

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΓΥΨΟΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ
ΜΕ ΣΤΟΧΟ
ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΑΛΑΒΑΣΤΡΙΝΩΝ
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ & ΓΥΨΟΛΙΘΩΝ**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**Θ. Μαρκόπουλος (επιβλέπων)
Η. Σταμπολιάδης
Γ. Αλεβίζος**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΟΠ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ**

ΜΑΡΚΟΣ ΝΤΟΥΚΑΚΗΣ

Χανιά 2010

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

				ΣΕΛΙΔΑ
			ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1			ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
	1.1		ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΑΛΑΒΑΣΤΡΟΥ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΗ	4
	1.2		ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΓΥΨΟΥ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΗ	5
	1.3		ΔΟΜΗ & ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΛΑΒΑΣΤΡΟΥ	7
	1.4		ΔΟΜΗ-ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΥΨΟΥ	8
	1.5		ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	10
		1.5.1	Μηχανικοί παράγοντες διάβρωσης	13
		1.5.1.1	Αιολική διάβρωση	15
		1.5.1.2	Θερμοκρασιακές μεταβολές	15
		1.5.1.3	Διάβρωση της πέτρας από την ύπαρξη μεταλλικών συνδέσμων στήριξης	16
		1.5.1.4	Μηχανική διαβρωτική δράση του νερού	16
		1.5.2	(Ηλεκτρο)χημικοί παράγοντες διάβρωσης	23
		1.5.3	Βιολογικοί παράγοντες διάβρωσης	24
	1.6		ΚΟΝΙΕΣ ΚΑΙ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ	27
		1.6.1	Ασβεστοκονιάματα	29
		1.6.2	Τσιμεντοκονιάματα	29
		1.6.3	Υδραυλικά ασβεστοκονιάματα	33
		1.6.4	Γυψοκονιάματα	34
2			ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
	2.0		ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΓΥΨΟΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ	38
	2.1		ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	39
		2.1.1	Ορυκτολογική ανάλυση σύνθετων γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους	39
		2.1.2	Μέτρηση του πορώδους των γυψοκονιαμάτων με τη μέθοδο BET	43
	2.2		ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	47
		2.2.1	Μέτρηση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη	47
		2.2.2	Μέτρηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς	50
		2.2.3	Μέτρηση τριχοειδούς υδαταπορρόφησης	55
		2.2.4	Προσδιορισμός του βαθμού διαλυτότητας στη δράση του νερού	61
		2.2.5	Μέτρηση παραγωγής διαλυτών αλάτων	67
		2.2.6	Μέτρηση αντοχής γυψοκονιαμάτων σε συνθήκες τεχνητής γήρανσης	74
		2.2.6.1	Μέτρηση της αντοχής των γυψοκονιαμάτων σε θερμοϋγρασιακές μεταβολές και διαβροχή	75
		2.2.6.2	Μέτρηση της αντοχής των γυψοκονιαμάτων στη δράση των διαλυτών αλάτων	76
		2.2.7	Μέτρηση της αντοχής των γυψοκονιαμάτων σε συνθήκες φυσικής γήρανσης	78
3			ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	82
4			ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	86

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΑΔΙΑΒΡΟΧΟΠΟΙΗΣΗ ΑΛΑΒΑΣΤΡΟΥ

				ΣΕΛΙΔΑ
1			ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
	1.1		ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ	87
	1.2		ΥΔΡΟΦΟΒΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	92
2			ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
	2.1		ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	99
	2.2		ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	108
		2.2.1	Υπολογισμός της μάζας της αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης	108
		2.2.2	Μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής	109
		2.2.3	Μέτρηση της γωνίας υστέρησης	111
		2.2.4	Μέτρηση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης	113
		2.2.5	Μέτρηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς	117
		2.2.6	Προσδιορισμός του βαθμού προστασίας από τη διαλυτική δράση του νερού	121
		2.2.7	Διερεύνηση της αλλοίωσης του χρώματος των αδιαβροχοποιητικών μέσων στην UV ακτινοβολία	125
		2.2.8	Γήρανση των αδιαβροχοποιημένων δοκιμών στις φυσικές διαβρωτικές συνθήκες του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού	134
3			ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	137

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα δομικά στοιχεία μνημείων από αλάβαστρο (γυψόλιθος) στους υπαίθριους αρχαιολογικούς χώρους της Ελλάδας κινδυνεύουν πλέον να αφανιστούν ή έχουν υποστεί ανεπανόρθωτες φθορές, που οφείλονται κυρίως στην προβληματική στήριξη τους στην τοιχοδομή με τη χρήση συμβατικών (τσιμεντοκονιαμάτων και υδραυλικών) κονιαμάτων και στη διαλυτική δράση του βρόχινου νερού στο γυψόλιθο.

Η αναγκαιότητα διάσωσης των εναπομεινάντων υπαίθριων αλαβάστρων, γίνεται επιτακτική, από τη διαπίστωση της έντονης ή πλήρους φθοράς, που έχουν υποστεί οι γυψόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν για διακοσμητικές επενδύσεις εσωτερικών χώρων, στην κρητομυκηναϊκή αρχιτεκτονική της μινωϊκής περιόδου, εντός των αρχαιολογικών χώρων των ανακτόρων της Κνωσού, της Φαιστού και της Αγίας Τριάδας στην Κρήτη.

Η λύση της στέγασης για την προστασία των αλαβάστρων, δεν είναι εφικτή ή δυσχεραίνεται, από πρακτικούς (ευρεία διασπορά τους στον αρχαιολογικό χώρο), δεοντολογικούς (αισθητική παρέμβαση μεγάλης έκτασης στο χώρο του μνημείου) ή οικονομικούς λόγους, ενώ η προσωρινή λύση της αντικατάστασης και μεταφοράς των αυθεντικών σε χώρο ελεγχόμενου μικροκλίματος, αντιμετωπίζει δυσκολίες που σχετίζονται με το βαθμό δραστικότητας της επέμβασης και το κόστος του εγχειρήματος.

Σκοπός της εργασίας είναι:

Η αναζήτηση κατάλληλων και συμβατών γυψοκονιαμάτων, λόγω της χημικής τους συγγένειας με τον γυψόλιθο, με ιδιότητες καλύτερες της γύψου και η διερεύνηση της καταλληλότητας σύνθετων γυψοκονιαμάτων για χρήση σε εξωτερικούς χώρους, για τη στήριξη υπαίθριων αλαβάστρινων δομών. Η αντοχή των κονιαμάτων ελέγχεται στους ατμοσφαιρικούς διαβρωτικούς παράγοντες του μικροκλίματος του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού.

Για τη συμπλήρωση μιας ολοκληρωμένης και εφαρμόσιμης πρότασης διάσωσης των εναπομεινάντων αλαβάστρινων δομών στον αρχαιολογικό χώρο της Φαιστού, στο παράρτημα, μελετάται η αδιαβροχοποίηση του αλάβαστρου με αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειάς του, με τη χρήση υδατικών αιωρημάτων τροποποιημένων νανοσωματιδίων SiO_2 από υδρόφοβα πολυμερή.

Οι ιδιότητες των σύνθετων γυψοκονιαμάτων συγκρίνονται με της γύψου, που αποτελεί σύνηθες υλικό συμπλήρωσης στη συντήρηση φορητών αρχαιολογικών αλαβάστρινων ευρημάτων.

Για την παρασκευή των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, χρησιμοποιήθηκαν σε διάφορες αναλογίες, **ημιανυδρίτης, ανυδρίτης γύψου και υδροξείδιο του ασβεστίου.**

Τα κυριότερα επιδιωκόμενα χαρακτηριστικά των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, είναι:

1. Ισχυρή πρόσφυση με το αλαβάστρινο υλικό.
 2. Παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με το αλαβάστρινο υλικό.
- Συγκεκριμένα:
- Μηχανική αντοχή των γυψοκονιαμάτων, παραπλήσια του αλάβαστρου. Η σκληρότητά των γυψοκονιαμάτων πρέπει να είναι ελάχιστα μικρότερη του αλαβάστρινου υλικού.

- Παραπλήσιος συντελεστής θερμικής διαστολής των γυψοκονιαμάτων, με του αλαβάστρου.
 - Πορώδες που να διασφαλίζει μικρή ικανότητα προσρόφησης νερού και ταυτόχρονα να επιτρέπει την διαπερατότητα των υδρατμών.
 - Υψηλή αντοχή στη διαλυτική και μηχανική δράση του νερού.
 - Υψηλή αντοχή στην αποσαθρωτική δράση των διαλυτών αλάτων.
3. Δεν πρέπει να παράγονται διαλυτά άλατα βλαπτικά για τα παραπλήσια δομικά υλικά.
 4. Υψηλή εργασιμότητα. Η ταχύτητα πήξης δεν πρέπει να δυσχεραίνει την εφαρμογή των γυψοκονιαμάτων.
 5. Αντιστρεψιμότητα. Τα γυψοκονιάματα πρέπει να αφαιρούνται εύκολα, προκαλώντας την ελάχιστη φθορά στο αλαβάστρινο υλικό.

Για την τεκμηρίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, οι τεχνικές μελέτης σε μικροσκοπικό επίπεδο, περιλαμβάνουν:

- Ανάλυση (XRD) της ορυκτολογικής σύστασης των πρώτων υλών και των δοκιμών από γυψοκονιάματα, μετά την πλήρη πήξη τους.
- Μέτρηση του πορώδους των δοκιμών από σύνθετα γυψοκονιάματα, με τη μέθοδο BET.

Για τη σύγκριση της καταλληλότητας των σύνθετων γυψοκονιαμάτων σε σχέση με της γύψου, η έρευνα των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων, περιλαμβάνει:

- Δοκιμές μηχανικής αντοχής των δοκιμών από γυψοκονιάματα σε μονοαξονική θλίψη.
- Μέτρηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς των δοκιμών από γυψοκονιάματα.
- Μέτρηση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης των γυψοκονιαμάτων.
- Προσδιορισμός του βαθμού διαλυτότητας των δοκιμών στη διαλυτική δράση του νερού.
- Μέτρηση του ποσού διαλυτών αλάτων που παράγονται κατά την πλήρη στατική εμβάπτιση των δοκιμών από σύνθετα γυψοκονιάματα σε απιονισμένο νερό.

Η διερεύνηση της αντοχής των γυψοκονιαμάτων στους διαβρωτικούς παράγοντες του περιβάλλοντος, περιλαμβάνει:

- Τεχνητή γήρανση σε θερμοϋγρασιακές μεταβολές και διαβροχή.
- Τεχνητή γήρανση σε θάλαμο αλατονέφωσης.
- Γήρανση στις φυσικές διαβρωτικές συνθήκες του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού.
- Μελέτη της αντιστρεψιμότητας, μετά από γήρανση.

Στο παράρτημα, εξετάζεται η αποτελεσματικότητα της αδιαβροχοποίησης του αλαβάστρου, με τη χρήση τροποποιημένων νανοσωματιδίων SiO_2 , μεγέθους 20-30nm από υδρόφοβα πολυμερή (SULFAPORE T της NANOPHOS), σε υδατικά αιωρήματα με συγκεντρώσεις 5%, 10%, 15% και 20% m/V.

Η αδιαβροχοποίηση με τη χρήση πολυμερών, που συνήθως εφαρμόζονται για την προστασία των λίθων από το νερό σε μνημειακούς χώρους, επιτυγχάνεται με τη δημιουργία υδρόφοβων επιφανειακών υμενίων που διασυνδέονται μέσω διαμοριακών δεσμών με συγκεκριμένες ενεργές ομάδες του πέτρινου υλικού.

Τα εμπορικά προϊόντα υδροφοβίωσης, υφίστανται διαρκώς βελτιώσεις, κυρίως λόγω της μειωμένης αντοχής τους σε ατμοσφαιρικούς διαβρωτικούς παράγοντες και τη μικρή χημική τους συγγένεια με το πέτρινο υλικό. Τα σημαντικότερα προβλήματα που δημιουργούνται από τη χρήση πολυμερών αδιαβροχοποιητικών επιστρώσεων, επιγραμματικά αναφέρονται:

- Έλλειψη σταθερότητας σε διαβρωτικούς παράγοντες, όπως το νερό, η ηλιακή ακτινοβολία και οι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές.
- Μείωση της υδροπερατότητας του λίθου, με αποτέλεσμα την αύξηση της φθοράς του, κυρίως από τη μηχανική δράση των διαλυτών αλάτων.
- Μη αντιστρεψιμότητα.
- Μικρή εργασιμότητα και υψηλή τοξικότητα λόγω της χρήσης επικίνδυνων διαλυτών.
- Υψηλό κόστος αγοράς και εφαρμογής.

Η αδιαβροχοποιητική ικανότητα των τροποποιημένων με υδρόφοβα πολυμερή νανοσωματιδίων, συγκρίνεται με το ευρέως χρησιμοποιούμενο στη συντήρηση λίθου, πολυ(μεθυλ-σιλοξάνιο) Rhodorsil 224.

Η επίδραση της τραχύτητας στην υδροφοβικότητα μιας επιφάνειας εξετάζεται με τα θεωρητικά μοντέλα Wenzel και Cassie-Baxter, που διαφέρουν ριζικά ως προς τη θεώρηση της μορφολογίας της διεπιφάνειας μεταξύ του υγρού και του στερεού υποστρώματος.

Για την πειραματική τεκμηρίωση της επίδρασης της τραχύτητας στο βαθμό υδροφοβίωσης της επιφάνειας, οι τεχνικές μελέτης του αλαβάστρινου υλικού και των νανοσωματιδίων χαλαζία, σε μικροσκοπικό επίπεδο, περιλαμβάνουν:

- Ανάλυση ορυκτολογικής σύστασης του αλαβάστρου και των νανοσωματιδίων χαλαζία (Sulfarore T) με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD).
- Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, της εξωτερικής ειδικής επιφάνειας και του συνολικού πορώδους του αλαβάστρου, με τη μέθοδο BET.
- Εξέταση του βαθμού επικάλυψης της επιφάνειας του αδιαβροχοποιημένου αλαβάστρου, από διασπορές νανοσωματιδίων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικών αιωρημάτων τους, σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).
- Προσδιορισμός κινητικού δυναμικού $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και SiO_2 , για τη διερεύνηση των δυνάμεων συνάφειας μεταξύ των νανοσωματιδίων και του αλαβάστρινου υποστρώματος.

Για τη διερεύνηση της υδροφοβικής ικανότητας των αδιαβροχοποιητικών επιστρώσεων, η έρευνα περιλαμβάνει:

- Υπολογισμό της μάζας της αδιαβροχοποιητικής επιστρώσεως, με ακριβή ζύγιση.
- Μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής μεταξύ σταγονιδίων νερού και αδιαβροχοποιημένου αλαβάστρινου υποστρώματος.
- Μέτρηση της γωνίας υστέρησης αδιαβροχοποιημένων δειγμάτων.
- Μέτρηση της τριχοειδούς υδατοαπορρόφησης αδιαβροχοποιημένων δειγμάτων.
- Μέτρηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων.
- Προσδιορισμός του βαθμού προστασίας αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων στη διαλυτική δράση του νερού.

Για τον εντοπισμό της έντασης των διαβρωτικών παραγόντων στον αρχαιολογικό χώρο της Φαιστού, γίνεται έρευνα των κλιματικών συνθηκών από μετεωρολογικά δεδομένα.

Η διερεύνηση της αντοχής των αδιαβροχοποιητικών υλικών στους διαβρωτικούς παράγοντες και του βαθμού προστασίας που παρέχουν στο λίθο, περιλαμβάνει:

- Τεχνητή γήρανση αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, σε θερμοϋγρασιακές εναλλαγές.
- Τεχνητή γήρανση αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, στη δράση διαλυτών αλάτων.
- Τεχνητή γήρανση αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων σε U.V ακτινοβολία.
- Γήρανση στις φυσικές διαβρωτικές συνθήκες του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού, αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων.
- Μελέτη της αντιστρεψιμότητας των αδιαβροχοποιητικών μέσων, μετά από γήρανση.

1 . ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΑΛΑΒΑΣΤΡΟΥ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΗ

Το *αλάβαστρο* χρησιμοποιήθηκε στην Αρχαία Αίγυπτο και στην κρητομυκηναϊκή τέχνη τόσο για αρχιτεκτονικές επενδύσεις (εσωτερικός διάκοσμος ανακτόρων Φαιστού, Κνωσού, κ.α.), όσο και για την κατασκευή αγγείων.



Οι αρχαίοι Έλληνες και οι Ρωμαίοι ονόμαζαν *αλάβαστρο* έναν ιδιαίτερο τύπο αγγείου με κωνικό σχήμα, στρογγυλευμένο στη βάση όπου αποθήκευαν μύρα και αρωματικά έλαια, αρκετά διαδεδομένο στη Φοινίκη, Κύπρο και μετά στην Ελλάδα.

Για την κατασκευή των <*αλαβάστρων*>, χρησιμοποιούσαν πολλές φορές αντί για αλάβαστρο, ασήμι, γυαλί και πηλό.

Κατά την ελληνιστική περίοδο χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή μικρών αγαλμάτων. Οι Ετρούσκοι χρησιμοποίησαν το αλάβαστρο κυρίως για την κατασκευή σαρκοφάγων και υδριών.

Στη ρωμαϊκή εποχή, χρησιμοποιήθηκε για προτομές, αγγεία, λουτήρες, αγαλμάτια ζώων, αρχιτεκτονικές διακοσμήσεις (κίονες) και επενδύσεις. Στην παλαιοχριστιανική, βυζαντινή και ρωμανική αρχιτεκτονική, αντικαθιστούσε συχνά υαλοπίνακες σε παράθυρα.

Φωτ.1 Αλαβάστρινο αγαλμάτιο, δείγμα βαβυλωνιακής τέχνης (3^{ου} ή 2^{ου} π.Χ. αιώνας)



Από τον 14^ο-16^ο αιώνα το αλάβαστρο χρησιμοποιήθηκε κυρίως στην Αγγλία (ορυχεία του Chellaston) για επιτύμβια αγάλματα και τυπικά καλύμματα της Αγίας Τραπέζης, αποτελούμενα από πολλά φατνώματα με θρησκευτικές σκηνές κλεισμένες σε ξύλινα πλαίσια, που ίσως είχαν αποτελέσει αντικείμενο ευρείας εξαγωγής.

Στη Γερμανία χρησιμοποιήθηκε το 15^ο αιώνα για ολόγλυφα αγάλματα.

Στην Ιταλία η επεξεργασία του άνθησε τον 19^ο αιώνα.

Φωτ.2 Αλαβάστρινη σαρκοφάγος του DUKE MELCHIOR (Γερμανία -1657)

1.2 ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΓΥΨΟΥ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΗ

Η γύψος εκτός από τις διάφορες δευτερεύουσες χρήσεις της στην τέχνη, όπως κατασκευή προπλασμάτων, εκμαγείων, κ.α., αποτέλεσε το βασικό υλικό των ανάγλυφων διακοσμήσεων των τοίχων (γυψώσεις). Οι γυψώσεις, ενώ ελάχιστα χρησιμοποιούνται σήμερα, καθώς προσφέρονται τυποποιημένες από την οικοδομική βιομηχανία, άλλοτε ήταν ευρύτατα διαδεδομένες και κατασκευάζονταν με διάφορα υλικά και τεχνικές, αποτελώντας χαρακτηριστικό διακριτικό στοιχείο διαφόρων ρυθμών.



Φωτ.3 Γυψώσεις στη βιβλιοθήκη της μονής του Μέττεν στη Βαυαρία. Έργο του Έγκιν Κούτριν Άσαμ (18^{ος} αιώνας).

Πρόγονοι των γυψώσεων μπορούν να θεωρηθούν τα <τοιχανάγλυφα> του Μινωικού ανακτόρου της Κνωσού, χρονολογούμενα περίπου στο 1600 π.χ. (κεφαλή ταύρου από σκηνή ταυροκαθαψίων, Μουσείο Ηρακλείου Κρήτης).

Παρά τις πληροφορίες των πηγών ότι οι γυψώσεις ήταν γνωστές και διαδεδομένες στον ελληνικό κόσμο κατά την ελληνιστική περίοδο, δεν έχουν βρεθεί σχετικά τεκμήρια.

Εκτεταμένη χρήση ανάγλυφων από γυψοκονίαμα γινόταν στην Ετρουρία, όπως μαρτυρεί εκτός των άλλων, ο γνωστός <τάφος των γυψώσεων> στο Τσερβετέρι.

Η ρωμαϊκή τέχνη χρησιμοποιούσε συχνά το είδος αυτό σε διακοσμήσεις τόξων και εξωτερικών επιφανειών των κτιρίων (Πομπηία).

Η χρήση τους συνεχίστηκε το Μεσαίωνα, με αποτελέσματα υψηλής συνήθως καλλιτεχνικής στάθμης.

Τον 15^ο αιώνα οι γυψώσεις επανεμφανίζονται στα <γκροτέσκα> και στις κλασικίζουσες διακοσμήσεις της σχολής του Ραφαήλου και του Τζοβάνι ντα Ούντινε

(βασιλείος αίθουσα και στοές του Μπερβεντέρε στο Βατικανό), τις οποίες ο Τζούλιο Ρομάνο, αντέγραψε στο ανάκτορο Τε στη Μάντοβα, από όπου ο Πριματίτσιο (που είχε ίσως εργαστεί εκεί) εμπνεύστηκε τις πολυτελείς διακοσμήσεις του Φονταινεμπλώ.

Ο συρμός των γυψώσεων διαδόθηκε από την Ιταλία στην Γερμανία και προσαρμόστηκε στην ογκοδέστερη αναγεννησιακή αρχιτεκτονική της (μέγαρο Φούγκερ στο Άουγκσμπουργκ). Στη Ρώμη ενδιαφέρουσες είναι επίσης οι διακοσμήσεις του Πίρρο Λιγκόριο στην έπαυλη του πάπα Πίου Δ', στο Βατικανό. Την τεχνική και τα μοτίβα της σχολής της Ρώμης, μετέφεραν οι συνεργάτες του Περίν ντε Βάγκα στη Γένουα στο ανάκτοπο Ντόρια και ο ίδιος ο Τζοβάννι ντα Ούντινε στη Βενετία, όταν διακόσμησε το μέγαρο Γκριμάνι. Οι ωραιότερες γυψώσεις της Βενετίας οφείλονται στο Γιάκοπο Σανσοβίνο και στους συνεργάτες του που διακόσμησαν τη <Χρυσή Κλίμακα> του ανακτόρου των Δόγηδων. Ίσως μάλιστα στον ίδιο τον Σανσοβίνο θα πρέπει να αποδοθεί το σχέδιο των γυψώσεων και στην <Κλίμακα των Τεσσάρων Θυρών>, που εναλλάσσονται αρμονικά με τα ζωγραφικά έργα του Τισιανού και του Τιντορέττο.

Τον 17^ο και 18^ο αιώνα, η γύψινη διακόσμηση κατακτά όλη την Ευρώπη.

Τα ωραιότερα δείγματα της σε ρυθμό ροκοκό, υπάρχουν στη Γερμανία και διακρίνονται σε δύο διαφορετικούς τύπους: του βορρά (γυψώσεις του πύργου Σαν Σουσί των χρόνων του Φρειδερίκου του Μεγάλου) με συντηρητικές κλασικίζουσες γαλλικές επιδράσεις, και του νότου, με έκδηλα αλλά πολύ πιο τονισμένα και πλούσια τα Ιταλικά στοιχεία (γυψώσεις του Άσαμ στην μοναστηριακή εκκλησία του Οστερχόφεν).

Στην Ιταλία ο Πιρανέζι με τις διακοσμήσεις της Σάντα Μαρία ντελ Πριοράτο στη Ρώμη, σημειώνει τη μετάβαση προς το νεοκλασικό στυλ, που κορυφώνεται στην Αγγλία με τις λεπτότατες γυψώσεις του Άνταμ και στη Γαλλία του Μπελανζέ.

Τον 19^ο αιώνα με την επικράτηση του εκλεκτικισμού και η ανάγλυφη διακόσμηση δανείζεται μοτίβα και ρυθμούς από παλαιότερες εποχές.

Στον αιώνα μας, εκτός από μια φευγαλέα εμφάνισή της στην αρχιτεκτονική του <Νέου Ρυθμού>, φαίνεται ότι έχει εξαντλήσει το λόγο υπάρξεως της, τουλάχιστον στον τομέα της τέχνης.



Φωτ.4 Η γυψοθήκη του πανεπιστημίου της Ρώμης, που ιδρύθηκε το 1886, περιέχει πολλά εκμαγεία έργων της αρχαίας ελληνικής τέχνης. Οι κυριότερες συλλογές του είδους αυτού καταρτίστηκαν τον 19^ο αιώνα για εκπαιδευτικούς σκοπούς και για να συμβάλλουν στην αρχαιολογική έρευνα.

1.3 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΛΑΒΑΣΤΡΟΥ

Αλάβαστρο χαρακτηρίζεται κυρίως το πέτρωμα που αποτελεί πολύτιμη ποικιλία γύψου (γυψόλιθος), αλλά και το χημικό ίζηματογενές πέτρωμα ασβεστιτικής σύστασης.



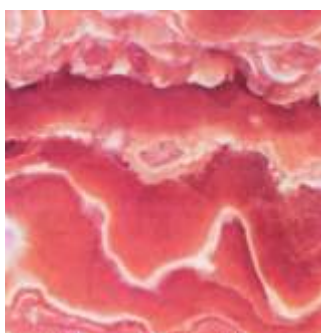
Ο ασβεστιτικός τύπος αλαβάστρου (Φωτ.5), δημιουργείται ως χημικό ίζημα υδάτων πλούσιων σε υδροξείδιο του ασβεστίου. Στη μάζα του συχνά διακρίνεται ποικιλία χρωμάτων (λευκό, κίτρινο, καστανό) που διατάσσονται σε ζώνες, ταινίες ή ακτινοειδή σχήματα.

Φωτ. 5 Δείγμα Ασβεστιτικού αλάβαστρου με φλεβώσεις

Η γύψος είναι το πιο διαδεδομένο χημικό άλας στη φύση και βρίσκεται ως χημικό ίζημα σε πολλά κοιτάσματα ορυκτού άλατος μαζί με ανυδρίτη, άργιλο, κ.α., καθώς είναι δυσδιάλυτη στο νερό και αποτελεί ένα από τα πρώτα υλικά που κρυσταλλώνονται στα διαλύματα.

Συναντάται επίσης σε θειούχα κοιτάσματα ως προϊόν εξαλλοιώσεως και ως αυτοτελές πέτρωμα στη φύση, σε μεγάλες στρωσιγενείς μάζες, που μερικές φορές περιέχουν δολομίτη, αραγωνίτη, βορακίτη.

Ο γυψόλιθος (Φωτ.6) συνίσταται από ένυδρο θειϊκό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), και δομείται από μονοκλινείς κρυστάλλους, πρισματικής μορφής με λογχοειδείς ακμές, ενώ σπανιότερα διακρίνονται κρύσταλλοι βελονοειδείς, ινώδεις, παχυτραπεζώδεις ή φακοειδείς, με έντονα καμπυλωμένες έδρες. Συχνά σχηματίζει δίδυμους κρυστάλλους. Βρίσκεται σε θειούχα κοιτάσματα ως προϊόν εξαλλοιώσεως, ενώ ως αυτοτελές πέτρωμα συναντάται στη φύση, σε μεγάλες στρωσιγενείς μάζες, που μερικές φορές περιέχουν δολομίτη, αραγωνίτη, βορακίτη.



Εμφανίζει σύνθεση συμπαγή και υφή κηροειδή δεσπόζουσες αποχρώσεις, στο λευκό, στο ρόδινο και στο χρώμα της σάρκας.

Η μικροσκληρότητά του (κατά Knoop) μετρήθηκε 82 Kg/mm^2 .

Φωτ.6 Δείγμα γυψόλιθου

1.4 ΔΟΜΗ – ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΓΥΨΟΥ

Η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ανήκει στα πετρογενετικά θειικά ορυκτά που δημιουργούνται σε εκτεταμένα στρώματα, από καθίζηση λόγω της εξάτμισης νερών υψηλής αλατότητας. Τα πιο αντιπροσωπευτικά θειικά ορυκτά εκτός από τη γύψο, είναι ο ανυδρίτης (CaSO_4) και ο βαρύτης (BaSO_4).

Οι κρύσταλλοί της είναι πρισματικοί, πλακώδεις, φυλλώδεις ή βελονοειδείς (φωτ.7).



Φωτ. 7 Γύψος (βελονοειδής μορφή)



Φωτ.8 Ρόδο της ερήμου

Σε ερημικές περιοχές η γύψος σχηματίζει ρόδακες από αδιαφανείς κρυστάλλους, που περιέχουν και κόκκους άμμου. Η μορφή αυτή (φωτ.8) είναι γνωστή ως «ρόδο της ερήμου». Οι χαρακτηριστικοί δίδυμοι κρύσταλλοι έχουν την μορφή που ονομάζεται «ουρά χελιδόνος».



Φωτ.9 Άχρωμη γύψος

Συνήθως η γύψος είναι άχρωμη (Φωτ.9), αλλά μπορεί λόγω προσμίξεων να παρουσιάζει αποχρώσεις του κίτρινου, του καστανού και του κόκκινου. Η διαφανής άχρωμη ποικιλία με μαργαριτώδη λάμψη, η οποία περιγράφεται και ως λάμψη του σεληνόφωτος, είναι γνωστή με το όνομα σεληνίτης. Η συμπαγής ινώδης ποικιλία ονομάζεται «satin spar».

Τα μεγαλύτερα γνωστά κοιτάσματα γύψου, ανήκουν σε στρώματα της Περμίας περιόδου. Συχνά συνυπάρχει με αποθέσεις θείου και αλίτη.

Στην Ελλάδα υπάρχουν αρκετά κοιτάσματα γύψου σε νεογενή πετρώματα, στην Κέρκυρα, στη Ζάκυνθο, στο Μεσολόγγι, και στην Κρήτη.

Στον πίνακα-1 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες της γύψου.

Σκληρότητα	2
Λάμψη	Μαργαριτώδης, μεταξώδης
Χρώμα	Άχρωμο, ποικιλία χρωμάτων
Γραμμή σκόνης	Λευκή
Πυκνότητα	2,3 g/cm ³
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Σχισμός	Τέλειος[010], καλός[100],[011]
Θραυσμός	Ανώμαλος, ινώδης

Πιν.1 Φυσικές ιδιότητες της γύψου

Για την παρασκευή του ημιανυδρίτη (βασσανίτη) και του ανυδρίτη της γύψου, η γύψος αλέθεται και τοποθετείται σε κλιβάνους από σίδηρο ή από χυτοσίδηρο, εντός στατικών ή περιστρεφόμενων φούρνων (παρόμοιους με αυτούς που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του τσιμέντου), όπου αφού θερμανθεί σε 120°-130°C, λαμβάνεται η ημιένυδρη μορφή (ημιανυδρίτης $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$), που διατηρεί το 5% του νερού. Η γύψος αυτή είναι ταχείας πήξεως και χρησιμοποιείται για μαρμαροκονιάματα, προπλάσματα, διακοσμήσεις, ανάλογα με την καθαρότητα και τη λεπτότητα του προϊόντος.

Σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (200°-300°C), λαμβάνεται η κοινή βιομηχανική γύψος (ανυδρίτης CaSO_4), που έχει αποβάλλει τελείως το νερό της, όχι όμως και τη δυνατότητα ανακτήσεως των δύο μορίων ύδατος που απέβαλλε. Πήζει αρκετά γρήγορα και χρησιμοποιείται στην τοιχοποιία. Στον πίνακα-2 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του ανυδρίτη της γύψου.

Σκληρότητα	2
Λάμψη	Μαργαριτώδης, υαλώδης
Χρώμα	Λευκό, γκρι, μπλε, μωβ
Γραμμή σκόνης	Λευκή
Πυκνότητα	2,9 g/cm ³
Κρυσταλλικό σύστημα	Ρομβικό
Σχισμός	Τέλειος [010], [100], καλός [011]
Θραυσμός	Κογχώδης

Πιν.2 Φυσικές ιδιότητες του ανυδρίτη της γύψου

Σε θερμοκρασία 300°-500°C, λαμβάνεται η <υδραυλική> γύψος, με πιο αργή πήξη, που χρησιμοποιείται στην παρασκευή τσιμέντων, λόγω της ανθεκτικότητας της. Η γύψος αυτή πλάθεται με ίσο προς αυτή όγκο νερού.

Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 500°C, λαμβάνεται η <νεκρή> γύψος, που χάνει την ιδιότητα επαναπροσλήψεως νερού και χρησιμοποιείται στα μαρμαροκονιάματα και στα τσιμέντα.

1.5. ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ο γενικός ορισμός της διάβρωσης, όπως διατυπώθηκε στα πλαίσια του Διεθνούς Συμβουλίου για τη διάβρωση (*Intrnational Corrosion Council*) της Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης (*European Feredation of Corrosion*), των *RILEM*, *ICOMOS*, *UNESCO*, *IPAC*, *COIPM*, είναι ο ακόλουθος:

<< Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής*, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας (εξωτερικής και εσωτερικής) των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικού>>.

Η <<αυθόρμητη διεργασία αλλοίωσης>> αποτυπώνει τη θερμοδυναμική τάση όλων των υλικών για ενεργειακή υποβάθμιση, που συμβαίνει και σε μη ρυπασμένο περιβάλλον, ενώ η <<εκβιασμένη διεργασία αλλοίωσης>>, υπονοεί τη δράση των παραγόντων φθοράς που σχετίζονται με το ίδιο το υλικό (ενδογενείς παράγοντες φθοράς) ή με το περιβάλλον του (εξωγενείς παράγοντες φθοράς), που επιταχύνουν την φυσική προδιάθεση διάβρωσης του.

Οι εξωγενείς και οι ενδογενείς παράγοντες διάβρωσης που συντελούν στο φαινόμενο της διάβρωσης, περιγράφονται επιγραμματικά στον πίνακα-3:

ΛΙΘΟΙ +	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ →	ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ
Χαρακτηριστικά	Γενικές Παράμετροι	Μηχανισμοί
•Είδος πετρώματος •Ορυκτολογική σύσταση •Ίστός •Πορώδες, μικροδομή •Μηχανική αντοχή •Μέτρο ελαστικότητας •Μικροσκληρότητα •Αντοχή στην εκτριβή •Παρουσία ασυνεχειών •Τρόπος λατόμευσης •Κατάσταση επιφάνειας •Προγενέστερες επεμβάσεις	•Θερμοκρασία •Σχετική υγρασία •Βροχοπτώσεις •Άνεμοι •Ηλιοφάνεια •Σύσταση ατμόσφαιρας •Απόσταση θάλασσας Μικροκλίμα •Προσανατολισμός •Θέση στο μνημείο •Μορφολογία επιφάνειας •Γειτονικά υλικά •Κλίμακα •Τρόπος προσβολής	•Χημικός •Ηλεκτροχημικός •Φυσικός •Βιολογικός Τυπολογία - Μορφές •Επικαθήσεις – μαύρες κρούστες •Γυψοποίηση •Περικρυσταλλική •Ρηγματώσεις •Κυψέλωση •Απολεπίσεις •Βιολογικές κρούστες •κ.ά.

Πιν. 3 Συνοπτική περιγραφή του φαινόμενου της διάβρωσης (Ανδρίτσος Ν. 2002)

- Οι κυριότεροι **ενδογενείς παράγοντες** που επιδρούν στην ταχύτητα διάβρωσης και σχετίζονται με τη δομή, τη σύσταση, την υφή και την επεξεργασία του πρωτογενούς υλικού, καθώς και με τη χρήση του στην κατασκευή του μνημείου, συνοψίζονται:

* Οι <<χημικής και ηλεκτροχημικής φύσης διεργασίες διάβρωσης>>, διακρίνονται από τις ακόλουθες βασικές διαφορές:

- Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις, ανταλλάσσεται ενέργεια μόνο μέσω ηλεκτρικού έργου, ενώ κατά τις χημικές, με ενέργεια άλλων (θερμική, ηλεκτρομαγνητική, κ.α) μορφών.
- Τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών δράσεων εντοπίζονται μόνο στις περιοχές των ηλεκτροδίων, ενώ κατά τις χημικές σε πολλά σημεία του συστήματος. Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις τα προϊόντα που απομακρύνονται κατά την οξείδωση μιας ουσίας επιστρέφουν στο σύστημα για την αναγωγή μιας άλλης ουσίας, ενώ τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από το περιβάλλον και προκαλούν αναγωγή διαφεύγουν από άλλο σημείο, προκαλώντας την οξείδωση μιας άλλης ουσίας.
- Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και έχουν μεγαλύτερη ενεργειακή και χημική απόδοση, λόγω της εκλεκτικότητάς τους.

- **Ανομοιογένεια επιφάνειας ή μάζας** λόγω προσμίξεων ή διαφορετικό αερισμό της επιφάνειας από επικαθίσεις σωματιδίων.
- **Ύπαρξη ενεργών κέντρων** από δομικές (κρυσταλλικές αταξίες από τη φύση του υλικού ή την επεξεργασία του) και γεωμετρικές μικροσκοπικές (κρυσταλλικές) ή μακροσκοπικές (εξώγλυφα, γωνίες, ακμές) ανωμαλίες, που επιταχύνουν τη φθορά των υλικών.
- **Ελαστικές ή πλαστικές παραμορφώσεις**, από καταπονήσεις που οφείλονται στο ίδιο το βάρος των δομών ή στο βάρος των υπερκείμενων υλικών, που δημιουργούν επίκτητα δομικά ενεργά κέντρα και επιταχύνουν τη φυσική, μηχανική, χημική και ηλεκτροχημική διάβρωση του υλικού.
- **Διαφορετική διαστολή**, είτε λόγω ανισοτροπίας των κρυστάλλων, είτε μεταξύ διαφορετικών δομών σε επαφή, που οδηγούν σε επιτάχυνση της διάβρωσης από μηχανικές διεργασίες.

Οι κυριότεροι **εξωγενείς παράγοντες**, που επιδρούν στην ταχύτητα διάβρωσης του υλικού και σχετίζονται με τις συνθήκες του περιβάλλοντος χώρου, είναι:

- **Είδος και συγκεντρώσεις ρυπαντών.**
- **Η θερμοκρασία:** Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τις φυσικές, χημικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές διεργασίες φθοράς.
- **Αγωγιμότητα περιβάλλοντος, ΡΗ:** Οι χημικές και κυρίως οι ηλεκτροχημικές διεργασίες φθοράς, επιταχύνονται, όσο πιο αγωγίμο και πιο όξινο ή αλκαλικό είναι το περιβάλλον.
- **Δι- ή τριεπιφάνειες:** Όλα τα είδη διεργασιών που οδηγούν σε διάβρωση, επιταχύνονται στις περιοχές όπου συναντώνται δυο ή τρία είδη διαφορετικών υλικών.
- **Υγρασία:** Η υγρασία και οι βροχοπτώσεις, επιταχύνουν όλες τις κατηγορίες των διεργασιών που ισχύουν για κάθε υλικό.
- **Εναλλαγή ή αλλαγή συνθηκών:** Όλα τα είδη των διεργασιών επιταχύνονται δραστικά από τις εναλλαγές της έντασης των συνθηκών (π.χ αυξομείωση θερμοκρασίας, υγρασίας, συγκέντρωσης ρυπαντών, αγωγιμότητας κ.α) και του είδους του περιβάλλοντος.

Τα βασικά είδη διάβρωσης που απαντώνται σε υλικά από γυψόλιθο, σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα, συνοψίζονται :

- **Διάβρωση με βελονισμούς:** Εντοπίζεται εκλεκτική διάβρωση, με τοπική διάλυση της επιφάνειας (βελονισμοί) ή των περατωτικών ορίων των κρυστάλλων. Παρατηρείται σε γυψόλιθους εκτεθειμένους στο βρόχινο νερό (Φωτ.10) με σχηματισμό αυλακώσεων από τη ροή του νερού, ή στις περιοχές σε επαφή με το έδαφος, από τη δράση των διαλυτών αλάτων.



Φωτ.10 Μεγάλη αίθουσα δυτικής πτέρυγας (Αρχαιολογικός χώρος Φαιστού).

Εκλεκτική διάβρωση οριζόντιας επιφάνειας από τη δράση του βρόχινου νερού.

- ο **Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση**: Εμφανίζεται με ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας, ή δημιουργείται ομοιόμορφο, ισόπαχο στρώμα των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του υλικού. Παρατηρείται σε στεγασμένα αλάβαστρα στην ύπαιθρο.

Η εύρεση μεθόδων επιβράδυνσης των μηχανισμών γήρανσης των υλικών για τη συντήρησή τους, απαιτεί αρχικά τη γνώση του είδους των υλικών και των διεργασιών της αυθόρμητης θερμοδυναμικής προδιάθεσης των υλικών για ενεργειακή υποβάθμιση και δευτερευόντως τη μελέτη της δράσης των διαβρωτικών παραγόντων φθοράς από το περιβάλλον τους, που επιδρούν στη φυσική προδιάθεση διάβρωσής τους.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την πρόβλεψη και το σχεδιασμό των διαδικασιών συντήρησης, είναι η γνώση της σύστασης, της δομής, της υφής και των ιδιοτήτων της (διαχωριστικής) επιφάνειας των δομικών υλικών που καθορίζουν την αντίσταση των υλικών από τις δράσεις του διαβρωτικού περιβάλλοντος τους.

Επίσης απαραίτητη είναι η γνώση του βαθμού αλλοίωσης των φυσικών χαρακτηριστικών και των διεργασιών ενεργειακής αναβάθμισης των πρωτογενών υλικών, μέσω των μεθόδων κατεργασίας, παρασκευής, και σχηματουργίας, προκειμένου να αποκτήσουν ιδιότητες συμβατές στις δομικές απαιτήσεις και αντοχή στις ιδιαίτερες διαβρωτικές συνθήκες του χώρου όπου προορίζονται.

Οι διεργασίες φθοράς, σε συσχέτιση με τον τρόπο που δρουν και διαβρώνουν το υλικό, διακρίνονται σε *μηχανικούς* και *χημικούς παράγοντες διάβρωσης*.

1.5.1 Μηχανικοί παράγοντες διάβρωσης

Οι μηχανικοί παράγοντες διάβρωσης, συντελούν στη μηχανική καταπόνηση του υλικού, στη μείωση της συνάφειας των κόκκων από πίεση και δυνάμεις τριβής, υπό την επίδραση διατμητικών, θλιπτικών ή εφελκυστικών τάσεων, που προκαλούν ψαθυρή θραύση, μικρορρηγματώσεις, ρηγματώσεις και θραύση του υλικού (Φωτ.11-14).



Φωτ.11
ΦΑΙΣΤΟΣ
Δυτικά προπύλαια
νεοανακτορικής περιόδου.
Θραύσματα αλαβάστρινων
πλακών δαπέδου σε χώρο
προσβάσιμο στους επισκέπτες



Φωτ.12
ΦΑΙΣΤΟΣ
Βασιλικά διαμερίσματα νεοανακτορικής
περιόδου.
Θραύσεις αλαβάστρινων δομών, υπό το βάρος
των υπερκείμενων πρόσθετων υλικών.
Στην επιφάνεια διακρίνονται αυλακώσεις από
εκροές βρόχινου νερού.



Φωτ. 13 ΦΑΙΣΤΟΣ

Βασιλικά διαμερίσματα νεοανακτορικής περιόδου.

Θραύσεις αλαβάστρινων δομών, υπό το βάρος των υπερκείμενων πρόσθετων υλικών.



Φωτ. 14 ΦΑΙΣΤΟΣ

Βασιλικά διαμερίσματα νεοανακτορικής περιόδου Φαιστού.

Θραύσεις αλαβάστρινων δομών, υπό το βάρος των υπερκείμενων πρόσθετων υλικών.

Οι αυλακώσεις οφείλονται σε εκροές βρόχινου νερού, πριν τη στέγαση.

Οι κυριότεροι μηχανικοί παράγοντες διάβρωσης είναι:

1.5.1.1 Αιολική διάβρωση

Η επίδραση του ανέμου στη φθορά της πέτρας είναι πολλαπλή και εξαρτάται από το είδος και το μέγεθος των σωματιδίων που μεταφέρει.

Οι άνεμοι βοηθούν στη διατήρηση σε αιώρηση στερεών σωματιδίων διαφόρων μεγεθών και σύστασης, όπως αιθάλη, οξειδία μετάλλων, άργιλοι, γύψος, ανθρακικό ασβέστιο, άμμος, κ.α., που μεταφέρονται από τον αέρα σαν σκόνη (μέγεθος σωματιδίων: 1-150μ) ή σαν καπνός (μέγεθος σωματιδίων: < 0,5μ).

Όταν οι άνεμοι είναι φορτισμένοι με σκληρά λεπτόκοκκα υλικά(π.χ. άμμος), κρούουν με ταχύτητα στις εκτεθειμένες επιφάνειες και προκαλούν χαλάρωση και απόσπαση λεπτών τεμαχιδίων (απορρίνιση). Η δράση του ανέμου σε συνδυασμό με τη δράση διαλυτών αλάτων, οδηγεί στη δημιουργία διάβρωσης με τη μορφή *κυψέλωσης*, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέας επιφάνειας, που υπόκειται στη δράση του ανέμου ή στην επίδραση άλλων παραγόντων φθοράς.

Τα μικρότερα σωματίδια προσκολλώνται στην επιφάνεια της πέτρας, δημιουργώντας διαδοχικά στρώματα επικαθίσεων λόγω των προσροφητικών τους ικανοτήτων, που αναλόγως τη σύσταση τους, μπορούν να δράσουν καταλυτικά, επιταχύνοντας τη προσβολή από άλλους παράγοντες διάβρωσης.

1.5.1.2 Θερμοκρασιακές μεταβολές

Οι διαστολές και οι συστολές στα υλικά είναι φαινόμενα που προκαλούνται από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας.



Φωτ.15 ΦΑΙΣΤΟΣ
Παλαιοανακτορικές αποθήκες
Θραύσεις κάθετης σκουρόχρωμης αλαβάστρινης επενδυτικής πλάκας.
Περιμετρικά διακρίνεται ρηγματωμένο επίχρισμα συντήρησης

Επειδή τα πέτρινα υλικά είναι κακοί αγωγοί της θερμότητας, οι εξωτερικές ζώνες θερμαίνονται περισσότερο από τις εσωτερικές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δυνάμεων εσωτερικής θραύσης. Οι ανισότροποι κρύσταλλοι του γυψόλιθου, εμφανίζουν διαφορετική θερμική συμπεριφορά στις διάφορες κατευθύνσεις, που προκαλούν ασύμμετρες εσωτερικές μετακινήσεις στη μάζα της πέτρας, με αποτέλεσμα τη σταδιακή ελάττωση του μεγέθους των κόκκων (η αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ευνοεί τη χημική αλλοίωση) λόγω τριβών και την αποσάθρωση με τη μορφή κυρίως αποφλοιώσεων και ρωγμών(Φωτ.15). Η ένταση του φαινομένου καθορίζεται κυρίως από τη συχνότητα και την ταχύτητα των θερμοκρασιακών μεταβολών και λιγότερο από τη διαφορά μεταξύ μέγιστης και ελάχιστης τιμής της θερμοκρασίας.

Αν στη δομή ενός μνημείου υπάρχουν σε επαφή διαφορετικά υλικά, μπορούν να δημιουργηθούν εσωτερικές τάσεις από αντιπαρατιθέμενες διαστολές ανάμεσα στα υλικά που έχουν αντίθετους προσανατολισμούς και διαφορετικούς συντελεστές διαστολής. Στην περίπτωση των αλαβάστρινων επενδυτικών πλακών, ενδιαφέρει η συσχέτιση της θερμικής συμπεριφοράς του κονιάματος στήριξης ή συμπλήρωσης και των αλαβάστρινων δομικών στοιχείων.

1.5.1.3 Διάβρωση της πέτρας από την ύπαρξη μεταλλικών συνδέσμων στήριξης.

Μεταλλικοί σύνδεσμοι κυρίως από σίδηρο ή μπρούντζο, εφαρμόζονται σε συντηρήσεις με σκοπό τη συγκράτηση ή την ενίσχυση της συγκόλλησης των δομικών στοιχείων. Τα προϊόντα της διάβρωσης των οξειδίων του σιδήρου ή των βασικών ανθρακικών αλάτων του χαλκού, που σχηματίζονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου του οξειδωμένου μετάλλου, προκαλούν τη ρηγμάτωση και τη θραύση του δομικού υλικού που είναι εγκιβωτισμένος ο σύνδεσμος.

Η διόγκωση δεν οφείλεται μόνο στη διαφορά των μοριακών όγκων των προϊόντων διάβρωσης των μετάλλων αλλά και στο μηχανισμό δημιουργίας τους, που έχει σαν βραδύτερο στάδιο τη διάχυση μεταλλοκατιόντων προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από το στρώμα του ήδη σχηματισμένου προϊόντος διάβρωσης, με τη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Επιπλέον τα ευδιάλυτα κοκκινόχρωμα και πρασινωπά προϊόντα οξείδωσης του Fe και του Cu, εμποτίζουν και χρωματίζουν το πέτρινο υλικό.

1.5.1.4 Μηχανική διαβρωτική δράση του νερού.

Όπως και για τα περισσότερα δομικά υλικά, έτσι και στη φθορά του αλάβαστρου ιδιαίτερα σημαντικές είναι οι περιβαλλοντικές παράμετροι που σχετίζονται με τη δράση του νερού, όπως η σχετική υγρασία και η μεταβολή της, καθώς και οι βροχοπτώσεις. [Avdelidis N.P 2003, Hall C-Hoff W.D. 2002, Webster A-May E. 2006].

Η δράση του νερού στα αλάβαστρινα δομικά υλικά, μπορεί να διακριθεί σε μηχανική και χημική, αλλά η φθορά τελικά προκαλείται από το συνδυασμό των παραπάνω διαβρωτικών δράσεων.

Η κυκλοφορία του νερού μέσα στη μάζα του πέτρινου υλικού καθορίζεται κύρια από το πορώδες του. Τα υλικά, σε σχέση με την πορώδη δομή τους, διακρίνονται σε δύο είδη, τα *μοριακά* και τα *σπογγώδη*. Το αλάβαστρο κατατάσσεται στα μοριακά υλικά, όπου οι πόροι σχηματίζονται από τα εναπομείναντα κενά από τη συγκόλληση των μορίων του πέτρινου υλικού. Το μέγεθος και το σχήμα των πόρων εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των μορίων της πέτρας. Όσο πιο ογκώδη είναι τα μόρια, τόσο χαλαρότερη είναι η σύνδεση μεταξύ τους και τόσο μεγαλύτεροι είναι και οι πόροι που σχηματίζονται.

Οι πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες της δομής των πορώδων υλικών είναι:

- ▶ *Το πορώδες (porosity)*: Εκφράζεται με το ποσοστό κενών του συνολικού όγκου του υλικού που καταλαμβάνεται από πόρους και μπορεί να χαρακτηριστεί σαν κλειστό ή ανοικτό. Οι ανοικτοί πόροι διακρίνονται σε αυτούς που έχουν το ένα ή και τα δύο άκρα τους ανοικτά.
- ▶ *Η ειδική επιφάνεια (specific surface)*: Εκφράζεται με το εμβαδόν της επιφάνειας των πόρων που περιλαμβάνονται στη μονάδα του όγκου και εξαρτάται από το πορώδες και την κατανομή μεγέθους πόρων.
- ▶ *Κατανομή μεγέθους πόρων (pore size distribution)*: Αναφέρεται στην κατανομή του συνολικού όγκου που καταλαμβάνουν οι πόροι.

Η δομή των πόρων χαρακτηρίζει το πέτρινο υλικό, επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες, την αντοχή του και επιτρέπει τη μελέτη των ιδιοτήτων του, με τη χρήση ελέγχων τεχνητής φθοράς που επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων για την αποτελεσματικότητα των διαφόρων μεθόδων συντήρησης.

Το νερό μπορεί να εισχωρήσει στη μάζα του λίθου, είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση.

- Στην *υγρή φάση*, το βρόχινο ή εδαφικό νερό διεισδύει στη μάζα του λίθου μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης.

Η ταχύτητα (ν) τριχοειδούς αναρρίχησης [A. Arnold 1975] ενός υγρού δίνεται από τη σχέση:

$$v = dx/dt = (r^2/8.n.x).(p.g.x.cosa+2.\gamma/r), \quad \text{όπου:}$$

ν: ταχύτητα ανύψωσης

η: ιξώδες υγρού

χ: ύψος ανόδου του υγρού

r: μέση ακτίνα τριχοειδών

γ: επιφανειακή τάση υγρού

α: γωνία του τριχοειδούς με την κάθετο

Για την κατακόρυφη ανύψωση $\cos\alpha = -1$ και ο παραπάνω τύπος γίνεται:

$$v = (r^2/8 \cdot n \cdot x) \cdot (2 \cdot \gamma/r - \rho \cdot g \cdot x)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας, όπου: $v = 0$ και $x = x_{\max}$, το όριο ανύψωσης $x_{\max}$ δίνεται από τη σχέση:

$$x_{\max} = 2\gamma/\rho \cdot g \cdot r.$$

Όταν το υγρό είναι το νερό, ο παραπάνω τύπος γίνεται: $x_{\max} = 15 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/r$, εφόσον για το νερό ισχύει: $\rho = 1 \text{ gr/cm}^3$, $g = 981 \text{ cm/s}^2$, $\gamma = 73,05 \text{ dyn/cm}$ και $n = 1,053 \text{ cp}$ ($1 \text{ cp} = 0,01 \text{ gr/cm.s}$) στους 18°C .

- Στην *αέρια φάση*, το νερό εισχωρεί στη μάζα του υλικού, μέσω της συμπύκνωσης των υδρατμών της ατμόσφαιρας ή από την απορροφούμενη υγρασία λόγω της υγροσκοπικότητας του υλικού. Υγροσκοπικό χαρακτηρίζεται ένα υλικό, όταν απορροφά άμεσα υδρατμούς από τον ατμοσφαιρικό αέρα, σε σχετική υγρασία μεγαλύτερη από 75%. Η υγροσκοπική υγρασία εξαρτάται από τη σχετική και όχι από την απόλυτη υγρασία του αέρα.

Συμπύκνωση υδρατμών παρατηρείται όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι χαμηλότερη από το σημείο δρόσου (θερμοκρασία κορεσμού των υδρατμών) της ατμόσφαιρας και συμβαίνει σε περιβάλλον με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρατμούς, είτε με μείωση της θερμοκρασίας είτε με αύξηση της ποσότητας υδρατμών, όταν η συγκέντρωση τους υπερβεί το σημείο κορεσμού. Σε περιβάλλον κορεσμένο σε υδρατμούς, το ποσό των υδρατμών που περιέχεται σε ένα κυβικό μέτρο αέρα είναι: $7,8\text{gr}(10^\circ\text{C})$, και $10,7\text{gr}(15^\circ\text{C})$.

Την κυριότερη αιτία απώλειας υλικού, των μη προστατευμένων αλαβάστρων από το ατμοσφαιρικό νερό, αποτελεί η διαλυτική δράση του νερού, σε συνδυασμό με την ταχύτερη απομάκρυνση του, από την κρούση των σταγονιδίων της βροχής (Φωτ.16,17).



Φωτ.16 ΦΑΙΣΤΟΣ Δυτικά προπύλαια Νεοανακτορικής περιόδου

Τσιμεντοκονίαμα, στο οποίο είχαν βυθιστεί θραύσματα αλαβάστρινων επιδαπέδιων πλακών, που πλέον δε σώζονται, λόγω διάλυσής τους από το βρόχινο νερό.

