



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ**

## **ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

### **ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ**

**ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΚΤΙΡΙΩΝ**

**“PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF MORTAR FOR HISTORICAL MONUMENTS”**



**Φοιτητής: ΧΡΗΣΤΟΣ ΝΑΝΟΠΟΥΛΟΣ ΑΜ: 7122**

**Επιβλέποντες Καθηγητές: Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΚΑΚΑΒΑΣ ΠΑΠΑΝΙΑΡΟΣ**

**Δρ. ΣΩΤΗΡΙΟΣ ΛΥΚΟΥΡΓΙΩΤΗΣ**

**Πάτρα 2021**

## **ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ:**

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος φοιτητής δηλώνω υπεύθυνα σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, ότι είμαι ο συγγραφέας αυτής της εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης έχω αναφέρει τις όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε αυτές αναφέρονται ακριβώς είτε παραφρασμένες. Επίσης βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία προετοιμάστηκε από εμένα προσωπικά, ειδικά για τη συγκεκριμένη εργασία.

Ο φοιτητής:

Χρήστος Νανόπουλος

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους εισηγητές και επιβλέποντες καθηγητές της παρούσας διπλωματικής εργασίας, Δρ. Κακαβά Παπανιάρο Παναγιώτη και τον Δρ. Λυκουργιώτη Σωτήριο, καθηγητές του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου.

Τον Δρ. Κακαβά Παπανιάρο Παναγιώτη τον ευχαριστώ για την καθοδήγηση, συμπαράσταση και βοήθεια σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Οι συμβουλές του και η προσωπικότητα του θα μου δίνουν κίνητρο σε όλη την επαγγελματική μου ζωή.

Τον Δρ. Λυκουργιώτη Σωτήριο τον ευχαριστώ για τη βοήθεια που μου προσέφερε στη διενέργεια των πειραμάτων σε όλη τη διάρκεια της εργασίας αλλά και για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε στη διάρκεια των σπουδών μου.

Ακόμα θέλω να ευχαριστήσω τους ιερείς του ιερού ναού του Αγίου Ιωάννη Σχίνων για τη βοήθεια και της πληροφορίες που μου προσέφεραν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του τμήματος και τα μέλη της γραμματείας της σχολής για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε στη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η ανάλυση δειγμάτων κονιάματος που ελήφθησαν από τον ιστορικό Ιερό Ναό του Αγίου Ιωάννη Σχίνων του νομού Ηλείας. Στόχος είναι ο ακριβής προσδιορισμός των συστατικών των δειγμάτων του κονιάματος καθώς και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους. Επίσης να αναγνωριστούν αναλογίες ή διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Για το λόγο αυτό ελήφθησαν δείγματα σε τρία διαφορετικά ύψη από τον εξωτερικό τοίχο του μνημείου του βυζαντινού ναού. Το διαφορετικό ύψος επιλέχθηκε προκειμένου να διαπιστωθεί ενδεχόμενη επίδραση της αναδυόμενης υγρασίας. Η εξέταση των κονιαμάτων πραγματοποιείται με την χρήση διαφορετικών τεχνικών και με την εφαρμογή της κατάλληλης μεθοδολογίας λαμβάνονται τα αποτελέσματα. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι οι ακόλουθες: ηλεκτρονική μικροσκοπία σκέδασης, περίθλαση ακτίνων-Χ, φασματοσκοπία υπερύθρου, προσρόφηση- εκρόφηση αζώτου για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με στοιχειακή μικροανάλυση, εκτίμηση της οξύτητας των δειγμάτων με μικροηλεκτροφόρηση και θερμοβαρυμετρική ανάλυση.

## **ABSTRACT**

Subject of the research is the analysis of historic mortars taken from the byzantine church of St. John located in Shini village, Greece. The main purpose of this research is the characterization of their chemical components and their physicochemical characteristics. Moreover, to identify similarities or differences samples of the mortars. For this reason, samples from three different heights were taken from the exterior wall of the church. The difference in the height was selected in order to identify potential effect caused by emerging moisture. The analysis of the mortars was carried out with the use of different techniques and with the application of the appropriate methodology to get results. The following methods were used: Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (ATR FT-IR), adsorption-desorption nitrogen (B.E.T.), scanning electron microscopy with chemical microanalysis (SEM/EDX), zeta-potential and Thermogravimetric Analysis (TGA).

## **Πίνακας περιεχομένων**

<b>Πίνακας εικόνων.....</b>	<b>8</b>
<b>Κατάλογος πινάκων.....</b>	<b>9</b>
<b>Κατάλογος εξισώσεων.....</b>	<b>9</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>10</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ.....</b>	<b>11</b>
1.1 Κατηγορίες κονιαμάτων .....	11
1.1.1 Ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης .....	11
1.1.2 Ανάλογα με το είδος της κονιάς ή των αδρανών υλικών .....	12
1.1.3 Ανάλογα με τη χρήση τους.....	12
1.1.4 Ανάλογα με τη μηχανική τους αντοχή .....	13
1.1.5 Ανάλογα με την ποσότητα της κονιάς.....	13
1.2 Καταλληλότητα κονιαμάτων .....	13
1.3 Ιδιότητες κονιαμάτων .....	14
1.4 Ιστορικά κονιάματα.....	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> : ΙΕΡΟΣ ΝΑΟΣ ΑΓΙΟΥ ΙΩΑΝΝΗ ΣΧΙΝΩΝ .....</b>	<b>16</b>
2.1 Η περιοχή του ναού .....	16
2.2 Στοιχεία του Ι.Ν.....	17
2.3 Παθολογία της κατασκευής.....	18
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ .....</b>	<b>19</b>
3.1 Δειγματοληψία κονιάματος από τον ιερό ναό Αγίου Ιωάννη Σχίνων .....	21
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>22</b>
4.1 Πειραματικές αναλύσεις κονιάματος του Ι.Ν. Αγίου Ιωάννη .....	23
4.2 Τεχνικές μέτρησης πορώδους TEM- SEM.....	23
4.2.1 Τεχνική μέτρησης πορώδους του κονιάματος: TEM .....	24
4.2.2 Τεχνική μέτρησης πορώδους του κονιάματος: SEM.....	26
4.2.3 Αποτελέσματα του δείγματος του κονιάματος με τα μικροσκόπια SEM και TEM... ..	29
4.3 Προσδιορισμός των ορυκτολογικών ενώσεων με τη μέθοδο XRD .....	31
4.3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD) .....	31
4.3.2 Χρήση της μεθόδου XRD για ανάλυση κονιαμάτων .....	34

4.3.3	Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο XRD.....	34
4.4	Τεχνική ανίχνευσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων (ATR FT-IR) .....	36
4.4.1	Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier.....	36
4.4.2	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου ATR FT-IR.....	36
4.4.3	Φασματοφωτόμετρο της μεθόδου ATR FT-IR .....	37
4.4.4	Χρήση μεθόδου ATR FT-IR για ανάλυση κονιαμάτων .....	38
4.4.5	Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο FT-IR.....	38
4.5	Μέθοδος προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου BET .....	39
4.5.1	Η μέθοδος των Brunauer, Emmett, Teller.....	39
4.5.2	Διαγράμματα B.E.T. – Ισόθερμες προσρόφησης .....	40
4.5.3	Μειονεκτήματα της μεθόδου B.E.T .....	43
4.5.4	Μέθοδος του προσδιορισμού του μεγέθους των πόρων BJH.....	43
4.5.5	Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος κονιάματος με τις μεθόδους B.E.T.- B.J.H. ....	44
4.6	Θερμοβαρυσμετρική ανάλυση TGA .....	46
4.6.1	Θερμικές μέθοδοι .....	46
4.6.2	Θεωρία θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis: TGA) .....	47
4.6.3	Συσκευή TGA.....	49
4.6.4	Εφαρμογές της ανάλυσης TGA.....	52
4.6.5	Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο TGA.....	52
4.7	Μέτρηση του επιφανειακού φορτίου και της οξύτητας με την μέθοδο της ηλεκτροφόρησης .....	53
4.7.1	Ηλεκτροφόρηση .....	53
4.7.2	Πλεονεκτήματα- μειονεκτήματα της ηλεκτροφόρησης .....	54
4.7.3	ζ- δυναμικό (ζ- potential) .....	54
4.7.4	Αποτελέσματα δείγματος κονιαμάτων για το επιφανειακό φορτίο και την οξύτητα των δειγμάτων .....	56
4.8	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροαναλυτή (SEM-EDX).....	57
4.8.1	Αποτελέσματα δείγματος κονιαμάτων με τη μέθοδο SEM-EDS.....	58
4.8.2	Συμπεράσματα στοιχειακής ανάλυσης με τη μέθοδο SEM-EDS .....	59
	<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....</b>	<b>60</b>
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>62</b>

## Πίνακας εικόνων

Εικόνα 1: Ιερός ναός Αγίου Ιωάννη Σχίνων.....	17
Εικόνα 2: Άποψη της εκκλησίας.....	18
Εικόνα 3: Ρηγμάτωση τοιχοποιίας I.N. ....	19
Εικόνα 4: Θέση των σημείων δειγματοληψίας την όψη του ιερού ναού Αγίου Ιωάννη Σχίνων .....	21
Εικόνα 5: Τεχνική μέτρησης του πορώδους TEM.....	24
Εικόνα 6: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου TEM.....	25
Εικόνα 7: Διάγραμμα μικροσκοπίου TEM.....	26
Εικόνα 8: Τεχνική μέτρησης του πορώδους SEM.....	27
Εικόνα 9: Τρόπος αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων και δείγματος (SEM).....	28
Εικόνα 10: Διάγραμμα μικροσκοπίου SEM.....	29
Εικόνα 11: Εικόνες μικροσκοπίας SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις.....	30
Εικόνα 12: Τυπική μορφή περιθλασιόμετρου.....	32
Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση των ακτίνων πρόσπτωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα του δείγματος.....	33
Εικόνα 14: Διάταξη υπέρυθρου φασματοφωτόμετρου ATR FT-IR.....	37
Εικόνα 15: Τύποι ισόθερμων προσρόφησης κατά B.E.T.....	41
Εικόνα 16: Τύποι λοβών υστέρησης.....	42
Εικόνα 17: Σχηματικό διάγραμμα διάταξης θερμικού αναλυτή TGA.....	49
Εικόνα 18: Συσκευή TGA.....	50
Εικόνα 19: Συσκευή SEM-EDX.....	57



## Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Αποτελέσματα XRD των δειγμάτων που μελετήθηκαν .....	35
Διάγραμμα 2: Φάσματα FT-IR για τα δείγματα που μελετήθηκαν .....	38
Διάγραμμα 3: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης εκρόφησης αζώτου για το δείγμα 1 (σχήμα πρώτο) και λογαριθμικές καμπύλες κατανομής μεγέθους των πόρων .....	45
Διάγραμμα 4: Μείωση μάζας (m) συναρτήσει του χρόνου.....	48
Διάγραμμα 5: Τρόποι αύξησης θερμοκρασίας του φούρνου κατά τη θερμική ανάλυση .....	50
Διάγραμμα 6: Καμπύλη TGA.....	51
Διάγραμμα 7: Θερμοβαρυμετρική ανάλυση TGA των τριών δειγμάτων.....	52
Διάγραμμα 8: Ζήτα δυναμικό- pH.....	55
Διάγραμμα 9: Καμπύλες μικροηλεκτροφόρησης ζ-δυναμικού και σημείο μηδενικού φορτίου (pzc).....	56
Διάγραμμα 10: Φάσματα στοιχειακής ανάλυσης της μεθόδου SEM-EDS .....	59

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας, όγκου και διαμέτρου πόρων .....	45
Πίνακας 2: Εκτιμώμενο pH ισορροπίας για τα υπό μελέτη δείγματα .....	56
Πίνακας 3: Εκατοστιαία ατομική σύσταση των δειγμάτων που μελετήθηκαν με τη μέθοδο SEM-EDS.....	58

## Κατάλογος εξισώσεων

Εξίσωση 1: Νόμος του Bragg- Περίθλαση των ακτίνων-X .....	33
Εξίσωση 2: B.E.T.....	39
Εξίσωση 3: Σταθερά C της εξίσωσης B.E.T. ....	40
Εξίσωση 4: Η παράμετρος $V_m$ της εξίσωσης B.E.T.....	40
Εξίσωση 5: Τύποι υπολογισμού της μεθόδου BJH .....	43

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος κονίαμα, στις ιστορικές πηγές, αναφέρεται ως το μίγμα ή το πολτώδες παρασκεύασμα κονιάς, με νερό και κόκκους άμμου, κίσηρης ή μαρμάρου. Ετυμολογικά προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη «κόνις», που σημαίνει σκόνη. Κονιάματα κατά την αρχαιότητα δε χρησιμοποιούνταν μόνο ως μέσο σύνδεσης υλικών δομής (αυτό γινόταν κατά τους ρωμαϊκούς κυρίως χρόνους), αλλά και για την επίχριση επιφανειών (δαπέδων, τοίχων και ορόφων) οικιών, δεξαμενών ή θαλάσσιων κατασκευών. Επίσης χρησιμοποιούνταν και για τη δημιουργία υποστρώματος κατάλληλου για την κατασκευή δαπέδων, τοιχογραφιών και ψηφιδωτών. Τα κυριότερα κονιάματα είχαν ως βάση την άσβεστο ή τον γύψο. Τα αρχαία κονιάματα ήταν εξαιρετικά σκληρά και είχαν τόσο ισχυρή ως προς τον πυρήνα της πέτρας πρόσφυση, ώστε μέχρι και σήμερα, με πολύ δυσκολία μπορεί κάποιος να τα αποσπάσει. Σήμερα ο όρος κονίαμα αφορά στο μείγμα συνδετικής κονιάς, αδρανών, προσθέτων και νερού και χρησιμοποιείται για τη συντήρηση ή την κατασκευή σύγχρονων κτιρίων. Κονιάματα επίσης διαφορετικής σύστασης, εφαρμόζονται στη συντήρηση τοιχογραφιών, ψηφιδωτών, αλλά κυρίως στη δομική αποκατάσταση αρχαίων μνημείων. Οι παράγοντες που χρειάζονται μελέτη είναι η επιλογή των υλικών, η κοκκομετρία των αδρανών και οι αναλογίες των μειγμάτων. Πρόκειται δηλαδή για ένα σύνθετο δομικό υλικό, το οποίο για να μελετηθεί στο σύνολο του είναι αναγκαίο να μελετηθούν ξεχωριστά όλα τα στοιχεία που το αποτελούν. Τα κονιάματα και γενικότερα ο τρόπος κατασκευής τους, είναι από τα σημαντικότερα στοιχεία έρευνας στο χώρο της αναστήλωσης- αποκατάστασης μνημείων. Ο συστηματικός έλεγχος σε ότι αφορά τις ιδιότητες και τη σύστασή τους, δίνει όλες τις πληροφορίες για την τεχνολογία των κατασκευών και την κατανόηση των ιδιαίτερων προβλημάτων κατά την ανέγερσή τους. [1]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Ο όρος κονιάματα αναφέρεται στα μίγματα μίας ή περισσότερων συνδετικών υλών (κονιών), λεπτόκοκκων αδρανών (μέγιστη διάμετρος κόκκου αδρανούς 4mm), υγρού επεξεργασίας το οποίο συνήθως είναι το νερό και ενδεχομένως ειδικών προσθέτων, τα οποία έχουν αξιόλογη ρευστότητα και πλαστικότητα όταν είναι νωπά, ενώ μετά την πήξη και σκλήρυνση της συνδετικής ύλης αποκτούν μηχανική αντοχή και άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Τα παραπάνω υλικά αναμιγνύονται σε ορισμένες αναλογίες, ανάλογα με το είδος της κονιάς και του σκοπού εφαρμογής του κονιάματος.

Οι ιδιότητες των κονιαμάτων εξαρτώνται από το είδος και τις αναλογίες των πρώτων υλών, από τον τρόπο ανάμιξης και μορφοποίησης και από τις συνθήκες που επικρατούν και εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης. Παρ' όλα αυτά ο βασικός φορέας της αντοχής του κονιάματος είναι τα αδρανή υλικά. Με την πάροδο του χρόνου όμως το κονίαμα σταδιακά στερεοποιείται και τελικά αποκτά εξ ολοκλήρου στερεή μορφή. Η ποσότητα της κονιάς που πρέπει να χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση του κονιάματος εξαρτάται από την κοκκομετρική διαβάθμιση της άμμου. Δηλαδή η ποσότητα θα πρέπει να είναι τόση ώστε να καλυφθούν τα κενά μεταξύ των κόκκων άμμου. Περίσσεια ποσότητα κονιάς (παχύ κονίαμα) οδηγεί στη μείωση της αντοχής του κονιάματος. Μικρότερη ποσότητα κονιάς (ισχνό κονίαμα) οδηγεί στη μείωση της αντοχής του κονιάματος και στην αύξηση του πορώδους του. [2]

### ***1.1 Κατηγορίες κονιαμάτων***

Τα κονιάματα διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης, ανάλογα με το είδος της κονιάς ή του αδρανούς, ανάλογα με τη χρήση τους, τη μηχανική αντοχή τους και τέλος ανάλογα με την ποσότητα της κονιάς που χρησιμοποιείται.

#### ***1.1.1 Ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης***

Βάσει του τρόπου πήξης και σκλήρυνσης διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες κονιαμάτων :

- Αερικά κονιάματα. Χρησιμοποιείται αερική κονία που πήζει και σκληραίνει όταν έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αερικών κονιαμάτων είναι τα ασβεστοκονιάματα, τα πηλοκονιάματα κ.ά.

- Υδραυλικά κονιάματα. Χρησιμοποιείται υδραυλική κονία. Τα υδραυλικά κονιάματα όταν σκληραίνουν αποκτούν εξαιρετική ανθεκτικότητα στη διαβρωτική δράση του νερού, ακόμη και του θαλασσινού νερού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα τσιμεντοκονιάματα, η υδραυλική ασβέστος και το κονίαμα ασβέστης-ποζολάνη.

### ***1.1.2 Ανάλογα με το είδος της κονιάς ή των αδρανών υλικών***

Διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες κονιαμάτων, βάσει του είδους της κονιάς ή των αδρανών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή τους :

- Ασβεστοκονιάματα με συνδετική ύλη τον πολτό ασβέστου ή την κονιοποιημένη υδράσβεστο.
- Τσιμεντοκονιάματα με συνδετική ύλη το τσιμέντο. Παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή και έντονες υδραυλικές ιδιότητες. Χρησιμοποιούνται για τη δόμηση στοιχείων που πρόκειται να υποστούν μεγάλες καταπονήσεις, αλλά και για επιχρίσματα.
- Πηλοκονιάματα με συνδετική ύλη την πηλοκονία.
- Τσιμεντοασβεστοκονιάματα ή μικτά κονιάματα με μίγμα τσιμέντου και ασβέστου ως συνδετική ύλη.
- Ποζολανικά κονιάματα με συνδετική ύλη ασβέστο (με μερική υποκατάσταση με τσιμέντο) και ποζολάνη (φυσική ή τεχνητή).
- Μαρμαροκονιάματα με κύριο αδρανές τη μαρμαρόσκονη αντί της άμμου και συνδετική ύλη ασβέστη ή τσιμέντο (με ενδεχόμενη μικρή προσθήκη γύψου).
- Γυψοκονιάματα με κύριο συνδετικό υλικό την γύψο.

