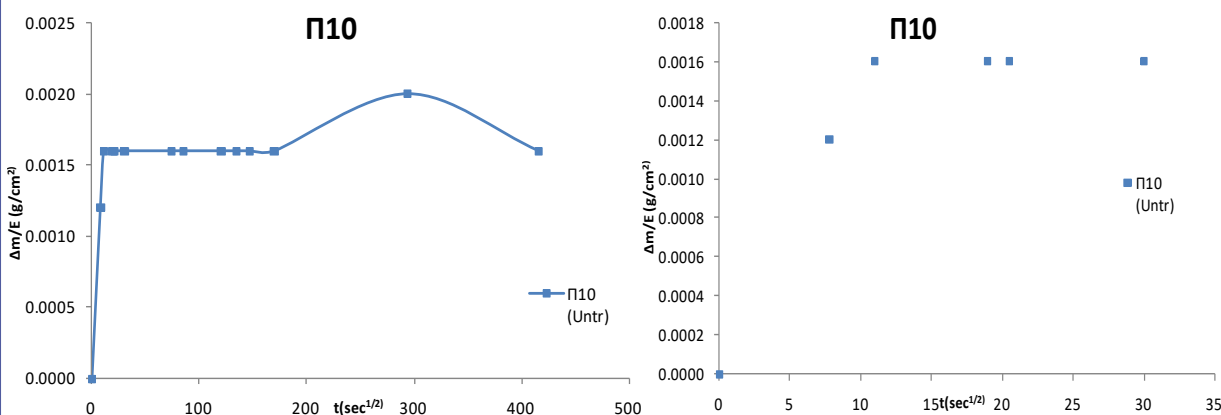
#### Υδροφοβικότητα (contact angle)

Π10		
	0sec	20sec
Average	89.620	65.280
STDEV	3.083	2.758



Η επιφάνεια του δοκιμίου χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη, όμως παρατηρούμε ότι εμφανίζει μικρή απορρόφηση του νερού.

#### Τριχοειδή αναρρίχηση



### Π3(Treated)

#### Χρωματόμετρο

Π3			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	86.569	0.076	3.585
STDEV	1.055	0.198	0.920

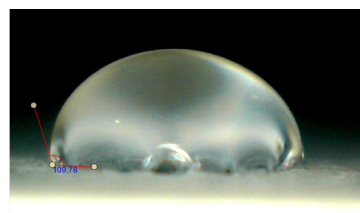
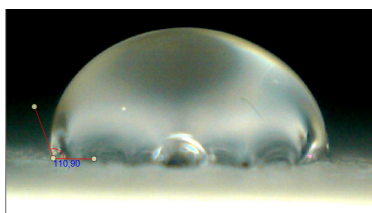
Π3 (STP)			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Average	87.103	-0.232	3.234
STDEV	0.764	0.144	0.648

ΔΕ* STP			
	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)
Average	0.285	0.095	0.123
STDEV	0.085	0.003	0.074

Από την εφαρμογή του STP(Γ), δεν παρατηρείται διαφορά στην απόχρωση της επιφάνειας του δοκιμίου, και ο συντελεστής της διαφοράς μας δίνει πολύ χαμηλές τιμές.

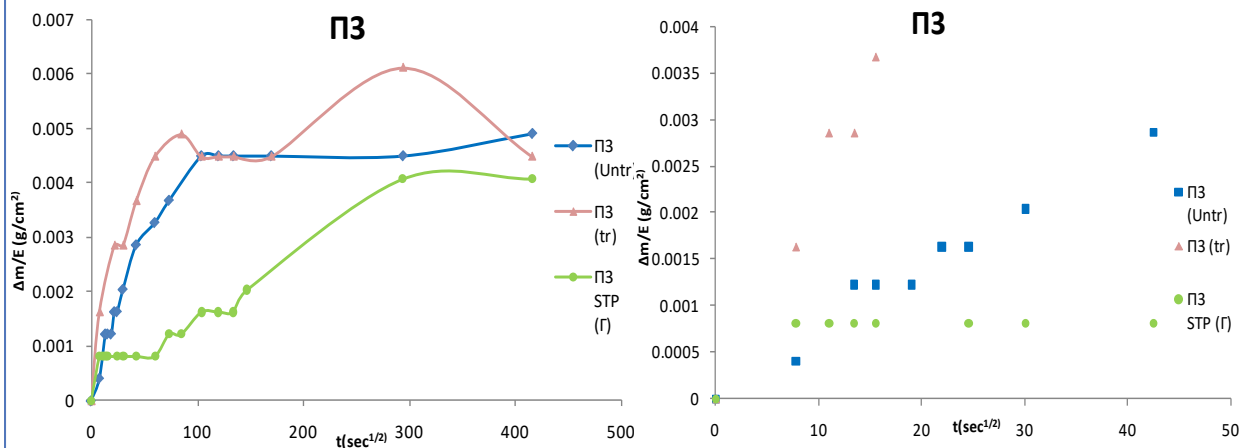
#### Υδροφοβικότητα (contact angle)

Π3		
	0sec	20sec
Angle	110.9	109.78



Είναι φανερό ότι η εφαρμογή του STP(Γ), βοηθά την επιφάνεια του δοκιμίου να γίνει υδρόφοβη.

## Τριχοειδή αναρρίχηση



Το διάγραμμα της τριχοειδούς αναρρίχησης για το δοκίμιο, ύστερα από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού, παρουσιάζει μια ιδιομορφία σε σχέση με το διάγραμμα πριν την εφαρμογή και σχεδόν πάντα μεγαλύτερες τιμές, όπως και ο συντελεστής. Με την εφαρμογή όμως, του STP (Γ), παρατηρούμε ότι και το διάγραμμα είναι εμφανώς μικρότερο του αρχικού. Ο συντελεστής παρόλα αυτά, αρχικά για τα πρώτα δευτερόλεπτα μας δίνει κάποιες τιμές μεγαλύτερες, αλλά στη συνέχεια είναι εμφανώς μικρότερος του αρχικού.

## Χημική ανάλυση

Π10(Untreated)/Π3(Treated)

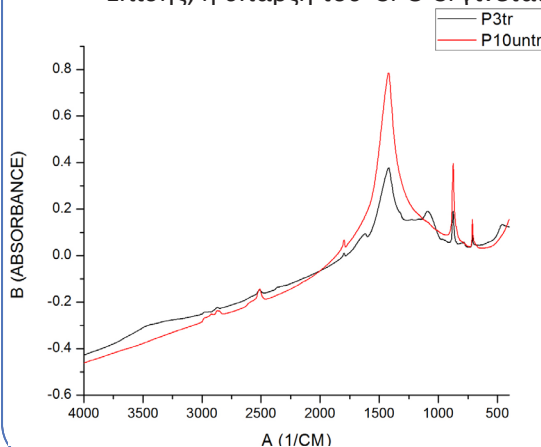
## FTIR

Στο untreated δείγμα παρατηρείται η ύπαρξη:

- ασβεστίτη με τις κορυφές 1421,875,712.

Στο treated δείγμα παρατηρείται:

- επιπλέον από τον ασβεστίτη
- η κορυφή 1619, που φανερώνει τα νερά από το οξαλικό οξύ.
- Επίσης, η ύπαρξη του Si-O-Si γίνεται φανερή με την κορυφή 1088.



Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
Π10	1421	219.6239	64.4253	0.7902	0.6141
	874	15.1742	7.4891	0.4277	0.3468
	712	4.0352	2.0446	0.2054	0.1745

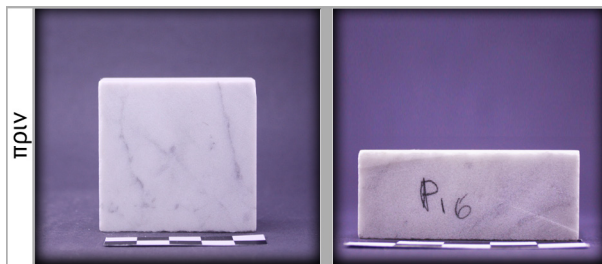
Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
Π3	1619	9.2209	1.0626	0.096	0.0234
	1421	72.1493	34.1661	0.3806	0.2624
	1088	48.2251	5.7249	0.1907	0.0735
	874	6.3712	2.8338	0.2059	0.155
	712	3.0386	0.9102	0.1117	0.0772

### 5.2.5. Δοκίμια με Μάρμαρο Carrara (P)

Μακροσκοπική ανάλυση

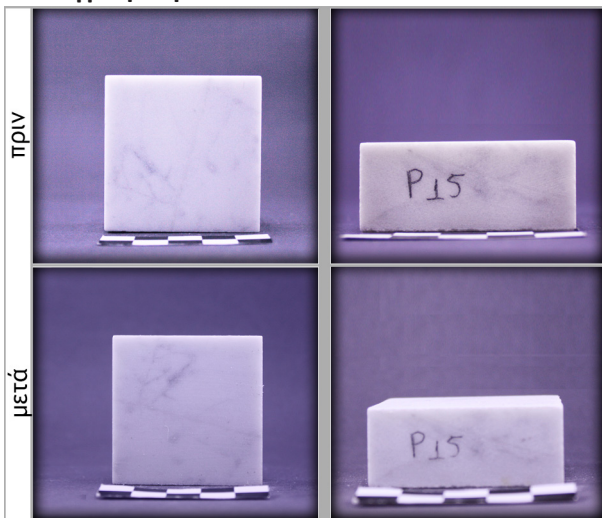
P16(Untreated)

Φωτογράφιση



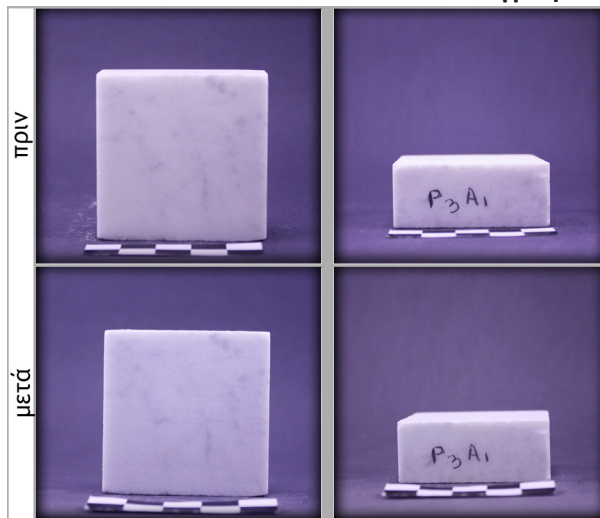
P15(Treated)

Φωτογράφιση



P3A1(Treated)

Φωτογράφιση

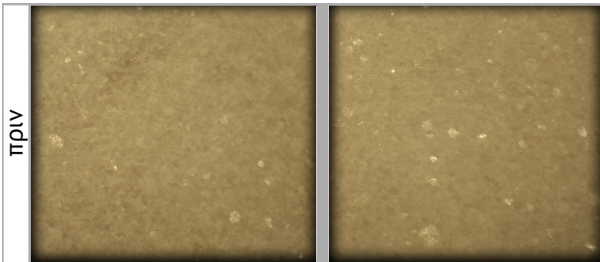
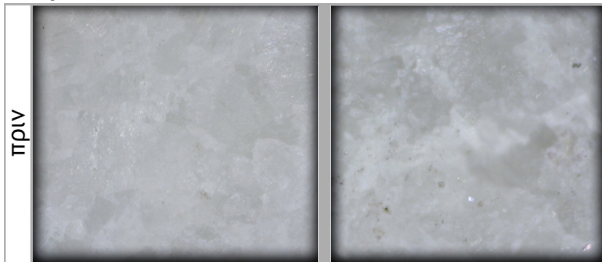


Η μακροσκοπική ανάλυση δεν μας δείχνει κάποια αλλοίωση, ή αλλαγή της επιφάνειας και του δοκιμίου, ύστερα από την εφαρμογή.

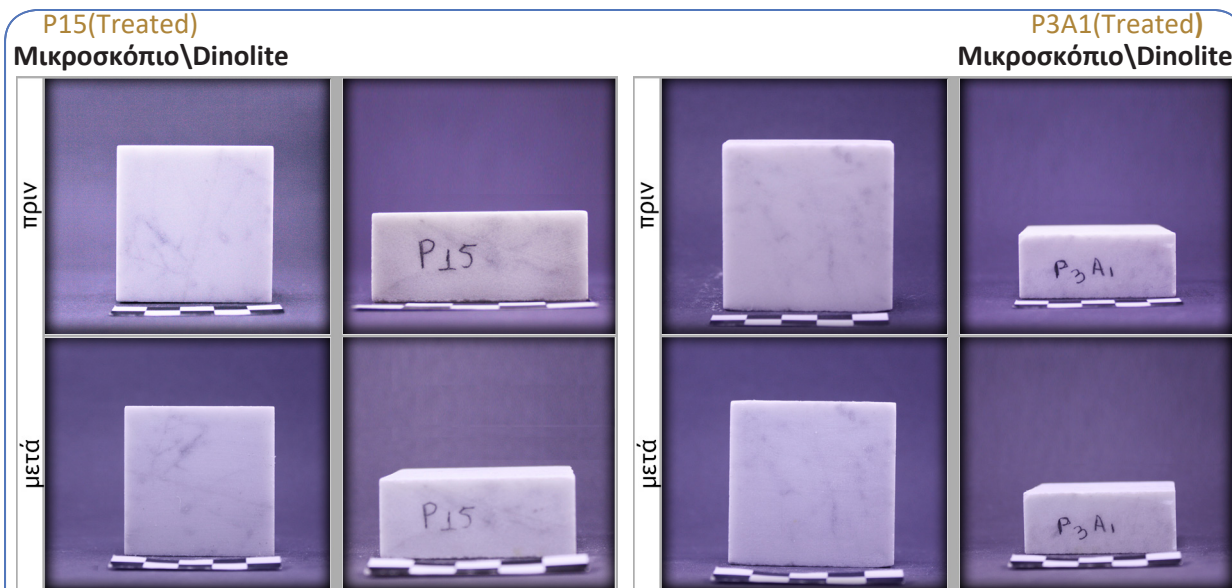
Μικροσκοπική ανάλυση

P16(Untreated)

Μικροσκόπιο\Dinolite







Από την μικροσκοπική ανάλυση, δεν παρατηρείται κάποια αλλοίωση ή αλλαγή στην επιφάνεια των δοκιμών που έχουν υποστεί επεξεργασία.

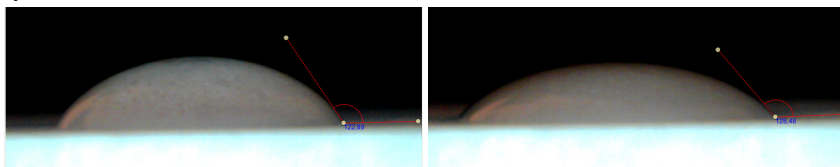
Φυσικοχημική ανάλυση

### Φυσική ανάλυση

**P16(Untreated)**

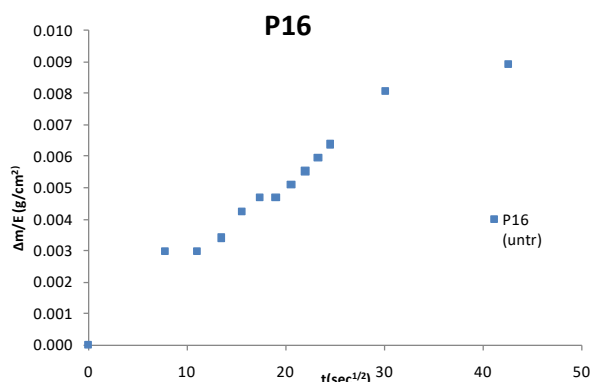
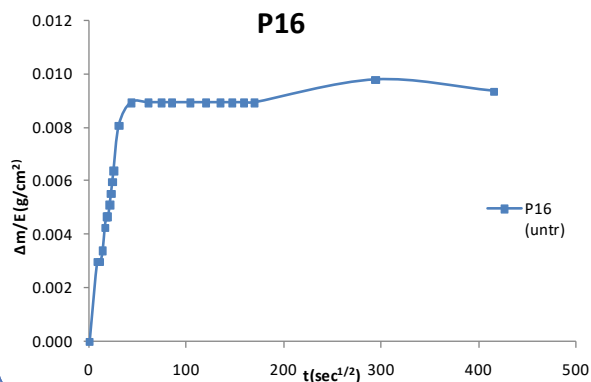
**Υδροφοβικότητα (contact angle)**

P16		
	0sec	20sec
Average	60.723	53.883
STDEV	6.257	10.869



Η επιφάνεια του δοκιμίου χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη, όμως παρατηρούμε ότι εμφανίζει μικρή απορρόφηση του νερού μέσα στα 20 πρώτα δευτερόλεπτα.

**Τριχοειδή αναρρίχηση**





## P15(Treated)

### Χρωματόμετρο

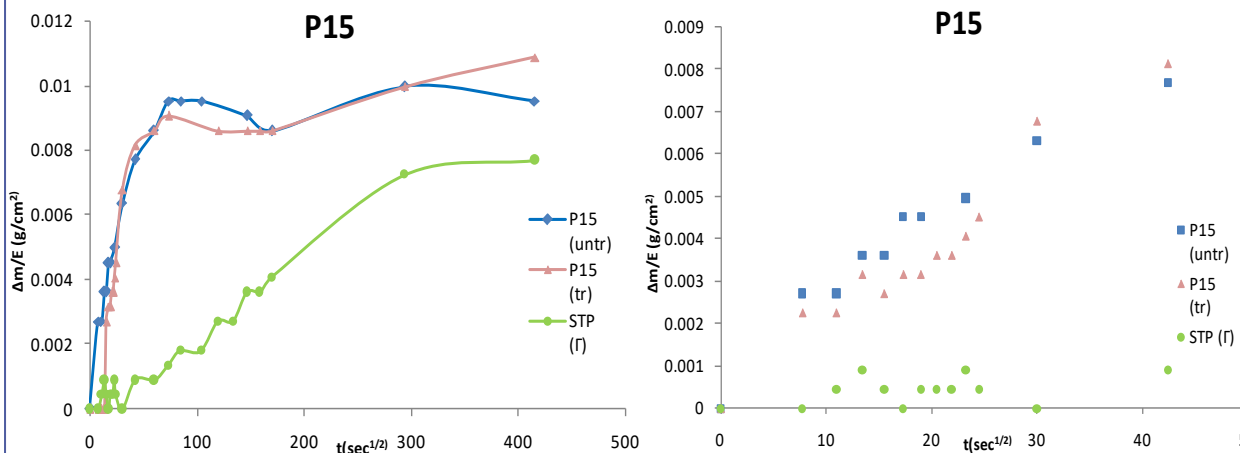
P15				P15 FX				ΔΕ* FX			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
Average	87.722	-0.566	0.649	Average	86.442	-0.580	0.856	1.638	0.000	0.043	1.297
STDEV	1.090	0.087	0.287	STDEV	1.324	0.087	0.485	0.055	0.000	0.039	0.306

P15 STP				ΔΕ* STP			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
Average	86.386	-0.594	1.234	1.785	0.001	0.342	1.459
STDEV	1.212	0.044	0.242	0.015	0.002	0.002	0.137

Τα αποτελέσματα του χρωματόμετρου μας δείχνουν ότι ακριβώς παρατηρήθηκε και από τις δύο προηγούμενες μελέτες, σε ότι αφορά το χρωματισμό της επιφάνειας. Ο συντελεστής του ΔΕ\*, και για το FX και STP(Γ), μας δίνει τιμές πιο μικρές από το 3.

### Τριχοειδή αναρρίχηση



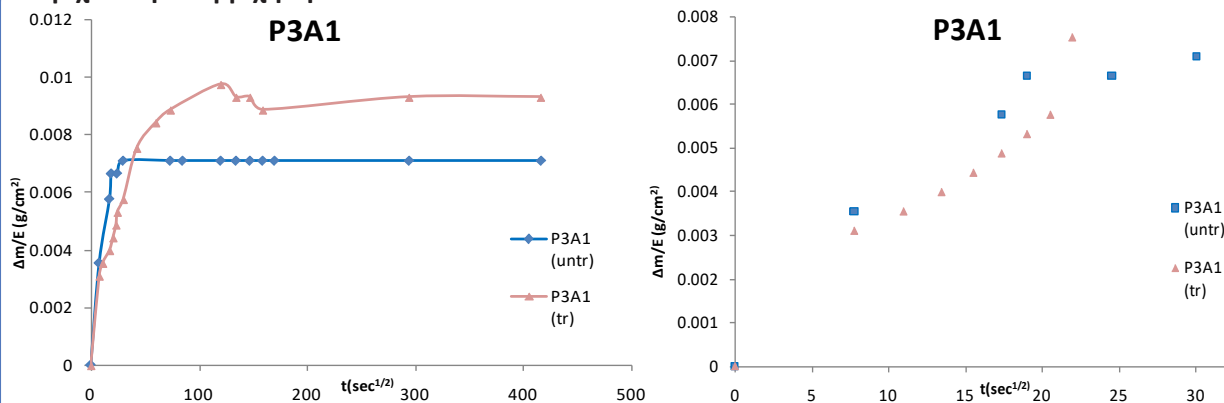
Από το διάγραμμα της τριχοειδούς αναρρίχησης παρατηρείται, ότι σχεδόν σε όλο το φάσμα, το διάγραμμα μετά την εφαρμογή του FX, διατηρεί τιμές κάτω του αρχικού, εκτός από λίγες εξαιρέσεις. Πάντως ο συντελεστής είναι φανερά μικρότερος του αρχικού. Όσον αφορά το διάγραμμα και τον συντελεστή της τριχοειδούς για το STP(Γ), οι τιμές τους είναι αρκετά πιο χαμηλές από τις αρχικές.

## P3A1(Treated)

### Χρωματόμετρο

P3A1				P3A1 FX				ΔΕ* FX			
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔL*(D65)	Δa*(D65)	Δb*(D65)	ΔΕ* (Av.)
Average	86.978	-0.510	1.131	Average	86.497	-0.580	0.678	0.231	0.005	0.205	0.664
STDEV	1.082	0.029	0.245	STDEV	0.947	0.043	0.374	0.018	0.000	0.017	0.187

Και σε αυτό το δοκίμιο, λαμβάνουμε τις αναμενόμενες τιμές, δηλαδή τιμές κάτω του 3, μη αντιληπτές από το μάτι.

**Τριχοειδή αναρρίχηση**

Από το διάγραμμα της τριχοειδούς αναρρίχησης παρατηρείται ότι, ενώ αρχικά λαμβάνουμε τιμές μικρότερες για την καμπύλη ύστερα από την εφαρμογή, από τη μέση περίπου και μετά οι τιμές ξεπερνούν τις αρχικές. Από την άλλη ο συντελεστής τριχοειδούς μας δείχνει την ακριβώς αντίθετη.

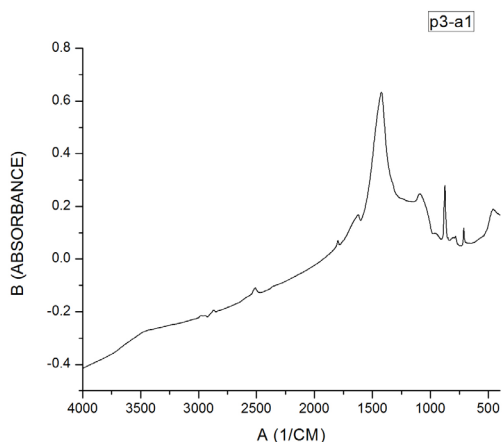
**Χημική ανάλυση****FTIR**

Στο untreated δείγμα παρατηρείται η ύπαρξη:

- ασβεστίτη με τις κορυφές 1421,875,712.

Στο treated δείγμα παρατηρείται:

- επιπλέον από τον ασβεστίτη
- η κορυφή 1619, που φανερώνει τα νερά από το οξαλικό οξύ.
- Επίσης, η ύπαρξη του Si-O-Si γίνεται φανερή με την κορυφή 1088.

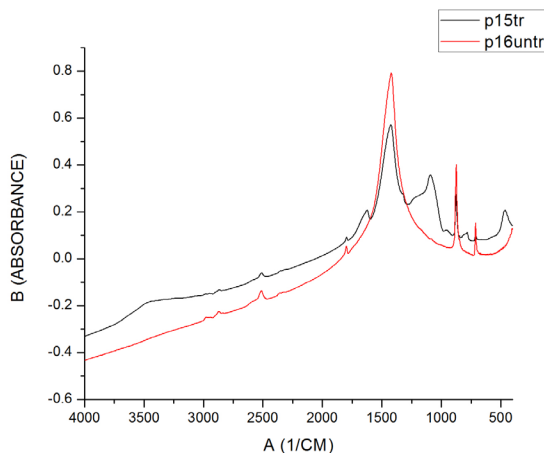


Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)	High (A)		
P3-A1 (tr)	1624	21.0873	0.2723	0.1691	0.0327
	1421	115.9297	55.4115	0.6357	0.4356
	1088	39.469	6.1847	0.2481	0.0677
	874	8.1145	3.9808	0.3045	0.235
	710	3.4595	0.9745	0.1238	0.0726

## Σύγκριση

Π10(Untreated)/Π3(Treated)

FTIR



Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
P16 (untr)	1421	192.6756	65.2971	0.7923	0.6399
	874	12.5694	7.9707	0.402	0.3609
	712	3.9826	0.6515	0.1537	0.136

Sample	Abscissa	Area (A.cm-1)		High (A)	
		Total	Corrent	Total	Corrent
P15 (tr)	1624	26.7268	2.6835	0.2124	0.0576
	1423	109.8531	47.434	0.5746	0.3726
	1093	88.5699	24.5234	0.3578	0.19
	874	8.6826	3.3904	0.2973	0.206
	712	4.2056	0.7495	0.1482	0.0734

## 5.3. Εφαρμογές in situ

Εκτός από τις εφαρμογές των νανοϋλικών στα δείγματα και τις αναλύσεις στο εργαστήριο, έγιναν εφαρμογές σε λίθους αλλά και σε κονιάματα στο πεδίο. Η αποτελεσματικότητα των στερεωτικών υλικών ελέγχεται με το σύστημα του scotch-tape. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν δύο από τις εφαρμογές που έχουν γίνει και έχουν εξεταστεί με τον τρόπο αυτό.

## 5.3.1. Εφαρμογή στον Κορμό

Ο Κορμός είναι αρχαιολογικός χώρος στο Ηράκλειο, όπου έγιναν εφαρμογές συντήρησης και αποκατάστασης, με κονιάματα συμβατά με τους λίθους, αλλά και τα προϊστορικά κονιάματα σύνδεσης που είχαν χρησιμοποιηθεί στο χώρο αυτό. Για την βελτίωση της στερέωσης των νέων κονιαμάτων, εφαρμόστηκε το στερεωτικό υλικό Surfarore Fx (solvent and water based). Το scotch-tape εφαρμόστηκε με σκοπό να ελεγχτεί η σταθερότητα των παλαιών και των νέων κονιαμάτων.



Εικόνα 5.1: Κάτοψη Κορμού, θέσεις εφαρμογής Scotch-tape



Εικόνα 5.2: Όψη Αρχαιολογικού χώρου, Κορμός



Εφαρμογή νέου κονιάματος



Εικόνα 5.3: Θέση Κομμού

### Φωτογραφική απεικόνιση



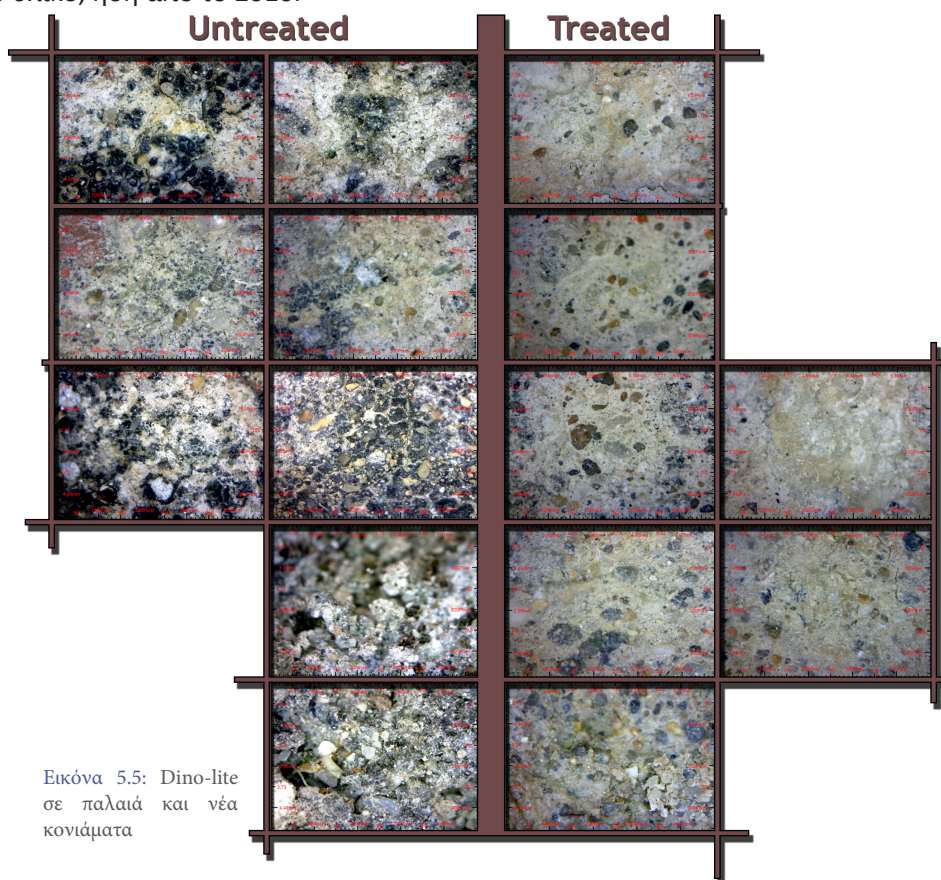
Εικόνα 5.4: Φωτογραφική απεικόνιση θέσεων Scotch-tape



Scotch Tape Κομμός					
Περιοχή εφαρμογής	Φιαλίδιο	Παλαιό/ Νέο κονίαμα	Μάζα πριν (g)	Μάζα μετά (g)	Διαφορά (g)
T3	1	παλαιό	6.26	6.79	0.53
	2	νέο	6.33	6.37	0.04
	3	νέο	6.27	6.31	0.04
T2	4	παλαιό	6.42	6.48	0.06
	5	νέο	6.24	6.36	0.12
T1	6	νέο	6.22	6.26	0.04
	7	παλαιό	6.34	6.44	0.10
T5	8	νέο	6.27	6.33	0.06
	9	παλαιό	6.30	6.55	0.25
T4	10	νέο	6.42	6.42	0.00
	11	παλαιό	6.34	6.48	0.14
	12	παλαιό	6.40	6.45	0.05

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα Scotch-Tape (Κομμός)

Από το τεστ αυτό παρατηρείται, ότι τα νέα κονιάματα στα οποία έχουν εφαρμοστεί και στερεωτικά υλικά, έχουν πολύ καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη σταθερότητα σε σχέση με τα παλαιά. Πρέπει ακόμη να αναφερθεί ότι, στα σημεία αυτά που επιλέχθηκαν για Scotch Tape, έγινε και έλεγχος με μικροσκόπιο, έτσι ώστε να δούμε την κατάσταση των παλαιών κονιαμάτων, στα οποία έχει εφαρμοστεί στερεωτικό υλικό, ήδη από το 2016.