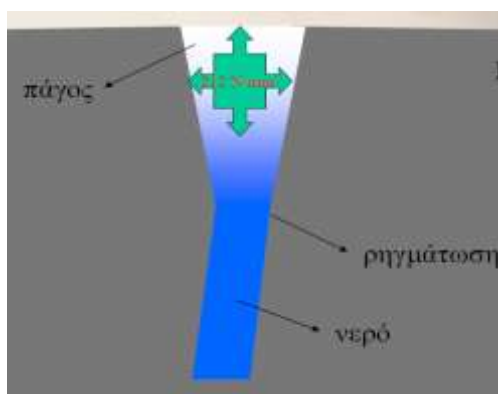
Δευτερευόντως, όταν το νερό διεισδύσει εντός του πορώδους του υλικού, προκαλεί την έκπλυση των διαλυτών συστατικών, τη διόγκωση και την ιοντοεναλλακτική εξαλλοίωση των αργιλοπηριτικών συστατικών, και τη δημιουργία μηχανικών τάσεων από τη μεταφορά διαλυτών αλάτων και την κρυστάλλωσή τους.



Φωτ.17 ΦΑΙΣΤΟΣ Δεξαμενή καθαρών νεοανακτορικής περιόδου.

Θραύσεις αλαβάστρινων δομών. Στις κάθετες επιφάνειες διακρίνονται αυλακώσεις από τη ροή του βρόχινου νερού.

• **Διάβρωση από παγετό.** Η αύξηση του όγκου (9,2%) κατά την πήξη του νερού στο πορώδες του πέτρινου υλικού έχει σαν αποτέλεσμα την άσκηση μηχανικών τάσεων (212 N/mm^2) που προκαλούν τη φθορά του (Σχ.1).



Οι κίνδυνοι διάβρωσης από διόγκωση αυξάνονται για ποσοστό πληρότητας των πόρων σε νερό πάνω από 60% .

Το αλάβαστρο που εμφανίζει μικρό πορώδες συγκρατεί νερό σε τιμές > 60% και είναι πιο ευπαθές στον παγετό. Αντίθετα, όταν υπάρχουν πολλοί, μεγάλοι και ανοικτοί πόροι, υπάρχει δυνατότητα διαφυγής για το διογκούμενο νερό κατά την πήξη, με αποτέλεσμα την εξασθένηση μέρους των ασκούμενων μηχανικών τάσεων.

Σχ.1 Άσκηση τάσεων από την πήξη του νερού

Η παρουσία ρυπαντών και γενικά προσμίξεων μειώνει το σημείο πήξης του νερού, όταν οι προσμίξεις έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό από ότι στον πάγο (τότε το σημείο πήξης αυξάνει). Επίσης, οι ρυπαντές που σχηματίζουν ισχυρούς ηλεκτρολύτες, π.χ. τα SO_3 , SO_2 , NO_x και NaCl αυξάνουν την επιφανειακή τάση και επομένως δυσκολεύουν τη διείσδυση νερού στους πόρους και τα τριχοειδή του πέτρινου υλικού.

Η φθορά που προκαλείται από τον παγετό δεν εξηγείται σε κάθε περίπτωση από μία απλή αύξηση του ειδικού όγκου του πάγου σχετικά με το νερό. Έχουν διατυπωθεί πέντε υποθετικοί [G.Torraca 1988] μηχανισμοί, που συσχετίζουν την αλλαγή φάσης του νερού με τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του λίθου:

- Η πρώτη θεωρία (*Taber*), εξηγεί τη δημιουργία μηχανικών τάσεων που ξεπερνούν τη μηχανική αντοχή του υλικού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρορωγμών. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η πτώση της θερμοκρασίας, δημιουργεί κρυστάλλους πάγου στους μεγαλύτερους πόρους της πέτρας, που αυξάνουν τροφοδοτούμενοι από το νερό γειτονικών τριχοειδών από τα οποία ταυτόχρονα προκαλείται ελάττωση του όγκου των διασταλμένων αργιλοπυριτικών προσμίξεων και η πίεση από την ανάπτυξη κρυστάλλων, στο διαθέσιμο κενό χώρο αποδιοργανώνει το πέτρινο υλικό.

- Η δεύτερη θεωρία (*Powers*), εξηγεί το λόγο που οι στρωματογενείς πέτρες είναι πιο ευαίσθητες στον παγετό κατά την διεύθυνση της στρωμάτωσης, εφόσον η διαπερατότητα είναι μικρότερη σε κάθετη διεύθυνση. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, οι πόροι της πέτρας περιέχουν νερό σε υγρή φάση, που παραμένει παγιδευμένο ανάμεσα σε ζώνες πάγου. Η πτώση της θερμοκρασίας, ωθεί το μέτωπο του πάγου, που ασκεί μεγάλη υδραυλική πίεση στο νερό και στα τοιχώματα των τριχοειδών που το περιέχουν. Οι μηχανικές τάσεις εξαρτώνται από τη δυνατότητα διαφυγής του νερού, που σχετίζονται με το βαθμό κορεσμού, την ταχύτητα διεύθυνσης του πάγου και τη διαπερατότητα της πέτρας.

- Η τρίτη θεωρία εξηγεί το σχηματισμό αποφλοιώσεων, που δημιουργούνται στην εξωτερική επιφάνεια της πέτρας. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, οι μικρές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, στα επιφανειακά στρώματα της πέτρας κατά την διάρκεια του 24ώρου, προκαλούν τοπικές διακυμάνσεις του σημείου ισορροπίας (ισόθερμο μηδέν) των τριών φάσεων του νερού, στο πορώδες των εξωτερικών στρωμάτων του υλικού, με ταυτόχρονη άσκηση πιέσεων, που δημιουργούν απολεπίσεις.

- Σύμφωνα με την τέταρτη θεωρία (*Dunn και Hudec*) το νερό στο πορώδες του υλικού δεν παγώνει πλήρως στους 0° C, αλλά ένα μέρος του παραμένει υγρό υπόψυκτο, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (-40°C) που διαστέλλεται αρκετά και προκαλεί διάβρωση του υλικού.

- Σύμφωνα με την πέμπτη θεωρία (*Larsen και Cady*), η δράση του παγετού είναι αποτέλεσμα υδραυλικών πιέσεων, που δημιουργούνται με την αύξηση του όγκου του νερού, κατά την αλλαγή της κατάστασης του, από ελεύθερο σε ροφημένο.

Τα γενικά συμπεράσματα της διάβρωσης του πέτρινου υλικού από τον παγετό είναι:

- ▶ Τα κύρια χαρακτηριστικά της διάβρωσης είναι κοινά σε όλους τους λίθους ανεξάρτητα από το πορώδες τους.
- ▶ Λίθοι με μικρό ή μεγάλο πορώδες εμφανίζουν υψηλότερες αντοχές στον παγετό, σε σχέση με υλικά μέσου πορώδους, ενώ η αντοχή στη διάβρωση από τον παγετό αυξάνει, με τη μείωση του μεγέθους των πόρων.
- ▶ Η μηχανική φθορά του υλικού είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα των πόρων σε νερό. Σε κατάσταση πλήρους κορεσμού (100%), όλοι οι λίθοι υφίστανται φθορά, ακόμα και μετά από ένα κύκλο ψύξης - απόψυξης.
- ▶ Η διάβρωση αυξάνεται με αυξανόμενο ρυθμό ψύξης.
- ▶ Η μηχανική διάβρωση είναι πολύ μεγαλύτερη, αν το πορώδες στερεό περιέχει διάλυμα αντί για καθαρό νερό, ενώ η έκταση της διάβρωσης δεν εξαρτάται τόσο από τη χημική φύση του διαλυμένου σώματος, αλλά από τη συγκέντρωσή του. Εντονότερη διάβρωση παρατηρείται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξεως του 2-5%.

• **Διάβρωση από διαλυτά άλατα.** Τα συχνότερα διαλυτά άλατα που διεισδύουν στο πορώδες της πέτρας είναι τα χλωριούχα και τα θειικά, ενώ ακολουθούν τα ανθρακικά, τα νιτρικά και πιο σπάνια τα νιτρώδη, κυρίως σε ενώσεις τους με το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο και το μαγνήσιο.

Οι πηγές προέλευσής τους είναι:

- Τα νερά του υπεδάφους, που συμπαρασύρουν λόγω της τριχοειδούς αναρρίχησης, τα διαλυτά συστατικά των πετρωμάτων, περιέχοντας κυρίως ιόντα νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου, θειικά, ανθρακικά, χλωριούχα και πυριτικά.

- ο Η ατμόσφαιρα, σε περιοχές κοντά σε θάλασσα ή σε περιοχές με υψηλή ρύπανση. Τα άλατα μεταφέρονται από τη θάλασσα μέσω της αλατονέφωσης, έως 10-15 χιλιόμετρα σε απόσταση από την ακτογραμμή, αναλόγως του μικροκλίματος και της μορφολογίας της περιοχής. Η περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε NaCl είναι κατά μέσο όρο, 3,5%, ενώ η αναλογία θειικών προς χλωριούχα είναι περίπου 0,139, σε μη ρυπασμένη ατμόσφαιρα από SO₂. Το αραιό θειικό, νιτρικό και ανθρακικό οξύ, που δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα από την ενυδάτωση των όξινων ρύπων SO_x, NO_x και CO₂ σε αστικό ή βιομηχανικό περιβάλλον, διαλυτοποιούν την πέτρα, σχηματίζοντας ευδιάλυτα άλατα, με τα διαθέσιμα κατιόντα από το πέτρινο υλικό.
- ο Από τα δομικά υλικά που αποτελούν πηγές διαλυτών αλάτων (Φωτ.18). Το τσιμέντο είναι το δομικό υλικό που αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή διαλυτών αλάτων, κυρίως θειικών, ανθρακικών και πυριτικών. Τα ανθρακικά και τα πυριτικά διαλυτά άλατα μετασχηματίζονται και αυτά σε θειικά, όταν υπάρχει διοξείδιο του θείου στην ατμόσφαιρα. Το τσιμέντο είναι άμεσα υπεύθυνο για πολύ υψηλές τιμές στο PH, μέχρι και 9,5. Τα υπαίθρια αλαβάστρινα δομικά στοιχεία, που διαλύονται από το νερό της βροχής, αποτελούν πηγή προέλευσης θειικών διαλυτών αλάτων, με διαβρωτική δράση στα επαφίοντα δομικά υλικά ασβεστοπικής σύστασης.

Τα ιζήματα των διαλυτών αλάτων που δημιουργούνται από την εξάτμιση του νερού αποτίθενται στο εσωτερικό πορώδες ή στην εξωτερική επιφάνεια της πέτρας, [G. Amoroso, V. Fasina, Ed. Elsevier 1983] σύμφωνα με δύο μηχανισμούς:

-Τα άλατα κρυσταλλοποιούνται στην εξωτερική επιφάνεια της πέτρας, όταν η ταχύτητα διάχυσης των ατμών του νερού είναι μικρότερη από την ταχύτητα μετακίνησης του διαλύματος στους πόρους, με αποτέλεσμα το διάλυμα να αποτίθεται στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού (δημιουργία επιφανειακών εξανθίσεων). Οι εξανθίσεις εμφανίζονται στα όρια υγρής και στεγνής περιοχής και στις ρωγμές κατά τους χειμερινούς μήνες.

-Όταν η ταχύτητα διάχυσης των ατμών του νερού είναι μεγαλύτερη, από την ταχύτητα μετακίνησης του διαλύματος, η κρυσταλλοποίηση των αλάτων συμβαίνει εντός των επιφανειακών στρωμάτων του πέτρινου υλικού, αναπτύσσοντας τάσεις στα υποεπιφανειακά στρώματα της πέτρας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία απολεπίσεων και την αποκοπή επιφανειακών τεμαχιδίων.

Στον πίνακα 4 [L. Lazzarini, M. Laurenzi 1986] περιέχονται πιο συνηθισμένα άλατα που διαβρώνουν την πέτρα:

Αλίτης	NaCl	Μπισοφίτης	MgCl ₂ .6H ₂ O
Ανταρκτικίτης	CaCl ₂ .6H ₂ O	Νατρίτης	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O
Αρκανίτης	K ₂ SO ₄	Νιτράσβεστος	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O
Αστρακανίτης	MgSO ₄ .Na ₂ SO ₄ .4H ₂ O	Νίτρο	KN ₃
Βασσανίτης	CaSO ₄ .1/2 H ₂ O	Νιτρικό αμμώνιο	NH ₄ NO ₃
Γλασερίτης	(Na,K) ₂ SO ₄	Νίτρο της Χιλής	NaNO ₃
Γύψος	CaSO ₄ .2H ₂ O	Νιτρομαγνησίτης	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
Εξανδρίτης	MgSO ₄ .6 H ₂ O	Νεσκεονίτης	MgCO ₃ .3H ₂ O
Επσομίτης	MgSO ₄ .7 H ₂ O	Πικρομερίτης	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ . 6H ₂ O
Θερμονατρίτης	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O	Πολυαλίτης	K ₂ Ca ₂ Mg(SO ₄) ₄ .2H ₂ O
Καλικινίτης	KHCO ₃	Συγγενίτης	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ .H ₂ O
Κιζερίτης	MgSO ₄ .H ₂ O	Συλβίνης	KCl
Μαγνησίτης	MgCO ₃	Τεναρδίτης	Na ₂ SO ₄
Μιραβιλίτης	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	Υδρομαγνησίτης	Mg ₅ [OH(CO ₃) ₂] ₂ .4H ₂ O

Πιν.4 Τα συνηθέστερα διαβρωτικά άλατα για την πέτρα

Όταν στους πόρους του πέτρινου υλικού γίνεται διάλυση αλάτων, σε συνθήκες κορεσμού ή υπερκορεσμού, αρχίζουν να δημιουργούνται κρύσταλλοι μέσα στους πόρους που διογκώνονται τροφοδοτούμενοι από τη διάλυση στο δίκτυο των τριχοειδών και εξασκούν πίεση στα τοιχώματά τους. Η πίεση είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη

είναι η σχέση ανάμεσα στην υπάρχουσα συγκέντρωση του άλατος και τη συγκέντρωση κορεσμού του και υπολογίζεται [A. Arnold 1976] από τη σχέση:

$$P = (R \cdot T / U_s) \cdot \ln(C / C_s), \text{ όπου:}$$

P = πίεση κρυσταλλοποίησης σε Atm

T = θερμοκρασία σε °K

C = συγκέντρωση του άλατος.

U_s = μοριακός όγκος του στερεού άλατος σε Lit/mole

C_s = συγκέντρωση κορεσμού του άλατος.

R = 0,082 Lit.Atm/mole.grad

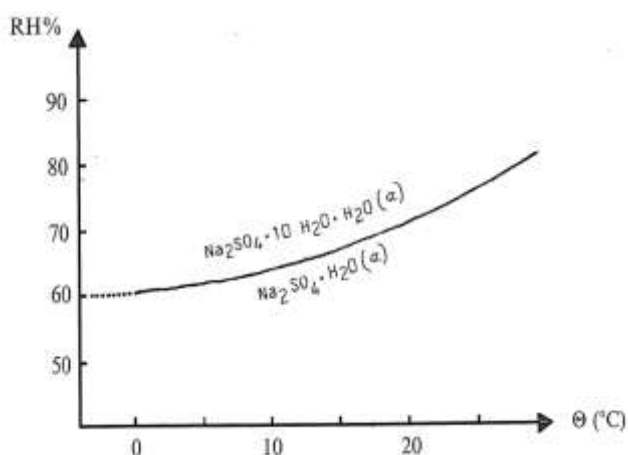
Κατά το στέγνωμα της πέτρας εναποτίθενται πρώτα τα δυσδιάλυτα ανθρακικά και θειικά άλατα, και στη συνέχεια, ανάλογα με τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, εναποτίθενται τα πιο ευδιάλυτα χλωριούχα και νιτρικά, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

ΑΛΑΣ	RH% (25°C)
K ₂ SO ₄	97
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	92 (18.5 °C)
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	87
Na ₂ SO ₄	81
NaCl	75.3
NaNO ₃	73.9
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	50
MgCl ₂ ·6H ₂ O	33

Τα περισσότερα άλατα μπορεί να υπάρχουν σε διάφορες καταστάσεις ενυδάτωσης και κάθε φάση έχει ένα πεδίο σταθερότητας που καθορίζεται από ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και υγρασίας (Πιν.5).

Για παράδειγμα το άνυδρο Na₂SO₄, όπως φαίνεται στο διάγραμμα-1(Δ.1), μεταπίπτει στην ένυδρη μορφή Na₂SO₄·7H₂O αν η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας είναι μεγαλύτερη από 65% και η θερμοκρασία μεγαλύτερη των 20°C, ενώ μεταπίπτει σε Na₂SO₄·10H₂O αν η σχετική υγρασία ξεπεράσει το 75%, σε θερμοκρασία άνω των 25°C.

Πιν.5 Καταστάσεις ενυδάτωσης αλάτων [V. FURLAN] σε σχέση με τη σχετική υγρασία - RH(%) στους 25°C



Κάθε φάση ενυδάτωσης προκαλεί διαφορετική αύξηση του όγκου, με αποτέλεσμα οι μηχανικές τάσεις που ασκούνται στα τοιχώματα των πόρων να ξεπερνούν την αντοχή τους και να προκαλείται επιφανειακή αποδιοργάνωση του υλικού.

Από τα θειικά άλατα το θειικό νάτριο παρουσιάζει αύξηση όγκου της τάξης του 308%, ενώ το θειικό μαγνήσιο εμφανίζεται στις ένυδρες μορφές: MgSO₄·H₂O, MgSO₄·6H₂O, MgSO₄·7H₂O με μέγιστη αύξηση του όγκου του, περίπου κατά 170%.

Ο ανυδρίτης της γύψου CaSO₄ εμφανίζεται στις ένυδρες μορφές: CaSO₄·1/2H₂O, και CaSO₄·2H₂O.

Δ.1 Περιοχές σταθερότητας του άνυδρου Na₂SO₄ και του Na₂SO₄·10H₂O σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας [V. FURLAN].

Τα χλωριούχα άλατα είναι πιο ευκίνητα από τα θειικά και τα ανθρακικά και διεισδύουν σε βάθος μέσα στους πόρους και τις ρωγμές και θεωρούνται υπεύθυνα για τη μετατροπή σε κολλοειδή αιωρήματα (πέψη) μεγάλων συγκροτημάτων αργίλων, με αποτέλεσμα τη διάλυση των αργιλοπυριτικών συστατικών του λίθου και την ταχύτερη απώλεια υλικού.



Φωτ.18 ΦΑΙΣΤΟΣ
Δυτικά προπύλαια
νεοανακτορικής περιόδου.

Εμφάνιση διαλυτών αλάτων, από τη χρήση επικαλυπτικού κονιάματος για προστασία της αλαβάστρινης δομής από τη δράση του βρόχινου νερού.

• **Διόγκωση των αργίλων – Θιξοτροπία.** Οι αργιλικές προσμίξεις στο αλαβάστρινο υλικό έχουν θιξοτροπικές ιδιότητες, που εκδηλώνονται με διαστολή κατά την ύγρανση και έχουν σαν αποτέλεσμα την μετατροπή τους σε ψιλή σκόνη κατά την ξήρανση. Οι διογκώσεις των αργίλων, κυμαίνονται από: 0,03% μέχρι 0,3% και αντιστοιχούν σε θερμική διαστολή με άνοδο της θερμοκρασίας κατά: 200-300 C⁰. Η αύξηση του όγκου έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγάλων μηχανικών τάσεων, με αποτέλεσμα την αποδιοργάνωση του πέτρινου υλικού.

1.5.2 (Ηλεκτρο)χημικοί παράγοντες διάβρωσης

Η (ηλεκτρο)χημική διαβρωτική δράση του νερού προκαλεί είτε άμεση απώλεια λόγω διαλυτοποίησης του υλικού, είτε εμμέσως τη δημιουργία πιο ευδιάλυτων προϊόντων, με αποτέλεσμα την αποδυνάμωση και την αισθητική αλλοίωση του υλικού.

- **Διάβρωση από την ατμοσφαιρική ρύπανση.** Το νερό της βροχής είναι όξινο (PH= 5,65) λόγω της διαλύσεως των CO₂ και NO_x, (και των SO_x σε παραθαλάσσιες περιοχές) που αποτελούν κανονικά συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα.

Σε ρυπασμένο περιβάλλον, αυξάνεται η περιεκτικότητα του ατμοσφαιρικού αέρα σε CO₂ και NO_x, με αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας και της διαλυτικής δράσης του βρόχινου νερού. Στη μείωση του PH συμβάλλουν και τα οξείδια του θείου, σε αστικές, βιομηχανικές ή παράκτιες περιοχές. Η διαλυτότητα της γύψου είναι 2,4 gr/lit στους 20 °C.

- **Ιοντοεναλλακτική εξαλλοίωση.** Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά της πέτρας υφίστανται υδρόλυση σε PH=3-9. Τα ακόρεστα σθένη των μετάλλων στο πλέγμα έλκουν τα δίπολα του νερού, με αποτέλεσμα να προσλαμβάνουν στη δομή τους H⁺, αντικαθιστώντας ιόντα Na⁺, K⁺, Ca⁺² και Mn⁺².

Όταν η υδρόλυση είναι ατελής, σχηματίζονται βάσεις του νατρίου, του καλίου, του ασβεστίου, του μαγνησίου και αργιλικά, ενώ όταν είναι πλήρης, εκτός από αυτές τις βάσεις σχηματίζονται υδρίδια του σιδήρου, του αργιλίου και του πυριτίου.

Με σχετικά ελεύθερη κυκλοφορία του νερού, η συνολική απώλεια μάζας μπορεί να φθάσει μέχρι και το 60% της ολικής ποσότητας των αργιλοπυριτικών προσμίξεων.

Ο βαθμός υδρόλυσης επηρεάζεται από το κλίμα, τη θερμοκρασία, την ποσότητα των ιζημάτων και από ενδογενή αίτια, με κυριότερο το πορώδες του πετρώματος, που σχετίζεται με τον απορροφούμενο όγκο νερού.

Το φαινόμενο της εξαλλοίωσης γενικά, εμφανίζεται πρώτα σαν απώλεια συνοχής και μετά σαν απώλεια μάζας και καταλήγει σε μεγάλη μείωση των μηχανικών αντοχών της πέτρας.

1.5.3 Βιολογικοί παράγοντες διάβρωσης

Η διάβρωση από βιολογικούς παράγοντες (Φωτ.19) είναι σημαντική σε ζεστά και υγρά κλίματα χωρίς ατμοσφαιρική ρύπανση. Η διάβρωση από βιολογικούς παράγοντες (φύκη, λειχήνες, βακτήρια, μύκητες), φυτά, έντομα και πουλιά, διακρίνεται σε χημικές αλλοιώσεις που προκαλούνται από τα παραπροϊόντα του μεταβολισμού των οργανισμών και σε μηχανική καταπόνηση κυρίως από τη διείσδυση ριζιδίων στο πέτρινο υλικό.



Φωτ. 19 ΦΑΙΣΤΟΣ
Βασιλικά διαμερίσματα
νεοανακτορικής περιόδου.
Βιολογικές επικαθίσεις

Οι κυριότεροι βιολογικοί παράγοντες φθοράς, είναι οι αυτότροφοι και ετερότροφοι μικροοργανισμοί.

Οι αυτότροφοι διακρίνονται σε χημιολιθότροφους, με δυνατότητα οξείδωσης κάποιων ανόργανων υλικών και σε φωτοαυτότροφους, που αντλούν ενέργεια από την φωτεινή ακτινοβολία.

Οι ετερότροφοι θεωρούνται δευτερεύοντες παράγοντες βιολογικής φθοράς, διότι επικάθονται στα αδρανή οργανικά υπολείμματα των αυτότροφων.

Οι κυριότεροι διαβρωτικοί μικροοργανισμοί¹, είναι τα *άλγη*, οι *λειχήνες*, τα *βακτήρια*, οι *μύκητες* και οι *ακτινομύκητες* [M.Monte Sila, G. Tarantino 1981].

Γενικά οι βιολογικοί μικροοργανισμοί αναπτύσσονται αντλώντας, οξυγόνο που είναι απαραίτητο για την αναπνοή των κυττάρων, διοξείδιο του άνθρακα που είναι απαραίτητο για την παραγωγή οργανικών ενώσεων από τον άνθρακα, νερό που είναι απαραίτητο για όλους τους οργανισμούς στις λειτουργίες μεταβολισμού τους και φως (φωτοσυνθετικοί). Κατά το μεταβολισμό τους παράγουν ανόργανα (κυρίως θειικό οξύ)

¹ **Άλγη-Λειχήνες.** Τα άλγη αποτελούν τους πιο διαδεδομένους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε μικρορωγμές ή στην επιφάνεια λίθων με σχετικά μεγάλο πορώδες ή σε πέτρες που έχουν ήδη διαβρωθεί. Τα περισσότερα είδη ελευθερώνουν διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο με την υγρασία μετατρέπει το ανθρακικό ασβέστιο στο σχετικά ευδιάλυτο όξινο ανθρακικό ασβέστιο. Κάποια είδη αλγών αντλούν ασβεστίτικα συστατικά από τα πετρώματα, ενώ άλλα παράγουν θειικό οξύ που μετατρέπει το ανθρακικό ασβέστιο στο ευδιάλυτο θειικό ασβέστιο που απομακρύνεται με τη διαβροχή. Ορισμένα είδη αλγών συγκεντρώνουν τον σίδηρο από το εσωτερικό της πέτρας στην επιφάνεια της, όπου οξειδώνεται, αφήνοντας λεκέδες που δύσκολα απομακρύνονται.

Οι λειχήνες είναι επίσης διαδεδομένοι μικροοργανισμοί, πολύ ανθεκτικοί σε μη ρυπασμένο περιβάλλον και διαθέτουν χαρακτηριστικό σχήμα, με αρκετά έντονους χρωματισμούς. Συνήθως διακρίνονται στις πέτρινες επιφάνειες σαν λεκέδες με χρώμα κίτρινο, πορτοκαλί, καφέ, γκριζο, άσπρο και ώχρα. Όταν το περιβάλλον είναι ρυπασμένο, συναντώνται μόνο επάνω σε υλικά που αντιδρούν με το διοξείδιο του θείου (π.χ. ανθρακικό ασβέστιο). Συμβιώνουν με τα άλγη και τους μύκητες, εισχωρώντας στις μικρορωγμές, ασκώντας μηχανικές πιέσεις ή εμποτίζουν την επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων με διαβρωτικά διαλύματα ανθρακικού και οξαλικού οξέος, κυρίως σε αλκαλικά πέτρινα υλικά. Τα περισσότερα είδη καταπονούν μηχανικά το πέτρινο υλικό κατά τους κύκλους ύγρανσης και ξήρανσης. Κάποια είδη λειχηνών εκκρίνουν οξαλικό οξύ ή απελευθερώνουν CO₂, προκαλώντας διάτρηση, με τη διάλυση του πέτρινου υλικού. Κάποια άλλα είδη δρουν προστατευτικά για την πέτρα, με το σχηματισμό κρούστας οξαλικού ασβεστίου και εάν δεν προκαλούν έντονη αισθητική αλλοίωση, δεν απαιτείται η απομάκρυνση τους.

Βακτήρια. Τα βακτήρια είναι μικροοργανισμοί μεγέθους 1-10 μ και αναπτύσσονται σε PH=8-8,5. Τα αυτότροφα βακτήρια μεταβάλλουν την τριχοειδή συμπεριφορά των κατωτέρων μη αεριζόμενων τμημάτων των πέτρινων μνημείων, οξειδώνοντας θειούχες ενώσεις, προς τον τελικό σχηματισμό θειικού οξέος που εισχωρεί στην πέτρα και μετατρέπει το ανθρακικό ασβέστιο σε ευδιάλυτο θειικό ασβέστιο. Στα ανώτερα μέρη των κατασκευών τα βακτήρια αποσυνθέτουν διάφορες οργανικές θειούχες και αζωτούχες ενώσεις, με αποτέλεσμα αρχικά την παραγωγή αμμωνίας και στη συνέχεια την παραγωγή θειικού και νιτρικού οξέος, τα οποία συμβάλλουν στην διαλυτοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου της πέτρας. Ορισμένα είδη βακτηρίων συγκεντρώνουν τον σίδηρο από το εσωτερικό της πέτρας στην επιφάνεια της, όπου οξειδώνεται, αφήνοντας λεκέδες που δύσκολα απομακρύνονται. Όλες αυτές οι διεργασίες μπορούν να συμβούν σε ασβεστολιθικά πετρώματα, μάρμαρα, ψαμμίτες κ.λ.π. Τα ετερότροφα βακτήρια παράγουν οργανικά οξέα που συμβάλλουν στην διαλυτοποίηση των ανθρακικών και των πυριτικών πετρωμάτων.

Μύκητες ακτινομύκητες. Οι μύκητες αναπτύσσονται σε όξινο περιβάλλον (PH = 5-5,5), τρέφονται με οργανικό υλικό, αντέχουν στην ξηρασία και στην έλλειψη ηλιακού φωτός και σε ευνοϊκές συνθήκες μπορούν να εισχωρήσουν σε βάθος στη μάζα της πέτρας. Οι στρεπτομύκητες παρουσία θειούχων ενώσεων, παράγουν θειικό οξύ ή οργανικά οξέα (κυρίως κιτρικό και οξαλικό οξύ), προσβάλλοντας και διαλυτοποιώντας ασβεστίτικα, μαγνησιούχα, καλιούχα και πυριτικά πετρώματα. Οι μύκητες συναντώνται στο χώμα και λιγότερο στους τοίχους, ενώ στα ανώτερα μέρη των τοίχων απουσιάζουν εντελώς.

και οργανικά οξέα (κυρίως οξαλικό οξύ) ή αντλούν τις σιδηρούχες προσμίξεις από το εσωτερικό της πέτρας στην επιφάνεια της, όπου οξειδώνεται, αφήνοντας κηλίδες που δύσκολα απομακρύνονται.



Φωτ. 20 ΦΑΙΣΤΟΣ
Δυτικά προπύλαια
νεοανακτορικής περιόδου
Βιολογικές επικαθίσεις

Τα φυτά που αναπτύσσονται σε αρχαιολογικούς χώρους αποτελούν βασικούς παράγοντες διάβρωσης των πέτρινων μνημείων, λόγω των ριζών τους που εισχωρούν σε αρμούς και σε ρωγμές ασκώντας μεγάλες μηχανικές πιέσεις. Επίσης, εκκρίνουν οξέα από τις ρίζες τους που προκαλούν διάλυση του πέτρινου υλικού. Όταν τα φυτά μπορούν να αναρριχηθούν επάνω στους τοίχους καταπονούν και διαλύουν τα κονιάματα και τα επιχρίσματα και μειώνουν την προστασία και την αντοχή των τοίχων επιταχύνοντας τις διεργασίες φθοράς τους.

Επίσης και τα πουλιά προκαλούν προβλήματα στα πέτρινα μνημεία, λόγω των όξινων εκκριμάτων τους, ενώ ευνοούν τη διαβίωση διαφόρων ετερότροφων μικροοργανισμών, με καταστρεπτική δράση στο πέτρινο υλικό.

1.6 ΚΟΝΙΕΣ ΚΑΙ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Οι κονίες κατατάσσονται στις αερικές, που πήζουν και σκληραίνουν με την επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα και στις υδραυλικές που στερεοποιούνται με την επίδραση του νερού. Με την ανάμιξη της κονίας, που αποτελεί το συνδετικό υλικό παρασκευάζονται τα κονιάματα. Χρησιμοποιούνται για να συνδέσουν τα στοιχεία των τοιχοδομών, για πλήρωση μικρορωγμών και για ενέματα.

Οι επιθυμητές ιδιότητες των κονιαμάτων συνοψίζονται:

- Πρόσφυση με το πέτρινο υλικό. Εκτός της σύστασης του κονιάματος, ενδιαφέρει το μέγεθος και η κατανομή των κόκκων των αδρανών.
- Οι φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες του κονιάματος πρέπει να είναι παραπλήσιες του πέτρινου υλικού. Η σκληρότητά του πρέπει να είναι ελαφρώς μικρότερη από του πέτρινου υλικού.
- Δεν πρέπει να παράγονται υποπροϊόντα βλαπτικά για το πέτρινο υλικό.
- Αντιστρεψιμότητα



Φωτ. 21 ΦΑΙΣΤΟΣ
Βασιλικά διαμερίσματα
νεοανακτορικής
περιόδου.

Τσιμεντοκονίαμα στήριξης
περιμετρικά των
αλαβάστρινων επιτοίχιων
πλακών

Συνήθως στη συντήρηση χρησιμοποιούνται ενέματα από λευκό τσιμέντο και νερό, σε αναλογία 1/1, με ποσότητα λεπτής χαλαζιακής άμμου ή σκόνης ανθρακικού ασβεστίου.

Επειδή στην περίπτωση των ενεμάτων ενδιαφέρει και η ρευστότητα για τη διείσδυση στις ρωγμές και η μείωση στο ελάχιστο της συστολής κατά την πήξη, χρησιμοποιείται γλυκονικό νάτριο σε ποσοστό: 0,05% του βάρους του λευκού τσιμέντου, που δρα σα ρευστοποιητής και μειώνει αρκετά τη συστολή κατά την πήξη. Μειονέκτημα της χρήσης του είναι η ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Η χρήση ασβεστοκονιαμάτων σε ενέματα αποφεύγεται, γιατί μέσα στις ρωγμές δεν υπάρχει επαρκές διοξείδιο του άνθρακα για την μετατροπή του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο.

Για την περίπτωση ενεμάτων και γενικότερα κονιαμάτων με ασβέστη, για καλύτερη συνοχή, προστίθεται σαν αδρανές ανθρακικό ασβέστιο σε ποσοστό: 6%, περίπου, του βάρους του ασβέστη.

Τα αδρανή υλικά εκτός της ρύθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων του κονιάματος, περιορίζουν τη συστολή της κονίας κατά την πήξη και σκλήρυνση, ώστε να μη δημιουργούνται στην επιφάνεια ρωγματώσεις.



Φωτ. 22 ΦΑΙΣΤΟΣ
Βασιλικά διαμερίσματα
νεοανακτορικής
περιόδου.
 Τσιμεντοκονίαμα στήριξης
 των αλαβάστρινων
 επιτοιχίων πλακών

Η μελέτη ενός κονιάματος προϋποθέτει τις παρακάτω μετρήσεις:

- ▶ Μέτρηση της αντοχής του σε θλίψη.
- ▶ Μέτρηση του πορώδους του κονιάματος και της ικανότητας προσρόφησης νερού.
- ▶ Μέτρηση του συντελεστή θερμικής διαστολής-συστολής.
- ▶ Μέτρηση της συνάφειάς του με το υλικό που επαφίεται.
- ▶ Προσδιορισμός του χρόνου πήξης.
- ▶ Διερεύνηση της συμπεριφοράς του στην δράση του παγετού, των διαλυτών αλάτων και των ατμοσφαιρικών ρύπων.
- ▶ Διερεύνηση των ιδιοτήτων κατά τη γήρανση του. Δεν πρέπει να σχηματίζει προϊόντα βλαπτικά για το πέτρινο υλικό.

Υπάρχουν διάφορα είδη κονιαμάτων ανάλογα με το είδος της κονίας και του αδρανούς που θα χρησιμοποιηθεί:

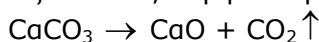
- ▶ Τα τσιμεντοκονιάματα με συνδετική ύλη το τσιμέντο.
- ▶ Τα ασβεστοκονιάματα με συνδετική ύλη την κονιοποιημένη άσβεστο ή τον πολτό της ασβέστου.
- ▶ Τα τσιμεντοασβεστοκονιάματα με συνδετική ύλη τσιμέντο και άσβεστο σε σκόνη ή σε πολτό.
- ▶ Τα ποζολανικά κονιάματα με συνδετική ύλη ποζολάνη και άσβεστο.
- ▶ Τα μαρμαροκονιάματα, με κύριο αδρανές την μαρμαρόσκονη και συνδετική ύλη τον ασβέστη ή το τσιμέντο ή και μικρή ποσότητα γύψου.
- ▶ Τα γυψοκονιάματα με κύρια συνδετική ύλη τη γύψο.
- ▶ Διάφορα ειδικά κονιάματα με ποικιλία από διάφορα αδρανή ή πρόσμικτα υλικά.



Φωτ.23 ΦΑΙΣΤΟΣ
Βασιλικά διαμερίσματα
νεοανακτορικής
περιόδου.
 Επίχρισμα της τοιχοδομής.
 Τσιμεντοκονίαμα
 στήριξης/συμπλήρωσης
 των αλαβάστρινων
 επιτοιχίων πλακών

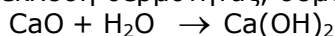
1.6.1 Ασβεστοκονιάματα

Η άσβεστος σαν συνδετική κονία παράγεται από την όπτηση ασβεστόλιθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε CaCO_3 , στους 1000°C , σύμφωνα με την αντίδραση:

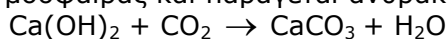


Οι ξένες προσμίξεις, όπως ανθρακικό μαγνήσιο, τριοξείδιο του αργιλίου, οξείδια του σιδήρου, οργανικές ενώσεις κ.λ.π., μειώνουν την ποιότητα της ασβέστου.

Όταν η άσβεστος έλθει σε επαφή με το νερό, παράγεται το υδροξείδιο του ασβεστίου ή υδράσβεστος, με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας, σύμφωνα με την αντίδραση:



Κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, το υδροξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας και παράγεται ανθρακικό ασβέστιο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Για τη διαπίστωση του βαθμού πήξης του κονιάματος, γίνεται έλεγχος του ΡΗ. Σε $\text{ΡΗ} > 8,3$ υποδηλώνεται η παρουσία υδροξειδίου του ασβεστίου στο κονίαμα και η μερική μετατροπή του σε ανθρακικό ασβέστιο.

Το ανθρακικό ασβέστιο, που σχηματίζεται κατά την πήξη του κονιάματος, αντιδρά πολύ εύκολα με τους όξινους ρυπαντές, σε σύγκριση με το ανθρακικό ασβέστιο που περιέχεται στις ασβεστολιθικές πέτρες και τα μάρμαρα.

Τα κονιάματα που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση, πρέπει να περιέχουν μικρά ποσοστά θειικών και χλωριούχων διαλυτών αλάτων, που αποτελούν βασικούς παράγοντες διάβρωσης για το κονίαμα και το δομικό υλικό.

1.6.2 Τσιμεντοκονιάματα

Το τσιμέντο που αποτελεί το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο υλικό στη δομική βιομηχανία, ανήκει στην κατηγορία των υδραυλικών κονιαμάτων, τα οποία σε λεπτόκοκκο διαμερισμό είναι ικανά να πήζουν και να σκληραίνουν, μετά από ανάμειξη με νερό, σχηματίζοντας ένα στερεό προϊόν.

Η ανάμειξη του τσιμέντου με το νερό δίνει αρχικά έναν πολτό (πάστα), πλαστικό και κατεργάσιμο, ο οποίος διατηρεί αυτά τα χαρακτηριστικά για μια λανθάνουσα περίοδο. Στο τέλος αυτής της περιόδου, ο πολτός παρόλο που είναι ακόμα μαλακός δεν είναι πια κατεργάσιμος (αρχικό πήξιμο). Ακολουθεί μια περίοδος που ο πολτός πήζει και εμφανίζεται σαν ένα δύσκαμπτο στερεό (τελικό πήξιμο), που είναι γνωστό σαν

σκληρυνόμενος τσιμεντοπολτός, ο οποίος με την πάροδο του χρόνου συνεχίζει να σκληραίνει και να αναπτύσσει αντοχές (σκλήρυνση).

Η σκλήρυνση είναι αποτέλεσμα ενυδάτωσης των συστατικών του τσιμέντου και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας, περιλαμβάνοντας ένα σύνολο χημικών και φυσικοχημικών μεταβολών. Πρόκειται για μια διαδικασία περισσότερο περίπλοκη από την απλή μετατροπή άνυδρων ενώσεων στις αντίστοιχες ενυδατωμένες, η οποία πραγματοποιείται είτε με ένα μηχανισμό πραγματοποιούμενο μέσω διαλύματος, είτε με μηχανισμό άμεσων τοποχημικών αντιδράσεων στερεάς κατάστασης [Μαρκόπουλος Θ. 2009].

Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό τα αντιδρώντα υδρολύονται στο διάλυμα σε ιόντα, που συνενώνονται σχηματίζοντας άλλα προϊόντα, τα οποία καταβυθίζονται.

Κατά το δεύτερο μηχανισμό οι αντιδράσεις γίνονται απευθείας στην επιφάνεια του στερεού, χωρίς τα συστατικά να μεταφερθούν στο διάλυμα.

Κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου είναι πιθανόν να συμβαίνουν και οι δύο μηχανισμοί, κυρίως όμως στα πρώτα στάδια επικρατεί ο μηχανισμός μέσω διαλύματος και στα επόμενα ο μηχανισμός των τοποχημικών αντιδράσεων στερεάς κατάστασης.

Επειδή το τσιμέντο αποτελείται από διαφορετικά συστατικά, με συνέπεια την πραγματοποίηση ταυτόχρονων αντιδράσεων κατά την ενυδάτωσή του, συνηθίζεται να εξετάζεται ανεξάρτητα η ενυδάτωση των επιμέρους συστατικών του, που είναι το οξείδιο του ασβεστίου ($\text{CaO} = \text{C}$), το οξείδιο του πυριτίου ($\text{SiO}_2 = \text{S}$), το τριοξείδιο του αργιλίου ($\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$) και το οξείδιο του σιδήρου ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$).

Παρακάτω παρουσιάζονται οι σημαντικότερες ενώσεις που σχηματίζονται κατά την πήξη του τσιμέντου:

1. Πυριτικό τριασβέστιο - C_3S (35-65%)

Το πυριτικό τριασβέστιο (Φωτ.24) είναι το κυριότερο συστατικό του κλίνκερ και αυτό που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την πορεία της πήξης και της σκλήρυνσης. Σχηματίζεται σε θερμοκρασίες 1250-2150°C.



Δεν έχει σταθερή σύσταση και δραστηριότητα σε όλα τα τσιμέντα, καθώς κατά τον σχηματισμό του ενσωματώνει στο πλέγμα του και άλλα ιόντα, δίνοντας ένα στερεό διάλυμα που ονομάζεται *αλίτης*. Το προϊόν της ενυδάτωσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μια άμορφη φάση, το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο, ο σχηματισμός του οποίου μπορεί να αποδοθεί ως εξής:

Φωτ.24 Πυριτικό τριασβέστιο (REM)



Το υδροξείδιο του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είναι υπεύθυνο για την αλκαλικότητα του πολτού ($\text{pH}=12.5$) και συνεπώς για την προστασία που αυτή προσφέρει στον σιδηροπλισμό του σκυροδέματος.

Το πυριτικό τριασβέστιο προσδίδει στο τσιμέντο πρώιμες και μακροχρόνιες αντοχές.

2. Πυριτικό διασβέστιο - C_2S (15-40%)

Η δραστηριότητα του πυριτικού διασβεστίου (Φωτ.25) είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή του πυριτικού τριασβεστίου, ενώ από τις υπάρχουσες μορφές του η $\beta\text{-C}_2\text{S}$, που καλείται *μπελίτης* είναι η πλέον σημαντική. Σχηματίζεται σε θερμοκρασίες 800-1250°C.



Η μορφή αυτή είναι μετασταθής σε όλες τις θερμοκρασίες αλλά με την είσοδο ξένων ιόντων στο πλέγμα επιτυγχάνεται σταθεροποίησή της σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η ενυδάτωση του πυριτικού διασβεστίου μπορεί να αποδοθεί ως εξής:



Φωτ.25 Πυριτικό διασβέστιο (REM)

Τα προϊόντα ενυδάτωσης είναι παρόμοια με αυτά του πυριτικού τριασβεστίου με μόνη διαφορά τα μικρότερα ποσοστά υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Το πυριτικό διασβέστιο προσδίδει στο τσιμέντο μακροχρόνιες αντοχές.

3. Αργιλικό τριασβέστιο - C_3A (0-15%)

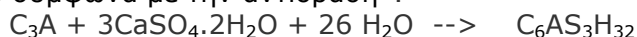
Η αντίδραση του αργιλικού τριασβεστίου (Φωτ.26) με το νερό θα ήταν ταχύτατη και θα προκαλούσε γρήγορο πήξιμο όλου του τσιμέντου, όμως λόγω της γύψου ($\approx 2\%$) που υπάρχει στο τσιμέντο, ενυδατώνεται διαφορετικά από το καθαρό συστατικό.



Τα προϊόντα ενυδάτωσης είναι παρόμοια με αυτά του πυριτικού τριασβεστίου με μόνη διαφορά τα μικρότερα ποσοστά υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Το πυριτικό διασβέστιο προσδίδει στο τσιμέντο μακροχρόνιες αντοχές.

Φωτ.26 Αργιλικό τριασβέστιο (REM)

Η αντίδραση του αργιλικού τριασβεστίου με τη γύψο οδηγεί στο σχηματισμό βελονοειδών κρυστάλλων ενός τύπου ένυδρου θειικού αργιλικού τριασβεστίου που ονομάζεται *Ettringit*, σύμφωνα με την αντίδραση :



Η επιβραδυντική επίδραση της γύψου αποδίδεται στο σχηματισμό μιας στοιβάδας *Ettringit* πάνω στην επιφάνεια των κόκκων του αργιλικού τριασβεστίου, που καθυστερεί την ενυδάτωσή του, με αποτέλεσμα το πήξιμο του τσιμέντου να εξαρτάται κύρια από την ενυδάτωση του πυριτικού τριασβεστίου. Όταν καταναλωθεί η γύψος πραγματοποιείται η αντίδραση του C_3A με τον *Ettringit* και παράγεται μονοθειικό ενυδατωμένο άλας ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται αύξηση του ρυθμού της ενυδάτωσης, σύμφωνα με την αντίδραση:



Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η ενυδάτωση του αργιλικού τριασβεστίου μπορεί να ολοκληρωθεί μετά από διάστημα αρκετών μηνών.

Το αργιλικό τριασβέστιο προσδίδει στο τσιμέντο πρώιμες αντοχές.

4. Αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο (6-20%)

Η ενυδάτωση της φάσης του φερρίτη (Φωτ.27) επιβραδύνεται σημαντικά παρουσία της γύψου και παριστάνεται κατά προσέγγιση με την αντίδραση:



Το στερεό διάλυμα που προκύπτει με την εξάντληση των θειικών μετατρέπεται σε $\text{C}_3(\text{AF}) \cdot \text{CaSO}_4 (\text{aq})$ και $\text{C}_3(\text{AF}) \cdot \text{Ca}(\text{SO}_4(\text{OH})_2) (\text{aq})$.

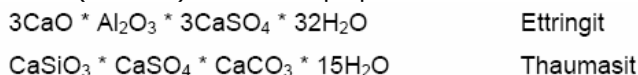
Φωτ. 27 Αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο (REM)

Γενικότερα με την προσθήκη νερού στο τσιμέντο τα συστατικά του ενυδατώνονται κυρίως προς ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (CSH-gel) και υδροξείδιο του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, με εναπομείναντα προϊόντα, αργιλικά και φερρίτες.

Το υδροξείδιο του ασβεστίου, που παράγεται στις παραπάνω αντιδράσεις, μετατρέπεται σταδιακά σε ανθρακικό ασβέστιο αντλώντας διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται ακόμα περισσότερο το πορώδες του τσιμέντου.

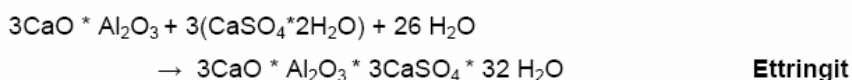
Σημαντικό παράγοντα φθοράς², αποτελούν κυρίως τα θειικά άλατα, από τη χρήση τσιμεντοκονιαμάτων.

² Σημαντικό παράγοντα φθοράς, αποτελεί η κρυστάλλωση και οι διαδοχικοί κύκλοι μετατροπής του Ettringit σε Thaumassit (Φωτ.28) και αντίστροφα.

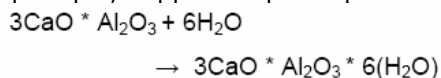


Το σχηματισμό του εξαγωνικού Ettringit [Viola Tesch 2007] εξηγούν 2 θεωρίες:

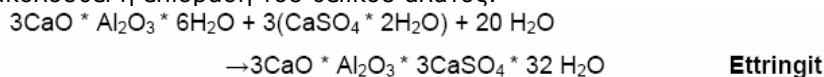
- Σύμφωνα με την πρώτη θεωρία, ο σχηματισμός του Ettringit συμβαίνει λόγω της αύξησης των κρυστάλλων C_3A , με την επίδραση θειικού άλατος:



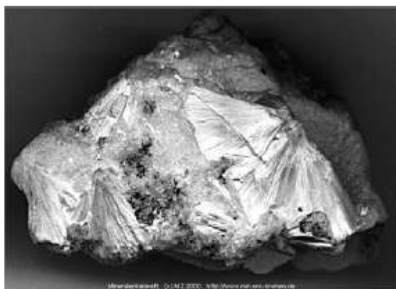
- Σύμφωνα με τη δεύτερη θεωρία, συμβαίνει πρώτα η ενυδάτωση του C_3A :



και ακολουθεί η επίδραση του θειικού άλατος:



Ο Ettringit μπορεί να αντιδράσει με το CO_2 και το SiO_2 και να σχηματίσει τον Thaumassit , που διογκώνεται κατά 45% του όγκου του Ettringit .



Φωτ.28 Thaumassit

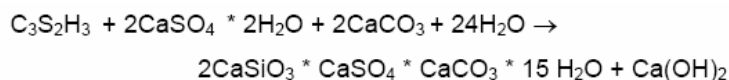
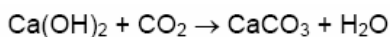
Με πρόσληψη Al_2O_3 , ο Thaumassit μπορεί να μετατραπεί σε Ettringit , δημιουργώντας κύκλους ανακρυστάλλωσης που φθείρουν την πέτρα.

Ο Thaumassit , δεν αποτελείται από τετράεδρα $-\text{SiO}_4$, αλλά από οκταεδρικά, $-\text{SiO}_6$ ενώ αρχίζει να αφυδατώνεται στους $106,85^\circ\text{C}$. Εμφανίζει χαμηλή πυκνότητα ($1,9 \text{ gr/cm}^3$), λόγω της υψηλής ποσότητας ύδατος που περιέχει και είναι σταθερότερος από τον Ettringit , που αφυδατώνεται στους 90°C .

Σε θερμοκρασίες $0-15^\circ\text{C}$, ο Thaumassit μετατρέπεται σε Ettringit , λόγω της αστάθειας του οκταεδρικού κρυστάλλου του. Επίσης μετατρέπεται σε Thaumassit σε $\text{PH}>10,5$.

Για τη δημιουργία του Thaumassit , υπάρχουν 2 θεωρίες:

- Σύμφωνα με την πρώτη, δημιουργείται από το $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ με το ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίζεται από το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ του τσιμέντου ή της υδρασβέστου:



-Η δεύτερη θεωρία υποθέτει την ύπαρξη μεικτού κρυστάλλου Thaumassit - Ettringit .

1.6.3 Υδραυλικά ασβεστοκονιάματα

Την πρώτη ύλη για τα φυσικά υδραυλικά ασβεστοκονιάματα (ή φυσικά τσιμεντοκονιάματα-ΦΥΑ) αποτελεί ο ασβεστόλιθος που περιέχει κυρίως CaCO_3 και μικρότερα ποσοστά αργίλου και πυριτίου, τα οποία συνθερμαινόμενα, ($\square 800\text{-}1200^\circ\text{C}$) για το σχηματισμό CaO , καθορίζουν τις υδραυλικές ιδιότητες της κονίας.

Το μίγμα αποθηκεύεται σε υγρό περιβάλλον, ή προστίθεται νερό για τον αργό ή ταχύ σχηματισμό Ca(OH)_2 και με την πρόσθεση SiO_2 με τη μορφή της τεχνητής ή φυσικής ποζολάνης, είναι έτοιμο για χρήση. Το ενεργό συστατικό της κονίας είναι κυρίως η φάση C_2S που ενυδατώνεται προς το σχηματισμό $\text{C}_3\text{S}\cdot\text{H}_3$ και το Ca(OH)_2 που μετατρέπεται σταδιακά σε CaCO_3 .

Οι υδραυλικές ικανότητες του τσιμέντου, συσχετίζονται με το δείκτη τσιμεντοποίησης [Μαρκόπουλος 2009]:

$$C.I = \frac{2.8 \times \% \text{SiO}_2 + 1.1 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3}{\% \text{CaO} + 1.4 \times \% \text{MgO}}$$

$C.I = 0.3 - 0.5$	ασθενώς υδραυλική κονία
$C.I = 0.5 - 0.7$ (NHL 3.5)	μετρίως υδραυλική κονία
$C.I = 0.7 - 1.1$	ισχυρά υδραυλική κονία
$C.I > 1.1$	φυσική τσιμεντοκονία

Η μικρή ταχύτητα πήξης κάποιων υδραυλικών ασβεστοκονιαμάτων ($C.I \square 1,39$), αποδίδεται στην υψηλή περιεκτικότητα CaO (όπως η γύψος επιβραδύνει την ενυδάτωση των φάσεων C_3A και C_4AF , στα τσιμέντα τύπου Portland) ή και στην υψηλότερη περιεκτικότητα της φάσης C_3S εις βάρος της C_2S , λόγω της θέρμανσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

1.6.4 Γυψοκονιάματα

Η γύψος υπάρχει στις φάσεις (Πίνακας-6): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ και CaSO_4 (ανυδρίτης). Υπό κανονικές συνθήκες ο διυδρίτης είναι η πιο σταθερή φάση. Ο φυσικός ημιανυδρίτης (bassanit), είναι σπάνιο ορυκτό, γιατί ενυδατώνεται σε φυσικές συνθήκες σε $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ο ημιανυδρίτης (H) παράγεται τεχνητά στις μορφές α και β που διαφέρουν ως προς την κρυσταλλική μορφή τους. Ο α-H διαμορφώνει ιδιόμορφους πρισματικούς κρυστάλλους, ενώ ο β-H, εμφανίζεται σε λεπιοειδείς συγκεντρώσεις.