### ***1.1.3 Ανάλογα με τη χρήση τους***

Τα κονιάματα ,ανάλογα με τη χρήση τους, διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Κονιάματα δόμησης ή κονιάματα τοιχοποιίας.
- Κονιάματα επιχρισμάτων.
- Ισοπεδωτικά ή κονιάματα εξίσωσης δαπέδων.

- Επισκευαστικά κονιάματα και συγκολλητικά όπου υπάγονται οι διάφορες κόλλες. Διάφορες επιμέρους κατηγορίες όπως θερμομονωτικά, ηχομονωτικά, πυράντοχα κλπ.

#### ***1.1.4 Ανάλογα με τη μηχανική τους αντοχή***

Τα κονιάματα διακρίνονται στις παρακάτω ομάδες ανάλογα με τη μηχανική αντοχή τους :

- Ομάδα I : κονιάματα χαμηλής αντοχής π.χ. πηλοκονιάματα, ασβεστοκονιάματα.
- Ομάδα II : κονιάματα μέτριας αντοχής π.χ. ασβεστοκονιάματα, ασβεστοποζολανικά κονιάματα.
- Ομάδα III : κονιάματα υψηλής αντοχής π.χ. τσιμεντοκονιάματα.

#### ***1.1.5 Ανάλογα με την ποσότητα της κονιάς***

Βάσει της περιεχόμενης ποσότητας κονιάς, τα κονιάματα διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Κανονικό κονίαμα, δηλαδή το κονίαμα στο οποίο η ποσότητα κονιάς που έχει χρησιμοποιηθεί είναι ακριβώς τόση, όση χρειάζεται ώστε να γεμίσουν τα κενά μεταξύ των κόκκων της άμμου.
- Παχύ κονίαμα, δηλαδή το κονίαμα στο οποίο η ποσότητα κονιάς που έχει χρησιμοποιηθεί είναι περισσότερη από αυτή που απαιτείται για την Παρασκευή κανονικού κονιάματος.
- Ισχνό κονίαμα, δηλαδή το κονίαμα στο οποίο η ποσότητα κονιάς που έχει χρησιμοποιηθεί είναι μικρότερη από αυτή που απαιτείται για την Παρασκευή κανονικού κονιάματος, με αποτέλεσμα ο πολτός της κονιάς να μη γεμίζει τα κενά των κόκκων άμμου. [2]

## ***1.2 Καταλληλότητα κονιαμάτων***

Για να θεωρηθεί κατάλληλο ένα κονίαμα θα πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Να είναι πλαστικό και εργάσιμο. Η εργασιμότητα επηρεάζεται κυρίως από τους εξής παράγοντες: τη ρευστότητα, την πλαστικότητα, καθώς και από την ικανότητα του νωπού κονιάματος να διατηρεί την ομοιογένειά του όταν μεταφέρεται, κοπανίζεται, πέφτει από ψηλά.

2. Να έχει ικανή εσωτερική τριβή, έτσι ώστε να μην φεύγει από τους αρμούς της τοιχοποιίας και όταν πρόκειται για επιχρίσματα να συγκρατείται στις κατακόρυφες επιφάνειες.
3. Να έχει σταθερότητα, να μην υπόκειται δηλαδή σε μεγάλες συστολές και διαστολές, έτσι ώστε να μην προκαλούνται ρωγμές.
4. Να παρουσιάζει υψηλή μηχανική αντοχή (θλίψη, εφελκυσμός), ικανή να φέρει το ίδιο βάρος της κατασκευής, αλλά και των φορτίων αυτής.
5. Να μην προσβάλλεται από το νερό και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. [2]

### **1.3 Ιδιότητες κονιαμάτων**

Τα κονιάματα που προορίζονται για τα διάφορα δομικά έργα, έχουν μεγάλο εύρος διαφόρων χρήσεων, ανάλογα με τις επιδιωκόμενες ιδιότητες, που εξαρτώνται από τη σύνθεση και την ποσοστιαία αναλογία των πρώτων υλών όπως επίσης και τον τρόπο παρασκευής τους. Τα σημεία αυτά είναι που διαφοροποιούν τα κονιάματα από τις υπόλοιπες κατηγορίες δομικών υλικών. Ένα υλικό όπως είναι το κονίαμα, που προορίζεται για να συνδέσει μεταξύ τους τα διάφορα στοιχεία για τη δημιουργία μιας ενιαίας μονολιθικής μάζας που να αντέχει σε υψηλά φορτία, είναι απαραίτητο να αναπτύσσει ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές με μεγάλο συντελεστή ασφαλείας. Επιπροσθέτως θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και άλλες σημαντικές τους ιδιότητες οι οποίες καθορίζουν την ποιότητα του κονιάματος και τα πεδία εφαρμογής του, όπως είναι:

- η πήξη και σκλήρυνση των κονιαμάτων
- η εργασιμότητα
- η στεγανότητα
- η πρόσφυση με τα στοιχεία που συνδέει
- η αντίσταση στις χημικές επιδράσεις του περιβάλλοντος και στις καιρικές συνθήκες
- η σταθερότητα όγκου του κονιάματος

Η πήξη και σκλήρυνση των κονιαμάτων αποτελούν δύο διαδοχικές φάσεις του ίδιου φαινομένου, και οφείλονται σε διαφορετικούς μηχανισμούς ανάλογα με το είδος της κονιάς. Η πήξη είναι η φάση της στερεοποίησης, δηλαδή η περίοδος κατά την οποία το κονίαμα από εύπλαστη μάζα μετατρέπεται σε στερεή και χάνει την πλαστικότητα της. Η λήξη της πήξης είναι η περίοδος που ο πολτός έχει σταθεροποιηθεί. Μετά τη λήξη της πήξης αρχίζει η περίοδος της σκλήρυνσης η οποία διαρκεί επί μήνες ή και επί χρόνια ανάλογα με το είδος του κονιάματος και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες βρίσκεται.

Η εργασιμότητα είναι μια ιδιότητα που αφορά στα κονιάματα κατά τη στιγμή της εφαρμογής. Ορίζεται ως το σύνολο των ρεολογικών ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν ένα κονίαμα.

Η στεγανότητα ενός κονιάματος αυξάνει όταν αυξάνεται η συμπύκνωση αυτού δηλαδή όταν ελαττωθεί το πορώδες (όγκος κενών προς το συνολικό όγκο εκφρασμένο σε ποσοστό).

Η πρόσφυση των κονιαμάτων αφορά στη συγκόλληση των κόκκων του αδρανούς με την κονία.

Η ογκοσταθερότητα είναι η ιδιότητα του κονιάματος να μη μεταβάλλει αισθητά τον όγκο του, ιδίως κατά την αρχική περίοδο της σκλήρυνσης του. [3]

#### ***1.4 Ιστορικά κονιάματα***

Οι ιστορικές τοιχοποιίες αποτελούν σύνθετα συστήματα, όπου η ανθεκτικότητα τους σχετίζεται με τη φύση των δομικών υλικών (δομικοί λίθοι ή πλίνθοι και κονιάματα) καθώς και τις συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Η κύρια λειτουργία του κονιάματος είναι να ενώσει και να συγκρατήσει τα υπόλοιπα μέρη της τοιχοποιίας, έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα ενιαίο δομικό σύνολο. Η συνάφεια μεταξύ του κονιάματος και των υπολοίπων δομικών μονάδων της τοιχοποιίας, μπορεί να διαφέρει ανάλογα:

- με την σύνθεση
- τον τύπο του συστήματος
- τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του συνδετικού υλικού και των φερόντων στοιχείων της τοιχοποιίας στις διαφορετικές συνθήκες άσκησης των φορτιών του περιβάλλοντος

Η αντοχή και η ανθεκτικότητα μιας τοιχοποιίας επηρεάζεται από την ποιότητα κατασκευής αλλά και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Ειδικότερα η υγρασία μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο, ευνοώντας την αντίδραση και προκαλώντας αποσάθρωση.

Η μελέτη της συμπεριφοράς των κονιαμάτων δίνει πληροφορίες για τους δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ συνδετικού υλικού και φέροντος στοιχείου και ρυθμίζουν τη συμβατότητα των υλικών της τοιχοποιίας. Ο χρόνος ζωής των τοιχοποιιών συνδέεται με τη φθορά τους, καθώς και με την συμβατότητα των υλικών αποκατάστασης- επεμβάσεων συντήρησης σε σχέση με τα αυθεντικά υλικά της τοιχοποιίας. [4]

Η φθορά των ιστορικών υλικών αποδίδεται κυρίως:

- a. στη χημική διάλυση του κονιάματος, δηλαδή την έκπλυση της ασβεστιτικής κονιάς για κονιάματα αρμών
- b. στην απόσπαση κόκκων και υλικών από του πορώδεις δομικούς λίθους, λόγω της κρυστάλλωσης των αλάτων από τη θάλασσα ή την ανερχόμενη υγρασία μέσα στους πόρους του υλικού.

Τα φαινόμενα της φθοράς διαφέρουν ανάλογα με τα φυσικοχημικά, τα χημικά και τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των ιστορικών υλικών. Τα αυθεντικά κονιάματα που έχουν χειροτερεύσει λόγω φυσικής φθοράς και λόγω της διαβρωτικής δράσης της μολυσμένης ατμόσφαιρας πρέπει να αντικατασταθούν. Ταυτόχρονα η μη ελεγχόμενη και η κυρίως εκτεταμένη χρήση των κονιαμάτων με τσιμέντο και πολυμερή, (που εσφαλμένα θεωρούνταν πιο ανθεκτικά από τα παραδοσιακά κονιάματα), έχουν δώσει μη επιθυμητά αποτελέσματα. Αυτά αποδίδονται στην υψηλή περιεκτικότητα σε διαλυτά άλατα και στην περιορισμένη συμβατότητα μεταξύ αυτών και των αυθεντικών υλικών της τοιχοποιίας. Τα σύγχρονα κονιάματα είναι λιγότερο πορώδη από τους δομικούς λίθους, με υψηλότερες τιμές σε σκλήρυνση, μηχανική αντοχή, και συντελεστή θερμικής διαστολής, αποδίδοντας σε αυτά μια συμπεριφορά ασύμβατη με τα αυθεντικά υλικά της τοιχοποιίας.

Η μελέτη της συμπεριφοράς των ιστορικών κονιαμάτων είναι μια αναγκαία προτεραιότητα για την αποκατάσταση των ιστορικών κτιρίων σε παράκτια και αστικά κέντρα. Ουσιαστικά, τα ιστορικά κονιάματα, έχουν αποδειχθεί πιο συμβατά με τους πορώδεις δομικούς λίθους από ότι τα σύγχρονα κονιάματα. Η όξινη δράση στο σκυρόδεμα γενικά περιλαμβάνει διαστολές που άμεσα προκαλεί ζημιές στην τοιχοποιία. Σε περιπτώσεις όπου σε επεμβάσεις αποκατάστασης χρησιμοποιηθεί σκυρόδεμα, τότε θα έχουμε την εμφάνιση θεικών αλάτων στην τοιχοποιία σαν μια εσωτερική πηγή όξινης δράσης. Όσον αφορά στην αποτίμηση της φυσικοχημικής συμβατότητας μεταξύ κονιαμάτων αποκατάστασης και δομικών λίθων τοιχοποιίας αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί αρχικά στο εργαστήριο. [5]

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> : ΙΕΡΟΣ ΝΑΟΣ ΑΓΙΟΥ ΙΩΑΝΝΗ ΣΧΙΝΩΝ**

### ***2.1 Η περιοχή του ναού***

Οι Σχίνοι ανήκουν στο Δήμο Ζαχάρως της Περιφερειακής Ενότητας Ηλείας που βρίσκεται στη Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας. Είναι ένα όμορφο μικρό χωριό με υψόμετρο 153 μέτρα από την επιφάνεια της θάλασσας. Άνθρωποι που έχουν γεννηθεί και μεγαλώσει στους Σχίνους, θυμούνται, πως το χωριό τους «εξαφανίστηκε» από τον χάρτη με τον μεγάλο σεισμό του 1965. Ήταν



αρκετός για να διώξει πολλούς από τους κατοίκους οι οποίοι μετοίκισαν σε άλλες περιοχές. Οι Σχίνοι ήταν ένα από τα μεγαλύτερα χωριά της περιοχής αλλά σήμερα είναι ερημωμένο. Κάποτε λειτουργούσε το σχολείο αλλά πλέον έχει κλείσει.



Εικόνα 1: Ιερός ναός Αγίου Ιωάννη Σχίνων

## 2.2 Στοιχεία του Ι.Ν.

Η θεμελίωση της εκκλησίας έγινε το 1850, αλλά ολοκληρώθηκε σύμφωνα με τις επιγραφές μεταξύ 1894-1896. Είναι βυζαντινού ρυθμού βασιλικής χωρίς τρούλο, χτισμένη με πέτρα από μάστορες με καταγωγή από τα Λαγκάδια Αρκαδίας. Αποτελεί σπάνιο δείγμα της εκκλησιαστικής αρχιτεκτονικής και έχει χαρακτηριστεί ως μνημείο που χρίζει ειδικής προστασίας (ΦΕΚ 716/Β'/19-8-1997).

Ο ναός βρισκόταν σε συνεχή κίνδυνο λόγω μετατόπισης του εδάφους και των ζημιών που προκλήθηκαν από τον τοπικό σεισμό στις 15/02/2016 όπου ο ναός κρίθηκε ακατάλληλος και απαγορεύτηκε η χρήση του. Με τους σεισμούς των τελευταίων ετών οι ρηγματώσεις μεγάλωσαν. Το έδαφος λόγω των φαινομένων κατολίσθησης υποχωρεί σιγά-σιγά και σε αυτό συμβάλλουν και οι συνεχείς βροχοπτώσεις. Με αυτό τον τρόπο επιβαρύνεται η κατάσταση του ναού με αποτέλεσμα να βρίσκεται σε συνεχή κίνδυνο λόγω της μετατόπισης του εδάφους.

Τα μέτρα που έχει λάβει η εκκλησία είναι ότι αρχικά προέβη σε γεωλογική έρευνα. Στη συνέχεια με την οικονομική συμβολή του Δήμου Ζαχάρως εκπονήθηκε η μελέτη αποκατάστασης, από ειδικούς με εξειδίκευση σε μνημεία. Η μελέτη αυτή έχει πλέον ολοκληρωθεί και βρίσκεται στην αρχαιολογική υπηρεσία βυζαντινών αρχαιοτήτων στην Αρχαία Ολυμπία. Με την έγκριση της εν λόγω μελέτης ανοίγει ο δρόμος για την υλοποίηση των απαιτούμενων εργασιών, δηλαδή την στερέωση και αποκατάσταση του ναού προκειμένου να αποδοθεί το ταχύτερο δυνατό στην τοπική κοινωνία.



Εικόνα 2: Αποψη της εκκλησίας

### **2.3 Παθολογία της κατασκευής**

Η ανάπτυξη βλαβών και η αλλοίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του ναού δεν είναι αποτέλεσμα μόνο της σεισμικής έντασης αλλά συνδυασμού και άλλων καταστάσεων που υφίσταται η κατασκευή. Η διάβρωση λόγω βροχής, η καθίζηση του εδάφους, η επίδραση της υγρασίας στο εσωτερικό της τοιχοποιίας και η ατμοσφαιρική ρύπανση ανήκουν στις βλάβες που εκδηλώνονται υπό τη δράση περιβαλλοντικών παραγόντων και συνήθως συντελούνται με πολύ αργούς ρυθμούς.

Οι ρηγματώσεις που δημιουργούνται στα σημεία αστοχίας τόσο του κονιάματος όσο και του επιχρίσματος, οφείλονται στη φυσική φθορά των υλικών αλλά και στην υγρασία. Η ανερχόμενη υγρασία είναι σύνηθες φαινόμενο στις τοιχοποιίες παλαιών κτιρίων. Αιτίες αυτών μπορεί να είναι η κακή κατασκευή των θεμελίων τους, η μετατόπιση του εδάφους ή η απουσία μέτρων στεγάνωσης. Αυτά οδηγούν στην αποσάθρωση του κονιάματος και κατ'επέκταση στην αλλοίωση της τοιχοποιίας.

Συνεπώς η συσσώρευση βλαβών από διάφορες δράσεις και η πρόκληση τους από ατελείς και άστοχες επεμβάσεις, η γήρανση των υλικών και η έλλειψη συνάφειας μεταξύ τους, η εσφαλμένη δόμηση καθώς και η απουσία συντήρησης οδηγούν στη συνεχή φθορά της κατασκευής.



Εικόνα 3: Ρηγμάτωση τοιχοποιίας Ι.Ν.

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>Ο</sup>: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ**

Η διαδικασία της δειγματοληψίας έχει ως σκοπό τη συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από το προς μελέτη μνημείο ώστε να επιτύχουμε την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για όλο το μέρος του. Η δειγματοληψία είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα για τον χαρακτηρισμό των ιστορικών κονιαμάτων. Μια σωστή δειγματοληψία διευκολύνει την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, ενώ μια λανθασμένη δειγματοληψία περιπλέκει ακόμα περισσότερο την αποτίμηση των πολύπλοκων αυτών υλικών ενώ οδηγεί πολλές φορές σε λανθασμένα αποτελέσματα. Η δειγματοληψία πρέπει να γίνεται με μια ορθή μελέτη και παρατήρηση της στρωματογραφίας της τοιχοποιίας, από όπου λαμβάνονται τα δείγματα, για τη σωστή λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων ως προς την περίοδο κατασκευής ή αποκατάστασης. Το έργο αυτό διευκολύνεται με

προσεκτικές και λεπτομερείς μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις. Τα σημεία που πρέπει να παρατηρηθούν κατά τη δειγματοληψία συνδέονται:

1. με το χρώμα που παρουσιάζουν οι κόνιες και τα αδρανή
2. το είδος των αδρανών (φυσικά ή τεχνητά)
3. το μέγεθος των κόκκων τους
4. την υφή που παρουσιάζει το κονίαμα
5. την επιφανειακή μικροδομή του
6. την συνεκτικότητα του
7. την κατάσταση διατήρησης του
8. τη λειτουργία που έχει το κονίαμα σε μια ιστορική κατασκευή (κονίαμα αρμών, κονίαμα πυρήνα, επίχρισμα, επίχρισμα στεγάνωσης, διακοσμητικό επίχρισμα)

Οι παρατηρήσεις αυτές πρέπει να καταγράφονται με κάθε λεπτομέρεια και συμβάλλουν σημαντικά στη λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων και στην συνέχεια στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Για την λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων η δειγματοληψία πρέπει να γίνεται σε ζώνες που δεν αντιμετωπίζουν προβλήματα φθοράς, για την αποφυγή αλλοίωσης των αποτελεσμάτων και για την καλύτερη ερμηνεία των χαρακτηριστικών ενός κονιάματος. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την αποφυγή λήψης δειγμάτων σε πολύ χαμηλά ύψη από το έδαφος (προβλήματα ανερχόμενης υγρασίας) και τη λήψη δειγμάτων που είναι άμεσα εκτεθειμένα στους περιβαλλοντικούς παράγοντες (αλληλεπιδράσεις υλικών περιβάλλοντος). Τα εξωγενή προϊόντα (προϊόντα φθοράς) και οι δράσεις τους αλλοιώνουν τα φυσικοχημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων, περιπλέκοντας την ερμηνεία τους και την αντιπροσωπευτικότητά τους. Για την αποφυγή των προβλημάτων αυτών η δειγματοληψία πρέπει να γίνεται, αν είναι δυνατόν, σε εσωτερικά τμήματα που επηρεάζονται λιγότερο από τους εξωγενείς παράγοντες.