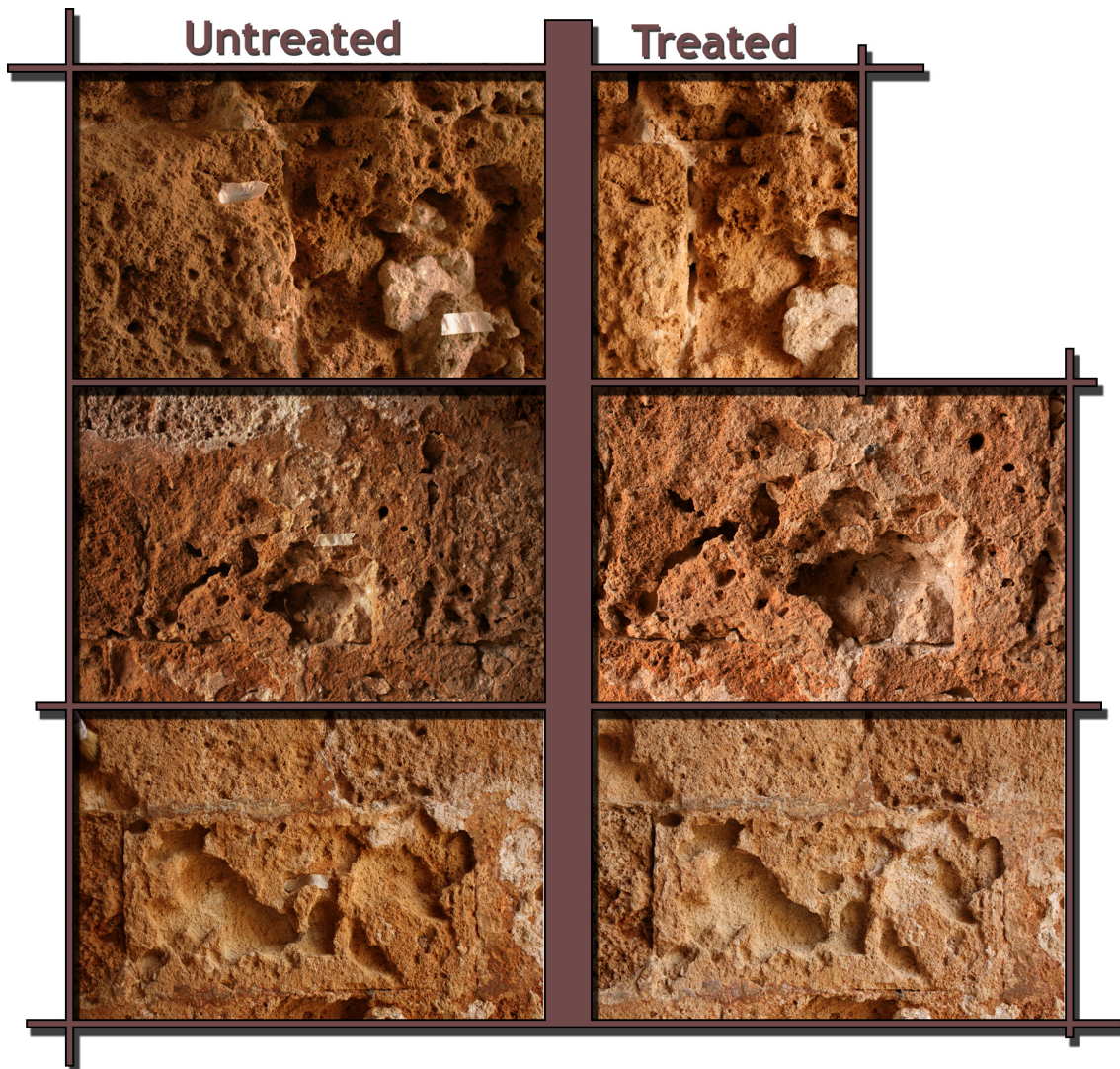
Εικόνα 5.5: Dino-lite σε παλαιά και νέα κονιάματα



Παρατηρείται ότι, στις περιοχές που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία, είναι εμφανής η παρουσία των μαύρων κρουστών, των βιολογικών εναποθέσεων, καθώς και διακρίνεται χαλάρωση της δομής των κονιαμάτων. Ύστερα από την εφαρμογή, είναι φανερή η καλύτερευση της όψης των κονιαμάτων. Οι μαύρες κρούστες και οι βιολογικές φθορές περιορίζονται, καθώς όπως αποδεικνύεται και από το τεστ του Scotch-tape, η δομή τους σταθεροποιείται και γίνεται πιο συμπαγής.

### 5.3.2. Εφαρμογή στον Προμαχώνα San Salvatore

Ο Προμαχώνας San Salvatore βρίσκεται στα δυτικά του Φρουρίου Φιρκά στο ενετικό λιμάνι της πόλης των Χανίων και κατασκευάστηκε από τους Γενοβέζους στις αρχές του 13ου αιώνα. Με σκοπό τη συντήρηση και την αποκατάσταση του μνημείου αυτού, έγιναν εφαρμογές με νανοϋλικά και ύστερα ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητά τους με το τεστ του Scotch-tape.



Εικόνα 5.6: Φωτογραφική απεικόνιση πριν και μετά την εφαρμογή

Scotch Tape San Salvatore										
	Before Treatment				Πρίν		After Treatment			Μετά
Περιοχή εφαρμογής	Φιαλίδιο	Μάζα πριν (g)	Μάζα μετά (g)		Διαφορά (g)		Μάζα πριν (g)	Μάζα μετά (g)		Διαφορά (g)
2	3	6.4232	6.4354		0.01220		6.48362	6.49319		0.00957
4	8	6.2829	6.3000		0.01711		6.45872	6.47245		0.01373
7	9	6.5127	6.5226		0.00990		6.37491	6.38448		0.00957
10	12	6.5230	6.6610		0.13800		6.36294	6.36328		0.00034

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα Scotch-Tape (San Salvatore)

Από τη μελέτη φαίνεται ότι το υλικό καταφέρνει να σταθεροποιήσει τη δομή του λίθου, αν και ο λίθος που έχει χρησιμοποιηθεί στον προμαχώνα, είναι ψαμμίτης, δηλαδή λίθος που παρουσιάζει μεγάλη αποσάθρωση. Επίσης, παρατηρείται ότι το υλικό που εφαρμόστηκε, δεν προκάλεσε χρωματική αλλοίωση στους λίθους, που είναι και το ζητούμενο. Δηλαδή, προστασία, καλύτερευση των ιδιοτήτων, χωρίς αλλοίωση των χαρακτηριστικών τους.

#### 5.4. Συμπεράσματα

Μέρος της εργασίας πάνω στον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, παρουσιάστηκε σε Ημερίδα Συντήρησης του Αρχαιολογικού Μουσείου Θεσσαλονίκης, 3 Νοεμβρίου 2017, με θέμα «Διάγνωση: Αναλυτικές τεχνικές και συντήρηση του πολιτιστικής κληρονομιάς», από την Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια Πιπίνα Δημητριάδου, με τίτλο Παρουσίασης "Προστασία Και Στερέωση Ασβεστόλιθων Και Ασβεστοκονιαμάτων Με Ένα Καινοτόμο Νανοϋλικό, Εμπνευσμένο Από Τα Συστατικά Της «Πατίνας»"(78)

##### Μακροσκοπική ανάλυση των δοκιμών

Η μακροσκοπική ανάλυση των δοκιμών υλοποιήθηκε με την φωτογραφική αποτύπωσή τους. Ο σκοπός της ανάλυσης αυτής είναι να παρατηρηθεί εάν έχουν υποστεί αλλαγές στην όψη τους τα δείγματα, ύστερα από την εφαρμογή προστατευτικών υλικών. Η πλειονότητα των δειγμάτων δεν δείχνει να έχει υποστεί αλλαγές, ή αλλοιώσεις. Μόνο τα δείγματα της ομάδας ΜΠΔ φαίνεται να έχουν μία καλύτερευση στην όψη της επιφάνειάς τους. Η ομάδα αυτή των δοκιμών απαρτίζεται από δείγματα που στην επιφάνειά τους έχουν πάτινα, είναι πιο τραχιά, κίτρινη απόχρωση και μαύρα στίγματα. Ύστερα από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού λοιπόν, υπάρχει μια καλύτερευση ως προς τα μαύρα στίγματα και γενικά ως προς τις πιο σκούρες περιοχές. Όμως αυτό ίσως εξηγείται από το γεγονός ότι, λόγω τις τραχιάς επιφάνειας των δοκιμών, υπάρχει περίσσια υλικού το οποίο καλύπτει τα στίγματα και έτσι μακροσκοπικά φαίνεται σαν να τα εξαφανίζει.

##### Μικροσκοπική ανάλυση των δοκιμών

Η μικροσκοπική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω της παρατήρησης της επιφάνειας των δειγμάτων με στερεοσκόπιο και με Dino-Lite. Με την παρατήρηση αυτή των δειγμάτων, μας δίνεται η δυνατότητα να ελέγξουμε αν στην επιφάνεια έχει συγκέντρωση μεγαλύτερης ποσότητας υλικού και αν αυτό έχει προκαλέσει ρηγματώσεις. Εκτός από την ποσότητα του υλικού που τις προκαλεί, υπάρχει η πιθανότητα να οφείλονται σε γρήγορη εξάτμιση του υλικού κατά την εφαρμογή.

##### Φυσική ανάλυση των δοκιμών

78. Δημητριάδου Π., Δανιά Π., Μαραβελάκη Π., Προστασία Και Στερέωση Ασβεστόλιθων Και Ασβεστοκονιαμάτων Με Ένα Καινοτόμο Νανοϋλικό, Εμπνευσμένο Από Τα Συστατικά Της «Πατίνας», Ημερίδα Συντήρησης ΑΜΘ 2017 - «Διάγνωση: Αναλυτικές τεχνικές και συντήρηση του πολιτιστικής κληρονομιάς», Θεσσαλονίκη 2017

Η φυσική ανάλυση περιλαμβάνει έναν κύκλο δοκιμών, με σκοπό να γνωστοποιηθούν οι ιδιότητες του κάθε δείγματος πριν και μετά την εφαρμογή προστατευτικών υλικών στην επιφάνειά τους. Στα περισσότερα δείγματα έχει γίνει έλεγχος με υπερήχους, με χρωματόμετρο, με τεστ υδροφοβικότητας και τριχοειδή αναρρίχηση.

#### Υπέρηχοι

Τα δείγματα ελέγχθηκαν με το τεστ των υπερήχων πριν και μετά την εφαρμογή. Σε όλα τα τεστ οι τιμές του  $E_d$  ( $E = \rho \cdot v^2$ ) που λαμβάνουμε για τα δοκίμια μετά την εφαρμογή, είναι μεγαλύτερες των αρχικών. Το συμπέρασμα μας λοιπόν είναι ότι το προστατευτικό υλικού δρα ευεργετικά για τα δοκίμια.

#### Χρωματόμετρο

Με το χρωματόμετρο ελέγχθηκαν όλες οι επιφάνειες των δοκιμίων. Από αυτές που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία, με αυτή την διαδικασία, καταλαβαίνουμε και επιβεβαιώνουμε το χρωματισμό της επιφάνειας. Οι επιφάνειες που έχουν υποστεί επεξεργασία ελέγχονται με σκοπό να παρατηρήσουμε αν ο συντελεστής  $\Delta E^*$  μας δίνει τιμές μεγαλύτερες οι μικρότερες του 3. Η τιμή αυτή είναι ενδεικτική για το αν οι αλλαγές που έχουν γίνει στην επιφάνεια είναι ορατές ή όχι με γυμνό οφθαλμό. Τα αποτελέσματα που ξεπερνούν την τιμή 3, μας δείχνουν ότι οι χρωματικές αλλαγές είναι ορατές με το μάτι.

Για τα δοκίμια των αλφάδων παρατηρείται ότι η εφαρμογή με FX, επιφέρει και τιμές μεγαλύτερες, αλλά και μικρότερες του τρία. Με την εφαρμογή του STP(Γ), βλέπουμε ότι οι τιμές κάτω του 3 έχουν μεγαλύτερη συχνότητα. Συγκεκριμένα μόνο ένα δοκίμιο έχει μεγαλύτερη τιμή (3.620933), αλλά όχι τόσο μεγάλη ώστε να αρχίσει να γίνεται αντιληπτή.

Για τα δοκίμια της ομάδας ΜΠΔ όλες οι τιμές που λαμβάνουμε για το μη επεξεργασμένα δείγματα, είναι κοντά στο κίτρινο χρώμα. Εύλογο αν αναλογιστούμε ότι τα δοκίμια αυτά λόγω πάτινας έχουν υποστεί αλλοιώσεις στην επιφάνειά τους. Όσον αφορά τα επεξεργασμένα δείγματα, μας δίνουν τιμές μεγαλύτερες του 3. Είναι ένα αποτέλεσμα αναμενόμενο, μιας και ήδη από την μακροσκοπική ανάλυση παρατηρήθηκαν χρωματικές αλλαγές.

Για τα δοκίμια της ομάδας ΜΠΓ, το μη επεξεργασμένο δείγμα, μας δίνει τιμές και αυτό κοντά στο κίτρινο για τον ίδιο ακριβώς λόγο που αναλύθηκε πιο πάνω. Το επεξεργασμένο όμως δείγμα εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά, δίνοντάς μας τιμές μικρότερες του 3. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά, ίσως και να οφείλεται στο γεγονός, ότι στο επεξεργασμένο δείγμα ΜΠΓ, εφαρμόστηκε μόνο το STP(Γ).

Η ομάδα Ν των δοκιμίων, όπου συναντάμε τα νεώτερα πεντελικά μάρμαρα, μας δίνει για τα μη επεξεργασμένα δοκίμια, υψηλό συντελεστή για το λευκό χρώμα. Η τιμή του συντελεστή  $\Delta E^*$  είναι σε αυτή την ομάδα μικρότερη του 3. Τα ίδια αποτελέσματα βρίσκουμε και για τα επεξεργασμένα δείγματα των επόμενων ομάδων Π και Ρ.

#### Υδροφοβικότητα

Από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων, φαίνεται ότι η επιφάνεια των δοκιμίων ύστερα από την εφαρμογή του FX, παραμένει υδρόφιλη. Για αυτό επαναλήφθηκε εφαρμογή, αλλά αυτή τη φορά με STP(Γ). Αυτή η εφαρμογή προσέδωσε στην επιφάνεια των δοκιμίων υδροφοβικότητα. Μια ακόμα παρατήρηση που διεξάγεται είναι ότι τα μάρμαρα χωρίς πάτινα, αν και υδρόφιλα, δεν απορροφούν με μεγάλη ταχύτητα το νερό.

#### Τριχοειδής αναρρίχηση

Η τριχοειδής αναρρίχηση είναι ένας έλεγχος που μας επιτρέπει να γνωρίζουμε το ρυθμό με τον οποίο μια επιφάνεια απορροφά νερό. Ο έλεγχος αυτός έγινε για όλα τα δείγματα που παρουσιάστηκαν, αλλά και επαναλήφθηκε για κάθε δοκίμιο στο οποίο εφαρμόσαμε κάποιο υλικό συντήρησης. Παρατηρήθηκαν λοιπόν τα εξής:



**Αλφάδες:** Για όλους του αλφάδες που εξετάστηκαν, ύστερα από την εφαρμογή του FX, λαμβάνουμε τιμές συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης μεγαλύτερες από τις αρχικές. Έτσι, για την ενίσχυση της επιφάνειας και την αποφυγή γρήγορης αναρρίχησης του νερού, εφαρμόσαμε το υλικό STP(Γ). Όπως φαίνεται και από τις τιμές του συντελεστή της τριχοειδούς αναρρίχησης, όπου εμφανίζονται πολύ μικρότερες από τις αρχικές, η επιφάνεια έχει γίνει περισσότερο υδρόφοβη.

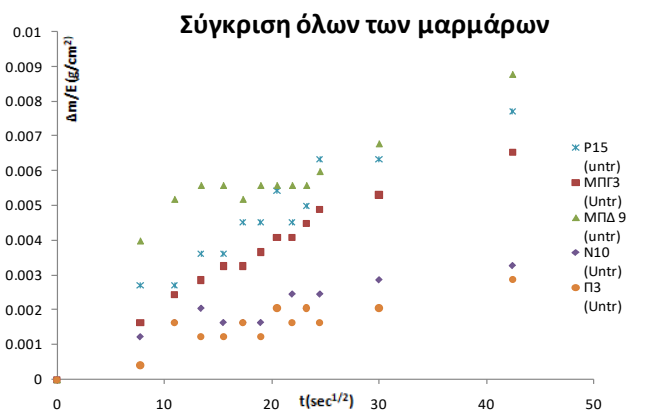
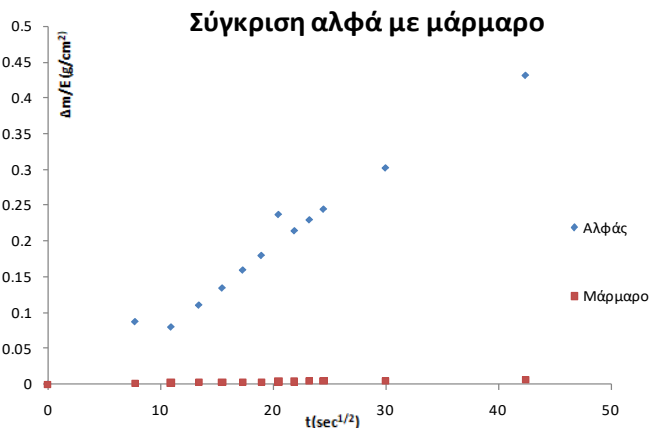
**ΜΠΓ-ΜΠΔ:** Τα δοκίμια αυτών των ομάδων παρουσιάζουν μια παρόμοια συμπεριφορά. Ο συντελεστής των δειγμάτων που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία, είναι πολύ μικρότερος από τις τιμές των συντελεστών που παίρναμε από τους αλφάδες. Φυσικά και το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, μιας και το μάρμαρο έχει πιο μικρό πορώδες. Για τα επεξεργασμένα δείγματα με FX, λαμβάνουμε τα αντίθετα αποτελέσματα με πριν, δηλαδή τιμές μικρότερες των αρχικών. Η ίδια κατάσταση παραμένει και βελτιώνεται με την εφαρμογή του STP(Γ).

**N-Π:** Οι δύο αυτές ομάδες εμφανίζουν δοκίμια με παρόμοια συμπεριφορά. Ο συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης είναι ακόμα πιο μικρός για τα μη επεξεργασμένα δείγματα. Η κατάσταση μετά από την εφαρμογή FX, δεν παρουσιάζει κάποια σταθερότητα, διότι λαμβάνουμε τιμές και μικρότερες αλλά και μεγαλύτερες των αρχικών. Η κατάσταση όμως, βελτιώνεται μετά την εφαρμογή του STP(Γ), σε κάποια από αυτά τα δοκίμια.

**P:** Αν και στην ομάδα αυτή παρατηρούνται τιμές παρόμοιες με τις ομάδες ΜΠΓ-ΜΠΔ, ο συντελεστής ύστερα από την πρώτη εφαρμογή δεν μας δίνει σταθερά αποτελέσματα. Και σε αυτή την περίπτωση η σταθερότητα επέρχεται ύστερα από την εφαρμογή του STP(Γ).

Συντελεστές Τριχοειδούς Αναρρίχησης				Untr	Tr	STP(Γ)
Αλφάς	K4-33			0.008200	0.009045	4.57E-05
	K4-38			0.008123	0.008218	3.94E-05
	K4-46			0.008602	0.008862	4.63E-05
	K4-62			0.010432	0.011729	0.000284
ΜΠΓ	ΜΠΓ12			0.000170		
	ΜΠΓ3			0.000155		1.9E-05
ΜΠΔ	ΜΠΔ9			0.000165		
	ΜΠΔ1			0.000109	-8.39E-07	1.66E-05
	ΜΠΔ2			0.000202	0.00011	
N	N6			5.29E-05		
	N7			7.85E-05		
	N9			8.89E-05	4.19E-05	
	N10			7.11E-05	3.49E-05	1.43E-05
Π	Π10			1.77E-05		
	Π3			6.33E-05	6.96E-05	1.49E-05
P	P16			0.000215		
	P15			0.000178	0.000188	1.47E-05
	P3A1			0.000187	0.000158	

Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας συντελεστών τριχοειδούς αναρρίχησης



Από το διάγραμμα της σύγκρισης με τον αλφά και το μάρμαρο, παρατηρούμε την μεγάλη διαφορά των συντελεστών ανάμεσα σε ένα αλφά και ένα μάρμαρο.

Η σύγκριση ανάμεσα στα μάρμαρα, επιλέχθηκε να γίνει στα δοκίμια πριν υποστούν επεξεργασία για την καλυτέρευση τους. Από το διάγραμμα, γίνεται αντιληπτό ότι τα νεώτερα πεντελικά μάρμαρα, απορροφούν λιγότερο νερό, μιας και δεν έχουν πάτινα στην επιφάνεια τους σε σχέση με τα δοκίμια ΜΠΓ-ΜΠΔ. Παρατηρούμε επίσης ότι και τα μάρμαρα Carrara (P), έχουν χειρότερη συμπεριφορά ως προς την απορρόφηση από ότι τα πεντελικά.

#### Χημική ανάλυση των δοκιμίων

Η μόνη χημική ανάλυση που ακολουθήθηκε για τα συγκεκριμένα δείγματα ήταν η μέθοδος Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Όλα τα δοκίμια που εξετάστηκαν μας έδωσαν, για τα δείγματα χωρίς επεξεργασία, κορυφές γύρω από το 1410, το 870, το 710, οι οποίες μαρτυρούν την ύπαρξη του ασβεστίτη, είτε ήταν αλφάδες, είτε μάρμαρα. Στα δείγματα στα οποία εφαρμόστηκε FX, ελέγχθηκαν με την ίδια μέθοδο. Πέρα από τις κορυφές του ασβεστίτη που ξανασυναντήσαμε, παρατηρούμε κορυφές που μας φανερώνουν τις ενώσεις του υλικού που εφαρμόστηκε. Η πρώτη σημαντική κορυφή που συναντάμε είναι γύρω από το 1621, που φανερώνει την ύπαρξη νερού από την χρήση του οξαλικού οξέος. Επιπλέον εμφανίζονται κορυφές από το 1200-1000, που φανερώνουν τις πυριτικές ενώσεις ( Si-O-Si). Τα δείγματα των αλφάδων μας δίνουν μια ακόμη κορυφή που επιβεβαιώνει την ύπαρξη οξαλικού οξέος, κοντά στο 1319.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πείραμα με UPV (Ultrasonic Pulse Velocity Test) σε δείγματα μαρμάρου Carrara και Πεντελικού. (γήρανση και στερέωση)

### 6.1. Διαδικασία πειράματος

Η υλοποίηση του πειράματος αυτού, βοήθησε στο να παρατηρηθούν οι συμπεριφορές, διαφορετικών δοκιμών μαρμάρου, ύστερα από διαδικασία γήρανσης και στη συνέχεια προστασίας με νανοϋλικά, με σκοπό την αποκατάσταση και την προστασία τους. Οι παρατηρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του τεστ UPV δηλαδή, τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας με τη χρήση υπερήχων, μια διαδικασία μη καταστροφική για τα υλικά, που δεν δημιουργεί άλλα παραπροϊόντα, οπότε ευνοεί την περαιτέρω μελέτη των δοκιμών. Επιπλέον, ένα ακόμη πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και *in situ*. Πρέπει ακόμη να αναφέρουμε πως το ακόλουθο πείραμα δεν έχει πρωτοτυποποιηθεί, και για την υλοποίηση του ακολουθήθηκε η κατάλληλη βιβλιογραφία. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

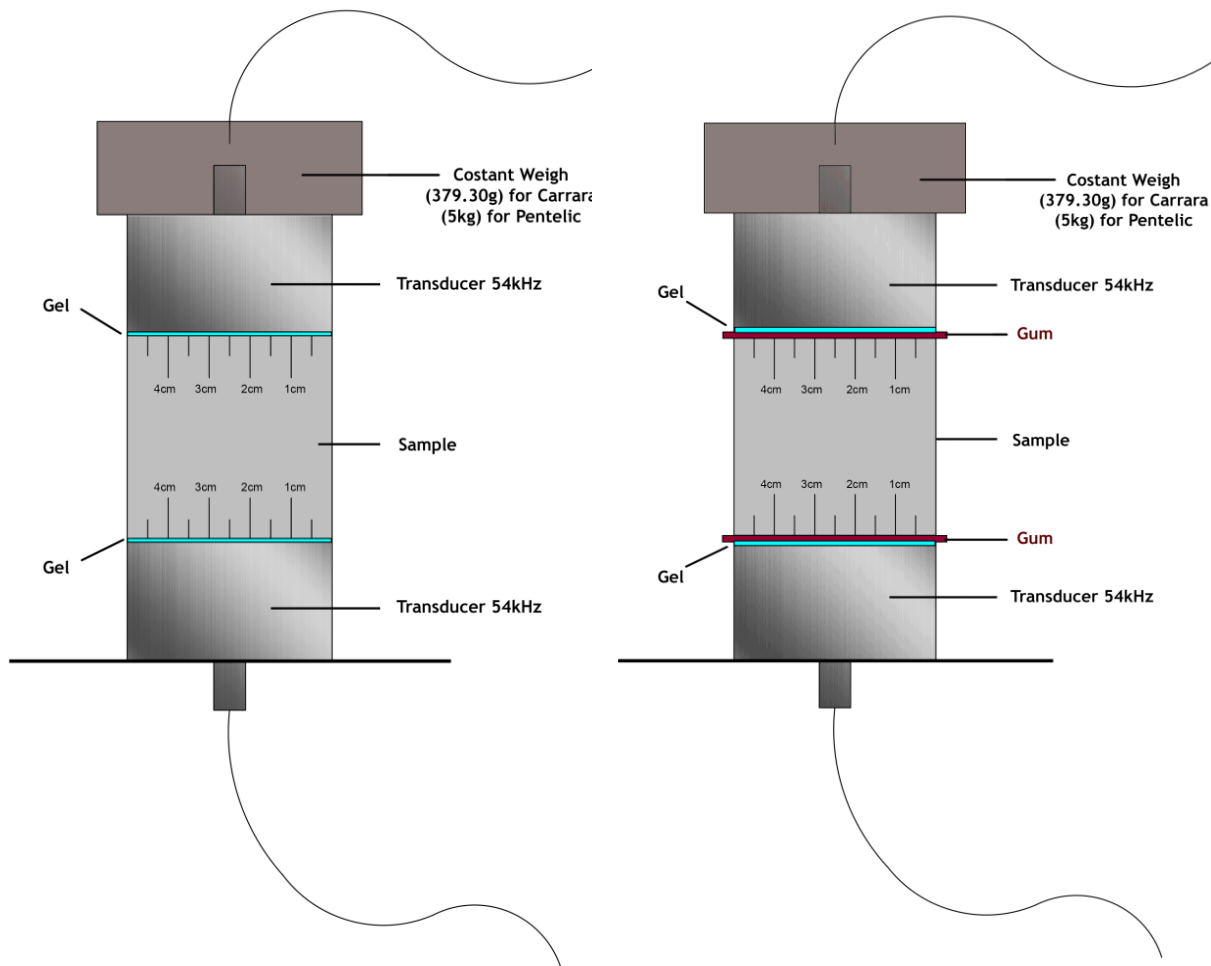
1. Τα δοκίμια που επιλέχθηκαν είναι κυβικά, διαστάσεων  $5*5*5 \pm 1$  mm
2. Test υπερήχων: τοποθέτηση των μετατροπών (probs) σε διαφορετικά ύψη του δοκιμίου με σκοπό να ελέγξουμε τη διανομή του πορώδους μέσα στο δείγμα
3. Test γήρανσης (Thermal aging): Τα δείγματα χωρίστηκαν σε δυο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά δείγματα, στα οποία η γήρανση έγινε στο φούρνο και η δεύτερη σε αυτά, που η γήρανση έγινε σε θερμαινόμενο δίσκο (heating plate).
4. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα που περιείχε silica gel, για 24 h, μέχρι δηλαδή να επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου.
5. Test υπερήχων, ύστερα από 24h: τοποθέτηση των μετατροπών (probs) σε διαφορετικά ύψη του δοκιμίου με σκοπό να ελέγξουμε τη διανομή του πορώδους μέσα στο δείγμα, καθώς και πως η διαδικασία της γήρανσης ενέργησε στο εσωτερικό του κάθε δείγματος.
6. Εφαρμογή νανοϋλικού Surfactore FX Solvent Base (FX-SB): Εφαρμογή με πινέλο
7. Test υπερήχων, ύστερα από 7-14 και 28 ημέρες: τοποθέτηση των μετατροπών (probs) σε διαφορετικά ύψη του δοκιμίου με σκοπό να ελέγξουμε το βαθμό εισχώρησης του υλικού που εφαρμόστηκε στη επιφάνεια του κάθε δοκιμίου.
8. Εφαρμογή Υδροφοβου υλικού (STP Γ): Εφαρμογή με πινέλο
9. Test υπερήχων, ύστερα από 7-14 και 28 ημέρες