	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4 III	CaSO_4 II
Φάσεις		μορφή-α μορφή-β	μορφή-α (III) μορφή-β (III)	μορφή-S (II) μορφή-U (II) μορφή-E (II)
Κρυσταλλικό νερό (%)	20,92	6,21	0	0
Πυκνότητα (g/cm^3)	2,31	2,754 (α) 2,619 (β)	2,580	2,93-2,97
Μάζα (Mol)	172,17	145,15	136,14	136,14
Σύστημα κρυστάλλωσης	μονοκλινές	μονοκλινές	ορθορομβικό	ορθορομβικό
Σκληρότητα (Mohs)	2			3,5
Διαλυτότητα στο νερό (20°C) g CaSO_4 /lit	2,05	6,7 (α) 8,8 (β)	6,7 (α) 8,8 (β)	2,7
Σταθερότητα	<40°C			40°C-1180°C
Θερμοκρασία σχηματισμού (Εργαστηριακά)		(α) > 45°C (β): 45°C-200°C (σε ξηρό αέρα)	50°C (σε κενό) 100°C (σε αέρα)	20°C-1180°C
Θερμοκρασία σχηματισμού (Βιομηχανικά)		(α): 80°C-180°C (με υγρασία) (β): 120°C-180°C (σε ξήρανση)	(α): 110°C (με υγρασία) (β): 290°C (σε ξήρανση)	300°C-900°C II-S: 300°C-500°C II-U: 500°C-700°C II-E: >700°C

Πιν. 6 Ενυδατωμένες και άνυδρες φάσεις θειικού ασβεστίου

Ο ανυδρίτης διακρίνεται σε 3 διαφορετικές φάσεις I, II και III. Ο ανυδρίτης III προκύπτει με θέρμανση του ημιανυδρίτη α, β . Η ενυδάτωση του σε σχέση με τον ημιανυδρίτη σε ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι πολύ πιο γρήγορη. Ο ημιανυδρίτης II προκύπτει με περαιτέρω θέρμανση του ημιανυδρίτη και ενυδατώνεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πολύ αργά. Ο κυβικά κρυσταλλωμένος ανυδρίτης I, δε χρησιμοποιείται σε τεχνικές εφαρμογές.

Η διαδικασία πήξης- σκλήρυνσης της γύψου διακρίνεται σε 3 στάδια:

- Αρχικά ο ημιανυδρίτης/ανυδρίτης, ενυδατώνεται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου, σχηματίζοντας λεπτόρευστη κονία, προς το σχηματισμό των πρώτων συσσωρεύσεων $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, εντός του πολτού.
- Λόγω της μικρότερης διαλυτότητας του $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, σχηματίζονται εντός του πολτού οι πρώτες συστάδες διυδατωμένης γύψου, στο πλεόνασμα του νερού.
- Καθώς η ποσότητα του διαθέσιμου νερού μειώνεται, λόγω του σχηματισμού κρυσταλλικού νερού, με ταυτόχρονη αποβολή νερού από τα επιφανειακά στρώματα λόγω διόγκωσης, σχηματίζονται κρύσταλλοι $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ο χρόνος ολοκλήρωσης της διαδικασίας κρυστάλλωσης, υπολογίζεται σε 1 εβδομάδα.

Στα γυψοκονιάματα εκτός του ημιανυδρίτη και του ανυδρίτη, προστίθενται υδραυλική άσβεστος, τσιμέντο τύπου Portland, CaO , CaCO_3 , χαλαζιακή άμμος και ενεργοποιητές ενυδάτωσης, όπως τρυγικό οξύ για τον ημιανυδρίτη και θειικό κάλιο για τον ανυδρίτη. Συνταγές γυψοκονιαμάτων εμφανίζονται στον πίνακα-7.

Η υψηλή περιεκτικότητα σε αργιλικό τριασβέστιο, στην αντίδραση του με τη γύψο οδηγεί στο σχηματισμό Ettringit (Φωτ.29) ,με τα προαναφερόμενα βλαπτικά αποτελέσματα για το κονίαμα.

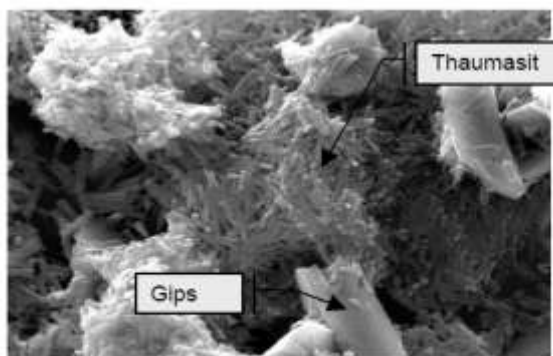
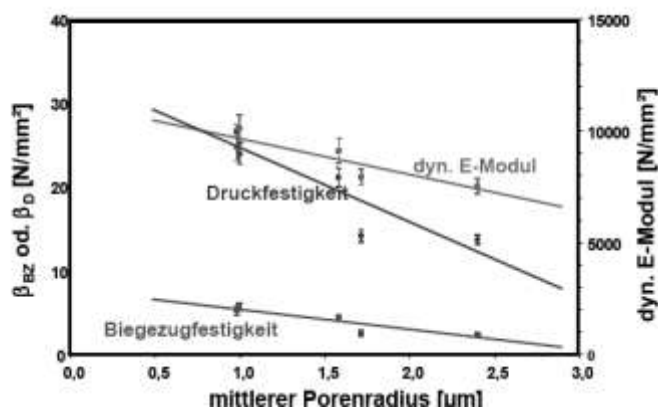


Bild 83: REM Bild der Probe C253 gelagert unter 5/95
Bildbreite 23 μm

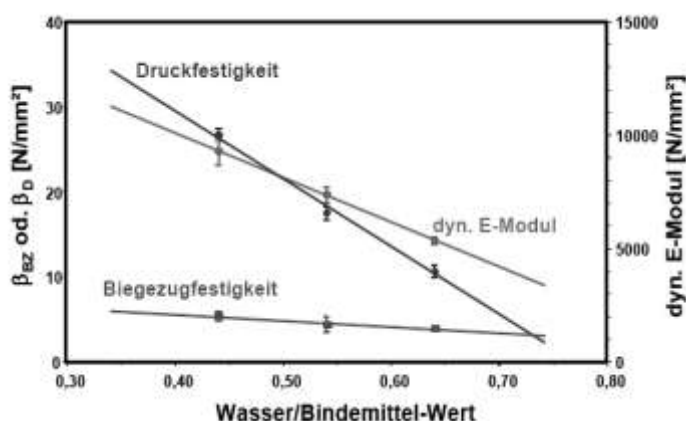
Φωτ. 29 Κρύσταλλοι Thaumassit σε γυψοκονίαμα.

Τα φυσικά και μηχανικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων γύψου, που καθορίζονται από τη δομή, μπορούν να ρυθμιστούν από το είδος και τη συγκέντρωση πρόσθετων ουσιών (Διαγράμματα: 2,3).



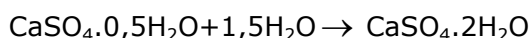
Δ.2 Με μείωση της ακτίνας των πόρων (μm), αυξάνονται οι μηχανικές αντοχές του υλικού (N/mm^2).

Η αυξανόμενη μέση ακτίνα των πόρων επιδρά στα μηχανικά χαρακτηριστικά του κονιάματος. Παρατηρείται μείωση της αντοχής σε πίεση (*Druckfestigkeit*) και στην ελαστικότητα του κονιάματος (*Biegezugfestigkeit*).



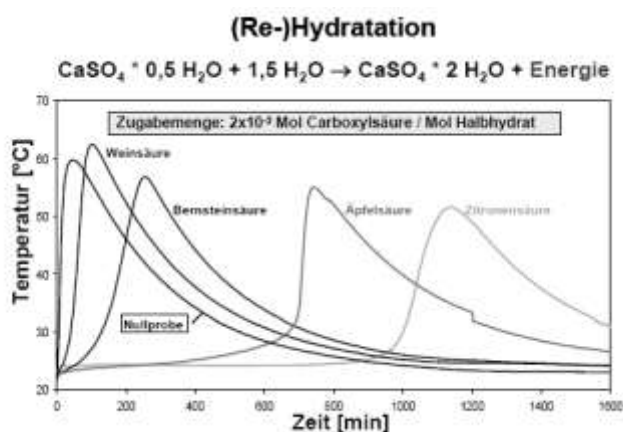
Δ.3 Μείωση των μηχανικών αντοχών (N/mm^2), με αυξανόμενη ποσότητα πλεονάζοντος νερού (Kgr).

Η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας νερού από τη στοιχειομετρική, κατά την αντίδραση:

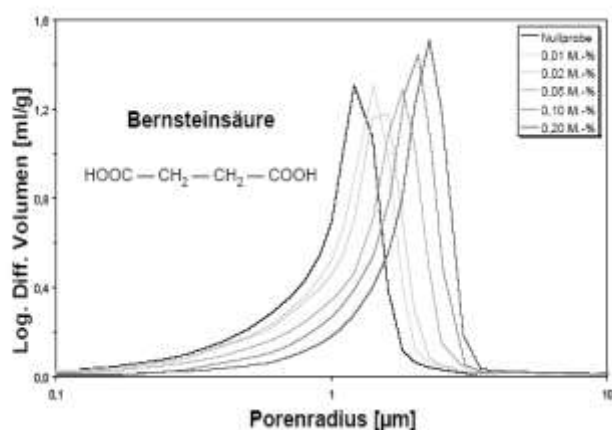


οδηγεί σε αύξηση του πορώδους, λόγω της εξάτμισης της πλεονάζουσας ποσότητας νερού κατά τη διόγκωση, με επίδραση στις μηχανικές αντοχές του υλικού.

Ένας επιπλέον παράγοντας για τη ρύθμιση της μικροδομής, είναι η ταχύτητα ενυδάτωσης (Διαγράμματα: 4,5).

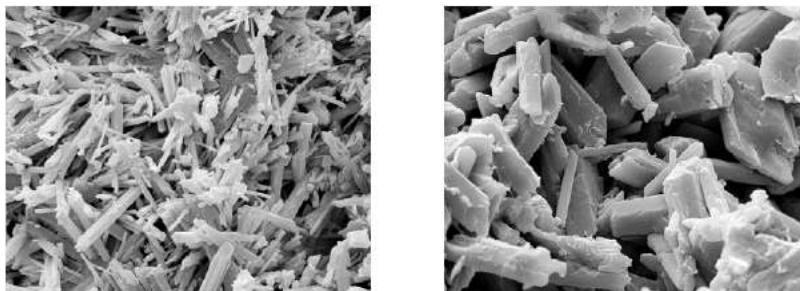


Δ.4 Επίδραση της ίδιας ποσότητας διαφορετικού καρβοξυλικού οξέος (τρυγικό, ηλεκτρικό, μηλικό και κιτρικό οξύ) στην ταχύτητα ενυδάτωσης.



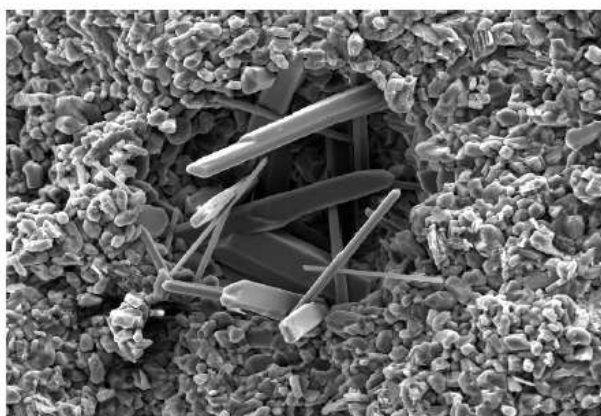
Δ.5 Επίδραση διαφορετικών ποσοτήτων ηλεκτρικού οξέος στη μέση ακτίνα των πόρων.

Με την προσθήκη οργανικών οξέων ως επιβραδυντών της ταχύτητας, μέσω υδροφοβίωσης των μορίων του ανυδρίτη, παρεμποδίζεται και καθυστερεί η ενυδάτωση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερων κρυστάλλων $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και την αύξηση της μέσης ακτίνας των πόρων (Φωτ.30).



Φωτ. 30 Αριστερά διακρίνεται γύψος από α-ημιανυδρίτη χωρίς πρόσθετες ουσίες, ενώ δεξιά με την προσθήκη 0,1% κιτρικού οξέος (SEM).

Ενδιαφέρον αποτελεί η μικρότερη τιμή του πορώδους των ιστορικών κονιαμάτων, σε σχέση με τα σύγχρονα κονιάματα που παρασκευάζονται από τη βιομηχανική γύψο.



Φωτ.31 Δευτερογενής κρυστάλλωση από την περιοδική διεύθυνση υγρασίας, που πληρώνουν τους τριχοειδείς πόρους και οδηγούν σε αύξηση της σταθερότητας (SEM).

Το μειωμένο πορώδες οφείλεται σε δευτερογενή κρυστάλλωση, που οδηγεί σε μείωση του πορώδους και αύξηση της σταθερότητας (Φωτ.31).

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.0 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΓΥΨΟΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Για την παρασκευή των γυψοκονιαμάτων, χρησιμοποιήθηκαν ημιανυδρίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), πορτλαντίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και ανυδρίτης γύψου (CaSO_4) σε διάφορες συστάσεις.

Ο ημιανυδρίτης είναι οδοντιατρικός γύψος με το εμπορικό όνομα <MOLDANO>.

Ο ανυδρίτης γύψου παρασκευάστηκε με λειοτρίβηση φυσικού πετρώματος.

Το υδροξείδιο του ασβεστίου είναι χημικώς καθαρό προϊόν.

Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ανάλυσης XRD των πρώτων υλών με το πρόγραμμα EVA, αναγράφονται στον πίνακα-7.

ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΗ (XRD) ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	
Ημιανυδρίτης γύψου	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: 97%, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: 3%
Ανυδρίτης γύψου	CaSO_4 : 100% ($\pm 1\%$ SiO_2)
Πορτλαντίτης	$\text{Ca}(\text{OH})_2$: 100%

Πιν.7 Αποτελέσματα ημιποσοτικής (EVA) ανάλυσης (XRD) πρώτων υλών

Το ποσοστό συμμετοχής του δολομίτη που εμπεριέχεται στον ημιανυδρίτη σε ποσοστό $\square 3\%$ συνυπολογίζεται στην παρασκευή των δοκιμίων, για τον ακριβή υπολογισμό της στοιχειομετρικής ποσότητας ύδατος που απαιτείται για το σχηματισμό της γύψου.

Λόγω της προβληματικής εργασιμότητας του πολτού (μικρή ρευστότητα, ταχεία πήξη) και την αδυναμία εφαρμογής του σε συνθήκες εργοταξίου, χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα κονιάματα **τριπλάσια ποσότητα νερού**, από την **απαιτούμενη στοιχειομετρική αναλογία**.

Οι αναλογίες των πρώτων υλών για την παρασκευή των γυψοκονιαμάτων, αναγράφονται στον πίνακα-8:

a/a	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (%)	CaSO_4 (%)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (%)
A1	97,0	-	-	3,00
A2	-	100,0	-	-
B1	29,7	69,3	-	0,94
B2	49,2	49,2	-	1,56
B3	68,5	29,4	-	2,10
Γ1	49,2	-	49,2	1,52
Γ2	68,5	-	29,4	2,10
Γ3	88,8	-	14,6	2,55
Δ1	-	50,0	50,0	-
Δ2	-	70,0	30,0	-
Δ3	-	85,0	15,0	-
E1	34,6	14,8	49,5	1,08
E2	48,3	20,7	29,6	1,50
E3	58,4	25,1	14,7	1,82

Πιν.8 Αναλογίες πρώτων υλών για την παρασκευή των σύνθετων γυψοκονιαμάτων

Οι πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν σε μέγεθος κόκκων μικρότερο των 30 μm .

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων κατασκευάστηκαν με τη χρήση καλουπιών, κυβικά δοκίμια μεγέθους: 5X5X5 cm, από τα οποία κάποια τεμαχίστηκαν σε μικρότερα, ανάλογα με τις ανάγκες του κάθε πειράματος.

Για τη σύγκριση και την τεκμηρίωση της καταλληλότητας των σύνθετων γυψοκονιαμάτων σε σχέση με της γύψου, τα δοκίμια εξετάστηκαν μικροσκοπικά και ελέγχθηκαν οι φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες τους σε μακροσκοπικό επίπεδο, μετά την πλήρη πήξη τους που διάρκεσε χρονικό διάστημα 2 μηνών.

- Για τη σύγκριση της καταλληλότητας των σύνθετων γυψοκονιαμάτων σε σχέση με της γύψου, η έρευνα σε φυσικομηχανικό επίπεδο περιλαμβάνει:

- Δοκιμές μηχανικής αντοχής των δοκιμίων από γυψοκονιάματα σε μονοαξονική θλίψη.
- Μέτρηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς των δοκιμίων από γυψοκονιάματα.
- Μέτρηση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης των γυψοκονιαμάτων.
- Προσδιορισμός του βαθμού διαλυτότητας των δοκιμίων στη διαλυτική δράση του νερού.
- Μέτρηση του ποσού διαλυτών αλάτων που παράγονται κατά την πλήρη στατική εμβάπτιση των δοκιμίων από σύνθετα γυψοκονιάματα σε απιονισμένο νερό.

Η διερεύνηση της αντοχής των γυψοκονιαμάτων στους διαβρωτικούς παράγοντες του περιβάλλοντος, περιλαμβάνει:

- Τεχνητή γήρανση[∇] σε θερμοϋγρασιακές μεταβολές και διαβροχή.
- Τεχνητή γήρανση σε θάλαμο αλατονέφωσης.
- Γήρανση στις φυσικές διαβρωτικές συνθήκες του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού.
- Μελέτη της αντιστρεψιμότητας, μετά από γήρανση.

[∇] Παρότι τα πειράματα τεχνητής γήρανσης δεν πραγματοποιήθηκαν, λόγω ελαττωματικής λειτουργίας των θαλάμων γήρανσης και αλατονέφωσης, στην εργασία αναφέρεται ο σχεδιασμός των πειραμάτων.

2.1 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

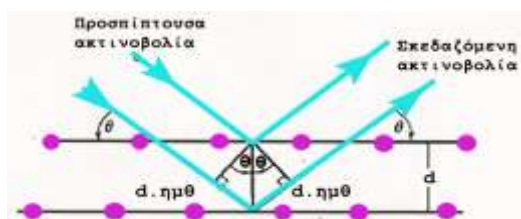
Για την τεκμηρίωση των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, οι τεχνικές μελέτης σε μικροσκοπικό επίπεδο, περιλαμβάνουν:

- Ορυκτολογική ανάλυση (XRD) των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, μετά την πλήρη πήξη τους.
- Μέτρηση του πορώδους και της πυκνότητας των δοκιμών με τη μέθοδο BET.

2.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση σύνθετων γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους

Για την ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων εφαρμόστηκε περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), με περιθλασίμετρο τύπου Siemens D500.

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X εφαρμόζεται για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση λειοτριβημένων υλικών με μέγεθος κόκκων μικρότερων των 1000 Å, καθώς και για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής, του μεγέθους και του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών τους.



Κατά την ελαστική σκέδαση των ακτίνων X από κρυστάλλους οι ακτίνες περιθλώνται και σκεδάζονται (Σχ.2), με τρόπο που καθορίζεται από την κρυσταλλική δομή των ενώσεων που υπάρχουν μέσα στο υλικό, σε συγκεκριμένες διευθύνσεις σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg:

$$2.d.\eta\mu\hat{\theta} = n.\lambda$$

Σχ.2 Περίθλαση ακτίνων X

Το πλάτος των κορυφών στο διάγραμμα της περίθλασης, που αυξάνεται με το μέγεθος των κρυσταλλιτών [Περδικάκης 2009], υπολογίζεται από την εξίσωση του Sherrer:

$$D = \frac{K.\lambda}{B.\sigma\eta\nu\hat{\theta}}, \text{ όπου:}$$

D = το πάχος του κρυσταλλίτη

K = σταθερά εξαρτημένη από το σχήμα του κρυσταλλίτη

λ = το μήκος κύματος των ακτίνων X

B = FWHM = το μέγιστο πλάτος της κορυφής στο μισό του ύψους της

$\hat{\theta}$ = γωνία Bragg

Τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα EVA και τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα-9.

Αναλογίες πρώτων υλών					Ορυκτολογική(%) ανάλυση XRD γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους						
a/a	CaSO ₄ · 1/2 H ₂ O (%)	CaSO ₄ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	CaMg(CO ₃) ₂ (%)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄ · 1/2 H ₂ O	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂
A1	97,0	-	-	3,00	93		6,0			1,0	
A2	-	100,0	-	-	3,0	92	2,0				3,0
B1	29,7	69,3	-	0,94	29	70	1,0				
B2	49,2	49,2	-	1,56	47	49					4,0
B3	68,5	29,4	-	2,10	66	29				3,0	2,0
Γ1	49,2	-	49,2	1,52	44			49	5,0	2,0	
Γ2	68,5	-	29,4	2,10	68			30	2,0		
Γ3	88,8	-	14,6	2,55	79		6,0	14		1,0	
Δ1	-	50,0	50,0	-	16	34		44	6,0		
Δ2	-	70,0	30,0	-	10	63		25	2,0		
Δ3	-	85,0	15,0	-	8,0	77		15			
E1	34,6	14,8	49,5	1,08	36	15		47		2,0	
E2	48,3	20,7	29,6	1,50	45	22		27	3,0	3,0	
E3	58,4	25,1	14,7	1,82	56	25		15	2,0	2,0	

Πιν.9 Ορυκτολογική σύσταση (XRD) των γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους, σε σχέση με τις αναλογίες των πρώτων υλών

Από τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης, συμπεραίνεται ότι:

- Ο ανυδρίτης ενυδατώθηκε σε τόσο μικρό ποσοστό, πιθανώς λόγω του μεγάλου μεγέθους των κόκκων και της κρυσταλλικότητάς του, και δεν μπορεί να θεωρηθεί ως συνδετική κονία στα μελετώμενα γυψοκονιάματα, αλλά σαν αδρανές υλικό.

- Ο χρόνος πλήρους πήξης των δυο μηνών ήταν αρκετός για την ενυδάτωση του ημιανυδρίτη σε γύψο. Εξαίρεση αποτελεί το δοκίμιο Γ3, με τη μεγαλύτερη εναπομένουσα ποσότητα (6%) ημιανυδρίτη.

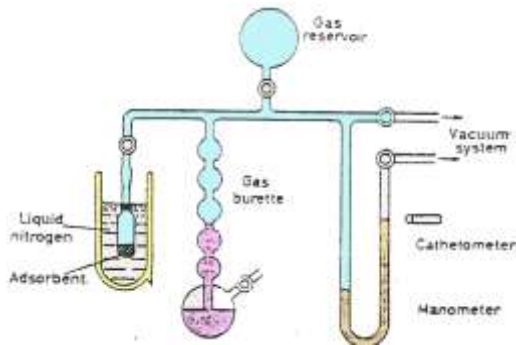
- Ο χρόνος πλήρους πήξης των δυο μηνών ήταν αρκετός για να αντιδράσει το υδροξείδιο του ασβεστίου με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα, για το σχηματισμό ασβεστίτη.

- Τα μικρά ποσοστά του διοξειδίου του πυριτίου και του δολομίτη, σε ορισμένα από τα γυψοκονιάματα, βρίσκονταν ως προσμίξεις στον ανυδρίτη και τον ημιανυδρίτη αντίστοιχα.

- Η μικρή διαφορά των εκατοστιαίων αναλογιών μεταξύ των πρώτων υλών και της ορυκτολογικής σύστασης (**XRD**) των γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους, αποδίδεται σε σφάλμα της ημιποσοτικής ανάλυσης.

Οι μετρήσεις της ορυκτολογικής ανάλυσης, χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή συμπερασμάτων, σε συσχέτιση με τα αποτελέσματα της έρευνας των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων γυψοκονιαμάτων.

2.1.2 Μέτρηση του πορώδους των γυψοκονιαμάτων με τη μέθοδο BET



Η μέθοδος BET (Σχ.3) χρησιμοποιείται κυρίως για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των κόκκων δείγματος σκόνης, μέσω του υπολογισμού του όγκου του απορροφημένου αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος στην επιφάνεια των κόκκων.

Σχ.3 Σχηματική απεικόνιση της συσκευής μέτρησης απορρόφησης αερίων

Επειδή οι δυνάμεις που ενεργούν κατά τη φυσική απορρόφηση μοιάζουν με αυτές της υγροποίησης (Van der Waals), η φυσική απορρόφηση δεν περιορίζεται σε ένα μονομοριακό στρώμα, αλλά συνεχίζεται σε πολλαπλά στρώματα, μέχρι την κάλυψη της επιφάνειας από υγρό. Η Θεωρία BET των Brunauer, Emmett και Teller, ισορροπεί το ρυθμό εξάτμισης με το ρυθμό συμπύκνωσης των διαφόρων μοριακών στρωμάτων του αερίου πάνω στη στερεή επιφάνεια, με την παραδοχή ότι η θερμότητα απορρόφησης του πρώτου στρώματος είναι ΔH_1 και όλων των υπερκείμενων ΔH_L [Σταμπολιάδης Η. 2004]. Η εξίσωση που συνδέει την πίεση P και τον όγκο V του απορροφημένου αερίου

γράφεται:
$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad \text{όπου:}$$

$$C = \exp[(\Delta H_L - \Delta H_1) / RT]$$

V_m : Ο ισοδύναμος όγκος του απορροφημένου αερίου, για τη δημιουργία μονοστρώματος αερίου στην επιφάνεια του στερεού

V : όγκος του αερίου που απορροφάται σε πίεση P και θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού αερίου είναι P_0 και $dC=0$. Ο όγκος V του απορροφημένου αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμοκρασίας.

Οι ποσότητες V_m και C υπολογίζονται από την τεταγμένη στην αρχή των αξόνων

$(0, \frac{1}{V_m \cdot C})$ και την κλίση: $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$ σε διάγραμμα $(\chi, \psi) = (\frac{P}{P_0}, \frac{P}{V \cdot (P_0 - P)})$.

Η ειδική επιφάνεια (S) υπολογίζεται από τη σχέση: $S = \frac{N \cdot \sigma \cdot V_m}{V_M \cdot B}$, όπου:

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

σ =εμβαδόν της επιφάνειας ενός μορίου απορροφημένου αερίου ($\sigma_{\text{αζώτου}}=16,2 \cdot 10^{-20} \text{ml}$)

V_M = γραμμομοριακός όγκος = 22410 ml

B = Βάρος δείγματος (g)

Για την απορρόφηση αζώτου, η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται στην: $S = 4,35 \cdot \frac{V_m}{B}$

Η πυκνότητα υπολογίζεται από τις πυκνότητες των επιμέρους συστατικών των κονιαμάτων.

Τα αποτελέσματα από τη μέτρηση του πορώδους και τον υπολογισμό της πυκνότητας των γυψοκονιαμάτων, αναγράφονται στον πίνακα-10.

Μέτρηση του πορώδους, σε σχέση με την ορυκτολογική(%) ανάλυση (XRD) των γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους

a/a	CaSO ₄ ·2 H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂	ΠΟΡΩΔΕΣ cm ³ /g	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ g/cm ³
A1	93		6,0			1,0		0,0013	2,19
A2	3,0	92	2,0				3,0	0,0292	2,82
B1	29	70	1,0					0,0267	2,70
B2	47	49					4,0	0,0182	2,62
B3	66	29				3,0	2,0	0,0140	2,51
Γ1	44			48,7	5,0	2,0		0,0218	2,40
Γ2	68			29,9	2,0			0,0115	2,39
Γ3	79		6,0	14		1,0		0,0079	2,24
Δ1	16	34		44,2	6,0			0,0126	2,55
Δ2	10	63		25	2,0			0,0144	2,73
Δ3	8,0	77		15,1				0,0157	2,82
E1	36	15		46,5		2,0		0,0103	2,60
E2	45	22		26,9	3,0	3,0		0,0101	2,50
E3	56	25		14,5	2,0	2,0		0,0055	2,47

Πιν.10 Αποτελέσματα μετρήσεων του πορώδους (BET) και της πυκνότητας των γυψοκονιαμάτων

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων του **πορώδους**, σε σχέση με την **ορυκτολογική σύσταση**(XRD) των γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

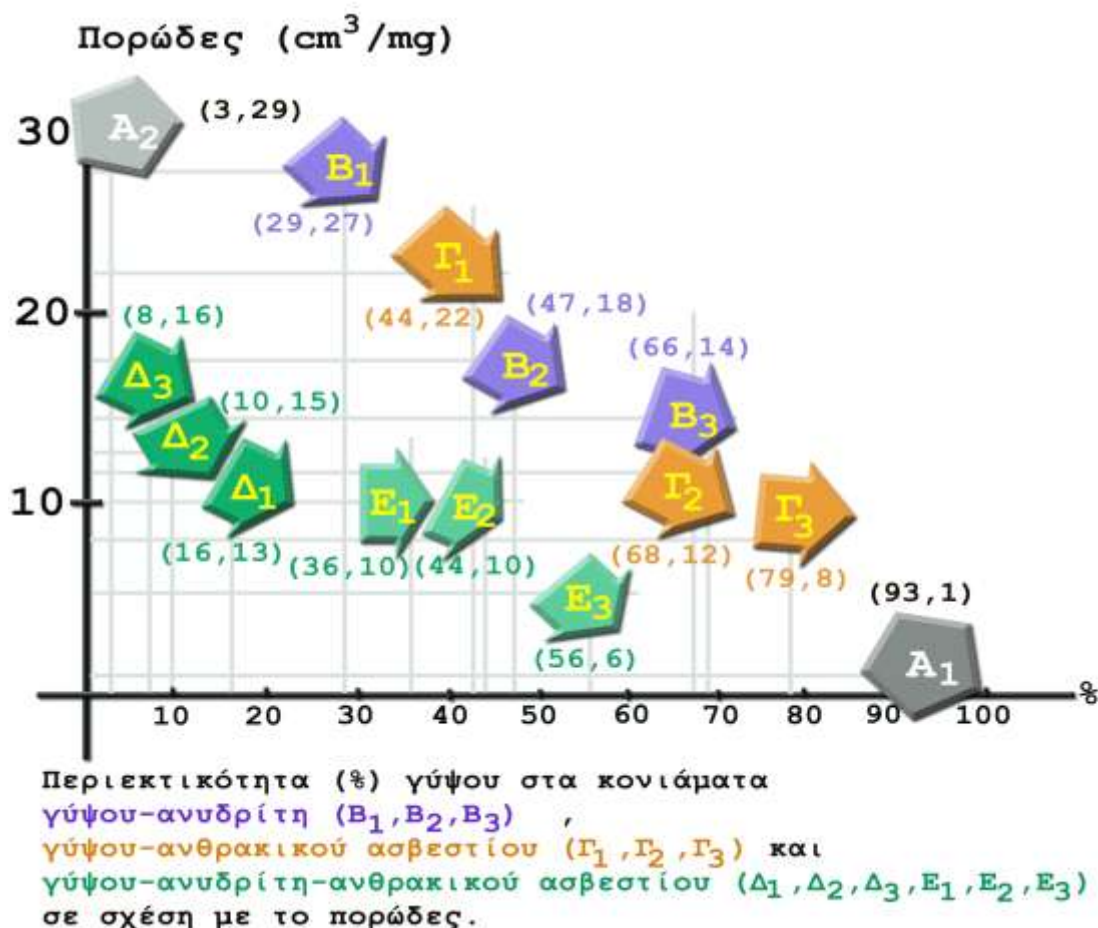
✓ Η προσθήκη ανυδρίτη ή ασβεσίτη στον ημιανυδρίτη, αυξάνει το πορώδες του γυψοκονιάματος, σε σχέση με της καθαρής γύψου (**A₁**). Η ελάχιστη τιμή του πορώδους μετρήθηκε στο δοκίμιο **A₁: (0,0013 g/cm³)** με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα γύψου (**93%**) και η μέγιστη στο δοκίμιο **A₂: (0,0292 cm³/g)** με τη μικρότερη περιεκτικότητα γύψου (**3%**).

✓ Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ανυδρίτη, των γυψοκονιαμάτων από γύψο-ανυδρίτη (Δοκίμια: **B₁, B₂, B₃**) αυξάνεται σταδιακά το πορώδες των δοκιμίων, μεταξύ της ελάχιστης τιμής που εμφανίζει το δοκίμιο **B₃: (0,0140 cm³/g)** με τη μεγαλύτερη ποσότητα σε γύψο (**66%**) και της μέγιστης που εμφανίζει το δοκίμιο **B₁: (0,0267 cm³/g)** με τη μικρότερη ποσότητα σε γύψο (**29%**).

✓ Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβεσίτη, των γυψοκονιαμάτων από γύψο-ανθρακικό ασβέστιο (Δοκίμια: **Γ₁, Γ₂, Γ₃**) το πορώδες εμφανίζει τάση αύξησης, μεταξύ της ελάχιστης τιμής που εμφανίζει το δοκίμιο **Γ₃: (0,0079 cm³/g)** με τη μεγαλύτερη ποσότητα σε γύψο (**79%**) και της μέγιστης που εμφανίζει το δοκίμιο **Γ₁: (0,0218 cm³/g)** με τη μικρότερη ποσότητα σε γύψο (**44%**).

✓ Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε γύψο στα δοκίμια: **Δ₁, Δ₂, Δ₃, E₁, E₂, E₃**, που περιέχουν ανυδρίτη και ασβεσίτη, εμφανίζεται η πιο έντονη μείωση του πορώδους, μεταξύ της ελάχιστης τιμής που εμφανίζει το δοκίμιο **E₃: (0,055 cm³/g)** με τη μεγαλύτερη ποσότητα σε γύψο (**56%**) και της μέγιστης που εμφανίζει το δοκίμιο **Δ₃: (0,0157 cm³/g)** με τη μικρότερη ποσότητα σε γύψο (**8%**).

Τα παραπάνω συμπεράσματα, αποτυπώνονται στο διάγραμμα-6:



Δ.6 Πορώδες γυψοκονιαμάτων (cm³/g), σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα (%) σε γύψο

Η μείωση του πορώδους, με τη μείωση της περιεκτικότητας σε αδρανή υλικά, αποδίδεται πιθανότατα στη διόγκωση κατά την ενυδάτωση του ημιανυδρίτη σε διυδρίτη, που προκαλεί τη μείωση του κενού χώρου μεταξύ των κρυσταλλιτών της σχηματιζόμενης γύψου. Την κάλυψη των κενών μεταξύ των κρυσταλλιτών του ανυδρίτη που δεν ενυδατώθηκαν, πληρώνουν μερικώς οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι ανθρακικού ασβεστίου, από τον πορτλαντίτη και το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα.

2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

- Για τη σύγκριση της καταλληλότητας των σύνθετων γυψοκονιαμάτων σε σχέση με της γύψου, η έρευνα περιλαμβάνει:

- Δοκιμές μηχανικής αντοχής των δοκιμών από γυψοκονιάματα σε μονοαξονική θλίψη.
- Μέτρηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς των δοκιμών από γυψοκονιάματα.
- Μέτρηση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης των γυψοκονιαμάτων.
- Προσδιορισμός του βαθμού διαλυτότητας των δοκιμών στη διαλυτική δράση του νερού.
- Μέτρηση του ποσού διαλυτών αλάτων που παράγονται κατά την πλήρη στατική εμβάπτιση των δοκιμών από σύνθετα γυψοκονιάματα σε απιονισμένο νερό.

2.2.1 Μέτρηση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη

Για τη μέτρηση της μηχανικής αντοχής σε μονοαξονική θλίψη, κατασκευάστηκαν 3 κυβικά δοκίμια από κάθε γυψοκονίαμα και ισόποσα από αλάβαστρο, διαστάσεων 5X5X5 cm. Ο έλεγχος της αντοχής των κυβικών δοκιμών έγιναν σε συσκευή τύπου: ROCK MECHANICS TEST SYSTEM, MTS 815, κατά ASTM, με μέγιστη φέρουσα ικανότητα φόρτισης: 1600 KN , μέγιστη μετατόπιση: $\pm 50\text{mm}$ και ρυθμό μετατόπισης φορτίου: 0,020 %. Οι μετρήσεις των αντοχών καταγράφονται σε Η/Υ που συνδέεται με το σύστημα ελέγχου της συσκευής.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, αναγράφονται στον πίνακα-11.

Ορυκτολογική(%) ανάλυση XRD γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους								
a/a	CaSO ₄ ·2 H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂	ΜΕΓΙΣΤΗ ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗ ΘΛΙΨΗ (Mpa)
Αλάβαστρο								23,08
A1	93		6,0			1,0		21,85
A2	3,0	92	2,0				3,0	3,247
B1	29	70	1,0					3,746
B2	47	49					4,0	10,16
B3	66	29				3,0	2,0	29,51
Γ1	44			48,7	5,0	2,0		5,274
Γ2	68			29,9	2,0			12,23
Γ3	79		6,0	14		1,0		10,03
Δ1	16	34		44,2	6,0			2,018
Δ2	10	63		25	2,0			2,092
Δ3	8,0	77		15,1				2,601
Ε1	36	15		46,5		2,0		3.146
Ε2	45	22		26,9	3,0	3,0		6,430
Ε3	56	25		14,5	2,0	2,0		13,16

Πιν.11 Αντοχή των γυψοκονιαμάτων σε μονοαξονική θλίψη(Mpa), σε σχέση με την ορυκτολογική σύσταση (XRD) των δοκιμίων

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

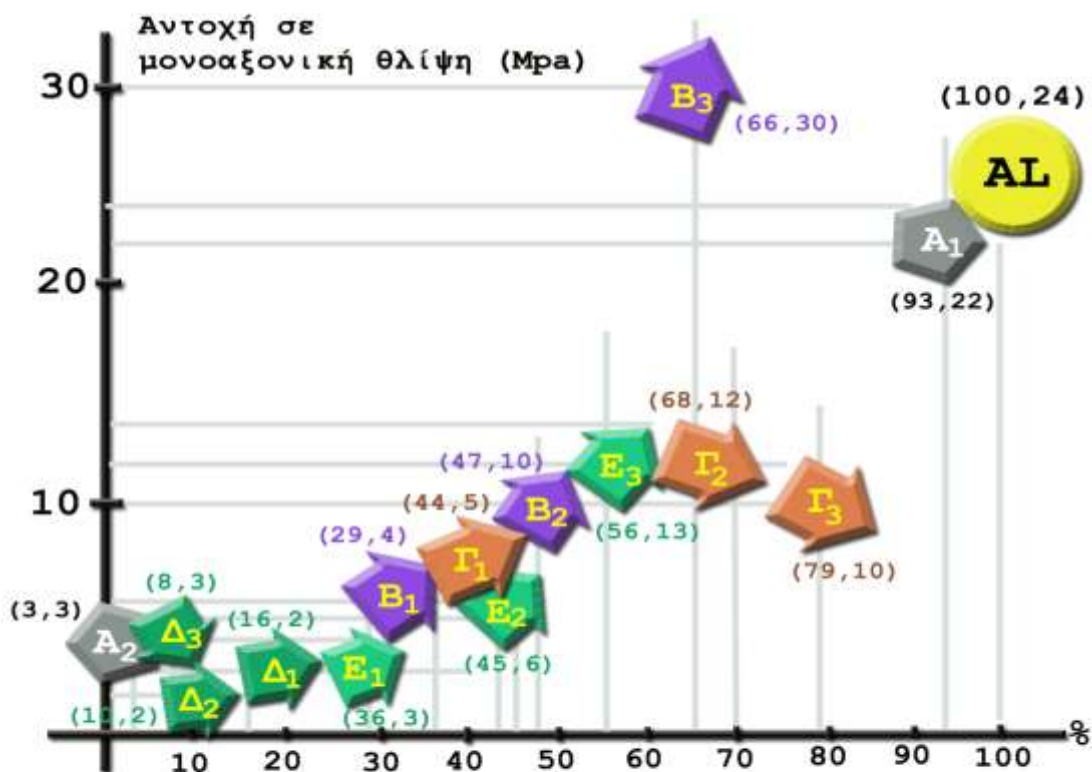
✓ Στα δοκίμια γύψου-ανυδρίτη (**A₂, B₁, B₂, B₃**) παρατηρείται σημαντική μείωση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη, σε σχέση με το γύψινο (**93%**) δοκίμιο **A₁: (23,08 Mpa)** για συγκεντρώσεις της γύψου μικρότερες από ▯ **60%**. Η μηχανική αντοχή εμφανίζει την ελάχιστη τιμή στο δοκίμιο **A₂: (3,247 Mpa)** που περιέχει γύψο σε ποσοστό: **3%** και αυξάνει σταδιακά με την αύξηση της ποσότητας της γύψου, μέχρι την τιμή:**29,51 Mpa** του δοκιμίου **B₃**, με ποσοστό γύψου: **66%** , που είναι μεγαλύτερη όχι μόνο από αυτή του γύψινου δοκιμίου (**A₁**), αλλά και από την τιμή του αλάβαστρου: **23,08 Mpa**. Επομένως το γυψοκονίαμα **B₃**, είναι ακατάλληλο για τη στήριξη αλαβάστρινων δομών.

✓ Στα δοκίμια γύψου-ασβεστίτη ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$) παρατηρείται σημαντική μείωση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη, σε σχέση με το γύψινο (**93%**) δοκίμιο **A₁: (23,08 Mpa)**. Την ελάχιστη τιμή της μηχανικής αντοχής εμφανίζει το δοκίμιο **Γ₁: (5,274 Mpa)** με ποσοστό γύψου: **44%** και τοπικά μέγιστη το δοκίμιο **Γ₂: (12,23 Mpa)**, με ποσοστό γύψου σε ποσοστό: **68%**. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γύψου (**Γ₃: 79%**) οι μηχανικές αντοχές μειώνονται: **Γ₃(10,03 Mpa)**, σε τιμές εμφανώς μικρότερες του γύψινου δοκιμίου (**A₁**).

✓ Στα δοκίμια γύψου- ανυδρίτη-ανθρακικού ασβεστίου (**Δ₁, Δ₂, Δ₃, E₁, E₂, E₃**) παρατηρείται σημαντική μείωση της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη, σε σχέση με το γύψινο (**93%**) δοκίμιο **A₁: (23,08 Mpa)**, με τιμές παραπλήσιες του δοκιμίου **A₂: (3,247 Mpa)** που περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό ανυδρίτη: **92%**.

Η μηχανική αντοχή εμφανίζει την ελάχιστη τιμή στο δοκίμιο **Δ₁: (2,018 Mpa)** που περιέχει γύψο σε ποσοστό: **16%** και αυξάνει σταδιακά με την αύξηση της ποσότητας της γύψου, μέχρι την τιμή: **13,16 Mpa** του δοκιμίου **E₃**, με ποσοστό γύψου: **56%**.

Τα παραπάνω συμπεράσματα, αποτυπώνονται στο διάγραμμα-7:

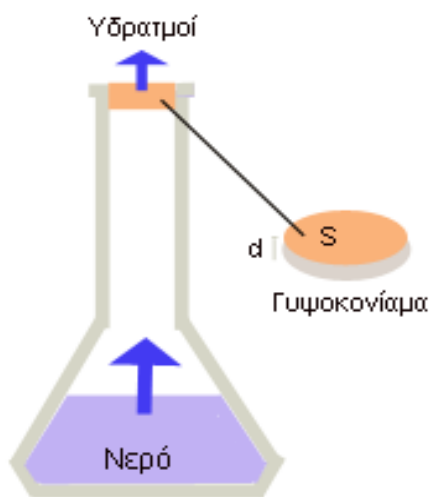


Περιεκτικότητα (%) γύψου στα κονιάματα
 γύψου-ανυδρίτη (**B₁, B₂, B₃**),
 γύψου-ανθρακικού ασβεστίου (**Γ₁, Γ₂, Γ₃**) και
 γύψου-ανυδρίτη-ανθρακικού ασβεστίου (**Δ₁, Δ₂, Δ₃, E₁, E₂, E₃**)
 σε σχέση με την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.

Δ.7 Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (Mpa), σε σχέση με την ορυκτολογική (XRD) σύσταση των δοκιμίων

2.2.2 Μέτρηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς

Γυάλινα ογκομετρικά δοχεία (250 ml) με συγκεκριμένη ποσότητα νερού (90g) σφραγίστηκαν από πλακοειδή δοκίμια συγκεκριμένου πάχους ($d=0,275\text{cm}$), κυκλικής διατομής ($R=3,35\text{cm}$) με τη χρήση σιλικόνης στην κυρτή επιφάνεια επαφής τους με το γυαλί, ώστε να διασφαλιστεί η έξοδος των υδρατμών αποκλειστικά από τη μάζα των γυψοκονιαμάτων, όπως φαίνεται στο σχήμα-4.



Τα κλειστά δοχεία τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ελεγχόμενης σχετικής υγρασίας ($RH=60\%$) και θερμοκρασίας ($T=40^\circ\text{C}$) και μετρήθηκε με ζύγιση, η απώλεια υδρατμών σε 3 διαδοχικά 24ωρα, σε συνθήκες σταθερής ροής [Tsakalof A. 2007].

Η ροή ρυθμίστηκε μέσω της θερμοκρασίας και ελέγχθηκε η απώλεια υδρατμών (m_i) με ζυγίσεις μετά από περιόδους 24ωρης παραμονής στο θάλαμο ξήρανσης, ώστε η απώλεια βάρους, να σταθεροποιηθεί σε ποσοστό μικρότερο του 5%, από τη σχέση:

$$\frac{\Delta m_i - \Delta m_{i-1}}{\Delta m_i} \cdot 100 < 5\%, \quad i = 1, 2, 3$$

Σχ.4 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας μέτρησης της διαπερατότητας σε υδρατμούς.

Η διαπερατότητα ($\delta = \overline{m}_i$) υπολογίζεται σε $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$, ως ο μέσος όρος των υδρατμών που απομακρύνεται ανά ώρα, μέσω της μάζας των γυψοκονιαμάτων, ανά μονάδα επιφάνειας (cm^2), σε τρεις διαδοχικές ζυγίσεις ($\overline{m}_i, i=1,2,3$), μετά από διαδοχικές περιόδους παραμονής 24 ωρών στο θάλαμο ξήρανσης.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, αναγράφονται στους πίνακες-12,13:

ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ						ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΓΥΨΟΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ					
a/a	CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O (%)	CaSO ₄ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	SiO ₂ (%)	CaMg(CO ₃) ₂ (%)	m ₁ (mg)	m ₂ (mg)	m ₃ (mg)	$\bar{m}_i = \frac{\sum_1^3 m_i}{3}$	$\frac{1}{3} \cdot \sqrt{\sum_1^3 (m_i - \bar{m}_i)^2}$	Διαπερατότητα (mg/cm ² .h)
A1	97,0	-	-	-	3,00	96,0	94,0	99,0	96,0	1	96 ± 1
A2	-	100,0	-	-	-	215	228	222	222	3	222 ± 3
B1	29,7	69,3	-	-	0,94	238	251	271	253	8	253 ± 8
B2	49,2	49,2	-	-	1,56	227	216	224	222	3	222 ± 3
B3	68,5	29,4	-	-	2,10	187	186	202	192	3	192 ± 3
Γ1	49,2	-	49,2	-	1,52	248	243	239	243	2	243 ± 2
Γ2	68,5	-	29,4	-	2,10	189	186	193	189	2	189 ± 2
Γ3	88,8	-	14,6	-	2,55	86	88	81	85	2	85 ± 2
Δ1	-	50,0	50,0	-	-	272	274	251	266	6	266 ± 6
Δ2	-	70,0	30,0	-	-	269	267	270	269	1	269 ± 1
Δ3	-	85,0	15,0	-	-	274	278	271	274	2	274 ± 2
E1	34,6	14,8	49,5	-	1,08	249	253	246	249	2	249 ± 2
E2	48,3	20,7	29,6	-	1,50	230	234	240	234	3	234 ± 3
E3	58,4	25,1	14,7	-	1,82	165	166	169	166	1	166 ± 1

Πιν.12 Μετρήσεις διαπερατότητας σε υδρατμούς (mg/cm².h) των γυψοκονιαμάτων, σε σχέση με τις αναλογίες των πρώτων υλών

Ορυκτολογική(%) ανάλυση (XRD) γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους								
a/a	CaSO ₄ ·2 H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂	Μετρήσεις Διαπερατότητας (mg/cm ² .h)
A1	93		6,0			1,0		96 ± 1
A2	3,0	92	2,0					222 ± 3
B1	29	70	1,0					253 ± 8
B2	47	49					3,8	222 ± 3
B3	66	29				3,0	3,1	192 ± 3
Γ1	44			49	5,0	2,0		243 ± 2
Γ2	68			30	2,0			189 ± 2
Γ3	79		6,0	14		1,0	2,8	85 ± 2
Δ1	16	34		44	6,0			266 ± 6
Δ2	10	63		25	2,0			269 ± 1
Δ3	8	77		15				274 ± 2
E1	36	15		47		2,0		249 ± 2
E2	45	22		27	3,0	3,0		234 ± 3
E3	56	25		15	2,0	2,0		166 ± 1

Πιν.13 Μετρήσεις διαπερατότητας(mg/cm².h) σε υδρατμούς των γυψοκονιαμάτων, σε σχέση με την ορυκτολογική (XRD) σύσταση

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

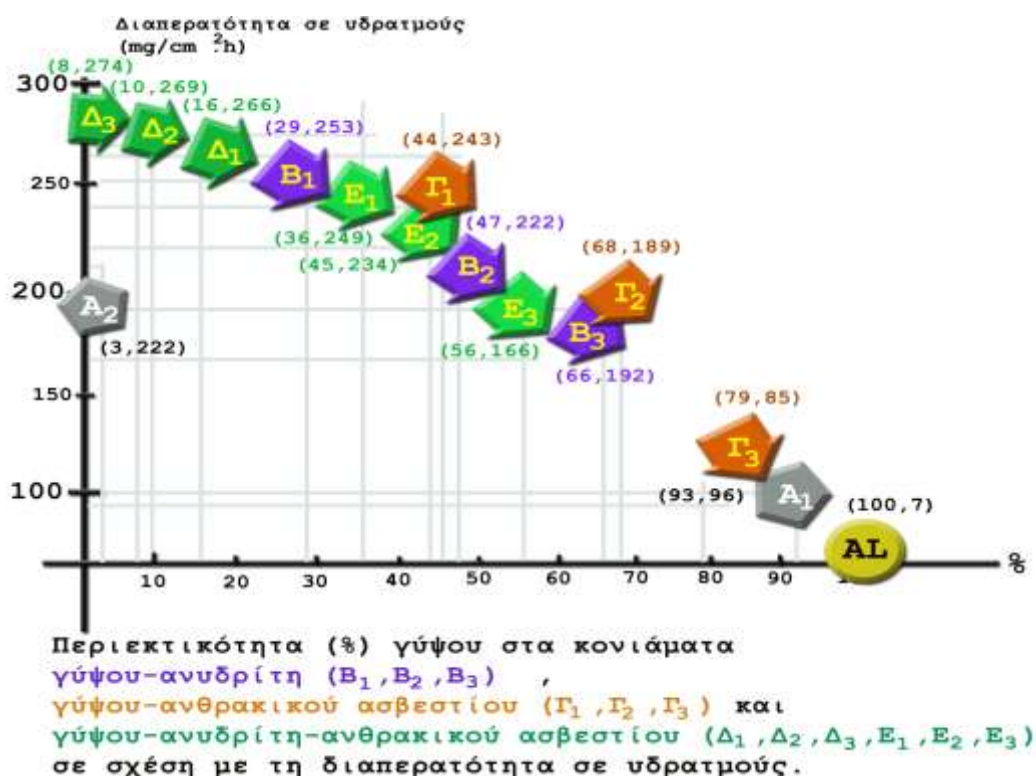
✓ Η διαπερατότητα σε υδρατμούς μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των σύνθετων κονιαμάτων σε γύψο. Τη μικρότερη διαπερατότητα σε υδρατμούς εμφανίζει το δοκίμιο **A₁: (96 mg/cm².h)** , με το μεγαλύτερο ποσοστό γύψου: **93%**, ενώ τις μεγαλύτερες τα δοκίμια **A₂: (222 mg/cm².h)** και **Δ₃: (274 mg/cm².h)**, με ποσοστά γύψου: **3%** και **8%** αντίστοιχα.

✓ Η διαπερατότητα των σύνθετων κονιαμάτων από γύψο-ανυδρίτη (A_2, B_1, B_2, B_3), αυξάνεται σημαντικά με τη μείωση της ποσότητας της γύψου, από την ελάχιστη τιμή που εμφανίζει το δοκίμιο B_3 : (**192 mg/cm².h**) με τη μεγαλύτερη ποσότητα γύψου: **66%**, έως τη μέγιστη τιμή που εμφανίζει το δοκίμιο A_2 : (**222 mg/cm².h**) με τη μικρότερη ποσότητα γύψου: **3%**.

✓ Η διαπερατότητα των σύνθετων κονιαμάτων από γύψο-ασβεστίτη ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$), αυξάνεται με τη μείωση της ποσότητας της γύψου, από την ελάχιστη τιμή που εμφανίζει το δοκίμιο Γ_3 : (**85 mg/cm².h**) με τη μεγαλύτερη ποσότητα γύψου: **79%**, έως τη μέγιστη τιμή που εμφανίζει το δοκίμιο Γ_1 : (**243 mg/cm².h**) με τη μικρότερη ποσότητα γύψου: **44%**. Επισημαίνεται ότι η τιμή της διαπερατότητας σε υδρατμούς του δοκιμίου Γ_3 : (**85 mg/cm².h**), με τα μεγαλύτερα ποσοστά εναπομείναντος ημιανυδρίτη (**6%**), είναι μικρότερη και από αυτή του γύψινου δοκιμίου: A_1 : (**96 mg/cm².h**) , με περιεκτικότητα σε γύψο: **93%**.

✓ Η διαπερατότητα των σύνθετων κονιαμάτων από γύψο-ανυδρίτη-ασβεστίτη ($\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, E_1, E_2, E_3$), αυξάνεται σημαντικά με τη μείωση της ποσότητας της γύψου, από την ελάχιστη τιμή που εμφανίζει το δοκίμιο E_3 : (**166 mg/cm².h**) με τη μεγαλύτερη ποσότητα γύψου: **56%**, έως τη μέγιστη τιμή που εμφανίζει το δοκίμιο Δ_3 : (**274 mg/cm².h**) με τη μικρότερη ποσότητα γύψου: **8%**.

Τα παραπάνω συμπεράσματα, αποτυπώνονται στο διάγραμμα-8:



Δ.8 Διαπερατότητα σε υδρατμούς (mg/cm².h), σε σχέση με την περιεκτικότητα των γυψοκονιαμάτων σε γύψο

Η μείωση της διαπερατότητας σε υδρατμούς με τη μείωση της ποσότητας των αδρανών υλικών, αποδίδεται στη μείωση του πορώδους, με την αύξηση του ποσοστού της γύψου. Η διόγκωση κατά την ενυδάτωση του ημιανυδρίτη σε διυδρίτη, για το σχηματισμό της γύψου, προκαλεί τη μείωση του κενού χώρου μεταξύ των κρυσταλλιτών του διυδρίτη.

Η μείωση της διαπερατότητας του δοκιμίου: **$\Gamma_3(85 \text{ mg/cm}^2.\text{h})$** σε μεγαλύτερο βαθμό, από αυτήν του γύψινου δοκιμίου **A_1** , πιθανώς σχετίζεται με τα αυξημένα ποσοστά εναπομείναντος ημιανυδρίτη (6%).

Η διαπερατότητα του αλάβαστρου σε υδρατμούς, μετρήθηκε με την ίδια μέθοδο (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ) στην τιμή **$6,91(\pm 0,03) \text{ mg/cm}^2.\text{h}$** .

Με κριτήριο μόνο τη διαπερατότητα σε υδρατμούς, όλα τα γυψοκονιάματα κρίνονται ακατάλληλα για τη στήριξη των αλαβάστρινων δομών σε εξωτερικούς χώρους, λόγω της συμπύκνωσης υδρατμών στη διεπιφάνεια γυψοκονιάματος-αλαβάστρινου υποστρώματος, που οδηγεί σταδιακά στην ελάττωση της συνάφειας, λόγω της ταχύτερης διάλυσης του επαφιόμενου κονιάματος.