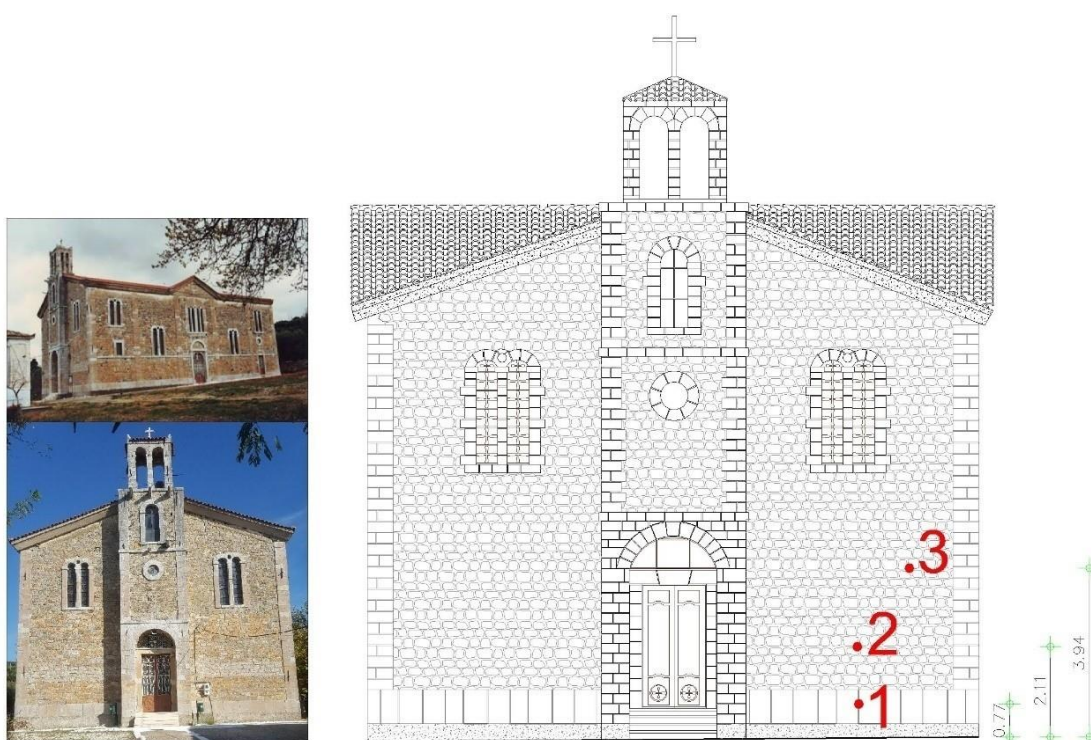
Άλλο σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζεται κατά την δειγματοληψία των κονιαμάτων είναι η χρονολόγηση της ιστορικής περιόδου που ανήκει το κάθε κονίαμα. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με την βοήθεια των ιστορικών πηγών και με την ορθή μελέτη της στρωματογραφίας της τοιχοποιίας.

Άλλος μεγάλος περιορισμός ,πολλές φορές, είναι η λήψη ικανής ποσότητας δείγματος για την εκτέλεση των αναλύσεων. Σε κάθε περίπτωση η ποσότητα δείγματος που λαμβάνεται πρέπει να είναι ικανή που να μας επιτρέπει τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του και την εξαγωγή αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων. [6]

### 3.1 Δειγματοληψία κονιάματος από τον ιερό ναό Αγίου Ιωάννη Σχίνων

Στην παρούσα μελέτη κρίθηκε αναγκαία η αντιπροσωπευτική δειγματοληψία και εν συνεχεία η εργαστηριακή ανάλυση των προϋπαρχόντων δομικών υλικών (κονιαμάτων και επιχρισμάτων του ναού), ώστε να προσδιοριστούν με σαφήνεια οι φυσικές, χημικές και οι ορυκτολογικές ιδιότητές τους. Με τις εργαστηριακές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των προς μελέτη δειγμάτων προέκυψε η μορφολογία των δειγμάτων, η χημική σύσταση, η κρυσταλλική δομή, η υφή των δειγμάτων και το επιφανειακό φορτίο και η οξύτητα του κονιάματος.

Στην εργασία αναλύθηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων παλαιού κονιάματος που ελήφθησαν από τον εξωτερικό τοίχο του βυζαντινού ναού. Το πρώτο δείγμα ελήφθη από ύψος 0.77 m, το δεύτερο από ύψος 2.11 m και το τρίτο από ύψος 3.94 m. . Το διαφορετικό ύψος των δειγμάτων επιλέχθηκε για να διαπιστωθεί ενδεχόμενη επίδραση της αναδυόμενης υγρασίας. Στην εικόνα 4 παρουσιάζεται σχηματικά οι ζώνες δειγματοληψίας.



Εικόνα 4: Θέση των σημείων δειγματοληψίας την όψη του ιερού ναού Αγίου Ιωάννη Σχίνων

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ

Για τον χαρακτηρισμό των κονιαμάτων γενικά χρησιμοποιούνται οι παρακάτω μέθοδοι:

1. Πετρογραφική, Ορυκτολογική Μελέτη
  - Οπτικό Μικροσκόπιο (ΟΜ)  $\Rightarrow$  Πετρογραφική Μελέτη των Ορυκτών φάσεων
  - Περίθλαση Ακτινών Χ (XRD)  $\Rightarrow$  Ταυτοποίηση Κρυσταλλικών Ενώσεων
2. Φυσικές Μέθοδοι
  - Κοκκοδιαβάθμιση  $\Rightarrow$  Αναλογία Συνδετικής Ύλης/Αδρανών, Κοκκοδιαβάθμιση Αδρανών
3. Μέθοδοι Ανάλυσης Χημικής Σύστασης
  - Προσδιορισμός του CO<sub>2</sub> με ογκομετρική μέτρηση (Calcimetry)  $\Rightarrow$  Ταυτοποίηση και περιεχόμενο ποσοστό ανθρακικών ενώσεων
  - Θερμικές Μέθοδοι (DTA, TG/DTG, DSC, TMA)  $\Rightarrow$  Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση, Αερική ή Υδραυλική Φύση του Κονιάματος, Φύση Αδρανών, Κονίας, Προσδιορισμός Προσθέτων
  - Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)  $\Rightarrow$  Ταυτοποίηση ενώσεων του κονιάματος, των προϊόντων της φθοράς, και των οργανικών προσθέτων
  - Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)  $\Rightarrow$  Στοιχειακή Μικροανάλυση
  - Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM)  $\Rightarrow$  Ύπαρξη υδραυλικών ενώσεων
4. Μελέτη Μικροδομής
  - Ποροσιμετρία Hg
  - Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)  $\Rightarrow$  Μικροδομή, Ύφανση, Μελέτη διεπιφάνειας
  - Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM)
5. Δοκιμές Μηχανικών Αντοχών
  - Εκτίμηση Εφελκυστικής Αντοχής, Δοκιμή μονοαξονικού εφελκυσμού επί θραυσμάτων Κονιαμάτων [7]

#### **4.1 Πειραματικές αναλύσεις κονιάματος του I.N. Αγίου Ιωάννη**

Τα δείγματα κονιάματος που ελήφθησαν από τον ιερό ναό αναλύθηκαν ως προς:

- τη μορφολογία των δειγμάτων με την βοήθεια μικροφωτογραφιών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σκέδασης **SEM**, μικροσκοπίας υψηλής ευκρίνειας **HR-SEM**, και μικροσκοπίας **TEM**,
- τη σύσταση των κονιαμάτων, που προσδιορίστηκε με την μέθοδο **SEM-EDS** και **EDX**
- τη δομή των δειγμάτων προσδιορίστηκε μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ **XRD** και φασμάτων απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή **ATR FT-IR**
- την υφή των δειγμάτων (ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους πόρων, κατανομή ειδικής επιφάνειας σε διάφορα μεγέθη πόρων κ.α.) που εξετάστηκε με προσρόφηση - εκρόφηση αζώτου, για τον προσδιορισμό της κατά **BET** ειδικής επιφάνειας (συνολική επιφάνεια) και της κατά **BJH** ειδικής επιφάνειας
- το επιφανειακό φορτίο και την οξύτητα των δειγμάτων που εκτιμήθηκε με μικροηλεκτοφόρηση για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού αλλά και pH ισορροπίας.
- Τέλος χρησιμοποιήθηκε η θερμοβαρυστρική ανάλυση **TGA** για επιβεβαίωση.

#### **4.2 Τεχνικές μέτρησης πορώδους TEM- SEM**

Πολλές από τις ιδιότητες ενός υλικού εξαρτώνται από τη μικροδομή του. Τα υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία υπό μορφή σκόνης, έχουν αναπτυχθεί με συσσωμάτωση άμορφων σωματιδίων σε μεγαλύτερα άμορφα συσσωματώματα αφήνοντας κενά (πόρους) ανάμεσα τους. Χρησιμοποιώντας την ηλεκτρονική μικροσκοπία και ξεκινώντας από τους κόκκους σκόνης που είναι ορατοί δια γυμνού οφθαλμού, ακολουθούμε την αντίστροφη πορεία. Κάνοντας διαδοχικές μεγεθύνσεις βλέπουμε τα συσσωματώματα όλο και μικρότερων μεγεθών, ακόμα και τους πρωτογενείς κρυστάλλους καθώς και τα κενά ανάμεσα τους.

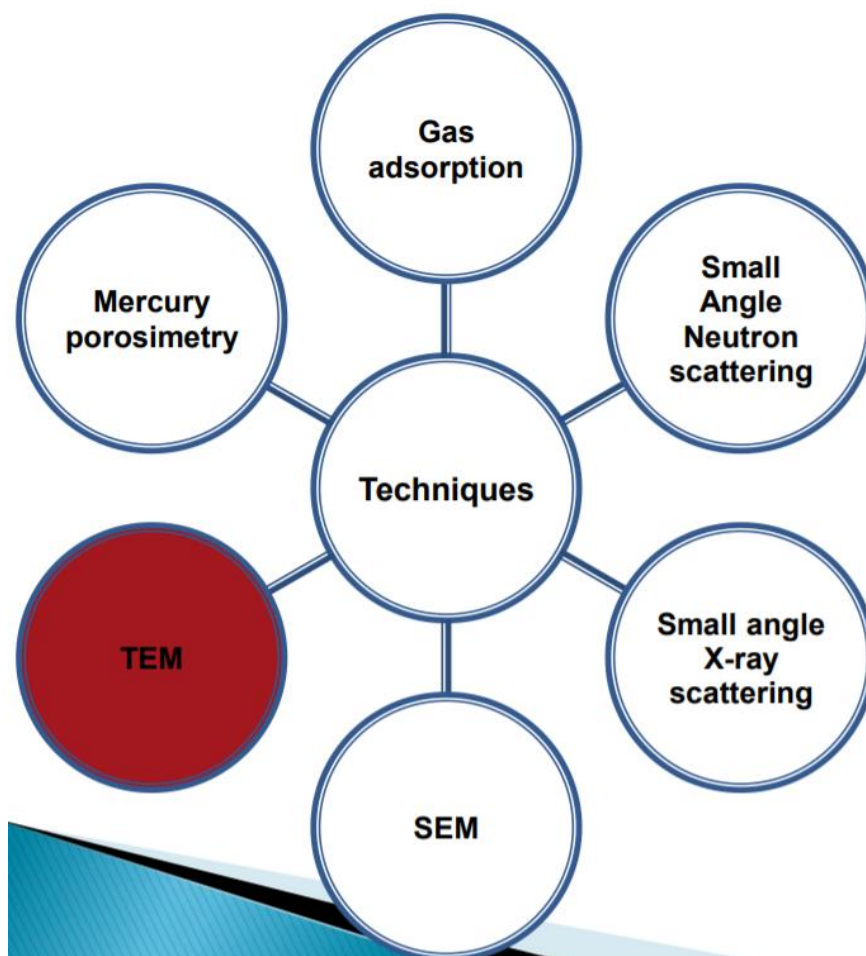
Με τις μεθόδους αυτές είναι δυνατόν να μελετήσουμε τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του κονιάματος. Αυτές τις πληροφορίες μπορούμε να τις πάρουμε χρησιμοποιώντας την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM. Ένας άλλος τύπος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας TEM. Σε αυτό το μικροσκόπιο ένα λεπτό δείγμα του υλικού, ακτινοβολείται με μια δέσμη ηλεκτρονίων και αφού περάσει από μια συστοιχία

φακών και κατάλληλων διατάξεων τα ηλεκτρόνια που καταφέρνουν να το διαπεράσουν προσπίπτουν πάνω σε φωτογραφικό φιλμ ή στη φθορίζουσα οθόνη του μικροσκοπίου το οποίο βρίσκεται πίσω από το δείγμα. Οι φωτεινές και οι σκοτεινές κηλίδες που προκύπτουν μας επιτρέπουν τον προσδιορισμό της μορφολογίας του υλικού. [8]

#### **4.2.1 Τεχνική μέτρησης πορώδους του κονιάματος: TEM**

Η χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (Transmission Electron Microscope- TEM):

1. Παρέχει πληροφορίες σχετικά με την σύνδεση των πόρων
2. Το μέγεθος των πόρων μπορεί να μετρηθεί αν τα υλικά περιέχουν διατεταγμένους πόρους.
3. Σπάνια χρησιμοποιείται για την ανάλυση πόρων. [9]



Εικόνα 5: Τεχνική μέτρησης του πορώδους TEM



Στο ΗΜΔ (Εικόνα 3), η πηγή ηλεκτρονίων αποτελείται ένα νήμα βολφραμίου που με την πυράκτωσή, όταν περάσει από αυτό ηλεκτρικό ρεύμα, εκπέμπει ηλεκτρόνια. Η πορεία των ηλεκτρονίων, ρυθμίζεται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς στους οποίους αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει, μπορούμε να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο κονίαμα.



Εικόνα 6: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου TEM

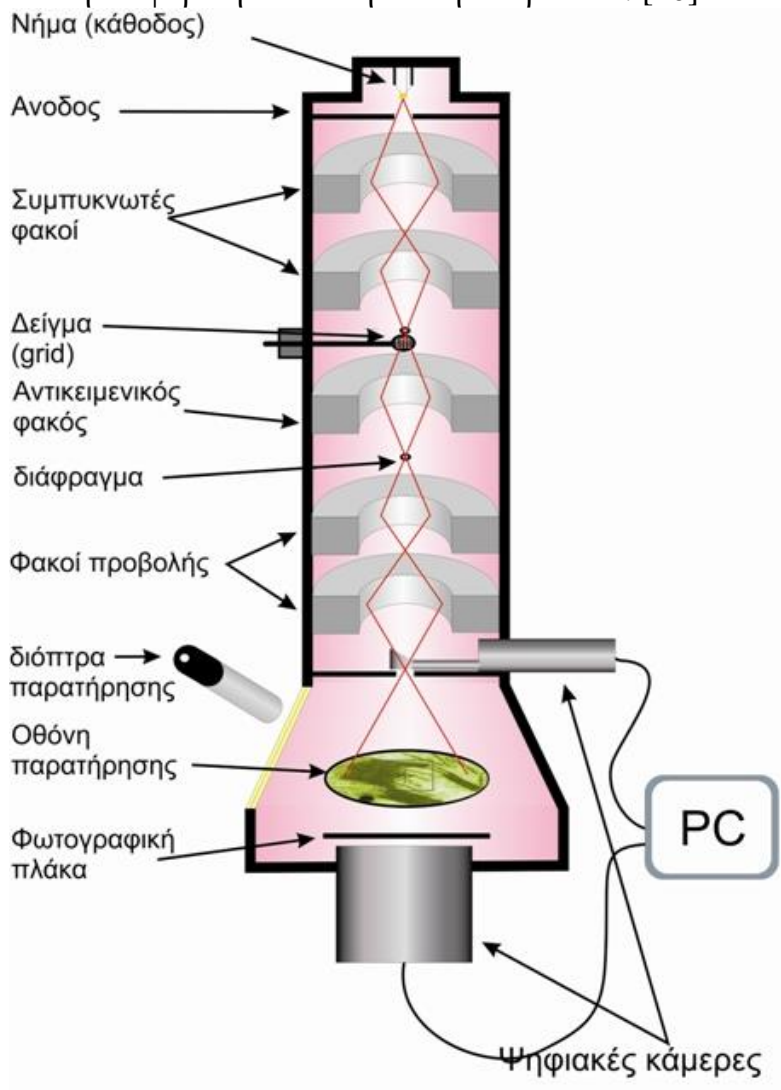
Η εικόνα σχηματίζεται πάνω σε μια οθόνη επικαλυμμένη με φωσφορίζουσα ουσία η οποία διεγείρεται από τα ηλεκτρόνια που πέφτουν επάνω της, αφού αυτά διαπεράσουν το κονίαμα. Τα σημεία του κονιάματος που δεν είναι διαπερατά από τα ηλεκτρόνια, μας δίνουν σκοτεινές περιοχές ενώ αντίθετα τα διαπερατά σημεία μας δίνουν φωτεινές περιοχές.