### 6.2. Ανάλυση του πειράματος και της χρήσης των υπερήχων

#### 6.2.1 Στάδια διεξαγωγής των υπερήχων

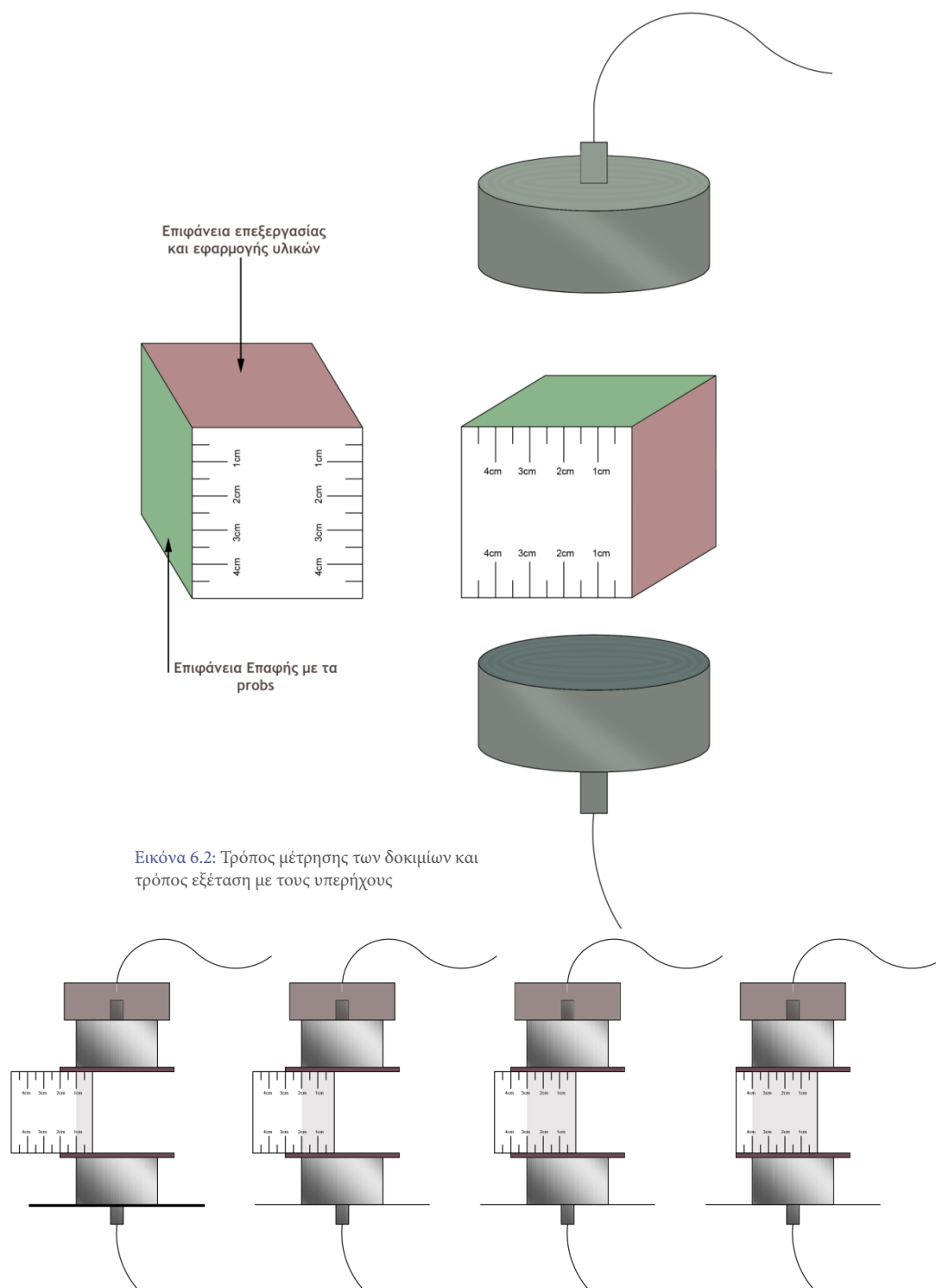
Για την διεξαγωγή των υπερήχων είναι απαραίτητη η πολύ καλή επαφή των μετατροπών (probs) με το εξεταζόμενο δείγμα. Για να επιτευχθεί αυτό, η ίδια η εταιρία προτείνει τη χρήση τζελ υπερήχων (Gel). Όμως, διάφορες αναλύσεις που διεξήχθησαν στο εργαστήριο έδειξαν ότι, αυτό μπορεί να διεισδύσει στους πόρους των δοκιμών, αλλοιώνοντας έτσι τα αποτελέσματα σε μελλοντική τους εξέταση. Για αποφυγή λοιπόν, λανθασμένων αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκε μια ειδική μεμβράνη προστασίας (Gum Sheet) ανάμεσα στα δείγματα και τους μετατροπείς. Όπως προαναφέρθηκε, έγιναν δοκιμές και με τις δύο μεθόδους δηλαδή, και με τη χρήση Gel, καθώς και με τη χρήση Gum, στα δοκίμια μαρμάρου Carrara και όχι στα Πεντελικά, λόγω μικρού αριθμού δειγμάτων των τελευταίων. Παρατηρήθηκε

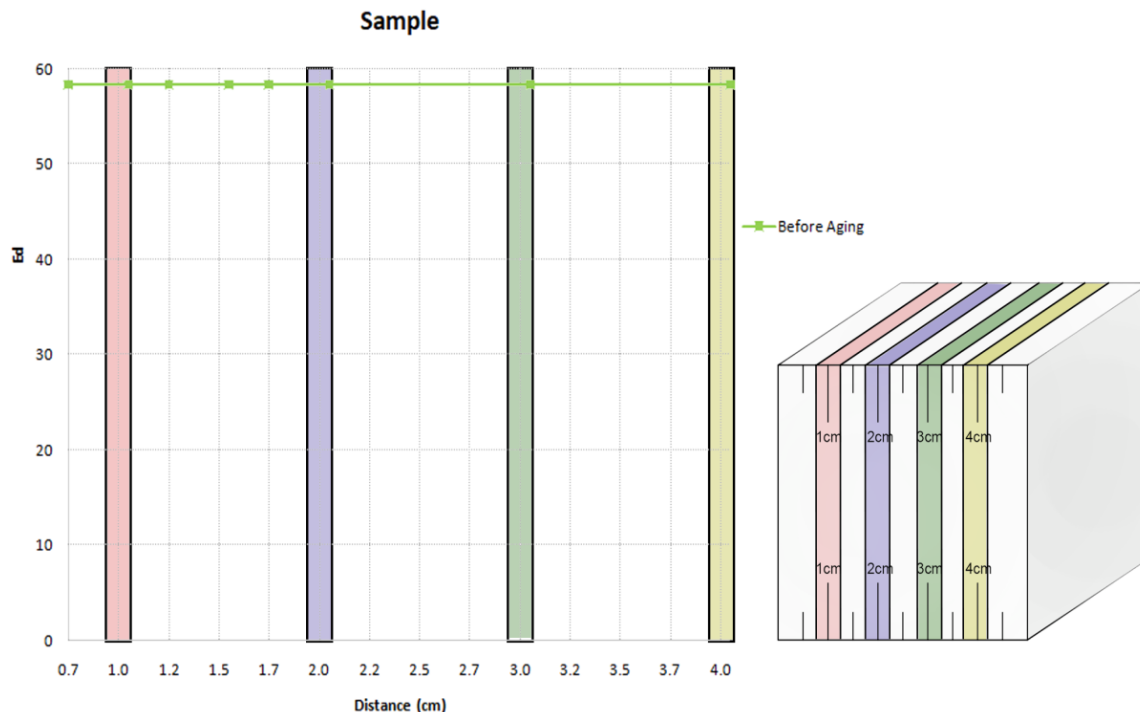
δε, ότι η εισαγωγή βάρους πάνω από τους μετατροπείς, ενισχύει την επαφή τους με το δείγμα, έχοντας έτσι πιο σωστά αποτελέσματα. Το βάρος που αρχικά εισήχθη ήταν 379.30 g. Με την εξέλιξη του πειράματος και σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο της Μπολόνιας, το βάρος αυξήθηκε αρκετά, με σκοπό την μεγαλύτερη ακρίβεια, φτάνοντας τα 5 kg.



Εικόνα 6.1: Συσκευή υπερήχων, μέτρηση με GEL, μέτρηση με GUM

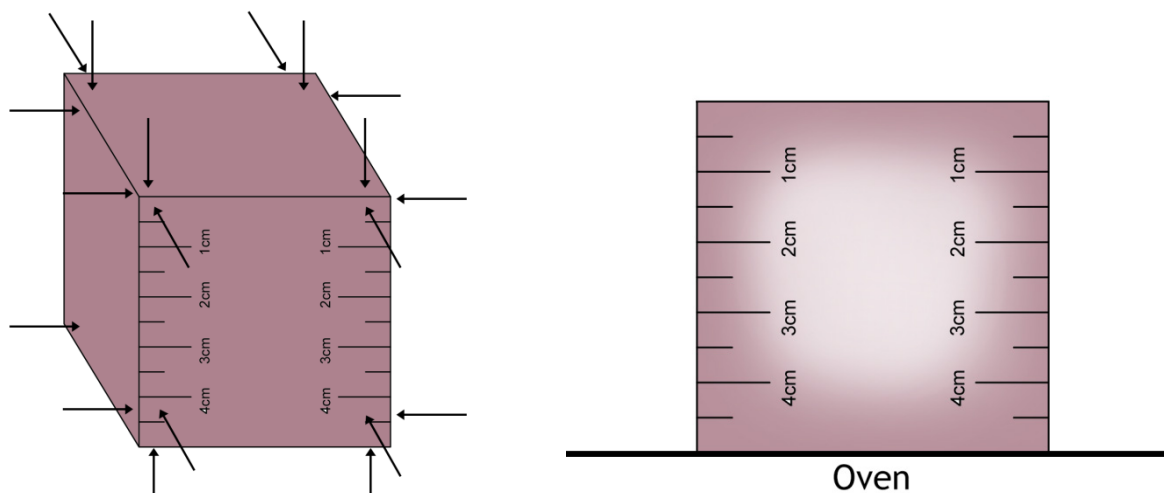
Πριν από όλες τις δοκιμές, τα δοκίμια ζυγίστηκαν, μετρήθηκαν οι διαστάσεις τους και το ύψος των δοκιμίων χωρίστηκε ανά 0,50cm, ανάλογα με τη επιφάνεια επεξεργασίας. Με αυτό το διαχωρισμό, θα μπορέσουμε να έχουμε μια καλύτερη εικόνα για τη διανομή του πορώδους μέσα στο δείγμα, καθώς και να μελετήσουμε μέχρι ποιο βάθος έχουμε διείσδυση των υλικών.





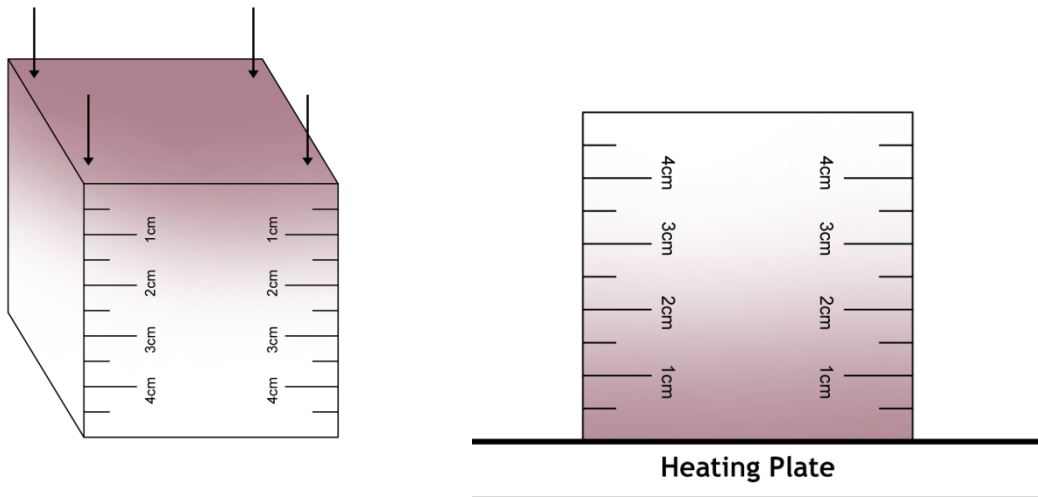
Εικόνα 6.4: Ανάλυση και ερμηνεία των διαγραμμάτων

Όσον αφορά τη γήρανση, τα δείγματα χωρίστηκαν σε δυο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά δείγματα, στα οποία η γήρανση έγινε στο φούρνο, ενώ η δεύτερη σε αυτά που η γήρανση έγινε σε heating plate. Το σχήμα παρακάτω εξηγεί, πως οι δύο αυτές τεχνικές θερμαίνουν το δοκίμιο. Στο Heating Plate, μόνο η επιφάνεια επεξεργασίας έρχεται σε επαφή με τη θερμαινόμενη επιφάνεια. Ενώ στο φούρνο, όλο το δοκίμιο είναι εκτεθειμένο στην ίδια θερμοκρασία.



Εικόνα 6.5: Τρόπος γήρανσης με χρήση του Φούρνου





Εικόνα 6.6: Τρόπος γήρανσης με χρήση του Heating Plate

### Φούρνος

Τα δείγματα για τη γήρανσή τους τοποθετήθηκαν στο φούρνο για 1h στους 250oC

### Heating Plate

Για τη γήρανση με heating plate έγιναν αρκετές δοκιμές, όσον αφορά τη θερμοκρασία, αλλά και το χρόνο παραμονής των δοκιμών πάνω στον θερμαινόμενο δίσκο. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα αυτά, με βάση τη βιβλιογραφία τυλίγονται με πετροβάμβακα πριν τοποθετηθούν στην θερμαινόμενη επιφάνεια. Υλικό μονωτικό που βοηθά να μην έχουμε απώλειες θερμοκρασίας από τις περιφερικές πλευρές των δοκιμών. Με το πέρας της γήρανσης, ξετυλίγεται και αφαιρείται από τα δοκίμια.

$T=350^{\circ}\text{C}$   $t=60 \text{ sec}$

Για την εφαρμογή αυτών των παραμέτρων, έγιναν πολλές δοκιμές, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια, μέχρι να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε να έχουμε κάποιες ικανοποιητικές μετρήσεις που να μας δείχνουν μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας στα δοκίμια.

Όταν τα δοκίμια βγήκαν από το φούρνο και το Heating Plate, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα που περιείχε silica gel, για 24 h, μέχρι δηλαδή να επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου.

### Φωτογραφική απεικόνιση



Εικόνα 6.7: Φωτογραφική απεικόνιση της διαδικασίας του πειράματος

### Ανάλυση όλων των δοκιμών

Όπως αναφέραμε και αρχικά, η μέθοδος αυτή δεν έχει πρωτοτυποποιηθεί. Για αυτό το λόγο, χρειάστηκε να πραγματοποιηθεί μια σειρά από δοκιμές στα δοκίμια μέχρι να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα.

Το αρχικό ερώτημα που τέθηκε είναι για την καταλληλότητα της χρήσης του Gel ή του ειδικού φύλλου Gum.

Στη συνέχεια υπήρξαν προβληματισμοί, όσον αφορά τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής ενός δοκιμίου στο Heating Plate, διότι ανάλογα με το υλικό που εξετάζεται, μεταβάλλονται αυτοί οι δύο παράμετροι, λόγω σύστασης και πορώδους. Για αυτό το λόγο έγιναν δοκιμές σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους, ανάλογα με τις ανάγκες των δοκιμών εξέτασης. Η θερμοκρασία και η ώρα παραμονής στο φούρνο δεν έθεσε προβληματισμούς, μιας και η μέθοδος αυτή έχει επαναληφθεί με επιτυχία και στο παρελθόν στις συγκεκριμένες συνθήκες.

Επιπλέον, δοκιμάστηκε το χρονικό διάστημα ανάμεσα στο Aging και την εξέταση με υπερήχους.

Ακόμη, έγιναν τροποποιήσεις στο βάρος, το οποίο εναποθέτουμε πάνω από τα probs με σκοπό τη βέλτιστη επαφή με το εξεταζόμενο δείγμα.

Τέλος, όσο το πείραμα εξελισσόταν, καταλήξαμε στην κατάλληλη διάσταση του φύλλου Gum, για μεγαλύτερη ακρίβεια στη διεξαγωγή των μετρήσεων.

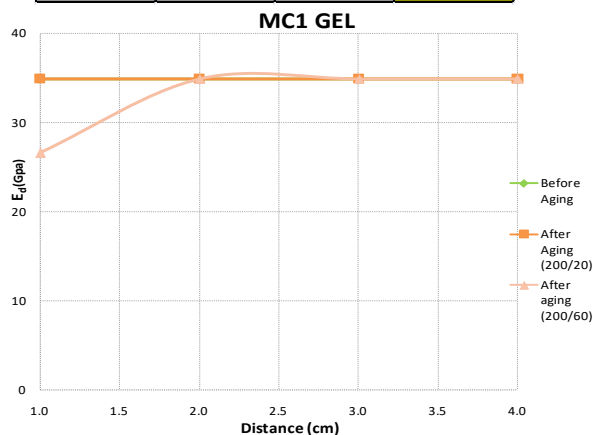
### Σύγκριση Gel – Gum

#### Δείγμα με εξέταση GEL

Before Thermal Weathering			
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
2768.8463	1.0	3550	34.8944
2768.8463	2.0	3550	34.8944
2768.8463	3.0	3550	34.8944
2768.8463	4.0	3550	34.8944

After Thermal Weathering T=200°C t=20+40sec (40more sec) GEL			
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
2768.8463	1.0	3100	26.6086
2768.8463	2.0	3550	34.8944
2768.8463	3.0	3550	34.8944
2768.8463	4.0	3550	34.8944

After Thermal Weathering T=200°C t=20sec (Sample still hot) GEL			
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
2768.8463	1.0	3550	34.8944
2768.8463	2.0	3550	34.8944
2768.8463	3.0	3550	34.8944
2768.8463	4.0	3550	34.8944

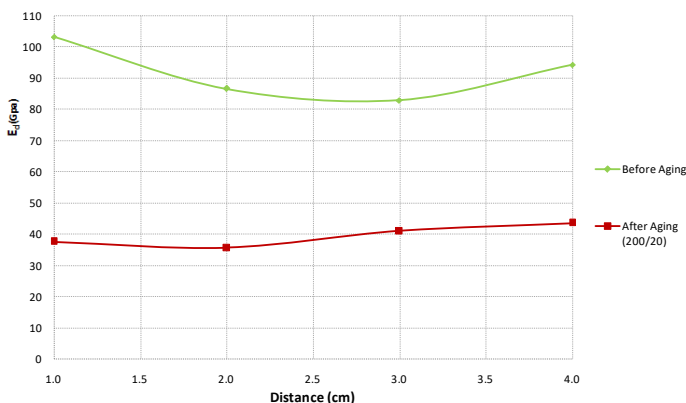


## Δείγμα με εξέταση Gum

Before Thermal Weathering			
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
2783.7475	1.0	6090	103.2439
2783.7475	2.0	5580	86.6759
2783.7475	3.0	5460	82.9880
2783.7475	4.0	5820	94.2922

After Thermal Weathering T=200°C t=20sec (Sample still hot) <b>GUM</b>			
Density (kg/m <sup>3</sup> )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	E <sub>d</sub> (GPa)
2783.6550	1.0	3680	37.6974
2783.6550	2.0	3580	35.6764
2783.6550	3.0	3840	41.0467
2783.6550	4.0	3960	43.6522

MC2 GUM



Παρατηρούμε ότι για τη θερμοκρασία των 200 βαθμών και παραμονή 20 δευτερολέπτων, ο έλεγχος με τη χρήση του GEL, δεν καταγράφει καμία αλλαγή στην κατάσταση του δοκιμίου. Τοποθετείται το δοκίμιο για ακόμη 40 δευτερόλεπτα στο Heating Plate και ελέγχεται εκ νέου. Η μόνη αλλαγή που φαίνεται ότι έχει προκληθεί είναι μέχρι το πρώτο εκατοστό του δοκιμίου.

Όμως, το δείγμα που εξετάστηκε με την μέθοδο του Gum, φαίνεται να έχει πολύ καλύτερα και εμφανή αποτελέσματα, για την ίδια θερμοκρασία και για τον ίδιο χρόνο παραμονής στον θερμαινόμενο δίσκο.

Πέρα από αυτό, η χρήση του Gel απορρίφθηκε, διότι όπως ήδη αναφέραμε, μελέτες του εργαστηρίου σε παλαιότερα δείγματα, έδειξαν ότι παραμένουν υπολείμματα στο δοκίμιο, διαστρεβλώνοντας έτσι μελλοντικές μελέτες.

Δοκιμές θερμοκρασιών και χρόνων στο Heating Plate, και χρόνοι εξέτασης ύστερα από το Aging.

Παρουσιάστηκαν ήδη δύο από τις δοκιμές που διεξήχθησαν, με θερμοκρασία T=200°C και χρόνο t=20sec, καθώς και ένα από τα δείγματα αυτά επανατοποθετήθηκε στον θερμαινόμενο δίσκο για 40sec επιπλέον. Στην εξέλιξη όμως της διαδικασίας, παρατηρήθηκε ότι οι τιμές που λαμβάνουμε δεν είναι απόλυτα ικανοποιητικές, το βάθος διείσδυσης τους αρκετά μικρό και τα δοκίμια επανέρχονται στις ίδιες τιμές μετά από περίπου 24 ώρες. Δηλαδή, η επιρροή ήταν στιγμιαία και όχι μόνιμη. Παρατηρήθηκε λοιπόν, ότι όταν εξετάζαμε το δείγμα και ήταν ακόμη ζεστό, λαμβάναμε άλλες τιμές από όταν το εξετάζαμε κρύο σε 5 και 15 λεπτά ή 24 ώρες. Άρα, προσπαθήσαμε να βρούμε μια θερμοκρασία και έναν χρόνο παραμονής του δείγματος στον θερμαινόμενο δίσκο, τέτοιο ώστε αν εξεταστεί ύστερα από 24 ή 48 ώρες, να λαμβάνουμε τα ίδια αποτελέσματα, δηλαδή η γήρανση του δοκιμίου να είναι μια μόνιμη κατάσταση, για να μπορέσουμε έτσι να προχωρήσουμε στην προστασία του.

Οι θερμοκρασίες λοιπόν και οι χρόνοι δοκιμής έχουν ως εξής:

$T=200^{\circ}\text{C}, t=20\text{sec}$  /  $T=200^{\circ}\text{C}, t=60\text{sec}$  /  $T=300^{\circ}\text{C}, t=20\text{sec}$  /  $T=350^{\circ}\text{C}, t=40\text{sec}$  /  $T=350^{\circ}\text{C}, t=60\text{sec}$

Οι χρόνοι που ελέχθησαν τα δείγματα ύστερα από την θερμική γήρανση (Aging) είναι οι εξής:

0sec/5sec/15sec/24h

Εδώ παρατίθεται ένα παράδειγμα με διαφορετική θερμοκρασία και όλα τα στάδια ελέγχου με τα το Aging.

**MC6**  $T=300^{\circ}\text{C}$   $t=20\text{sec}$

weight above the probs 379,30g

Before Thermal Weathering

Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	$E_d$ (GPa)
2780.6007	0.5	4080	46.2870
2780.6007	1.0	4020	44.9356
2780.6007	1.5	3930	42.9461
2780.6007	2.0	3930	42.9461
2780.6007	3.0	3900	42.2929
2780.6007	4.0	3930	42.9461

After Thermal Weathering  $T=300^{\circ}\text{C}$   $t=20\text{sec}$   
(5 min later)

Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	$E_d$ (GPa)
2780.6007	0.5	2880	23.0634
2780.6007	1.0	2960	24.3625
2780.6007	1.5	3160	27.7660
2780.6007	2.0	3330	30.8338
2780.6007	3.0	3460	33.2882
2780.6007	4.0	3760	39.3110

After Thermal Weathering  $T=300^{\circ}\text{C}$   $t=20\text{sec}$   
(24h later)

Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	$E_d$ (GPa)
2780.6007	0.5	3290	30.0975
2780.6007	1.0	3380	31.7667
2780.6007	1.5	3400	32.1437
2780.6007	2.0	3460	33.2882
2780.6007	3.0	3870	41.6448
2780.6007	4.0	4050	45.6088

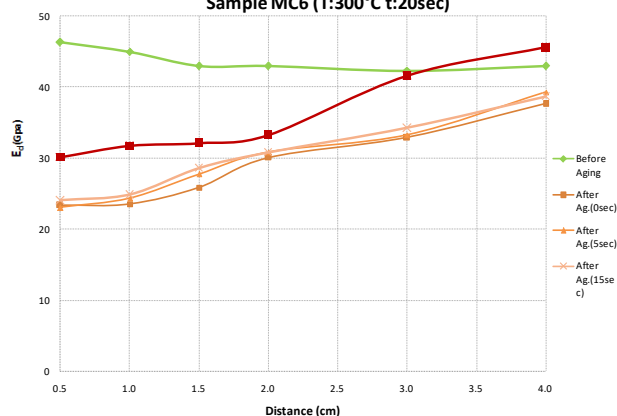
After Thermal Weathering  $T=300^{\circ}\text{C}$   $t=20\text{sec}$   
(Sample still hot-0sec)

Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	$E_d$ (GPa)
2780.6007	0.5	2900	23.3849
2780.6007	1.0	2910	23.5464
2780.6007	1.5	3050	25.8665
2780.6007	2.0	3290	30.0975
2780.6007	3.0	3440	32.9045
2780.6007	4.0	3680	37.6560

After Thermal Weathering  $T=300^{\circ}\text{C}$   $t=20\text{sec}$   
(15 min later)

Density ( $\text{kg/m}^3$ )	Height in the Sample (cm)	Velocity (m/s)	$E_d$ (GPa)
2780.6007	0.5	2940	24.0344
2780.6007	1.0	2990	24.8588
2780.6007	1.5	3210	28.6516
2780.6007	2.0	3330	30.8338
2780.6007	3.0	3510	34.2573
2780.6007	4.0	3730	38.6862

Sample MC6 ( $T:300^{\circ}\text{C}$   $t:20\text{sec}$ )



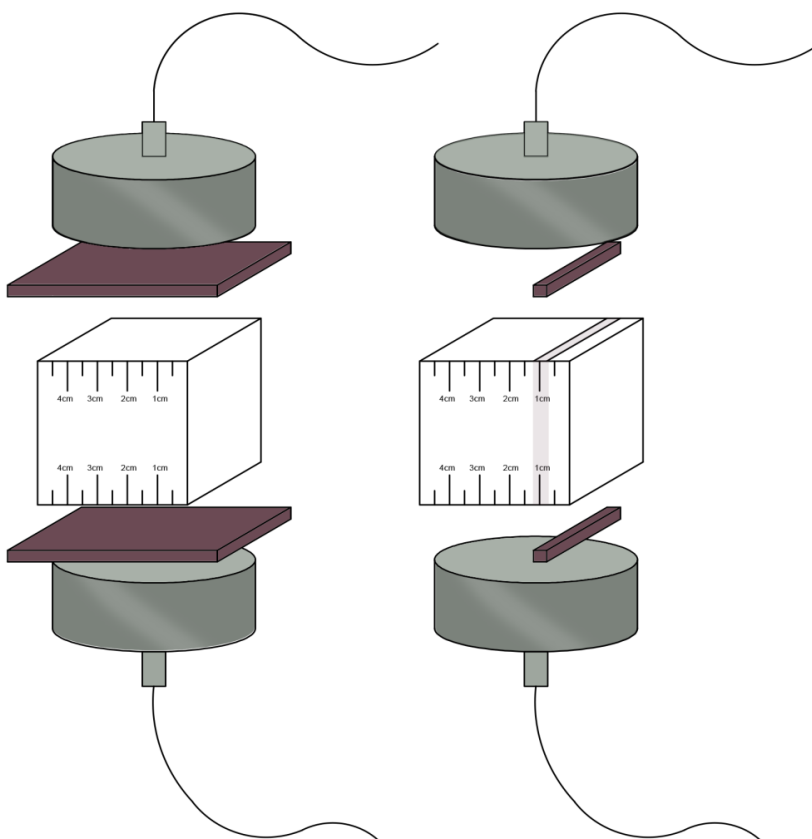
Και από αυτό το διάγραμμα γίνεται περισσότερο αντιληπτό ότι χρειάζονται 24 ώρες για να μπορέσουμε να έχουμε μια σταθερή κατάσταση στο εσωτερικό του δοκιμίου. Και αυτό είναι εύλογο μιας και τα μόρια του υφίστανται ένα 'σοκ', αν μπορούσαμε να το αποκαλέσουμε έτσι, λόγω των πολύ υψηλών θερμοκρασιών.

#### Βάρος πάνω στα probs(πομποί)

Από την αρχή της διεξαγωγής του πειράματος και με την απόφαση της χρήσης του φύλλου Gum, παρατηρήθηκε ότι με την εισαγωγή βάρους πάνω από τα probs, λαμβάνουμε καλύτερη συχνότητα επαναληψιμότητας των τιμών και πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια. Αρχικά τοποθετήθηκε βάρος 379,30 g. κατά την εξέλιξη των δοκιμών και εξετάζοντας κάθε φορά τις διάφορες παραμέτρους, φτάσαμε να εισάγουμε βάρος 5 Kg. Για να μην επηρεάσουμε τα αποτελέσματα, αποφασίστηκε η μελέτη με τα 5Kg να εφαρμοστεί κατά την εξέταση της κατηγορίας των Πεντελικών μαρμάρων.