2.2.3 Μέτρηση τριχοειδούς υδαταπορρόφησης

Για τη μέτρηση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης, κατασκευάστηκαν δοκίμια από γυψοκονιάματα, διαστάσεων 2.5X2.5X2.5 cm, που ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε διηθητικά χαρτιά (1cm χαρτιού Whatman, No 4) μερικώς εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό (Σχήμα 5).



Τα δοκίμια ζυγίζονταν κάθε 1 λεπτό παραμονής τους στο εμποτισμένο διηθητικό χαρτί, ενώ η πειραματική διαδικασία διήρκεσε 15 λεπτά, εφόσον το βάρος όλων των δοκιμίων είχε σταθεροποιηθεί.

Σχ.5 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μέτρησης της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης

Από τη διαφορά βάρους των διαδοχικών ζυγίσεων ($m_{i+1} - m_i$) προσδιορίζεται η τριχοειδής απορρόφηση [Peruzzi R. 2003], σε g απορροφούμενου νερού ανά 100g υλικού, ανά cm^2 υποστρώματος, από τη σχέση [Tsakalof A.2007]:

$$\text{Τριχοειδής απορρόφηση νερού} = \frac{m_{i+1} - m_i}{m_i} \times \frac{100}{6,25}$$

Επίσης υπολογίζεται βαθμός μεταβολής της τριχοειδούς απορρόφησης σε σχέση με την τριχοειδή απορρόφηση του ημιανυδρίτη (%) = $\frac{m - m_0}{m_0} * 100$, όπου:

m_0 , η ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε από τον ημιανυδρίτη (δοκίμιο A1)

m , η ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε συνολικά από κάθε δοκίμιο.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, φαίνονται στους πίνακες : 14,15.

Τριχοειδής απορρόφηση: g νερού/100g .cm ² υποστρώματος																	
Χρόνος (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Τριχοειδής απορρόφηση νερού	Βαθμός (%) μεταβολής της τριχοειδούς απορρόφησης, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A ₁
A1	80	100	130	150	170	190	220	240	250	270	280	290	300	310	320	320	+66
A2	120	170	230	300	350	400	440	470	500	520	540	530	530	530	530	530	
B1	110	160	220	270	310	350	380	420	440	460	470	480	490	490	490	490	+53
B2	100	150	200	240	270	300	330	350	370	380	390	400	410	420	420	420	+31
B3	100	140	180	220	250	280	310	330	350	360	370	380	390	390	390	390	+22
Γ1	90	130	160	190	220	250	270	290	310	330	340	350	360	370	370	370	+16
Γ2	90	120	160	190	210	230	250	270	300	320	340	350	350	350	350	350	+9
Γ3	90	110	130	160	180	200	220	240	260	270	280	290	300	300	300	300	-6
Δ1	100	160	200	240	270	300	330	360	390	410	430	450	470	490	490	490	+53
Δ2	110	160	200	240	280	320	360	390	420	450	470	480	490	500	500	500	+56
Δ3	110	160	210	260	310	350	390	430	450	470	480	490	500	510	510	510	+59
E1	100	130	160	200	230	260	290	320	330	340	350	360	370	380	380	380	+19
E2	100	130	150	170	190	210	230	250	270	290	310	330	350	370	370	370	+16
E3	110	130	150	170	190	210	230	250	270	290	310	320	330	340	340	340	+6

Πιν. 14 Τριχοειδής υδαταπορρόφηση(mg νερού/100 g.cm² υποστρώματος) και βαθμός(%) μεταβολής της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A1

Ορυκτολογική(%) ανάλυση (XRD) γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους									
a/a	CaSO ₄ .2 H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄ .1/2 H ₂ O	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂	Τριχοειδής απορρόφηση νερού mg νερού/100g .cm ² υποστρώματος	Βαθμός (%) μεταβολής της τριχοειδούς απορρόφησης, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A ₁
A1	93		6,0			1,0		320	
A2	3,0	92	2,0				3,0	530	+66
B1	29	70	1,0					490	+53
B2	47	49					4,0	420	+31
B3	66	29				3,0	2,0	390	+22
Γ1	44			49	5,0	2,0		370	+16
Γ2	68			30	2,0			350	+9
Γ3	79		6,0	14		1,0		300	-6
Δ1	16	34		44	6,0			490	+53
Δ2	10	63		25	2,0			500	+56
Δ3	8	77		15				510	+59
E1	36	15		47		2,0		380	+19
E2	45	22		27	3,0	3,0		370	+16
E3	56	25		15	2,0	2,0		340	+6

Πιν. 15 Τριχοειδής υδαταπορρόφηση(mgr νερού/100 g.cm² υποστρώματος) και βαθμός(%) μεταβολής της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A1, συγκριτικά με την ορυκτολογική (XRD) σύσταση των γυψοκονιαμάτων

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της **τριχοειδούς υδαταπορρόφησης** σε σχέση με την **ορυκτολογική σύσταση** των γυψοκονιαμάτων, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

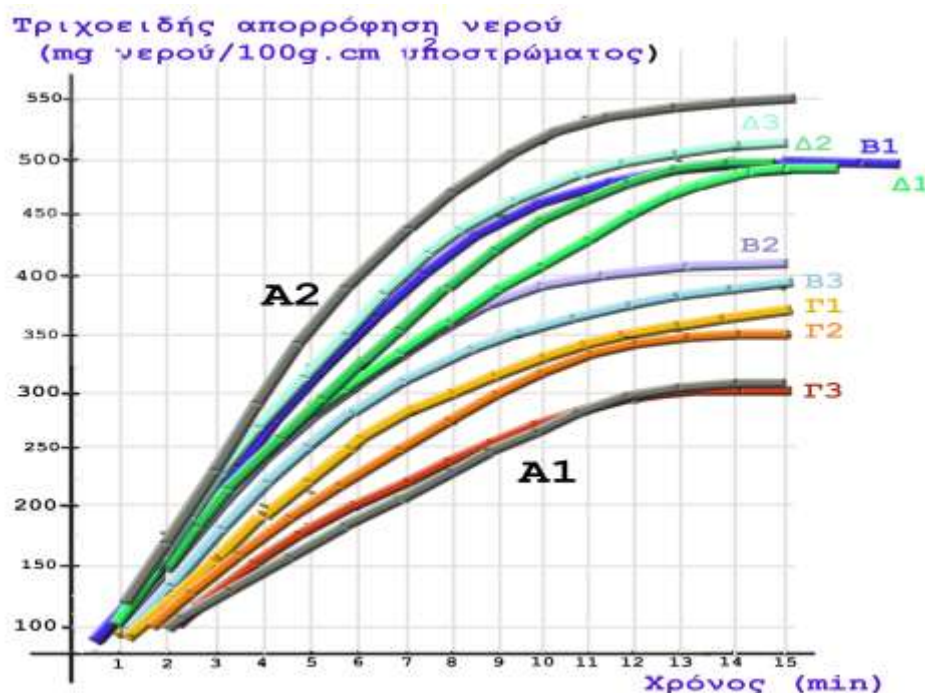
✓ Σχεδόν όλα τα δοκίμια (εκτός του Γ_3) εμφανίζουν αυξημένη τριχοειδή απορρόφηση σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο **A_1 : 320 mg νερού/100g .cm² υποστρώματος**, με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε γύψο: **93%**. Την ελάχιστη τιμή τριχοειδούς υδαταπορρόφησης εμφανίζει το δοκίμιο **Γ_3 : 300 mg νερού/100g .cm² υποστρώματος**, με περιεκτικότητα σε γύψο: **79%** και τη μέγιστη το δοκίμιο **A_2 : 530 mg νερού/100g .cm² υποστρώματος**, με περιεκτικότητα σε γύψο: **3%**.

✓ Οι τιμές της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης στα γυψοκονιάματα γύψου-ανυδρίτη (**A_2, B_1, B_2, B_3**), αυξάνονται έντονα με τη μείωση της περιεκτικότητας των δοκιμίων σε γύψο. Την ελάχιστη τιμή εμφανίζει το δοκίμιο **B_3 : 390 mg νερού/100g .cm² υποστρώματος**, με περιεκτικότητα σε γύψο: **66%** και τη μέγιστη το δοκίμιο **A_2 : 530 mg νερού/100g .cm² υποστρώματος**, με περιεκτικότητα σε γύψο: **3%**.

✓ Οι τιμές της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης στα γυψοκονιάματα γύψου-ανθρακικού ασβεστίου (**$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$**), αυξάνονται σε μικρότερο βαθμό από τα δοκίμια γύψου-ανυδρίτη (**A_2, B_1, B_2, B_3**), με τη μείωση της περιεκτικότητας των δοκιμίων σε γύψο. Την ελάχιστη τιμή εμφανίζει το δοκίμιο: δοκίμιο **Γ_3 : 300 mg νερού/100g .cm² υποστρώματος**, με περιεκτικότητα σε γύψο: **79%** και τη μέγιστη το δοκίμιο **Γ_1 : 370 mg νερού/100g .cm² υποστρώματος**, με περιεκτικότητα σε γύψο: **44%**. Επισημαίνεται ότι το δοκίμιο **Γ_3** , με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ημιανυδρίτη (**6%**), εμφανίζει μικρότερη τιμή τριχοειδούς υδαταπορρόφησης, ακόμη και από το γύψινο δοκίμιο **A_1** .

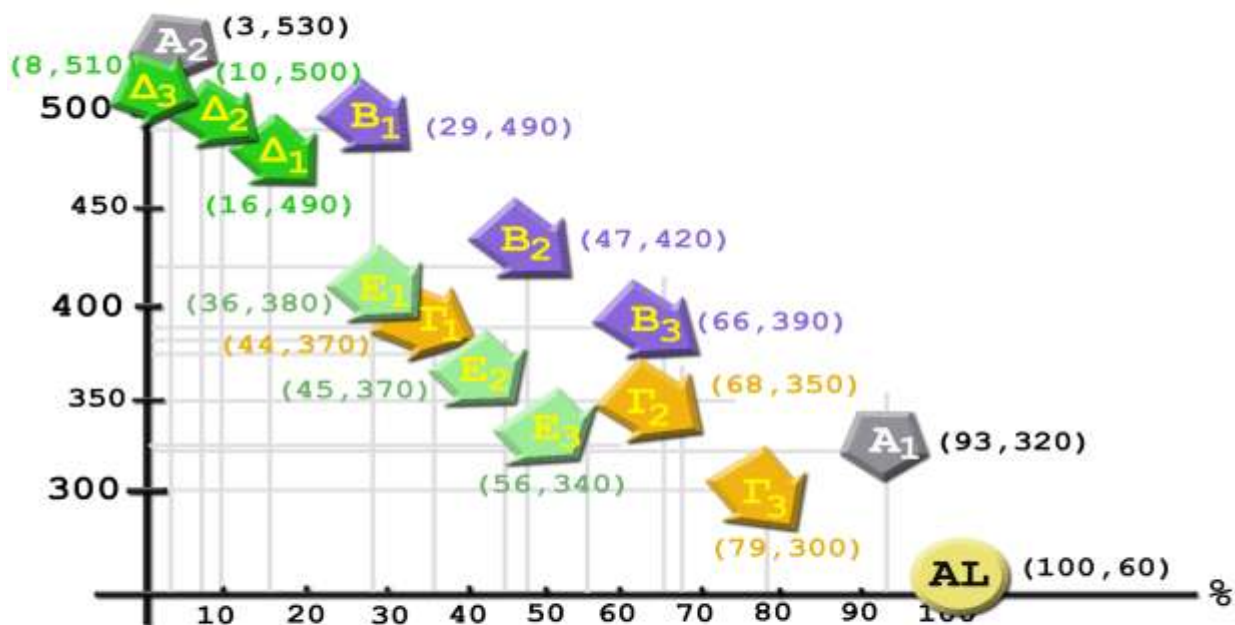
✓ Οι τιμές της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης στα γυψοκονιάματα γύψου-ανυδρίτη-ανθρακικού ασβεστίου (**$\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, E_1, E_2, E_3$**), αυξάνονται με τη μείωση της περιεκτικότητας των δοκιμίων σε γύψο. Την ελάχιστη τιμή εμφανίζει το δοκίμιο: **E_3 : 340 mg νερού/100g .cm² υποστρώματος**, με περιεκτικότητα σε γύψο: **56%** και τη μέγιστη το δοκίμιο **Δ_3 : 510 mg νερού/100g .cm² υποστρώματος**, με περιεκτικότητα σε γύψο: **8%**.

Τα παραπάνω συμπεράσματα, αποτυπώνονται στα διαγράμματα: 9, 10 και 11.



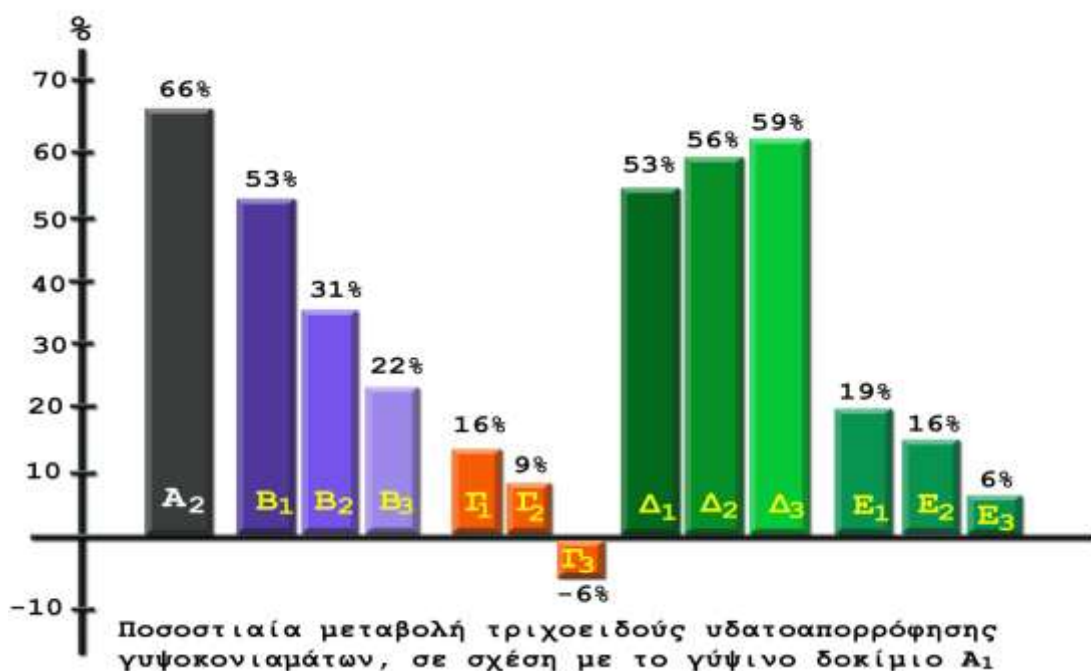
Δ.9 Τριχοειδής απορρόφηση (mg νερού/100 g.cm² υποστρώματος) γύψινων δοκιμίων (**$A_1, A_2, B_1, B_2, B_3, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$**) σε συνάρτηση με το χρόνο (min)

Τριχοειδής απορρόφηση νερού
(mg νερού/100g.cm² υποστρώματος)



Περιεκτικότητα (%) γύψου στα κονιάματα
γύψου-ανυδρίτη (B₁, B₂, B₃) ,
γύψου-ανθρακικού ασβεστίου (Γ₁, Γ₂, Γ₃) και
γύψου-ανυδρίτη-ανθρακικού ασβεστίου (Δ₁, Δ₂, Δ₃, E₁, E₂, E₃)
σε σχέση με την τριχοειδή υδατοαπορρόφηση.

Δ.10 Τριχοειδής απορρόφηση (mg νερού/100 g.cm² υποστρώματος)
γυψοκονιαμάτων, σε συνάρτηση με την ορυκτολογική (XRD) σύσταση



Δ.11 Ποσοστιαία (%) μεταβολή της τριχοειδούς υδατοαπορρόφησης,
συγκριτικά με το γύψινο δοκίμιο A1

Η μείωση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης με την αύξηση της ποσότητας της γύψου, αποδίδεται στη μείωση του πορώδους, με τη μείωση του ποσοστού των αδρανών υλικών. Η διόγκωση κατά την ενυδάτωση του ημιανυδρίτη σε διυδρίτη, για το σχηματισμό της γύψου, προκαλεί τη μείωση του κενού χώρου μεταξύ των κρυσταλλιτών του διυδρίτη.

Την κάλυψη των κενών μεταξύ των κρυσταλλιτών του ανυδρίτη που δεν ενυδατώθηκαν, πληρώνουν οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι ασβεστίτη, από τον πορτλαντίτη και το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα, με αποτέλεσμα η τιμή της τριχοειδούς απορρόφησης στο δοκίμιο: **$\Gamma_3(30 \text{ mg νερού}/100\text{g.cm}^2 \text{ υποστρώματος,})$** να είναι μικρότερη και από αυτήν του γύψινου δοκιμίου **$A_1:32 \text{ mg νερού}/100\text{g .cm}^2 \text{ υποστρώματος,}$** με τη μεγαλύτερη ποσότητα σε γύψο: **93%.**

Η μικρή τιμή τριχοειδούς υδαταπορρόφησης του δοκιμίου **Γ_3** , πιθανώς σχετίζεται με τα αυξημένα ποσοστά του εναπομείναντος ημιανυδρίτη (6%).

Η τριχοειδής απορρόφηση του αλάβαστρου, που μετρήθηκε με την ίδια μέθοδο (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ) στην τιμή: **$60 \text{ mg νερού}/100\text{g .cm}^2 \text{ υποστρώματος,}$** είναι περίπου πενταπλάσια από τη μικρότερη τιμή που μετρήθηκε για το γύψινο δοκίμιο **$A_1: 320 \text{ mg νερού}/100\text{g .cm}^2 \text{ υποστρώματος.}$**

Με κριτήριο τις μετρήσεις τριχοειδούς απορρόφησης, όλα τα γυψοκονιάματα κρίνονται ακατάλληλα για τη στήριξη των αλαβάστρινων δομών σε εξωτερικούς χώρους, λόγω του κινδύνου συσσώρευσης διαλυτών αλάτων στη διεπιφάνεια και τη διόγκωση από τη δευτερογενή κρυστάλλωση της γύψου με την απορρόφηση νερού, που ελαττώνουν σταδιακά τη συνάφεια μεταξύ υποστρώματος και κονιάματος.

2.2.4 Προσδιορισμός του βαθμού διαλυτότητας των γυψοκονιαμάτων στη δράση του νερού

Για τη μέτρηση διαλυτότητας, κατασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια από γυψοκονιάματα, ίδιων διαστάσεων (2,5X2,5X2,5cm) που εμβαπτίστηκαν σε 1 lit απιονισμένο νερό που ανανεώνονταν κάθε 72 ώρες, σε σταθερή θερμοκρασία (35°C).

Η διαλυτότητα (δ_i) υπολογίζεται σε g διαλυμένου υλικού ανά 100g στερεού, από το μέσο ($\Delta\bar{m}_i$) όρο τριών μετρήσεων απώλειας βάρους (Δm_i) των δοκιμίων σε κάθε αλλαγή του νερού, αφού προηγείται ξήρανση των δοκιμίων για 96 ώρες σε θερμοκρασία 35°C, έπειτα από κανονικοποίηση [$\Delta m_i(\%)$], με τις σχέσεις:

$$\Delta m_i(\%) = \frac{\Delta m_i}{m_0} \times 100 \quad \text{και} \quad \delta_i = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta m_{i(100\%)}}{3}, \quad \text{όπου } m_0 \text{ το αρχικό βάρος του δοκιμίου.}$$

Επίσης υπολογίζεται βαθμός μεταβολής της διαλυτότητας των δοκιμίων συγκριτικά με τη διαλυτότητα του γύψινου δοκιμίου A₁: $\frac{\Delta\bar{m}_i - \Delta\bar{m}_0}{\Delta\bar{m}_0} \times 100, (i=1,2,3)$,

όπου:

$\Delta\bar{m}_0$: ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους του γύψινου δοκιμίου A₁, μετά από κανονικοποίηση του βάρους, και

$\Delta\bar{m}_i$: ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους των υπόλοιπων δοκιμίων, μετά από κανονικοποίηση του βάρους τους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αναγράφονται στους πίνακες:16,17.

Μέτρηση της διαλυτότητας των γυψοκονιαμάτων στη δράση του νερού
(g διαλυμένου υλικού/100g στερεού)

	$m_0(g)$	$\Delta m_1(\%)$	$\Delta m_2(\%)$	$\Delta m_3(\%)$	$\delta_i = \frac{\sum_1^3 \Delta m_{i(100\%)}}{3}$	$\frac{1}{3} \cdot \sqrt{\sum_1^3 (m_i - \bar{m}_i)^2}$	Βαθμός μεταβολής της διαλυτότητας των δοκιμίων σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A1 (%)
A1	23,17	1,267	2,235	2,699	2,07	0,34	
A2	24,53	15,62	16,17	16,21	16,0	0,16	+674
B1	14,04	4,987	5,003	5,512	5,17	0,14	+150
B2	17,84	3,512	3,745	3,996	3,75	0,11	+81,5
B3	21,18	2,194	2,419	2,565	2,39	0,10	+15,8
Γ1	13,07	0,550	0,565	0,680	0,60	0,03	-71,1
Γ2	11,19	1,94	1,768	1,742	1,82	0,05	-12,1
Γ3	17,38	2,840	2,866	2,812	2,84	0,01	+37,4
Δ1	15,97	1,983	1,996	1,996	1,99	0,00	-3,65
Δ2	14,30	2,674	2,719	2,753	2,72	0,02	+16,6
Δ3	14,77	2,763	2,833	2,910	2,84	0,03	+37,2
E1	11,67	1,899	1,951	1,960	1,82	0,07	-12,1
E2	12,59	2,053	2,062	2,082	2,07	0,01	-0,06
E3	14,30	2,674	2,719	2,753	2,72	0,02	+31,4

Πιν. 16 Μετρήσεις απώλειας βάρους (g διαλυμένου υλικού/100g στερεού) γυψοκονιαμάτων στη δράση του νερού και υπολογισμός του βαθμού(%) μεταβολής της διαλυτότητας των γυψοκονιαμάτων, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A1

Ορυκτολογική(%) ανάλυση (XRD) γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους									
a/a	CaSO ₄ ·2 H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ (g διαλυμένου υλικού/100g στερεού)	Βαθμός μεταβολής της διαλυτότητας των δοκιμίων σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A1 (%)
A1	93		6,0			1,0		2,07	
A2	3,0	92	2,0				3,0	16,0	+674
B1	29	70	1,0					5,17	+150
B2	47	49					4,0	3,75	+81,5
B3	66	29				3,0	2,0	2,39	+15,8
Γ1	44			49	5,0	2,0		0,60	-71,1
Γ2	68			30	2,0			1,82	-12,1
Γ3	79		6,0	14		1,0		2,84	+37,4
Δ1	16	34		44	6,0			1,99	-3,65
Δ2	10	63		25	2,0			2,72	+16,6
Δ3	8	77		15				2,84	+37,2
E1	36	15		47		2,0		1,82	-12,1
E2	45	22		27	3,0	3,0		2,07	-0,06
E3	56	25		15	2,0	2,0		2,72	+31,4

Πιν.17 Μέτρηση διαλυτότητας γυψοκονιαμάτων, βάρους (g διαλυμένου υλικού/100g στερεού) και υπολογισμός του βαθμού(%) μεταβολής της διαλυτότητας των γυψοκονιαμάτων, συγκριτικά με το γύψινο δοκίμιο A1, σε σχέση με την ορυκτολογική τους σύσταση

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της **διαλυτότητας** σε σχέση με την **ορυκτολογική σύσταση** των γυψοκονιαμάτων, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

✓ Το δοκίμιο **A₁** με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε γύψο (**93%**) εμφανίζει τιμή διαλυτότητας (**g διαλυμένου υλικού/100g στερεού**): **2,07**, ενώ το δοκίμιο **A₂** με το μεγαλύτερο ποσοστό ανυδρίτη (**92%**) τη μεγαλύτερη τιμή:**16,0**.

✓ Η διαλυτότητα των δοκιμίων, αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του ανυδρίτη και μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του ανθρακικού ασβεστίου.

Τη μεγαλύτερη διαλυτότητα από τα γυψοκονιάματα γύψου-ανυδρίτη (**A₂, B₁, B₂, B₃**), εμφανίζει το δοκίμιο **A₂:(16,0)** με το μεγαλύτερο ποσοστό ανυδρίτη (**92%**) και τη μικρότερη το δοκίμιο **B₃:(2,39)** με το μικρότερο ποσοστό ανυδρίτη (**29%**).

Τη μεγαλύτερη διαλυτότητα από τα γυψοκονιάματα γύψου-ανθρακικού ασβεστίου (**Γ₁,Γ₂,Γ₃**), εμφανίζει το δοκίμιο **Γ₃:(2,84)** με το μικρότερο ποσοστό ασβεστίτη (**14%**) και τη μικρότερη το δοκίμιο **Γ₁:(0,60)** με το μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστίτη (**49%**).

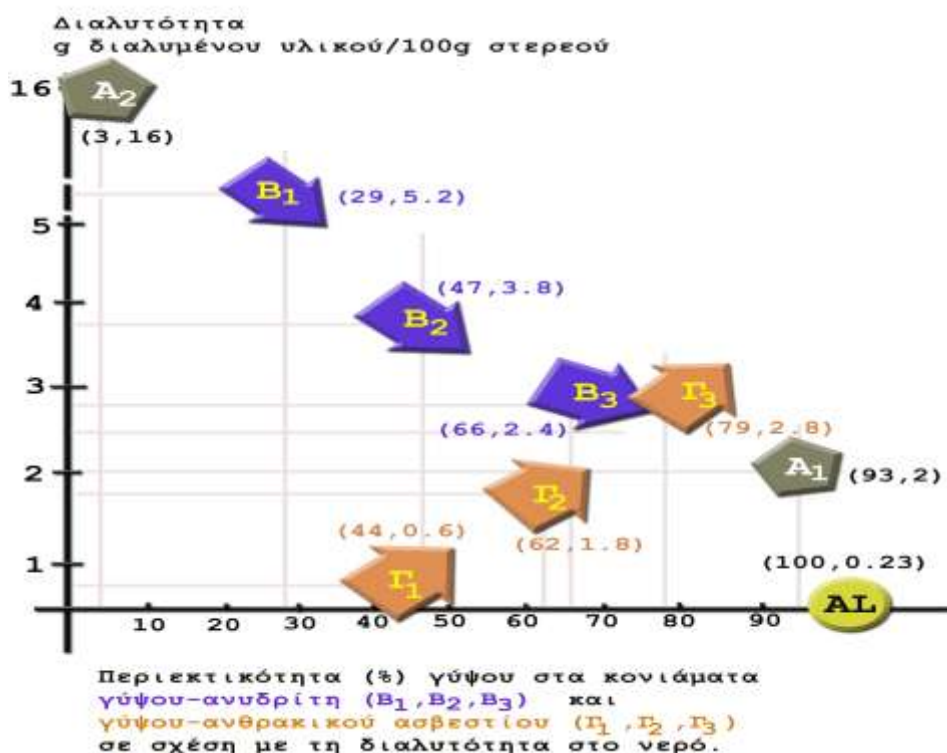
Επισημαίνεται ότι τα δοκίμια **Γ₁** και **Γ₂**, με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη άνω του **30%** (**:49%** και **30%** αντίστοιχα), εμφανίζουν μείωση της διαλυτότητας κατά **-71,1%** και **-12,1%** αντίστοιχα, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο **A₁**.

Η μεγαλύτερη διαλυτότητα του δοκιμίου **Γ₃**, πιθανώς να σχετίζεται και με την αυξημένη περιεκτικότητα του εναπομείναντος ημιανυδρίτη (6%).

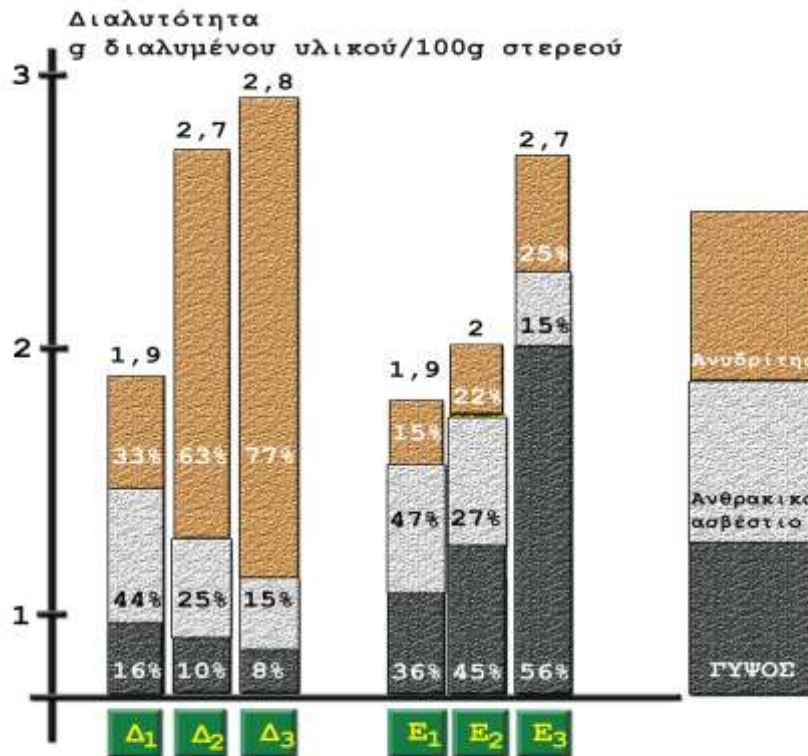
✓ Από τα γυψοκονιάματα γύψου-ανυδρίτη-ασβεστίτη (**Δ₁,Δ₂,Δ₃,E₁,E₂,E₃**), τη μεγαλύτερη διαλυτότητα εμφανίζει το δοκίμιο **Δ₃:(2,84)** που περιέχει μικρή ποσότητα ασβεστίτη (**15%**) και τη μεγαλύτερη ποσότητα ανυδρίτη (**77%**), ενώ τη μικρότερη διαλυτότητα εμφανίζει το δοκίμιο **E₁:(1,94)**, με τη μικρότερη ποσότητα ανυδρίτη (**15%**) και τη μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίτη (**47%**).

Επισημαίνεται ότι τα δοκίμια **Δ₁,E₁** και **E₂**, με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη άνω του **25%** (**:44%** , **47%** και **27%** αντίστοιχα), και περιεκτικότητα σε ανυδρίτη μικρότερη από: **35%** (**:34%** , **15%** και **22%** αντίστοιχα), εμφανίζουν μείωση της διαλυτότητας κατά **-3,65%**, **-6,31%** και **-0,06%** αντίστοιχα, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο **A₁**.

Τα παραπάνω συμπεράσματα των μετρήσεων διαλυτότητας σε σχέση με την ορυκτολογική σύσταση των δοκιμίων, αποτυπώνονται στα διαγράμματα 12,13 και 14.

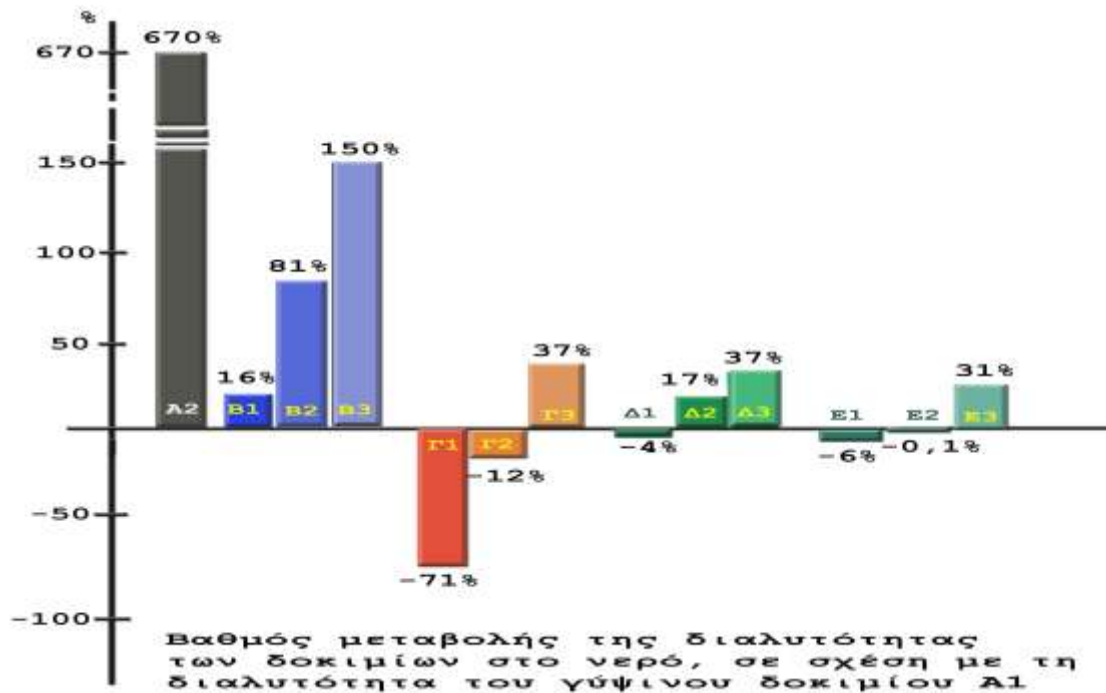


Δ. 12 Διαλυτότητα (g διαλυμένου υλικού/100g στερεού) γυψοκονιαμάτων A1,A2, B1,B2,B3,Γ1,Γ2,Γ3, σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα(%) σε γύψο



Περιεκτικότητα (%) γύψου-ανυδρίτη-ανθρακικού ασβεστίου
στα κονιάματα (Δ₁, Δ₂, Δ₃, Ε₁, Ε₂, Ε₃)
σε σχέση με τη διαλυτότητα στο νερό.

Δ. 13 Διαλυτότητα (g διαλυμένου υλικού/100gr στερεού) γυψοκονιαμάτων Δ₁, Δ₂, Δ₃, Ε₁, Ε₂, Ε₃ σε σχέση με την περιεκτικότητα(%) σε γύψο, ανυδρίτη και ασβεστοίτη



Δ. 14 Βαθμός (%) μεταβολής της διαλυτότητας των γυψοκονιαμάτων στο νερό, σε σχέση με τη διαλυτότητα του γύψινου δοκιμίου Α1

Η αύξηση της διαλυτότητας της γύψου (**A₁: 2,07 g διαλυμένου υλικού/100g στερεού**), με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ανυδρίτη ή τη μείωση της περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο, αποδίδεται εν μέρει στη διαφορά των σταθερών του γινομένου διαλυτότητας (**K_{sp}**) των αδρανών υλικών . Ο ανυδρίτης (**:K_{sp}=9,1.10⁻⁶**), είναι πιο ευδιάλυτο άλας από το ανθρακικό ασβέστιο (**:K_{sp}=2,8.10⁻⁹**).

Η απώλεια βάρους οφείλεται και στην απόσπαση δυσδιάλυτων συστατικών των κονιαμάτων, που συμπαρασύρονται στο διάλυμα από την απομάκρυνση των πιο ευδιάλυτων ενώσεων.

2.2.5 Μέτρηση παραγωγής διαλυτών αλάτων

Για τη μέτρηση παραγωγής διαλυτών αλάτων, κατασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια από γυψοκονιάματα ίδιων διαστάσεων (2,5X2,5X2,5 cm). Τα δοκίμια εμβαπτίζονται πλήρως σε 1 lit απιονισμένο νερό που ανανεώνεται κάθε 72 ώρες, σε σταθερή θερμοκρασία (35°C). Το ποσοστό των διαλυμένων αλάτων μετριέται με αγωγιμόμετρο σε g/lit, σε κάθε αλλαγή του απιονισμένου νερού.

Η διαλυτότητα (δ_i) υπολογίζεται σε g/lit, από το μέσο όρο ($\bar{m}_i$) τριών μετρήσεων της ποσότητας των παραγόμενων διαλυτών αλάτων (m_i) των δοκιμών σε κάθε αλλαγή του νερού, έπειτα από κανονικοποίηση: $m_i(\%)$, από τις σχέσεις:

$$m_i(\%) = \frac{m_i}{m_0} \times 100 \quad \text{και} \quad \delta_i = \frac{\sum_{i=1}^3 m_{i(100\%)}}{3}, \quad \text{όπου } m_0 \text{ το αρχικό βάρος του δοκιμίου.}$$

Επίσης υπολογίζεται ο βαθμός μεταβολής παραγωγής διαλυτών αλάτων των δοκιμών συγκριτικά με του γύψινου δοκιμίου A_1 (%) από τη σχέση:

$$\frac{\bar{m}_i - \bar{m}_0}{\bar{m}_0} \times 100, \quad (i=1,2,3), \quad \text{όπου:}$$

$\bar{m}_0$: ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους του γύψινου δοκιμίου A_1 , μετά από κανονικοποίηση του βάρους, και

$\bar{m}_i$: ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους των υπόλοιπων δοκιμών, μετά από κανονικοποίηση του βάρους τους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αναγράφονται στους πίνακες: 18,19.

Μέτρηση της παραγωγής διαλυτών αλάτων (g/lit)							
	m_0	$m_1(\%)$	$m_2(\%)$	$m_3(\%)$	$\delta_i = \frac{\sum_1^3 m_{i(100\%)}}{3}$	$\frac{1}{3} \cdot \sqrt{\sum_1^3 (m_i - \bar{m}_i)^2}$	Βαθμός μεταβολής παραγωγής διαλυτών αλάτων, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A1 (%)
A1	19,93	1,547	1,651	1,682	1,63	0,03	
A2	19,17	3,234	3,332	3,332	3,30	0,03	+103
B1	15,41	1,997	1,981	1,983	1,99	0,00	+22,2
B2	16,23	1,957	1,965	1,973	1,97	0,00	+20,8
B3	20,68	1,651	1,698	1,714	1,69	0,02	+3,75
Γ1	14,05	0,580	0,609	0,589	0,59	0,01	-63,6
Γ2	12,79	1,347	1,234	1,283	1,29	0,03	-20,8
Γ3	15,85	1,809	1,947	1,967	1,91	0,04	+17,3
Δ1	12,64	1,434	1,532	1,532	1,50	0,03	-7,84
Δ2	16,00	1,855	1,869	1,877	1,87	0,01	+14,8
Δ3	13,67	1,805	1,943	1,965	1,90	0,04	+17,1
E1	12,79	1,447	1,452	1,467	1,46	0,01	-10,6
E2	12,31	1,589	1,648	1,669	1,64	0,02	+0,53
E3	11,85	1,785	1,884	1,960	1,88	0,04	+15,4

Π. 18 Αποτελέσματα μετρήσεων παραγωγής διαλυτών αλάτων (g/lit) και του βαθμού(%) μεταβολής παραγωγής διαλυτών αλάτων, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A1

Ορυκτολογική(%) ανάλυση (XRD) γυψοκονιαμάτων μετά την πλήρη πήξη τους									
a/a	CaSO ₄ .2 H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄ .1/2 H ₂ O	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ (g/lit)	Βαθμός μεταβολής παραγωγής διαλυτών αλάτων, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A1 (%)
A1	93		6,0			1,0		1,63	
A2	3	92	2,0				3,0	3,30	+103
B1	29	70	1,0					1,99	+22,2
B2	47	49					4,0	1,97	+20,8
B3	66	29				3,0	2,0	1,69	+3,75
Γ1	44			49	5,0	2,0		0,59	-63,6
Γ2	68			30	2,0			1,29	-20,8
Γ3	79		6,0	14		1,0		1,91	+17,3
Δ1	16	34		44	6,0			1,50	-7,84
Δ2	10	63		25	2,0			1,87	+14,8
Δ3	8	77		15				1,90	+17,1
E1	36	15		47		2,0		1,46	-10,6
E2	45	22		27	3,0	3,0		1,64	+0,53
E3	56	25		15	2,0	2,0		1,88	+15,4

Π.19 Μέτρηση παραγωγής διαλυτών αλάτων (g/lit) και υπολογισμός του βαθμού(%) μεταβολής παραγωγής διαλυτών αλάτων, συγκριτικά με το γύψινο δοκίμιο A1, σε σχέση με την ορυκτολογική (XRD) σύσταση των σύνθετων γυψοκονιαμάτων

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της **διαλυτότητας** σε σχέση με την **ορυκτολογική σύσταση** των γυψοκονιαμάτων, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

✓ Το δοκίμιο **A₁** με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε γύψο (**93%**) εμφανίζει τιμή διαλυτότητας: **1,63 g/lit**, ενώ το δοκίμιο **A₂** με το μεγαλύτερο ποσοστό ανυδρίτη (**92%**) τη μεγαλύτερη τιμή: **3,30 gr/lit**.

✓ Η διαλυτότητα των δοκιμίων, αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του ανυδρίτη και μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του ανθρακικού ασβεστίου.

✓ Τη μεγαλύτερη διαλυτότητα από τα γυψοκονιάματα γύψου-ανυδρίτη (**A₂, B₁, B₂, B₃**), εμφανίζει το δοκίμιο **A₂**: (**3,30 g/lit**) με το μεγαλύτερο ποσοστό ανυδρίτη (**92%**) και τη μικρότερη το δοκίμιο **B₃**: (**1,69 g/lit**) με το μικρότερο ποσοστό ανυδρίτη (**29%**).

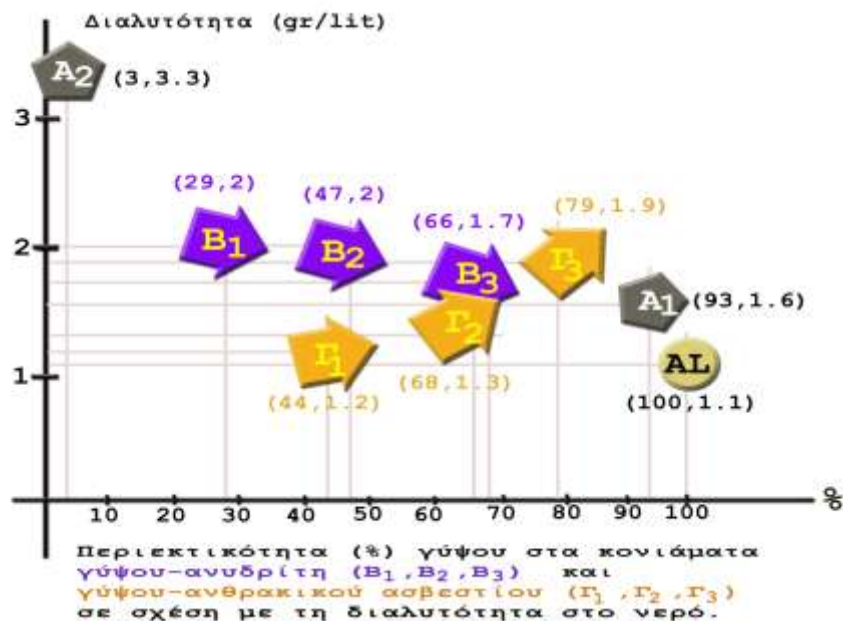
✓ Τη μεγαλύτερη διαλυτότητα από τα γυψοκονιάματα γύψου-ασβεστίτη (**Γ₁, Γ₂, Γ₃**), εμφανίζει το δοκίμιο **Γ₃**: (**1,91 g/lit**) με το μικρότερο ποσοστό ασβεστίτη (**14%**) και τη μικρότερη το δοκίμιο **Γ₁**: (**0,59 g/lit**) με το μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστίτη (**49%**).

Επισημαίνεται ότι τα δοκίμια **Γ₁** και **Γ₂**, με περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο άνω του $\square$ **30%** (**49%** και **30%** αντίστοιχα), εμφανίζουν μείωση της διαλυτότητας κατά: **-63,6%** και **-20,8%** αντίστοιχα, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο **A₁**.

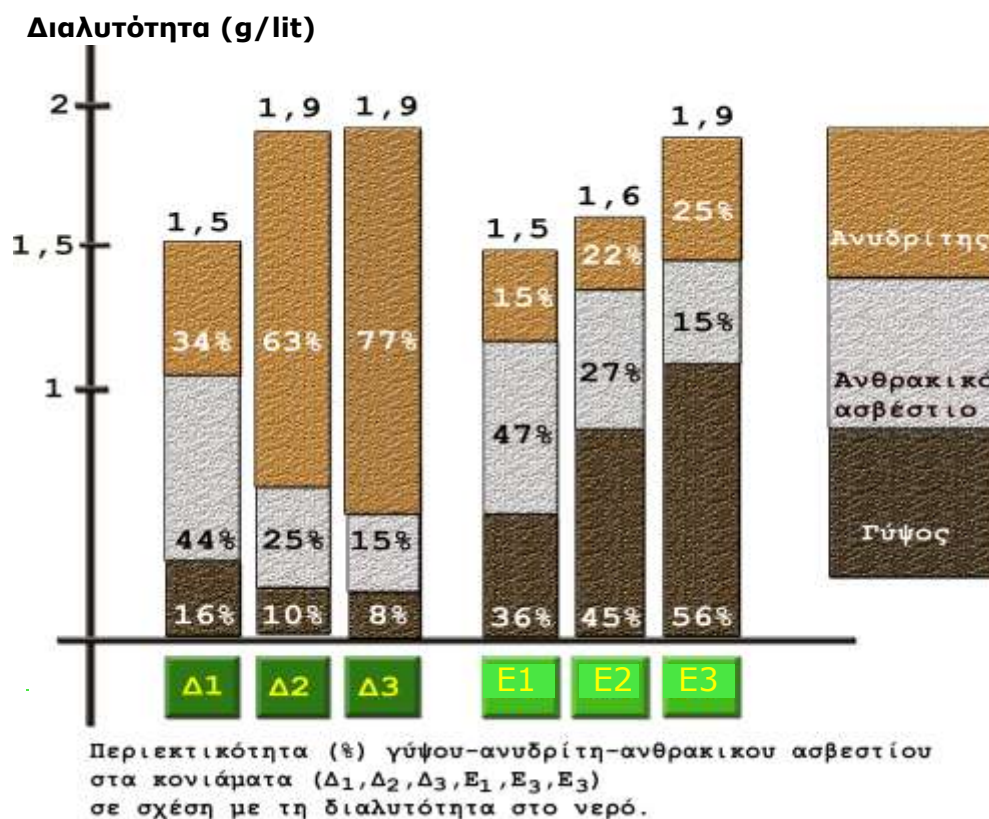
Η μεγαλύτερη διαλυτότητα του δοκιμίου **Γ₃**, πιθανώς να σχετίζεται και με την αυξημένη περιεκτικότητα του εναπομείναντος ημιανυδρίτη (6%).

✓ Από τα γυψοκονιάματα γύψου-ανυδρίτη-ασβεστίτη (**Δ₁, Δ₂, Δ₃, E₁, E₂, E₃**), τη μεγαλύτερη διαλυτότητα εμφανίζει το δοκίμιο **Δ₃**: (**1,90 g/lit**) που περιέχει μικρή ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου (**15%**) και τη μεγαλύτερη ποσότητα ανυδρίτη (**77%**), ενώ τη μικρότερη διαλυτότητα εμφανίζει το δοκίμιο **E₁**: (**1,46 g/lit**), με τη μικρότερη ποσότητα ανυδρίτη (**15%**) και τη μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου (**47%**). Επισημαίνεται ότι τα δοκίμια **Δ₁**, και **E₁** με περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο άνω του $\square$ **45%** (**44%** και **47%** αντίστοιχα), και περιεκτικότητα σε ανυδρίτη μικρότερη από $\square$ **35%** (**34%** και **15%** αντίστοιχα), εμφανίζουν μείωση της διαλυτότητας κατά: **-7,84%** και **-10,6%** αντίστοιχα, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο **A₁**.

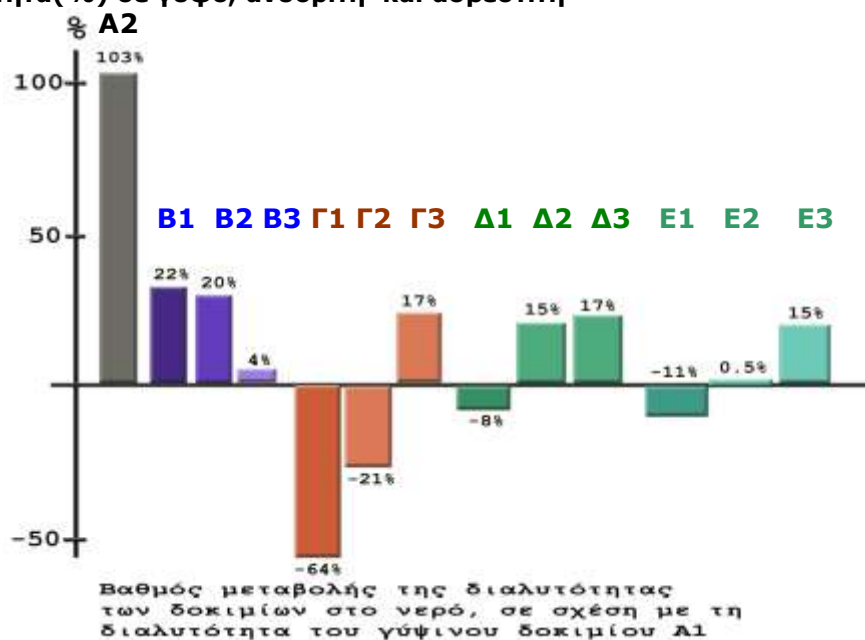
Τα παραπάνω συμπεράσματα των μετρήσεων διαλυτότητας σε σχέση με την ορυκτολογική σύσταση των δοκιμίων, αποτυπώνονται στα διαγράμματα: 15, 16, 17 και 18.



Δ. 15 Διαλυτότητα (g/lit) γυψοκονιαμάτων A1.A2, B1,B2,B3,Γ1,Γ2,Γ3, σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα(%) σε γύψο



Δ. 16 Διαλυτότητα (g/lit) γυψοκονιαμάτων Δ1, Δ2, Δ3, E1, E2, E3 σε σχέση με την περιεκτικότητα(%) σε γύψο, ανυδρίτη και ασβεστίτη



Δ. 17 Βαθμός (%) μεταβολής της διαλυτότητας των γυψοκονιαμάτων στο νερό, σε σχέση με τη διαλυτότητα του γύψινου δοκιμίου A1

Δ.18 Σύγκριση αποτελεσμάτων διαλυτότητας, με τη μέτρηση της απώλειας υλικού κατά τη διάλυση των γυψοκονιαμάτων στο νερό και με τη μέτρηση παραγωγής διαλυτών αλάτων

Η αύξηση της διαλυτότητας της γύψου (**A₁: 1,627 g/lit**), με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ανυδρίτη (**K_{sp}=9,1.10⁻⁶**), ή τη μείωση της περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο (**K_{sp}=2,8.10⁻⁹**)., αποδίδεται στη διαφορά των σταθερών του γινομένου διαλυτότητας (**K_{sp}**) των αδρανών υλικών.

Η διαλυτότητα του αλάβαστρου μετρήθηκε με την ίδια μέθοδο (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ) στην τιμή: **1,1 g/lit**.

Από τη σύγκριση των τιμών διαλυτότητας των γυψοκονιαμάτων μέσω του προσδιορισμού της απώλειας βάρους και της παραγωγής διαλυτών αλάτων, παρατηρείται ότι και στις δυο μεθόδους, οι μετρήσεις επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα της συσχέτισης τους με την ορυκτολογική σύσταση των δοκιμίων.

Οι συνολικά αυξημένες τιμές διαλυτότητας της μεθόδου μέτρησης της απώλειας βάρους των δοκιμίων, οφείλονται και στην απομάκρυνση δυσδιάλυτων συστατικών, που αδυνατεί να προσδιορίσει η μέθοδος μέτρησης των διαλυτών αλάτων. Η διαφορά των μετρήσεων, πέραν του σφάλματος που οφείλεται σε διαφορετικούς τρόπους μέτρησης, αντιστοιχεί στην ποσότητα των δυσδιάλυτων συστατικών που απομακρύνονται από τα δοκίμια.

2.2.6 Μέτρηση αντοχής γυψοκονιαμάτων σε συνθήκες τεχνητής γήρανσης

Η χρήση γυψοκονιαμάτων για τη στήριξη αλαβάστρων σε εξωτερικούς χώρους, απαιτεί σταθερότητα και αντοχή στις εναλλαγές των διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος, όπως οι θερμοϋγρασιακές μεταβολές, η διαβροχή, τα άλατα και οι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές. Επιπλέον, τα γυψοκονιάματα κατά τη γήρανσή τους δεν πρέπει να παράγουν υποπροϊόντα διαβρωτικά για το πέτρινο υλικό.

Επίσης μια βασική απαίτηση που πρέπει να πληρούν τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη συντήρηση των μνημείων πολιτισμού, είναι η αντιστρεψιμότητά τους.

Για τη ρύθμιση των παραμέτρων τεχνητής γήρανσης, γίνεται προσομοίωση των κλιματικών συνθηκών στην περιοχή του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού, από ετήσια στατιστικά στοιχεία του νέου μετεωρολογικού σταθμού Μοιρών (Έναρξη λειτουργίας τον Σεπτέμβριο του 2009), που αναγράφονται στον πίνακα-20.

		Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Χειμώνας	Άνοιξη
Θερμοκρασία (C°)	Μέγιστη	40,7	34,1	25,1	34,6
	Ελάχιστη	24,3	12,6	0,6	2,4
Βροχόπτωση (mm)		0	187,6	290	6

Π.20 Στατιστικά κλιματικά δεδομένα μετεωρολογικού σταθμού Μοιρών

Η θερμοκρασία των αστέγαστων αλαβάστρων στον αρχαιολογικό χώρο της Φαιστού, τους καλοκαιρινούς μήνες, μπορεί να ανέλθει στους 65°C [Λαμπρόπουλος Β. 1999].

Στα πειράματα γήρανσης διερευνάται:

- Η αντοχή των γυψοκονιαμάτων στις θερμοϋγρασιακές μεταβολές μέσω μετρήσεων απώλειας υλικού και σύγκρισης στερεομικροσκοπικών φωτογραφιών πριν και μετά τη γήρανση σε θάλαμο θερμοϋγρασιακών μεταβολών, καθώς και ο βαθμός μείωσης της αντοχής των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A₁. Επίσης διερευνάται η αντιστρεψιμότητα των γυψοκονιαμάτων, μετά τη γήρανση.

- Η αντοχή των γυψοκονιαμάτων, στη διαβρωτική δράση του χλωριούχου νατρίου, μέσω μετρήσεων απώλειας υλικού και σύγκρισης στερεομικροσκοπικών φωτογραφιών πριν και μετά την έκθεση τους σε θάλαμο αλατονέφωσης.

Ο αρχαιολογικός χώρος της Φαιστού απέχει μόλις 10Km από την ακτογραμμή και συμβαίνει μεταφορά διαλυτών αλάτων μέσω της αλατονέφωσης από τη θάλασσα. Επιπλέον διερευνάται ο βαθμός μείωσης της αντοχής των σύνθετων γυψοκονιαμάτων σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A₁, πριν και μετά την έκθεση των δοκιμίων σε θάλαμο αλατονέφωσης.