Φυσικά αυτές τις εικόνες εκτός του ότι μπορούμε να τις παρατηρήσουμε απ' ευθείας στην οθόνη του μικροσκοπίου, μπορούμε και να τις απεικονίσουμε με τις ειδικές φωτογραφικές μηχανές που είναι πάντα ενσωματωμένες στα μικροσκόπια. Τα πιο σύγχρονα μικροσκόπια διαθέτουν ενσωματωμένη ψηφιακή κάμερα και μικροϋπολογιστή και έτσι μπορεί να γίνει απευθείας ψηφιοποίηση και αποθήκευση της εικόνας

Ο τρόπος που λειτουργεί το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, μας θέτει πολλούς περιορισμούς ως προς τη φύση των δειγμάτων που μπορούμε να παρατηρήσουμε. Έτσι ένα δείγμα για να είναι δυνατό να παρατηρηθεί με το κλασικό ΗΜΔ (TEM) και με τις κλασσικές μεθόδους θα πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

- α. να αντέχει σε υψηλό κενό,
- β. να είναι σταθερό στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων,

γ. να είναι αρκετά λεπτό για να μπορούν να το διαπερνούν τα ηλεκτρόνια, και  
δ. να επιτρέπει τη διαφορική σκέδαση των ηλεκτρονίων. [10]

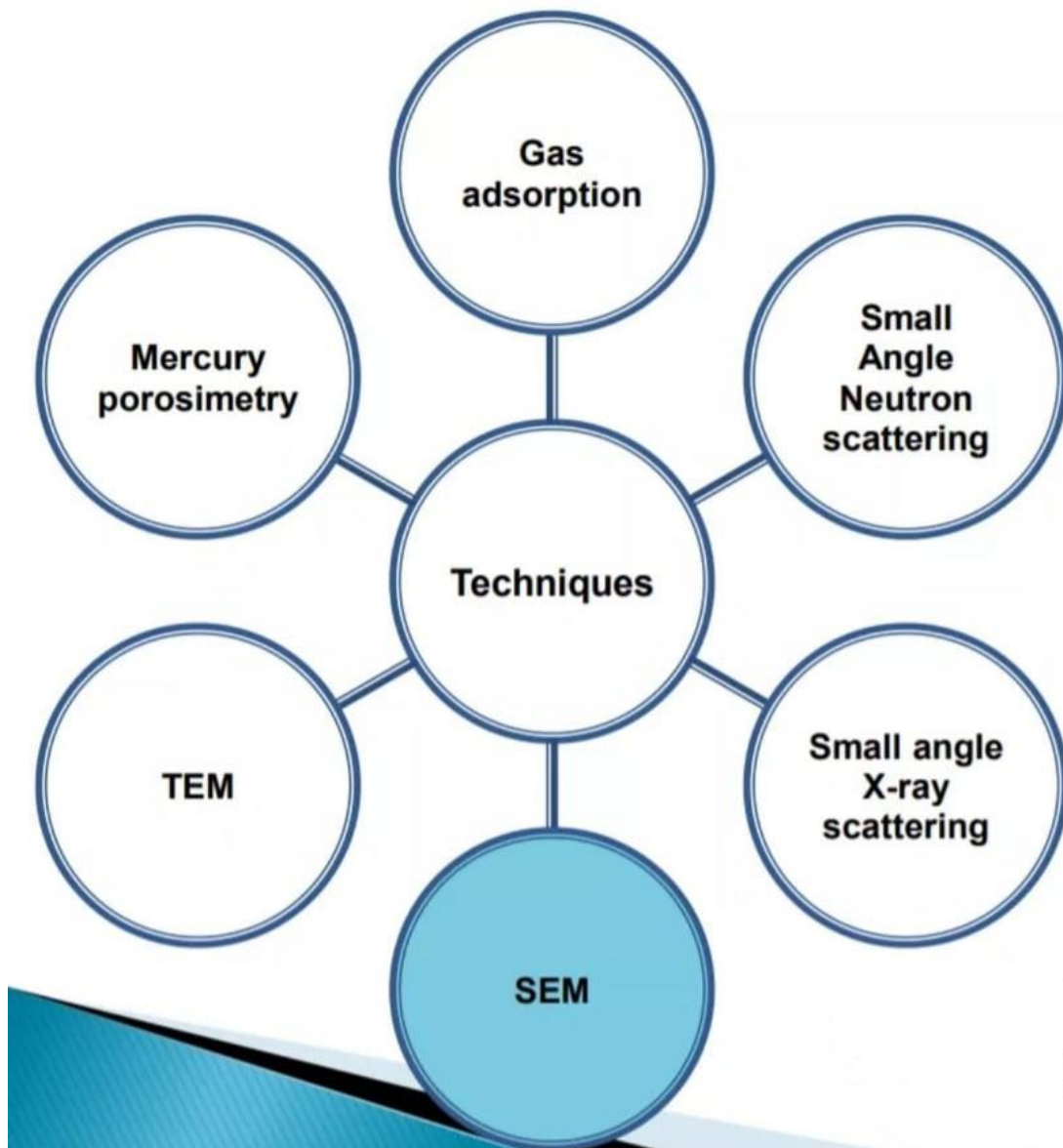


Εικόνα 7: Διάγραμμα μικροσκοπίου TEM

#### 4.2.2 Τεχνική μέτρησης πορώδους του κονιάματος: SEM

Η χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης ( Scanning Electron Microscope- SEM) προτείνεται:

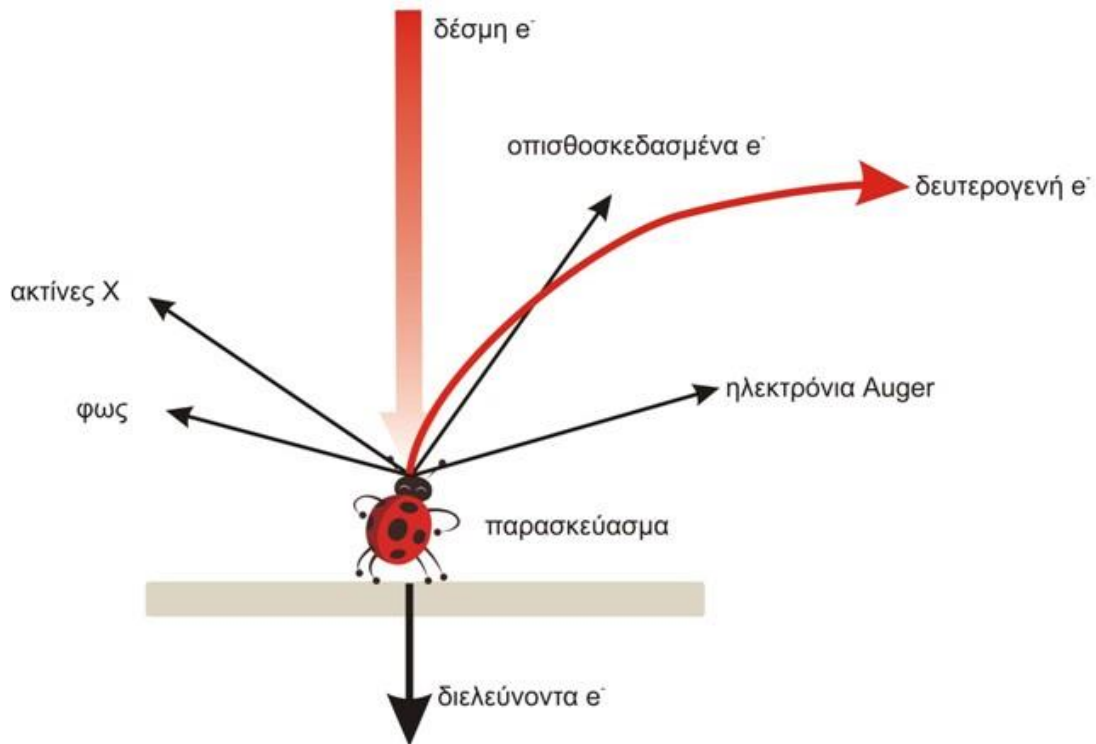
1. Για μέγεθος πόρων  $> 5\text{nm}$
2. Σπάνια χρησιμοποιείται για την ανάλυση πόρων [9]



Εικόνα 8: Τεχνική μέτρησης του πορώδους SEM

Το ΗΜΣ (SEM) παράγει καλά εστιασμένες τρισδιάστατες εικόνες με μεγάλη λεπτομέρεια. Ένα σύγχρονο ΗΜΣ έχει διακριτική ικανότητα που φτάνει τα 3 nm. Το ΗΜΣ χρησιμοποιεί, όπως και το ΗΜΔ, μια δέσμη ηλεκτρονίων που εδώ όμως αντί να διαπερνούν το κονίαμα, σαρώνουν την επιφάνειά του με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αφού εστιαστεί από σύστημα φακών βομβαρδίζει το κονίαμα με αποτέλεσμα κάποια από τα ηλεκτρόνια να το διαπερνούν, κάποια να σκεδάζονται ή να άγονται ενώ συγχρόνως να προκαλείται η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ακτινών X και ηλεκτρονίων, όπως δείχνει η Εικόνα 6. Στα σύγχρονα ΗΜΣ το αναλογικό ψηφιακό σήμα ψηφιοποιείται και η παρατήρηση, αλλά και όλος ο

έλεγχος και η λειτουργία του μικροσκοπίου, γίνονται μέσω Η/Υ. Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ή ακτινοβολίες που παράγονται μπορούν να μας δώσουν άλλες πληροφορίες σχετικές με την υφή και σύσταση του κονιάματος.

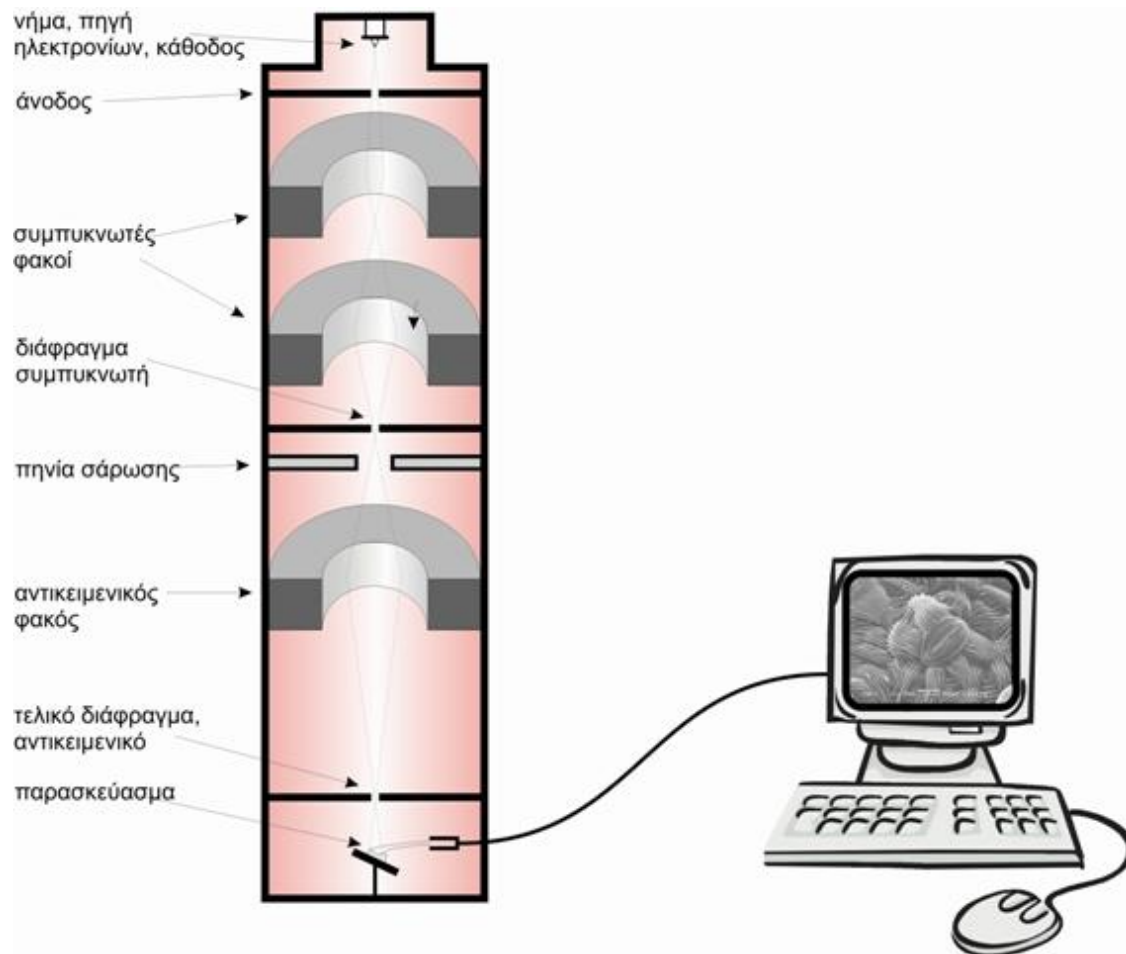


Εικόνα 9: Τρόπος αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων και δείγματος (SEM)

#### Προετοιμασία παρασκευασμάτων για το ΗΜΣ.

Ένα δείγμα για να παρατηρηθεί με το κλασσικό ΗΜΣ θα πρέπει να έχει ορισμένες ιδιότητες που είναι:

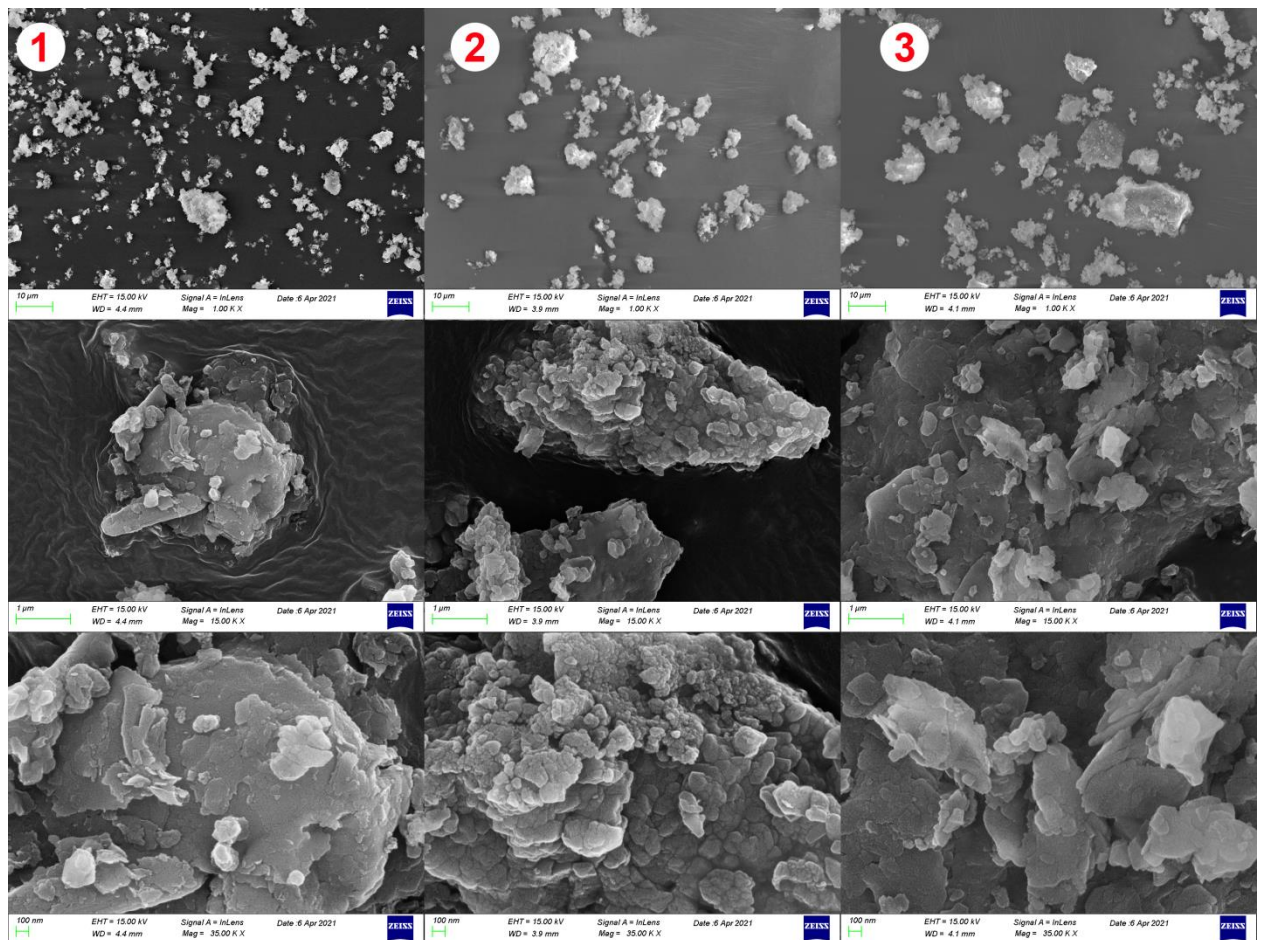
- α. να αντέχει στο υψηλό κενό,
- β. να αντέχει στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων, και
- γ. να είναι αγώγιμο. [10]



Εικόνα 10: Διάγραμμα μικροσκοπίου SEM

#### 4.2.3 Αποτελέσματα του δείγματος του κονιάματος με τα μικροσκόπια SEM και TEM

Τα δείγματα του κονιάματος που ελήφθησαν από τον εξωτερικό τοίχο του Ι.Ν. Αγίου Ιωάννη Σχίνων αναλύθηκαν αρχικά με τα μικροσκόπια SEM και TEM με σκοπό να γίνει γνωστή η μορφολογία τους. Στην Εικόνα 8 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM και TEM με μεγεθύνσεις από 15.000 έως 50.000.



**Εικόνα 11: Εικόνες μικροσκοπίας SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις**

- Παρατηρήθηκε ότι τα κονιάματα που μελετήθηκαν έχουν κοκκώδη - σφαιροειδή μορφή, η οποία δεν μεταβάλλεται ανάλογα με τη μεγέθυνση.
- Η μορφή αυτή είναι χαρακτηριστική σε πολλά κονιάματα με έντονη παρουσία γύψου.
- Η μορφή αυτή είναι σε γενικές γραμμές ευάλωτη σε διάβρωση εξ αιτίας του σχετικά μεγάλου πορώδους που δημιουργεί, με αποτέλεσμα να γίνεται διαπερατή από σημαντικές ποσότητες νερού - υγρασίας.