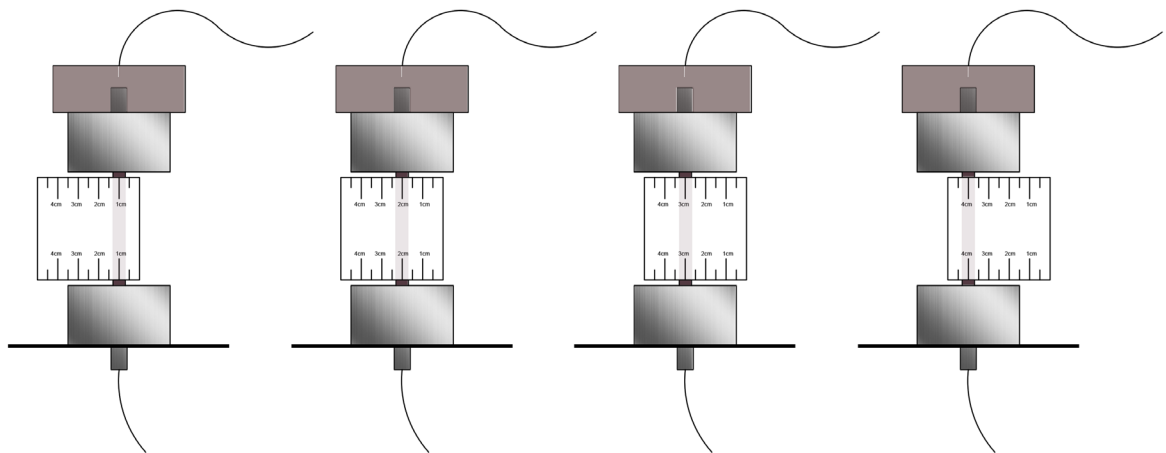
#### Σωστή χρήση φύλλου Gum

Το φύλλο αυτό τοποθετείται ανάμεσα από το δείγμα και τα probs. Ανάμεσα στα δύο τελευταία χρησιμοποιείται Gel, με σκοπό τη βέλτιστη επαφή. Στην αρχή το φύλλο χρησιμοποιήθηκε ολόκληρο (όπως εξηγήθηκε σε σχήμα πιο πάνω). Για μεγίστη ακρίβεια στη συνέχεια διαχωρίστηκε ένα κομμάτι για να αρμόζει ακριβώς στο επιθυμητό εκατοστό μέτρησης. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγουμε τυχόν λάθη, λόγω των υπερήχων, διότι οι υπέρηχοι επιλέγουν την πιο σύντομη διαδρομή και έτσι αν καλύψουμε πολύ μεγάλη επιφάνεια, δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε την αντιστοιχία τιμής με σημείο στο δοκίμιο.



Εικόνα 6.8: Τοποθέτηση GUM για την πιο ακριβή μέτρηση (για την μέτρηση των Πεντελικών μαρμάρων)





Εικόνα 6.9: Τρόπος μέτρησης με το προσαρμοσμένο φύλλο GUM

### 6.3. CARRARA MARBLE (Μάρμαρα Carrara)

Όλα τα δείγματα Carrara έχουν εξεταστεί με τις εξής συνθήκες:

- Εξέταση υπερήχων με φύλλο gum
- Μέτρηση υπερήχων after Aging, ύστερα από 24 ώρες
- Χρόνος και θερμοκρασία δειγμάτων στο φούρνο,  $T=250^{\circ}\text{C}$   $t=1\text{ h}$
- Χρόνος και θερμοκρασία δειγμάτων στο Heating Plate,  $T=350^{\circ}\text{C}$   $t=60\text{ sec}$
- Βάρος πάνω από τα probs, 379,30 g

OVEN (Φούρνος)

Τα δείγματα του χρησιμοποιήθηκαν για το φούρνο είναι:

MC 1

MC 3

MC 4

MC 5

MC 6

HEATING PLATE

Τα δείγματα του χρησιμοποιήθηκαν για το Heating Plate είναι:

MC 2

MC 7

MC 8

MC 9

MC 10

Τα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για το κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Στο διάγραμμα αυτό εκφράζεται η τιμή του μέτρου ελαστικότητας ( $E_d$ ), σε σχέση με το αντίστοιχο εκατοστό πάνω στο δείγμα, με σκοπό να παρατηρήσουμε το βάθος εισχώρησης των ενεργειών μας,

είτε γήρανσης, είτε προστασίας:

Ακολουθεί το υπόμνημα το οποίο εμφανίζεται σε όλα τα διαγράμματα.



Before



After Treatment  
(7days)



After Treatment  
(28days)



After Aging

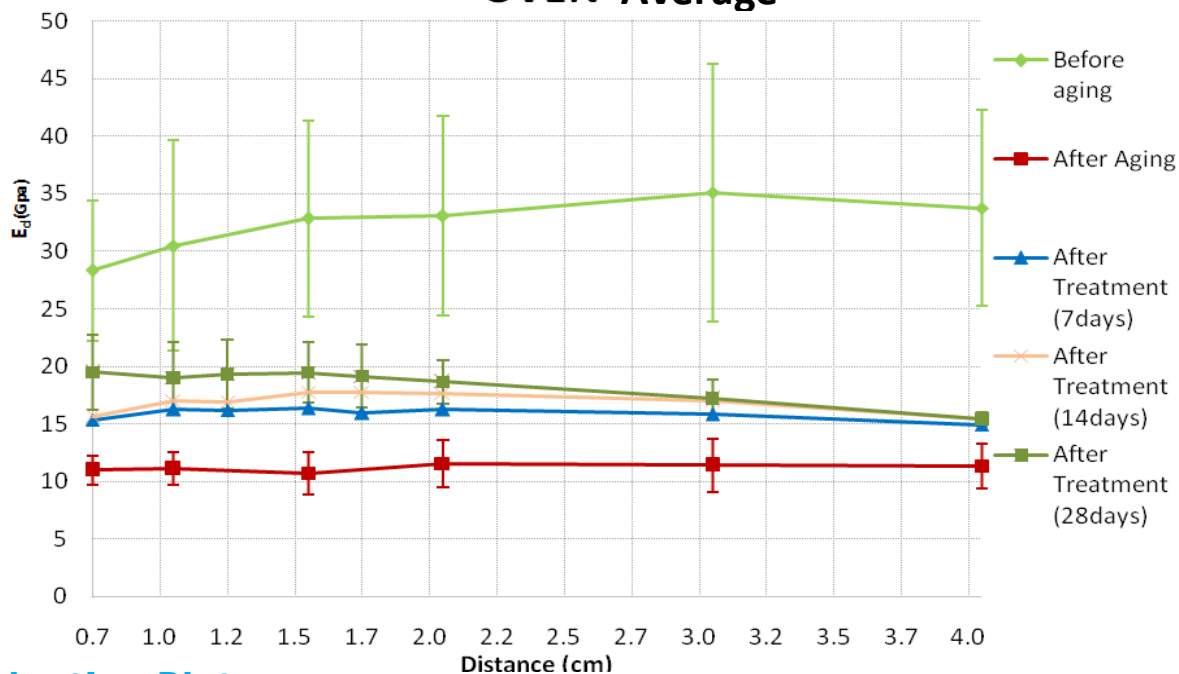


After Treatment  
(14days)

Στα επόμενα διαγράμματα θα δούμε ένα μέσο όρο από όλα τα δείγματα, με σκοπό να καταλάβουμε την πρόοδο του πειράματος στο σύνολο.

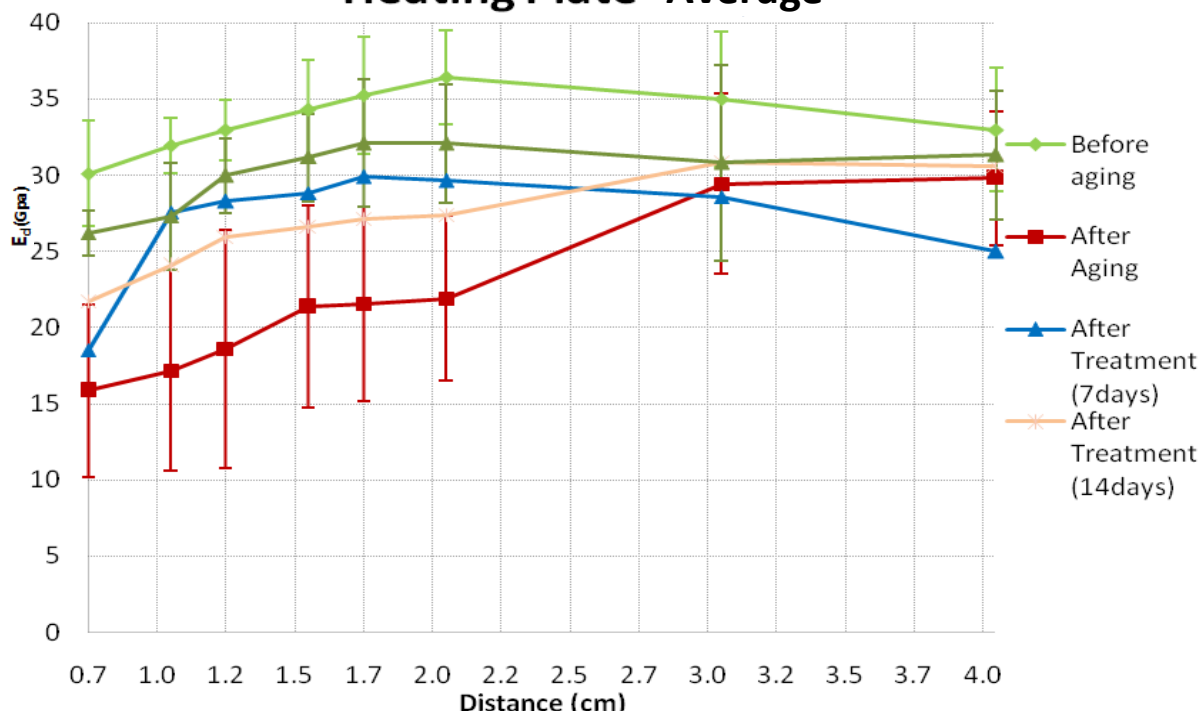
## Oven (Φούρνος)

### OVEN Average



## Heating Plate

### Heating Plate Average



## Συμπεράσματα

**Φούρνος**

	before		After Aging		After Tr. (7days)		After Tr. (14days)		After Tr. (28days)	
	Ed									
Height in the Sample (cm)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)
0.7	28.3007	6.095306	10.9701	1.247121	15.3610	1.965327	15.6025	2.10614	19.4941	3.261529
1.0	30.4852	9.138325	11.0997	1.427215	16.2178	1.628885	17.0260	2.142177	19.0150	3.104779

Θα εξετάσουμε το πρώτο σημείο μέτρησης, το 0,7 και το 1,0, δηλαδή αυτά τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στην επιφάνεια επεξεργασίας του δοκιμίου και στα οποία παρατηρούνται συνήθως οι πιο πολλές αλλαγές.

Για τα δείγματα που υπέστησαν γήρανση στο φούρνο, παρατηρείται μια μείωση του μέτρου ελαστικότητας γύρω στο 62%. Με την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού και με το πέρας των 28 ημερών, έχουμε μια βελτίωση γύρω στο 43%.

**Heating Plate**

	before		After Aging		After Tr. (7days)		After Tr. (14days)		After Tr. (28days)	
	Ed									
Height in the Sample (cm)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)
0.7	30.1103	3.45248	15.8490	5.660503	18.5106	5.529215	21.7135	6.28997	26.2232	1.4763
1.0	31.9412	1.834847	17.1888	6.567966	27.5536	6.676024	24.0455	1.822733	27.3044	3.512875

Για τα δείγματα που υπέστησαν γήρανση στο Heating Plate, παρατηρείται μια μείωση του μέτρου ελαστικότητας γύρω στο 47%. Με την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού και με το πέρας των 28 ημερών, έχουμε μια βελτίωση γύρω στο 38%.

#### 6.4. PENTELIC MARBLE (Πεντελικά μαρμαρα)

Όλα τα δείγματα του πεντελικού μαρμάρου, έχουν εξεταστεί με τις εξής συνθήκες:

- Εξέταση υπερήχων με φύλλο gum
- Μέτρηση υπερήχων after Aging, ύστερα από 24 ώρες
- Χρόνος και θερμοκρασία δειγμάτων στο φούρνο,  $T=250^{\circ}\text{C}$   $t=1\text{ h}$
- Χρόνος και θερμοκρασία δειγμάτων στο Heating Plate ,  $T=350^{\circ}\text{C}$   $t=60\text{ sec}$
- Βάρος πάνω από τα probs, 5 kg

##### OVEN

Τα δείγμα του χρησιμοποιήθηκαν για το φούρνο είναι:

PM 8

PM 9

PM 10

PM 11

PM 12

##### HEATING PLATE

Τα δείγμα του χρησιμοποιήθηκαν για το Heating Plate είναι:

PM 2

PM 3

PM 4

PM 5

PM 6

Τα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για το κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Στο διάγραμμα αυτό εκφράζεται η τιμή του μέτρου ελαστικότητας ( $E_d$ ), σε σχέση με το αντίστοιχο εκατοστό πάνω στο δείγμα, με σκοπό να παρατηρήσουμε το βάθος εισχώρησης των ενεργειών μας, είτε γήρανσης, είτε προστασίας:

Ακολουθεί το υπόμνημα το οποίο εμφανίζεται σε όλα τα διαγράμματα.



Before



After Treatment  
(7days)



After Treatment  
(28days)



After Aging



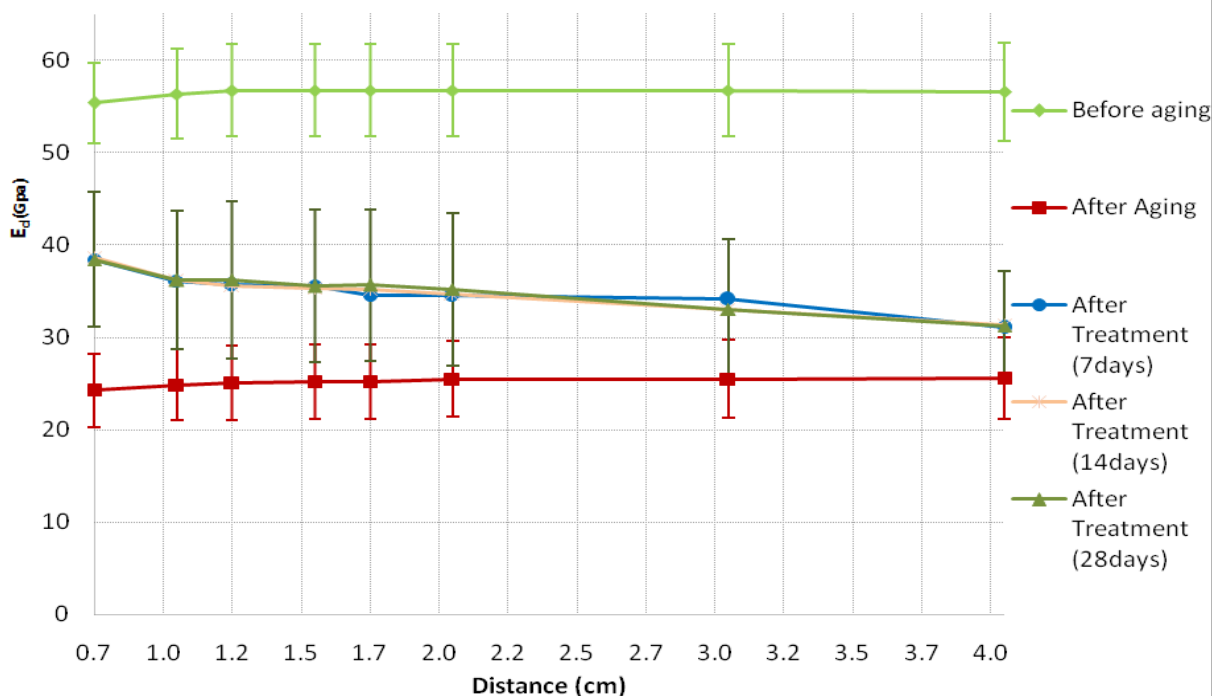
After Treatment  
(14days)

Στα επόμενα διαγράμματα θα δούμε ένα μέσο όρο από όλα τα δείγματα, με σκοπό να καταλάβουμε την πρόοδο του πειράματος στο σύνολο.



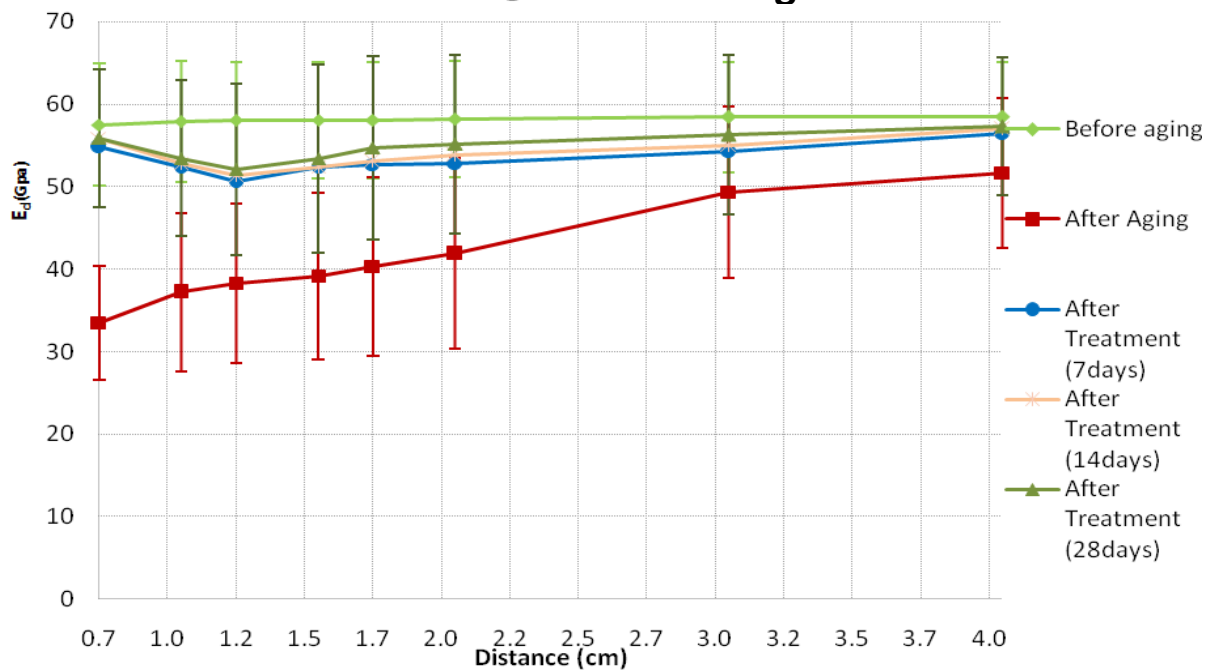
## Oven (Φούρνος)

### OVEN Ed Average



## Heating Plate

### Heating Plate Average



## Συμπεράσματα

### Φούρνος

	before		After Aging		After Tr. (7days)		After Tr. (14days)		After Tr. (28days)	
	Ed									
Height in the Sample (cm)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)
0.7	55.3989	4.368551	24.3024	3.974592	38.4382	6.688785	38.6617	6.931466	38.4225	7.314212
1.0	56.3939	4.8491	24.8742	3.895488	36.1430	6.863602	36.2831	7.493384	36.2141	7.532476

Θα εξετάσουμε το πρώτο σημείο μέτρησης, το 0,7 και το 1,0, δηλαδή αυτά τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στην επιφάνεια επεξεργασίας του δοκιμίου και στα οποία παρατηρούνται συνήθως οι πιο πολλές αλλαγές.

Για τα δείγματα που υπέστησαν γήρανση στο φούρνο, παρατηρείται μια μείωση του μέτρου ελαστικότητας γύρω στο 56%. Με την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού και με το πέρας των 28 ημερών, έχουμε μια βελτίωση γύρω στο 34%.

### Heating Plate

	before		After Aging		After Tr. (7days)		After Tr. (14days)		After Tr. (28days)	
	Ed									
Height in the Sample (cm)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)	Average (GPa)	±Stdev (GPa)
0.7	57.4860	7.425279	33.4619	6.856839	54.8113	9.320055	55.8624	8.371008	55.8620	8.376563
1.0	57.8812	7.309016	37.2055	9.597509	52.3264	8.308699	52.8278	7.284874	53.4163	9.446553

Για τα δείγματα που υπέστησαν γήρανση στο Heating Plate, παρατηρείται μια μείωση του μέτρου ελαστικότητας γύρω στο 38%. Με την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού και με το πέρας των 28 ημερών, έχουμε μια βελτίωση γύρω στο 35%.

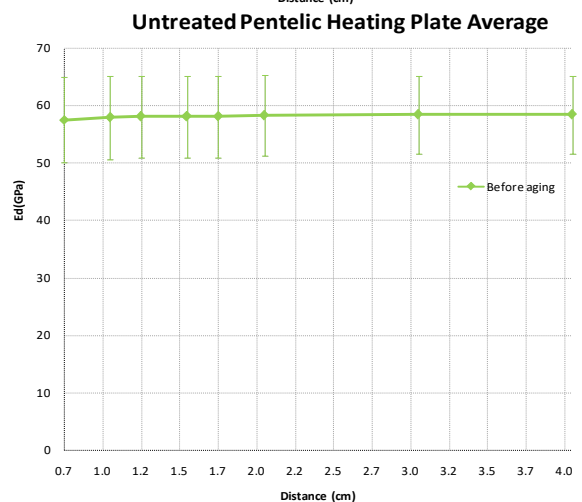
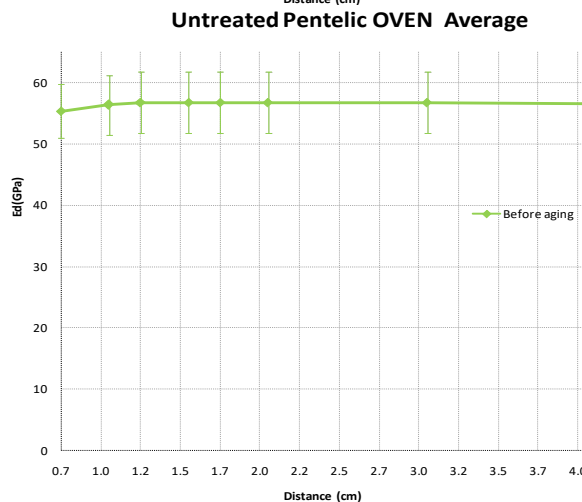
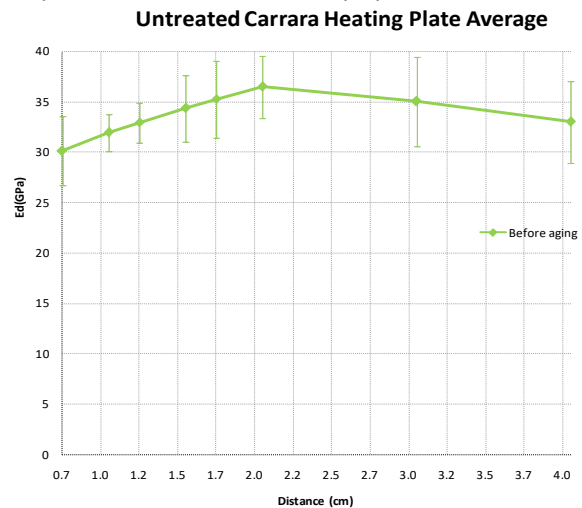
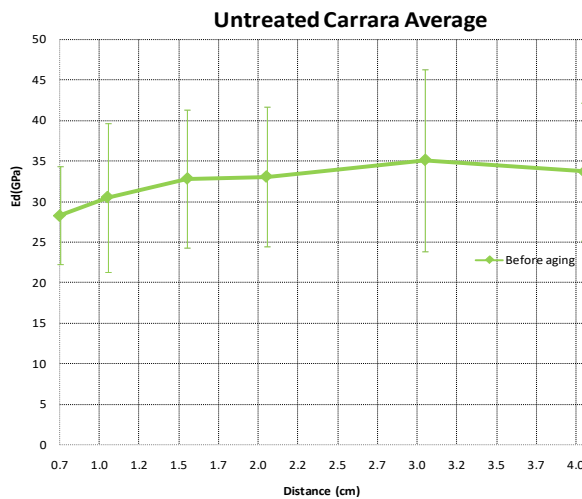
### 6.5. Σύγκριση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα

Αν συγκρίνουμε τις δύο κατηγορίες μαρμάρων σύμφωνα μόνο με τις ποσοστιαίες μεταβολές τους θα δούμε ότι η συμπεριφορά τους είναι αρκετά όμοια, και επίσης πληρούν τις προϋποθέσεις, όσον αφορά τη βιβλιογραφία, η οποία προτείνει τις συνθήκες που θα επιλεγθούν, μόνο εάν η μείωση του μέτρου ελαστικότητας είναι ~20% μέχρι το πρώτο εκατοστό, και ~40% για όλο το δοκίμιο. (79) Στην παρούσα πειραματική εργασία έχουν επιτευχθεί επιτυχώς και οι δύο στόχοι, ύστερα από δοκιμές που αναλύθηκαν πιο πάνω, παρόλες τις πειραματικές δυσκολίες που αντιμετωπίστηκαν επιτυχώς.

Carrara → **OVEN** ↓ 62% & ↑ 43%  
               **H.PI** ↓ 47% & ↑ 38%

Pentelic → **OVEN** ↓ 56% & ↑ 34%  
               **H.PI** ↓ 38% & ↑ 35%

Όμως, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, τα ποσοστά αυτά δεν είναι αντιπροσωπευτικά για όλα τα ύψη που ελέγχθηκαν στο δοκίμιο, απλά μας δίνουν μια αντιπροσωπευτική εικόνα της κατάστασής του για την πλέον ευπαθή περιοχή του. Για να γίνει σωστά η σύγκριση αυτή θα πρέπει να δούμε τη γενική εικόνα που παρουσιάζει η κάθε κατηγορία, στις διαφορετικές συνθήκες του πειράματος.



Ας ξεκινήσουμε με την κατάσταση των δοκιμών και τη σύγκριση του μέτρου ελαστικότητάς τους πριν από κάποια επέμβαση. Αρχικά, πρέπει να πούμε ότι περιμένουμε διαφορετικές συμπεριφορές, αν και

79. Enrico Sassoni, Gabriela Graziani, Elisa Franzoni, George W. Scherer, New method for controllable accelerated aging of marble: Use for testing of consolidants, Journal of the American Ceramic Society

τα δυο είναι μάρμαρα, αλλά από τελείως διαφορετικές περιοχές, πράγμα το οποίο σίγουρα επηρεάζει τη σύσταση τους και τη μικροδομή τους. Επίσης γνωρίζουμε πως αν και το μάρμαρο έχει απλή ορυκτολογική σύσταση, οι φυσικές του ιδιότητες παρουσιάζουν μεγάλη ανισοτροπία, η οποία παίζει κύριο λόγο στην αποσάθρωση του. (80) Ξεκινώντας, παρατηρούμε ότι το Πεντελικό μάρμαρο, παρουσιάζει μια ομοιόμορφη κατανομή σε όλα τα σημεία μέτρησης, από ότι το μάρμαρο Carrara. Ακόμη οι πειραματικές αποκλίσεις των τιμών του Πεντελικού είναι ομοιόμορφες και πολύ πιο μικρές σε σχέση με του Carrara. Η συμπεριφορά αυτή μας φανερώνει την καλύτερη ισότροπη κρυσταλλική δομή του Πεντελικού έναντι του Carrara. Ένα ακόμη στοιχείο και άξιο παρατήρησης, είναι οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας. Το μάρμαρο Carrara εμφανίζει τιμές από 20 έως 40. Οι τιμές του Πεντελικού μαρμάρου είναι αρκετά μεγαλύτερες, δίνοντάς μας τιμές από 50 έως 65, δείχνοντας ότι το πεντελικό μάρμαρο έχει καλύτερη δυναμική και ως προς τη δομή και ως προς τη σύσταση. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε, ότι ίσως υπάρχει εξήγηση για την συμπεριφορά του μαρμάρου Carrara, την οποία θα λάβουμε υπ' όψιν κατά τη διάρκεια όλης της ερμηνείας του πειράματος. Τα δοκίμια του μαρμάρου Carrara, προέρχονται από την όπερα του Όσλο, στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος του εργαστηρίου. Η συγκεκριμένη παρτίδα δοκιμίων, προέρχεται από εξωτερική επιφάνεια, εκτεθειμένη σε κακές καιρικές συνθήκες, επιζήμιες για μάρμαρο, που μπορούν να προκαλέσουν μικρορωγμές και ασυνέχειες, επηρεάζοντας κατά πολύ τις μετρήσεις των μηχανικών αντοχών τους. Άρα η διαφορετική συμπεριφορά τους ίσως οφείλεται και σε αυτή την έκθεση αν υπολογίσουμε ότι ήταν εκτεθειμένα από το 2008 έως και το 2015, όπου έφτασαν στο εργαστήριο. Επιπλέον, θα πρέπει να συμπεριλάβουμε τον παράγοντα αποκατάσταση, δηλαδή ότι τμήματα από τα κομμάτια αυτά, ίσως έχουν υποβληθεί και σε επιπλέον εφαρμογές που έχουν επιφέρει αλλοιώσεις στη δομή και στη συμπεριφορά τους.

Πρώτα από όλα πρέπει να ελεγχθεί σε όλα τα δείγματα πόση ποσότητα προστατευτικού υλικού έχει κρατηθεί στην επιφάνεια των δοκιμίων, όχι αμέσως μετά την εφαρμογή (uptake), αλλά μετά από κάποιες μέρες (dry matter).

Carrara Dry matter					Pentelic Dry matter				
Samples Oven	Dry matter (g/cm2)		Samples H.Plate	Dry matter (g/cm2)	Samples Oven	Dry matter (g/cm2)		Samples H.Plate	Dry matter (g/cm2)
MC1	0.0059		MC2	0.0059	PM8	0.0035		PM2	0.0046
MC3	0.0058		MC7	0.0059	PM9	0.0037		PM3	0.0047
MC4	0.0066		MC8	0.0060	PM10	0.0035		PM4	0.0046
MC5	0.0058		MC9	0.0062	PM11	0.0035		PM5	0.0049
MC6	0.0059		MC10	0.0059	PM12	0.0035		PM6	0.0047

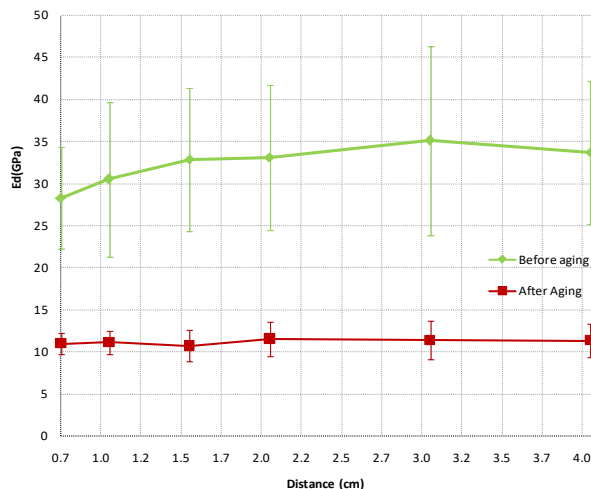
Είναι εμφανές ότι, τα δοκίμια Carrara, απορρόφησαν με μεγαλύτερη ποσότητα υλικού, ειδικά τα δοκίμια που τοποθετήθηκαν στο Heating Plate. Ίσως, θα μπορούσαμε να πούμε ότι, ήταν αναμενόμενο μιας και οι επιφάνειες των Carrara, φαίνεται να είναι πιο 'ταλαιπωρημένες'. Επιπλέον, είναι γνωστό από τις προηγούμενες αναλύσεις, ότι το μάρμαρο Carrara, έχει μεγαλύτερο πορώδες, διότι εμφανίζει μεγαλύτερο συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης και απορροφά μεγαλύτερη ποσότητα υγρού και νερού σε σχέση με το Πεντελικό μάρμαρο.