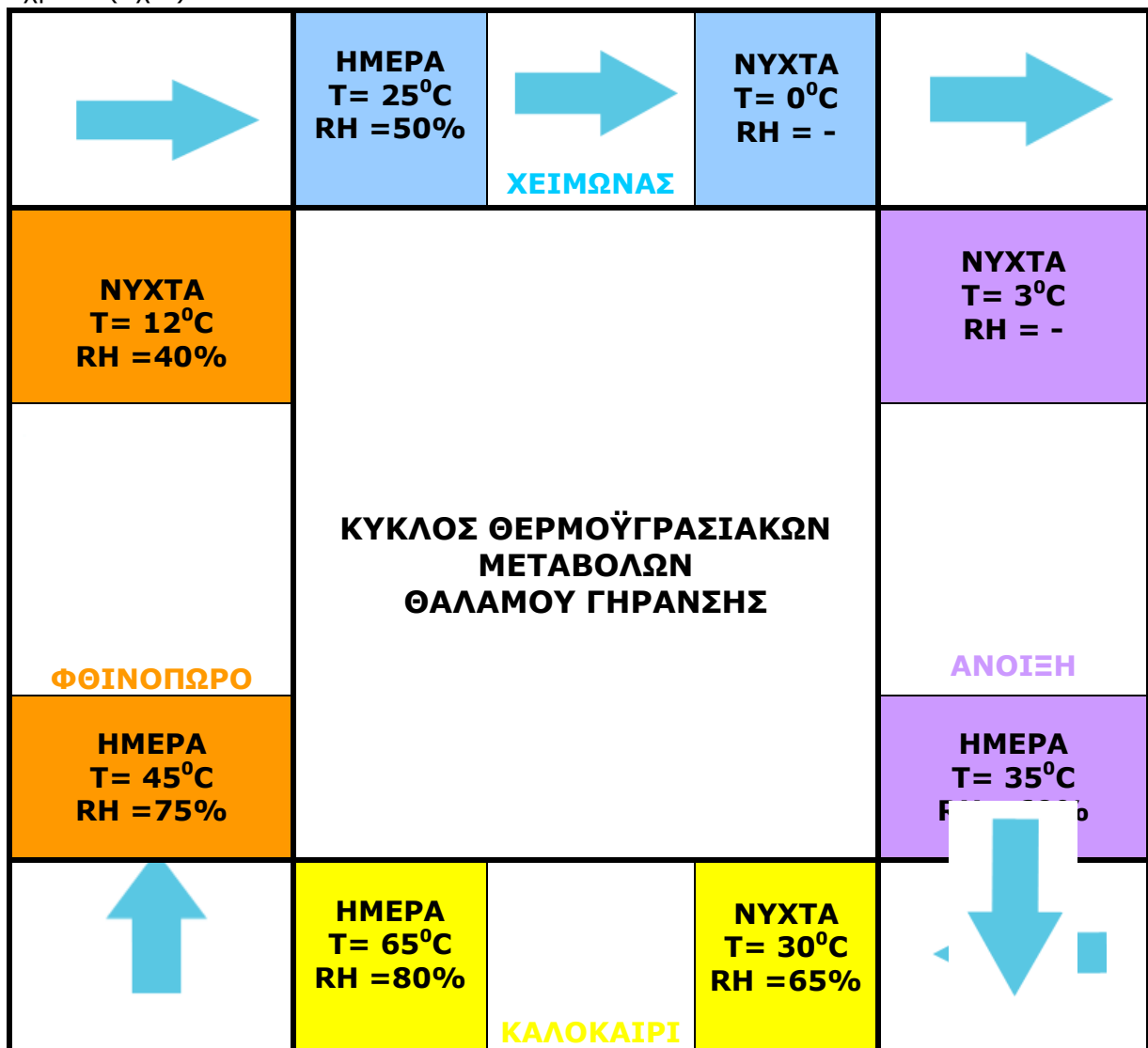
- Η αντοχή των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, ο βαθμός μείωσης της αντοχής τους σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A₁, μέσω μετρήσεων απώλειας υλικού και σύγκρισης στερεομικροσκοπικών φωτογραφιών πριν και μετά τη γήρανση και η αντιστρεψιμότητά τους, μετά από 6 μήνες παραμονής τους σε φυσικές διαβρωτικές συνθήκες, στο περιβάλλον του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού.

Επίσης διερευνάται η αντιστρεψιμότητα κατά την προσπάθεια αφαίρεσης των γυψοκονιαμάτων από το αλαβάστρινο υπόστρωμα, μετά τη γήρανση.

2.2.6.1 Μέτρηση αντοχής γυψοκονιαμάτων σε θερμοϋγρασιακές μεταβολές και διαβροχή

Για την διερεύνηση της αντοχής των γυψοκονιαμάτων κατασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια ίδιων διαστάσεων (2,5X2,5X2,5cm), τα οποία αφού ζυγίστηκαν και φωτογραφήθηκαν σε στερεομικροσκόπιο, τοποθετήθηκαν σε θάλαμο γήρανσης, σε πρόγραμμα επαναλαμβανόμενων θερμοϋγρασιακών κύκλων και διαβροχής.

Επειδή οι συνθήκες διάβρωσης στον αρχαιολογικό χώρο της Φαιστού, δεν οφείλονται σε ακραίες θερμοϋγρασιακές μεταβολές, αλλά στις εναλλαγές των θερμοϋγρασιακών συνθηκών, κυρίως μεταξύ μέρας και νύχτας, ο κύκλος του θαλάμου γήρανσης προγραμματίζεται σε θερμοϋγρασιακές μεταβολές μεταξύ μέρας και νύχτας κάθε εποχής, με κατά το δυνατόν μικρότερους χρόνους παραμονής και παραπλήσιες θερμοκρασίες μετάβασης σε κάθε στάδιο, έτσι ώστε να πραγματοποιείται στον ελάχιστο χρόνο (Σχ.6).



Σχ.6 Προγραμματισμός κύκλου θερμοκρασιακών και εναλλαγών υγρασίας, θαλάμου γήρανσης

Αν η χρονική μετάβαση κάθε μιας από τις 8 θερμοϋγρασιακές εναλλαγές διαρκεί 30 min και η παραμονή σε κάθε ένα από τα 8 στάδια του κύκλου 20 min (διάρκεια κύκλου: 400min), τότε οι 25 μέρες τεχνητής γήρανσης, ισοδυναμούν με 1 χρόνο διάβρωσης σε φυσικές συνθήκες.

Οι μετρήσεις των πειραμάτων τεχνητής και φυσικής γήρανσης συγκρίνονται για τη διαπίστωση της χρονικής αντιστοιχίας του προγραμματισμού του θαλάμου γήρανσης, σε σχέση με τις συνθήκες διάβρωσης.

Όταν η απώλεια βάρους των δοκιμών σταθεροποιείται εκτός των ορίων του σφάλματος, καταγράφεται μικροσκοπικά η φθορά της επιφάνειας τους, και στον κύκλο γήρανσης προστίθενται περίοδοι διαβροχής (φθινόπωρο, χειμώνας, άνοιξη), που καθορίζονται από τα ποσοστά βροχόπτωσης των μετεωρολογικών δεδομένων.

Η αντοχή των γυψοκονιαμάτων υπολογίζεται από το μέσο όρο ($\Delta\bar{m}_i(\%)$) μετρήσεων απώλειας βάρους (Δm_i) των δοκιμών, έπειτα από κανονικοποίηση ($\Delta m_i(\%)$)

από τις σχέσεις: $\Delta m_i(\%) = \frac{\Delta m_i}{m_0} \times 100$, (m_0 = βάρος των δοκιμών πριν τη γήρανση)

$$\text{και} \quad \Delta\bar{m}_i(\%) = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta m_i(\%)}{3}, \quad (i=1,2,3)$$

Ο βαθμός αντοχής των σύνθετων γυψοκονιαμάτων σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A_1 , υπολογίζεται από τη σχέση: $\frac{\Delta\bar{m}_i(\%) - \Delta\bar{m}_{A_1}(\%)}{\Delta\bar{m}_{A_1}(\%)}$, ($i=1,2,3$), όπου:

$\Delta m_{A_1}(\%)$: ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους του γύψινου δοκιμίου A_1 , μετά από κανονικοποίηση του βάρους, και

$\Delta\bar{m}_i(\%)$: ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, μετά από κανονικοποίηση του βάρους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, του θαλάμου γήρανσης δε αξιοποιήθηκαν, λόγω ελαττωματικής του λειτουργίας.

2.2.6.2 Μέτρηση της αντοχής των γυψοκονιαμάτων, στη δράση των διαλυτών αλάτων

Για την διερεύνηση της αντοχής των γυψοκονιαμάτων κατασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια ίδιων διαστάσεων (2,5X2,5X2,5cm), τα οποία αφού ζυγίστηκαν και φωτογραφήθηκαν σε στερεομικροσκόπιο, τοποθετήθηκαν σε θάλαμο αλατονέφωσης με κύκλους ψεκασμού υδατικού διαλύματος NaCl (2% m/V).

Η κρυσταλλοποίηση του χλωριούχου νατρίου, για θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C, συμβαίνει για σχετική υγρασία RH>75,3%. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του άλατος στους πόρους υπερβεί το σημείο κορεσμού του (6,1M), εναποτίθεται ανεξάρτητα από το ποσοστό υγρασίας και η κρυσταλλοποίηση συνοδεύεται από ενυδάτωση, που επίσης προκαλεί μεταβολές του όγκου.

Η διάβρωση από τη δράση του NaCl, διαπιστώνεται με τη μέτρηση της απώλειας βάρους των δοκιμών και τη σύγκριση της φθοράς της επιφάνειας τους πριν και μετά την πειραματική διαδικασία και τεκμηριώνεται φωτογραφικά.

Η αντοχή των γυψοκονιαμάτων υπολογίζεται από το μέσο όρο ($\Delta\bar{m}_i(\%)$) μετρήσεων απώλειας βάρους (Δm_i) των δοκιμών, έπειτα από κανονικοποίηση ($\Delta m_i(\%)$)

από τις σχέσεις: $\Delta m_i(\%) = \frac{\Delta m_i}{m_0} \times 100$, (m_0 = βάρος των δοκιμών πριν τη γήρανση)

$$\text{και} \quad \Delta\bar{m}_i(\%) = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta m_i(\%)}{3}, \quad (i=1,2,3)$$

Ο βαθμός αντοχής των σύνθετων γυψοκονιαμάτων σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A₁, υπολογίζεται από τη σχέση: $\frac{\Delta\bar{m}_i(\%) - \Delta\bar{m}_{A1}(\%)}{\Delta m_{A1}(\%)}$, (i=1,2,3), όπου:

$\Delta m_{A1}(\%)$: ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους του γύψινου δοκιμίου A₁, μετά από κανονικοποίηση του βάρους, και

$\Delta\bar{m}_i(\%)$: ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, μετά από κανονικοποίηση του βάρους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του θαλάμου αλατονέφωσης δε αξιοποιήθηκαν, λόγω ελαττωματικής του λειτουργίας.

2.2.7 Μέτρηση αντοχής γυψοκονιαμάτων σε συνθήκες φυσικής γήρανσης

Για την διερεύνηση της αντοχής των γυψοκονιαμάτων κατασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια ίδιων διαστάσεων (2,5X2,5X2,5cm), τα οποία αφού ζυγίστηκαν και φωτογραφήθηκαν σε στερεομικροσκόπιο, τοποθετήθηκαν στο έδαφος, στις φυσικές διαβρωτικές συνθήκες του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού, έκθετα στο βρόχινο νερό και στην ηλιακή ακτινοβολία, για χρονικό διάστημα 6 μηνών, από τον Φεβρουάριο έως και τον Ιούλιο του έτους 2010. Κατά την χρονική αυτή περίοδο, σύμφωνα με τα κλιματικά δεδομένα του μετεωρολογικού σταθμού Μοιρών, η ελάχιστη και η μέγιστη θερμοκρασία ήταν 7,5°C και 35,2°C αντίστοιχα, ενώ το ποσοστό βροχόπτωσης 55,8 mm.

Η αντοχή των γυψοκονιαμάτων υπολογίζεται από την απώλεια βάρους (Δm) των δοκιμίων, έπειτα από κανονικοποίηση (Δm (%)) από τη σχέση:

$$\Delta m_i(\%) = \frac{\Delta m_i}{m_0} \times 100, \quad (m_0 = \text{βάρος των δοκιμίων πριν τη γήρανση})$$

Ο βαθμός αντοχής των σύνθετων γυψοκονιαμάτων σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A₁, υπολογίζεται από τη σχέση: $\frac{\Delta m(\%) - \Delta m_{A1}(\%)}{\Delta m_{A1}(\%)} \times 100$, όπου:

$\Delta m_{A1}(\%)$: η απώλεια βάρους του γύψινου δοκιμίου A₁, μετά από κανονικοποίηση του βάρους, και

$\Delta m(\%)$: οι μετρήσεις απώλειας βάρους των σύνθετων γυψοκονιαμάτων, μετά από κανονικοποίηση του βάρους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, αναγράφονται στους πίνακες: 21,22.

	m_0	Απώλεια υλικού Δm (g)	Απώλεια υλικού Δm (%) (g/100g υλικού)	Βαθμός αντοχής σε φυσική γήρανση σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A ₁ (%)
A1	19,53	0,576	2,95	
A2	19,21	4,432	23,1	-683
B1	15,38	3,111	20,2	-585
B2	16,23	1,951	12,0	-307
B3	20,73	1,739	8,60	-192
Γ1	14,21	0,573	4,03	-36,6
Γ2	12,71	0,681	5,36	-81,7
Γ3	15,72	1,719	10,9	-269
Δ1	12,64	1,403	11,1	-276
Δ2	15,98	1,882	11,8	-276
Δ3	13,71	1,999	14,6	-395
Ε1	12,71	1,222	14,3	-385
Ε2	12,34	1,421	11,5	-290
Ε3	11,78	1,681	9,61	-226

Π. 21 Μετρήσεις απώλειας μάζας (g/100g υλικού) σε φυσικές διαβρωτικές συνθήκες και υπολογισμός του βαθμού(%) αντοχής σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A1

Υπολογισμός της αντοχής των γυψοκονιαμάτων, μετά από φυσική γήρανση στις διαβρωτικές συνθήκες της Φαιστού, σε σχέση με την ορυκτολογική(%) σύσταση (XRD)των δοκιμίων									
a/a	CaSO ₄ ·2 H ₂ O	CaSO ₄	CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂	ΑΠΩΛΕΙΑ ΥΛΙΚΟΥ (Δm) (%)	Βαθμός αντοχής σε φυσική γήρανση σε σχέση με το γύψινο δοκίμιο A ₁ (%)
A1	93		6,0			1,0		2,95	
A2	3,0	92	2,0				3,0	23,1	-683
B1	29	70	1,0					20,2	-585
B2	47	49					4,0	12,0	-307
B3	66	29				3,0	2,0	8,60	-192
Γ1	44			49	5,0	2,0		4,03	-36,6
Γ2	68			30	2,0			5,36	-81,7
Γ3	79		6,0	14		1,0		10,9	-269
Δ1	16	34		44	6,0			11,1	-276
Δ2	10	63		25	2,0			11,8	-276
Δ3	8	77		15				14,6	-395
E1	36	15		47		2,0		14,3	-385
E2	45	22		27	3,0	3,0		11,5	-290
E3	56	25		15	2,0	2,0		9,61	-226

Π. 22 Μετρήσεις απώλειας μάζας (g/100g υλικού) σε φυσικές διαβρωτικές συνθήκες και υπολογισμός του βαθμού(%) αντοχής συγκριτικά με το γύψινο δοκίμιο A1, σε σχέση με την ορυκτολογική σύσταση των γυψοκονιαμάτων

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φυσικής γήρανσης, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

✓ Όλα τα σύνθετα γυψοκονιάματα εμφανίζουν αυξημένη απώλεια υλικού, συγκριτικά με το γύψινο δοκίμιο **A₁(:2,95 g/100g υλικού)**. Τη μεγαλύτερη απώλεια υλικού σε συνθήκες φυσικής γήρανσης εμφανίζει το δοκίμιο **A₂(:23,1 g/100g υλικού)** με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ανυδρίτη (**92%**) και τη μικρότερη το δοκίμιο **Γ₁(:4,03 g/100g υλικού)** με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασβεστίτη (**49%**).

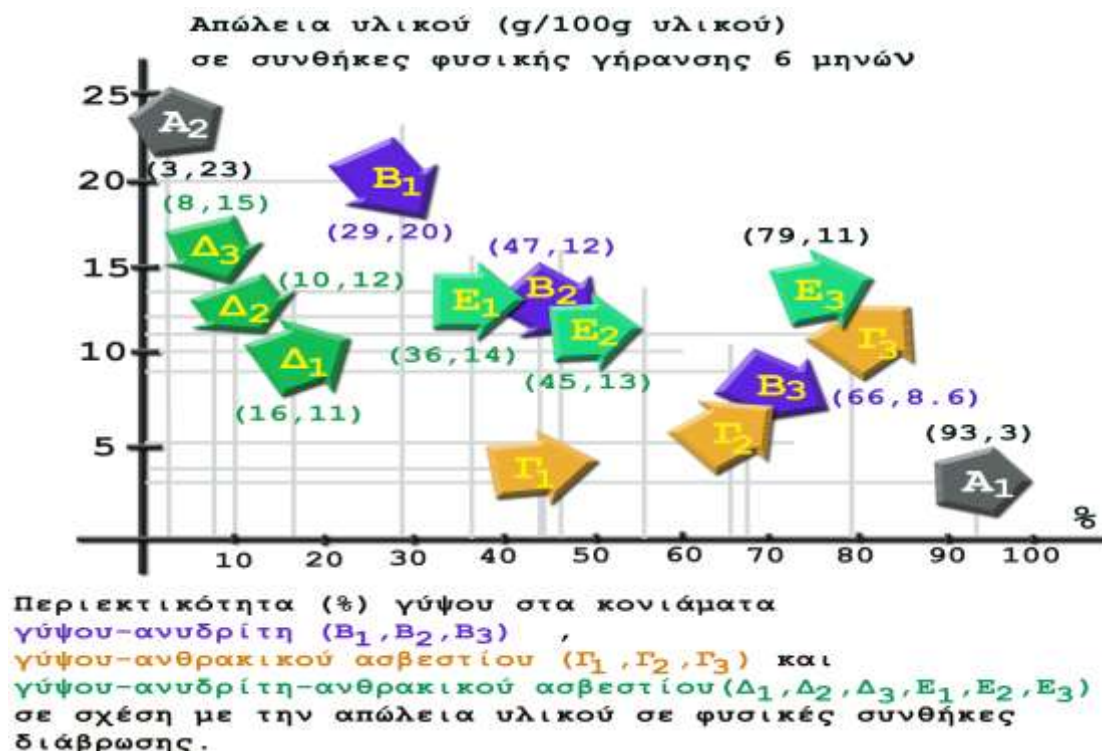
✓ Η αντοχή σε φυσική γήρανση μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των σύνθετων γυψοκονιαμάτων σε ανυδρίτη και αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του ανθρακικού ασβεστίου.

✓ Από τα γυψοκονιάματα (**A₂, B₁, B₂, B₃**) γύψου-ανυδρίτη, τη μικρότερη αντοχή εμφανίζει το δοκίμιο **A₂(:23,1 g/100g υλικού)** με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ανυδρίτη (**92%**) και τη μεγαλύτερη το δοκίμιο **B₃(:8,6 g/100g υλικού)** με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε ανυδρίτη(**29%**).

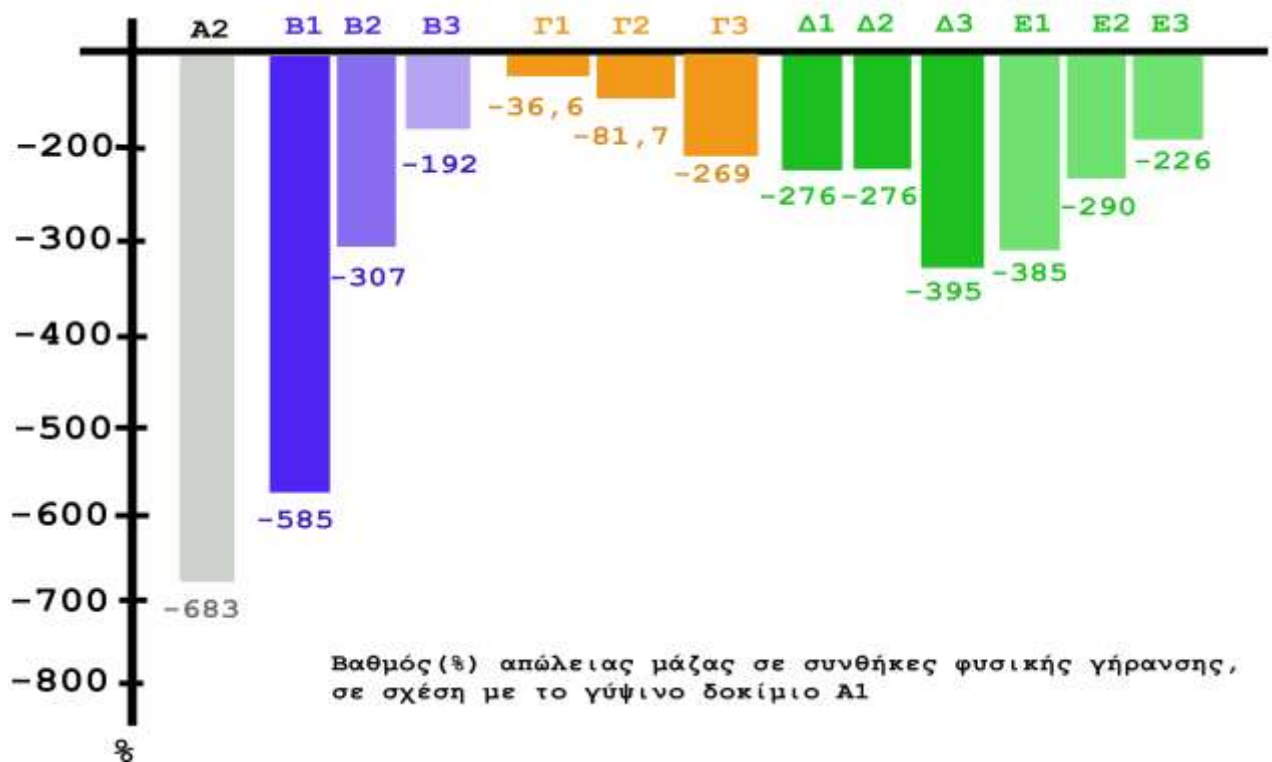
✓ Από τα γυψοκονιάματα (**Γ₁, Γ₂, Γ₃**) γύψου-ασβεστίτη, τη μικρότερη αντοχή εμφανίζει το δοκίμιο **Γ₃(:10,9 g/100g υλικού)** με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο (**14%**) και τη μεγαλύτερη το δοκίμιο **Γ₁(:4,03 g/100g υλικού)** με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασβεστίτη (**49%**).

✓ Από τα γυψοκονιάματα (**Δ₁, Δ₂, Δ₃, E₁, E₂, E₃**) γύψου-ανυδρίτη-ασβεστίτη, τη μικρότερη αντοχή εμφανίζει το δοκίμιο **Δ₃(:14,6 g/100g υλικού)** με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε γύψο (**8%**) και τη μεγαλύτερη το δοκίμιο **E₃(:9,61 g/100g υλικού)** με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε γύψο (**56%**).

Τα παραπάνω συμπεράσματα των μετρήσεων απώλειας υλικού σε συνθήκες φυσικής γήρανσης, αποτυπώνονται στα διαγράμματα: 19,20.



Δ.19 Μετρήσεις απώλειας μάζας (απώλεια μάζας(g) / 100 g υλικού) σε συνθήκες φυσικής γήρανσης, σε σχέση με την περιεκτικότητα(%) γύψου



Δ.20 Βαθμός(%) απώλειας μάζας σε συνθήκες φυσικής γήρανσης, συγκριτικά με το γύψινο δοκίμιο Α1

Επειδή τα αποτελέσματα των μετρήσεων φυσικής γήρανσης είναι αντίστοιχα των μετρήσεων της υδροδιαλυτότητας των γυψοκονιαμάτων, συμπεραίνεται ότι η απώλεια υλικού οφείλεται κατά κύριο λόγο στη διαλυτική δράση του βρόχινου νερού. Η σύγκριση των μετρήσεων φυσικής γήρανσης με τις μετρήσεις απώλειας υλικού με διαβροχή ποσότητας ύδατος αντίστοιχης των 55,8mm βρόχινου νερού σε θάλαμο τεχνητής γήρανσης, θα επιβεβαιώσει το παραπάνω συμπέρασμα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ

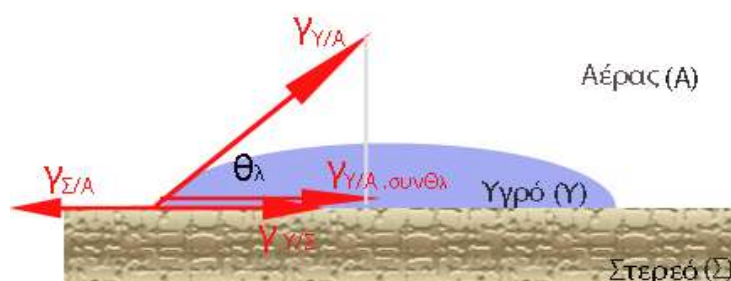
Η υδροφοβικότητα ενός υλικού εξαρτάται από τις αναπτυσσόμενες διεπιφανειακές τάσεις, μεταξύ του νερού και της επιφάνειάς του, ως αποτέλεσμα των εμφανιζόμενων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Η αξιολόγηση της υδροφοβικότητας ενός υλικού, γίνεται με τη μέτρηση της γωνίας και της υστέρησης της γωνίας επαφής, σταγονιδίων νερού που εναποτίθενται στην επιφάνεια του.

Η μηχανιστική επίδραση της τραχύτητας στην υδροφοβικότητα μιας επιφάνειας εξετάζεται από τα θεωρητικά μοντέλα Wenzel και Cassie-Baxter.

Γωνία και υστέρηση γωνίας επαφής

Ο βαθμός εφάπλωσης ενός υγρού σε μια στερεή και ιδανικά λεία επιφάνεια, εξαρτάται από τις αναπτυσσόμενες διεπιφανειακές τάσεις, ως αποτέλεσμα των εμφανιζόμενων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

Ο βαθμός εφάπλωσης ενός υγρού στην ιδανικά λεία επιφάνεια ενός στερεού, αξιολογείται από το σχήμα εναποτιθέμενων μικρών σταγόνων υγρού αμελητέου βάρους, μέσω της γωνίας επαφής (θ_λ) που σχηματίζει η εφαιπτομένη της επικαθήμενης σταγόνας σε κατάσταση ισορροπίας, στην τριεπιφάνεια στερεού, υγρού και αέρα (Σχ.7).



Σχ.7 Σχέση γωνίας επαφής ($0^\circ < \hat{\theta}_\lambda < 180^\circ$) και διεπιφανειακών τάσεων

Στην κατάσταση ισορροπίας, όπου η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος ελαχιστοποιείται, οι διεπιφανειακές τάσεις Υγρού-Αερίου ($\gamma_{Y/A}$), Υγρού-Στερεού ($\gamma_{Y/\Sigma}$) και Στερεού-Αερίου ($\gamma_{\Sigma/A}$), συνδέονται με τη γωνία επαφής θ_λ , μέσω της εξίσωσης του Young:

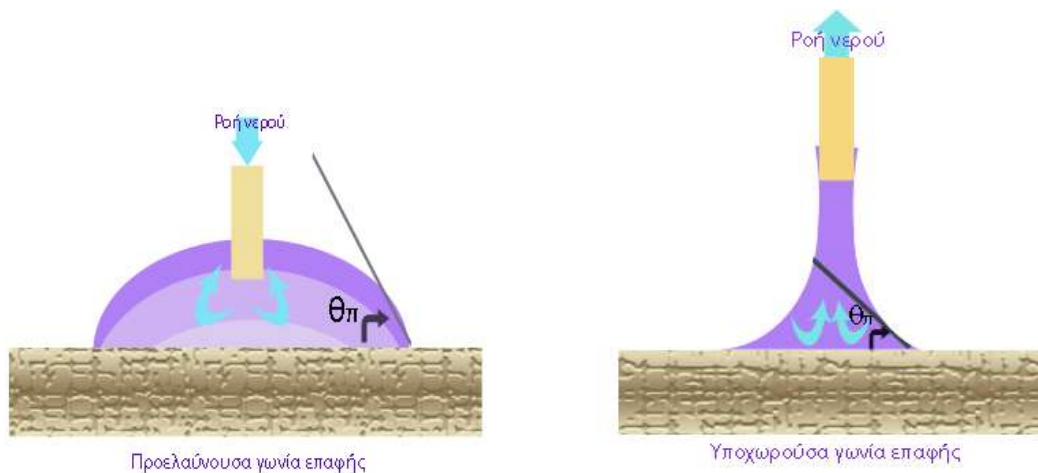
$$\gamma_{\Sigma/A} = \gamma_{Y/\Sigma} + \gamma_{Y/A} \cdot \sin \hat{\theta}_\lambda \Leftrightarrow \sin \hat{\theta}_\lambda = \frac{\gamma_{\Sigma/A} - \gamma_{Y/\Sigma}}{\gamma_{Y/A}}$$

Επειδή οι ακραίες καταστάσεις της πλήρους διαβροχής ($\hat{\theta}_\lambda = 0^\circ, \sin \hat{\theta}_\lambda = 1$) και της πλήρους αδιαβροχοποίησης ($\hat{\theta}_\lambda = 180^\circ, \sin \hat{\theta}_\lambda = -1$) δεν είναι φυσικά εφικτές [Myers D. 1999], μια επιφάνεια χαρακτηρίζεται υδρόφιλη αν: $0^\circ < \hat{\theta}_\lambda < 90^\circ$, όταν: $\gamma_{\Sigma/A} > \gamma_{Y/\Sigma}$ και υδρόφοβη αν: $90^\circ < \hat{\theta}_\lambda < 180^\circ$, όταν: $\gamma_{\Sigma/A} < \gamma_{Y/\Sigma}$.

Για τις επιφάνειες που χαρακτηρίζονται ως υπερυδρόφοβες, ισχύει: $150^\circ < \hat{\theta}_\lambda < 180^\circ$.

Οι πειραματικά μετρούμενες τιμές της γωνίας επαφής απέχουν σημαντικά από την ιδανική κατάσταση της εξίσωσης του Young, γιατί οι επιφάνειες δεν είναι λείες, αλλά εμφανίζουν ετερογένειες (διαστάσεων μm) δυσχεραίνοντας την ομαλή κύλιση της σταγόνας, καθώς δημιουργούνται πολλές διαφορετικές επιτόπιες γωνίες, που προκαλούν την υστέρηση της γωνίας επαφής ($\Delta \hat{\theta}$).

Η υστέρηση της γωνίας επαφής, υπολογίζεται πειραματικά από τη διαφορά της προελαύνουσας ($\hat{\theta}_\pi$) γωνίας (*advancing contact angle*), τη στιγμή κίνησης της σταγόνας και της υποχωρούσας ($\hat{\theta}_Y$) γωνίας επαφής (*receding contact angle*) κατά την άντληση υγρού από μια σταγόνα(Σχ.8):
$$\Delta\hat{\theta} = \hat{\theta}_\pi - \hat{\theta}_Y$$

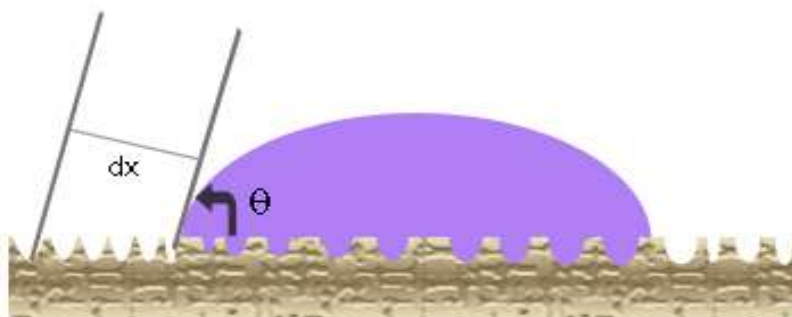


Σχ. 8 Προελαύνουσα και Υποχωρούσα γωνία επαφής

Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες χαρακτηρίζονται από στατική γωνία επαφής μεγαλύτερη των 150° , όπου το σχήμα της σταγόνας είναι σχεδόν σφαιρικό και από μικρή γωνία υστέρησης ($\Delta\hat{\theta} < 10^\circ$), ώστε να διευκολύνεται η κύλιση της σταγόνας και η απομάκρυνσή της από την επιφάνεια του στερεού.

Η επίδραση της τραχύτητας (R) και της γωνίας επαφής στις υδροφοβικές ιδιότητες μιας επιφάνειας εξηγείται από τα θεωρητικά μοντέλα *Wenzel* και *Cassie-Baxter*, που διαφοροποιούνται ως προς τον τρόπο που επαφίεται η σταγόνα, στο μικροανάγλυφο της επιφάνειας.

Μοντέλο *Wenzel*: Σύμφωνα με το μοντέλο Wenzel, η επιφάνεια επαφής στερεού-σταγόνας συμπίπτει πλήρως με την υποκείμενη μορφολογία της στερεής επιφάνειας(Σχ.9).



Σχ.9 Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου Wenzel

Η στοιχειώδης μεταβολή της επιφανειακής ενέργειας (dE) ανά μονάδα μήκους, κατά τη στοιχειώδη μετακίνηση (dx) της γραμμής επαφής της σταγόνας, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$dE = R(\gamma_{\Sigma/Y} - \gamma_{\Sigma/A}).dx + \gamma_{Y/A}.dx.\sin\hat{\theta}$$

Για τον υπολογισμό της γωνίας επαφής($\hat{\theta}$), σε υπόστρωμα με μικροανάγλυφο, η τραχύτητα ($R > 1$), υπολογίζεται ως ο λόγος του εμβαδού της πραγματικής επιφάνειας προς το εμβαδόν της λείας.

Επειδή σε κατάσταση ισορροπίας ($dE \rightarrow 0$) για λείο υπόστρωμα ($R=1$) η εξίσωση του μοντέλου Wenzel, πρέπει να καταλήγει στην εξίσωση του Young, η συσχέτιση των γωνιών επαφής σε λείο ($\hat{\theta}_\lambda$) και τραχύ ($\hat{\theta}$) υπόστρωμα, υπολογίζεται:

$$dE = 0 = R(\gamma_{\Sigma/Y} - \gamma_{\Sigma/A}).dx + \gamma_{Y/A}.dx.\sin\hat{\theta} \Leftrightarrow \gamma_{\Sigma/A} = \gamma_{\Sigma/Y} + \frac{\gamma_{Y/A}.\sin\hat{\theta}}{R} =$$

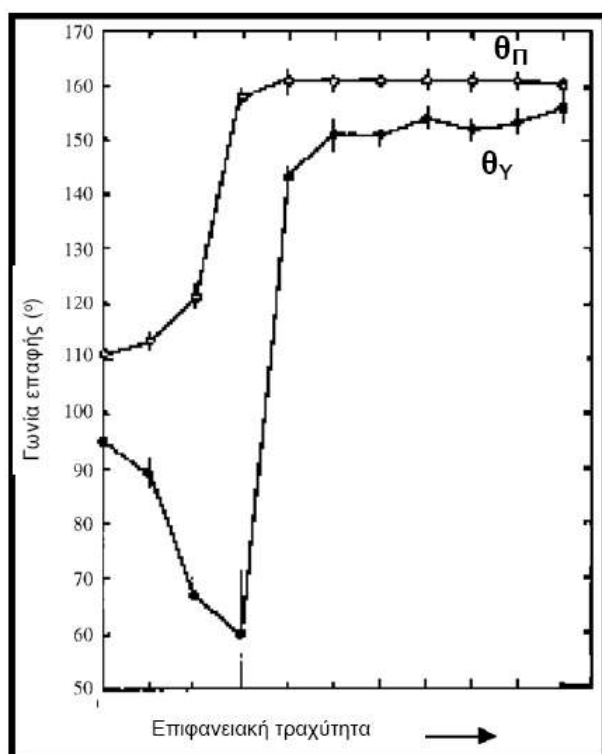
$$\gamma_{\Sigma/Y} + \gamma_{Y/A}.\sin\hat{\theta}_\lambda \text{ (Εξίσωση-Young)} \Leftrightarrow \sin\hat{\theta} = R.\sin\hat{\theta}_\lambda$$

Επειδή: $\frac{\sin\hat{\theta}}{\sin\hat{\theta}_\lambda} = R > 1$, συμπεραίνεται ότι:

- Για υδρόφιλες ($0^\circ < \hat{\theta}_\lambda < 90^\circ$) επιφάνειες ισχύει: $\hat{\theta} < \hat{\theta}_\lambda < 90^\circ$, δηλαδή η αύξηση της τραχύτητας, αυξάνει την υδροφιλία της επιφάνειας.
- Για υδρόφοβες ($90^\circ < \hat{\theta}_\lambda < 180^\circ$) επιφάνειες ισχύει: $\hat{\theta} > \hat{\theta}_\lambda > 90^\circ$, δηλαδή η αύξηση της τραχύτητας αυξάνει την υδροφοβία της επιφάνειας.

Επειδή στην περίπτωση των υδρόφοβων επιφανειών η εξίσωση Wenzel δεν αποκλείει την ανέφικτη φυσική κατάσταση της πλήρους αδιαβροχοποίησης ($\hat{\theta}=180^\circ$) για μεγάλες τιμές τραχύτητας ($R > \frac{1}{|\sin\hat{\theta}_\lambda|}$), η ισχύς της πρέπει να περιορίζεται μόνο για μέτριες τιμές της τραχύτητας.

Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από πειραματικές μετρήσεις της γωνίας υστέρησης των Johnson και Dettre (1964) σε υδρόφιλες επιφάνειες κεριού με διαφορετική τραχύτητα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα-21 που ακολουθεί.



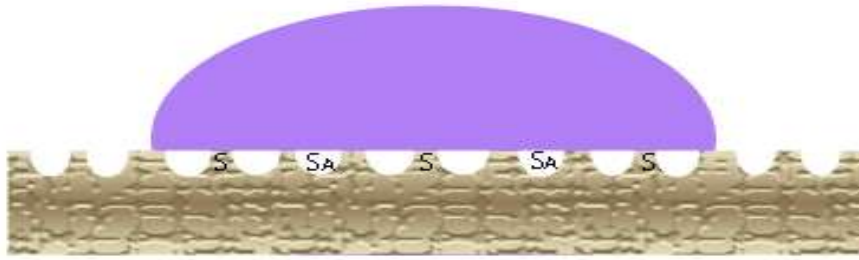
επιφάνειας κεριού [Johnson R.E, Dettre R.E 1964]

Αύξηση της υδροφιλίας, λόγω της αύξησης της γωνίας υστέρησης ($\Delta\hat{\theta} = \hat{\theta}_\pi - \hat{\theta}_Y$) παρατηρείται μόνο για τραχύτητες μικρότερες από μια κρίσιμη τιμή, από την αύξηση της προελαύνουσας γωνίας ($\hat{\theta}_\pi$) και κυρίως από τη μείωση της γωνίας υστέρησης ($\hat{\theta}_Y$), εξαιτίας της σημαντικής αλληλεπίδρασης του υγρού με το στερεό που οδηγεί σε απώλεια υγρού, επειδή η ολίσθησή του δυσχεραίνεται καθώς παραμένει προσκολλημένο στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Η μείωση της υδροφιλίας, λόγω της μείωσης της γωνίας υστέρησης από την απότομη αύξηση της προελαύνουσας και της υποχωρούσας γωνίας επαφής, για μεγαλύτερες τιμές της τραχύτητας, δεν μπορεί να εξηγηθεί με το μοντέλο Wenzel.

ία επαφής, ως συνάρτηση της τραχύτητας

Μοντέλο Cassie-Baxter: Σύμφωνα με το μοντέλο Cassie-Baxter, οι επικαθήμενες σταγόνες δεν ακολουθούν τη μορφολογία των υδρόφοβων υποστρωμάτων ($\gamma_{\Sigma/A} < \gamma_{Y/\Sigma}$), λόγω του εγκλωβισμού αέρα, που αυξάνει τη γωνία επαφής ($\hat{\theta}$) στερεού - υγρού, εφόσον η γωνία επαφής οποιουδήποτε υγρού και αέρα είναι 180° , όπως φαίνεται στο σχήμα-10.



Σχ. 10 Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου Cassie-Baxter

Η γωνία επαφής ($\hat{\theta}$) υπολογίζεται από τη στοιχειώδη μεταβολή της επιφανειακής ενέργειας (dE) ανά μονάδα μήκους, κατά τη στοιχειώδη μετακίνηση (dx) της γραμμής επαφής της σταγόνας σε υπόστρωμα με περιοχές επαφής υγρού – στερεού (S) και παγιδευμένου αέρα ($S_A = 1 - S$):

$$dE = S(\gamma_{\Sigma/Y} - \gamma_{\Sigma/A}).dx + S_A(\gamma_{\Sigma/Y} - \gamma_{\Sigma/A}).dx + \gamma_{Y/A} dx \cdot \sin \hat{\theta}$$

Αν $\hat{\theta}_s$ και $\hat{\theta}_A (= 180^\circ)$ οι γωνίες επαφής του υγρού, στις περιοχές S και S_A αντίστοιχα, η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$dE = S(\gamma_{\Sigma/Y} - \gamma_{\Sigma/A}).dx + S \cdot \gamma_{Y/A} dx \cdot \sin \hat{\theta}_s + S_A(\gamma_{\Sigma/Y} - \gamma_{\Sigma/A}).dx + S_A \cdot \gamma_{Y/A} dx \cdot \sin \hat{\theta}_A$$

Στην κατάσταση ισορροπίας ($dE \rightarrow 0$), ισχύει:

$$\sin \hat{\theta} = S \cdot \sin \hat{\theta}_s + S_A \cdot \sin \hat{\theta}_A = S \cdot \sin \hat{\theta}_s + (1 - S) \cdot \sin 180^\circ \Leftrightarrow$$

$$\sin \hat{\theta} = -1 + S \cdot (\sin \hat{\theta}_s + 1) \Leftrightarrow \frac{1 + \sin \hat{\theta}}{1 + \sin \hat{\theta}_s} = S \leq 1$$

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, η υδροφοβικότητα της επιφάνειας αυξάνεται ($\hat{\theta} > \hat{\theta}_s$), επειδή $90^\circ < \hat{\theta}_s < 180^\circ$ και $-1 < \sin \hat{\theta}_s < 0$.

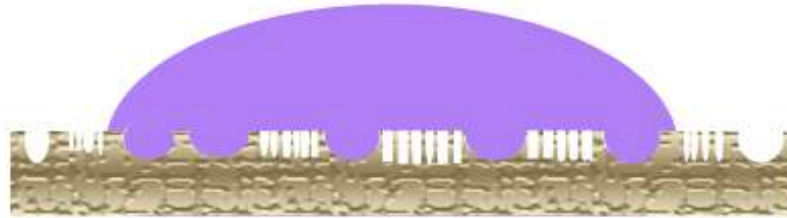
Επιπλέον, η παγίδευση αέρα κάτω από την επιφάνεια της σταγόνας, δικαιολογεί τη ραγδαία μείωση της γωνίας υστέρησης του διαγράμματος(21) της γωνίας επαφής – τραχύτητας των Johnson και Dettre, πάνω από μια κρίσιμη τιμή αύξησης της τραχύτητας της επιφάνειας, εφόσον δημιουργείται μια κατάσταση όπου μειώνεται περαιτέρω η ενέργεια του συστήματος.

Με σύγκριση των εξισώσεων των μοντέλων Wenzel ($\sin \hat{\theta} < R \cdot \sin \hat{\theta}_s$) και Cassie – Baxter ($\sin \hat{\theta} < -1 + S \cdot (\sin \hat{\theta}_s + 1)$) σε κατάσταση επίτευξης ισορροπίας, συμπεραίνεται ότι

η κατάσταση Cassie–Baxter είναι ενεργειακά πιθανότερη, όταν ισχύει: $\sin \hat{\theta}_s < \frac{S-1}{R-S}$.

Για υδρόφιλα υποστρώματα ($0^\circ < \hat{\theta} < 90^\circ$) από την εξίσωση του μοντέλου Cassie–Baxter: $\frac{1 + \sin \hat{\theta}}{1 + \sin \hat{\theta}_s} = S > 1$, συμπεραίνεται ότι: $\hat{\theta} < \hat{\theta}_s$.

Επομένως η αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, αυξάνει την ικανότητα διαβροχής της, σε συμφωνία με το μοντέλο Wenzel.



Σχ. 11 Σχηματική απεικόνιση μικτής κατάστασης των μοντέλων Wenzel και Cassie-Baxter

Συνύπαρξη των καταστάσεων Wenzel και Cassie-Baxter(Σχ.11) παρατηρείται όταν οι επιφάνειες εμφανίζουν διαφορετικές τιμές τραχύτητας. Η δύναμη *Laplace* εμποδίζει τη διείσδυση νερού στις μικρότερες ανωμαλίες του ανάγλυφου (μοντέλο Cassie-Baxter) ενώ επιτρέπει τη διαβροχή των μεγαλύτερων (μοντέλο Wenzel) κάτω από μια τιμή της επιφανειακής τραχύτητας.

Ένα επιπλέον στοιχείο που θα μπορούσε να ενοποιήσει τις δύο θεωρίες, είναι το μέγεθος των σταγόνων του νερού, σε συνάρτηση με την πίεση, τη θερμοκρασία και τη διεπιφανειακή τάση. Το μέσο μέγεθος των σταγόνων της βροχής είναι 2mm, των σταγονιδίων της υγρασίας 0,02mm, ενώ το μικρότερο σταγονίδιο νερού, δεν μπορεί να είναι μικρότερο των 0,2μm [Cloud condensation nuclei -CCNs]. Αυτό σημαίνει ότι για μικροανάγλυφο με μικροκοιλότητες άνω των 0,2 μm, η σταγόνα νερού εφάπτεται πλήρως στο υπόστρωμα (μοντέλο Wenzel) , ενώ για μικροκοιλότητες μικρότερες των 0,2 μm, η σταγόνα επαφύεται στο υπόστρωμα μέσω φυσαλίδων εγκλωβισμένου αέρα (μοντέλο Cassie-Baxter).

1.2 ΥΔΡΟΦΟΒΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τη συνηθέστερη μέθοδος προστασίας των υλικών από τη διαβρωτική δράση του νερού, αποτελεί η χρήση υδρόφοβων πολυμερών [D. Arienzo L. 2008].

Οι βασικές απαιτήσεις που πρέπει να πληρούν τα αδιαβροχοποιητικά υλικά, είναι:

- **Υδροπερατότητα.** Η επίστρωση πρέπει να είναι υδροπερατή [Farci A. 2005, Rizzarelli P. 2001], γιατί σε διαφορετική περίπτωση, η προκαλούμενη συμπύκνωση νερού στο πορώδες του λίθου, επιταχύνει τη διαλυτική δράση του νερού, ενώ ταυτόχρονα δυσχεραίνει την εξασθένηση των μηχανικών πιέσεων που δημιουργούνται στο πέτρινο υλικό, από την ύπαρξη διαλυτών αλάτων ή αργιλοπυριτικών προσμίξεων.

Επιπλέον, οι αναπτυσσόμενες μηχανικές τάσεις, προκαλούν την αποκόλληση του πολυμερούς από το υπόστρωμα [Hansen M.C 2001].

- **Σταθερότητα.** Η δομή του πολυμερούς που σχετίζεται άμεσα με την αδιαβροχοποιητική ικανότητά του, πρέπει να παραμένει αναλλοίωτη στις εναλλαγές των διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος, όπως η υγρασία, οι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές, τα άλατα και η ηλιακή ακτινοβολία. [Chiantere O. 2001, Qiang 2006].

Σύνηθες μειονέκτημα των πολυμερών που χρησιμοποιούνται για την προστασία των μνημείων είναι η φθορά που υφίστανται από την υδρόλυση και την υπεριώδη ακτινοβολία, από σχάσεις των δεσμών του πολυμερούς (φωτο-αποικοδόμηση).

Επίσης κατά την αποικοδόμηση του πολυμερούς δεν πρέπει να παράγονται υποπροϊόντα διαβρωτικά για το πέτρινο υλικό.

- **Να μην αλλοιώνουν τις οπτικές ιδιότητες του λίθου.** Η επίστρωση του πολυμερούς δεν πρέπει να αλλοιώνει χρωματικά την αισθητική του μνημείου.

Ο δείκτης διάθλασης των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στην προστασία των μνημείων είναι παραπλήσιος της τιμής του δείκτη διάθλασης του νερού ($n = 1.333$), ώστε τα πολυμερή να είναι διαφανή. Συνήθως όμως εμφανίζουν γυαλάδα, κυρίως κατά το πρώτο διάστημα μετά την εφαρμογή τους [Σκουλικίδης Θ. 2000] ή αλλοιώνονται οι οπτικές τους ιδιότητες (κιτρίνισμα), κατά την αποικοδόμησή τους, υπό την επίδραση των περιβαλλοντικών επιδράσεων [Alessandrini G. 2006].

- **Αντιστρεψιμότητα.** Σύμφωνα με το Χάρτη της Βενετίας (1964), κάθε επέμβαση σε μνημείο πολιτισμού πρέπει να είναι αντιστρεπτή [Καραδέδος Γ. 1998]. Επειδή η πλήρης απομάκρυνση της επίστρωσης από το λίθο, πρέπει να είναι εφικτή, το πολυμερές δεν πρέπει να αντιδρά χημικά με το υπόστρωμα, γιατί αφενός θα προκαλούσε αλλαγή στη σύσταση του λίθου και αφετέρου θα καθιστούσε αδύνατη την αφαίρεση του πολυμερούς [Alessandrini G. 2000].

Επειδή στην πράξη, η πλήρης απομάκρυνση των υλικών που χρησιμοποιούνται σε τόσο ευρεία έκταση στην επιφάνεια των μνημείων, είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί, σε μία επέμβαση υδροφοβιοποίησης επιδιώκεται ο περιορισμός της διείσδυσης του πολυμερούς σε μεγάλο βάθος ώστε η επέμβαση να περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια.

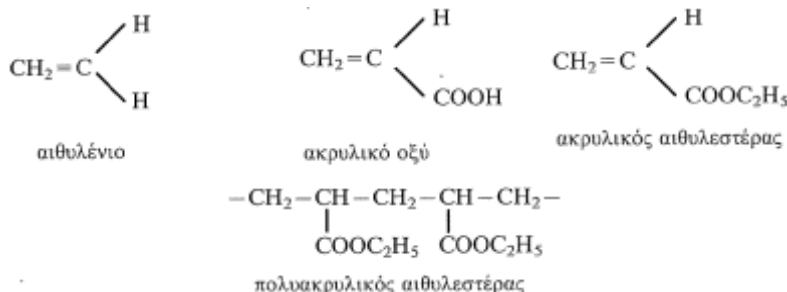
- **Εργασιμότητα.** Η επίστρωση των αδιαβροχοποιητικών υλικών δεν πρέπει να απαιτεί πολύπλοκες μεθόδους εφαρμογής.

- **Τοξικότητα.** Η χρήση της επίστρωσης πρέπει να είναι αβλαβής για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Τα τοξικά μέσα υδροφοβίωσης, ή εκείνα που εφαρμόζονται με επικίνδυνους διαλύτες για το περιβάλλον (CFC), ή για την ανθρώπινη υγεία (τολουόλιο), πρέπει να αποφεύγονται.

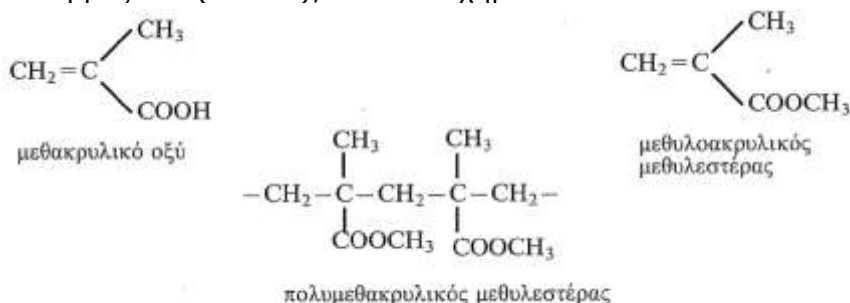
Οι κατηγορίες πολυμερών μέσων υδροφοβίωσης, που αναφέρονται παρακάτω, με τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματά τους, και θεωρούνται ως οι πλέον κατάλληλες για χρήση σε μνημεία [Mark E.J. 1999], είναι τα ακρυλικά πολυμερή, οι σιλικόνες, τα φθοριωμένα πολυμερή, τα συμπολυμερή και τα μίγματα πολυμερών.

Ακρυλικά πολυμερή (Polyacrylates)

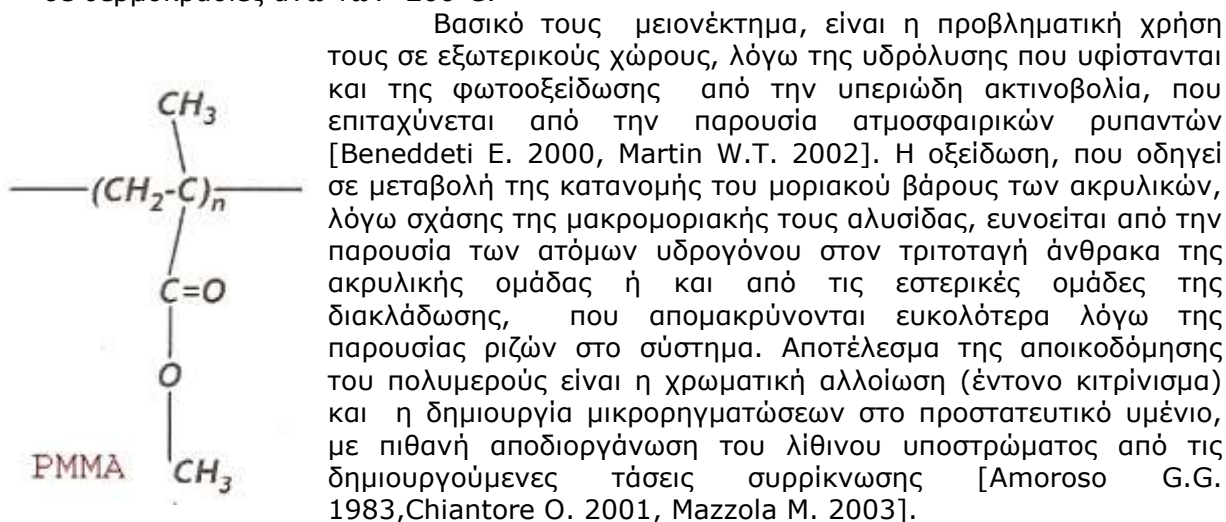
Πρόκειται για θερμοπλαστικά υλικά που παράγονται από τον πολυμερισμό του ακρυλικού οξέος. Το ακρυλικό οξύ παράγεται από το αιθυλένιο με αντικατάσταση ενός υδρογόνου με ένα καρβοξύλιο (-COOH) κατά το σχήμα :



Το μεθακρυλικό οξύ παράγεται από το αιθυλένιο με αντικατάσταση των δύο ατόμων υδρογόνου, που είναι συνδεδεμένα στο ίδιο άτομο άνθρακα, από μια μεθυλική ομάδα (-CH₃) και ένα καρβοξύλιο (-COOH), κατά το σχήμα :



Πλεονεκτήματα των ακρυλικών πολυμερών, αποτελούν η απλή σύνθεση, η διαφάνεια και η προσιτή τιμή τους, λόγοι για τους οποίους χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως προστατευτικά υμένα σε διάφορες επιφάνειες. Θερμική αποικοδόμηση υφίστανται σε θερμοκρασίες άνω των 200°C.