### **4.3 Προσδιορισμός των ορυκτολογικών ενώσεων με τη μέθοδο XRD**

Η τεχνική αυτή παρέχει πολύ σημαντικές πληροφορίες για τη δομή των κρυστάλλων από τους οποίους είναι πιθανό να αποτελείται ένα υλικό. Καθώς οι ακτίνες-X μπορούν να περιγραφούν ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα με μήκος κύματος της τάξεως του ενός Å, περιμένουμε ότι αυτά μπορούν να υποστούν περίθλαση από κρυστάλλους που συγκρατούνται από τα άτομα που έχουν μέγεθος παραπλήσιο με εκείνο του μήκους κύματος των ακτίνων-X. [8]

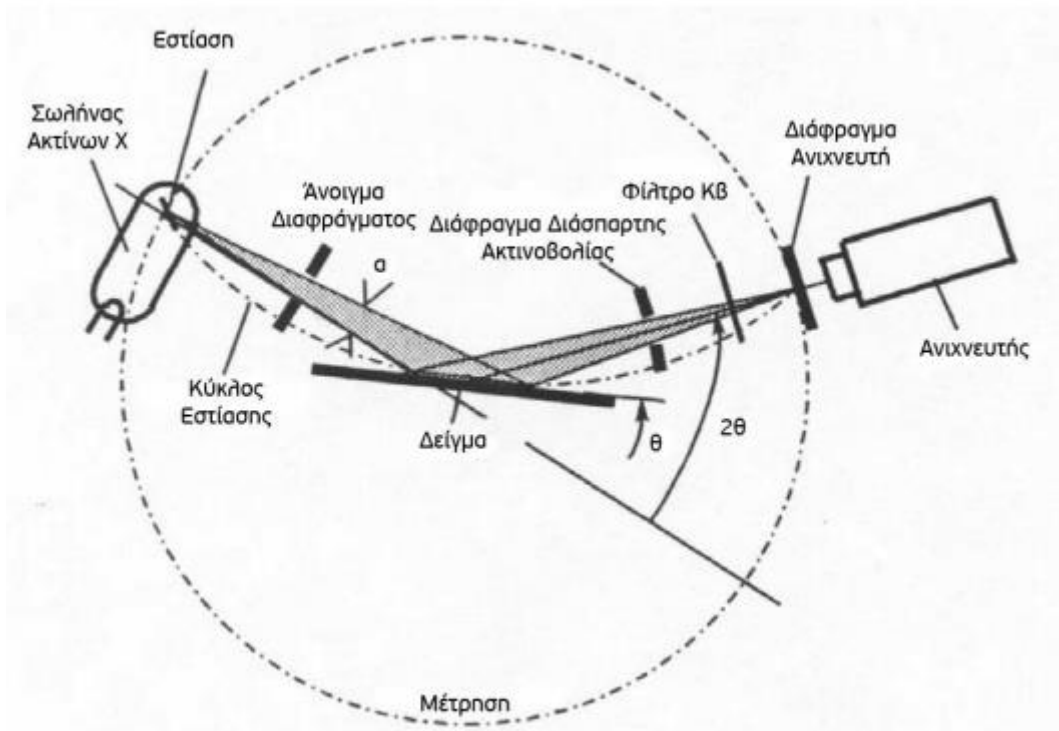
#### **4.3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)**

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον W.C. Roentgen και χρησιμοποιούνται στους παρακάτω τομείς:

- Για τη δημιουργία ακτινογραφιών που χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία από ιατρικές και βιομηχανικές εφαρμογές.
- Στην κρυσταλλογραφία ακτίνων-X, ώστε να προσδιοριστούν πληροφορίες σχετικά με τη δομή των κρυσταλλικών υλικών.
- Στα διάφορα είδη φασματομετρίας ακτίνων-X τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων σε υλικά. [11]

Η περίθλαση ακτίνων-X χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών, οι κυριότερες των οποίων είναι:

- Προσδιορισμός των μονοφασικών υλικών, όπως ορυκτά, χημικές ενώσεις, κεραμικά κ.α.
- Μελέτη ορυκτολογικής σύστασης
- Προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των υλικών
- Συλλογή πληροφοριών για προσμίξεις κρυστάλλων σε υπερκαθαρές κρυσταλλικές ενώσεις
- Προσδιορισμός βαθμού κρυσταλλικότητας σε υλικά όπως φάρμακα, τρόφιμα και πολυμερή
- Ταυτοποίηση πολυμορφισμού
- Προσδιορισμός και δομική ανάλυση των αργιλικών ορυκτών
- Αναγνώριση των άμορφων υλικών σε μερικώς κρυσταλλικά μείγματα
- Μελέτη της θερμικής διαστολής σε κρυσταλλικές δομές



Εικόνα 12: Τοπική μορφή περιθλασιόμετρου

Στην εικόνα 9 φαίνεται το διάγραμμα ενός περιθλασιόμετρου που περιλαμβάνει:

1. Πηγή ακτινοβολίας
2. Μονοχρωμάτορας
3. Ευθυγραμμιστής μονοχρωματικής ακτινοβολίας
4. Δειματοφορέας
5. Ευθυγραμμιστής ακτινοβολίας
6. Ανιχνευτής ακτίνων Χ [12]



Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X διέπεται από το νόμο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

όπου:

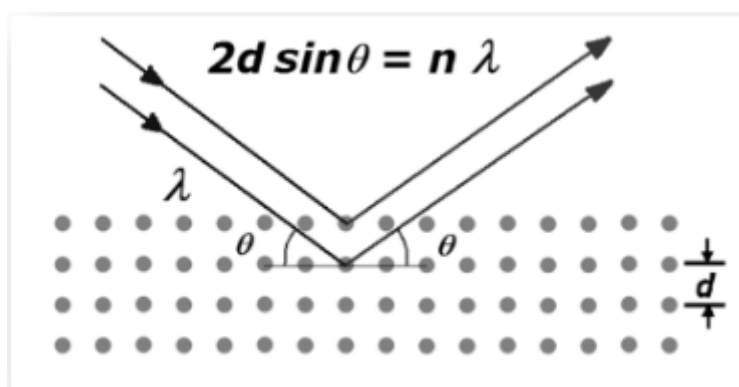
n: τάξη ανάκλασης

λ: μήκος κύματος

θ: γωνία πρόσπτωσης

d: πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

#### Εξίσωση 1: Νόμος του Bragg- Περίθλαση των ακτίνων-X



Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση των ακτίνων πρόσπτωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα του δείγματος

Στην Εικόνα 10 απεικονίζεται περίθλαση των ακτίνων-X καθώς προσκρούουν στα άτομα ενός κρυσταλλικού στερεού. Στην πραγματικότητα οι κρύσταλλοι λειτουργούν ως φράγματα και έτσι οι ακτίνες-X περιθλώνται. Στην περιθλασιμετρία ακτίνων -X το ζητούμενο μέγεθος είναι το d, γνωστό είναι το λ και το μετρούμενο μέγεθος είναι το 2θ. Από την καταγραφή της έντασης των περιθλώμενων ακτινοβολιών και των γωνιών περίθλασης λαμβάνεται το φάσμα περίθλασης του δείγματος το οποίο συγκρίνεται με κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναφοράς επιτρέποντας την ταυτοποίησή του. [3]

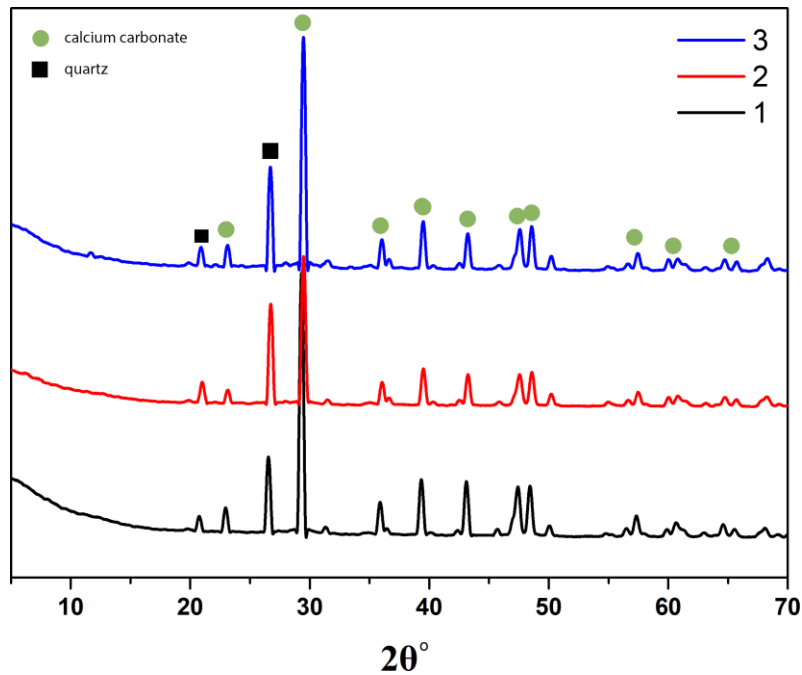
### ***4.3.2 Χρήση της μεθόδου XRD για ανάλυση κονιαμάτων***

Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) επιτρέπει την ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα όταν η συγκέντρωσή τους δεν είναι πάρα πολύ χαμηλή. Συνήθως δεν πρέπει να είναι χαμηλότερη του 5% αν και αυτό το όριο εξαρτάται από τον τύπο της ένωσης και την τελειότητα των κρυστάλλων. Οι μη κρυσταλλικές φάσεις που περιέχονται στους διάφορους τύπους κονιαμάτων δεν εμφανίζουν καθαρές κορυφές αλλά προκαλούν την αύξηση του θορύβου συνήθως σε εκτεταμένες ζώνες. Τα άμορφα υλικά, όπως οι ηφαιστιογενείς ύαλοι των ποζολάνων ή οι άμορφες αργιλοπυριτικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την πήξη και σκλήρυνση των υδραυλικών ενώσεων, είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν και μπορούν πολλές φορές να καταστήσουν προβληματική την αναγνώριση των μικρότερων σε συγκέντρωση κρυσταλλικών φάσεων.

Από την περίθλαση ακτίνων X στα κονιάματα λαμβάνουμε αποτελέσματα ουσιαστικά ποιοτικά. Η ποσοτική ανάλυση τόσο πολύπλοκων δειγμάτων, είναι αρκετά προβληματική. [6]

### ***4.3.3 Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο XRD***

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων που μελετήθηκαν. Παρατηρούμε ότι το υλικό είναι αρκετά κρυσταλλικό και εμφανίζει μεγάλο αριθμό κορυφών. Στη συνέχεια παρατηρούμε ότι η θέση των κορυφών δεν μεταβάλλεται πρακτικά λόγω της θέσης του δείγματος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως οι διαφορετικές συνθήκες δεν επηρέασαν την κρυσταλλική δομή του κονιάματος.



Διάγραμμα 1: Αποτελέσματα XRD των δειγμάτων που μελετήθηκαν

Όπως παρατηρούμε:

- a. η κορυφή λίγο κάτω από τις  $30^\circ$  δηλώνει την παρουσία ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$  (ασβεστίτης)
- b. η αμέσως προηγούμενη έντονη κορυφή υποδηλώνει την παρουσία σίλικας ( $\text{SiO}_2$ ) στην κρυσταλλική μορφή του χαλαζία (Quartz).

Από την ανάλυση του μεγέθους των κρυστάλλων προκύπτει:

- a. για τον ασβεστίτη (κορυφή στο  $29.3$  του  $2\theta$ ) το  $d$  του κρυστάλλου υπολογίζεται στα  $43 \text{ nm}$  (μέγεθος αρκετά μεγάλο)
- b. για τον χαλαζία (κορυφή κοντά στα  $26.6$  του  $2\theta$ ) υπολογίστηκε στα  $46 \text{ nm}$ .

Τα κρυσταλλικά επίπεδα που αντιστοιχούν σε αυτές τις κορυφές ήταν, για τη μεγάλη κορυφή του ασβεστίτη και για την κορυφή του χαλαζία.

Τα διαγράμματα αποκαλύπτουν ένα μείγμα εδαφικού υλικού με κύρια παρουσία της σίλικας και ασβεστίτη. Τα διαγράμματα έρχονται σε εντυπωσιακή συμφωνία με αυτά παλαιότερων ερευνών.

## **4.4 Τεχνική ανίχνευσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων (ATR FT-IR)**

### **4.4.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier**

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια από τις πλέον βασικές τεχνικές για την ανάλυση των υλικών στο εργαστήριο. Το υπέρυθρο φάσμα ενός υλικού αποτελεί, πρακτικά, την ταυτότητα του, καθώς οι κορυφές απορρόφησης αντιστοιχούν στις συχνότητες μοριακών δονήσεων του υλικού. Η τεχνική βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια ενός δείγματος, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής, λόγω περιστροφής ή δόνησης, επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.

Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στη ποιοτική ανάλυση, για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης (τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξη τους στο χώρο) δίνοντας το δακτυλικό αποτύπωμα μιας ουσίας.

Η μέθοδος ATR FT-IR έχει ένα μεγάλο μέρος εφαρμογών:

- Μπορεί να ανιχνεύσει ανόργανες και οργανικές ουσίες.
- Έχει δυνατότητα να πραγματοποιεί ποιοτικό προσδιορισμό κάποιων ανεπιθύμητων ουσιών στο υπό εξέταση δείγμα.
- Μπορεί να αναδείξει τον ημι-ποσοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων.
- Βοηθάει στο να βγουν συμπεράσματα σχετικά με την επιρροή των ατμοσφαιρικών και βιολογικών παραγόντων στη διαδικασία φθοράς των υλικών. [13]

### **4.4.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου ATR FT-IR**

Η τεχνική ATR FT-IR πλεονεκτεί σε σχέση με την κλασσική τεχνική FT-IR κατά το ότι το δείγμα μπορεί να αναλυθεί χωρίς καμία προηγούμενη επεξεργασία. Επιπλέον το δείγμα μπορεί να είναι στερεό ή υγρό. Τέλος τα φάσματα ATR FT-IR είναι καταλληλότερα για ποιοτικό προσδιορισμό αφού οι κορυφές τους παρουσιάζουν μικρότερη αλληλοεπικάλυψη. [8]

Τα βασικά πλεονεκτήματα της τεχνικής ATR FT-IR είναι:

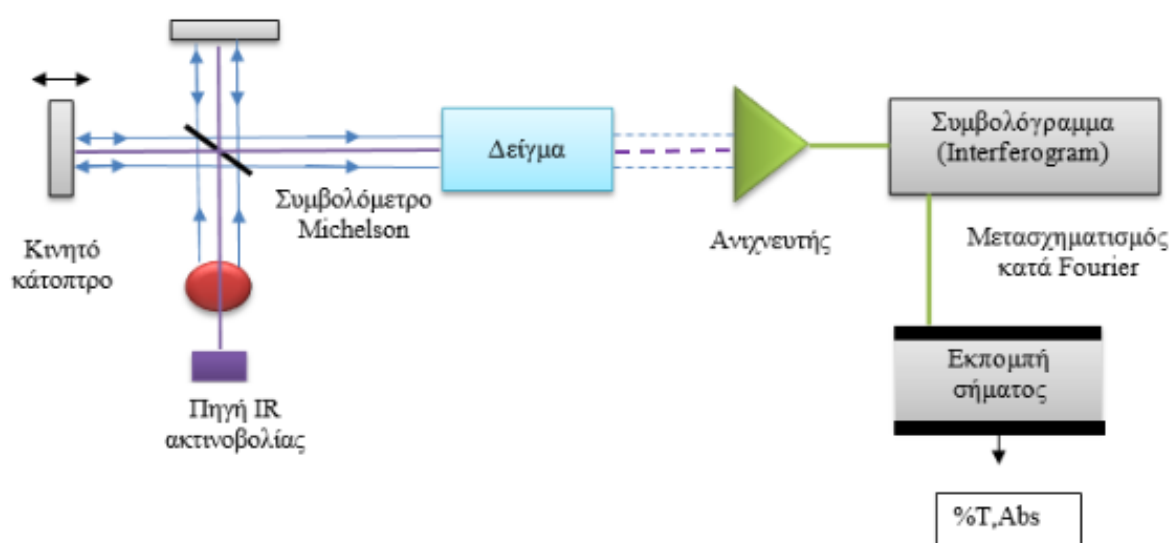
1. Ο βελτιωμένος λόγος του σήματος προς τον θόρυβο
2. η μεγάλη ενεργειακή απόδοση και κατ'επέκταση η μεγαλύτερη ακρίβεια
3. η αυξημένη ταχύτητα σάρωσης και καταγραφής του σήματος
4. Προσφέρει τη δυνατότητα ταυτόχρονης σάρωσης όλων των συχνοτήτων στην υπέρυθη περιοχή που εξετάζεται

Το κυριότερο μειονέκτημα είναι η σχετικά αργή σάρωση των συχνοτήτων.

Συνεπώς η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια αναλυτική τεχνική χαρακτηρισμού της μοριακής σύνταξης και ταυτοποίησης των οργανικών ενώσεων με ευρεία εφαρμογή σε ερευνητικά και αναλυτικά πεδία.

#### 4.4.3 Φασματοφωτόμετρο της μεθόδου ATR FT-IR

Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου αποτελούνται από: την πηγή της ακτινοβολίας, την κυψελίδα του δείγματος, τον μονοχρωμάτορα και τον ανιχνευτή σήματος. Επίσης στα όργανα αυτά η υπέρυθη ακτινοβολία υφίσταται το φαινόμενο της συμβολής μέσω του συμβολόμετρου, το οποίο αποτελείται από έναν διαιρέτη ακτινοβολίας και δυο κάτοπτρα, κάθετα μεταξύ τους, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 11.