Γνωρίζουμε ότι η υψηλή θερμοκρασία, καθώς και άλλοι φυσικοί εξωγενείς παράγοντες, ρυθμίζουν την συνεκτικότητα των κόκκων, το μέγεθός τους και τη κατανομή τους. Έτσι όταν ένα μάρμαρο εκτεθεί σε μεγάλη θερμοκρασία, επηρεάζεται η συνοχή του. Αν δε, οι δεσμοί του είναι ασθενείς, θα προκληθεί περικρυσταλλική αποσάθρωση, οδηγώντας, πέρα από την απώλεια συνοχής, στη ζαχαροποίηση του

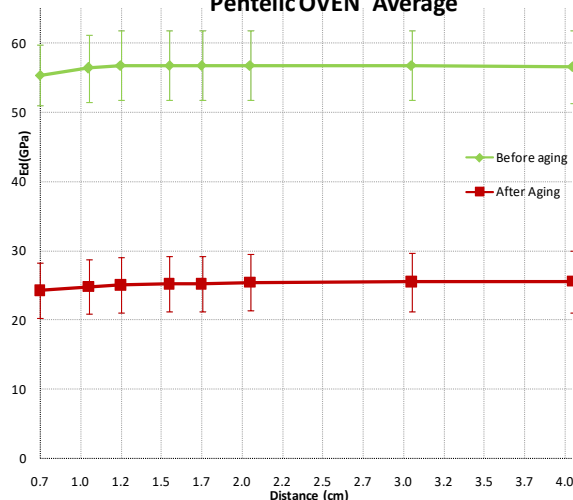
80. Έλσα Δρακοπούλου, Διερεύνηση μεθόδων στερέωσης και προστασίας του πεντελικού μαρμάρου, μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2013

ειδικά η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί ανώμαλη διαστολή στους άξονες του ασβεστίτη με αποτέλεσμα την αποσάθρωση.(81)

**Carrara OVEN Average**

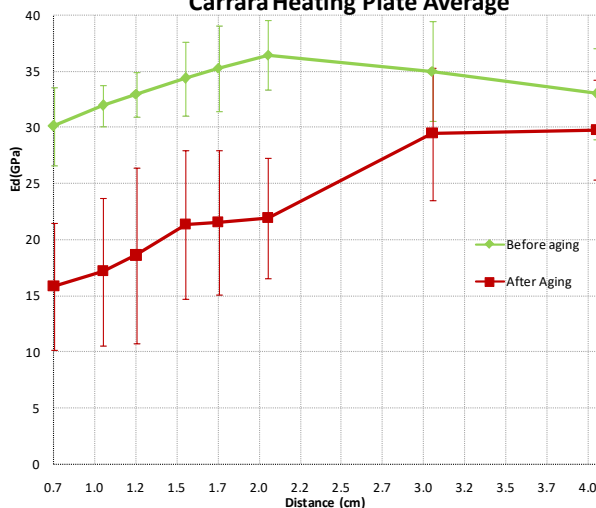


**Pentelic OVEN Average**

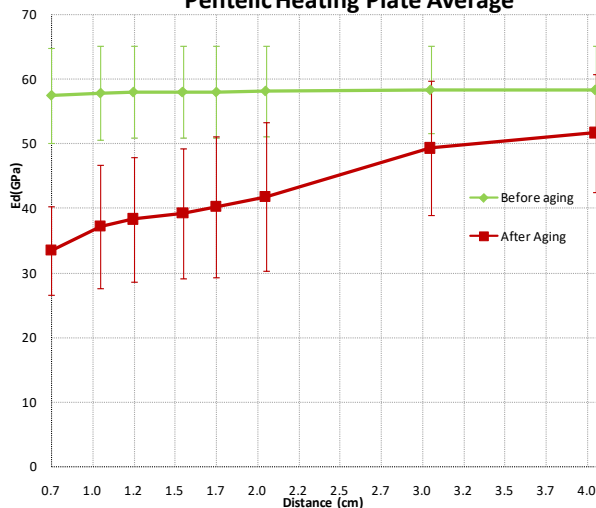


Η γήρανση του δοκιμίου στο φούρνο επηρεάζει όλο το δοκίμιο και όχι μόνο τα πρώτα εκατοστά του. Το μάρμαρο Carrara, λόγω της ήδη ταλαιπωρημένης δομής του μας δίνει αρκετά πιο χαμηλές τιμές από αυτές του πεντελικού.

**Carrara Heating Plate Average**



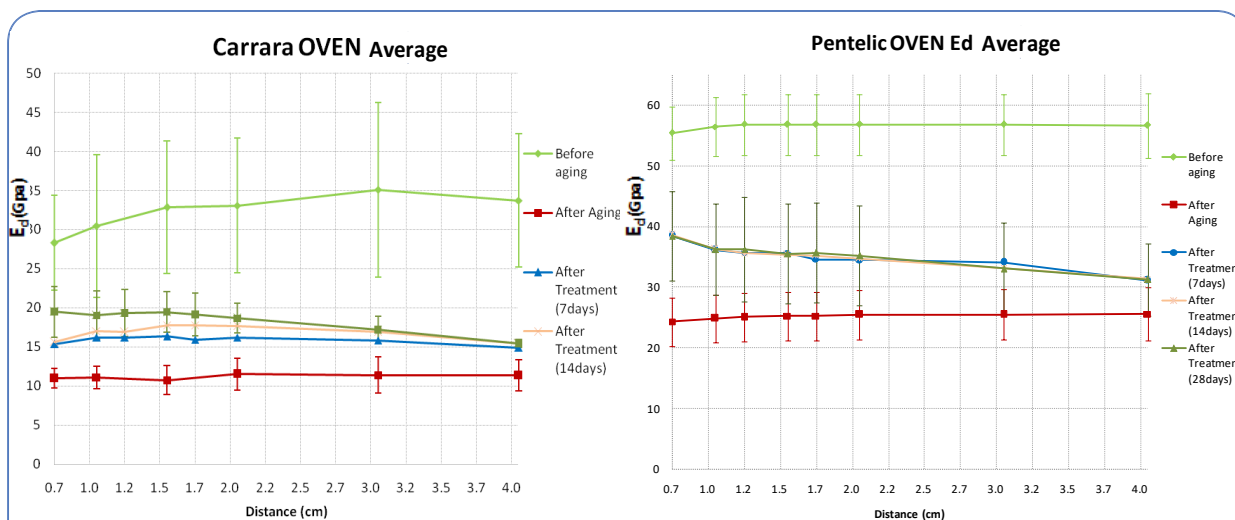
**Pentelic Heating Plate Average**



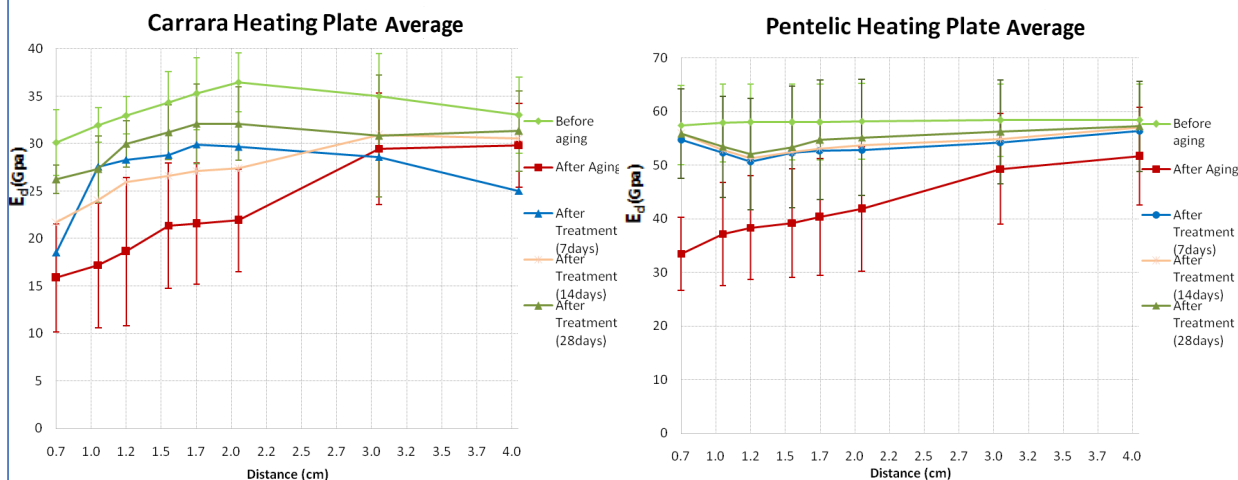
Η γήρανση στο Heating Plate μας δίνει διαφορετικά αποτελέσματα, μιας και μόνο μία επιφάνεια του δοκιμίου έρχεται σε επαφή με τη θερμαινόμενη πλάκα. Και τα δύο είδη μαρμάρου παρουσιάζουν παρόμοιες συμπεριφορές.

81. 2011. Environment and architectural stone. In Stone in Architecture: Properties, Durability. 4th ed. Siegfried Siegesmund and Rolf Snethlage. 317-46. New York: Springer.





Όσον αφορά τα μάρμαρα Carrara, παρατηρούμε μια σταδιακή βελτίωση όσο περνούν οι μέρες. Ενώ τα πεντελικά μάρμαρα παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια συμπεριφορά θα μπορούσαμε να πούμε, με το πέρασμα των ημερών.



Στα μάρμαρα Carrara, παρατηρείται μια μη φυσιολογική συμπεριφορά στις μετρήσεις των 7 ημερών. Όμως, καθώς περνούν οι μέρες, οι τιμές βελτιώνονται. Για τα πεντελικά μάρμαρα, η βελτίωση αυξάνεται με το πέρασμα των ημερών. Βλέπουμε μάλιστα, ότι στις 28 μέρες, τα δείγματα βελτιώνονται τόσο που προσεγγίζουν την αρχική κατάσταση των δοκιμών πριν τη γήρανση.

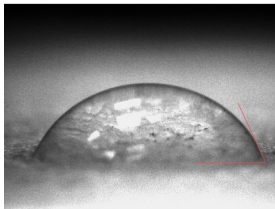
Στα δείγματα έγιναν επιπλέον δοκιμές ελέγχου, όπως το τεστ της υδροφοβικότητας και το τεστ με μικροσκόπιο, ώστε να διαπιστωθεί εάν έχουν δημιουργηθεί μικρορωγμές ύστερα από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού.

Στα δείγματα που αναφέρθηκαν, ελέγχθηκαν και με το τέστ του contact angle, όπως επίσης και με τη διαδικασία του Dino-lite, με σκοπό να παρατηρηθεί αν στις επιφάνειες των δοκιμών έχουν σχηματιστεί μικρορωγμές.

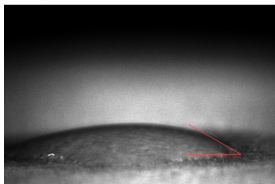
### Carrara

MC3(Untr)	
Av. 0sec	52.60903
Av. 20sec	17.05423

Δείγμα MC11 (0sec) (Untreated)



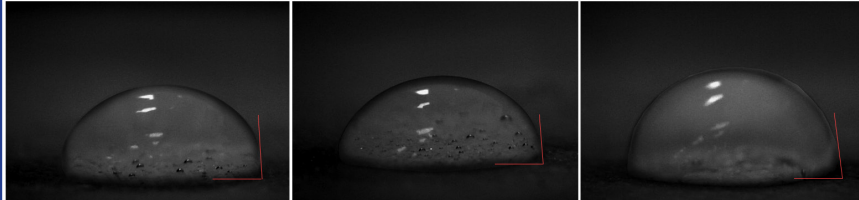
Δείγμα MC11 (20sec) (Untreated)



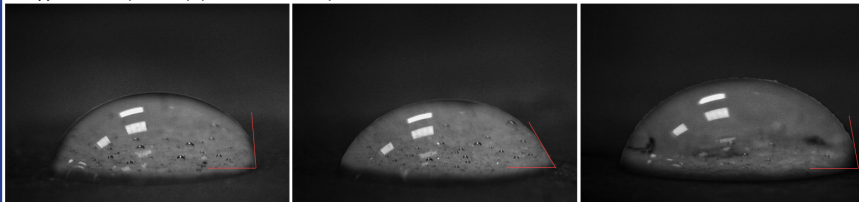
Εικόνα 6.10: MC11 Contact angle (0/20 sec), μη επεξεργασμένο δείγμα

MC2(FX)	
Av. 0sec	89.37128
Av. 20sec	77.38705

Δείγμα MC2 (0sec) (FX treatment)



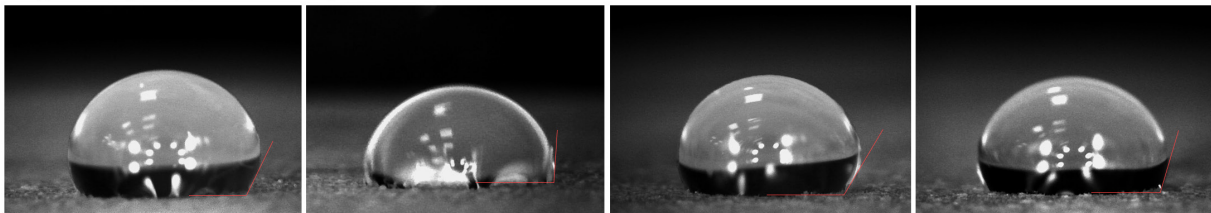
Δείγμα MC2 (20sec) (FX treatment)



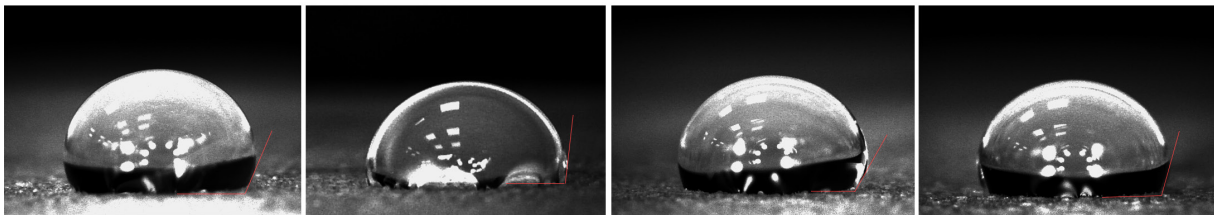
Εικόνα 6.11: MC2 Contact angle (0/20 sec), επεξεργασμένο δείγμα με FX

MC3(stp)	
Av. 0sec	109.8806
Av. 20sec	105.2979

Δείγμα MC3 (0sec) (STP treatment)

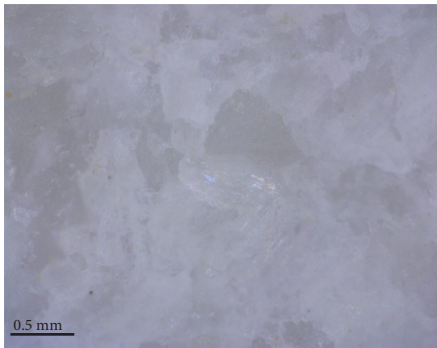


Δείγμα MC3 (20sec) (STP treatment)

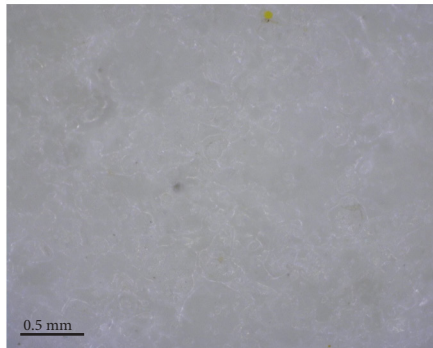


Εικόνα 6.12: MC3 Contact angle (0/20 sec), επεξεργασμένο δείγμα με STP-Γ

Untreated



Treated

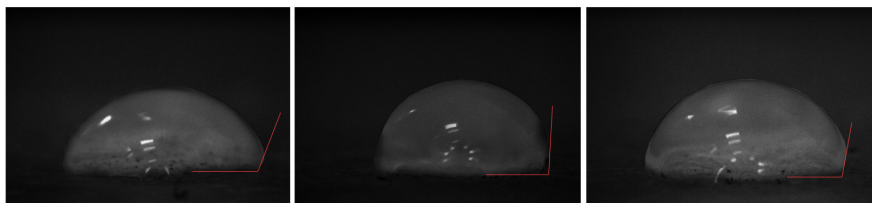


Εικόνα 6.13: Εξέταση για μικρορωγμές σε επεξεργασμένο δείγμα και μη

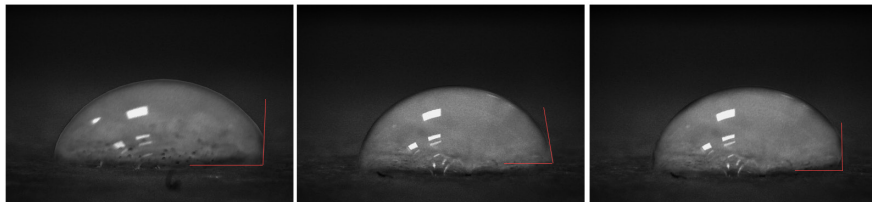
### Πεντελικά

PM8(fx)	
Av. 0sec	97.15085
Av. 20sec	87.12249

Δείγμα PM8 (0sec) (FX treatment)

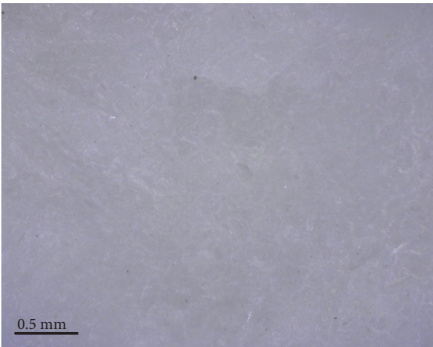
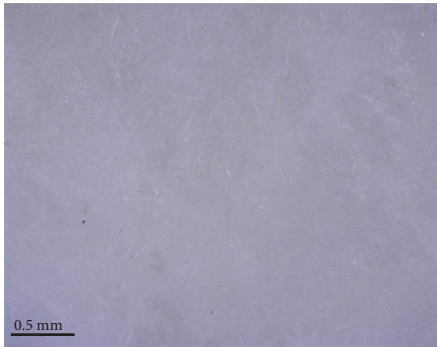


Δείγμα PM8 (20sec) (FX treatment)



Εικόνα 6.14: PM8 Contact angle (0/20 sec), επεξεργασμένο δείγμα με FX

Treated



Εικόνα 6.15: Εξέταση για μικρορωγμές σε επεξεργασμένο δείγμα

## 6.6. Συνολική παρουσίαση των αποτελεσμάτων

Τα πειράματα για την τεχνητή γήρανση, όπως αναφέραμε, είναι μια μη πρωτυποποιημένη διαδικασία, αλλά κατοχυρωμένη βιβλιογραφικά από δημοσιευμένες έρευνες σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά. Η έρευνα πάνω στις κατάλληλες συνθήκες για τη διεξαγωγή του πειράματος, μας έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η επιτυχία της τεχνητής γήρανσης, αποτιμήθηκε και με τη διεξαγωγή του τεστ των υπερήχων, ένα τεστ το οποίο μπορεί να διεξαχθεί όχι μόνο στο εργαστήριο, αλλά και στην επιτόπου έρευνα. Επιπλέον, η πειραματική διαδικασία βελτιώθηκε σε σχέση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα που πήραμε με μεγάλη επαναληψιμότητα.

Η χρήση των νανουλικών έγινε με σκοπό τη στερέωση και την εξυγίανση των επιφανειών που είχαν υποβληθεί σε τεχνητή γήρανση. Φαίνεται ότι το νανουλικό στερέωσης της δομής με βάση την πυριτία και το νανο-οξαλικό ασβέστιο, καταφέρνει τη στερέωση, χωρίς όμως να επιφέρει φαινόμενα υπερενίσχυσης. Στα μάρμαρα Carrara δε, που εμφανίζονται ως πιο διαβρωμένα, παρατηρείται ένα βάθος διείσδυσης έως και 3 εκατοστά. Στα Πεντελικά μάρμαρα, δεν έχουμε τόσο μεγάλο βάθος, αλλά φτάνουμε σε ένα ικανοποιητικό βαθμό διείσδυσης, γύρω στα 2 εκατοστά. Ο έλεγχος για την αποτελεσματικότητα του υλικού, γίνεται με την μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας. Έτσι, παρατηρείται ότι η τεχνητή γήρανση στο φούρνο, μείωσε το μέτρο ελαστικότητας των Carrara κατά 62% και των Πεντελικών μαρμάρων κατά 56% , ενώ στο Heating plate, κατά 47% και 38% αντίστοιχα. Η εφαρμογή του υλικού, κατάφερε να αυξήσει το μέτρο ελαστικότητας για τα δοκίμια Carrara στο φούρνο, κατά 43% και στο Heating Plate, κατά 38%, ενώ για τα δοκίμια των Πεντελικών μαρμάρων στο φούρνο παρατηρείται αύξηση 34% και για το Heating Plate αύξηση κατά 35%. Επιπλέον, παρατηρείται επί το πλείστον ότι το υλικό έχει καλύτερη συμπεριφορά με το πέρασ των ημερών. Οι 28 ημέρες, μας δίνουν ικανοποιητικές τιμές, αλλά το υλικό χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να ωριμάσει. Έτσι οι τιμές αυτές δεν μπορούν να θεωρηθούν ως τελικές. Ένα ακόμη ενθαρρυντικό στοιχείο, είναι ότι δεν παρατηρήθηκαν καθόλου μικρορωγμές στις επιφάνειες των δειγμάτων, ύστερα από την εφαρμογή των υλικών.

Ακόμη και σε αυτά τα δείγματα, είναι φανερό πως μετά από την εφαρμογή του υδροαπωθητικού STP-Γ, οι επιφάνειες γίνονται υδρόφοβες, ένα στοιχείο που δεν παρατηρείται με την εφαρμογή του TCO, το οποίο βασικά επιτελεί στερέωση της δομής.(82)

82. Kapridaki, C.; Verganelaki, A.; Dimitriadou, P.; Maravelaki-Kalaitzaki, P. Conservation of Monuments by a Three-Layered Compatible Treatment of TEOS-Nano-Calcium Oxalate Consolidant and TEOS-PDMS-TiO<sub>2</sub> Hydrophobic/Photoactive Hybrid Nanomaterials. Materials 2018, 11, 684.

07



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Συνολική αποτίμηση των αποτελεσμάτων

Η μελέτη ξεκινά με μια σειρά αναλύσεων σε διαφορετικά είδη ασβεστολίθων, με σκοπό να αποτιμηθεί η συμπεριφορά τους, ύστερα από την εφαρμογή νανοσύνθετων υλικών. Τα δοκίμια που τέθηκαν υπό εξέταση είναι, Αλφάδες προερχόμενοι από την περιοχή Αλφάς του Ρεθύμνου, μάρμαρα με φυσική πάτινα από σημεία επεμβάσεων του Νικολάου Μπαλάνου στην Ακρόπολη, νεώτερα Πεντελικά μάρμαρα με τεχνητή πάτινα, αλλά και μη επεξεργασμένα δοκίμια, και τέλος μάρμαρα Carrara, με σκοπό την σύγκριση στη συμπεριφορά δύο ειδών μαρμάρου.

Τα δείγματα ελέγχθηκαν σε μακροσκοπικό και μικροσκοπικό επίπεδο, με σκοπό την παρατήρηση αλλαγών στην επιφάνεια τους, πριν και μετά την εφαρμογή των προστατευτικών υλικών.

Στη συνέχεια ακολουθήθηκε μια σειρά φυσικών και χημικών δοκιμών, με σκοπό την αποτίμηση της δράσης των υλικών αυτών στα υποστρώματα και στη δομή των δοκιμίων.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, όπως αναλύθηκαν και προγενέστερα, είναι το στερεωτικό νανο-υλικό FX και το υδατο-απωθητικό νανο-υλικό STP-Γ.

Ας ξεκινήσουμε με την μακροσκοπική ανάλυση των δοκιμίων, η οποία υλοποιήθηκε με την φωτογραφική αποτύπωσή τους. Η πλειονότητα των δειγμάτων δεν δείχνει να έχει υποστεί αλλαγές, ή αλλοιώσεις στις επιφάνειες εφαρμογής. Όμως, υπάρχουν και κάποιες εξαιρέσεις, όπως τα δοκίμια της ομάδας ΜΠΔ (δοκίμια με φυσική πάτινα), όπου παρατηρείται μία καλύτερευση στην όψη της επιφάνειάς τους. Η ομάδα αυτή των δοκιμίων απαρτίζεται από δείγματα που στην επιφάνειά τους έχουν πάτινα, είναι πιο τραχιά, κίτρινη απόχρωση και μαύρα στίγματα. Ύστερα από την εφαρμογή του προστατευτικού υλικού λοιπόν, υπάρχει μια χρωματική βελτίωση ως προς τα μαύρα στίγματα και γενικά, ως προς τις πιο σκούρες περιοχές. Η χρωματική αυτή βελτίωση όμως, ίσως εξηγείται από το γεγονός ότι, λόγω τις τραχιάς επιφάνειας των δοκιμίων, υπάρχει περίσσια υλικού το οποίο καλύπτει τα στίγματα και έτσι μακροσκοπικά φαίνεται να τα εξαφανίζει.

Συνεχίζοντας, προχωράμε στην μικροσκοπική ανάλυση, η οποία πραγματοποιήθηκε μέσω της παρατήρησης της επιφάνειας των δειγμάτων με στερεοσκόπιο και με Dino-Lite. Η λεπτομερής και σε μεγαλύτερη κλίμακα παρατήρηση μας δίνει τη δυνατότητα να παρατηρήσουμε πράγματα, τα οποία ίσως και να μην είναι ορατά με γυμνό οφθαλμό, ή και ακόμη να μας δείξουν λεπτομέρειες που να εξηγούν, γιατί λαμβάνουμε μακροσκοπικά μια διαφορετική εικόνα. Παραδείγματος χάριν, μπορούμε να δούμε τη συγκέντρωση μεγαλύτερης ποσότητας υλικού, η οποία μακροσκοπικά μπορεί να προκαλεί αλλοιώσεις στους χρωματισμούς. Επιπλέον, μπορούμε να ελέγξουμε αν η εφαρμογή του υλικού, έχει προκαλέσει ρηγματώσεις. Οι ρηγματώσεις μπορεί να προκληθούν, από μεγαλύτερη ποσότητα υλικού, που συγκεντρώνεται στην επιφάνεια, καθώς υπάρχει η πιθανότητα να οφείλονται σε γρήγορη εξάτμιση του υλικού κατά την εφαρμογή.

Η αμέσως επόμενη εξέταση περιλαμβάνει μια σειρά φυσικών πειραματικών διαδικασιών. Ξεκινώντας με το τεστ των υπερήχων, λαμβάνουμε τιμές του μέτρου ελαστικότητας,  $E_d$  ( $E = \rho \cdot v^2$ ), μεγαλύτερες από αυτές που είχαν ληφθεί πριν την εφαρμογή. Αυτές οι τιμές μας δίνουν το συμπέρασμα, ότι το προστατευτικό υλικό δρα ευεργετικά στη δομή και τη στερέωση των δοκιμίων. Η επόμενη εξέταση περιλαμβάνει τον έλεγχο των δοκιμίων με το χρωματόμετρο. Η παρατήρηση των δοκιμίων που δεν είχαν υποστεί καμία επεξεργασία, μας φανερώνει και μας επιβεβαιώνει τον τόνο χρωματισμού της επιφάνειάς. Οι επεξεργασμένες επιφάνειες, ελέγχονται με σκοπό να παρατηρήσουμε αν ο συντελεστής  $\Delta E^*$  μας δίνει τιμές μεγαλύτερες οι μικρότερες του 3. Η τιμή αυτή είναι ενδεικτική για το αν οι αλλαγές που έχουν γίνει στην επιφάνεια είναι ορατές ή όχι με γυμνό οφθαλμό. Τα αποτελέσματα που ξεπερνούν την τιμή 3, μας δείχνουν ότι οι χρωματικές αλλαγές είναι ορατές με το μάτι. Το κάθε δοκίμιο ακόμα και από την ίδια ομάδα, μας έδειξε ότι μπορεί να παρουσιάζει διαφορές στη συμπεριφορά του. Για αυτό το λόγο δεν μπορούμε να βγάλουμε ένα ενιαίο συμπέρασμα για όλα. Αυτό λοιπόν

που παρατηρήθηκε εκτενέστερα, είναι ότι το FX, έχει τη δυνατότητα να μην αυξάνει την τιμή του ΔΕ\* πάνω από 3. Ακόμη και όταν συμβαίνει αυτό, τότε η εφαρμογή του STP-Γ που έρχεται να συμπληρωθεί από πάνω, μας φέρνει σε επιθυμητά επίπεδα κάτω του 3. Υπάρχει όμως, και η εξαίρεση, όπως ήταν αναμενόμενο ήδη από την μακρο και μικροσκοπική παρατήρηση, στην ομάδα δοκιμών ΜΠΔ, όπου οι τιμές παραμένουν υψηλές ύστερα και από τις δύο εφαρμογές. Το ίδιο θα μπορούσαμε να υποστηρίξουμε και για το επόμενο πείραμα της τροχοειδούς αναρρίχησης, που μας επιτρέπει να γνωρίζουμε το ρυθμό με τον οποίο μια επιφάνεια απορροφά νερό. Η συμπεριφορά των δοκιμών αλλάζει ανάλογα με την ομάδα. Αυτό όμως, που παρατηρείται σε όλα τα δείγματα είναι, ότι ακόμα και αν το FX δεν καταφέρνει κάποιες φορές να μειώσει το συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, η εφαρμογή του υδατο-απωθητικού STP-Γ, καταφέρνει πάντα να μειώσει το συντελεστή αυτό, κάνοντας έτσι την επιφάνεια των δοκιμών πιο υδρόφοβη. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το τεστ της υδροφοβικότητας, όπου εμφανίζεται πως η χρήση του FX, μας δίνει υδρόφιλες επιφάνειες, αλλά η χρήση του STP-Γ, υδρόφοβες. Μια ακόμα παρατήρηση που διεξάγεται είναι ότι τα μάρμαρα χωρίς πάτινα, αν και υδρόφιλα, απορροφούν το νερό με μικρότερη ταχύτητα. Επιπλέον, από τη σύγκριση των Πεντελικών μαρμάρων χωρίς πάτινα με τα μάρμαρα Carrara (P), παρατηρείται ότι και εδώ τα Πεντελικά είναι αυτά που απορροφούν λιγότερο.