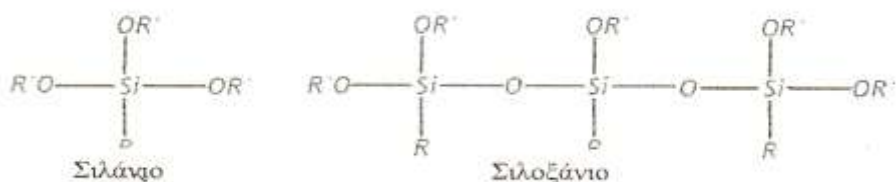


Μειονέκτημα επίσης αποτελεί η απορρόφηση λιπαρών ρυπαντών της ατμόσφαιρας και η χρήση τοξικών ουσιών (π.χ. τολουόλιο) για τη διάλυση τους.

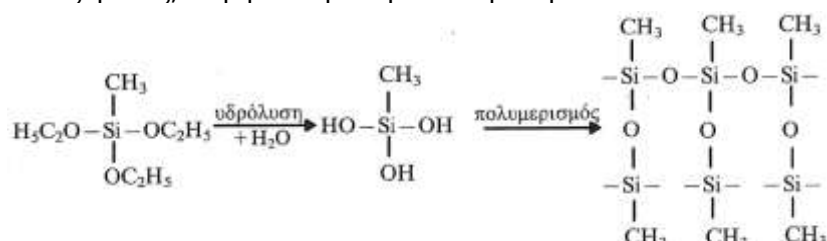
Σήμερα τα ακρυλικά πολυμερή χρησιμοποιούνται περιορισμένα κυρίως σε στερεωτικές επεμβάσεις, όταν αυτό επιβάλλεται για τη σωτηρία του μνημείου.

Σιλικόνες (Silicones)

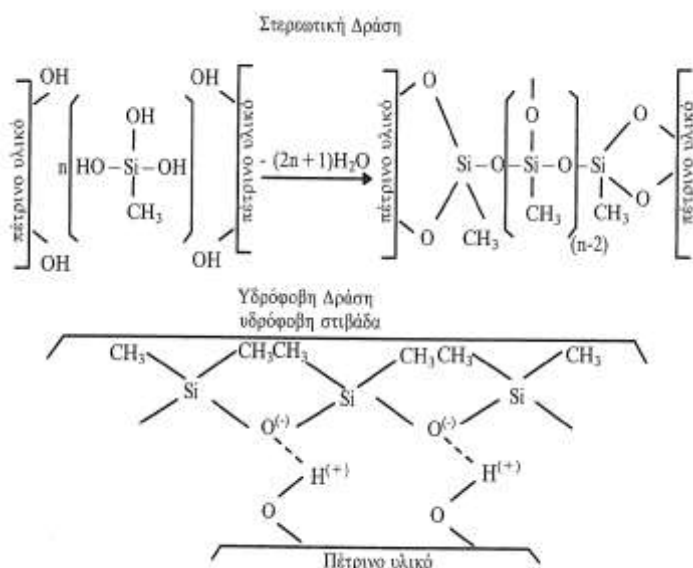
Μακρομόρια με βάση τα σιλάνια ή τα σιλοξάνια, που χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τη στερέωση και την αδιαβροχοποίηση των δομικών υλικών [Wheeler 2006].



Στα αλκυλο-αλκοξυ-σιλάνια* ο δεσμός $-C(-Si-C-O-)$ υδρολύεται εύκολα και το προϊόν της υδρόλυσης πολυμερίζεται, σχηματίζοντας γραμμικές δομές περισσότερο ή λιγότερο διακλαδιζόμενες, σύμφωνα με την αντίδραση:



Στον πολυμερισμό σχηματίζονται αλυσίδες από 20-100 άτομα πυριτίου, ανάλογα με τον τύπο του μονομερούς, τον αριθμό των αλκυλοπυριτικών υδρολυόμενων δεσμών, και των συνθηκών υδρόλυσης και του μετέπειτα πολυμερισμού.



Στο σχηματισμό (Σχ.12) της προστατευτικής επίστρωσης, οι ομάδες (R-) συνδέουν τα μόρια του πολυμερούς, ενώ οι αλκυλοπυριτικές ομάδες $(-Si-O-R')$ διασυνδέονται με τις ομάδες $-O-H$ του πέτρινου υλικού.

Για το σχηματισμό της προστατευτικής επίστρωσης, τα μονομερή ή ολιγομερή, πολυμερίζονται, παρουσία της υγρασίας της ατμόσφαιρας, αλλά και μορίων νερού, σχηματίζοντας ανθεκτική σιλικονούχα επίστρωση, ελαστική και διαπερατή από τον αέρα και τους υδρατμούς (50%) [Puterman M. 1996].

Σχ. 12 Απεικόνιση σχηματισμού μεμβράνης σιλικόνης, στο πέτρινο υλικό

* Το πιο συνηθισμένο στερεωτικό στην κατηγορία των αλκυλο-αλκοξυ-σιλάνιων είναι το Rhodorsil X54-802 (Rhône Poulenc) που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για μαρμάρια και γενικότερα ασβεστολιθικά αντικείμενα. Πρόκειται για μεθυλο-τριμεθοξυ-σιλάνιο με διαλυτή 2-αιθοξυ-αιθανόλη, που υδρολύεται παρουσία μικρής ποσότητας νερού.

Ένα άλλο προϊόν της ίδιας κατηγορίας είναι το Brethane (Colebrand Ltd), το οποίο είναι αλκυλο-τριμεθοξυ-σιλάνιο και έχει το πλεονέκτημα να παραμένει ρευστό για μερικές ώρες μετά την εφαρμογή, για να επιτυγχάνεται καλύτερο βάθος εισχώρησης.

Άλλα προϊόντα της ίδιας κατηγορίας που χρησιμοποιούνται σήμερα για στερέωση και είναι το Dow Corning Z-6070 και το T4-0149 (Dow Chemical).

Παράδειγμα ενός τέτοιου προϊόντος είναι το βινυλ-τριαιθοξυ-σιλάνιο με χημικό τύπο: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Μετά την υδρόλυση, οι αιθυλοπυριτικές ομάδες συνδέονται με τα υδροξύλια της πέτρας, ενώ οι βινυλικές ομάδες αντιδρούν με τα οργανικά μόρια που φέρουν διπλούς δεσμούς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των υδροξειδίων του πέτρινου υλικού και των ομάδων του πολυμερούς. Η παρουσία του δεσμού $-\text{Si}-\text{C}-$, που δεν υδρολύεται, δημιουργεί ομάδες αλκυλίων μη πολικές που προσδίδουν αδιάβροχες ιδιότητες στο τελικό προϊόν.

Η καλή διείσδυση των σιλανίων, οφείλεται στη χαμηλή επιφανειακή τάση, λόγω του μικρού μοριακού βάρους των μονομερών και του μικρού ιξώδους των διαλυμάτων τους.

Βασικά πλεονεκτήματα των σιλανίων είναι η διαλυτότητά τους σε νερό και οι φυσικοχημικές και χρωματικές ιδιότητες του σχηματιζόμενου προστατευτικού υμενίου.

Η επίστρωση, έχει μεγάλη ελαστικότητα, προσδίδει υψηλή προστασία από το νερό και εμφανίζει μεγάλη θερμική σταθερότητα (-50°C έως 300°C) με μικρές μεταβολές στο ιξώδες, και υψηλή αντοχή στην UV ακτινοβολία, στα οξέα και το όζον, σε σχέση με τα πολυακρυλικά [Rizzarelli P. 2001], γιατί ο δεσμός $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ είναι πολύ ισχυρός (108 Kcal/mol) και σταθερός. Βασικό μειονέκτημα της χρήσης αυτών των σιλικονών, είναι η επίδραση της ατμοσφαιρικής υγρασίας στο βαθμό και στο ρυθμό των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού.

Πειραματική μελέτη, που έχει διεξαχθεί σε μεθυλο-τριμεθοξυ-σιλάνιο, απουσία καταλυτών, αποδεικνύει ότι η σχετική υγρασία του αέρα επηρεάζει την αναλογία μεταξύ μεθοξυ-πυριτικών ($-\text{O}-\text{CH}_3$) και ομάδων ($-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$) που παραμένουν στο τελικό πολυμερές. Σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας, η υδρόλυση επιταχύνεται και στο τελικό προϊόν παραμένουν ομάδες $-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται ρηγματωμένο.

Σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, η υδρόλυση επιβραδύνεται, αλλά ελαττώνεται ταυτόχρονα ο αριθμός των ομάδων $-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ που παραμένουν στο πολυμερές, με αποτέλεσμα η μικρή διείσδυση του στερεωτικού στο πορώδες του υλικού και ο εκτεταμένος πολυμερισμός, να δημιουργεί υαλώδη όψη στην επίστρωση του πολυμερούς.

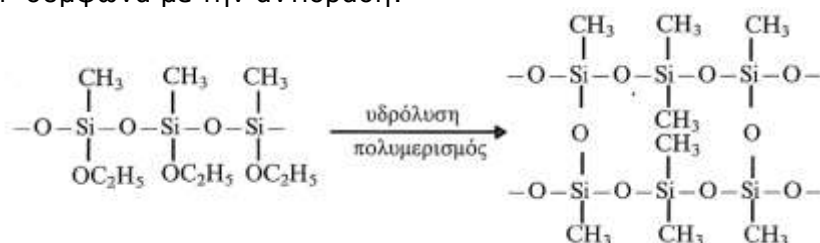
Ο ρυθμός του πολυμερισμού εξαρτάται επιπλέον, από τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα των αλκοξυλικών ομάδων (π.χ οι μεθοξυλικές ομάδες αντιδρούν ευκολότερα από τις αιθοξυλικές). Η αντίδραση πολυμερισμού είναι πιθανόν να επιταχύνεται και από την παρουσία μεταλλοϊόντων, που υπάρχουν στο λίθο [Puterman M. 1996].

Σύγχρονες έρευνες αναζητούν κατάλληλους καταλύτες, με στόχο την ελάττωση της εξάρτησης των αντιδράσεων πολυμερισμού, από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Άλλο βασικό μειονέκτημα των σιλικονών είναι η μη αντιστρεψιμότητά τους.

Από την κατηγορία των σιλοξανίων, χρησιμοποιούνται κυρίως προϊόντα μερικώς πολυμερισμένα, με ελεγχόμενο ποσοστό δεσμών $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$, που ενώ υδρολύονται πολυμερίζονται περισσότερο, καθώς εισχωρούν στο πορώδες του πέτρινου υλικού.

Για παράδειγμα το μεθυλ-αιθοξυ-πολυσιλοξάνιο[∇] που χρησιμοποιείται ευρέως, πολυμερίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:



[∇] Στην κατηγορία των σιλοξανίων ανήκει το Dri-Film 104 (General Electric) και το Tegosivin HL 100 (Th. Goldschmidt A.G.). Το Dri-Film 104 όταν αναμιχθεί με ακρυλική ρητίνη δημιουργεί μία σιλικόνη ενισχυμένη, που πολυμερίζεται σε γραμμικές αλυσίδες, χωρίς να σχηματίζονται πλάγιοι δεσμοί. Το Tegosivin παρουσιάζεται από τους κατασκευαστές σαν ένα αλκοξυ-σιλοξάνιο που είναι τροποποιημένο και κατάλληλο για να σχηματίζει φράγμα ενάντια στην υγρασία.

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σιλοξανίων μεταβάλλονται σε συνάρτηση με το είδος και το μήκος της αλυσίδας, καθώς και με το είδος και τον αριθμό των αλκυλίων και των αρυλίων σε δεσμούς με το πυρίτιο. Οι αρωματικές ομάδες ειδικότερα, προσδίδουν μεγαλύτερη ελαστικότητα στο πολυμερές συγκριτικά με τις αλειφατικές, ενώ αντίθετα οι αλειφατικές είναι πιο ανθεκτικές στις υπεριώδεις ακτινοβολίες.

Φθοριωμένα πολυμερή

Πολυμερή με γραμμική δομή, που παράγονται με τον πολυμερισμό μερικώς ή πλήρως φθοριωμένων μονομερών, κυρίως ολεφινικών [Torrise A. 2007].

Για παράδειγμα, με φθορίωση του αιθυλενίου παράγεται το τετραφθοροαιθυλένιο ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) και με πολυμερισμό το πολυτετραφθοροαιθυλένιο ($(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$).

Η σταθερότητα των μορίων αυτών, αποτελεί το κυριότερο πλεονέκτημά τους.

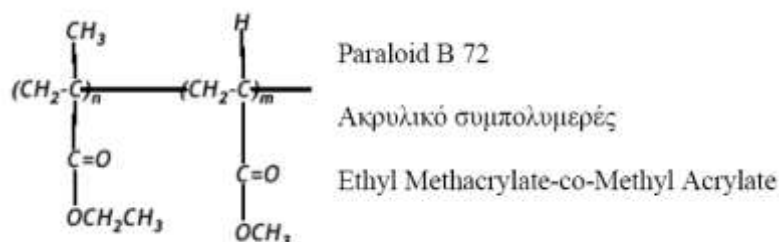
Η παρουσία του δεσμού C-F, που είναι σταθερότερος από το δεσμό C-H, συντελεί στην ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας, στην υψηλή σταθερότητα στην ηλιακή ακτινοβολία, στα διαβρωτικά οξέα, στους οξειδωτικούς παράγοντες και στις υψηλές θερμοκρασίες. Τα φθοριωμένα πολυμερή έχουν μεγαλύτερες υδροφοβικές ικανότητες σε σχέση με τα ακρυλικά πολυμερή και τις σιλικόνες λόγω της παρουσίας ατόμων φθορίου στο μόριό τους, αλλά η υδροφοβικότητά τους δεν είναι αρκετή για την αδιαβροχοποίηση μιας επιφάνειας.

Τα φθοριωμένα πολυμερή δε διαλύονται στο νερό, και επειδή είναι άχρωμα, διαφανή, με δείκτη διάθλασης παραπλήσιο του νερού, δεν αλλοιώνουν χρωματικά την εμφάνιση του λίθου μετά την εφαρμογή τους. [Ciardelli F. 2000, Imae T. 2003, Poli T. 2004].

Το βασικότερο μειονέκτημα των φθοριωμένων πολυμερών, είναι ότι ως διαλύτες τους χρησιμοποιούνται οι χλώρο-φθοράνθρακες (CFC), που θεωρούνται υπεύθυνοι για την τρύπα του όζοντος [Puterman M. 1996].

Συμπολυμερή (Copolymers)

Πρόκειται για συνδυασμό πολυμερών από μονομερή ή олиγομερή, ακρυλικών ή φθοριωμένων ρητινών, με σκοπό τη δημιουργία πολυμερικής επίστρωσης με τις βέλτιστες ιδιότητες των προηγούμενων κατηγοριών.

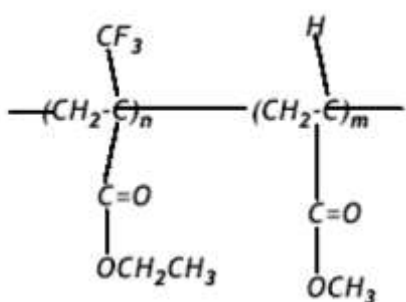


Το συνήθως χρησιμοποιούμενο υλικό στη συντήρηση των μνημείων, είναι το Paraloid B72 (Rhom & Haas-USA), συμπολυμερές του ακρυλικού και του μεθακρυλικού οξέος. Εμφανίζει αντοχή στην UV ακτινοβολία, μικρή ανθεκτικότητα στο νερό, ενώ η αδιαβροχοποιητική του ικανότητα εξασθενεί μετά από σύντομο χρόνο εφαρμογής του. Για τη βελτίωση της συμπεριφοράς του στο νερό, συνδυάζεται με προϊόντα που έχουν καλύτερες και σταθερότερες αδιάβροχες ιδιότητες. Στο εμπόριο διατίθενται μίγματα ακρυλικών και σιλικονικών προϊόντων, όπως το ARD 55.050 -ex E0057 (Raccanello di Padova) και το μίγμα Paraloid B72 με σιλικόνη Dri Film (General Electric). Στην κατηγορία αυτή υπάγεται και το Primal AC 33(Rhom & Haas-USA) που διατίθεται στο εμπόριο υπό μορφή γαλακτώματος.

Τα φθοριωμένα συμπολυμερή* δε διαλύονται στο νερό, και επειδή είναι άχρωμα, διαφανή, με δείκτη διάθλασης παραπλήσιο του νερού, δεν αλλοιώνουν χρωματικά την εμφάνιση του λίθου μετά την εφαρμογή τους. [Ciardelli F. 2000, Imae T. 2003, Poli T. 2004]. Τα περισσότερα από τα προϊόντα της κατηγορίας αυτής, δεν απορροφούν τους λιπαρούς ρυπαντές της ατμόσφαιρας, σε αντίθεση με τα ακρυλικά πολυμερή.

Βασικό τους μειονέκτημα αποτελεί η μέτρια πρόσφυση του πολυμερούς στο πέτρινο υλικό, κυρίως λόγω της μεγάλης πτητικότητας των διαλυτών τους.

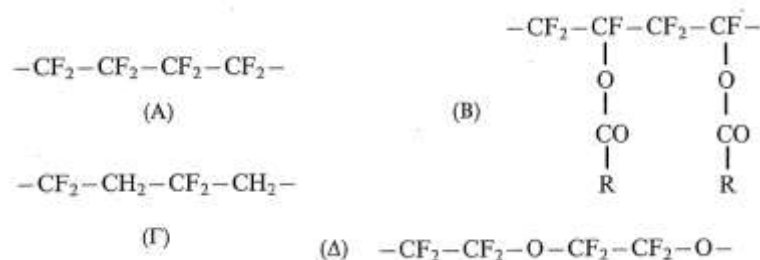
Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των φθοριωμένων συμπολυμερών, διαφοροποιούνται, με τον έλεγχο του ποσοστού φθορίωσης των μονομερών (σχέση C/F), με συμπολυμερισμό διαφορετικών μονομερών ή με την εισαγωγή και άλλων στοιχείων, κυρίως υδρογόνου, οξυγόνου και χλώριου [Vicini S. 2004].



Γενικά, με την αύξηση της περιεκτικότητας φθορίου στο πολυμερές, αυξάνεται η αντοχή σε διαβρωτικές δράσεις [Alessandrini G. 2000], η χημική σταθερότητα στην φωτοοξειδωση [Toniole L. 2002], η θερμική αντοχή, η σκληρότητα η πυκνότητα και η υδροφοβικότητα του τελικού προϊόντος, ενώ ταυτόχρονα ελαττώνεται η υδροπερατότητα [Ling H. 2008] και η διαλυτότητα, λόγω της υψηλής ενέργειας του δεσμού -C-F- (16 Kcal/mole) και του μειωμένου αριθμού των δεσμών -C-H, που αποτελούν αντιδραστικά σημεία για διάφορες οξειδωτικές δράσεις [Vicini S. 2004].

Φθοριωμένο συμπολυμερές
2,2,2 Trifluoroethyl methacrylate-co-methyl acrylate

Αρκετές μελέτες εξετάζουν τη φωτοχημική σταθερότητα των φθοριωμένων ακρυλικών συμπολυμερών, ως συνάρτηση της θέσης του F στο μακρομόριο [Lazzari M. 2001, 2003].



Η αντικατάσταση αριθμού ατόμων φθορίου (Α) με ομάδες -COOR που περιέχουν οξυγόνο (Β), προκαλεί τη μείωση της χημικής σταθερότητας και την αύξηση της διαλυτότητας. Η αντικατάσταση αριθμού ατόμων φθορίου με υδρογόνο (Γ) ή με χλώριο, προκαλεί μείωση της σκληρότητας και αύξηση της ελαστικότητας. Η αντικατάσταση

* Στην κατηγορία αυτή ανήκει το Foblin Y Met (Sok. Montefluos del Gruppo del Montedison) με μοριακό βάρος περίπου 5000, που ανήκει χημικά στην κατηγορία των πολυφθοριωμένων αιθέρων, και χρησιμοποιείται ως υδρόφοβο και προστατευτικό για την πέτρα, κυρίως σε μάρμαρα και ψαμίτες. Εμφανίζει αδιαβροχοποιητική ικανότητα, ικανοποιητική διαπερατότητα σε υδρατμούς, χαμηλή τάση ατμών (μικρή εξάτμιση), μικρή επιφανειακή τάση (μεγάλη διείσδυση στους μικρούς πόρους), είναι θερμικά σταθερό μέχρι τους 300°C και παραμένει υγρό μέχρι τους -50° C. Επειδή είναι χημικά αδρανές (σε χλώριο, φθόριο, οξέα και βάσεις) προστατεύει την επιφάνεια από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους και εμποδίζει τον εμποτισμό της πέτρας από λιπαρές ουσίες της ρυπασμένης ατμόσφαιρας. Εμφανίζει υψηλή αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία και δεν μεταβάλλει το χρώμα της πέτρας.

Για υδροφοβίωση της πέτρας, επίσης χρησιμοποιείται το Procem FI (MPM Star Int. di Milano) που ανήκει στην κατηγορία των πολυφθοριωμένων ρητινών και χρησιμοποιείται σε μορφή γαλακτώματος σε νερό. Είναι υλικό αντιστρεπτό, αδιάβροχο, περατό από τους υδρατμούς, ανθεκτικό στην ατμοσφαιρική ρύπανση και στις υπεριώδεις ακτινοβολίες.

αριθμού δεσμών $-C-C-$ με δεσμούς αιθέρα $-C-O-C-$ (Δ) παράγει πολυμερή με αυξημένη ρευστότητα.

Μίγματα πολυμερών

Προϊόντα φυσικής ανάμιξης πολυμερών ή συμπολυμερών, με στόχο το βέλτιστο συνδυασμό των ιδιοτήτων των συστατικών του μίγματος. Βασικό μειονέκτημα των πολυμερών αυτής της κατηγορίας είναι η χαμηλή αναμιξιμότητα και ο κίνδυνος διαχωρισμού των συστατικών του μίγματος, μετά την εφαρμογή του στο λίθο.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Για την πειραματική τεκμηρίωση της επίδρασης της τραχύτητας στο βαθμό υδροφοβίωσης της επιφάνειας, οι τεχνικές μελέτης του αλαβάστρινου υλικού και των νανοσωματιδίων χαλαζία, σε **μικροσκοπικό** επίπεδο, περιλαμβάνουν:

- **Ποιοτική και ημιποσοτική(EVA) ανάλυση** του αλαβάστρου και των νανοσωματιδίων χαλαζία (Sulfapore T) με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (**XRD**).

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων, γράφονται στον πίνακα-23:

Ορυκτολογική σύσταση αλαβάστρου	100% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ορυκτολογική σύσταση νανοσωματιδίων	100% SiO_2

Π. 23 Αποτελέσματα ημιποσοτικής ανάλυσης του αλαβάστρου και των νανοσωματιδίων χαλαζία (Sulfapore T) με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (**XRD**).

- **Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας**, της **εξωτερικής ειδικής επιφάνειας** και του **συνολικού πορώδους** του αλαβάστρου, με τη μέθοδο **BET**.

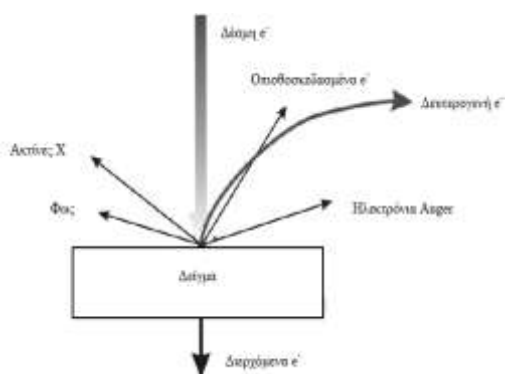
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων, γράφονται στον πίνακα-24.

Αλάβαστρο	
Ειδικό βάρος	$1,98 \pm 0,13 \text{ g/ml}$
Ολικό πορώδες	$0,00410 \text{ cm}^3/\text{g}$
Ειδική επιφάνεια	$2,9 \pm 0,9 \text{ m}^2/\text{g}$
Ειδική εξωτερική επιφάνεια	$2,7 \pm 0,9 \text{ m}^2/\text{g}$

Π.24 Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, της εξωτερικής ειδικής επιφάνειας και του συνολικού πορώδους του αλαβάστρου, με τη μέθοδο BET.

- **Εξέταση του βαθμού επικάλυψης της επιφάνειας** του αδιαβροχοποιημένου αλάβαστρου, από διασπορές νανοσωματιδίων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικών αιωρημάτων τους, σε **ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)**.

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται από σύστημα ανόδου-καθόδου υψηλής τάσης (15-40 KV) και εστιάζεται από σύστημα συγκεντρωτικών φακών, σαρώνοντας την επιφάνεια του δείγματος με μεγάλη ταχύτητα (Σχ.13,14).



Αριθμός των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το δείγμα, το διαπερνούν ή σκεδάζονται, ενώ συγχρόνως προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτίνων X και ηλεκτρονίων Auger.

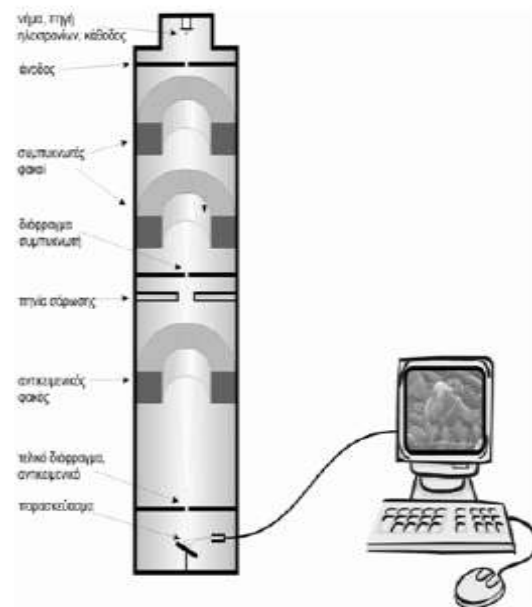
Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μικρής σχετικά ενέργειας, προερχόμενα από την επιφάνεια του παρασκευάσματος, συλλέγονται και διοχετεύονται σαν ηλεκτρονικό σήμα, μέσω ενός ενισχυτή εικόνας, σ' ένα καθοδικό σωλήνα (CRT), μέσω του οποίου γίνεται η παρατήρηση και η φωτογράφιση του δείγματος.

Σχ. 13 Απεικόνιση αλληλεπίδρασης ύλης και δέσμης ηλεκτρονίων

Επειδή το SEM έχει ικανότητα υψηλής μεγέθυνσης (~10-150.000X), μεγάλη διακριτική ικανότητα (~ 1 ηm) και μεγάλο βάθος πεδίου (~ 300X), έχει τη δυνατότητα απεικόνισης πολύπλοκης επιφανειακής τοπογραφίας με υψηλή ποιότητα.

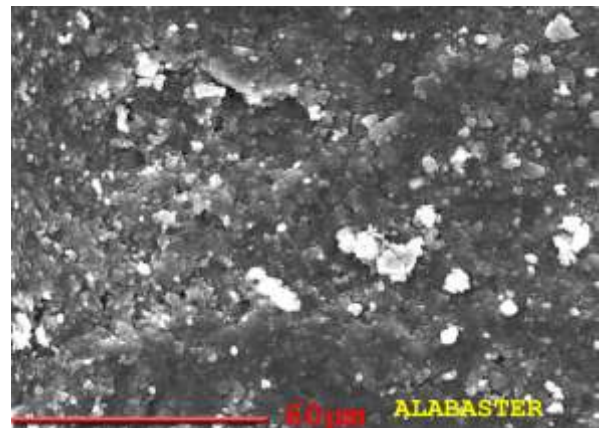
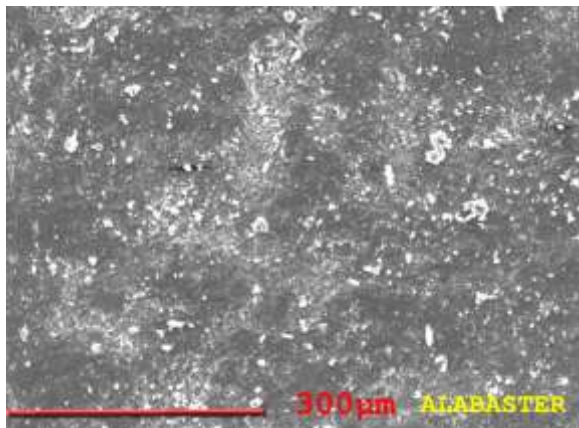
Η μέτρηση του μήκους κύματος της παραγόμενης ακτινοβολίας X, που είναι χαρακτηριστική της ατομικής δομής του κάθε στοιχείου, επιτρέπει τη στοιχειακή ανάλυση (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS) του δείγματος (Φασματοσκοπία Ακτίνων X Διασπειρόμενης Ενέργειας). Το όριο της χημικής ανάλυσης με SEM-EDS είναι- 0.01% για στοιχεία με Z>11 (Na).

Τα μη αγώγιμα υλικά, όπως π.χ. τα πολυμερή καλύπτονται με στρώμα αγώγιμου υλικού από χρυσό, κράμα χρυσού/παλλαδίου, πλατίνα ή γραφίτη.

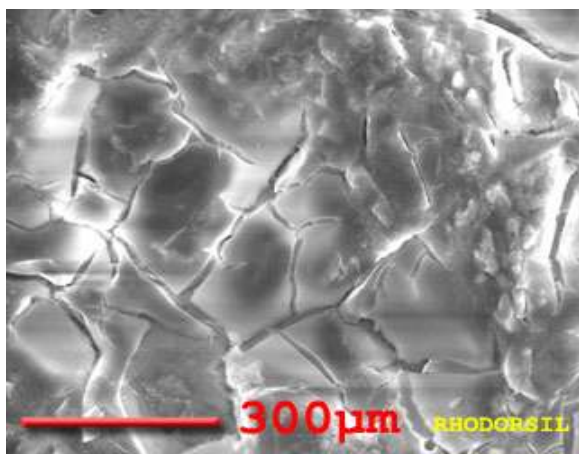


Σχ.14 Απεικόνιση τμημάτων του SEM

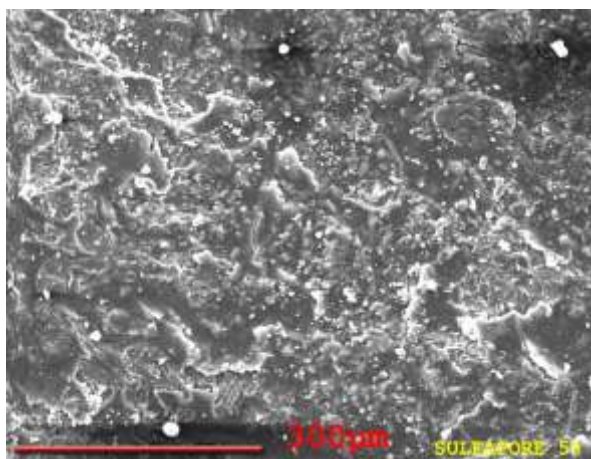
Στα αδιαβροχοποιημένα αλαβάστρινα δοκίμια που εξετάστηκαν στο SEM και φωτογραφήθηκαν (Φωτ. 32-39) η επικάλυψη έγινε με στρώμα γραφίτη.



Φωτ.32,33 Επιφάνεια αλαβάστρινου υποστρώματος (SEM)

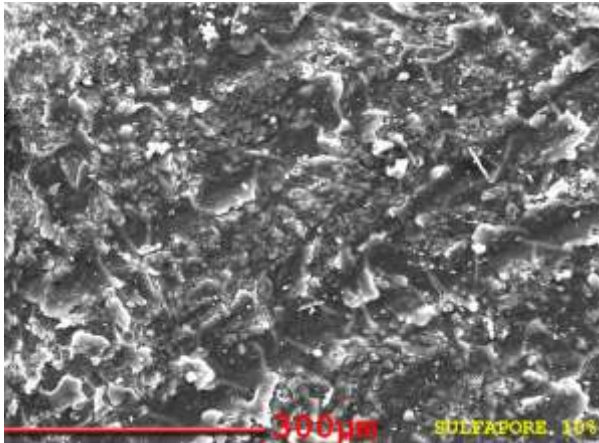


Φωτ. 34 Αδιαβροχοποιητική επίστρωση από τη ρητίνη Rhodorsil 224 (SEM)

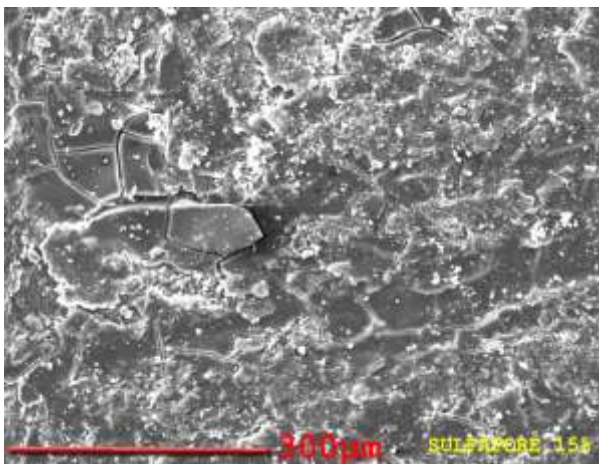


Φωτ. 35 Αδιαβροχοποιητική επίστρωση από υδατικό αιώρημα τροποποιημένων

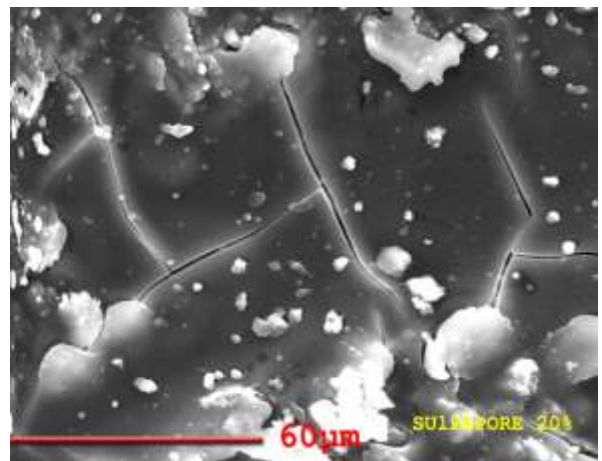
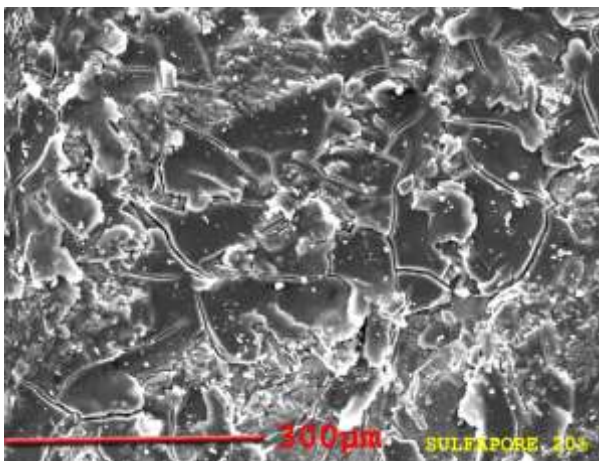
νανοσωματιδίων χαλαζία, συγκέντρωσης 5% (SEM)



Φωτ. 36 Αδιαβροχοποιητική επίστρωση από υδατικό αιώρημα τροποποιημένων νανοσωματιδίων χαλαζία, συγκέντρωσης 10% (SEM)



Φωτ.37 Αδιαβροχοποιητική επίστρωση από υδατικό αιώρημα τροποποιημένων νανοσωματιδίων χαλαζία, συγκέντρωσης 15% (SEM)



Φωτ. 38,39 Αδιαβροχοποιητική επίστρωση από υδατικό αιώρημα τροποποιημένων νανοσωματιδίων χαλαζία, συγκέντρωσης 20% (SEM)

Από την παρατήρηση της αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης στο SEM, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

✓ Το αλάστρο εμφανίζει πορώδες που σχηματίζεται από τα διάκενα μεταξύ των συσσωματωμάτων των κόκκων του διυδρίτη του θειικού ασβεστίου(Φωτ.32,33).

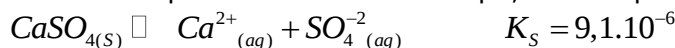
✓ Η αδιαβροχοποιητική ικανότητα της ρητίνης Rhodorsil 224 (Φωτ.34), οφείλεται στην δημιουργία επικαλυπτικής μεμβράνης στο αλαβάστρινο υπόστρωμα.

✓ Η αδιαβροχοποιητική ικανότητα των τροποποιημένων νανοσωματιδίων χαλαζία με υδρόφοβα πολυμερή(Φωτ.35-39), οφείλεται εν μέρει στην αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, αλλά και στην υψηλή συγκέντρωση πολυμερούς, που σχηματίζει σταδιακά μεμβράνη στο αλαβάστρινο υπόστρωμα, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του υδατικού αιωρήματος νανοσωματιδίων. Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνει η παρατήρηση της αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης του αιωρήματος νανοσωματιδίων(Φωτ.38,39) με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση(20%), που εμφανίζει ομοιότητες με τη μεμβράνη της ρητίνης Rhodorsil 224(Φωτ.34).

- **Προσδιορισμός σημείου μηδενικού δυναμικού $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και SiO_2**

Με την τεχνική αυτή προσδιορίζεται η περιοχή του PH που αναπτύσσονται ελκτικές ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των κόκκων χαλαζία και της επιφάνειας του γυψόλιθου, για να διερευνηθεί η πιθανότητα προσκόλλησης των νανοσωματιδίων SiO_2 στην επιφάνεια του υποστρώματος, χωρίς την ανάγκη τροποποίησης τους με τη χρήση υδρόφοβων πολυμερών.

Το θειικό ασβέστιο διαλύεται στο νερό, κατά την αντίδραση:



Ενώ στο καθαρό νερό οι συγκεντρώσεις των ιόντων $[\text{Ca}^{+2}]$ και $[\text{SO}_4^{-2}]$ θα έπρεπε να είναι ίδιες και το αδιάλυτο στερεό να εμφανίζει μηδενικό φορτίο στην επιφάνεια του, εφόσον $[\text{Ca}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] = 9,1 \cdot 10^{-6}$, οι κόκκοι CaSO_4 εμφανίζονται θετικά φορτισμένοι, γιατί τα κατιόντα Ca^{+2} μεταφέρονται επιλεκτικά στο διάλυμα, αφήνοντας την επιφάνεια του στερεού αρνητικά φορτισμένη, λόγω των πλεοναζόντων ανιόντων SO_4^{-2} [Σταμπολιάδης Η. 2009].

Το όξινο οξείδιο SiO_2 διαλύεται στο νερό κατά την αντίδραση:



Επειδή το SiO_2 εμφανίζει όξινη συμπεριφορά, οι κόκκοι χαλαζία σε καθαρό νερό, αποκτούν αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια τους.

Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, με τη μείωση του PH των υδατικών διαλυμάτων των CaSO_4 και SiO_2 από την προσθήκη οξέος, τα αντίστοιχα κατιόντα Ca^{+2} και H^{+} επιστρέφουν στην επιφάνεια των κόκκων, που φορτίζονται θετικά, εφόσον η συγκέντρωση των επιφανειακώς ενεργών ιόντων $[\text{Ca}^{+2}]$ και $[\text{SO}_4^{-2}]$ στο υδατικό διάλυμα CaSO_4 και των $[\text{H}^{+}]$ και $[\text{OH}^{-}]$ στο υδατικό διάλυμα του SiO_2 , που καθορίζεται από το γινόμενο διαλυτότητας, πρέπει να διατηρηθεί σταθερή.

Η συγκέντρωση των επιφανειακώς ενεργών ιόντων για την οποία το δυναμικό της επιφάνειας είναι μηδενικό, χαρακτηρίζεται Σημείο Μηδενικού Δυναμικού (ΣΜΔ).

Η κλίση σε κάθε σημείο της καμπύλης, στη γραφική απεικόνιση της μεταβολής του κινητικού δυναμικού (ζ) συναρτήσει του PH, δίνεται από τη σχέση:

$$E = \frac{R.T}{z.F} \cdot \ln \frac{[\text{H}^{+}]}{[\text{H}^{+}_{\Sigma\text{ΜΔ}}]}, \quad \text{όπου:}$$

E = δυναμικό επιφάνειας, R = σταθερά των αερίων, T = η απόλυτη θερμοκρασία, z = το σθένος των ιόντων, F = η σταθερά Faraday και $RT/z.F=59\text{mV}$. Στην πράξη, το μετρούμενο κινητικό δυναμικό (ζ), σχηματίζει ευθεία γραμμή, μόνο κοντά στο σημείο του ΣΜΔ.

Κατά την πειραματική διαδικασία για τη μέτρηση του κινητικού δυναμικού του αλάβαστρου και των κόκκων χαλαζία, τα υλικά λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος κόκκων 20-30 μm . Σε διαρκώς αναδευόμενα διαλύματα $[0,1\text{M}]$, των 500 ml νιτρικού καλίου KNO_3 με $\text{PH} = 8,36$, αρχικά προστίθεται σκόνη βάρους 50gr από τα παραπάνω υλικά ($\text{PH}_{\text{αλαβ.}}=9,82$, $\text{PH}_{\text{χαλ.}}=7,19$) και στη συνέχεια 5ml διαλύματος $[0,1\text{M}]$ καυστικού νατρίου NaOH ($\text{PH}_{\text{αλαβ.}}=11,7$, $\text{PH}_{\text{χαλ.}}=8,10$).

Στο αναδευόμενο διάλυμα των κόκκων του αλάβαστρου, προστίθενται στάγδην μετρούμενες ποσότητες διαλύματος $[0,1\text{M}]$ υδροχλωρικού οξέος και κάθε φορά μετράται το PH του διαλύματος σε ισορροπία.

Στο αναδευόμενο διάλυμα των κόκκων του χαλαζία, προστίθενται στάγδην μετρούμενες ποσότητες διαλύματος $[1\text{M}]$ υδροχλωρικού οξέος και κάθε φορά μετράται το PH του διαλύματος σε ισορροπία.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στους πίνακες: 25,26.

Μέτρηση σημείου μηδενικού δυναμικού αλαβάστρου

a/a	NaOH (0,1M)	V _{Διαλύματος} (ml)	HCl(0,1M) πιπέτας	MOLs HCL.10 ⁻³ Διαλύματος	PH	C _b mols/lit.10 ⁻³	C _a mols/lit.10 ⁻³	[H ⁺] mols/lit.10 ⁻⁶	[OH ⁻] mols/lit.10 ⁻⁶	q _a mols/lit.10 ⁻⁴
	0	500			9,82					
0	5	505	0	0	11,7					
1		505,7	0,7	0,07	11	0,989	0,125	0.00001	1000	-1,36
2		506,5	1,5	0,15	10,83	0,987	0,267	0,000014791	676,08	-0,4392
3		507,6	2,6	0,26	10,43	0,985	0,461	0,000037154	269,15	-0,3731
4		509	4	0,4	9,68	0,982	0,707	0,00020893	47,863	-0,2271
5		510,2	5,2	0,52	8,65	0,980	0,917	0,0022387	4,4668	-0,1854
6		511	6	0,6	7,91	0,978	1,057	0,012303	0,81283	+0,79801
7		511,7	6,7	0,67	7,12	0,977	1,178	0,075858	0.13183	+2,0106
8		512,5	7,5	0,75	6,44	0,976	1,317	0,36308	0,027542	+3,4066
9		513,1	8,1	0,81	6,00	0,974	1,421	1	0,01	+4,4601
10		514,7	9,7	0,97	5,48	0,971	1,696	3,3113	0,0030200	+7,2169
11		515,9	10,9	1,09	5,15	0,969	1,902	7,0795	0,0014125	+9,2594
12		517,2	12,2	1,22	4,78	0,967	2,123	16,596	0,00060256	+11,394
13		519,9	14,9	1,49	4,24	0,962	2,579	57,544	0,00017378	+15,595
14		522,1	17,1	1,71	3,87	0,958	2,948	134,90	0,000074131	+18,551
15		525,1	20,1	2,01	3,81	0,952	3,445	154,88	0,000056234	+24,152
16		527	22	2,2	3,69	0,949	3,757	204,17	0,000048978	+27,115
17		530	25	2,5	3,44	0,943	4,245	363,08	0,000027542	+29,389
18		533,5	28,5	2,85	3,23	0,937	4,808	588,84	0,000016982	+32,822
19		539,1	34,1	3,41	3,01	0,927	5,693	977,24	0,000010233	+37,888
20		545	40	4,0	2,87	0,917	6,606	1349,0	0,0000074131	+43,40
21		555	50	5,0	2,67	0,901	8,108	2138,0	0,0000046774	+50,69

Π. 25 Αποτελέσματα διαδικασίας μέτρησης σημείου μηδενικού δυναμικού επιφάνειας αλαβάστρου

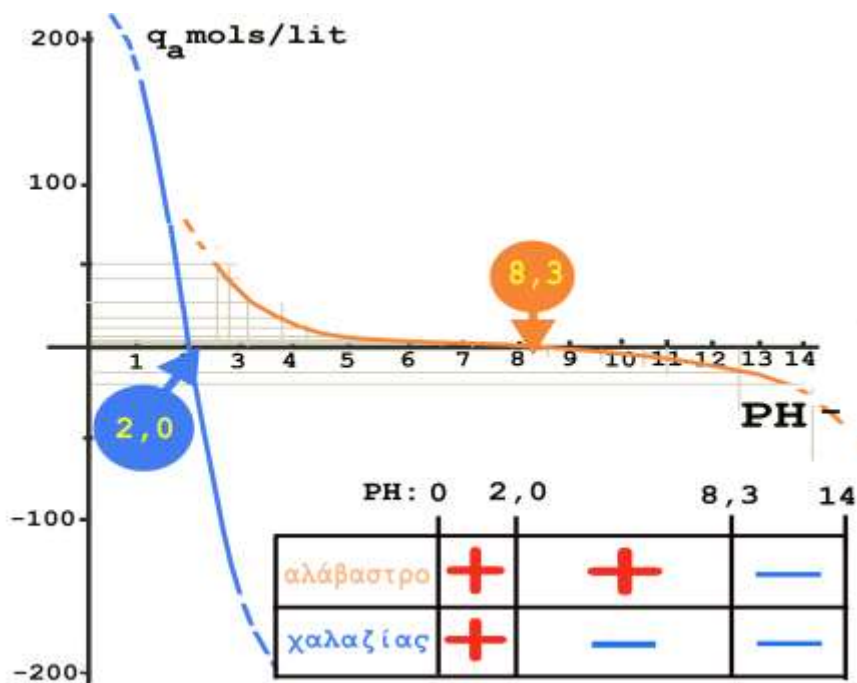
Μέτρηση σημείου μηδενικού δυναμικού επιφάνειας χαλαζία

a/a	NaOH (0,1M)	V _{Διαλύματος} (ml)	HCl(1M) πιπέτας	MOLs HCL.10 ⁻³ Διαλύματος	PH	C _b mols/lit.	C _a mols/lit.	[H ⁺] mols/lit.10 ⁻⁶	[OH ⁻] mols/lit.10 ⁻⁶	q _a mols/lit.10 ⁻⁴
0	0				7,19					
0	5	500	0	0	8,10	0	0,1			
1		505	5	5	7,2	0,09901	0,009901	0,06310	0,1585	-891,1
2		510	10	10	6,4	0,09804	0,01961	0,3981	2,5119	-784,3
3		515	15	15	5,6	0,09709	0,02913	2,5119	0,003981	-679,6
4		520	20	20	4,8	0,09615	0,03846	15,85	0,000631	-577,1
5		525	25	25	4,1	0,09524	0,04762	79,43	0,000126	-477,0
6		530	30	30	3,7	0,09434	0,05660	199,5	0,0000501	-373,4
7		535	35	35	3,4	0,09346	0,06542	398,1	0,0000251	-284,4
8		540	40	40	3,1	0,09259	0,07407	794,3	0,0000126	-193,1
9		542	42	42	2,5	0,09225	0,07749	3162	0,0000032	-179,2
10		544	44	44	2,2	0,09191	0,08088	6310	0,0000016	-173,4
11		546	46	46	2,1	0,09158	0,08425	7943	0,0000013	-152,7
12		548	48	48	2,05	0,09124	0,08759	8913	0,0000011	-125,6
13		550	50	50	2,03	0,09091	0,09091	9333	0,00000107	-50,12
14		552	52	52	2,02	0,09058	0,09420	9550	0,00000105	-6,152
15		555	55	55	2,01	0,09010	0,09009	9772	0,00000102	+62,27
16		560	60	60	2,00	0,08929	0,1071	10000	0,000001	+78,10
17		564	64	64	1,9	0,08865	0,1135	12589	0,0000008	+122,6

Π. 26 Αποτελέσματα διαδικασίας μέτρησης σημείου μηδενικού δυναμικού επιφάνειας χαλαζία

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αποτυπώνονται στο διάγραμμα-22.

..

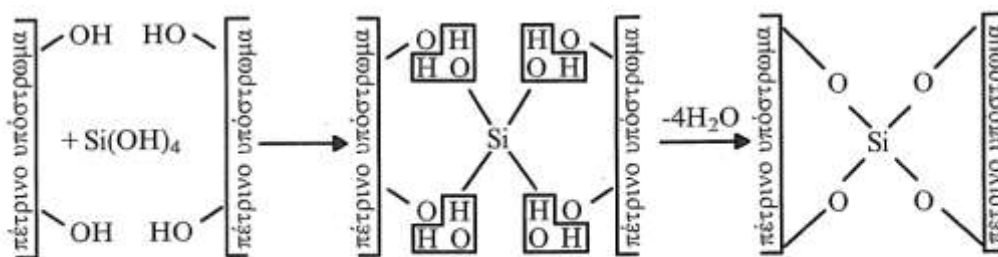


Δ.22 Πολικότητα επιφάνειας αλάβαστρου και χαλαζία, συναρτήσε του PH

Από τις μετρήσεις του σημείου μηδενικού δυναμικού συμπεραίνεται ότι μεταξύ των νανοσωματιδίων του χαλαζία και του αλαβάστρινου υποστρώματος, αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις σε $2 < \text{PH} < 8,3$. Επομένως σε συνθήκες περιβάλλοντος, αν οι ελκτικές δυνάμεις είναι αρκετά ισχυρές, ίσως δεν είναι απαραίτητη η τροποποίηση των νανοσωματιδίων χαλαζία με υδρόφοβα πολυμερή, για την προσκόλλησή τους στο αλαβάστρινο υπόστρωμα.

Επομένως αξίζει να διερευνηθεί το κατάλληλο μέγεθος ατροποποιητών νανοσωματιδίων χαλαζία που μπορούν να προσκολληθούν στο αλαβάστρινο υπόστρωμα και η αδιαβροχοποιητική ικανότητά τους, με μέτρηση της στατικής γωνίας και της γωνίας υστέρησης, μετά από τεχνητή γήρανση.

Εναλλακτικά, αν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ νανοσωματιδίων και αλαβάστρινου υποστρώματος δεν είναι τόσο ισχυρές, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ανόργανα στερεωτικά υλικά, με βάση το ορθοπυριτικό οξύ (H_4SiO_4), το μεταπυριτικό οξύ (H_2SiO_3), το πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3), το φθοριοπυριτικό οξύ (H_2SiF_6) το φθοριοπυριτικό μαγνήσιο ($\text{MgSiP}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ή τον φθοριοπυριτικό ψευδάργυρο ($\text{ZnSiP}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), που μετασχηματίζονται αρχικά σε ορθοπυριτικό οξύ και στη συνέχεια σε SiO_2 που δρα σαν στερεωτικό.



Μηχανισμός της δράσης των πυριτικών στερεωτικών, όπου καθιζάνει SiO_2 στο εσωτερικό των πόρων και των ραγμών.

Σχ.15 Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού δράσης των πυριτικών στερεωτικών στους πόρους της πέτρας

Το διαλυμένο ορθοπυριτικό οξύ, που καθιζάνει σαν άμορφο υλικό στους πόρους της πέτρας (Σχ.15), αφυδατώνεται σταδιακά και μετασχηματίζεται σε διοξείδιο του πυριτίου σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{Si(OH)}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ δημιουργώντας ηλεκτροστατικούς δεσμούς με τις πολωμένες επιφάνειες στα τοιχώματα των πόρων.

2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Για την αδιαβροχοποίηση του αλάβαστρου χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό προϊόν Surfapore T (NanoPhos) υδατικής βάσης, που περιέχει τροποποιημένα νανοσωματίδια SiO_2 με υδρόφοβα πολυμερή, διαστάσεων 20-30nm, σε ποσοστό 10% w/v.

Η αποτελεσματικότητα της υδροφοβίωσης με τη χρήση νανοσωματιδίων, συγκρίνεται με την αδιαβροχοποιητική ικανότητα ενός πολυμερούς της κατηγορίας των πολυ(μεθυλοξολανίων), με το εμπορικό όνομα Rhodorsil 224 (Rhone Poulenc) με διαλύτη τον πετρελαϊκό αιθέρα (7,5%) που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για μαρμάρια και γενικότερα ασβεστολιθικά υλικά.

2.2.1 Υπολογισμός της μάζας της αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης

Για τον υπολογισμό της μάζας της επίστρωσης του πολυμερούς και των προσκολλημένων νανοσωματιδίων, 5 αλαβάστρινα δοκίμια ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας (0,0001 g), μετά από 12ήμερη παραμονή τους σε ξηραντήρα σε θερμοκρασία ($\square 40^\circ\text{C}$) και $\text{RH} \approx 50\%$, μέχρι τη σταθεροποίηση του βάρους τους ($\Delta m < 0,0001\text{g}$).

Τα δοκίμια ψεκάστηκαν από σύστημα αερόβουρτσας, μέσω ακροφυσίου 733μm, για 2s, με το πολυμερές Rhodorsil 224 και με τη χρήση υδατικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων SiO_2 διαφορετικών συγκεντρώσεων (5%, 10%, 15% και 20% w/v).

Τα αδιαβροχοποιημένα αλαβάστρινα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα στις ίδιες θερμοϋγρασιακές συνθήκες ($\square 40^\circ\text{C}$, $\text{RH} \approx 50\%$) για 12 ημέρες μέχρι τη σταθεροποίηση του βάρους τους ($\Delta m < 0,0001\text{g}$).

Για την επιβεβαίωση της πλήρους εξάτμισης του διαλύτη, τα δοκίμια τοποθετούνται σε κενό (0,7 bar) στους 50°C και ζυγίζονται ξανά.