Εικόνα 14: Διάταξη υπέρυθρου φασματοφωτόμετρου ATR FT-IR

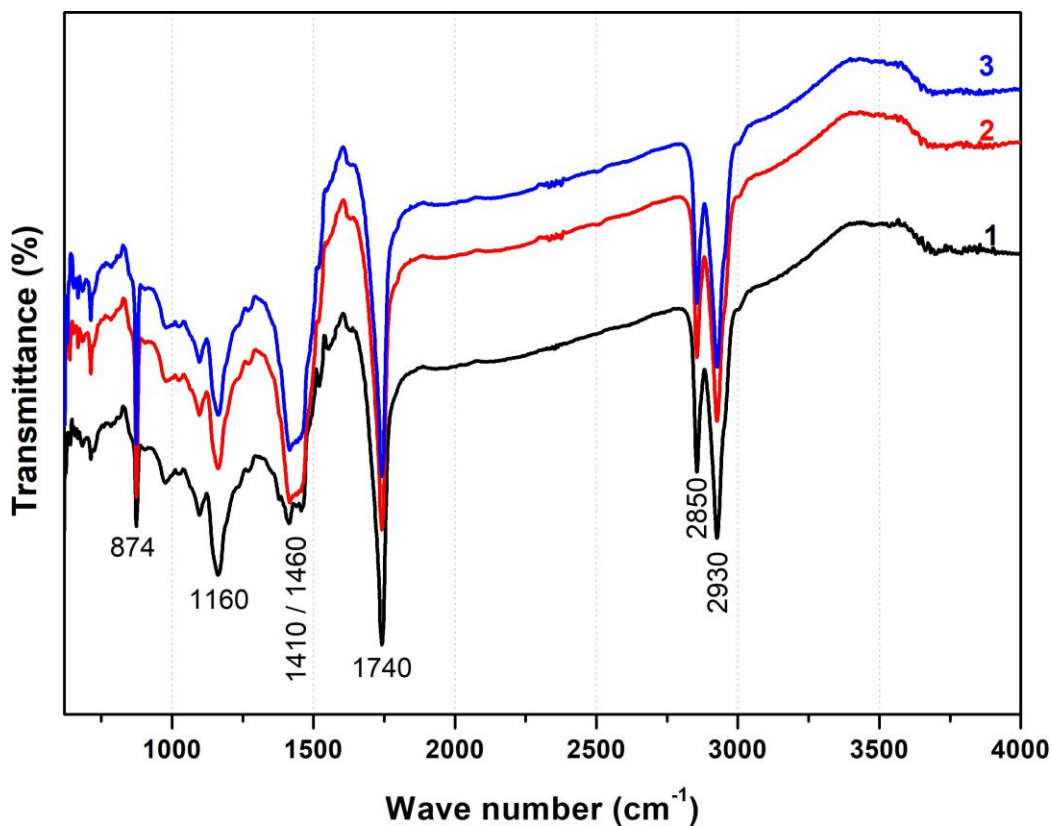
Η διερχόμενη από το δείγμα ακτίνα συλλέγεται από τον ανιχνευτή και τελικά το λαμβανόμενο σήμα μετασχηματίζεται κατά Fourier σε τυπικό φάσμα IR. [3]

#### 4.4.4 Χρήση μεθόδου ATR FT-IR για ανάλυση κονιαμάτων

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια από τις τεχνικές με ευρύ φάσμα εφαρμογής στο πεδίο της παθολογίας, διάγνωσης και συντήρησης των παραδοσιακών δομικών υλικών και έργων τέχνης. Η τεχνική ανιχνεύει οργανικές και ανόργανες ενώσεις που περιέχονται ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Απαιτεί πολύ μικρή ποσότητα δείγματος και είναι ταχύτατη στην εκτέλεση της. Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε για την ποιοτική ανίχνευση προϊόντων φθοράς, διαλυτών αλάτων, την ανίχνευση της φύσης των κονιών και των αδρανών και τα ενδεχόμενα οργανικά πρόσθετα στα κονιάματα. Εφαρμόστηκε επίσης και για την ανίχνευση χημικών ενώσεων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα κονιάματα. [6]

#### 4.4.5 Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο ATR FT-IR

Χρησιμοποιώντας την μέθοδο φασματοσκοπίας υπέρυθρου (ATR FT-IR) και για τα 3 δείγματα που ελήφθησαν από τον Ι.Ν. Αγίου Ιωάννη Σχίνων προέκυψαν τα παρακάτω φάσματα (διάγραμμα 2).



Διάγραμμα 2: Φάσματα FT-IR για τα δείγματα που μελετήθηκαν

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στις υψηλές κορυφές των 2930 και 2850  $\text{cm}^{-1}$  εντοπίζονται δονήσεις ασθενών και ισχυρών δεσμών H-O. Στην περιοχή του 1740  $\text{cm}^{-1}$  εντοπίζονται αντίστοιχα δονήσεις ισχυρών διπλών δεσμών C=O. Σε μονούς δεσμούς C-O αντιστοιχεί η κορυφή 1160. Σύμφωνα με την οργανική ανάλυση, οι κορυφές 2930, 2850 καθώς και οι 1480, αντιστοιχούν στο  $\text{CaCO}_3$  ο οποίος κυριαρχεί. Αντίστοιχα, οι κορυφές 874, 1160 είναι χαρακτηριστική του χαλαζία. Η έντονη κορυφή στο 1740 αποτυπώνει πιθανότατα την παρουσία CaO στο δείγμα.

Συμπερασματικά παρατηρούμε ότι τα όλα τα φάσματα και για τα τρία δείγματα είναι παρόμοια, πράγμα που υποδεικνύει ότι η θέση - ύψος των δειγμάτων πάνω στην επιφάνεια του μνημείου δεν μεταβάλλει σημαντικά τη βασική δομή του υλικού.

#### **4.5 Μέθοδος προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου BET**

##### **4.5.1 Η μέθοδος των Brunauer, Emmett, Teller**

Η μέθοδος που ανακάλυψαν το 1938 οι Brunauer, Emmett και Teller, γνωστή ως B.E.T., υπολογίζει την εσωτερική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Η ικανότητα προσρόφησης του άνθρακα είναι ανάλογη της εσωτερικής του επιφάνειας, η οποία καθορίζεται από την «ενεργοποίηση» (θερμική κατεργασία) του υλικού. Εμποτίζοντας τον άνθρακα με υγρό άζωτο ( $-196^\circ\text{C}$ ), δημιουργείται στην επιφάνεια μια στρώση πάχους ενός μορίου αζώτου που καθιστά τη μέτρηση της επιφάνειας μετρήσιμη. Σε καλής ποιότητας άνθρακα, μέση τιμή είναι τα 1000 $\text{m}^2/\text{gr}$ . [14]

Με τη μέθοδο B.E.T. είναι εφικτός ο υπολογισμός του  $V_m$ . Η αντίστοιχη εξίσωση B.E.T. έχει τη μορφή:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0}\right)\right] \left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]}$$

Όπου:

- V: ο όγκος του προσροφημένου αερίου σε σχετική πίεση P/P<sub>0</sub>,
- V<sub>m</sub>: ο όγκος του προσροφημένου αερίου που αποτελεί μονοστιβαδική κάλυψη της επιφάνειας,
- P<sub>0</sub>: η τάση ατμών του αερίου (N<sub>2</sub>) στη θερμοκρασία του πειράματος
- C: η σταθερά της B.E.T.

**Εξίσωση 2: B.E.T.**

Η σταθερά C αποτελεί ένδειξη του μεγέθους αλληλεπίδρασης προσροφητή-προσροφημένης ουσίας και δίνεται από τον τύπο:

$$C = \frac{\alpha_1 v_1}{\alpha_2 v_2} \exp(q_1 - q_2) / RT$$

Όπου:

- $\alpha_1, \alpha_2$ : οι συντελεστές συμπύκνωσης, δηλαδή το κλάσμα μορίων που συμπυκνώνονται στο πρώτο και δεύτερο στρώμα,
- $v_1, v_2$ : οι συχνότητες ταλάντωσης των μορίων κάθετα προς την επιφάνεια στο πρώτο και δεύτερο στρώμα αντίστοιχα,
- $q_1$ : η θερμότητα ρόφησης του πρώτου προσροφημένου στρώματος
- $q_2$ : η θερμότητα υγροποίησης η οποία λαμβάνει την ίδια τιμή για όλα τα στρώματα εκτός του πρώτου

**Εξίσωση 3: Σταθερά C της εξίσωσης B.E.T.**

Η τιμή του  $V_m$  μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραμμικώς μετασχηματισμένης σχέσης:

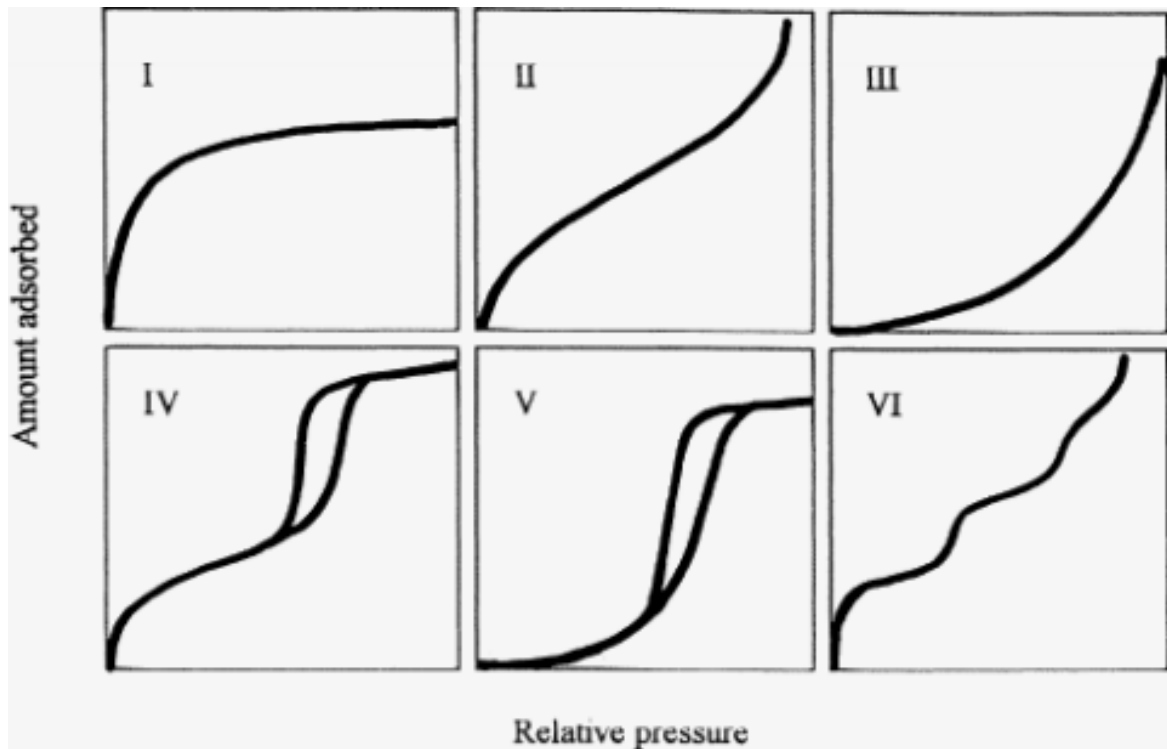
$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V[1 - (\frac{P_0}{P})]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad [15]$$

**Εξίσωση 4: Η παράμετρος  $V_m$  της εξίσωσης B.E.T.**

#### 4.5.2 Διαγράμματα B.E.T. – Ισόθερμες προσρόφησης

Η ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε για διάφορες πιέσεις ισορροπίας προσδιορίζεται και κατασκευάζονται οι αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης. Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι διαγράμματα που αναπαριστούν την ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε σαν συνάρτηση της μερικής του πίεσης ( $P/P_0$ ) σε σταθερή θερμοκρασία. Ως  $P$  συμβολίζεται η πίεση ισορροπίας και ως  $P_0$  η τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία πειράματος. Η μορφή των ισόθερμων προσρόφησης είναι χαρακτηριστική της πορώδους υφής του υλικού. Η IUPAC κατέταξε τις μορφές των ισόθερμων σε έξι τύπους:





Εικόνα 15: Τύποι ισόθερμων προσρόφησης κατά B.E.T.

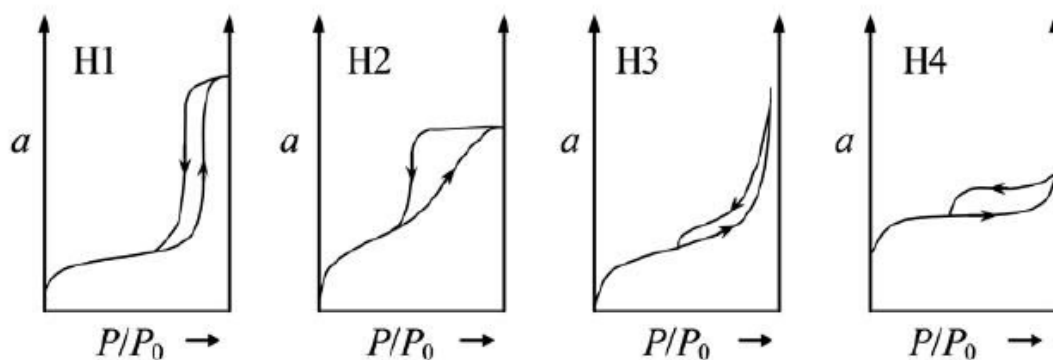
- **Τύπος I** : Είναι πλήρως αναστρέψιμη, αφού όπως παρατηρείται η εκρόφιση του αερίου ακολουθεί την ίδια καμπύλη με την προσρόφιση. Παρατηρείται σε μικροπορώδη υλικά όπως είναι οι ζεόλιθοι, οι ενεργοί άνθρακες και ορισμένα πορώδη οξείδια. Χαρακτηριστικό αυτού του τύπου είναι ότι οι μικροπόροι καλύπτονται σε μικρές σχετικές πιέσεις και η προσρόφιση προσεγγίζει πολύ γρήγορα μια οριακή τιμή.
- **Τύπος II** : Η ισόθερμος αυτού του τύπου είναι, επίσης, πλήρως αναστρέψιμη και είναι τυπική για μη πορώδη ή μακροπορώδη υλικά όπου παρατηρείται πολυστρωματική προσρόφιση. Το σημείο B στην ισόθερμο είναι η περιοχή όπου η μονοστρωματική κάλυψη έχει ολοκληρωθεί και είναι έτοιμη να ξεκινήσει η πολυστρωματική προσρόφιση.
- **Τύπος III+V** : Παρατηρούνται όταν οι αλληλεπιδράσεις αερίου-στερεού είναι ασθενείς.
- **Τύπος IV** : Είναι η ισόθερμος που παρατηρείται στα μεσοπορώδη υλικά. Το αρχικό της τμήμα είναι όμοιο με την ισόθερμο προσρόφησης τύπου II όπου φαίνεται η μονοστρωματική προσρόφιση του αερίου έως το σημείο B, ακολουθούμενη από πολυστρωματική προσρόφιση. Οι ισόθερμοι αυτές εμφανίζουν βρόγχο υστέρησης λόγω της τριχοειδούς συμπύκνωσης του αερίου μέσα στους μεσοπόρους του υλικού, οπότε

απαιτούνται μικρότερες σχετικές πιέσεις για την εκρόφηση ίδιας ποσότητας αερίου από ότι απαιτούνται στο στάδιο της προσρόφησης.

- **Τύπος VI :** Είναι χαρακτηριστικός της βηματικής πολυστρωματικής προσρόφησης που παρατηρείται σε μη πορώδη υλικά με ομοιόμορφη επιφάνεια. Η κλίση του κάθε βήματος καθορίζεται από τη θερμοκρασία και το σύστημα αερίου-στερεού ενώ το ύψος του βήματος αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα μονοστρώματος (monolayer capacity) για κάθε προσροφημένο στρώμα. [16]

Για τον προσδιορισμό των υπολοίπων παραμέτρων υφής του ειδικού όγκου των πόρων ισχύει ότι για τιμές σχετικής πίεσης αζώτου κοντά στη μονάδα, οι πόροι του υλικού γεμίζουν με υγροποιημένο άζωτο. Αρχικά γεμίζουν οι μικρότεροι πόροι, και καθώς η σχετική πίεση του αζώτου αυξάνει, γεμίζουν πόροι όλο και μεγαλύτερης διαμέτρου. Επομένως είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο όγκος του αζώτου που γεμίζει τους πόρους του υλικού σε κάθε σχετική πίεση. Όταν φτάσουμε κοντά σε σχετικές πιέσεις αζώτου ( $P/P_0$ ) ίσες με τη μονάδα η σχετική πίεση μειώνεται και το υγροποιημένο άζωτο των μεγαλύτερων πόρων αρχίζει να εξατμίζεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η απαιτούμενη πίεση για να γεμίσει ένας πόρος του υλικού με υγρό άζωτο, να είναι μικρότερη από εκείνη που χρειάζεται για να εξατμιστεί το άζωτο του ίδιου πόρου, ενώ μειώνουμε σταδιακά την πίεση του. Σε αυτό το φαινόμενο οφείλονται οι βρόχοι υστέρησης που παρατηρήσαμε στην Εικόνα 12 και που υποδεικνύουν την υγροποίηση του αζώτου εντός των πόρων.

Μια πιο αναλυτική ταξινόμηση των διαφόρων μορφών λοβών υστέρησης αποτυπώνονται στην Εικόνα 13.



Εικόνα 16: Τύποι λοβών υστέρησης

Στους παραπάνω τύπους λοβών υστέρησης, μπορούμε να εντάξουμε τους λοβούς υστέρησης που προσδιορίζουμε πειραματικά. Τα σχήματα αυτών των λοβών μας βοηθούν κυρίως στο να εξάγουμε συμπεράσματα για τη γεωμετρία των πόρων κάποιου πορώδους υλικού. [8]

### 4.5.3 Μειονεκτήματα της μεθόδου B.E.T

Η μέθοδος B.E.T. παρουσιάζει μερικές αδυναμίες:

1. Παρόλο που έχει θεωρηθεί ότι όλες οι προσροφητικές περιοχές της επιφάνειας είναι ενεργειακά όμοιες, συνήθως στην πράξη είναι ενεργειακά ετερογενείς.
2. Από τη συγκεκριμένη μέθοδο δεν δίνεται η κατάλληλη σημασία στις δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων και των μορίων του προσροφητή.
3. Παραμελούνται οι δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων στο ίδιο στρώμα.
4. Είναι αμφίβολο κατά πόσο τα μόρια στα επόμενα μετά το πρώτο στρώμα θα πρέπει να θεωρηθούν ως ισοδύναμα. Από τη θεωρία της δυναμικής ενέργειας, προκύπτει ότι οι αλληλεπιδράσεις πρέπει να μειώνονται αρκετά με την αύξηση της απόστασης από την επιφάνεια.
5. Η μέθοδος θεωρεί πως η C είναι σταθερά, πράγμα που δεν είναι ακριβές. [17]