Τέλος, ακολουθήθηκε χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Τα δείγματα που δεν είχαν ακόμη υποστεί επεξεργασία, μας έδωσαν κορυφές γύρω από το 1410 cm<sup>-1</sup>, το 870 cm<sup>-1</sup>, το 710 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες υποδεικνύουν την ύπαρξη του ασβεστίτη, είτε ήταν αλφάδες, είτε μάρμαρα. Στη συνέχεια ελέγχθηκαν με την ίδια μέθοδο, ύστερα από την εφαρμογή του FX. Πέρα από τις κορυφές του ασβεστίτη που ξανασυναντήσαμε, παρατηρούμε κορυφές που αποδίδονται στις ενώσεις του υλικού που εφαρμόστηκε. Η πρώτη σημαντική κορυφή που συναντάμε είναι γύρω από το 1621 cm<sup>-1</sup>, που φανερώνει την ύπαρξη νερού από την χρήση του οξαλικού οξέος. Επιπλέον εμφανίζονται κορυφές από το 1200 cm<sup>-1</sup> -1000 cm<sup>-1</sup>, που φανερώνουν τις πυριτικές ενώσεις (Si-O-Si). Τα δείγματα των αλφάδων μας δίνουν μια ακόμη κορυφή που επιβεβαιώνει την ύπαρξη οξαλικού οξέος, κοντά στο 1319 cm<sup>-1</sup>.

Μετά το χαρακτηρισμό των δοκιμών, επιλέχθηκαν δύο είδη μαρμάρων με σκοπό την διεξαγωγή ενός νέου κύκλου πειραματικών διαδικασιών. Τα μάρμαρα που επιλέχθηκαν είναι νεώτερα Πεντελικά μάρμαρα, που χρησιμοποιούνται στις επεμβάσεις αναστήλωσης της Ακροπόλεως, και μάρμαρα Carrara τα οποία αποσπάστηκαν από εξωτερικές επενδύσεις της Όπερας του Όσλο. Τα πειράματα που ακολουθήθηκαν στα δείγματα αυτά, όπως αναφέραμε, είναι μια μη πρωτυποποιημένη διαδικασία, αλλά κατοχυρωμένη βιβλιογραφικά από δημοσιευμένες έρευνες σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά. Αρχικά, τα δείγματα, υπέστησαν τεχνητή γήρανση σε Φούρνο και σε Heating plate, και ύστερα από την παραμονή τους σε ξηραντήρα, επεξεργάστηκαν με τα νανουλικά. Τα αποτελέσματα είναι αρκετά ενθαρρυντικά, ξεπερνώντας τις τιμές των βιβλιογραφιών, παρ' όλες τις δυσκολίες που εμφανίστηκαν στην πορεία των πειραμάτων, καθώς εμφανίζουν μεγάλη επαναληψιμότητα. Φαίνεται ότι το νανουλικό στερέωσης της δομής με βάση την πυριτία και το νανο-οξαλικό ασβέστιο, καταφέρνει τη στερέωση, χωρίς όμως να επιφέρει φαινόμενα υπερενίσχυσης.

Ο έλεγχος του βάθους διείδυσης, μας δίνει τιμές κοντά στα 3 και 2 εκατοστά για τα Carrara και τα Πεντελικά αντίστοιχα. Τα Carrara εμφανίζουμε μεγαλύτερο βάθος διείδυσης, όντας πιο 'ταλαιπωρημένα', καθώς και ήδη από τον χαρακτηρισμό των δομικών υλικών, είδαμε ότι έχουν μεγαλύτερη απορροφητικότητα σε σχέση με τα Πεντελικά. Ουσιαστικά, ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας των υλικών για την εξυγίανση και τη στερέωση των δοκιμών, γίνεται με την μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας. Η γήρανση των δοκιμών φαίνεται να μειώνει τις τιμές του μέτρου ελαστικότητας, με διαφορετικά ποσοστά για το Φούρνο και το Heating Plate, μιας και στην μια περίπτωση έχουμε θέρμανση του δοκιμίου από όλες τις πλευρές, ενώ στην άλλη μόνο από την επιφάνεια επαφής και επεξεργασίας.

Φούρνος: Carrara- 62%, Πεντελικά- 56%

Heating Plate: Carrara- 47%, Πεντελικά- 38%

Η εφαρμογή του υλικού, κατάφερε να αυξήσει το μέτρο ελαστικότητας.

Φούρνος: Carrara- 43%, Πεντελικά- 34%

Heating Plate: Carrara- 38%, Πεντελικά- 35%











Το υλικό παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά με το πέρας των ημερών, πράγμα που μας δείχνει ότι με τον καιρό ωριμάζει και μας δίνει όλο και πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ένα ακόμη ενθαρρυντικό στοιχείο, είναι ότι δεν παρατηρήθηκαν καθόλου μικρορωγμές στις επιφάνειες των δειγμάτων, ύστερα από την εφαρμογή των υλικών. Με τον έλεγχο της σταγόνας, επιβεβαιώνεται για ακόμη μια φορά, η ιδιότητα της υδρόφοβης επιφάνειας που αποκτούν τα δείγματα ύστερα από την εφαρμογή του STP-Γ. Το υλικό του FX, με βάση του το TCO, αποτελεί περισσότερο υλικό στερέωσης και δεν προσδίδει υδατο-απωθητικές ιδιότητες στις επιφάνειες.

Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας:

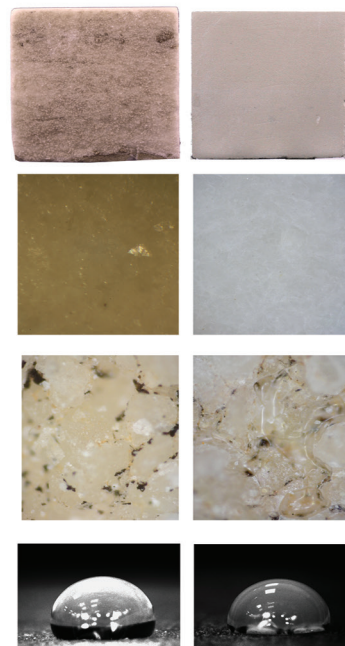
Χαρακτηρισμός

Αλφάς

Μάρμαρα

Μακροσκοπική ανάλυση	Φωτογράφιση		Αισθητική
Μικροσκοπική ανάλυση	Μικροσκόπιο		Αισθητική
	Dino-lite		Αισθητική
Φυσική ανάλυση	Scotch-tape		Στερέωση υλικού
	UPV test		Συνεκτικότητα (E <sub>d</sub> )
	Χρωματόμετρο		Χρωματισμοί
	Υδροφοβικότητα (contact angle)		Υδροφιλία-υδροφοβία επιφάνειας
	Διαπνοή		Διαπερατότητα σε υδρατμούς
Χημική ανάλυση	Τριχοειδή αναρρίχηση		Απορρόφηση νερού
	FTIR		Στοιχεία, ενώσεις, χημικοί δεσμοί

Αποτελέσματα



Carrara

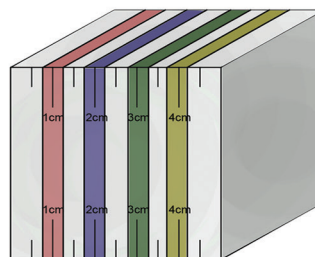
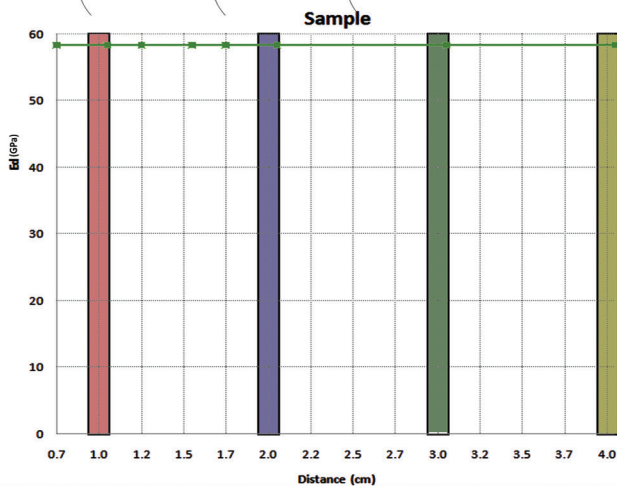
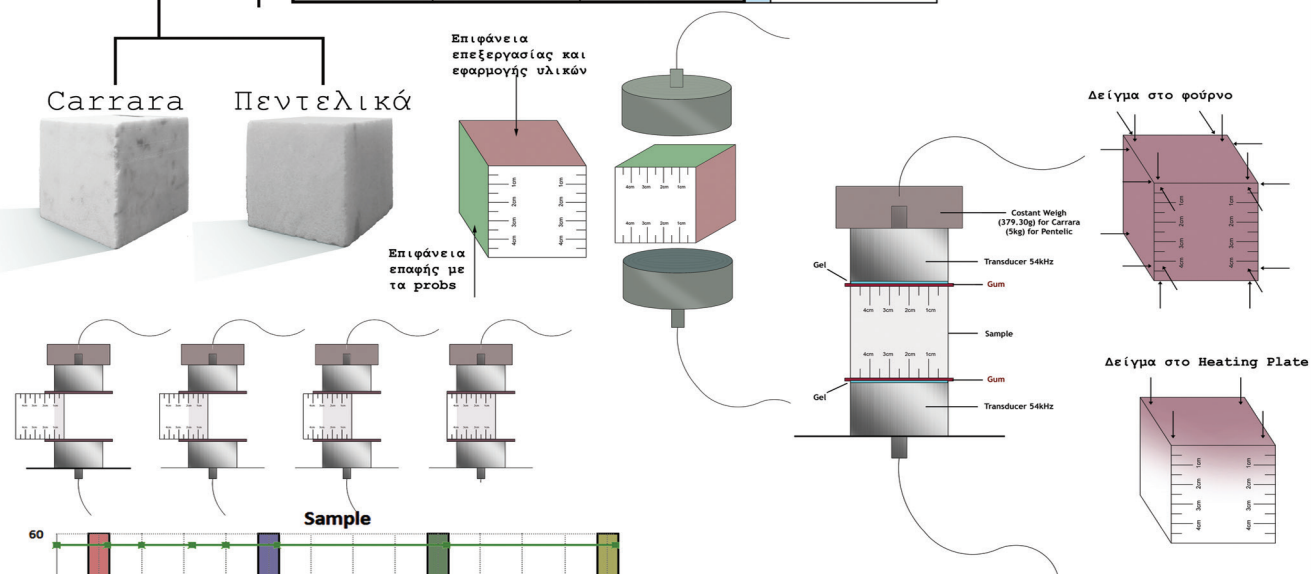
Πεντελικά

Επιφάνεια επεξεργασίας και εφαρμογής υλικών

Επιφάνεια επαφής με τα probes

Δείγμα στο φούρνο

Δείγμα στο Heating Plate



- Before
- After Aging
- After Treatment (7days)
- After Treatment (14days)
- After Treatment (28days)



## Βιβλιογραφία

1. 2011. Environment and architectural stone. In Stone in Architecture: Properties, Durability. 4th ed. Siegfried Siegesmund and Rolf Snethlage, New York: Springer.
2. 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και στοιχείων, Χαρακτηρισμός κονιαμάτων με χρήση της Φασματοσκοπικής Μεθόδου FT-IR, ΤΕΕ, Αθήνα, 21-23 Μαΐου, 2008.
3. Αναστασία Βεργανελάκη, Βιομιμητικά, Βιοδιασπώμενα νανοσύνθετα και μη τοξικά προϊόντα για βελτιωτικές επεμβάσεις σε δομικά υλικά, Διδακτορική διατριβή, Χανιά 2015
4. Αντωνία Μοροπούλου, Περιβαλλοντικά αίτια – Φαινόμενα και μηχανισμοί της φθοράς – Σχέση φθοράς και παθολογίας, Δ.Π.Μ.Σ. «Προστασία Μνημείων», ntua ACADEMIC OPEN COURSES
5. Αντωνία Μοροπούλου, ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (Λίθοι, Μάρμαρα), ntua ACADEMIC OPEN COURSES
6. Αργυριάδης Μάρκος (2000), «Αποτίμηση της φθοράς και των επεμβάσεων στερέωσης στο εργαστήριο και επί τόπου στην κλίμακα των μνημείων βάσει των μηχανικών ιδιοτήτων των δομικών λίθων – Εφαρμογή σε πωρόλιθους (Ρόδου, Κύπρου, Κρήτης)», Μεταπτυχιακή Εργασία για το Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Π.: «Προστασία Μνημείων – Β' κατεύθυνση: Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης», Αθήνα
7. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας - Τομέας Γεωλογίας, ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΝΕΟΓΕΝΟΥΣ ΚΑΙ ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΟΥΣ
8. Aggarwal, P.; Pratap Singh, R.; Aggarwal, Y. (2015) Use of nano-silica in cement based materials-A review. Cogent Engineering, [2], 1078018.
9. Álvarez de Buergo, M.; Fort, R. (2001) A basic methodology for evaluating and selecting water-proofing treatments applied to carbonatic materials. Prog. Org. Coat., [43]
10. A. Sierra-Fernandez, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanal, R. Fort, New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review, © 2017 CSIC
11. Attension, Contact angle and its measurement techniques, Finland
12. Baglioni, P.; Giorgi, R. (2006) Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. Soft Matter., [2],
13. Beydoun, D.; Amal, D.; Lowand, G.; McEvoy, S. (1999) Role of nanoparticles in photocatalysis. J. Nanopart. Res., [1]
14. Γεώργιος Ν. Φέγγος, Μάριος Ι. Κουβελάς, Χαρακτηρισμός βιογενούς ασβεστόλιθου περιοχής Αλφά Ρεθύμνου με επιτόπιες και εργαστηριακές μετρήσεις, Διπλωματική Εργασία, Χανιά 2006
15. C. Kapridaki, L. Pinho, M. J. Mosquera and Pagona Maravelaki-Kalaitzaki, Producing Self-cleaning, Transparent and Hydrophobic SiO<sub>2</sub>-crystalline TiO<sub>2</sub> Nanocomposites at Ambient Conditions for Stone Protection and Consolidation, Nanocomposites at Ambient Conditions for Stone Protection and Consolidation
16. Chen, W.; Fadeev, A.Y.; Hsieh, M.C.; Oner, D.; Youngblood, J.; McCarthy, T.J. (1999) Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: Some comments and examples Langmuir, 15 [10]
17. Ciliberto, E.; Condorelli, G.G.; La Delfa, S.; Viscuso, E. (2008) Nanoparticles of Sr(OH)<sub>2</sub>: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts. Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process., 92 [1]
18. Conservation of cultural property - Test methods - Determination of static contact angle; EN



15802:2010

19. Conservation Of Cultural Property - Test Methods - Determination Of Water Absorption By Capillarity, UNI EN 15801:2010

20. Δρακοπούλου Ε., Διερεύνηση μεθόδων στερέωσης και προστασίας του Πεντελικού μαρμάρου, Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2013

21. Δημητριάδου Π, Δανιά Π, Μαραβελάκη Π., Προστασία Και Στερέωση Ασβεστόλιθων Και Ασβεστοκονιαμάτων Με Ένα Καινοτόμο Νανοϋλικό, Εμπνευσμένο Από Τα Συστατικά Της «Πατίνας», Ημερίδα Συντήρησης ΑΜΘ 2017 - «Διάγνωση: Αναλυτικές τεχνικές και συντήρηση του πολιτιστικής κληρονομιάς», Θεσσαλονίκη 2017

22. Δρίτσος, Σ. 2001, Επισκευές και ενισχύσεις κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα, Πάτρα, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών. Χ.Δ. Θεοδωρίδης, Συμβατά Υλικά και Μέθοδοι Συντήρησης και Αποκατάστασης Ιστορικών Κτιρίων, 15ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 25-27 Οκτωβρίου., 2006

23. Delgado Rodrigues, J.; Ferreira Pinto, A.P. (2016) Laboratory and onsite study of barium hydroxide as a consolidant for high porosity limestones. J. Cult. Herit., [19]

24. Ελευθερία Ν.Δαβή, Πετρολογία, Δεύτερη έκδοση, Αθήνα

25. Έλσα Δρακοπούλου, Διερεύνηση μεθόδων στερέωσης και προστασίας του πεντελικού μαρμάρου, μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2013

26. Enrico Sassoni, Gabriela Graziani, Elisa Franzoni, George W. Scherer, New method for controllable accelerated aging of marble: Use for testing of consolidants, Journal of the American Ceramic Society

27. Falchi, L.; Balliana, E.; Izzo, F.C.; Agostinetto, L.; Zendri, E. (2013) Distribution of nanosilica dispersions in Lecce stone. Sciences at Ca' Foscari, [1]

28. Favaro, M.; Tomasin, P.; Ossola, F.; Vigato, P.A. (2008) A novel approach to consolidation of historical limestone: the calcium alkoxides. Appl. Organomet. Chem., 22 [12]

29. Ferreira Pinto, A.P.; Delgado-Rodrigues, J. (2008) Stone consolidation: The role of treatment procedures. J. Cult. Herit., 9 [1]

30. Francesca Gherardi, Davide Gulotta, Sara Goidanich, Annalisa Colombo and Lucia Toniolo, On-site monitoring of the performance of innovative treatments for marble conservation in architectural heritage

31. Giovanna Bitossi , Rodorico Giorgi , Marcello Mauro , Barbara Salvadori & Luigi Dei, Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey

32. Gomez-Villalba, L. S., López-Arce, P., de Buergo, M. A., Zornoza-Indart, A., Fort, R. (2013) Mineralogical and textural considerations in the assessment of aesthetic changes in dolostones by effect of treatments with Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles. Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage

33. Kapridaki, C.; Verganelaki, A.; Dimitriadou, P.; Marvelaki-Kalaitzaki, P. Conservation of Monuments by a Three-Layered Compatible Treatment of TEOS-Nano-Calcium Oxalate Consolidant and TEOS-PDMS-TiO<sub>2</sub> Hydrophobic/Photoactive Hybrid Nanomaterials. Materials 2018, 11, 684.

34. Kapridaki, C.; Marvelaki-Kalaitzaki, P. (2013) TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection, Progress in Organic Coatings, Volume 76, Issue 2-3, 2013

35. Karatasios, I.; Kilikoglou, V.; Colston, B.; Theoulakis, P.; Watt, D. (2007) Setting process of lime-based conservation mortars with barium hydroxide. Cement Concrete Res., 37 [6]

36. La Russa, M.F.; Macchia, A.; Ruffolo, S.A.; De Leo, F.; Barberio, M.; Barone, P.; Crisci, G.M.; Urzi, C. (2014) Testing the antibacterial activity of doped TiO<sub>2</sub> for preventing biodeterioration of cultural heritage building materials. *Int. Biodeter. Biodegr.*, [96]
37. Linsebigler, A.; Llu, G.; Yates, J.T. (1995) Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, [95]
38. López-Arce, P.; Gomez-Villalba, L.S.; Pinho, L.; FernándezValle, M.E.; Álvarez de Buergo, M.; Fort, R. (2010) Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: effectiveness assessment with non-destructive techniques. *Mater. Charact.*, [61]
39. Lucas, S. S., Ferreira, V. M.; Barroso de Aguiar, J.L. (2013) Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars—Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. *Cement Concrete Res.*, [43]
40. Μανίτα, Π. & Παναζόπουλος, Σ 2000, Παθολογία και Μηχανισμοί φθοράς Ιστορικών Κτιρίων, Πρακτικά 1ου Εθνικού Συνεδρίου Ήπιες επεμβάσεις για την προστασία ιστορικών κατασκευών, σελ 331-341, Θεσ/νικη
41. Manoudis, P.N.; Karapanagiotis, I.; Tsakalof, A.; Zuburtikudis, I.; Kolinkeová, B.; Panayiotou, C. Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets *Appl. Phys. A*, [97]
42. Maravelaki-Kalaitzaki, P. Black Crusts and Patinas on Pentelic Marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): Characterization and Origin. *Anal. Chim. Acta*. 2005
43. Martin-Gill, J., Ramos-Sanchez, M.C., Martingil, F. J. Ancient Pastes for Stone Conservation, Against Environmental Agents. *Stud. Conserv.* 1999
44. Middendorf, B., Hughes, J., Callebaut, K., Baronio, G., & Papayanni, I., 'Investigative Methods for the Characterization of Historic Mortars- part 1: Mineralogical Characterization', *Material and Structure* Vol. 38 (2005)
45. Miliani, C.; Velo-Simpson, M.L.; Scherer, G.W. (2007) Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness. *J. Cult. Herit.*, [8]
46. Mosquera, M.J.; de los Santos, D.M.; Valdéz-Castro, L.; Esquivias, L. (2008) New route for producing crackFree xerogels: obtaining uniform pore size, *J. Non-Cryst. Solids.*, [354]
47. Munafò, P.; Battista Goffredo, G.; Quaglini, E.(2015) TiO<sub>2</sub>-based nanocoatings for preserving architectural Stone surfaces: An overview. *Constr. Build. Mater.*, [84]
48. Νόνη-Παγώνα Μαραβελάκη, Διάλεξη από Φθορά & Συντήρηση Δομικών Υλικών Μνημείων & Αρχιτεκτονικών Επιφανειών, open e-class TUC
49. Naidu, S.; Sassoni, E.; Scherer, G.W. (2011) New treatment for Corrosion-Resistant Coatings for Marble and Consolidation of Limestone, in Stefanaggi M., VergèsBelmin V. (Eds), *Jardins de Pierres – Conservation of stone in Parks, Gardens and Cemeteries*, Paris, 22–24 June 2011, ISBN: 2-905430-17-6
50. Ruffolo, S.A.; La Russa, M.F.; Ricca, M.; Belfiore, C.M.; Macchia, A.; Comite, V.; Pezzino, A.; Crisci, G.M. (2015) New insights on the consolidation of salt weathered limestone: the case study of Modica stone. *Bull. Eng. Geol. Env.*
51. Sassoni, E.; Graziani, G.; Franzoni, E. (2016) An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 2: Durability in comparison with ethyl silicate. *Constr. Build. Mater.*, [102]
52. Sassoni, E.; Naidu, S.; Scherer, G.W. (2011) The use of hydroxiapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *J. Cult. Herit.*, [12]

53. Τριανταφυλλιά Χ. Πινέλη, συσχέτιση αποτελεσμάτων δοκιμών υπερηχοσκοπησης, μηχανικών αντοχών και χαρακτηριστικών μικροδομής δομικών λίθων ιστορικών τοιχοποιιών, Μεταπτυχιακή Εργασία για το Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Π.: «Προστασία Μνημείων –Β' κατεύθυνση: Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης», Αθήνα 2003
54. Takeshita, N.; Paradis, L.A.; Oner, D.; McCarthy, T.J.; Chen, W. (2004) Simultaneous tailoring of surface topography and chemical structure for controlled wettability. *Langmuir*, 20 [19]
55. Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M.; Mabry, J.M.; Mazzella S.A; Rutledge, G.C.; McKinley, G.H.; Cohen, R.E. (2007) Designing superoleophobic surfaces. *Science*, [318]
56. UNI-EN 15886:2010, Conservation of Cultural property - Test methods – Colour measurements of surfaces
57. UNI EN 15801 (2010): Conservation of cultural property - Test methods - Determination of water absorption by capillarity
58. UNI EN 15803 (2010): Conservation of cultural property - Test methods - Determination of water vapour permeability
59. Χατζής Ε., MSc Γεωπόνος, Μέτρηση χρώματος-Χρωματομετρία
60. Χ.Δ. Θεοδωρίδης, Συμβατά Υλικά και Μέθοδοι Συντήρησης και Αποκατάστασης Ιστορικών Κτιρίων, 15ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 2006
61. Χρυσή Μ. Καπριδάκη, Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία, Διδακτορική διατριβή, Χανιά 2015
62. Verganelaki, A.; Kapridaki, C.; Maravelaki-Kalaitzaki, P. (2015) Modified tetraethoxysilane with nano-calcium oxalate in one-pot synthesis for protection of building materials. *Ind. Eng. Chem. Res.*, [54]
63. Verganelaki, A.; Kilikoglou, V.; Karatasios, I.; Maravelaki-Kalaitzaki, P. (2014) A biomimetic approach to strengthen and protect construction materials with a novel calciumoxalate-silica nanocomposite. *Constr. Build. Mater.*, [62]
64. Ziegenbalds, G. (2008) Colloidal calcium hydroxide: a new material for consolidation and conservation of carbonate stone, En: 11th International congress on deterioration and conservation of stone III, 1109
65. Zornoza-Indart, A.; López-Arce, P.; Leal, N.; Simao, J.; Zoghalmi, K. (2016) Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants. *Constr. Build. Mater.*, 116 [30]

#### Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

1. <http://www.ysma.gr>
2. [www.orykta.gr](http://www.orykta.gr)
3. [http://www.oryktosploutos.net/2011/04/blog-post\\_15.html#.WrkF34hubIU](http://www.oryktosploutos.net/2011/04/blog-post_15.html#.WrkF34hubIU)
4. [http://www.dino-lite.com/products\\_detail](http://www.dino-lite.com/products_detail)

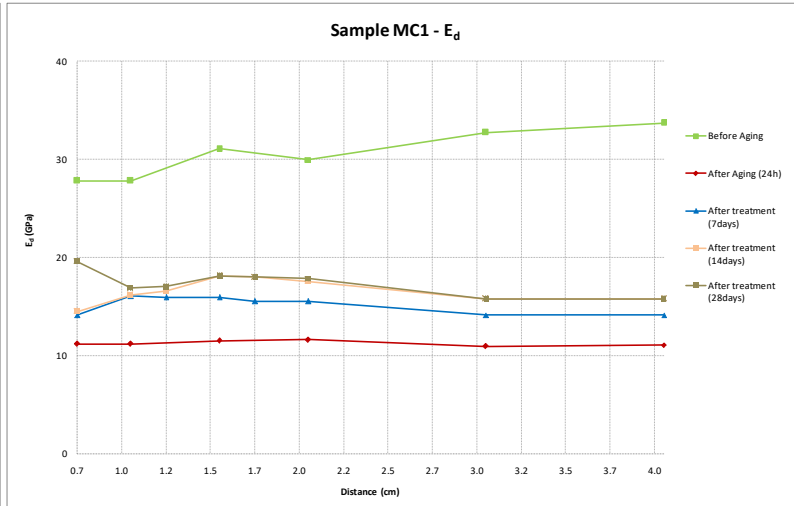
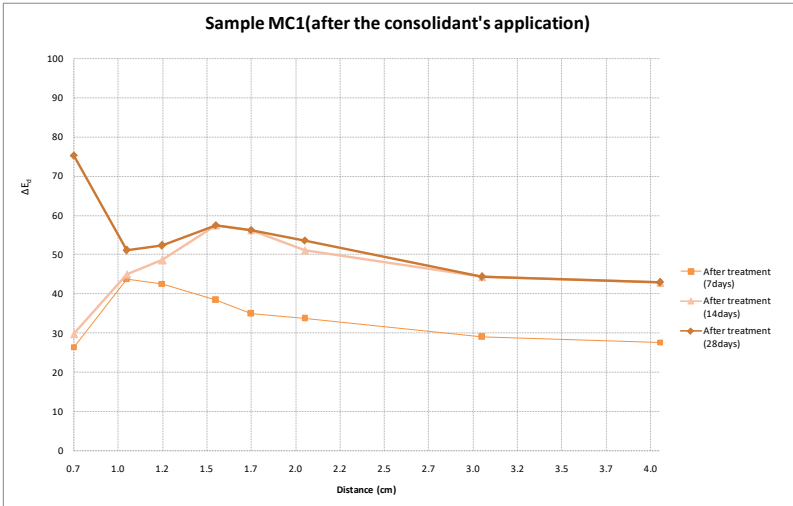


Παράρτημα

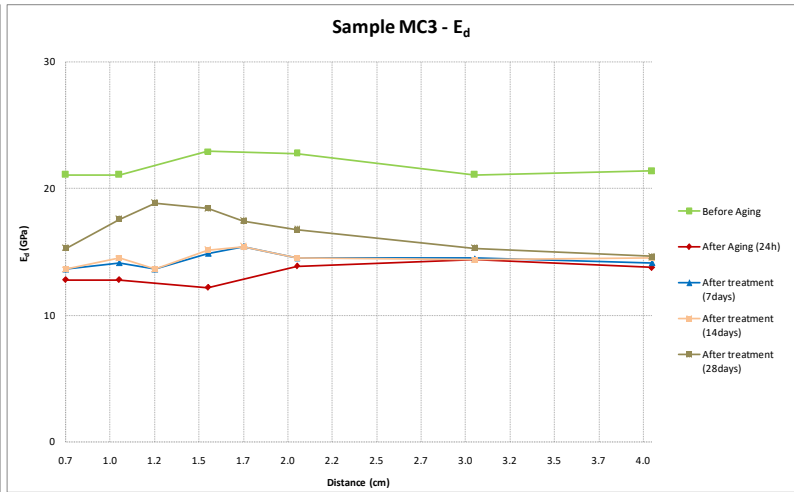
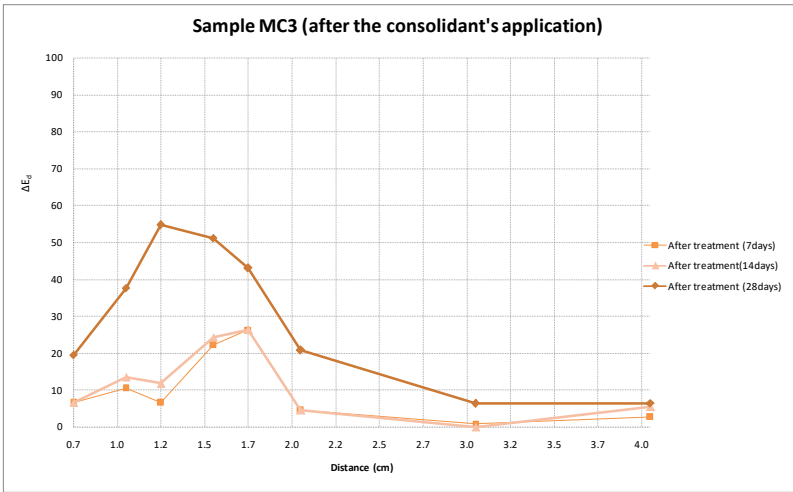
Carrara  
(OVEN)