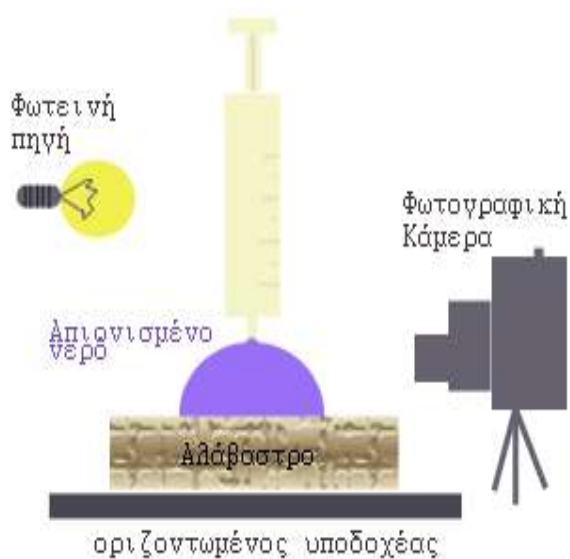
Η μάζα (mg) της αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης/ανά g αλαβάστρινου υποστρώματος, αναγράφεται στον πίνακα-27.

Αδιαβροχοποιητική επίστρωση	Μάζα αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης (mg) ανά g αλαβάστρινου υποστρώματος
Rhodorsil 224	$0,260 \pm 0,001$
Surfapore T (5%)	$0,413 \pm 0,001$
Surfapore T (10%)	$0,827 \pm 0,001$
Surfapore T (15%)	$1,240 \pm 0,001$
Surfapore T (20%)	$1,654 \pm 0,001$

Π.27 Μετρήσεις μάζας αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης (mg) ανά g αλαβάστρινου υποστρώματος

2.2.2 Μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής

Για τη μέτρηση της γωνίας επαφής, κατασκευάστηκαν 6 ισόπαχα πλακοειδή αλαβάστρινα δοκίμια, από τα οποία τα 5 αδιαβροχοποιήθηκαν με το πολυμερές Rhodorsil 224 και με τη χρήση υδατικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων SiO_2 διαφορετικών συγκεντρώσεων (5%,10%,15% και 20% w/v). Οι μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής έγιναν με τη μέθοδο της επικαθήμενης σταγόνας (sessile drop).



Κάθε αλαβάστρινο δοκίμιο τοποθετείται σε οριζοντιωμένο υποδοχέα και ισομεγέθεις σταγόνες απιονισμένου νερού τοποθετούνται σε διαφορετικά σημεία της φυσικής επιφάνειας του λίθου με τη χρήση σύριγγας σε κοντινή απόσταση στο υπόστρωμα, έτσι ώστε η βελόνα να παραμένει σε επαφή με τη σταγόνα [Murray, M., Brugnara M. 1990].

Οι σταγόνες φωτίζονται και φωτογραφίζονται από ψηφιακή κάμερα, όπως φαίνεται στο σχήμα-16.

Η μέτρηση της γωνίας επαφής γίνεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

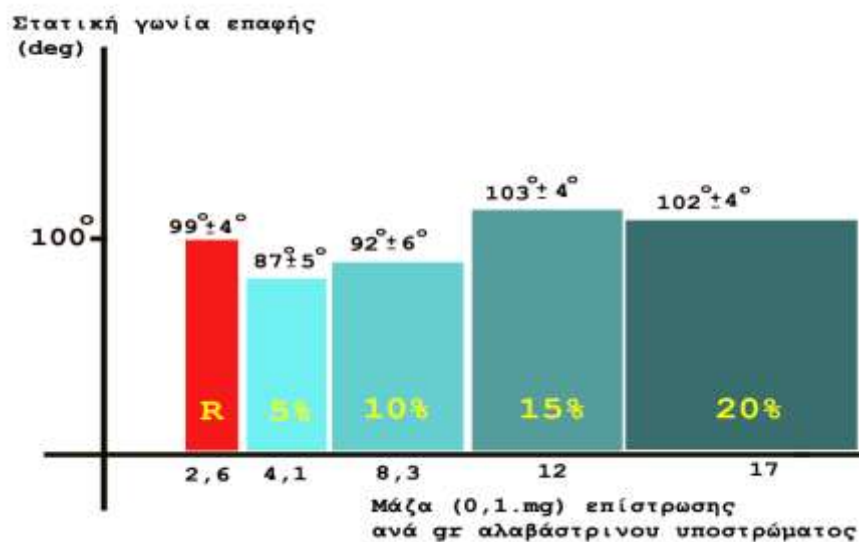
Σχ. 16 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης για τη μέτρηση της γωνίας επαφής.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της στατικής γωνίας επαφής, φαίνονται στον πίνακα-28.

	Στατική γωνία επαφής (deg) σταγόνων νερού σε υπόστρωμα από αλάβαστρο
Απροστάτευτο δείγμα	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται
Rhodorsil 224	99 ± 4
Surfapore T (5%)	87 ± 5
Surfapore T (10%)	92 ± 6
Surfapore T (15%)	103 ± 4
Surfapore T (20%)	102 ± 4

Π. 28 Μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής (deg) σταγόνων νερού σε υπόστρωμα από αλάβαστρο

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, αποτυπώνονται στο διάγραμμα-23.



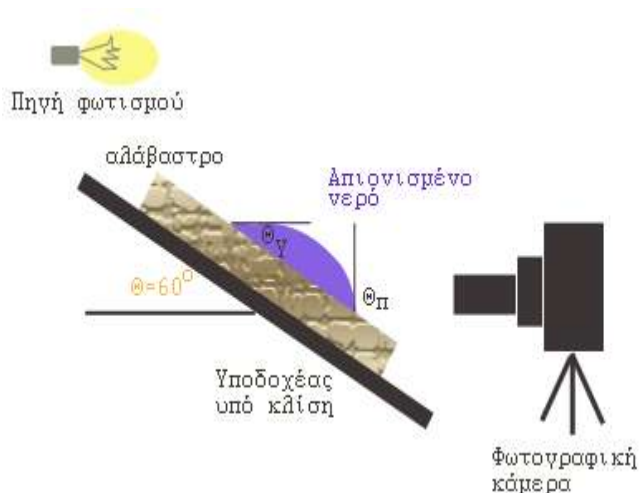
Δ.23 Μεταβολή της στατικής γωνίας επαφής, σε συνάρτηση με τη μάζα της επίστρωσης (mg)/g υποστρώματος, των αδιαβροχοποιητικών υλικών

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ Η επίστρωση των τροποποιημένων νανοσωματιδίων SiO_2 με υδρόφοβα πολυμερή γίνεται υδρόφοβη ($\theta > 90^\circ$), για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 10%w/v.
- ✓ Η αδιαβροχοποιητική ικανότητα των τροποποιημένων νανοσωματιδίων SiO_2 με υδρόφοβα πολυμερή αυξάνεται και γίνεται μεγαλύτερη του Rhodorsil 224, για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων και σταθεροποιείται ή γίνεται μικρότερη, για συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων μεγαλύτερες του 20%w/v.

2.2.3. Μέτρηση της γωνίας υστέρησης

Για τη μέτρηση της γωνίας υστέρησης, κατασκευάστηκαν 6 ισόπαχα πλακοειδή αλαβάστρινα δοκίμια, από τα οποία τα 5 αδιαβροχοποιήθηκαν με το πολυμερές Rhodorsil 224 και με τη χρήση υδατικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων SiO_2 διαφορετικών συγκεντρώσεων (5%,10%,15% και 20% w/v). Οι μετρήσεις της γωνίας υστέρησης έγιναν με τη δυναμική μέθοδο της επικαθήμενης σταγόνας (Dynamic sessile drop).



Κάθε αλαβάστρινο δοκίμιο τοποθετείται σε υποδοχέα υπό κλίση 60° και ισομεγέθεις σταγόνες απιονισμένου νερού τοποθετούνται σε διαφορετικά σημεία της φυσικής επιφάνειας του λίθου με τη χρήση σύριγγας σε κοντινή απόσταση στο υπόστρωμα, έτσι ώστε η βελόνα να παραμένει σε επαφή με τη σταγόνα. Οι σταγόνες φωτίζονται και φωτογραφίζονται από ψηφιακή κάμερα, όπως φαίνεται στο σχήμα-17.

Η μέτρηση της προελαύνουσας ($\hat{\theta}_\pi$) και της υποχωρούσας ($\hat{\theta}_\gamma$) γωνίας επαφής γίνεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Σχ. 17 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μέτρησης της γωνίας υστέρησης

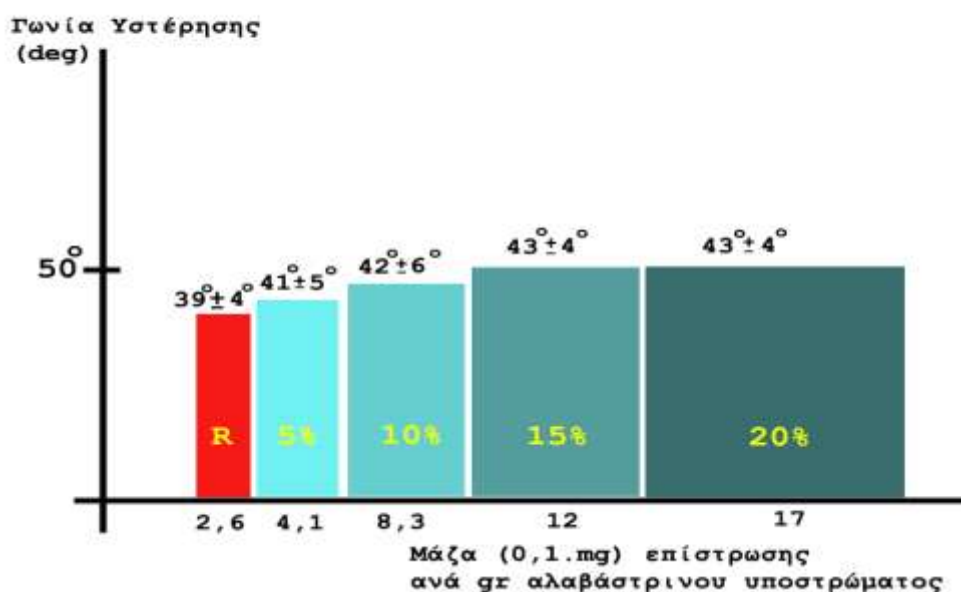
Η προελαύνουσα ($\hat{\theta}_\pi$) / υποχωρούσα ($\hat{\theta}_\gamma$) γωνία επαφής ήταν η μέγιστη/ελάχιστη γωνία που μετρήθηκε.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της γωνίας υστέρησης: $\Delta\hat{\theta} = \hat{\theta}_\pi - \hat{\theta}_\gamma$ φαίνονται στον πίνακα-29.

	Γωνία υστέρησης (deg) σταγόνων νερού σε αλαβάστρινο υπόστρωμα, υπό κλίση 60°
Απροστάτευτο δείγμα	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται
Rhodorsil 224	39 ± 4
Surfapore T (5%)	41 ± 5
Surfapore T (10%)	42 ± 6
Surfapore T (15%)	43 ± 4
Surfapore T (20%)	43 ± 4

Π.29 Μέτρηση της Γωνίας υστέρησης (deg) σταγόνων νερού σε αλαβάστρινο υπόστρωμα, υπό κλίση 60°

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αποτυπώνονται στο διάγραμμα-24.



Δ.24 Μεταβολή γωνίας υστέρησης, σε συνάρτηση με τη μάζα της επίστρωσης(mg)/g αλαβάστρινου υποστρώματος, του αδιαβροχοποιητικού μέσου

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

✓ Παρά το μεγάλο εύρος του σφάλματος, η αδιαβροχοποιητική ικανότητα εμφανίζει την τάση να μειώνεται, για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων (15%,20% m/v) λόγω της αύξησης γωνίας υστέρησης. Πιθανώς αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση του υδρόφοβου πολυμερούς που έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια της διατήρησης του ανάγλυφου της επιφάνειας σε μικροκλίμακα.

✓ Από τη μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής, σε συνδυασμό με τη μέτρηση της γωνίας υστέρησης, συμπεραίνεται ότι την καλύτερη αδιαβροχοποιητική ικανότητα, έχει η επίστρωση με τη συγκέντρωση (15%) τροποποιημένων νανοσωματιδίων.

2.2.4. Μέτρηση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης

Για τη μέτρηση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης, κατασκευάστηκαν 6 αλαβάστρινα δοκίμια διαστάσεων 2,5X2,5X2,5 cm, από τα οποία τα 5 αδιαβροχοποιήθηκαν με το πολυμερές Rhodorsil 224 και με τη χρήση υδατικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων SiO₂ διαφορετικών συγκεντρώσεων (5%,10%,15% και 20% w/v).

Τα δοκίμια ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν με την αδιαβροχοποιημένη πλευρά (6,25 cm²) σε διηθητικά χαρτιά (1cm χαρτιού Whatman, No 4) μερικώς εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό, όπως φαίνεται στο σχήμα-18.



Τα δοκίμια ζυγίζονταν κάθε 5 λεπτά παραμονής τους στο εμποτισμένο διηθητικό χαρτί, ενώ η πειραματική διαδικασία διήρκεσε μία ώρα, εφόσον το βάρος όλων των δοκιμίων είχε σταθεροποιηθεί.

Σχ. 18 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μέτρησης της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης

Από τη διαφορά βάρους των διαδοχικών ζυγίσεων ($m_{i+1} - m_i$) προσδιορίζεται η τριχοειδής απορρόφηση νερού [Peruzzi R. 2003] σε mg απορροφούμενου νερού ανά 100 g αλαβάστρινου υλικού, ανά cm² υποστρώματος, από τη σχέση [Tsakalof A. 2007]:

$$\text{Τριχοειδής απορρόφηση νερού} = \frac{m_{i+1} - m_i}{m_i} \times \frac{100}{6,25}, \quad 0 \leq i \leq 12$$

Επίσης υπολογίζεται ο βαθμός προστασίας (%) του αδιαβροχοποιητικού μέσου στην τριχοειδή απορρόφηση (*Protection against water absorption by Capillary, Pc*) νερού, από τη σχέση:

$$\text{Βαθμός προστασίας στην τριχοειδή απορρόφηση(\%)} = \frac{m_o - m}{m} \times 100, \quad \text{όπου:}$$

m_o , η ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε από το απροστάτευτο δοκίμιο

m , η ποσότητα του νερού που απορροφήθηκε από το αδιαβροχοποιημένο δοκίμιο

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, φαίνονται στους πίνακες:30,31.

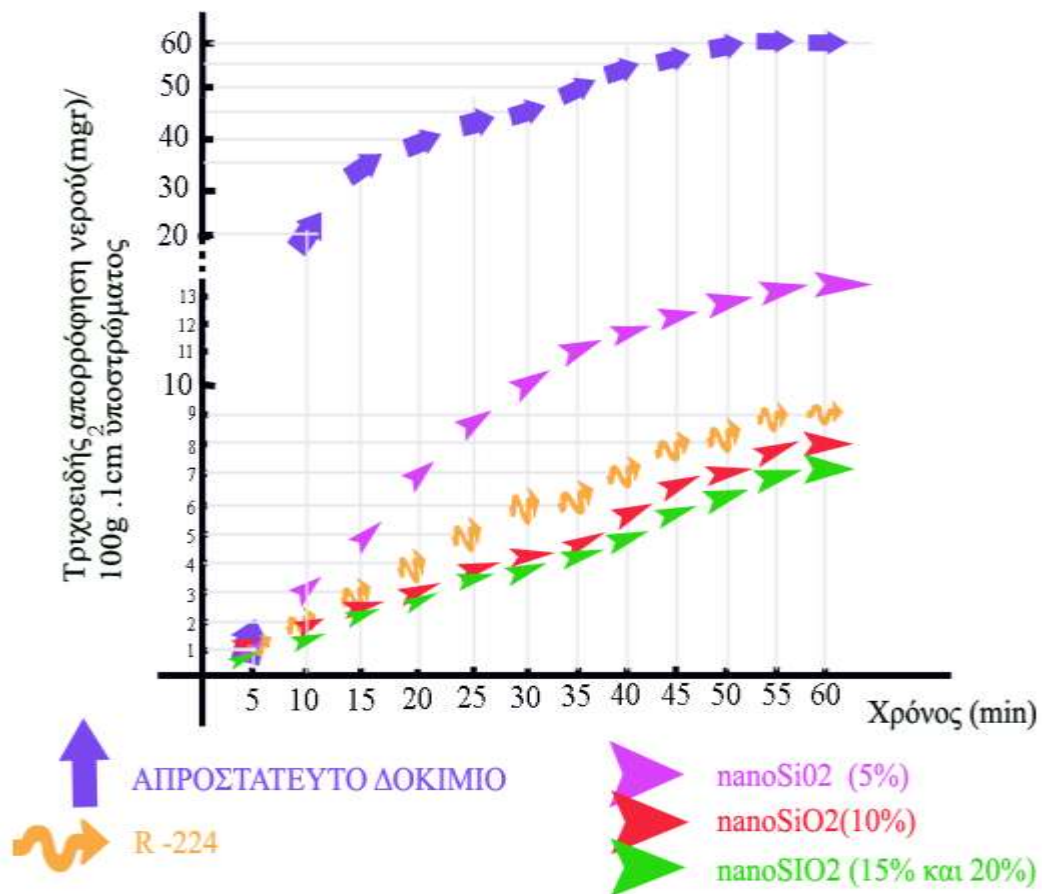
Χρόνος (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Απροστάτευτο δοκίμιο	5	20	35	40	45	45	50	55	55	60	60	60
Rhodorsil 224	1	2	3	4	5	6	6	7	8	8	9	9
SurfaporeT (5%)	1	3	5	7	9	10	11	11	12	12	13	13
SurfaporeT (10%)	1	2	3	3	4	4	5	6	7	7	8	8
SurfaporeT (15%)	1	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7
SurfaporeT (20%)	1	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7

Π.30 Τριχοειδής απορρόφηση νερού (mg)/100g .cm² υποστρώματος

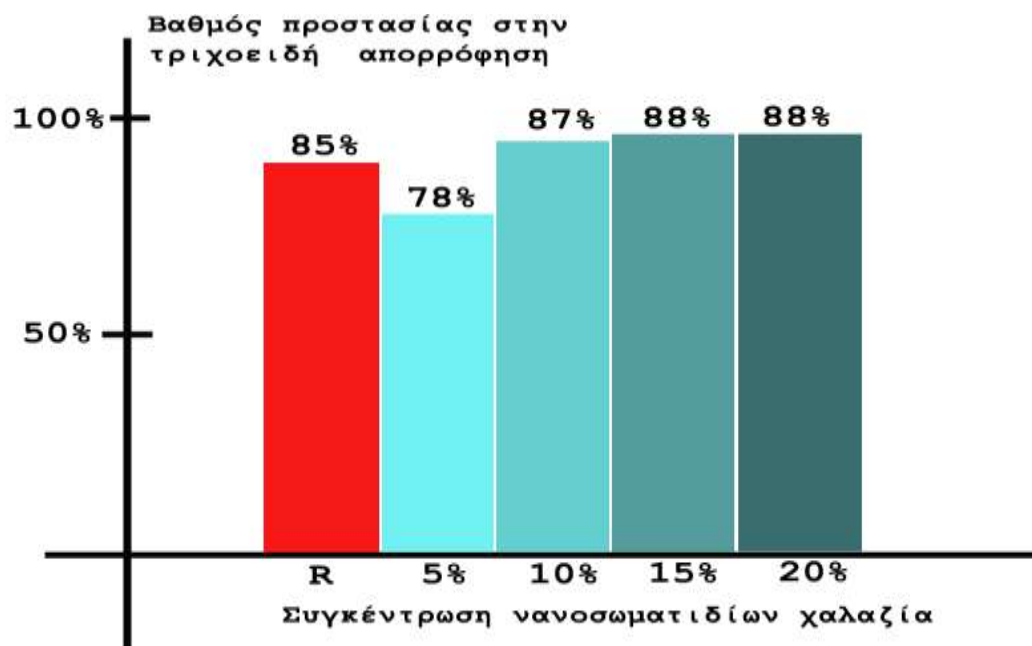
Αλαβάστρινα δοκίμια	Βαθμός προστασίας στην τριχοειδή υδατοαπορρόφηση (%)
Rhodorsil 224	85
SurfaporeT (5%)	78
SurfaporeT (10%)	87
SurfaporeT (15%)	88
SurfaporeT (20%)	88

Π.31 Βαθμός (%) προστασίας στην τριχοειδή υδατοαπορρόφηση

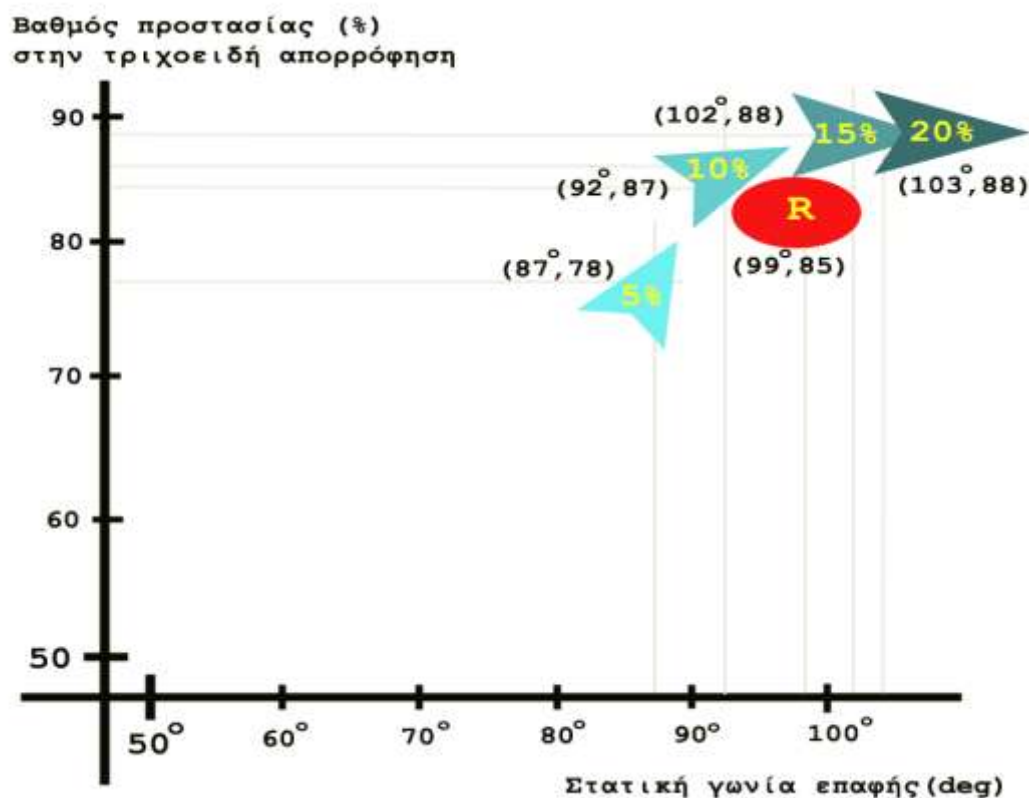
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αποτυπώνονται στα διαγράμματα:25,26 και 27



Δ.25 Τριχοειδής απορρόφηση νερού(mg/100g.cm²υποστρώματος) σε συνάρτηση με το χρόνο(min), σε αδιαβροχοποιημένα και μη, δοκίμια από αλάβαστρο



Δ.26 Βαθμός προστασίας (%) αδιαβροχοποιητικών επιστρώσεων στην τριχοειδή απορρόφηση



Δ.27 Βαθμός προστασίας (%) στην τριχοειδή απορρόφηση, σε συνάρτηση με τη στατική γωνία επαφής(deg)

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

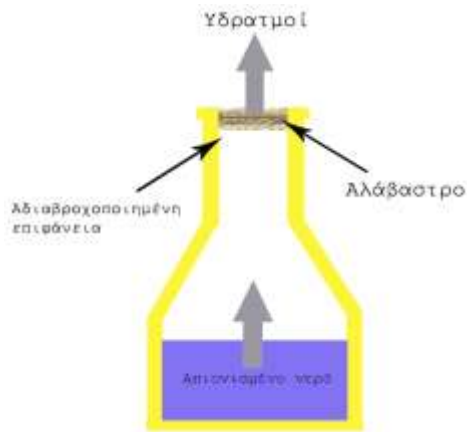
✓Οι αδιαβροχοποιητικές επιστρώσεις από νανοσωματίδια 10%,15% και 20%, παρέχουν καλύτερη προστασία, στην τριχοειδή απορρόφηση του νερού, σε σχέση με το πολυμερές Rhodorsil 224. Η συγκέντρωση 5% των νανοσωματιδίων, όπως αποδεικνύεται και από τη μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής (87°), είναι ανεπαρκής για την δημιουργία συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων σε νανοκλίμακα στην επιφάνεια του αλαβάστρινου υποστρώματος.

✓Για συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων άνω του 15%, συμβαίνει απώλεια του μικροανάγλυφου της επίστρωσης σε νανοκλίμακα, πιθανότατα λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης του υδρόφοβου πολυμερούς, όπως φαίνεται από τη μικρή αύξηση της στατικής γωνίας επαφής, της σταθεροποίησης της γωνίας υστέρησης και του μικρού βαθμού προστασίας στην τριχοειδή απορρόφηση.

2.2.5 Μέτρηση της διαπερατότητας σε υδρατμούς

Γυάλινα ογκομετρικά δοχεία (των 250 ml) με συγκεκριμένη ποσότητα νερού (90 gr) σφραγίστηκαν από μη προστατευμένα και αδιαβροχοποιημένα πλακοειδή (πάχους $d=0,275\text{cm}$) δοκίμια αλαβάστρου, κυκλικής διατομής ($R=3,35\text{cm}$), με το πολυμερές Rhodorsil 224 και με τη χρήση υδατικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων SiO_2 διαφορετικών συγκεντρώσεων (5%, 10%, 15% και 20% w/v).

Στην επαφή της κυρτής επιφάνειας των αλαβάστρινων πωμάτων με το γυαλί εφαρμόστηκε σιλικόνη, ώστε να διασφαλιστεί η έξοδος των υδρατμών αποκλειστικά από τη μάζα του αλαβάστρου, όπως φαίνεται στο σχήμα-19.



Τα κλειστά δοχεία τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ελεγχόμενης θερμοκρασίας ($T=40^\circ\text{C}$) και μετρήθηκε με ζύγιση η απώλεια των υδρατμών ανά 24ωρο παραμονής, σε συνθήκες σταθερής ροής [Tsakalof A. 2007].

Η ροή ρυθμίστηκε μέσω της θερμοκρασίας και ελέγχθηκε η απώλεια υδρατμών (Δm_i) μετά από περιόδους 24ωρης παραμονής στο θάλαμο ξήρανσης, ώστε η απώλεια βάρους να σταθεροποιηθεί σε ποσοστό μικρότερο του 5%:

$$\frac{|\Delta m_i - \Delta m_{i-1}|}{\Delta m_i} \cdot 100 < 5\% , i=1,2,3$$

Σχ. 19 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης για τη μέτρηση της διαπερατότητας του λίθου σε υδρατμούς

Η διαπερατότητα υπολογίζεται ως ο μέσος όρος ($\overline{m_i}$) της μάζας (mg) των υδρατμών που απομακρύνεται μέσω της μάζας του λίθου, ανά μονάδα επιφάνειας (cm^2) του δοκιμίου, σε τρεις ζυγίσεις (m_i , $i=1,2,3$), μετά από διαδοχικές περιόδους παραμονής 24 ωρών στο θάλαμο ξήρανσης.

Επίσης υπολογίζεται η μείωση της διαπερατότητας % (*Reduction of water Vapor Permeability*) σε υδρατμούς, από τη σχέση:

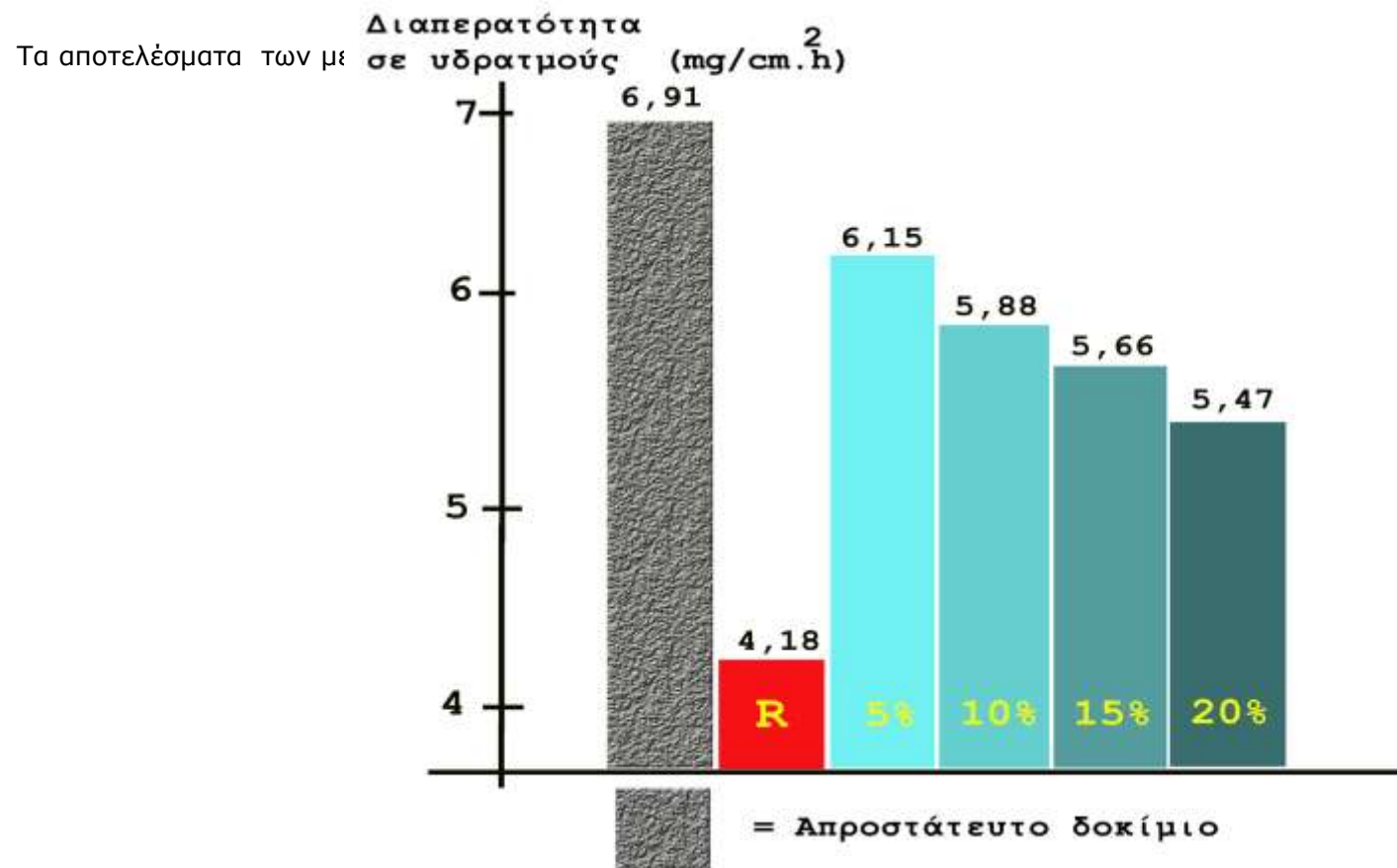
$$\text{Μείωση διαπερατότητας (\%)} = \frac{m_0 - \overline{m_i}}{m_0} \times 100$$

όπου: m_0 η μάζα των υδρατμών που διαπερνά τη μάζα του μη αδιαβροχοποιημένου αλαβάστρου, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

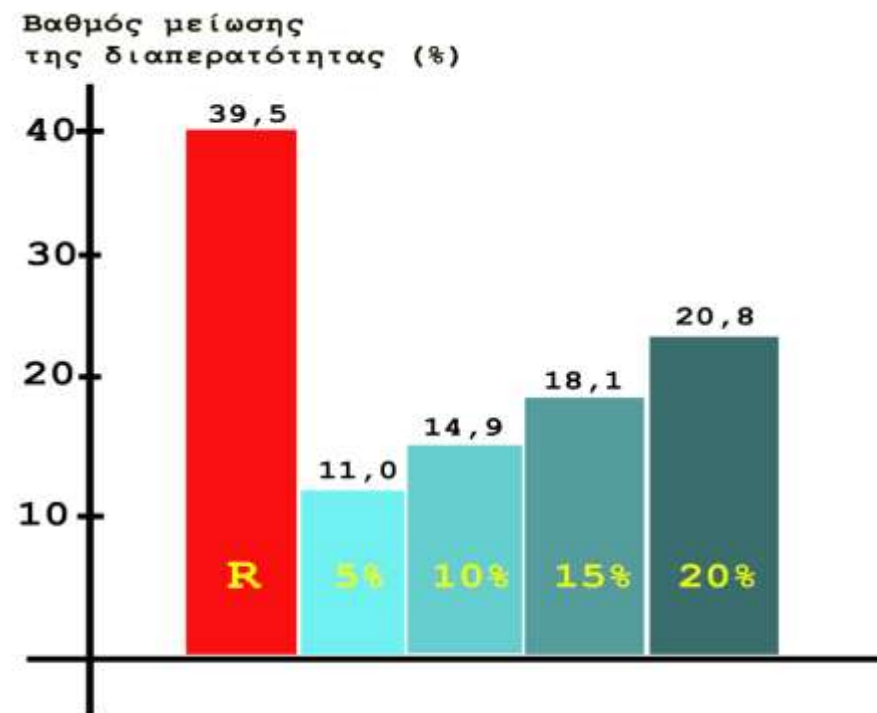
Οι πειραματικές μετρήσεις αναγράφονται στον πίνακα-32.

Δοκίμια	m_1 (mg)	m_2 (mg)	m_3 (mg)	$\bar{m}_i = \frac{\sum_1^3 m_i}{3}$	$\frac{1}{3} \cdot \sqrt{\sum_1^3 (m_i - \bar{m}_i)^2}$	Διαπερατότητα (mg/cm ² .h)	Μείωση διαπερατότητας (%)
Αλάβαστρο χωρίς προστασία	6,87	6,88	6,97	6,91	0,03	6,91 ± 0,03	
Rhodorsil224	4,21	4,15	4,18	4,18	0,02	4,18 ± 0,02	39,5 ± 0,5
SurfaporeT (5%)	6,10	6,21	6,15	6,15	0,03	6,15 ± 0,03	11,0 ± 0,1
SurfaporeT (10%)	5,83	5,91	5,89	5,88	0,02	5,88 ± 0,02	14,9 ± 0,1
SurfaporeT (15%)	5,69	5,66	5,64	5,66	0,01	5,66 ± 0,01	18,1 ± 0,2
SurfaporeT (20%)	5,49	5,48	5,45	5,47	0,01	5,47 ± 0,01	20,8 ± 0,2

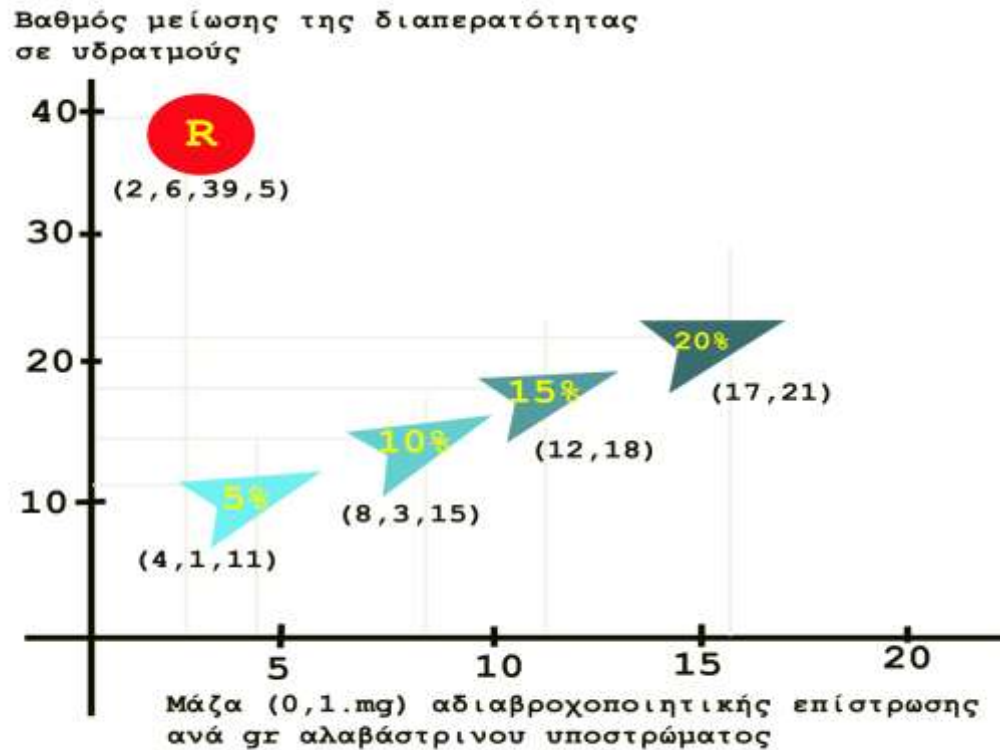
Π. 32 Μέτρηση της διαπερατότητας (mg/cm².h) του αλάβαστρου σε υδρατμούς



Δ.28 Διαπερατότητα(mg/cm².h) αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων σε υδρατμούς, σε σχέση με τη διαπερατότητα του απροστάτευτου δείγματος



Δ.29 Βαθμός (%) μείωσης της διαπερατότητας σε υδρατμούς, σε σχέση με την διαπερατότητα του απροστάτευτου δοκιμίου



Δ.30 Βαθμός μείωσης της διαπερατότητας σε υδρατμούς, σε συνάρτηση με τη μάζα(mgr) αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης, ανά gr αλαβάστρινου υποστρώματος

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ Το πολυμερές Rhodorsil 224, μειώνει το βαθμό διαπερατότητας του αλαβάστρου σε ποσοστό (40%) που κυμαίνεται στα κάτω όρια των συνήθως χρησιμοποιούμενων πολυμερών αδιαβροχοποιητικών επιστρώσεων (40%-60%).
- ✓ Ο βαθμός διαπερατότητας μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των τροποποιημένων με υδρόφοβα πολυμερή νανοσωματιδίων, στα υδατικά αιώρημά τους.
- ✓ Τη μικρότερη μείωση στη διαπερατότητα του αλαβάστρου σε υδρατμούς, εμφανίζει το υδατικό αιώρημα 5% m/v, που η συγκέντρωσή του σε νανοσωματίδια είναι ανεπαρκής για την επικάλυψη του αλαβάστρινου υποστρώματος.
- ✓ Τη μεγαλύτερη μείωση στη διαπερατότητα του αλαβάστρου σε υδρατμούς, εμφανίζει το υδατικό αιώρημα 20% m/v, που η υψηλή συγκέντρωση του υδρόφοβου πολυμερούς, δημιουργεί υμένιο που μειώνει το επιφανειακό πορώδες του αλαβάστρινου υποστρώματος.

2.2.6 Προσδιορισμός του βαθμού προστασίας από τη διαλυτική δράση του νερού

Για τη μέτρηση διαλυτότητας, κατασκευάστηκαν 6 αλαβάστρινα κυβικά δοκίμια ίδιων διαστάσεων (2,5X2,5X2,5cm) , από τα οποία τα 5 επιστρώθηκαν με το πολυμερές Rhodorsil 224 και με τη χρήση υδατικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων SiO₂ διαφορετικών συγκεντρώσεων (5%,10%,15% και 20% w/v).

Τα δοκίμια εμβαπτίζονται πλήρως σε 1 lit απιονισμένο νερό που ανανεώνεται κάθε 72 ώρες, σε σταθερή θερμοκρασία (35°C). Η διαλυτότητα (δ_i) υπολογίζεται από μετρήσεις της απώλειας βάρους (Δm_i) των δοκιμίων σε κάθε αλλαγή του νερού, αφού προηγηθεί ξήρανση των δοκιμίων για 96 ώρες σε θερμοκρασία 35°C, σε g διαλυμένου υλικού/100g στερεού.

Επίσης υπολογίζεται ο βαθμός προστασίας από τη διαλυτική δράση του νερού, από τη σχέση: $\frac{\Delta m_0 - \Delta \bar{m}_i}{\Delta m_0}$, (i=1,2,3), όπου:

Δm_0 : ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους του απροστάτευτου δοκιμίου, μετά από κανονικοποίηση του βάρους, και

$\Delta \bar{m}_i$: ο μέσος όρος των μετρήσεων της απώλειας βάρους των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, μετά από κανονικοποίηση του βάρους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αναγράφονται στον πίνακα-33:

	m ₀	Δm_1		Δm_2		Δm_3		$\bar{\Delta m}_i = \frac{\sum_1^3 \Delta m_i}{3}$	$\frac{1}{3} \cdot \sqrt{\sum_1^3 (m_i - \bar{m}_i)^2}$	Βαθμός προστασίας από τη διαλυτική δράση του νερού (%)
			%		%		%			
Απροστάτευτο δοκίμιο	16,1	0,035	0,217	0,039	0,242	0,036	0,223	0,227	± 0,006	
Rhodorsil 224	15,8	0,016	0,101	0,014	0,089	0,017	0,108	0,099	± 0,005	56,4 ± 0,9
SurfaporeT (5%)	16,5	0,037	0,224	0,034	0,206	0,035	0,212	0,214	± 0,004	5,70 ± 0,2
SurfaporeT (10%)	16,7	0,028	0,168	0,027	0,162	0,022	0,132	0,154	± 0,010	32,2 ± 0,6
SurfaporeT (15%)	16,4	0,019	0,116	0,021	0,128	0,022	0,134	0,126	± 0,004	44,5 ± 0,8
SurfaporeT (20%)	17,3	0,018	0,104	0,019	0,110	0,018	0,104	0,106	± 0,002	53,3 ± 0,9

Π. 33 Υπολογισμός της διαλυτότητας (g διαλυμένου υλικού/100g στερεού) και του βαθμού(%) προστασίας από τη διαλυτική δράση του νερού, με μέτρηση της απώλειας υλικού των δοκιμίων

Για την επιβεβαίωση των παραπάνω αποτελεσμάτων, μετρίεται με αγωγιμόμετρο σε g/lit το ποσοστό των διαλυμένων αλάτων, σε κάθε αλλαγή του απιονισμένου νερού.

Ο βαθμός προστασίας από τη διαλυτική δράση του νερού, υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\text{Βαθμός προστασίας στη διάλυση από το νερό} = \frac{\delta_0 - \bar{\delta}_i}{\delta_0} \times 100, \quad i=1,2,3, \quad \text{όπου:}$$

δ_0 η διαλυτότητα του απροστάτευτου δοκιμίου και

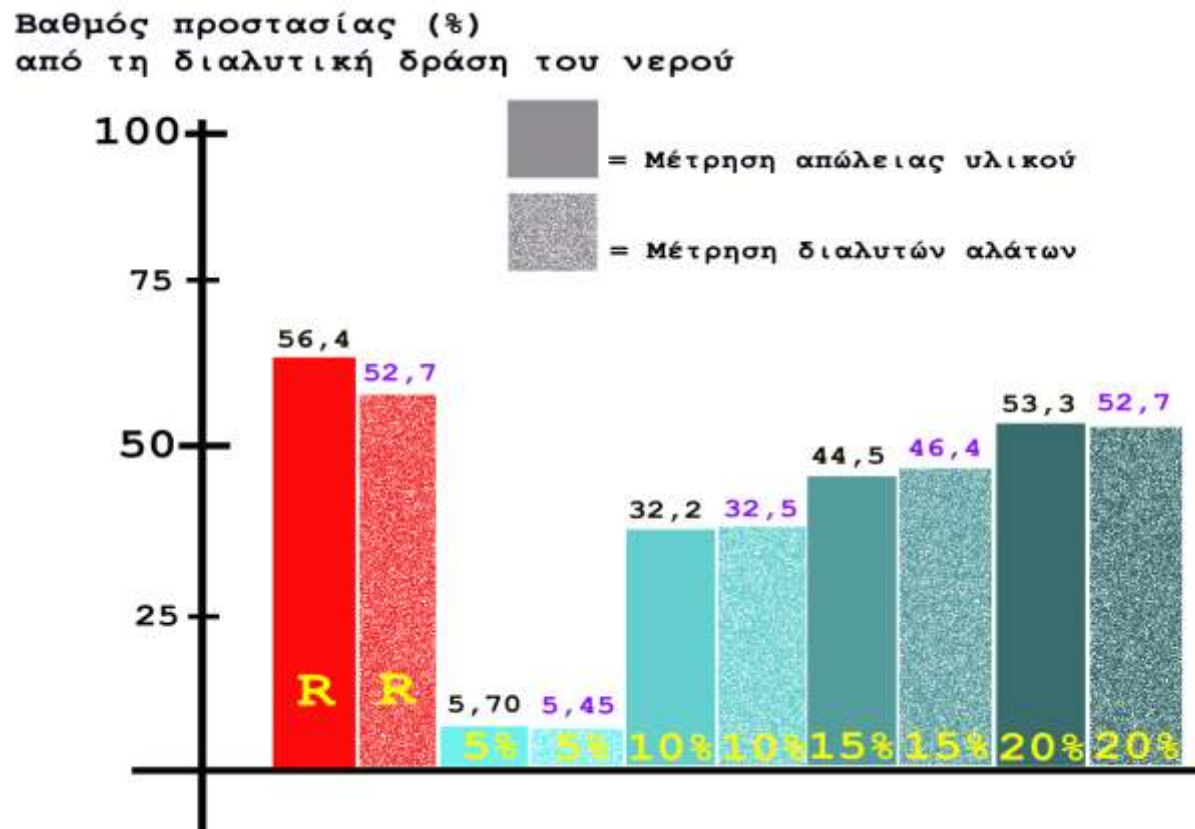
$\bar{\delta}_i$ η μέση τιμή της διαλυτότητας των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αναγράφονται στον πίνακα-34:

	δ_1 (g/lit)	δ_2 (g/lit)	δ_3 (g/lit)	$\bar{\delta}_i = \frac{\sum_1^3 \delta_i}{3}$	$\frac{1}{3} \cdot \sqrt{\sum_1^3 (m_i - \bar{m}_i)^2}$	Βαθμός προστασίας στη διαλυτική δράση του νερού
Απροστάτευτο δοκίμιο	1,14	1,09	1,08	1,10	$\pm 0,02$	
Rodorsil 224	0,54	0,51	0,52	0,52	$\pm 0,01$	$52,7 \pm 0,6$
SurfaporeT (5%)	1,05	1,03	1,03	1,04	$\pm 0,01$	$5,45 \pm 0,1$
SurfaporeT (10%)	0,85	0,81	0,82	0,83	$\pm 0,01$	$32,5 \pm 0,3$
SurfaporeT (15%)	0,61	0,58	0,58	0,59	$\pm 0,01$	$46,4 \pm 0,5$
SurfaporeT (20%)	0,56	0,54	0,53	0,52	$\pm 0,02$	$52,7 \pm 0,6$

Π. 34 Υπολογισμός του βαθμού προστασίας από τη διαλυτική δράση του νερού, με μέτρηση του ποσοστού των διαλυτών αλάτων (g/lit)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αποτυπώνονται στο διάγραμμα-31.



Δ.31 Βαθμός (%) προστασίας των αδιαβροχοποιημένων αλαβάστρινων δοκιμίων από τη διαλυτική δράση του νερού

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

✓ Στην πλήρη στατική εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό, τα υδατικά αιωρήματα νανοσωματιδίων, εμφανίζουν μειωμένη προστασία στη διάλυση, σε σχέση με το πολυμερές Rhodorsil 224

✓ Ο βαθμός προστασίας στη διαλυτική δράση του νερού, αυξάνεται με την αύξηση των νανοσωματιδίων στα υδατικά αιωρήματά τους. Πιθανότατα ο βαθμός προστασίας, εξαρτάται περισσότερο από τη συγκέντρωση του υδρόφοβου πολυμερούς, παρά με τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, στην επιφάνεια του αλαβάστρινου υποστρώματος.

✓ Τη μικρότερη προστασία στη διαλυτική δράση του νερού, εμφανίζει το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων 5% m/v, λόγω της ανεπαρκούς συγκέντρωσής του για την κάλυψη του αλαβάστρινου υποστρώματος.

✓ Τη μεγαλύτερη προστασία στη διαλυτική δράση του νερού, εμφανίζει το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων 20% m/v, λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης του υδρόφοβου πολυμερούς, που σχηματίζει επικαλυπτικό υμένιο.

2.2.7 Διερεύνηση της αλλοίωσης του χρώματος των αδιαβροχοποιητικών μέσων στην UV ακτινοβολία

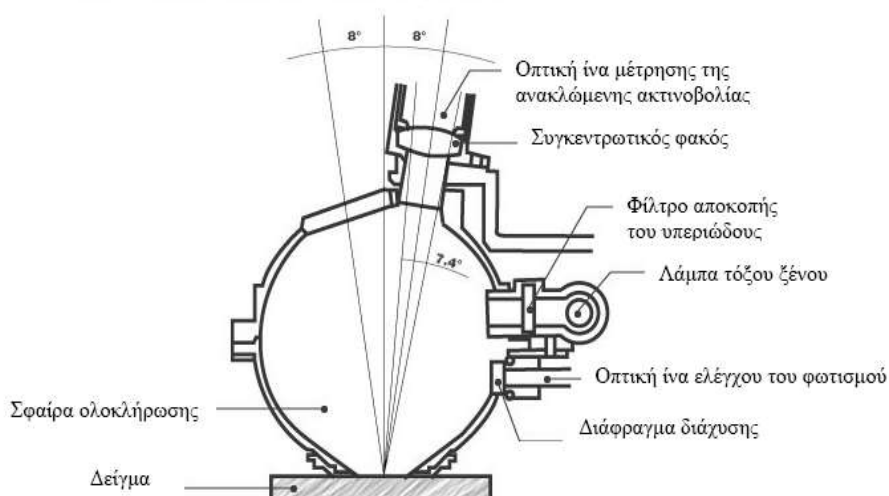
Για την διερεύνηση της αλλοίωσης του χρώματος των αδιαβροχοποιητικών μέσων στην UV ακτινοβολία, κατασκευάστηκαν 6 πλακοειδή αλαβάστρινα δοκίμια ίδιων διαστάσεων (3X3X0,5cm), από τα οποία τα 5 αδιαβροχοποιήθηκαν με το πολυμερές Rhodorsil 224 και με τη χρήση υδατικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων SiO_2 διαφορετικών συγκεντρώσεων (5%,10%,15% και 20% w/v).

Η μεταβολή του χρώματος του αλαβάστρου, μετρήθηκε δύο ημέρες μετά την εφαρμογή της αδιαβροχοποιητικής επιστρώσης, σε τρία διαφορετικά σημεία του κάθε δοκιμίου.

Για τη διερεύνηση της αλλοίωσης του χρώματος του αδιαβροχοποιητικού μέσου, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν με την επικαλυμμένη επιφάνεια σε λάμπα υπεριώδους φωτός *Osram Ultra-Vitalux 300W* (UVA radiated power 13,6W, UVB radiated power 3W) για χρονικό διάστημα 30 ημερών. Ο βαθμός αλλοίωσης του χρώματος ελέγχθηκε σε τρία διαφορετικά σημεία του κάθε δοκιμίου.

Η μέτρηση της αλλαγής του χρώματος του αλαβάστρου έγινε με φορητό φασματοφωτόμετρο ανάκλασης *Miniscan XE Plus* και τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με το σύστημα *CIELab -1976*.

Η αρχή λειτουργίας των φασματοφωτομέτρων μέτρησης χρώματος, βασίζεται στην ταυτόχρονη μέτρηση του εξεταζόμενου δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς, το οποίο είναι κατασκευασμένο από υλικό ιδανικής διαχεόμενης ανάκλασης, που εμφανίζει ομοιόμορφη ανακλαστική (A) ικανότητα ($A=1$) σε όλο το εύρος φάσματος τη φωτιστικής πηγής του οργάνου. Στην περίπτωση αυτή, ο συντελεστής ανάκλασης είναι ανάλογος του πηλίκου της φασματικής ισχύος ακτινοβολίας του δείγματος, προς αυτήν του δείγματος αναφοράς [Στεφανής Ε.Ι. 2007].

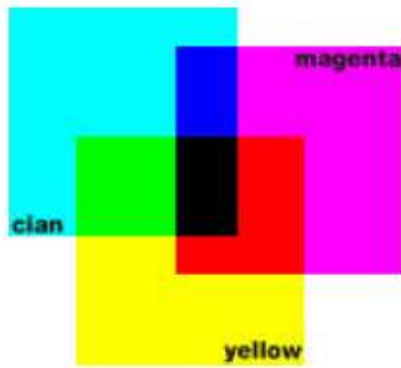


Σχ. 20 Σχηματική απεικόνιση φορητού φασματοφωτόμετρου

Στα φορητά φασματοφωτόμετρα (Σχ.20) μια φωτεινή μονοχρωματική δέσμη εκπέμπεται από λαμπτήρα τόξου ξένου (Xe) και αφού διέλθει από φίλτρο αποκοπής της υπεριώδους ακτινοβολίας, διαχέεται στη σφαίρα ολοκλήρωσης και μέσω μιας οπής, στην επιφάνεια του δείγματος. Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι διάταξη διαχεόμενης ανάκλασης που επιτρέπει στο φως να προσπίπτει και να συλλέγεται από το δείγμα υπό όλες τις δυνατές γωνίες, έπειτα από διαδοχικές ανακλάσεις στην εσωτερική επιφάνειά της, συμβάλλοντας στην ελαχιστοποίηση της κατοπτρικής ανάκλασης, που εξαρτάται άμεσα από την υφή της επιφάνειας του δείγματος. Η γεωμετρία της σφαίρας ολοκλήρωσης (χ°/ψ°) σχετίζεται με τη γωνία πρόσπτωσης της μονοχρωματικής δέσμης (χ°) και τη γωνία συλλογής του φωτός από τον ανιχνευτή (ψ°). Για παράδειγμα, γεωμετρία $0^\circ/45^\circ$ σημαίνει ότι το φως προσπίπτει κάθετα στο δείγμα και συλλέγεται από τον ανιχνευτή υπό γωνία 45° .

Ένα σύστημα ανίχνευσης (φωτοευαίσθητη δίοδος πυριτίου), λαμβάνει τη φασματική ισχύ της διαχεόμενης στην σφαίρα ολοκλήρωσης, προσπίπτουσας και ανακλώμενης στο δείγμα ακτινοβολίας (υπό γωνία 8°), που μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, ανάλογο προς το πηλίκο των δύο φασματικών ισχύων. Η αξιολόγηση της μετρούμενης ανακλαστικής ικανότητας γίνεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή, αφού προηγηθεί μετατροπή της σε χρωματικές συντεταγμένες.

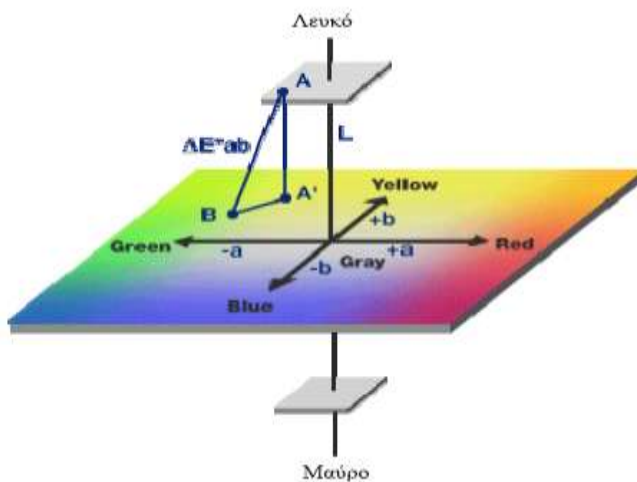
Το 1931 η CIE (*Commision Internationale de l' Eclairage*), όρισε ένα τρισδιάστατο χρωματικό (τριερεθισμικό) χώρο, όπου κάθε χρώμα καθορίζεται από τις χρωματικές συντεταγμένες x, y και την συντεταγμένη Y , που αντιστοιχεί στη φωτεινότητα.