Sample MC1 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 1	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.29916	2768.8463
After Aging	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.29912	2768.4761
Sample 1(tr)	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.29925	2769.6793

T=250°C t=1hour in  
the OVEN  
weight above the  
probs 379,30g

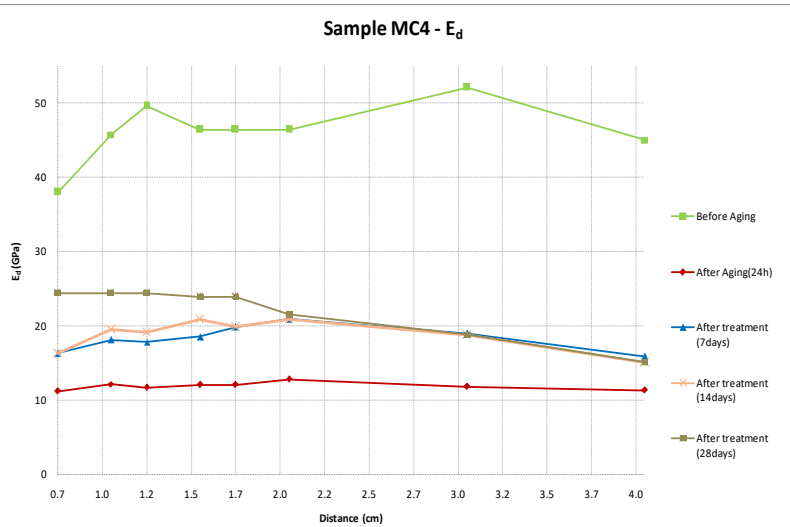
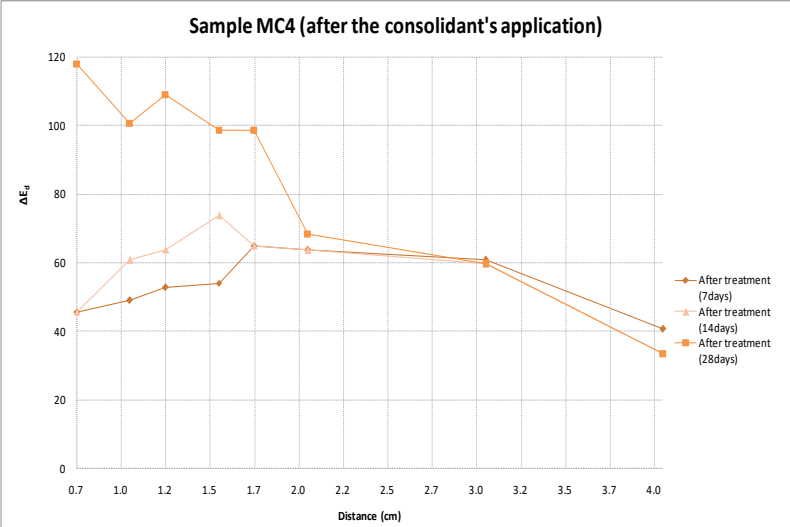


Sample MC3 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 3	0.0490	0.0460	0.0490	0.0023	0.0001	0.30519	2763.2508
After Aging	0.0490	0.0460	0.0490	0.0023	0.0001	0.30514	2762.7981
Sample 3(tr)	0.049	0.046	0.049	0.0022	0.000109	0.30526	2788.1292

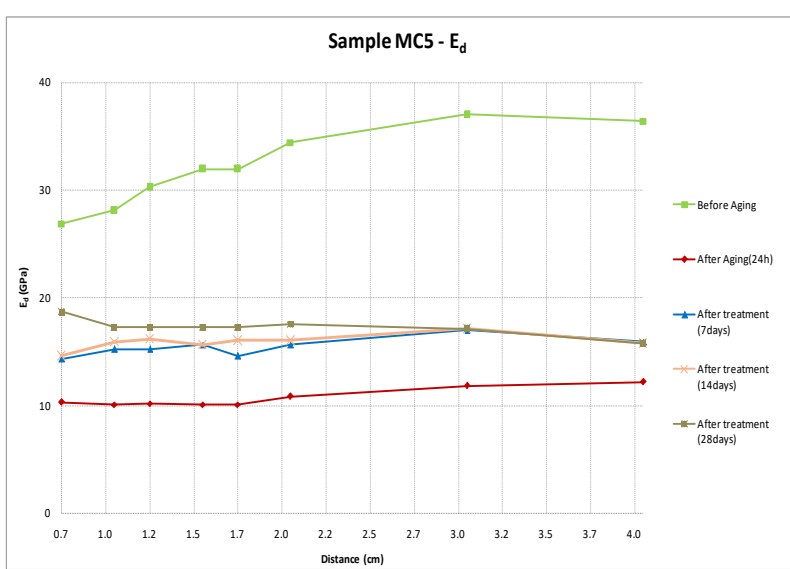
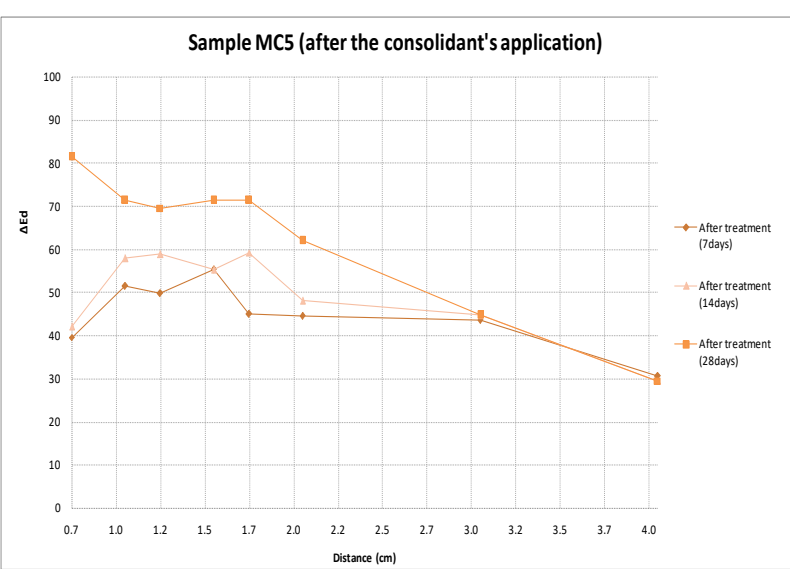




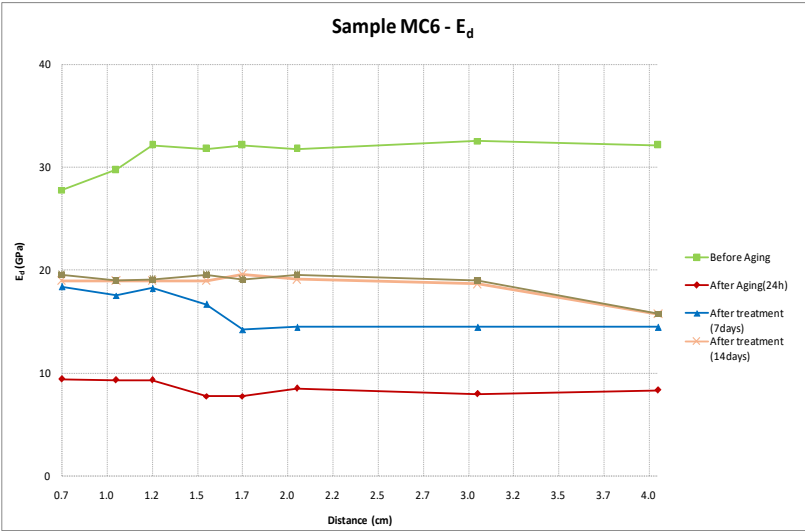
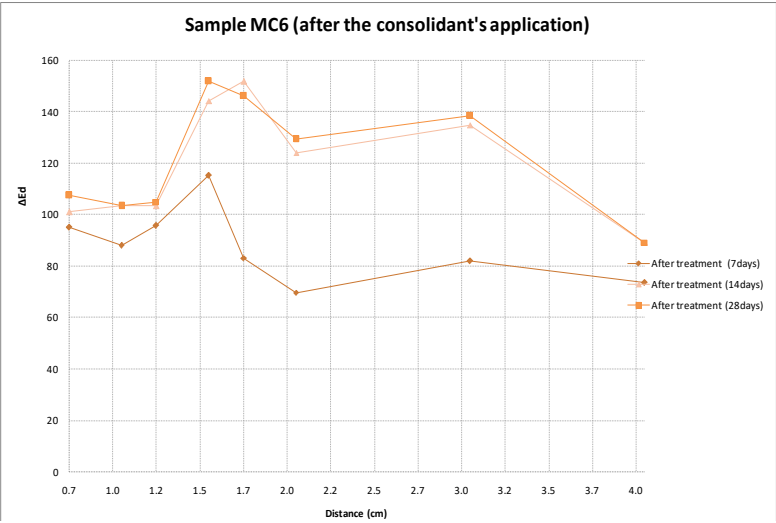
Sample MC4 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 4	0.0440	0.0450	0.0490	0.0020	0.0001	0.27005	3099.7475
Sample 4(tr)	0.0440	0.0450	0.0490	0.0022	0.0001	0.27012	2784.1682



Sample MC5 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 5	0.049	0.046	0.049	0.0023	0.000110	0.30512	2762.6170
Sample 5(tr)	0.049	0.046	0.049	0.0023	0.000110	0.30522	2763.5224



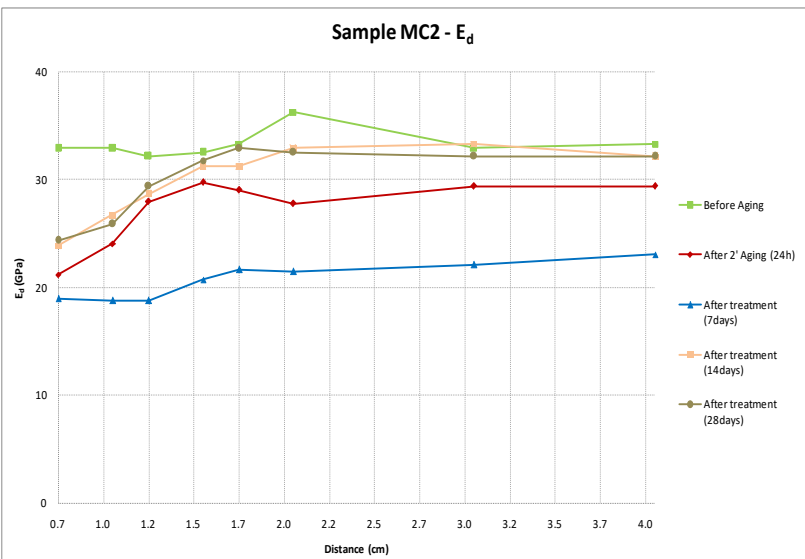
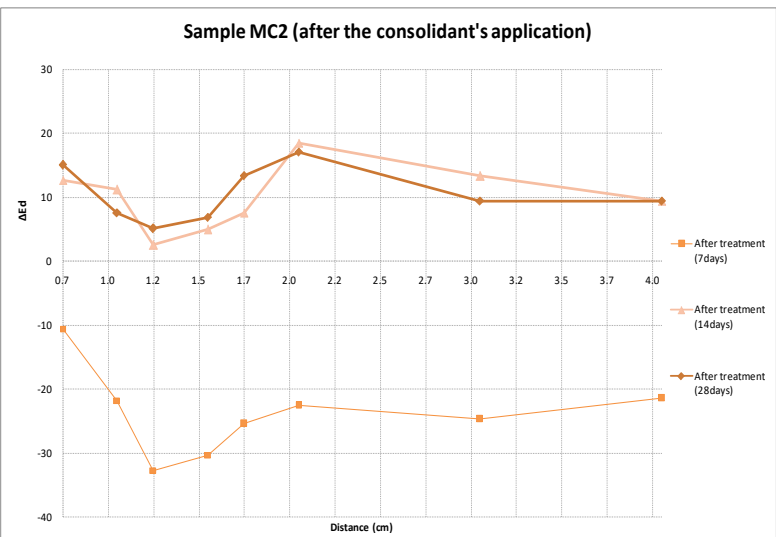
Sample MC6 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 6	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.30043	2780.6007
Sample 6(tr)	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.30050	2781.2486



(Heating Plate)

Sample MC2 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 2	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.30080	2784.0252
After Aging	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.30075	2783.5624

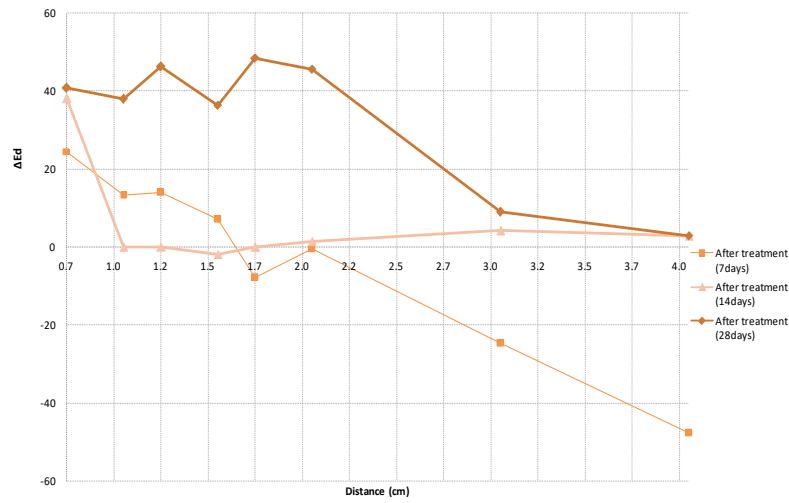
T=350°C t=40sec  
weight above the  
probs 379,30g



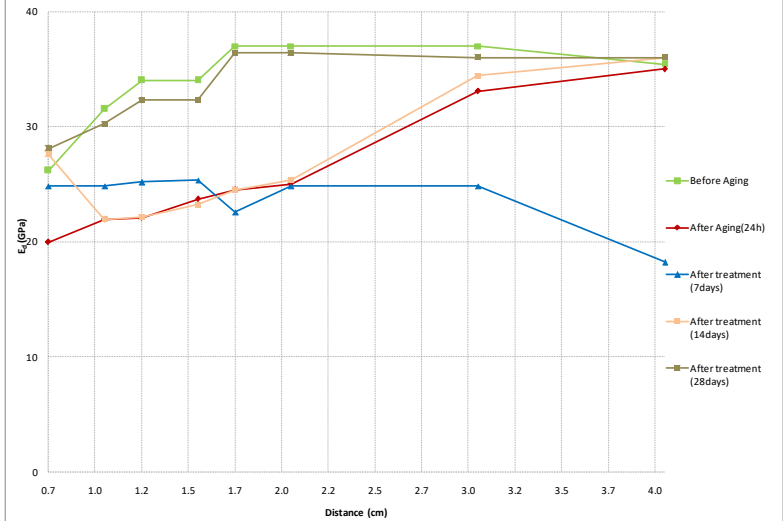
### Sample MC7 DATA

	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 7	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.29843	2762.0899
After Aging	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.29840	2761.8122
Sample 7(tr)	0.049	0.045	0.049	0.0022	0.000108	0.29853	2763.0154

Sample MC7 (after the consolidant's application)



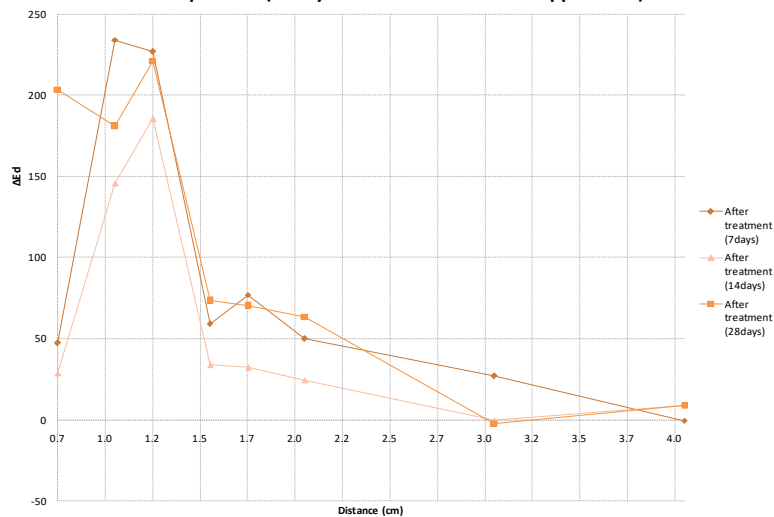
Sample MC7 - E<sub>d</sub>



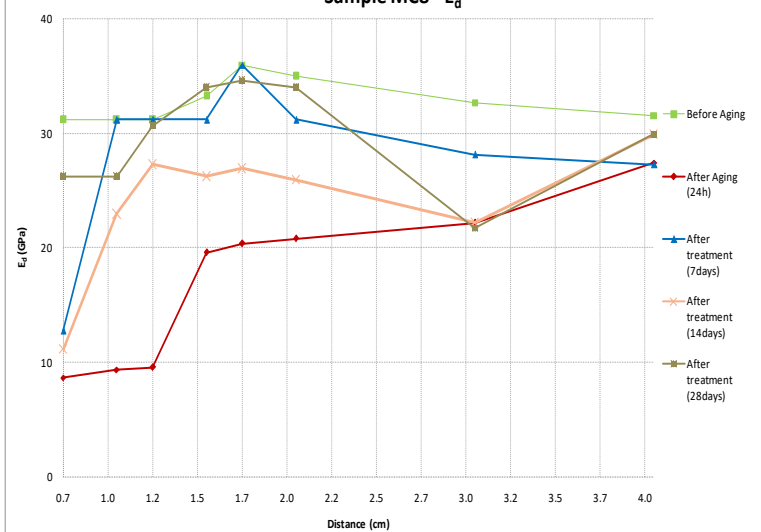
### Sample MC8 DATA

	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 8	0.044	0.049	0.046	0.0023	0.000099	0.27083	2730.8018
Sample 8(tr)	0.044	0.049	0.046	0.0023	0.000099	0.27093	2731.8101

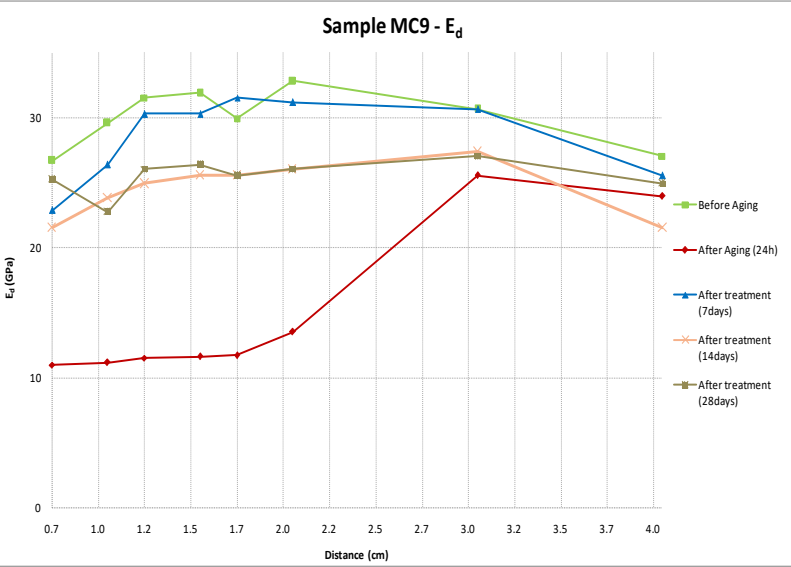
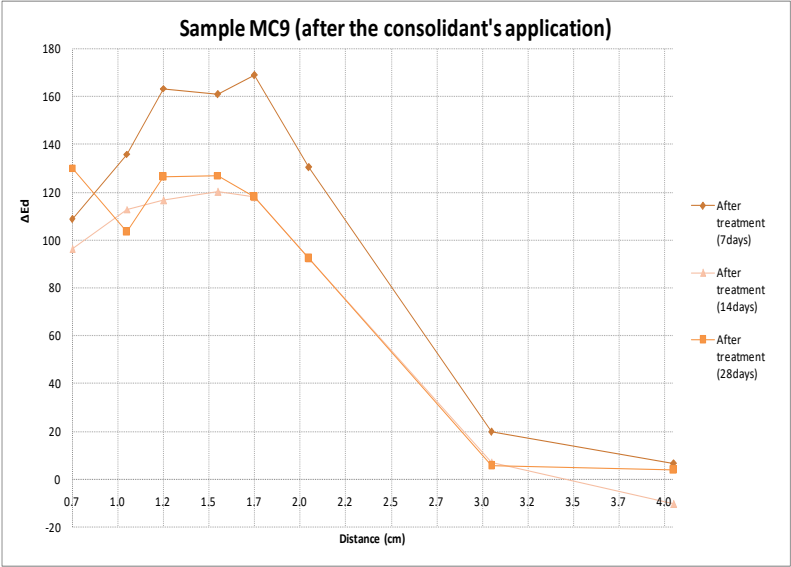
Sample MC8 (28days after the consolidant's application)



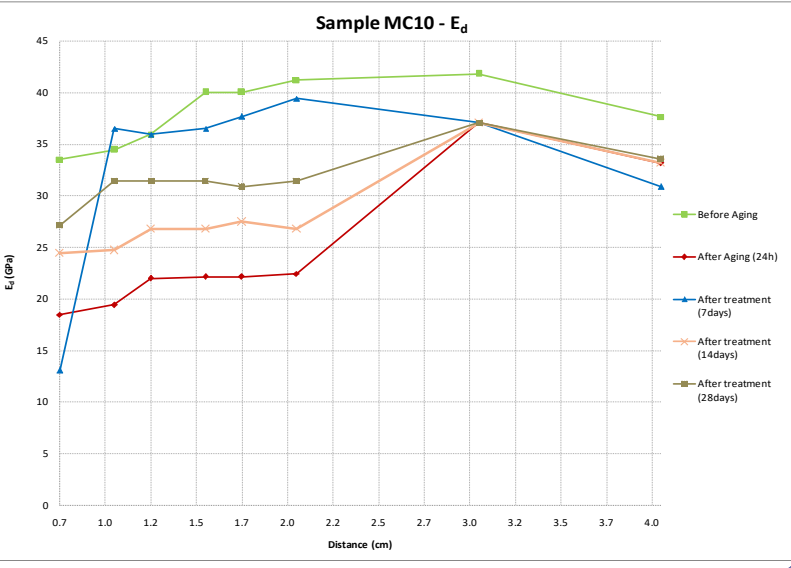
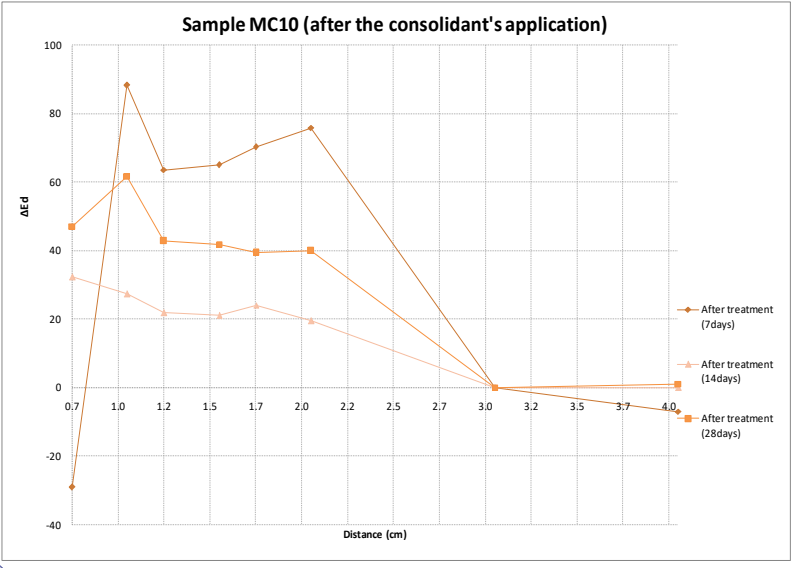
Sample MC8 - E<sub>d</sub>



Sample MC9 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 9	0.049	0.043	0.045	0.0021	0.000103	0.26415	2558.5270
Sample 9(tr)	0.049	0.043	0.045	0.0021	0.000103	0.26424	2559.3987



Sample MC10 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 10	0.049	0.045	0.044	0.0022	0.000108	0.26734	2474.3394
Sample 10(tr)	0.049	0.045	0.044	0.0022	0.000108	0.26744	2475.2649

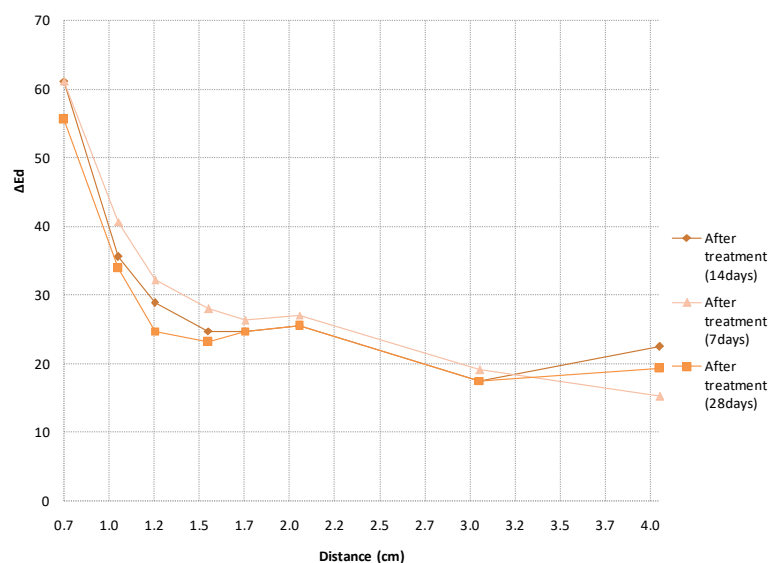
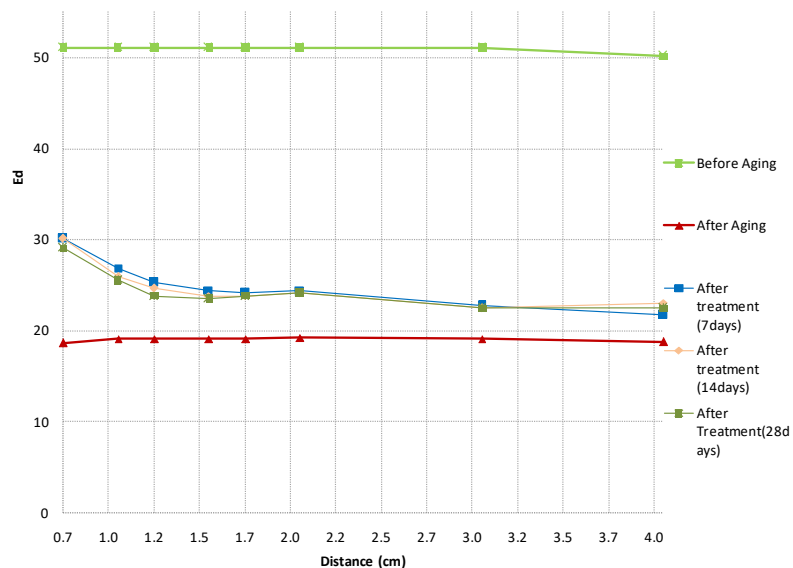


Sample PM8 DATA

	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 8	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.33744	2543.8180
After Aging	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.33740	2543.5164
Smp 8(7d)	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.33750	2544.2703
Smp 8(14d)	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.33750	2544.2703
Smp 8(28d)	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.33748	2544.1195

OVEN T:250°C  
t:1hour  
weight above the  
probs (5kg)

Sample PM8 ( after the consolidant's application)

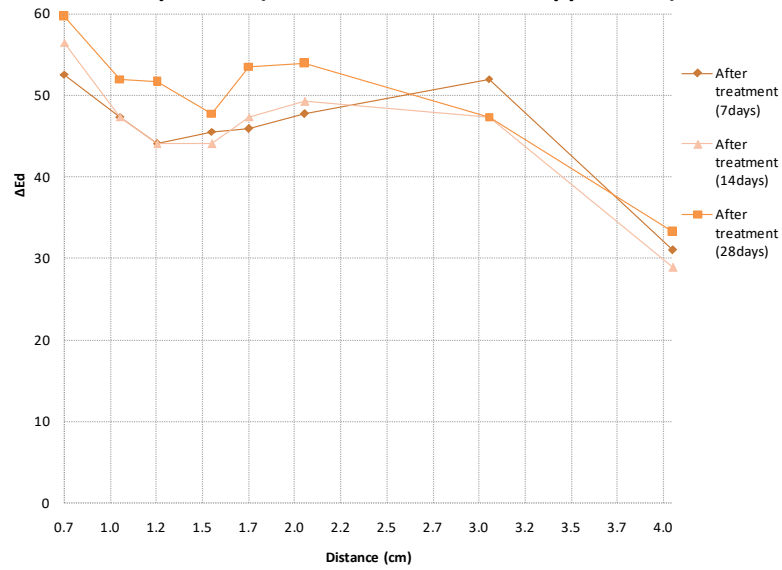
Sample PM8 - E<sub>d</sub>

Sample PM9 DATA

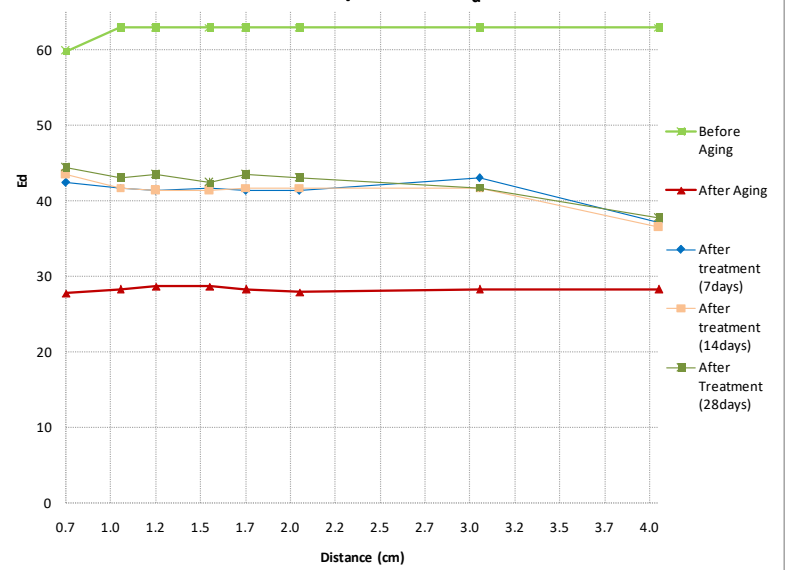
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 9	0.0510	0.0480	0.0510	0.0024	0.0001	0.34986	2802.2876
After Aging	0.0510	0.0480	0.0510	0.0024	0.0001	0.34981	2801.8871
Smp 9(7d)	0.0510	0.0480	0.0510	0.0024	0.0001	0.34988	2802.4478
Smp 9(14d)	0.0510	0.0480	0.0510	0.0024	0.0001	0.34989	2802.5279
Smp 9(28d)	0.0510	0.0480	0.0510	0.0024	0.0001	0.34986	2802.2876