Η παραγωγή των χρωματικών ερεθισμών προκύπτει από τη σύνθεση του κόκκινου, του πράσινου και του μπλε (βασικά χρώματα), εφόσον κανένα βασικό χρώμα δεν προκύπτει από την ανάμιξη των δύο άλλων. Με την τοποθέτηση τριών υπερκείμενων φίλτρων, ανά δύο, συνθέτονται τα τρία συμπληρωματικά χρώματα (κίτρινο, κυανό και ματζέντα), ενώ ανά τρία συμβαίνει ολική απορρόφηση και δημιουργείται το μαύρο χρώμα(Σχ.21).

Σχ. 21 Αφαιρετική σύνθεση των χρωμάτων

Μέσω μαθηματικών υπολογισμών από τα βασικά χρώματα, προκύπτουν οι χρωματικές συντεταγμένες: $x = x / (x + y + z)$, $y = y / (x + y + z)$ και $z = z / (x + y + z)$. Το χρωματικό διάγραμμα στον τρισδιάστατο χώρο (x, y, z) ορίζεται από το μοναδιαίο επίπεδο $x + y + z = 1$. Κάθε χρώμα C , που τέμνει το μοναδιαίο επίπεδο στο σημείο $C(x, y)$, αντιστοιχεί σε συντεταγμένες χρωματικότητας (x, y) .



Επειδή το σύστημα CIE-1931 δεν είναι ενιαίο, αναπτύχθηκε το σύστημα CIELab-1976, που βασίζεται σε μαθηματικούς μετασχηματισμούς του CIE-1931, ορίζοντας έναν σφαιρικό τριερεθισμικό χώρο με σύστημα συντεταγμένων(Σχ.22):

L: φωτεινότητα (0 για το μαύρο - 100 για το λευκό).

a: Κόκκινη - πράσινη χρωματική συνιστώσα, με θετικές τιμές για τα κόκκινα και αρνητικές για τα πράσινα χρώματα.

b: Κίτρινη - μπλε χρωματική συνιστώσα, με θετικές τιμές για τα κίτρινα και αρνητικές για τα μπλε χρώματα.

Σχ.22 Ο τριερεθισμικός χώρος CIELab-1976 και υπολογισμός της χρωματικής διαφοράς μεταξύ δυο σημείων του

Η συνολική χρωματική μεταβολή (ΔE) μεταξύ δύο σημείων του τριερεθισμικού χώρου CIELab, ορίζεται ως :

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

Στο απροστάτευτο και τα αδιαβροχοποιημένα αλαβάστρινα δοκίμια, έγινε μέτρηση της μεταβολής των χρωματικών συνιστωσών a , b και της φωτεινότητας L , 48 ώρες μετά την εφαρμογή της επίστρωσης και μετά από έκθεση σε λάμπα υπεριώδους φωτός για χρονικό διάστημα 30 ημερών.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αναγράφονται στον πίνακα-35.

Π. 35 Διερεύνηση της αλλοίωσης του χρώματος των αδιαβροχοποιητικών μέσων στην UV ακτινοβολία

Απροστάτευτο δοκίμιο	L	a	b	E	Μέτρηση της αλλοίωσης του χρώματος των αδιαβροχοποιητικών μέσων στην UV ακτινοβολία
	62 ± 1	3 ± 0,2	11 ± 0,5	63 ± 1	

	Μετά την επίστρωση του αδιαβροχοποιητικού μέσου					Μετά τη γήρανση σε UV				
	L(± 1)	a(± 0,2)	b(± 0,5)	E	ΔΕ	L(± 1)	a(± 0,2)	b(± 0,5)	E	ΔΕ
Rodorsil 224	73	3	14	74 ± 1	12 ± 2	65	5	27	71 ± 1	9 ± 2
Sulfapore T (5%)	64	3	11	65 ± 1	3 ± 2	63	3	11	64 ± 1	2 ± 2
Sulfapore T (10%)	66	3	11	67 ± 1	5 ± 2	65	3	11	66 ± 1	4 ± 2
Sulfapore T (15%)	69	3	12	70 ± 1	8 ± 2	67	3	13	68 ± 1	6 ± 2
Sulfapore T (20%)	74	4	13	75 ± 1	13 ± 2	69	4	15	71 ± 1	9 ± 2

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

✓ Η συνολική χρωματική μεταβολή των δοκιμίων (ΔΕ) οφείλεται κυρίως στη μεταβολή της φωτεινότητας τους ΔL. Η αδιαβροχοποιητική επίστρωση αυξάνει τη φωτεινότητα του λίθου μετά την εφαρμογή της και μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου.

✓ Τη μεγαλύτερη χρωματική μεταβολή εμφανίζει το δοκίμιο με την επίστρωση του πολυμερούς Rodorsil 224 και το Sulfapore T με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση(20%) τροποποιημένων νανοσωματιδίων SiO₂ με υδρόφοβα πολυμερή. Η χρωματική μεταβολή οφείλεται εκτός από τη μεταβολή της φωτεινότητας, στην αύξηση της χρωματικής συνιστώσας b, που μετατοπίζεται προς το κίτρινο χρώμα, πιθανότατα από τη μεταβολή του συντελεστή διάθλασης, λόγω αποικοδόμησης του πολυμερούς.

Ειδικότερα το Rodorsil 224 μετά από γήρανση, εμφανίζει αύξηση και της a χρωματικής συνιστώσας, που μετατοπίζεται προς το κόκκινο χρώμα, με αποτέλεσμα την καστανόχρωμη χροιά της επίστρωσης που αλλοιώνει το χρώμα του αλάβαστρου.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της στατικής γωνίας επαφής και της γωνίας υστέρησης, πριν και μετά από την έκθεση των δοκιμίων σε υπεριώδη ακτινοβολία, αναγράφονται στον πίνακα-36.

Π. 36 Υπολογισμός της αδιαβροχοποιητικής ικανότητας των υδρόφοβων επιστρώσεων, μετά από γήρανση σε U.V ακτινοβολία

	Στατική γωνία επαφής πριν τη γήρανση σε UV.	Γωνία Υστέρησης πριν τη γήρανση σε UV.	Στατική γωνία επαφής μετά τη γήρανση σε UV.	Γωνία Υστέρησης μετά τη γήρανση σε UV.	Μείωση της στατικής γωνίας επαφής (%)	Αύξηση της γωνίας υστέρησης(%)
Απροστάτευτο δείγμα	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται	-	-	-	-
Rhodorsil 224	99 ± 4	39 ± 4	91 ± 4	51 ± 4	8,1	31
Surfapore (5%)	87 ± 5	41 ± 5	86 ± 5	41 ± 5	0,9	0
Surfapore (10%)	92 ± 6	42 ± 6	91 ± 6	42 ± 6	0,9	0
Surfapore (15%)	103 ± 4	43 ± 4	98 ± 4	45 ± 4	4,9	4,7
Surfapore (20%)	102 ± 4	43 ± 4	94 ± 4	48 ± 4	7,8	12

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

✓ Η μεγαλύτερη μείωση της αδιαβροχοποιητικής ικανότητας παρατηρείται στο Rhodorsil, πιθανότατα λόγω της φωτοαποικοδόμησης του πολυμερούς, από την υπεριώδη ακτινοβολία. Η εντυπωσιακή αύξηση της γωνίας υστέρησης, πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας σε μικροκλίμακα, από τη γήρανση του πολυμερούς.

✓ Μείωση της αδιαβροχοποιητικής ικανότητας, στα όρια του σφάλματος, παρατηρείται για τους ίδιους λόγους και στο Sulfapore T (20%), που περιέχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση τροποποιημένων νανοσωματιδίων SiO₂, με υδρόφοβα πολυμερή. Η μείωση της αδιαβροχοποιητικής ικανότητας, οφείλεται κυρίως στην αύξηση της γωνίας υστέρησης.

✓ Οι υπόλοιπες αδιαβροχοποιητικές επιστρώσεις, εμφανίζουν συνολικά μια μικρή μείωση της αδιαβροχοποιητικής τους ικανότητας, εντός των ορίων του σφάλματος.

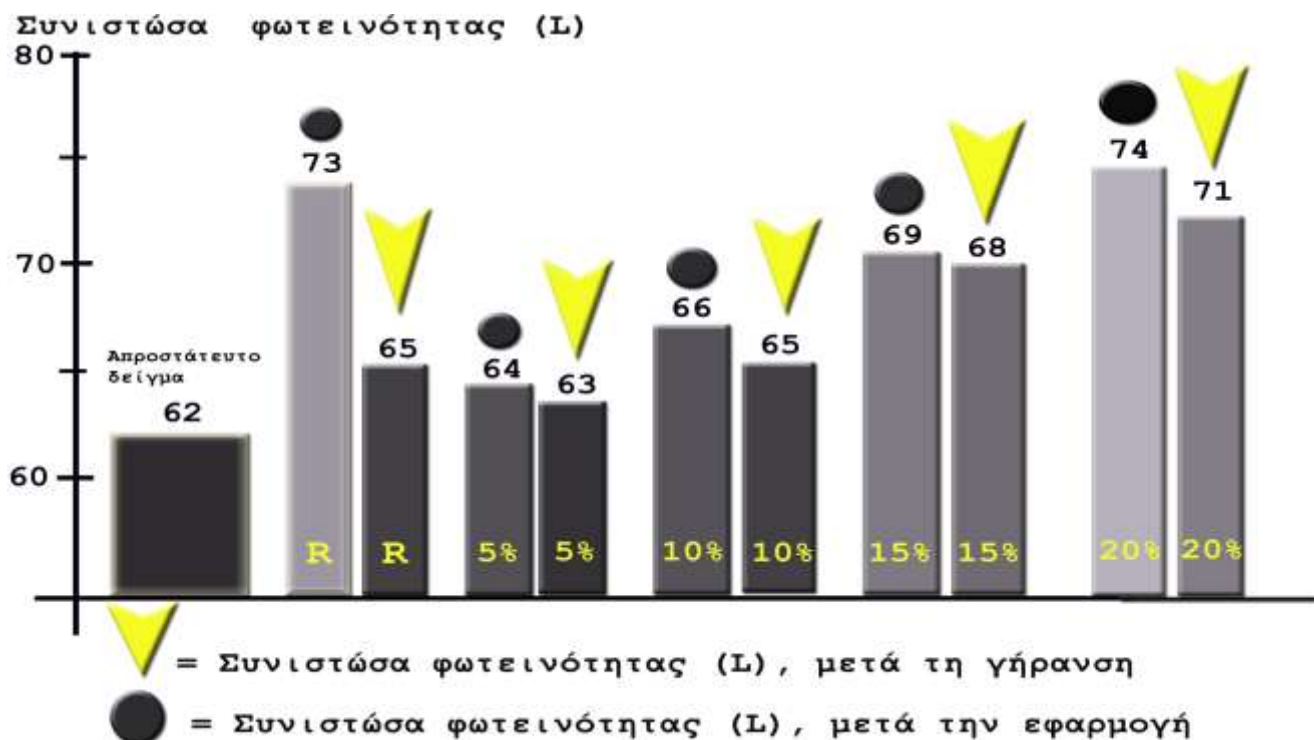
Για τη διερεύνηση της αντιστρεψιμότητας των υδρόφοβων επιστρώσεων, μετριέται η στατική γωνία επαφής των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, που έχουν εκτεθεί σε υπεριώδη ακτινοβολία, μετά από υγρό μηχανικό καθαρισμό με νερό και πινέλο. Η στατική γωνία επαφής των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων μετά την αφαίρεση της αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης, δεν θα πρέπει να ορίζεται, λόγω της απορρόφησης νερού, όπως διαπιστώθηκε στο απροστάτευτο δείγμα (Πίνακας-37).

Π.37 Έλεγχος της αντιστρεψιμότητας των αδιαβροχοποιητικών επιστρώσεων, μετά από γήρανση σε UV

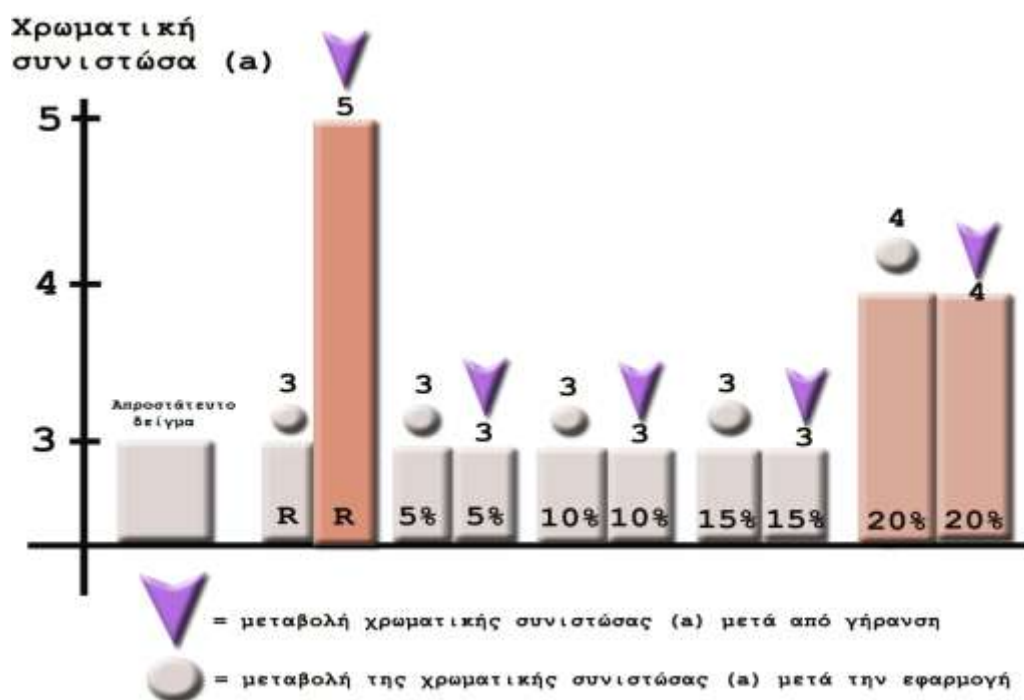
Στατική γωνία επαφής απροστάτευτου δείγματος	Αδιαβροχοποιητικές επιστρώσεις	Στατική γωνία επαφής πριν τη γήρανση	Στατική γωνία επαφής μετά από θερμουργασιακές εναλλαγές και διαβροχή	Στατική γωνία επαφής μετά από τον καθαρισμό
Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται	Rhodorsil 224	99 ± 4	91 ± 4	85 ± 4
	Surfapore (5%)	87 ± 5	86 ± 5	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται
	Surfapore(10%)	92 ± 6	91 ± 6	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται
	Surfapore(15%)	103 ± 4	98 ± 4	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται
	Surfapore(20%)	102 ± 4	94 ± 4	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, συμπεραίνεται η μη αντιστρεψιμότητα του πολυμερούς Rhodorsil 224, σε αντίθεση με τις επιστρώσεις των τροποποιημένων νανοσωματιδίων SiO₂, με υδρόφοβα πολυμερή.

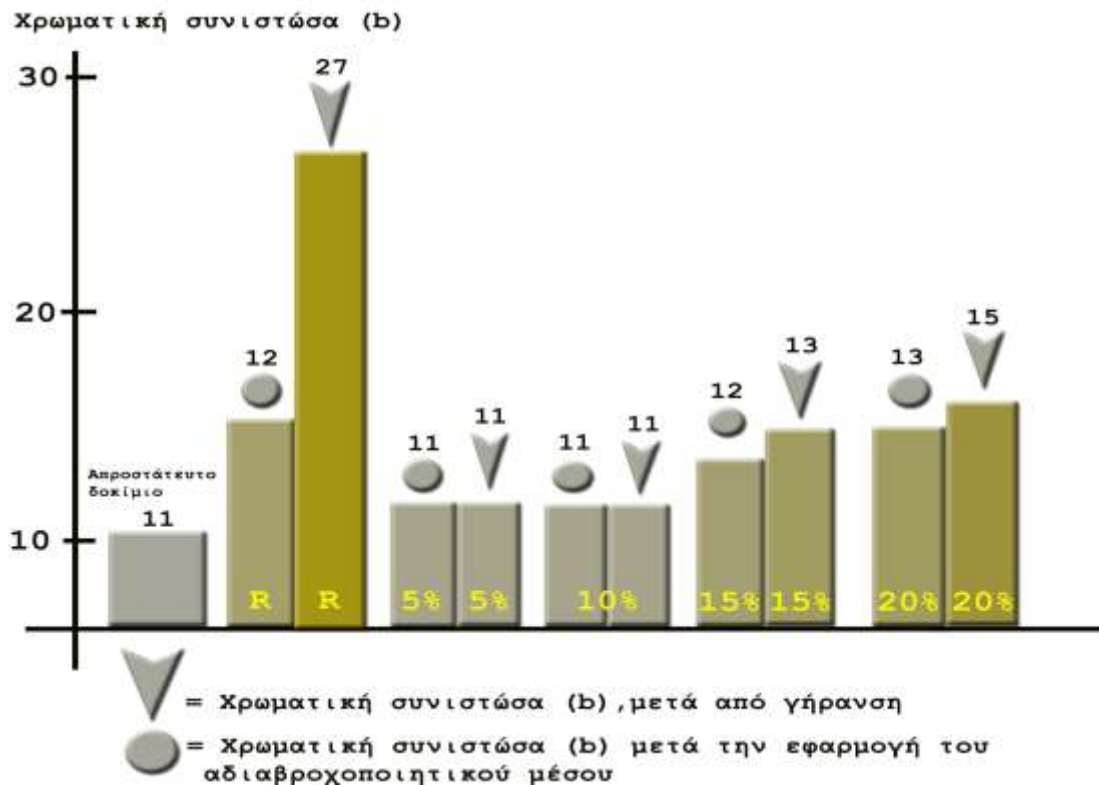
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, αποτυπώνονται στα διαγράμματα: 32-38



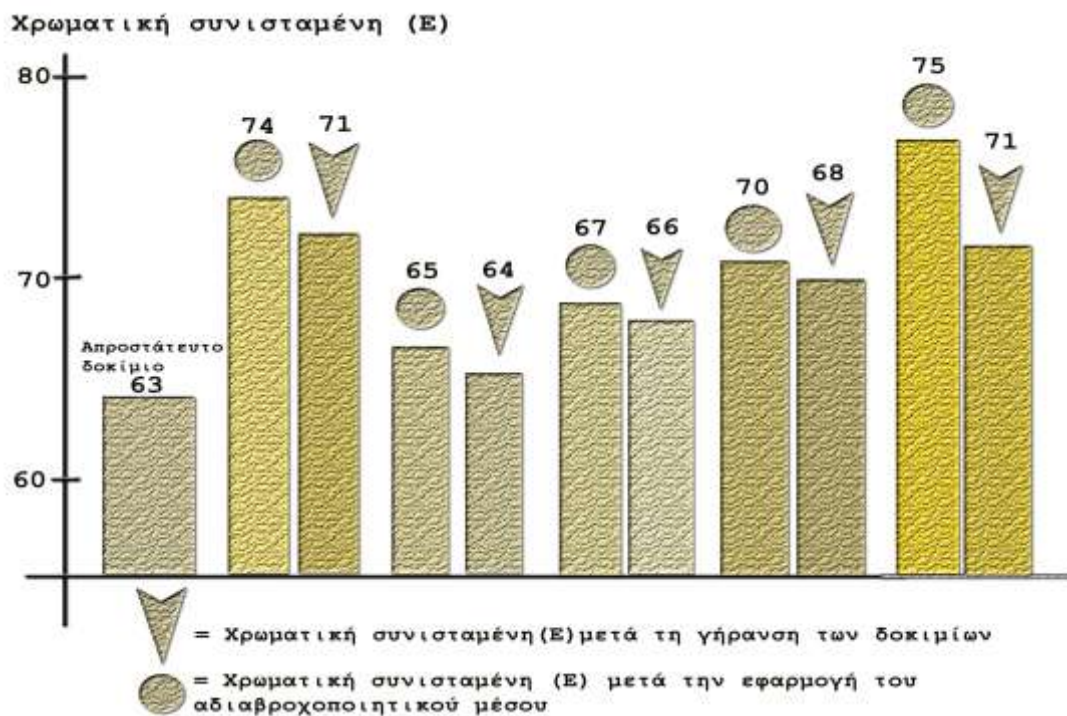
Δ.32 Μεταβολή(αύξηση) της συνιστώσας φωτεινότητας (L), των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, μετά από γήρανση σε UV σε σχέση με τη φωτεινότητα του αλάβαστρου



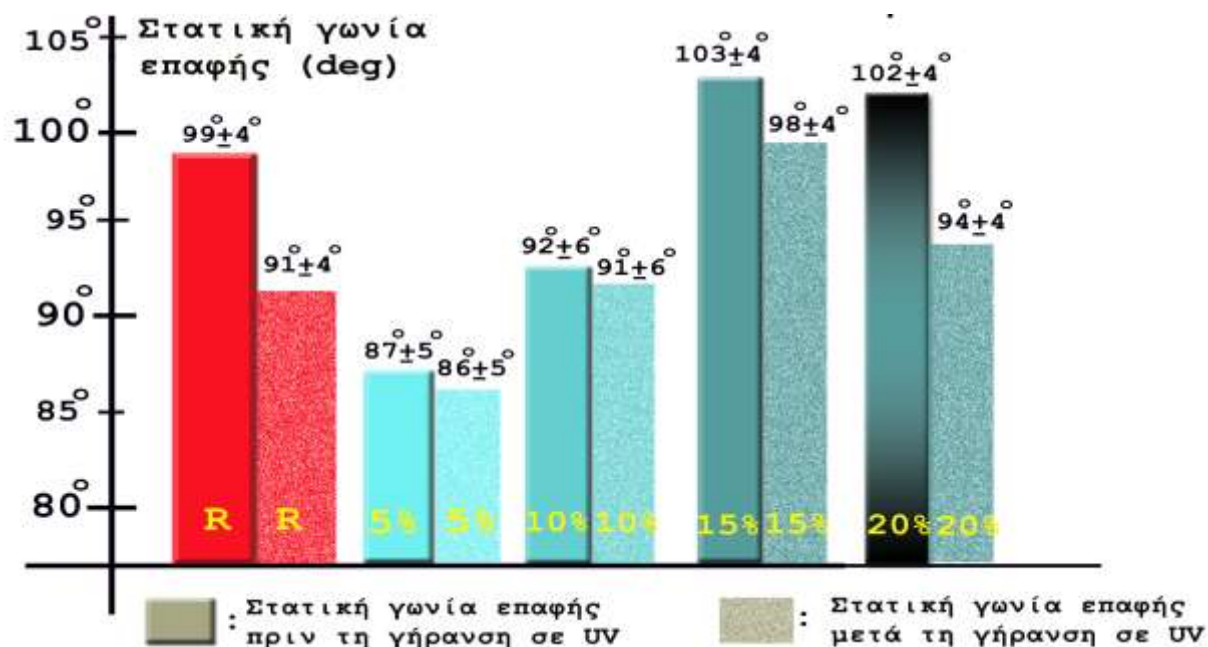
Δ.33 Μεταβολή (αύξηση= μετατόπιση προς το κόκκινο) της χρωματικής συνιστώσας (a), των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, μετά από γήρανση σε UV, σε σχέση με του αλαβάστρου



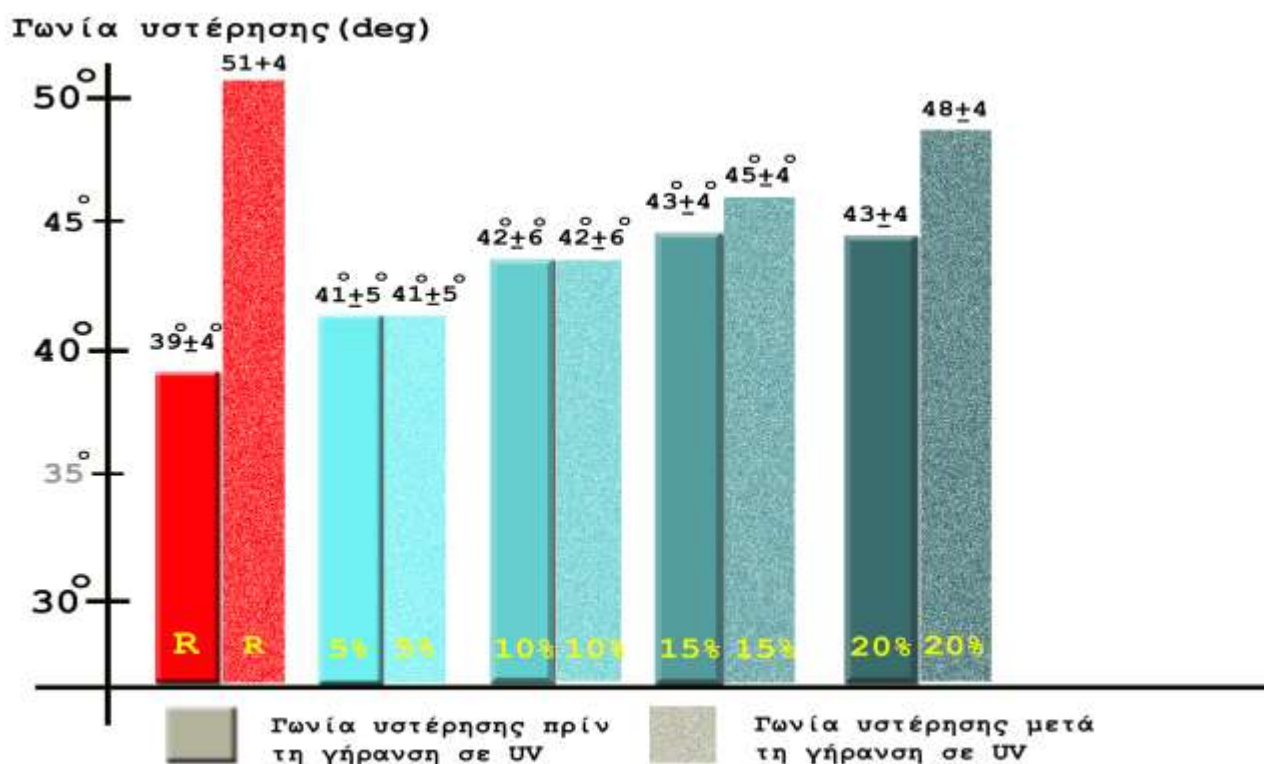
Δ.34 Μεταβολή (αύξηση= μετατόπιση προς το κίτρινο) της χρωματικής συνιστώσας (b), των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων μετά από γήρανση σε UV, σε σχέση με του αλαβάστρου



Δ.35 Μεταβολή χρωματικής συνισταμένης (E), των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων μετά από γήρανση σε UV, σε σχέση με του αλαβάστρινου υποστρώματος

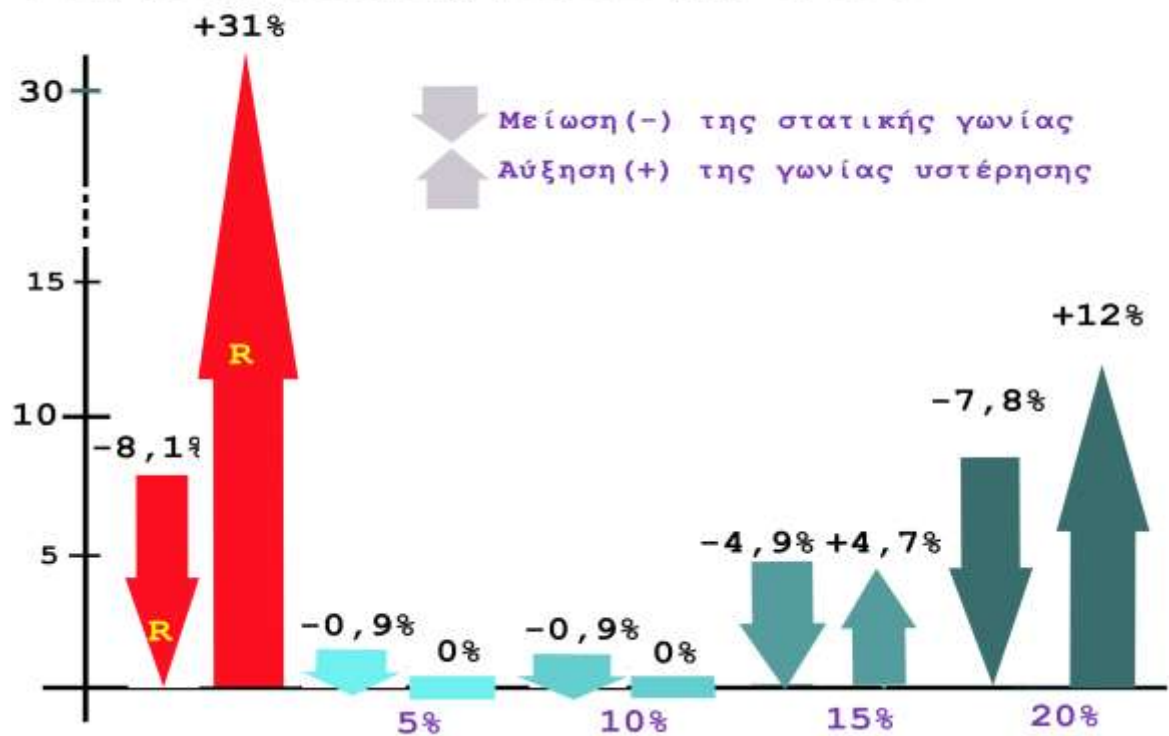


Δ.36 Μεταβολή (μείωση) της στατικής γωνίας επαφής, μετά από γήρανση των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, σε υπεριώδη ακτινοβολία



Δ.37 Μεταβολή (αύξηση) της γωνίας υστέρησης, μετά από γήρανση των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, σε υπεριώδη ακτινοβολία

Μεταβολή(%) της στατικής γωνίας επαφής
& της γωνίας υστέρησης, μετά από γήρανση σε UV



Δ. 38 Μεταβολή της στατικής γωνίας(μείωση) και της γωνίας υστέρησης(αύξηση), μετά από γήρανση των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, σε υπεριώδη ακτινοβολία

2.2.8 Γήρανση των αδιαβροχοποιημένων δοκιμών στις φυσικές διαβρωτικές συνθήκες του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού

Για την διερεύνηση της σταθερότητας των αδιαβροχοποιητικών μέσων στις φυσικές διαβρωτικές συνθήκες του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού, κατασκευάστηκαν 6 κυβικά αλαβάστρινα δοκίμια ίδιων διαστάσεων (2,5X2,5X2,5 cm), από τα οποία τα 5 αδιαβροχοποιήθηκαν με το πολυμερές Rhodorsil 224 και με τη χρήση υδατικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων SiO₂ διαφορετικών συγκεντρώσεων (5%,10%,15% και 20% w/v).

Τα δοκίμια αφού ζυγίστηκαν και φωτογραφήθηκαν σε στερεομικροσκόπιο, τοποθετήθηκαν στο έδαφος, στις φυσικές διαβρωτικές συνθήκες του αρχαιολογικού χώρου της Φαιστού, έκθετα στο βρόχινο νερό και στην ηλιακή ακτινοβολία, για χρονικό διάστημα 6 μηνών, από τον Φεβρουάριο έως και τον Ιούλιο του έτους 2010. Κατά την χρονική αυτή περίοδο, σύμφωνα με τα κλιματικά δεδομένα του μετεωρολογικού σταθμού Μοιρών, η ελάχιστη και η μέγιστη θερμοκρασία ήταν 7,5°C και 35,2°C αντίστοιχα, ενώ το ποσοστό βροχόπτωσης 55,8 mm.

Ο βαθμός προστασίας των αδιαβροχοποιητικών μέσων στη διάβρωση σε φυσικές συνθήκες, υπολογίζεται από τη σχέση: $\frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0}$, (i=1,2,3), όπου:

Δm_0 : η απώλεια βάρους του απροστάτευτου δοκιμίου, μετά από κανονικοποίηση του βάρους, και

Δm : η απώλεια βάρους των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, μετά από κανονικοποίηση του βάρους.

Ο βαθμός προστασίας, το ποσοστό μείωσης της αδιαβροχοποιητικής ικανότητας των υδρόφοβων επιστρώσεων και η αντιστρεψιμότητα τους, μετά από 6 μήνες παραμονής τους σε φυσικές διαβρωτικές συνθήκες, αναγράφονται στους πίνακες: 38,39 και 40.

Υπολογισμός βαθμού προστασίας, μετά από φυσική γήρανση	m ₀ (g)	Δm(g)		Βαθμός προστασίας των αδιαβροχοποιητικών μέσων μετά από φυσική γήρανση(%)
			%	
Απροστάτευτο δοκίμιο	17,3	0,031	0,179	
Rhodorsil 224	17,9	0,014	0,0782	56,3
SurfaporeT(5%)	17,4	0,028	0,161	10,1
SurfaporeT (10%)	17,5	0,025	0,143	20,1
SurfaporeT (15%)	17,8	0,012	0,0674	62,3
SurfaporeT (20%)	17,6	0,013	0,0739	58,7

Π.38 Υπολογισμός του βαθμού(%) προστασίας των υδρόφοβων επιστρώσεων, μετά από γήρανση σε φυσικές συνθήκες

	Στατική γωνία επαφής πριν τη γήρανση	Γωνία Υστέρησης πριν τη γήρανση	Στατική γωνία επαφής μετά τη γήρανση	Γωνία Υστέρησης μετά τη γήρανση	Μείωση της στατικής γωνίας επαφής (%)	Αύξηση της γωνίας υστέρησης(%)
Απροστάτευτο δείγμα	Δεν ορίζεται	Δεν ορίζεται	Δεν ορίζεται	Δεν ορίζεται	-	-
Rhodorsil 224	99 ± 4	39 ± 4	91 ± 2	53 ± 3	8,0	36
Surfapore (5%)	87 ± 5	41 ± 5	86 ± 3	40 ± 2	1,1	2,4
Surfapore(10%)	92 ± 6	42 ± 6	90 ± 2	40 ± 3	2,2	4,8
Surfapore(15%)	103 ± 4	43 ± 4	96 ± 3	46 ± 2	6,8	7,0
Surfapore(20%)	102 ± 4	43 ± 4	91 ± 4	49 ± 2	10,8	14

Π. 39 Υπολογισμός της στατικής γωνίας επαφής και της γωνίας υστέρησης, πριν και μετά από την έκθεση των δοκιμίων σε φυσική γήρανση

Για τη διερεύνηση της αντιστρεψιμότητας των υδρόφοβων επιστρώσεων, μετρίεται η στατική γωνία επαφής των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων, που έχουν εκτεθεί σε φυσικές συνθήκες, μετά από υγρό μηχανικό καθαρισμό με νερό και πινέλο.

Η στατική γωνία επαφής των αδιαβροχοποιημένων δοκιμίων μετά την αφαίρεση της αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης, δεν θα πρέπει να ορίζεται, λόγω της απορρόφησης νερού, όπως διαπιστώθηκε στο απροστάτευτο δείγμα (Πίνακας-18).

Στατική γωνία επαφής απροστάτευτου δείγματος	Αδιαβροχοποιητικές επιστρώσεις	Στατική γωνία επαφής πριν τη γήρανση	Στατική γωνία επαφής μετά από τον καθαρισμό
Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται	Rhodorsil 224	99 ± 4	82 ± 4
	Surfapore (5%)	87 ± 5	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται
	Surfapore(10%)	92 ± 6	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται
	Surfapore(15%)	103 ± 4	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται
	Surfapore(20%)	102 ± 4	Δεν ορίζεται, το νερό απορροφάται

Π. 40 Διερεύνηση της αντιστρεψιμότητας των υδρόφοβων επιστρώσεων

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

✓ Ο βαθμός προστασίας στη διάβρωση σε φυσικές συνθήκες, αυξάνεται με την αύξηση των τροποποιημένων νανοσωματιδίων στα υδατικά αιωρήματά τους, για τις συγκεντρώσεις 5%,10% και 15% της αδιαβροχοποιητικής επίστρωσης. Πιθανότατα για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση(20%), ο βαθμός προστασίας να μειώνεται λόγω αποικοδόμησης της μεμβράνης του πολυμερούς

✓ Τη μικρότερη προστασία εμφανίζει το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων 5% m/v, λόγω της ανεπαρκούς συγκέντρωσής του για την κάλυψη του αλαβάστρινου υποστρώματος.

✓ Τη μεγαλύτερη προστασία εμφανίζει το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων 15% m/v.

3 .ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Από τα πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύεται ότι το υδατικό αιώρημα των τροποποιημένων με υδρόφοβα πολυμερή νανοσωματιδίων SiO_2 , μεγέθους 20-30 nm, συγκέντρωσης 15% m/v, εμφανίζει καλύτερες υδροφοβικές ιδιότητες στο αλαβάστρινο υπόστρωμα, σε σχέση με τα συνήθως χρησιμοποιούμενα πολυμερή αδιαβροχοποίησης. Συγκεκριμένα:

- ✓ Παραπλήσια στατική γωνία επαφής [Rhodorsil 224: $99^\circ \pm 4^\circ$, SiO_2 (15% m/v): $103^\circ \pm 4^\circ$] και γωνία υστέρησης [Rhodorsil 224: $39^\circ \pm 4^\circ$, SiO_2 (10% m/v): $43^\circ \pm 4^\circ$].

- ✓ Το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων SiO_2 (15% m/v) εμφανίζει μεγαλύτερο βαθμό προστασίας στην τριχοειδή απορρόφηση [:88%] σε σχέση με το Rhodorsil 224[:85%].

- ✓ Το Rhodorsil 224 μειώνει τη διαπερατότητα σε υδρατμούς του αλαβάστρου, σε αρκετά μεγαλύτερο βαθμό [: $39,5 \pm 0,5\%$] σε σχέση με το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων SiO_2 (15% m/v), με τιμή [: $18,1 \pm 0,2\%$].

- ✓ Το Rhodorsil 224 παρέχει μεγαλύτερη προστασία [: $56,4 \pm 0,9\%$] στη διαλυτική δράση του νερού σε σχέση με το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων SiO_2 (15% m/v), με τιμή[: $44,5 \pm 0,8\%$].

- ✓ Το Rhodorsil 224 αλλοιώνει χρωματικά την εμφάνιση του λίθου, με την επίδραση της UV ακτινοβολίας [Μεταβολή της χρωματικής συνισταμένης: $\Delta E = 9 \pm 2$], σε σχέση με το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων SiO_2 (15% m/v) με τιμή[: $\Delta E = 6 \pm 2$], που οφείλεται κυρίως στη μεταβολή της φωτεινότητας του λίθου και το κιτρίνισμα της επίστρωσης, μετά από γήρανση.

- ✓ Το Rhodorsil 224 εμφανίζει μεγαλύτερη μείωση της αδιαβροχοποιητικής του ικανότητας στην επίδραση της UV ακτινοβολίας, εφόσον η στατική γωνία επαφής μειώνεται κατά 8,1%, ενώ η γωνία υστέρησης αυξάνεται κατά 31%, σε σχέση με το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων SiO_2 (15%), που εμφανίζει μείωση της στατικής γωνίας επαφής κατά 4,9% και αύξηση της γωνίας υστέρησης κατά 4,7%.

- ✓ Το Rhodorsil 224 εμφανίζει μικρή αντιστρεψιμότητα σε σχέση με το υδατικό αιώρημα νανοσωματιδίων SiO_2 ,15%.

Οι μικρότερες συγκεντρώσεις των υδατικών αιωρημάτων νανοσωματιδίων από 15% m/v, ήταν ανεπαρκείς για το σχηματισμό μικροανάγλυφου σε ναοκλίμακα στο αλαβάστρινο υπόστρωμα. Πιθανότατα για τη συγκεκριμένη τραχύτητα της επιφάνειας του αλαβάστρου, να ήταν αποτελεσματικότερη η χρήση νανοσωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους.

Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των υδατικών αιωρημάτων τροποποιημένων νανοσωματιδίων από: 15% m/v, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης της υδρόφοβης ρητίνης, το σχηματιζόμενο πολυμερικό υμένιο υπερκαλύπτει το μικροανάγλυφο που δημιουργούν τα συσσωματώματα των νανοσωματιδίων και καταργεί την αδιαβροχοποιητική τους ικανότητα.

Είναι μάλλον προφανές ότι το συγκεκριμένο υδατικό προϊόν, δεν περιέχει τροποποιημένα νανοσωματίδια χαλαζία με υδρόφοβα πολυμερή, όπως αναφέρεται στη συσκευασία του, αλλά νανοσωματίδια σε γαλάκτωμα ρητίνης.

Αξιοσημείωτη είναι η μικρή αδιαβροχοποιητική του ικανότητα σε σχέση με άλλα εμπορικά σκευάσματα ρητίνης-πολυμερών, με υπερυδροφοβικές ικανότητες (στατική γωνία επαφής μεγαλύτερη των 150°). Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλεί και η αναφορά στη συσκευασία της υπερβολικά μεγάλης διατήρησης της αρχικής δραστηριότητας (κατά 95%)του προϊόντος για 8 χρόνια, σε σχέση με παρόμοια εμπορικά σκευάσματα, με λογική δραστηκή διάρκεια υδατοπροστασίας για 3 χρόνια. Επίσης, στην ορυκτολογική ανάλυση με XRD δεν επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη νανοσωματιδίων TiO_2 , εκτός των νανοσωματιδίων SiO_2 , όπως αναφέρεται στην ηλεκτρονική διαφήμιση του προϊόντος.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα της εργασίας θα ήταν πιο ουσιαστικά και εκμεταλλεύσιμα σε μελλοντικές έρευνες, αν το προϊόν ήταν ένα πραγματικό υδατικό

διάλυμα νανοσωματιδίων και η επικοινωνία με την κατασκευάστρια εταιρεία πιο ειλικρινής.

Επειδή η αδιαβροχοποίηση του λίθου μέσω της αύξησης της τραχύτητας του υποστρώματος με τη χρήση νανοσωματιδίων, είναι μια καινοτόμα και ιδιαίτερα υποσχόμενη και αποτελεσματική μεθοδολογία, προτείνεται σε θεωρητικό επίπεδο περαιτέρω έρευνα με σκοπό:

- ✓ Την ενοποίηση της μηχανιστικής εξήγησης του ρόλου της τραχύτητας στις υδροφοβικές ιδιότητες του υποστρώματος των θεωριών Wenzel και Cassie-Baxter, με δεδομένο το μέγεθος των σταγόνων του υγρού, σε συνάρτηση με την πίεση, τη θερμοκρασία και τη διεπιφανειακή τάση.

- ✓ Τη συμπλήρωση των παραπάνω θεωρήσεων, με δεδομένες τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ υγρού και υποστρώματος, με διερεύνηση των ορίων που αρχίζουν να είναι υπολογίσιμες, κάτω από ένα δεδομένο όριο του μεγέθους των σταγόνων.

- ✓ Τη μελέτη των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ νανοσωματιδίων διαφορετικής σύστασης και του υποστρώματος σε PH περιβάλλοντος, με τη μέτρηση του κινητικού δυναμικού (ζ). Προτείνεται διερεύνηση της έντασης των αναπτυσσόμενων δυνάμεων συνάφειας των νανοσωματιδίων με το υπόστρωμα, σε συνάρτηση με το μέγεθος των νανοσωματιδίων και την τραχύτητα της επιφάνειας, για την οριοθέτηση της αναγκαιότητας τροποποίησής τους με υδρόφοβα πολυμερή

Σε πειραματικό επίπεδο, προτείνεται επανάληψη της πειραματικής διαδικασίας με υδατικά διαλύματα ατροποποίητων νανοσωματιδίων διαφορετικής σύστασης, συγκέντρωσης και μεγέθους.

Για την ενίσχυση της προσκόλλησης τους στο αλαβάστρινο υπόστρωμα, προτείνεται διερεύνηση της χρήσης ανόργανων υδατικών στερεωτικών διαλυμάτων με βάση το ορθοφυριτικό οξύ.

Βιβλιογραφία

- Amoroso G.G., Fassina V., Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection, Amsterdam, New York, Elsevier, **1983**.
- Amoroso V., Fassina V. Ed. Elsevier **1983**. L., "Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellant coating materials for stone" *J.App. Pol. Sc.*, 76, **2000**.
- Arnold A. «Behaviour of some soluble salts in stone deterioration» Πρακτικά του 2^{ου} διεθνούς συμποσίου με θέμα την καταστροφή λίθων στις κατασκευές (Αθήνα **1976**).
- Arnold A. «Soluble salts and stone weathering» Πρακτικά διεθνούς συνεδρίου, με θέμα τη συντήρηση της πέτρας (Bologna **1975**).
- Appolonia L., Fassina V., Matteoli U., Mecchi A.M., Nugari M.P., Pinna D., Peruzzi R., Salvadori O., Santamaria U., Scala A., Tiano P., "Methodology for the evaluation of protective products for stone materials. Part II: experimental tests on treated materials", *Proceedings of International Colloquium on Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Material in Monuments*, Rome, **1995**.
- Athanassiou A., Lygeraki M. I., Pisignano D., Lakiotaki K., Varda M., Mele E., Fotakis C., Cingolani R., Anastasiadis S. H., "Photocontrolled variations in the wetting capability of photochromic polymers enhanced by surface nanostructuring", *Langmuir*, 22, **2006**.
- Ballester M., Gonzalez R., "Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials", *Prog. Org. Coat.*, 43, **2001**.
- Barthlott W. Neinhuis C. "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces" *Planta*, 202, **1997**.
- Benedetti E., D'Alessio A., Francesca Zini M., Bramanti E., Tirelli N., Vergamini P. and Moggi G., "Characterization of acrylic resins and fluoroelastomer blends as potential materials in stone protection" *Polym. Int.*, 49, **2000**.
- Bravo J., Zhai L., Wu Z., Cohen R. E., Rubner M. F., "Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles" *Langmuir*, 23, **2007**.
- Brugnara M., Degasperis E., Della Volpe C., Maniglio D., Penati A., Siboni S., Toniolo L., Poli T., Invernizzi S., Castelvetro V., "The application of the contact angle in monument protection: new materials and methods" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241, **2004**.
- Cloud Condensation nuclei CCNs (wikipedia **2010**)
- Callies M., Quere D., "On water repellency", *Soft Matter*, 1, **2005**.
- Casadio F., Toniolo L., "Polymer treatments for stone conservation: methods for evaluating penetration depth", *JAIC*, 43, **2004**.
- Cassie A.B.D., Baxter S., "Wettability of porous surfaces" *Trans. Faraday Soc.* 40, **1944**.
- Cassie A.B.D., Baxter S., "Large contact angles of plant and animal surfaces" *Nature*, 3923, **1945**.
- Castelvetro V., Aglietto M., Ciardelli F., Chiantore O., Lazzari M., Toniolo L., "Structure control, coating properties and durability of fluorinated acrylic-based polymer", *J. Coat. Technol.*, 74, **2002**.
- Chen Y., He B., Lee J., Patankar N.A., "Anisotropy in the wetting of rough surfaces", *J. Coll. Inter. Sc.*, 281, **2005**.
- Chiantore O., Lazzari M., "Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers" *Polymer*, 42, **2001**.
- CIE CIE no. 15.2, "Colorimetry, second ed". *Central Bureau of the CIE*, Vienna, **1986**.
- D'Arienzo L., Scarfato P., Incarnato L., "New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone", *J. Cult. Her.*, 9, **2008**.
- Callies M., Quere D., "On water repellency", *Soft Matter*, 1, **2005**.
- Casadio F., Toniolo L., "Polymer treatments for stone conservation: methods for evaluating penetration depth", *JAIC*, 43, **2004**.

- Cassie A.B.D., Baxter S, "Wettability of porous surfaces" *Trans. Faraday Soc.* 40, **1944**.
- Hall C., Hoff W.D., "Water transport in brick, stone and concrete", Taylor and Francis, **2002**.
- Hansen M. C., "Water transport and condensation in fluoropolymer films", *Prog. Org. Coat.*, 42, **2001**.
- Hikita M., Tanaka K., Nakamura T., Kajiyama T., Takahara A., "Super-Liquid-Repellent Surfaces Prepared by Colloidal Silica Nanoparticles Covered with Fluoroalkyl Groups", *Langmuir*, 21, **2005**.
- Imae T., "Fluorinated polymers", *Cur. Opin. In Coll. & Interface Sc.*, 8, **2003**.
- Johnson R.E., Dettre R.E., "Contact angle, in wettability and adhesion", *Adv.*
- Johnston-Feller R., "Color Science in the Examination of Museum Objects Nondestructive Procedures", *The Getty Conservation Institute*, Los Angeles, **2001**.
- Ingham J.P. "Predicting the frost resistance of building stone", *Quart. J. of Engin.Geol. and Hydrogeol.*, 38, **2005**.
- Καραδέδος Γ., "Ιστορία & Θεωρία της Αποκατάστασης", Θεσσαλονίκη, **1998**.
- Kyprianidou-Leodidou T., Margraf P., Caseri W., Suter U.W., Walther P., "Polymer sheets with a thin nanocomposite layer acting as UV filter", *Poly. Adv. Technol.*, 8, **1997**.
- Lazzari M., Aglietto M., Castelvetro V., Chiantore O., "Photochemical Stability of Partially Fluorinated Acrylic Protective Coatings. 2. Copolymers of 1H,1H,2H,2HPerfluorodecyl Methacrylate with Unfluorinated Acrylic Esters" *Chem. Mater.*, 13, **2001**.
- Lazzarini, M.Laurenzi 1983 (IL RESTAURO DELLA PIETRA) **1983**.
- Lazzari M., Aglietto M., Castelvetro V., Chiantore O., "Photochemical stability of partially fluorinated acrylic protective coatings IV. Copolymers of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate and methyl a-trifluoromethyl acrylate with vinyl ethers" *Polymer Degradation and Stability*, 79, **2003**.
- Ling He, Junyan Liang, "Synthesis, modification and characterization of coreshell of fluoroacrylate copolymer latexes", *J. Fluor. Chem.*, 129, **2008**.
- Liu B., He Y., Fan Y., Wang X., "Fabricating Super-Hydrophobic Lotus-Leaf-Like Surfaces through Soft-Lithographic Imprinting", *Macromol. Rapid Commun.* 27, **2006**.
- Ma M., Hill R. M., Lowery J. L., Fridrikh S. V., Rutledge G. C., "Electrospun Poly(Styrene-block-dimethylsiloxane) Block Copolymer Fibers Exhibiting Superhydrophobicity", *Langmuir*, 21, **2005**.
- Mark E.J. "Polymer data Handbook" *Oxford university Press*, **1999**.
- Marmur A. "From hygrophilic to superhydrophobic: Theoretical conditions for making high-contact- angle surfaces from low contact angle materials" *Langmuir*, 24, **2008**.
- Mazzola M., Frediani P., Bracci S., Salvini A., "New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments" *Eur. Pol. J.*, **2003**.
- MiniScan XE Plus User's Guide, Hunter Associates Laboratory, Reston, U.S.A., 1988.
- Monte Sila M., Tarantino G. «The metabolic state of microorganisms on stone monuments». Πρακτικά διεθνούς συνεδρίου, με θέμα τη συντήρηση της πέτρας (Bologna **1981**).
- Murray M.D. "A protocol for contact angle measurement" *J Phys D: Appl. Phys.*, 23, **1990**.
- Myers D., "Surfaces, Interfaces and Colloids, Second Edition". *John Wiley & Sons, Inc.*, **1999**.
- Puterman M., Jansen B. and Kober H., "Development of organosiliconopolyurethanes as stone preservation and consolidation materials" *J. App.Pol. Sc.*, 59, **1996**.
- Qiang L., Zhang B., Mei L., "The harmful effects of surface chemical protection of historic stones" *Sciences of conservation and archaeology*, 18, **2006**.
- Σκουλικίδης Θ.Ν., "Διάβρωση και Συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων", *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης*, **2000**.

- ο Σταμπολιάδης Η. (Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων) ΜΗΧΟΠ **2006**
- ο Shang H.M., Wang Y., Limmer S.J., Chou T.P., Takahashi K., Cao G.Z., "Optically transparent superhydrophobic silica-based films", *Thin Solid Films*, 472, **2005**.
- ο Tadmar R., Yadav P.S., "As-placed contact angles for sessile drops", *J. Coll. Interf. Sc.*, 317, **2008**.
- ο Tsakalof A., Manoudis P., Karapanagiotis I., Chrysoulakis I. and Panayiotou C., "Assessment of synthetic polymeric coatings for the protection and preservation of stone monuments" *J. Cult. Her.*, 8, **2007**.
- ο Torraca G. (ICCROM **1988**) «Porous building materials. Material science for architectural conservation»
- ο Tserepi A. D., Vlachopoulou M.-E., Gogolides E., "Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces", *Nanotechnology*, 17, **2006**.
- ο Παναγιώτου Κ., "Διεπιφανειακά φαινόμενα και κολλοειδή συστήματα", *Εκδόσεις Ζήτη*, Θεσσαλονίκη, **1998**.
- ο Παναγιώτου Κ., "Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών", *Εκδόσεις Πήγασος*, Θεσσαλονίκη, **2000**.
- ο Polymerization of Unfluorinated and Fluorinated Acrylic Copolymers for the Conservation of Stone" *Journal of Applied Polymer Science*, 91, **2004**.
- ο Wagner P., Furstner R., Barthlott W., Neinhuis C., „Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces", *J. of Experim. Bot.* 54, **2003**.
- ο Wheeler G., "Alkoxysilanes and the consolidation of stone" *Getty Conservation Institute*. Los Angeles, United States , **2005**.
- ο White M.A. "Concrete", *J. Chem. Ed.* 83, **2006**.
- ο Wu Y., Sugimura H., Inoue Y., Takai O., "Thin Films with Nanotextures for Transparent and Ultra Water- Repellent Coatings Produced from Trimethylmethoxysilane by Microwave Plasma CVD" *Chem. Vap. Deposition*, 8, 2, **2002**.
- ο Yarosh A., Pryakhina T.A., Kotov V.M., Zavin B.G., Krukovsky S.P., "Chemistry, technology and applications of fluorocompounds", *Abstracts of the Second International Conference*, St. Petersburg, Russia, **1997**.
- ο Yuce M. Y., Demirel A. L., Menzel F., "Tuning the surface hydrophobicity of polymer/nanoparticle composite films in the Wenzel regime by composition" *Langmuir*, 21, **2005**.
- ο Χαραλάμπους Δ .Σημειώσεις για το μάθημα: <ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ> (Τμ. ΣΑΕΤ ΤΕΙ Αθήνας- **1990**)
- ο Χρυσουλάκης Ι., Σωτηροπούλου Σ., "Η συμβολή της επιστήμης του χρώματος στη χρωματομετρική μελέτη των ζωγραφικών έργων τέχνης και των εικονογραφημένων ιστορικών μνημείων (Μέτρηση, Αναπαραγωγή, Απεικόνιση)" **1998**. <RESTORATION OF THE SARCOPHAGUS OF DUKE MELCHIOR VON HATZFELD – THE ACCOMPANYING SCIENTIFIC AND TECHNICAL INVESTIGATIONS> (Gabriele Grassegger)