**Sample PM9 ( after the consolidant's application)**



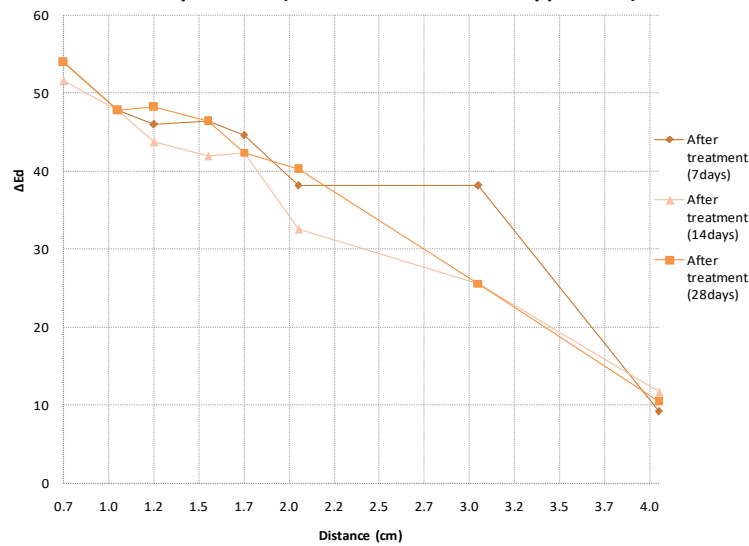
**Sample PM9 -  $E_d$**



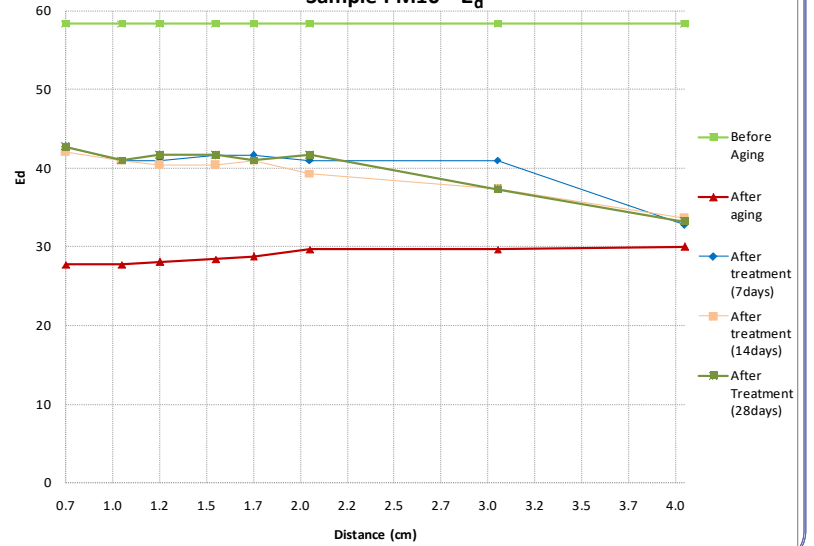
**Sample PM10 DATA**

	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (BEFORE-AFTER) (kg)	Density(befo re-after) (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 10	0.0510	0.0500	0.0520	0.0026	0.0001	0.32532	2501.4994
After Aging	0.0510	0.0500	0.0520	0.0026	0.0001	0.35226	2708.6505
Smp 10(7d)	0.0510	0.0500	0.0520	0.0026	0.0001	0.35234	2709.2657
Smp 10(14d)	0.0510	0.0500	0.0520	0.0026	0.0001	0.35235	2709.3426
Smp 10(28d)	0.0510	0.0500	0.0520	0.0026	0.0001	0.35233	2709.1888

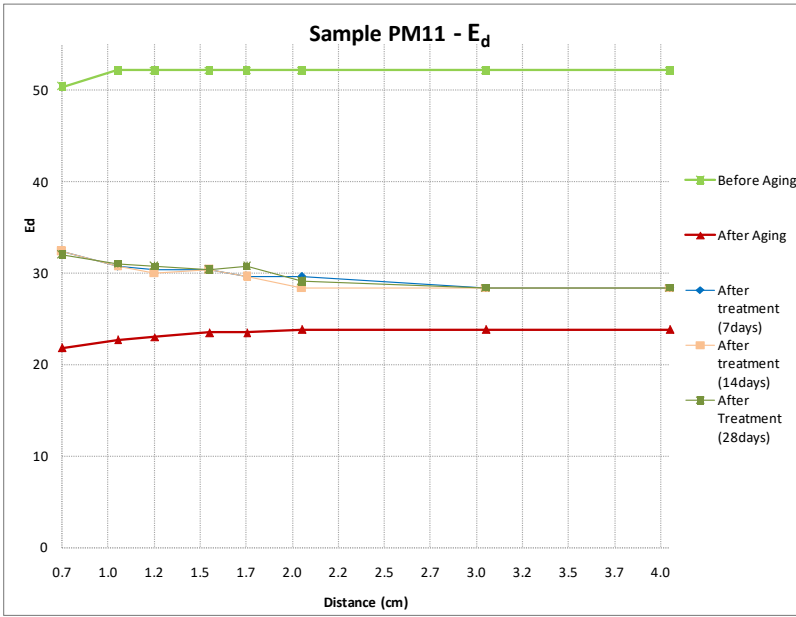
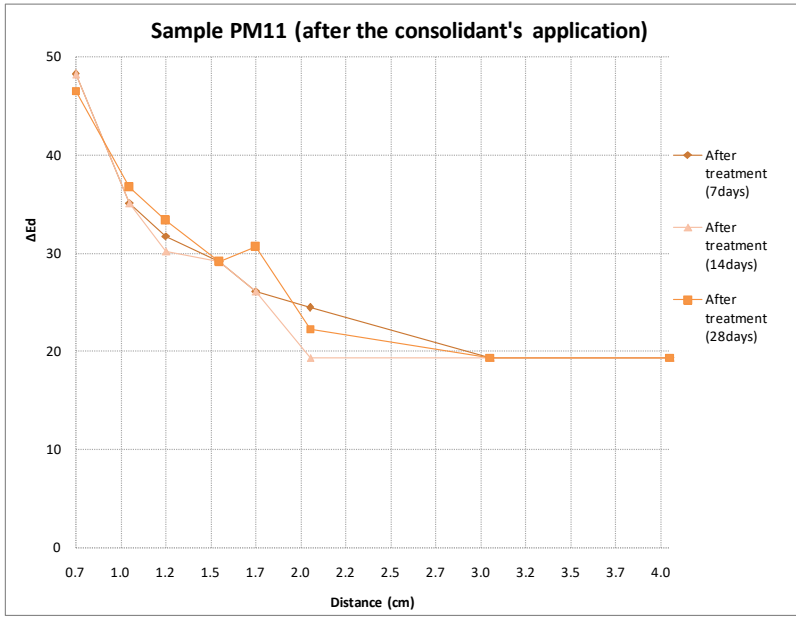
**Sample PM10 ( after the consolidant's application)**



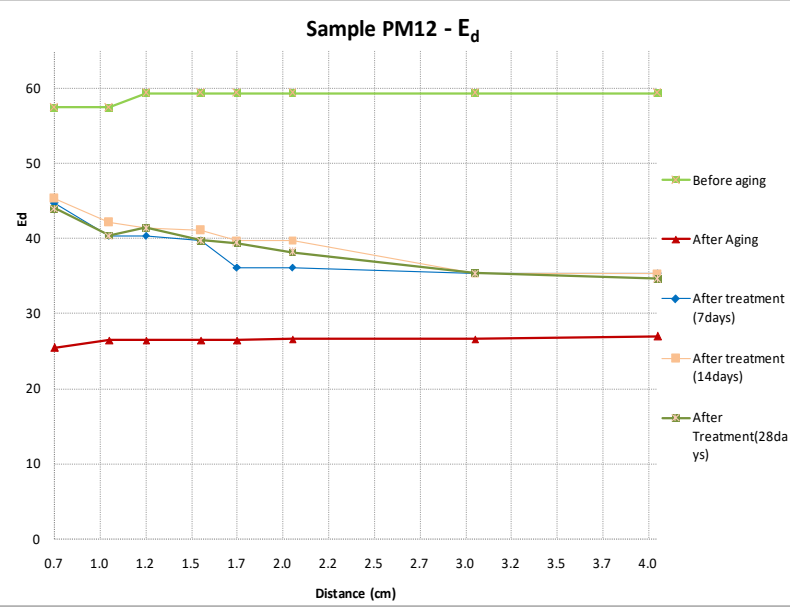
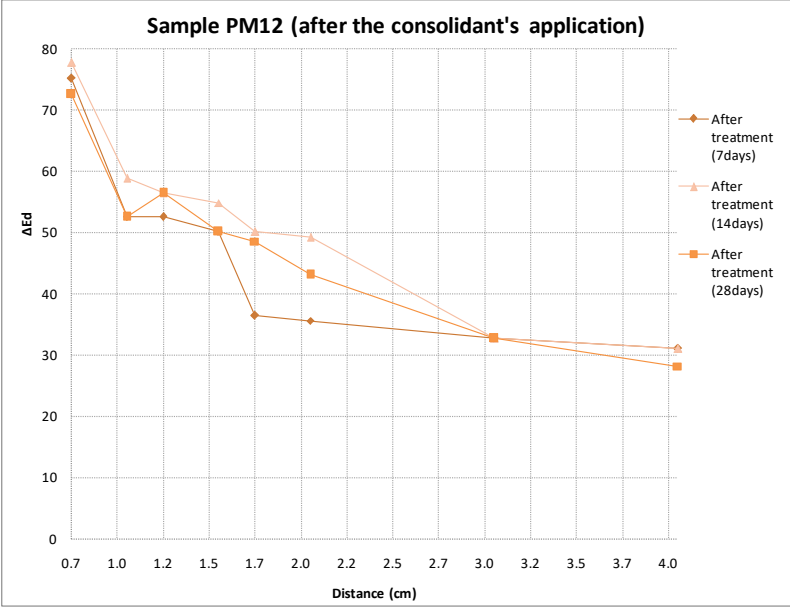
**Sample PM10 -  $E_d$**



Sample PM11 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 8	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.33744	2543.8180
After Aging	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.34416	2594.4772
Smp 11(7d)	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.34425	2595.1557
Smp 11(14d)	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.34426	2595.2311
Smp 11(28d)	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.34426	2595.2311



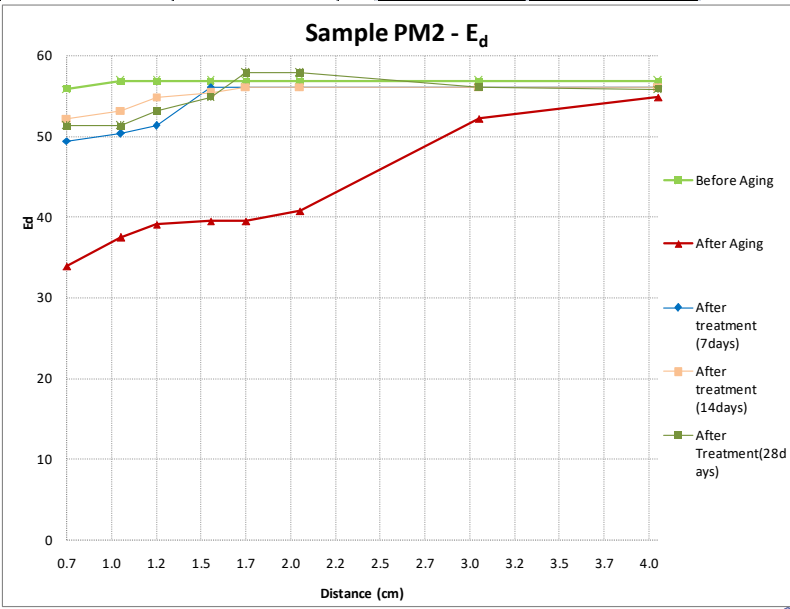
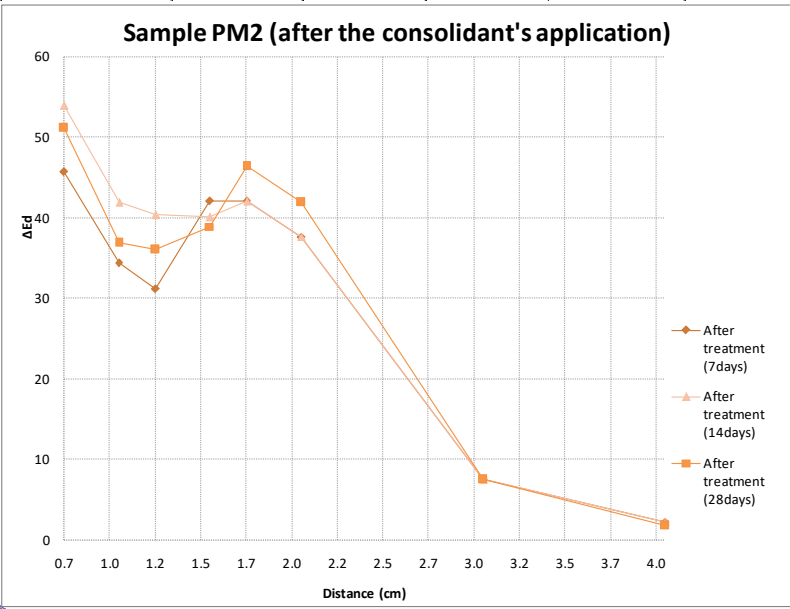
Sample PM12 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 8	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.33744	2543.8180
After Aging	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.35391	2667.9784
Smp 12(7d)	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.35397	2668.4307
Smp 12(14d)	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.35399	2668.5815
Smp 12(28d)	0.0510	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.35397	2668.4307



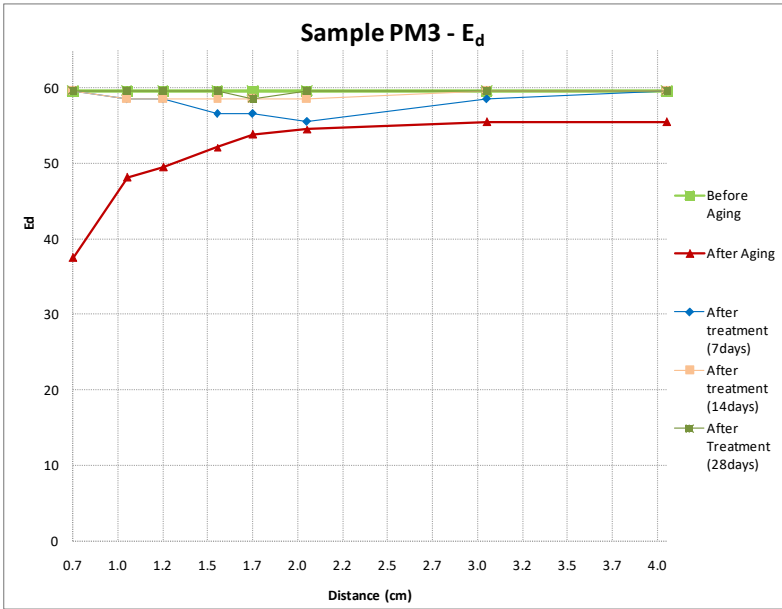
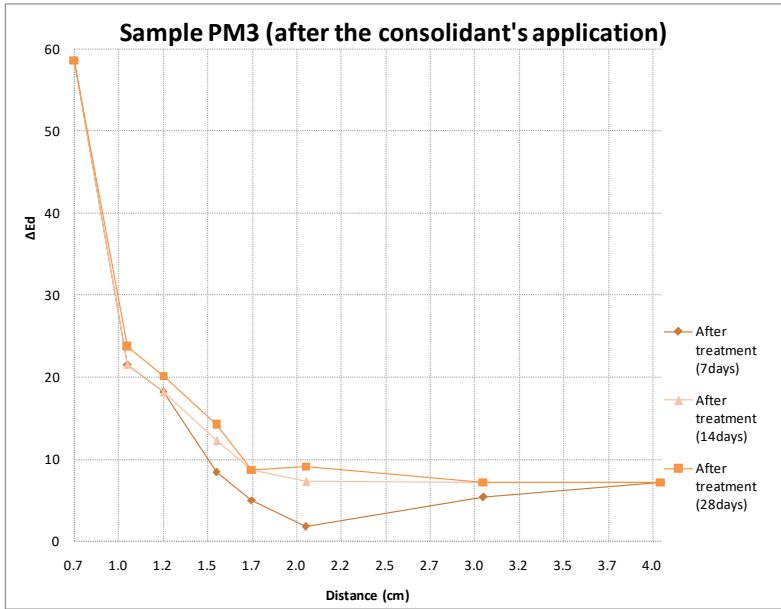
(Heating Plate)

Sample PM2 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 2	0.0500	0.0520	0.0490	0.0026	0.0001	0.35367	2720.5385
After Aging	0.0500	0.0520	0.0490	0.0026	0.0001	0.35365	2720.3846
Smp 2(7d)	0.0500	0.0520	0.0490	0.0026	0.0001	0.35373	2721.0000
Smp 2(14d)	0.0500	0.0520	0.0490	0.0026	0.0001	0.35372	2720.9231
Smp 2(28d)	0.0500	0.0520	0.0490	0.0026	0.0001	0.35372	2720.9231

Heating Plate  
 $T=350^{\circ}\text{C}$   $t=60\text{sec}$   
 weight above the  
 probs (5KG)

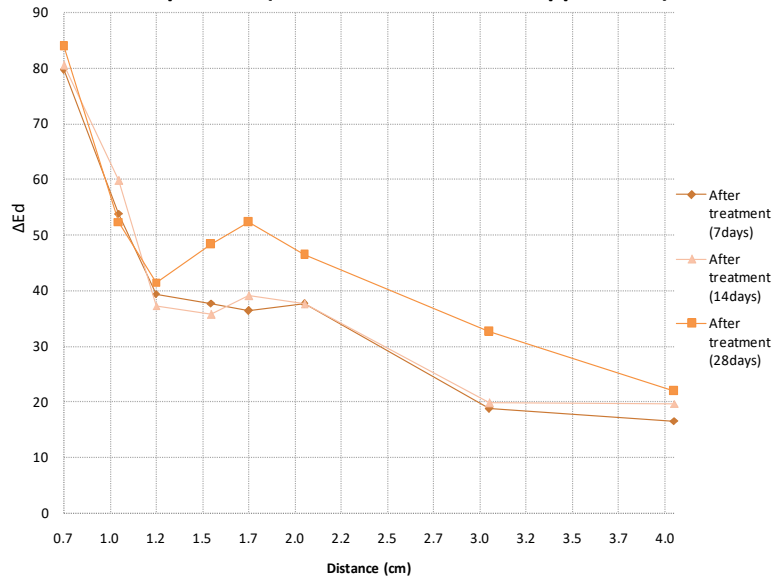


Sample PM3 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 3	0.0500	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.34982	2743.6863
After Aging	0.0500	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.34980	2743.5294
Smp 3 (7d)	0.0500	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.34985	2743.9216
Smp 3 (14d)	0.0500	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.34984	2743.8431
Smp 3 (28d)	0.0500	0.0510	0.0500	0.0026	0.0001	0.34983	2743.7647

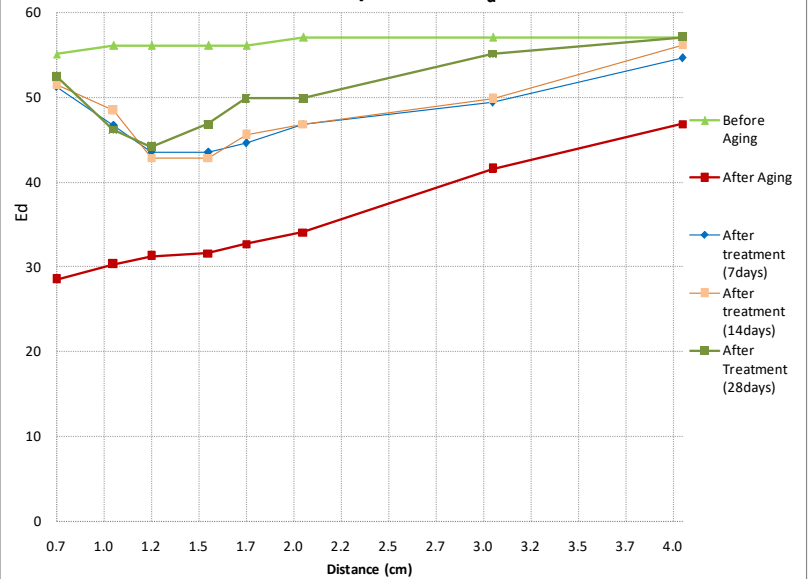


Sample PM4 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 2	0.0500	0.0520	0.0490	0.0026	0.0001	0.35519	2732.2308
After Aging	0.0500	0.0520	0.0490	0.0026	0.0001	0.35518	2732.1538
Sample 4(tr)	0.0500	0.0520	0.0490	0.0026	0.0001	0.35523	2732.5385

**Sample PM4 (after the consolidant's application)**



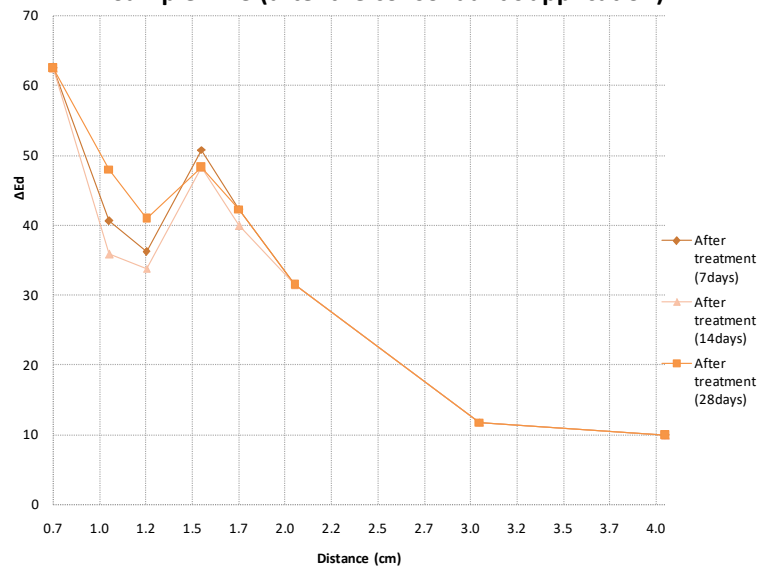
**Sample PM4 -  $E_d$**



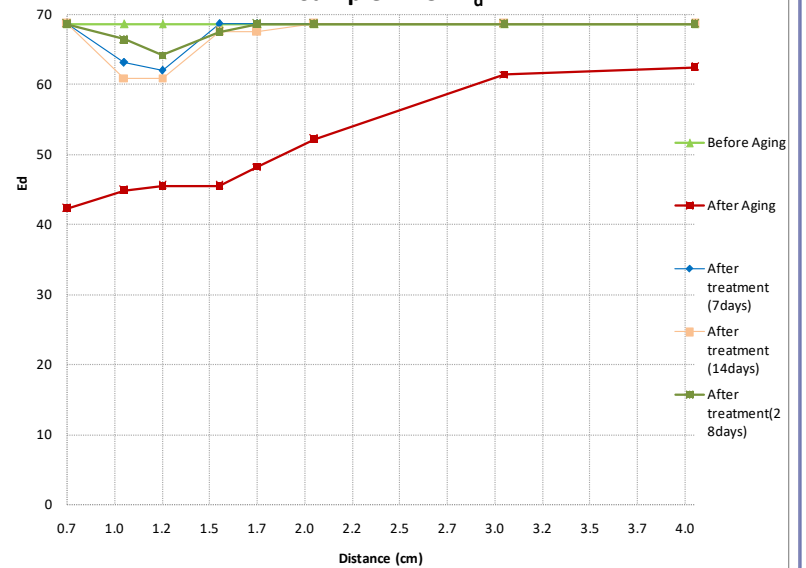
**Sample PM5 DATA**

	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 5	0.0490	0.0500	0.0520	0.0025	0.0001	0.35307	2941.0246
After Aging	0.0490	0.0500	0.0520	0.0025	0.0001	0.35306	2940.9413
Smp5(7d/14d)	0.0490	0.0500	0.0520	0.0025	0.0001	0.35312	2941.4411
Smp5(28d)	0.0490	0.0500	0.0520	0.0025	0.0001	0.35311	2941.3578

**Sample PM5 (after the consolidant's application)**

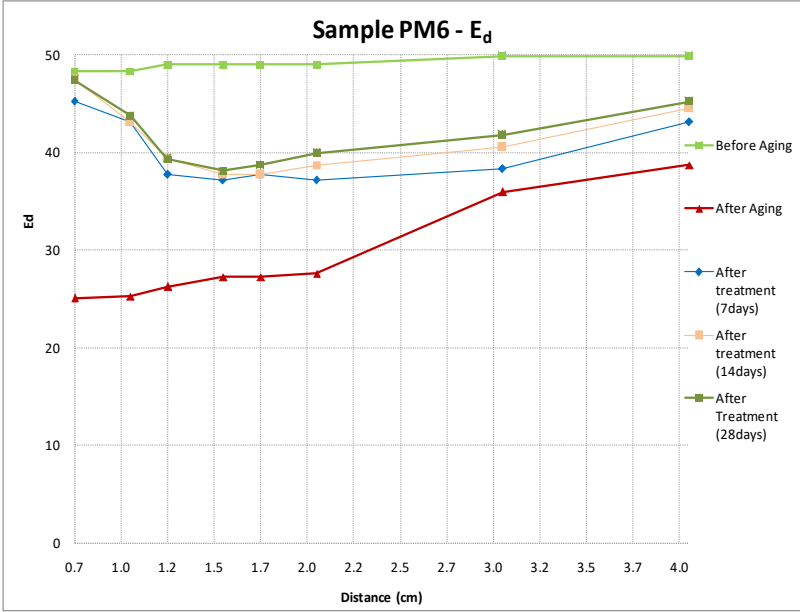
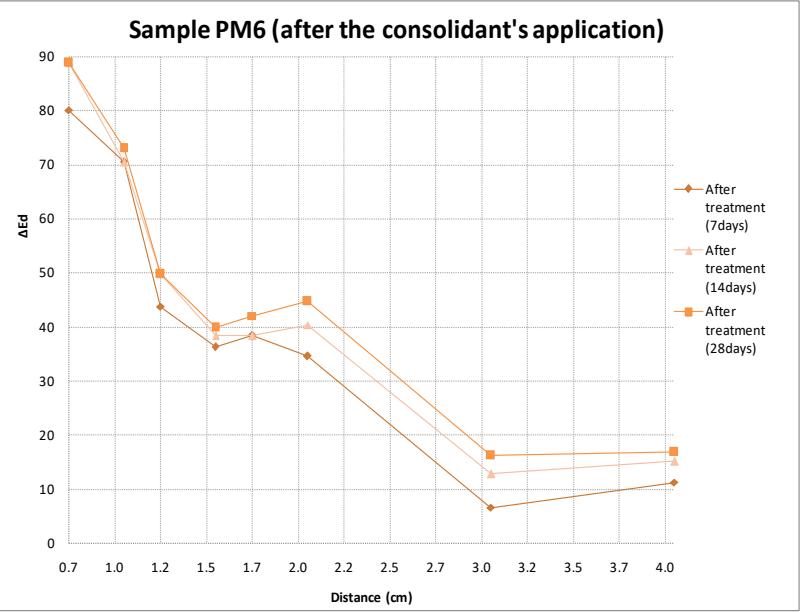


**Sample PM5 -  $E_d$**





Sample PM6 DATA							
	Lenght (m)	Depth (m)	Height (m)	Base Area (m <sup>2</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )	Mass (kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
Sample 6	0.0510	0.0500	0.0480	0.0026	0.0001	0.33992	2613.7639
After Aging	0.0510	0.0500	0.0480	0.0026	0.0001	0.33991	2613.6870
Smp 6(7/14d)	0.0510	0.0500	0.0480	0.0026	0.0001	0.33996	2614.0715
Smp 6(28d)	0.0510	0.0500	0.0480	0.0026	0.0001	0.33994	2613.9177



Αποτελέσματα contact angle

Carrara

MC1(STP)		MC4(STP)		MC5(FX)		MC6(FX)		MC7(FX)		MC8(FX)	
Av. 0sec	108.4643	Av. 0sec	103.3639	Av. 0sec	52.84294	Av. 0sec	51.17568	Av. 0sec	88.19195	Av. 0sec	76.5554
Av. 20sec	104.8487	Av. 20sec	100.6245	Av. 20sec	49.94768	Av. 20sec	39.48928	Av. 20sec	75.19111	Av. 20sec	69.4772
MC9(STP)		MC10(STP)									
Av. 0sec	104.1646	Av. 0sec	101.3963								
Av. 20sec	100.9358	Av. 20sec	98.74795								

Πεντελικά

PM1(fx)		PM2(fx)		PM3(fx)		PM4(fx)		PM5(fx)		PM6(fx)	
Av. 0sec	90.05936	Av. 0sec	72.01771	Av. 0sec	88.15425	Av. 0sec	78.1249	Av. 0sec	79.27201	Av. 0sec	79.57347
Av. 20sec	75.40105	Av. 20sec	67.64279	Av. 20sec	69.75811	Av. 20sec	72.07392	Av. 20sec	71.99005	Av. 20sec	73.38074
PM7(fx)		PM9(fx)		PM10(fx)		PM11(fx)		PM12(fx)			
Av. 0sec	95.88468	Av. 0sec	88.31195	Av. 0sec	82.95869	Av. 0sec	81.26435	Av. 0sec	78.84583		
Av. 20sec	82.26054	Av. 20sec	80.89409	Av. 20sec	78.51577	Av. 20sec	71.03803	Av. 20sec	71.62462		