### 4.5.4 Μέθοδος του προσδιορισμού του μεγέθους των πόρων BJH

Μια από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους προσδιορισμού του μεγέθους των πόρων είναι εκείνη που προτάθηκε από τους Barrett, Joyer και Hallenda γνωστή ως μέθοδος BJH. Η μέθοδος BJH βασίζεται στις παρακάτω εξισώσεις:

$$V_{PI} = V_1 \left( \frac{V_{PI}}{V_{KI} + \Delta t_{1/2}} \right) \quad V_{P2} = \left( \frac{r_{P2}}{r_{K2} + \frac{\Delta t_2}{2}} \right) (V_2 - V_{\Delta t2})$$

$$V_{\ddot{A}tn} = \ddot{A}tn \sum_{i=1}^{n-1} A_{Ci} \quad V_{pn} = \left( \frac{r_{pn}}{r_{Kkn} + \frac{\Delta t_{n/2}}{2}} \right)^2 \left( \Delta V_n - V_{\Delta t2} \ddot{A}tn \sum_{i=1}^{n-1} A_{Ci} \right)$$

$$Ap = 2Vp/rp \quad C = \frac{r_c}{r_p} = \frac{(r_p - t_r)}{r_p}$$

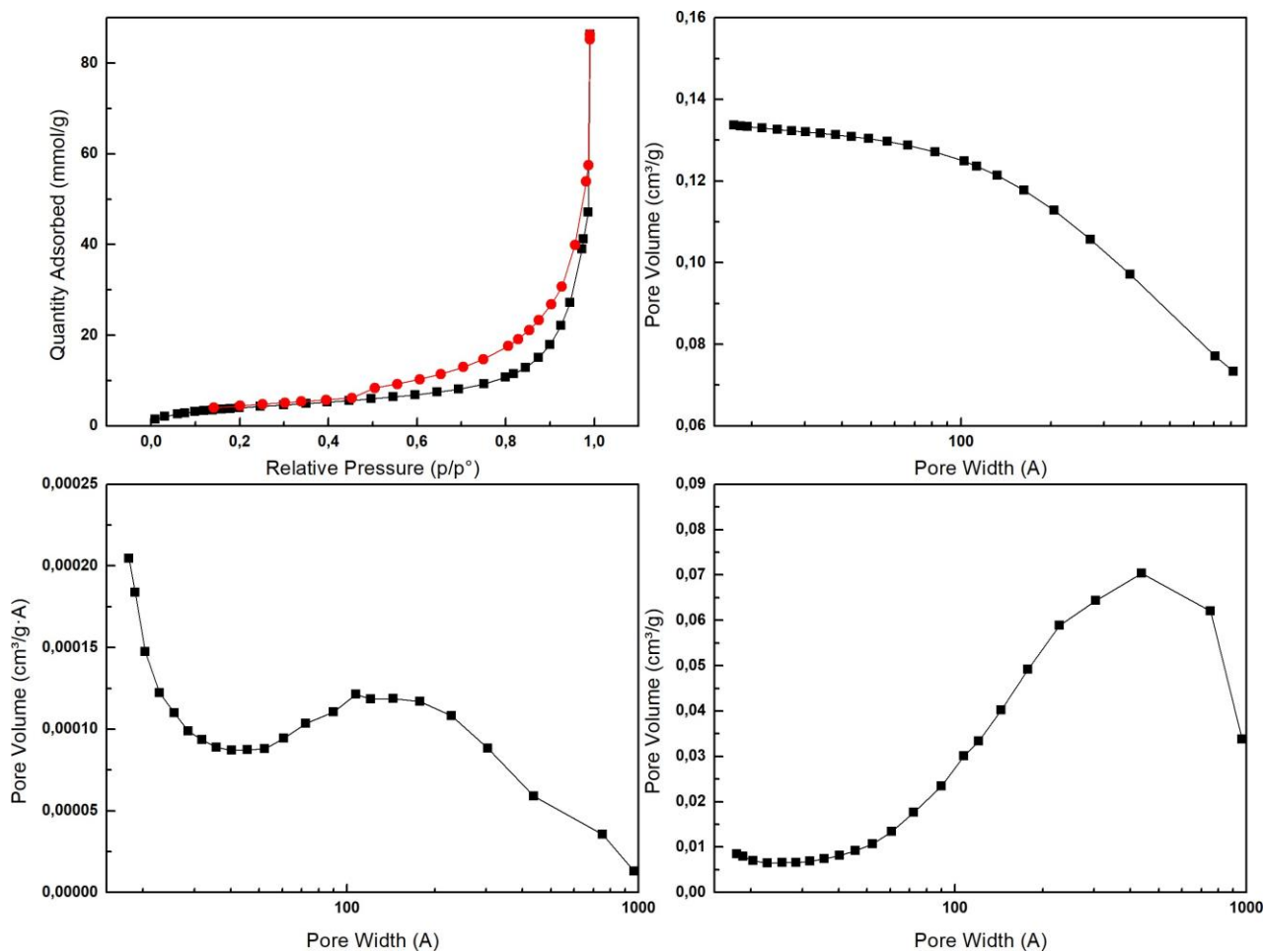
Εξίσωση 5: Τύποι υπολογισμού της μεθόδου BJH

Ο συνδυασμός των προηγούμενων εξισώσεων παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού της κατανομής του μεγέθους των πόρων. Οι παράμετροι που σχετίζονται με την προσροφητική ικανότητα συνήθως υπολογίζονται από μετρήσεις προσρόφησης αερίων. Η συγκεκριμένη επιφανειακή περιοχή υπολογίζεται εφαρμόζοντας την εξίσωση Brunauer-Emmett-Teller (BET) στις ισόθερμες που παράγονται κατά τη διαδικασία της προσρόφησης. Η προσρόφηση του N<sub>2</sub> στους 77K ή του CO<sub>2</sub> στους 273K χρησιμοποιούνται συχνότερα για παραγωγή των ισόθερμων αυτών. [18]

Οι προσδιορισμοί με τη μέθοδο BJH στηρίζονται στη μέτρηση του ειδικού όγκου των πόρων σε διάφορες πιέσεις με βάση το φαινόμενο της υγροποίησης και εξάτμισης του αζώτου εντός των πόρων. Από αυτήν προκύπτουν οι κατανομές του ειδικού αλλά και ο συνολικός ειδικός όγκος στην περιοχή των 1,7-300 nm των πόρων. Επιπλέον μέσω της μεθόδου αυτής ο ειδικός όγκος μετατρέπεται σε ειδική επιφάνεια των πόρων με βάση κάποιες υποθέσεις για τη γεωμετρία τους. Συγχρόνως οι κατανομές για τον ειδικό όγκο των πόρων μετατρέπονται σε κατανομές για την ειδική επιφάνεια των πόρων. Η προσέγγιση BJH παρέχει παραπλήσια αποτελέσματα σε σχέση με την προσέγγιση BET, αναφορικά με τη συνολική ειδική επιφάνεια στις περιπτώσεις βρίσκεται στην περιοχή που αναφέρθηκε. [8]

#### ***4.5.5 Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος κονιάματος με τις μεθόδους B.E.T.- B.J.H.***

Με τη μέθοδο προσρόφησης - εκρόφησης αζώτου προσδιορίστηκαν η ειδική, κατά βάρος, επιφάνεια, η κατανομή του μεγέθους των εσωτερικών πόρων, η κατανομή της ειδικής επιφάνειας σε διάφορα μεγέθη πόρων. Στο διάγραμμα 3 βλέπουμε τις ισόθερμες καμπύλες καθώς και τις καμπύλες κατανομής των πόρων για το δείγμα νούμερο 1.



**Διάγραμμα 3: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης εκρόφησης αζώτου για το δείγμα 1 (σχήμα πρώτο) και λογαριθμικές καμπύλες κατανομής μεγέθους των πόρων**

Στο πίνακα 1 παρατηρούμε συνοπτικά τα αποτελέσματα για την ειδική επιφάνεια και για τα τρία δείγματα.

δείγμα	Ειδική Επιφάνεια	Ειδική Επιφάνεια	Ειδικός Όγκος Πόρων	Διάμετρος Πόρων	Μικροί πόροι
	BET (m <sup>2</sup> /g)	BJH (m <sup>2</sup> /g)	BJH (cm <sup>3</sup> /g)	BJH (nm)	<1.7nm (m <sup>2</sup> /g)
1	23,277	21,345	0,135	25,820	1,932
2	17,769	16,664	0,123	22,799	1,105
3	15,836	15,652	0,125	26,586	0,184

**Πίνακας 1: Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας, όγκου και διαμέτρου πόρων**

Παρατηρούμε πως η κατά BET ειδική επιφάνεια των δειγμάτων του κονιάματος παραμένει ουσιαστικά σταθερή ( $16-23 \text{ m}^2/\text{g}$ ) με μια μικρή πτώση όπως κινούμαστε προς τα πάνω.

Αντίστοιχη εικόνα παρατηρούμε στην κατά BJH ειδική επιφάνεια ( $16-21 \text{ m}^2/\text{g}$ ) με μια μικρή αντίστοιχη πτώση της καθώς κινούμαστε όλο και πιο ψηλά. Η ειδική επιφάνεια είναι σχετικά μεγάλη. Αυτό, πιθανότητα, οφείλεται κυρίως στο χαλαζία και όχι στο ασβεστίτη.

Η μείωση της ειδικής επιφάνειας όσο αυξάνεται το ύψος (από το δείγμα 1 στο δείγμα 3) θα πρέπει να αποδοθεί σε μείωση του χαλαζία έναντι του ασβεστίτη πράγμα που επιβεβαιώνεται στα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων με τη μέθοδο SEM-EDS. Από τις καμπύλες κατανομής των πόρων παρατηρούμε πως κυριαρχεί ένα μέγεθος πόρων μέσης διαμέτρου 25 Å. Αυτό είναι ένα σχετικό μεγάλο μέγεθος πόρων που επιτρέπει τόσο την είσοδο του νερού (4-6 Å διαμέτρου) όσο και αερίων. Η πορώδης δομή του υλικού επιτρέπει την διάβρωση.

## **4.6 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση TGA**

### **4.6.1 Θερμικές μέθοδοι**

Θερμικές μέθοδοι είναι μία ομάδα τεχνικών με τις οποίες υπολογίζεται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ή των προϊόντων αντίδρασης της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η τελευταία μεταβάλλεται κατά ένα προγραμματισμένο τρόπο. Υπάρχουν περισσότερες από δώδεκα θερμικές μέθοδοι, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις παραμέτρους που μετράνε και τον τρόπο προγραμματισμού της θερμοκρασίας. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται ευρύτατα τόσο στον ποιοτικό έλεγχο, όσο και σε ερευνητικές εφαρμογές σε βιομηχανικά προϊόντα, όπως πολυμερή φάρμακα, ορυκτά, μέταλλα και κράματα.

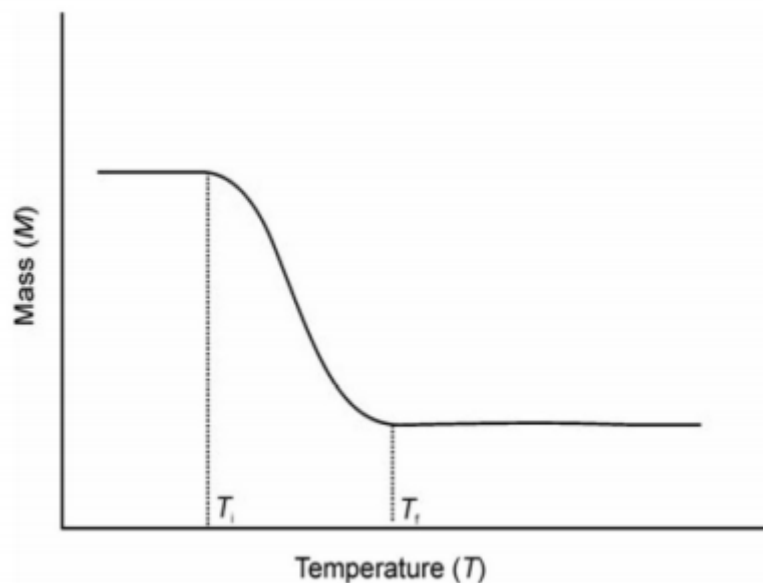
Οι τρεις πιο συνηθισμένες θερμικές μέθοδοι, που παρέχουν κυρίως χημικές πληροφορίες για τα εξεταζόμενα δείγματα είναι οι εξής:

1. **Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TG):** είναι η μέτρηση της μάζας ενός δείγματος καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη για να καθορίσει την καθαρότητα, το νερό, τον άνθρακα και την οργανική περιεκτικότητα του υλικού και για την μελέτη της αντίδρασης της διάσπασης. Οι μετρήσεις των υλικών χρησιμοποιούνται πρωταρχικά για να καθορίσουν την σύνθεση των υλικών και να προβλέψουν την θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες έως και  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Αυτή η τεχνική μπορεί να χαρακτηρίσει υλικά τα οποία παρουσιάζουν απώλεια ή ωφέλεια βάρους λόγω της διάσπασης, οξειδωσης ή της αφυδάτωσης.

2. **Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA):** Η θερμική ανάλυση χρησιμοποιεί μία αναφορά. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς (δείγμα υλικού ) θερμαίνονται σε έναν φούρνο. Η διαφορές των θερμοκρασιών του δείγματος και του υλικού αναφοράς καταγράφονται κατά την διάρκεια των κύκλων θέρμανσης και ψύξης.
3. **Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry)** είναι μια θερμική τεχνική, στην οποία μετρείται η διαφορά ροής θερμότητας προς μία ουσία και προς μια ουσία αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας. Η βασική διαφορά μεταξύ της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης είναι ότι η πρώτη αποτελεί μια θερμιδομετρική μέθοδο, στην οποία μετρούνται διαφορές στην ενέργεια. Αντίθετα στη διαφορική θερμική ανάλυση καταγράφονται διαφορές στην θερμοκρασία. Τα προγράμματα θερμοκρασίας για τις δύο μεθόδους είναι παρόμοια.

#### **4.6.2 Θεωρία θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis: TGA)**

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο από όλες τις θερμικές μεθόδους. Αυτή βασίζεται στην μέτρηση της μείωσης της μάζας του υλικού σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην θερμοβαρυμετρική ανάλυση προκύπτει ένα συνεχές γράφημα της αλλαγής της μάζας κατά την θερμοκρασία όταν το υλικό θερμαίνεται με έναν ενιαίο συντελεστή ή διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Ένα διάγραμμα αλλαγής της μάζας με την θερμοκρασία αναφέρεται σαν μια θερμοβαρυμετρική καμπύλη (TG curve). Για την καμπύλη, συνήθως σχεδιάζουμε την μάζα (m) να μειώνεται προς τα κάτω στον άξονα y (τεταγμένη) και την θερμοκρασία (T) να αυξάνει στα δεξιά του άξονα x (τετμημένη) όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4. Η θερμοβαρυμετρική καμπύλη βοηθάει στη αποκάλυψη της καθαρότητας των αναλυτικών δειγμάτων και στον καθορισμό του τρόπου μετατροπής τους σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 4: Μείωση μάζας (m) συναρτήσει του χρόνου

Σε μία θερμοβαρυσμική καμπύλη υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, η αρχική ( $T_i$ ) και η τελική θερμοκρασία ( $T_f$ ) όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4. Η αρχική θερμοκρασία καθορίζεται σαν την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ανιχνευτεί από την θερμική εξισορρόπηση η πρώτη αλλαγή της μάζας σε ειδικές περιπτώσεις. Η τελική θερμοκρασία καθορίζεται σαν την θερμοκρασία στην οποία η αποσύνθεση του υλικού ολοκληρώνεται. Η διαφορά της τελικής θερμοκρασίας με την αρχική  $T_f - T_i$  ορίζεται σαν το διάστημα αντίδρασης. Σε μία δυναμική θερμοβαρυσμική ανάλυση ένα δείγμα υπόκεινται σε συνεχείς αυξήσεις της θερμοκρασίας συνήθως γραμμικά με τον χρόνο ενώ στην ισοθερμική ή στατική ανάλυση το δείγμα διατηρείται σε μια σταθερή θερμοκρασία για μια χρονική περίοδο κατά την διάρκεια της οποίας παρατηρείται αλλαγή μάζας. [19]

Οι κύριες διεργασίες που μπορούν να μελετηθούν με τη βοήθεια της ανάλυσης TGA είναι:

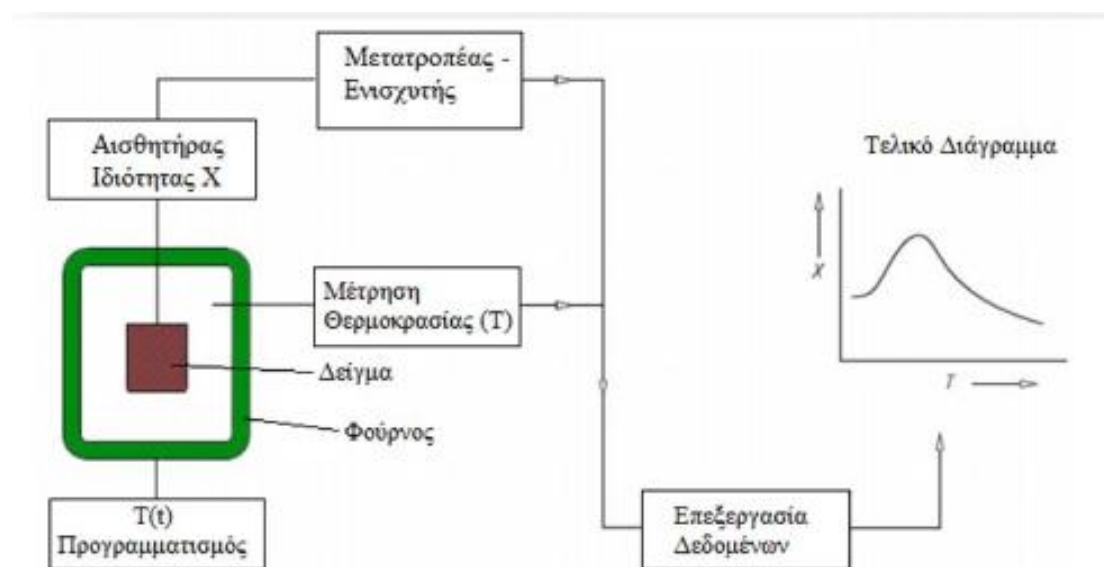
- Απορρόφηση ή προσρόφηση (αύξηση ή μείωση βάρους)
- Εκρόφηση (μείωση βάρους)
- Ξήρανση- απομάκρυνση διαλύτη (μείωση βάρους)
- Εξάτμιση (μείωση βάρους)
- Αποσύνθεση (μείωση βάρους)
- Αντιδράσεις στερεάς- στερεάς φάσης (μείωση βάρους)
- Αντιδράσεις στερεάς- υγρής φάσης (αύξηση ή μείωση βάρους) [20]



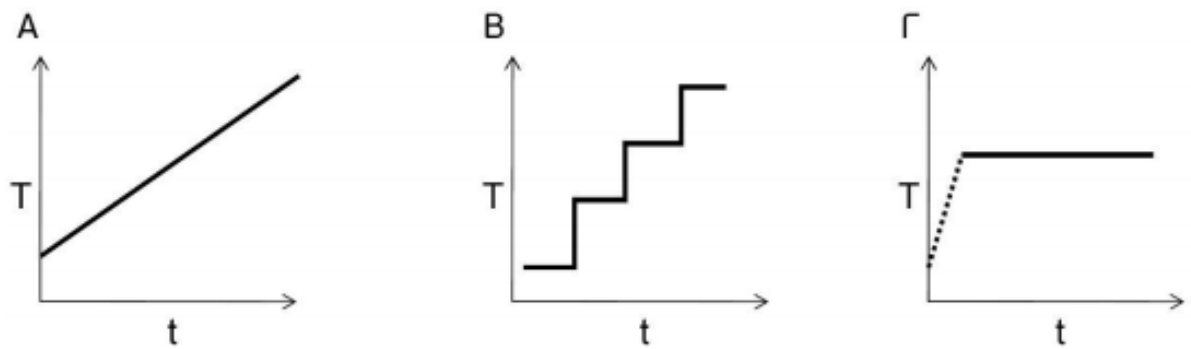
### 4.6.3 Συσκευή TGA

Τα βασικά μέρη της συσκευής TGA που ονομάζεται θερμοζυγός (εικόνα 13) είναι:

1. Ευαίσθητος αναλυτικός ζυγός: Η ακρίβειά του είναι συνήθως της τάξης του  $\mu\text{g}$ .
2. Δοχείο δείγματος: Είναι συνήθως κατασκευασμένο από αλουμίνιο, πλατίνα, οξειδίο του πυριτίου και αλουμίνα, ώστε να υπάρχει δυνατότητα επιλογής υλικού συμβατού με το προς εξέταση δείγμα.
3. Φούρνος: Στην περιοχή του φούρνου μπορεί να διοχετεύεται αδρανές ή οξειδωτικό αέριο ή να βρίσκεται υπό συνθήκες κενού. Η ανώτατη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει είναι συνήθως πάνω από  $1000^\circ\text{C}$ , ενώ υπάρχουν τρία είδη προγραμμάτων που μπορεί να ακολουθηθούν ώστε να φτάσει τη μέγιστη θερμοκρασία. Αυτά είναι η συνεχής αύξηση της θερμοκρασίας, η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και η ισοθερμική λειτουργία. (διάγραμμα 5)
4. Σύστημα διαβίβασης αερίου
5. Σύστημα ελέγχου λειτουργικών παραμέτρων και επεξεργασίας δεδομένων (ηλεκτρονικός υπολογιστής) [21]



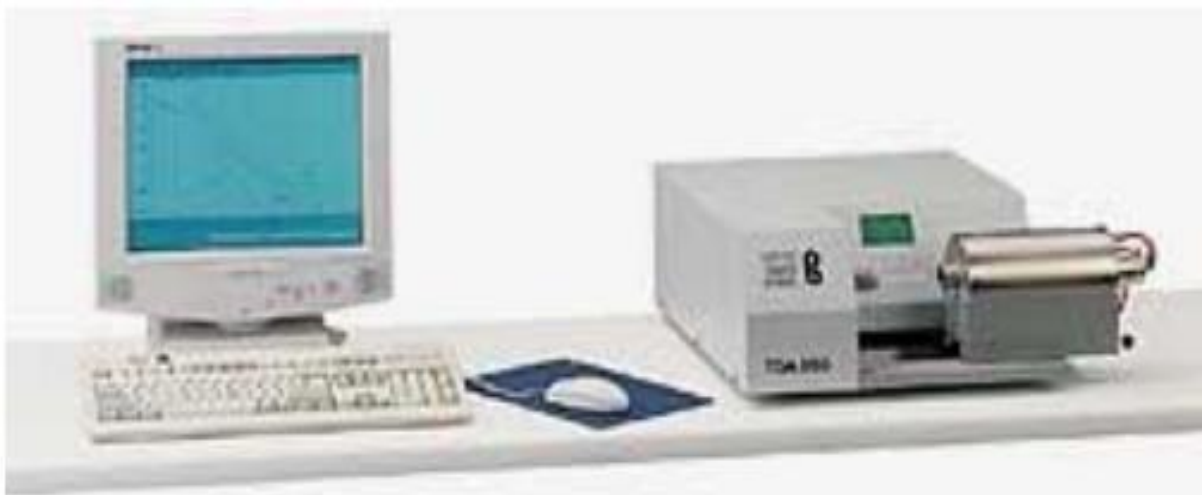
Εικόνα 17: Σχηματικό διάγραμμα διάταξης θερμοκού αναλυτή TGA



**Διάγραμμα 5: Τρόποι αύξησης θερμοκρασίας του φούρνου κατά τη θερμική ανάλυση**

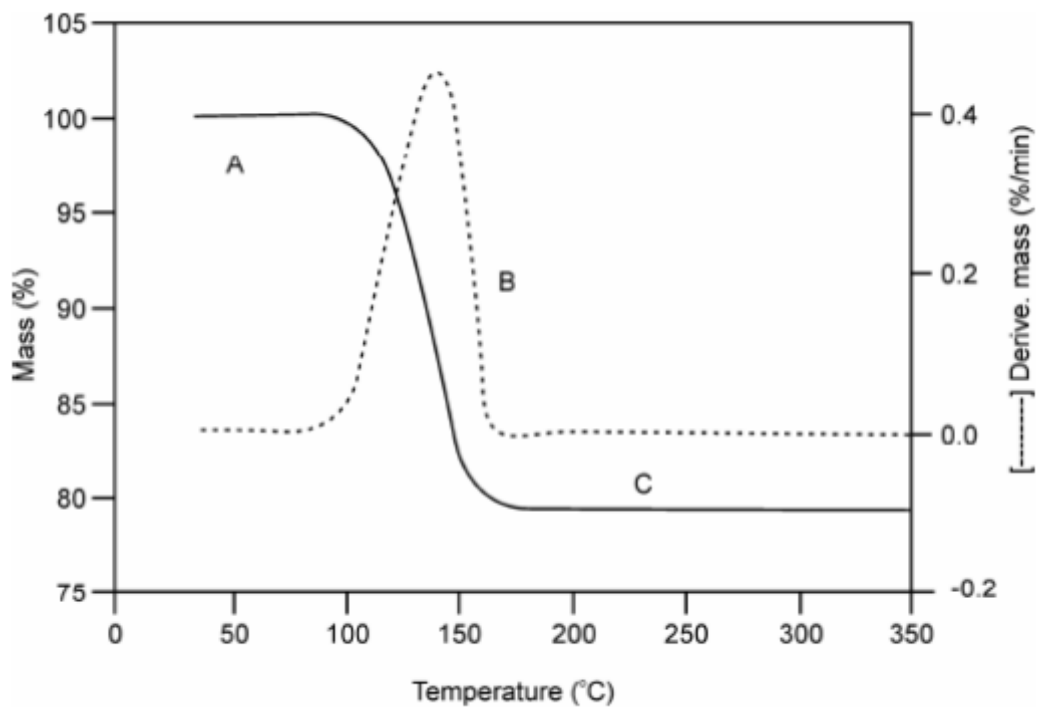
Το εύρος θερμοκρασίας του φούρνου είναι  $-160^{\circ}\text{C}$  μέχρι  $-700^{\circ}\text{C}$  και  $20^{\circ}\text{C}$  μέχρι  $1500^{\circ}\text{C}$  και είναι σχεδιασμένο για μέγιστη θέρμανση με  $100\text{K}/\text{min}$ . Ο χρόνος ψύξης των 15 λεπτών ( $1500^{\circ}\text{C}$  μέχρι  $100^{\circ}\text{C}$ ) προκαλεί μία υψηλή παραγωγή δείγματος.

Όλα τα ηλεκτρονικά του μέρη λειτουργούν ψηφιακά και με έναν δικό του επεξεργαστή για να ελέγχει και να ρυθμίζει τον φούρνο, την καταμέτρηση των δεδομένων που καταγράφονται, τον εφοδιασμό με αέριο, και το σύστημα του σωλήνα και τις συσκευές ασφαλείας (εικόνα 14). [19]



**Εικόνα 18: Συσκευή TGA**

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τη μέθοδο TGA έχουν τη μορφή της θερμοβαρυνμετρικής καμπύλης, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6:



Διάγραμμα 6: Καμπύλη TGA

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της τεχνικής είναι:

- Ρυθμός θέρμανσης
- Μέγεθος δείγματος
- Κοκκομετρία δείγματος
- Σχήμα χωνευτηρίου
- Ρυθμός ροής αερίου
- Βαθμονόμηση θερμοκρασίας και βάρους [22]

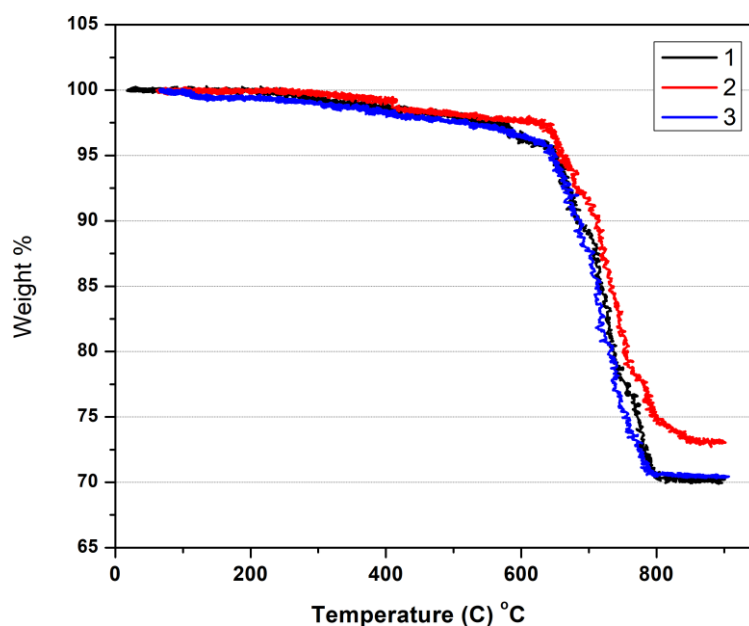
#### 4.6.4 Εφαρμογές της ανάλυσης TGA

Οι κύριες εφαρμογές της θερμικής μεθόδου TGA είναι:

1. Θερμική σταθερότητα: Η θερμοβαρουμετρική καμπύλη μπορεί να αποκαλύψει τους μηχανισμούς αποσύνθεσης κάποιου υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες και υπό διαφορετικές ατμόσφαιρες.
2. Κινητική αντιδράσεων- διεργασιών: Χρησιμοποιείται συχνά και για τη μελέτη των κινητικών χαρακτηριστικών κάθε είδους διεργασίας, αύξησης ή μείωσης της μάζας του προς εξέταση υλικού.
3. Χαρακτηρισμός υλικών: Οι θερμοβαρουμετρικές καμπύλες χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση υλικών και τον ποιοτικό έλεγχο.
4. Μελέτη διάβρωσης: Επιτρέπει τη μελέτη αντιδράσεων οξείδωσης, ή άλλου τύπου καθώς είναι δυνατή η εφαρμογή διαφόρων τύπων ατμόσφαιρας.
5. Προσομοίωση βιομηχανικών διαδικασιών: Ο θερμοζυγός μπορεί να θεωρηθεί σαν μια μικρογραφία αντιδραστήρα έχοντας τη δυνατότητα να προσομοιώνει τις συνθήκες αντίδρασης μερικών βιομηχανικών αντιδραστήρων. [20]

#### 4.6.5 Αποτελέσματα δείγματος κονιάματος με τη μέθοδο TGA

Τα δείγματα κονιάματος από τον Ι.Ν. Αγίου Ιωάννη Σχίνων εξετάστηκαν με τη θερμοβαρουμετρική ανάλυση TGA. Τα φάσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στο διάγραμμα 7.



Διάγραμμα 7: Θερμοβαρουμετρική ανάλυση TGA των τριών δειγμάτων

Από τις καμπύλες προκύπτει πως τα δείγματα διατηρούν το ποσοστό βάρους τους ακέραιο ως του 100 °C και στην συνέχεια παρουσιάζουν μια μικρή πτώση. Η πτώση αυτή οφείλεται στην εξάτμιση του εσωτερικού νερού που είναι εγκλωβισμένο στους πόρους. Η πτώση δεν είναι μεγάλη (2.5-4%) που σημαίνει ότι στα δείγματα που εξετάστηκαν δεν υπήρχε αρκετό νερό. Στην περιοχή των 650 °C αρχίζει σταδιακά μια μεγάλη απώλεια βάρους. Αυτή οφείλεται πιθανότητα στην πύρωση του ασβεστίτη (700-800 °C), δηλαδή του ανθρακικού ασβεστίου CaCO<sub>3</sub>, η οποία απελευθερώνει ένα μόριο διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), αφήνοντας οξείδιο του ασβεστίου.



Από την διαδικασία αυτή χάνεται το 30% του βάρους του υλικού, γεγονός που αποκαλύπτει την σημαντική παρουσία ασβεστίτη στα μείγματα. Παρατηρούμε επίσης πως η καμπύλη του τρίτου δείγματος προηγείται, πράγμα που επιβεβαιώνει την εκτίμηση που κάναμε παραπάνω για λίγο μεγαλύτερη παρουσία CaCO<sub>3</sub> όσο αυξάνεται η απόσταση των δειγμάτων από το έδαφος.

#### **4.7 Μέτρηση του επιφανειακού φορτίου και της οξύτητας με την μέθοδο της ηλεκτροφόρησης**

##### **4.7.1 Ηλεκτροφόρηση**

Ως Ηλεκτροφόρηση ορίζεται η διαφορική κίνηση ιόντων με έλξη ή άπωση σε ηλεκτρικό πεδίο. Στην πράξη, ένα θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) τοποθετούνται σε διάλυμα που περιέχει ιόντα. Όταν εφαρμοστεί τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων, τα ανιόντα και τα κατιόντα του διαλύματος θα μετακινηθούν προς το ηλεκτρόδιο αντίθετου φορτίου.

Η Ηλεκτροφόρηση ως τεχνική διαχωρισμού, έγινε γνωστή από τον Tiselius το 1937, ο οποίος τοποθετώντας μίγματα πρωτεϊνών μεταξύ ρυθμιστικών διαλυμάτων σε ένα σωλήνα και εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο, διαπίστωσε ότι τα συστατικά του δείγματος μετανάστευσαν σε μια κατεύθυνση και με ένα ρυθμό, ο οποίος καθορίζεται από το φορτίο και την ευκινησία τους.

Η απόδοση του διαχωρισμού σε ελεύθερο διάλυμα, όπως πραγματοποιήθηκε από τον Tiselius, υπόκειται σε περιορισμούς λόγω θερμικής διάχυσης και μεταγωγής της θερμότητας. Για το λόγο αυτό, η Ηλεκτροφόρηση παραδοσιακά έχει πραγματοποιηθεί σε μέσα που δε μεταδίδουν τη θερμότητα. [23]

#### 4.7.2 Πλεονεκτήματα- μειονεκτήματα της ηλεκτροφόρησης

Η ηλεκτροφόρηση σαν μέθοδος εμφανίζει διάφορα πλεονεκτήματα που οφείλονται στην αρχή λειτουργίας της:

- Εμφανίζει υψηλή διαχωριστική ικανότητα και ο χρόνος ανάλυσης είναι αρκετά σύντομος.
- Ο απαιτούμενος όγκος του δείγματος είναι σημαντικά μικρός.
- Είναι εφικτός ο διαχωρισμός κατιόντων, ανιόντων και ουδέτερων μορίων στο ίδιο μείγμα.
- Δεν απαιτείται η χρήση οργανικών διαλυτών.
- Εφαρμόζεται σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Είναι δυνατή η πλήρης αυτοματοποίηση της.
- Είναι οικονομική χωρίς καθόλου οργανικά απόβλητα.

Μερικά από τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι:

- Η δυνατότητα παρασκευαστικής εργασίας είναι περιορισμένη επειδή η συλλεγόμενες ποσότητες είναι πολύ μικρές.
- Είναι λιγότερο ευαίσθητη σε σύγκριση με άλλες μεθόδους για συγκεκριμένο μήκος κύματος.
- Η ποιότητα του διαχωρισμού επηρεάζεται από τη φύση του δείγματος. Υψηλό ποσοστό αλάτων ή οργανικών διαλυτών στο δείγμα επηρεάζει τον διαχωρισμό. [24]

#### 4.7.3 ζ- δυναμικό (*ζ- potential*)

Ως ζήτα δυναμικό ή ηλεκτροκινητικό δυναμικό ορίζεται το δυναμικό που επικρατεί μεταξύ του επιπέδου της διάχυτης επιφάνειας και της ηλεκτρικά ουδέτερης περιοχής του συστήματος. Όσο μεγαλύτερο σε απόλυτη τιμή είναι το ζήτα δυναμικό, τόσο σταθερότερο θεωρείται το σύστημα, διότι τα σωματίδια απωθούνται ισχυρά μεταξύ τους και εμποδίζεται η συσσωμάτωση. [25]

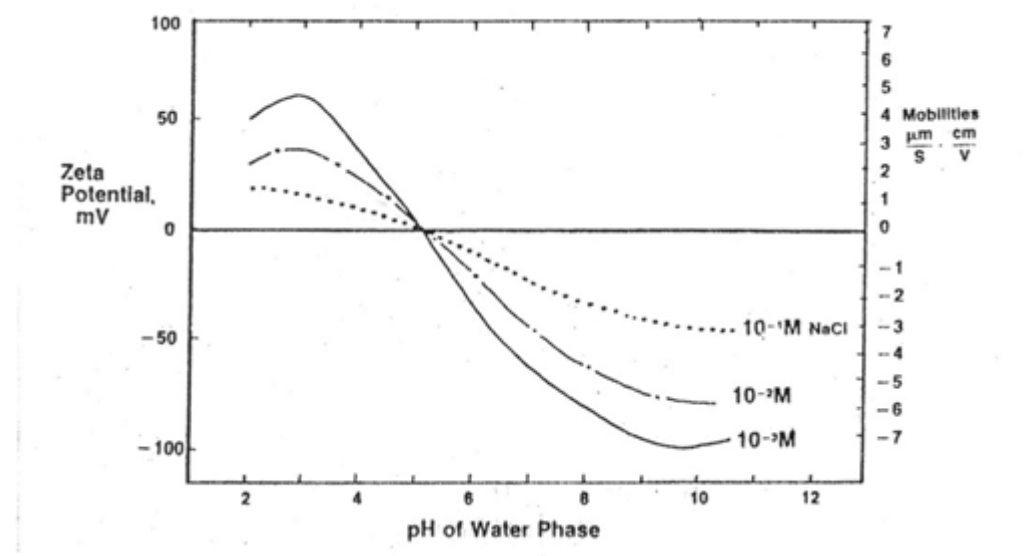
Το δυναμικό ζήτα είναι ουσιαστικά η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ορίων φάσης ανάμεσα σε στερεά και υγρά. Είναι ένα μέτρο του ηλεκτρικού φορτίου των σωματιδίων που αιωρούνται σε υγρό. Το δυναμικό ζήτα, που είναι γνωστό

και ως ηλεκτροκινητικό δυναμικό, μετράται σε χιλιοστόβια. Δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα αλλά υπολογίζεται από θεωρητικά μοντέλα ή εκτιμάται πειραματικά συχνά με βάση την ηλεκτροφορητική κινητικότητα. Βασικά, για να προσδιοριστεί το δυναμικό ζήτα, παρακολουθείται ο ρυθμός με τον οποίο κινείται ένα φορτισμένο σωματίδιο σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Τα σωματίδια που έχουν δυναμικό ζήτα θα μετακινηθούν προς το αντίθετα φορτισμένο ηλεκτρόδιο. Το ποσοστό μετανάστευσης είναι ανάλογο με το ζ- δυναμικό. [26]

Το ζήτα δυναμικό μπορεί να πάρει τόσο θετικές, όσο και αρνητικές τιμές (εξαρτάται από τα ηλεκτρικά φορτία). Όσο μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή είναι το ζήτα δυναμικό, τόσο πιο σταθερό είναι το δείγμα. Αντίθετα, όσο πιο κοντά στο μηδέν πλησιάζει το ζήτα δυναμικό, τόσο πιο εύκολη είναι η αποσταθεροποίηση του δείγματος.

Το ζήτα δυναμικό επηρεάζεται από τα εξής:

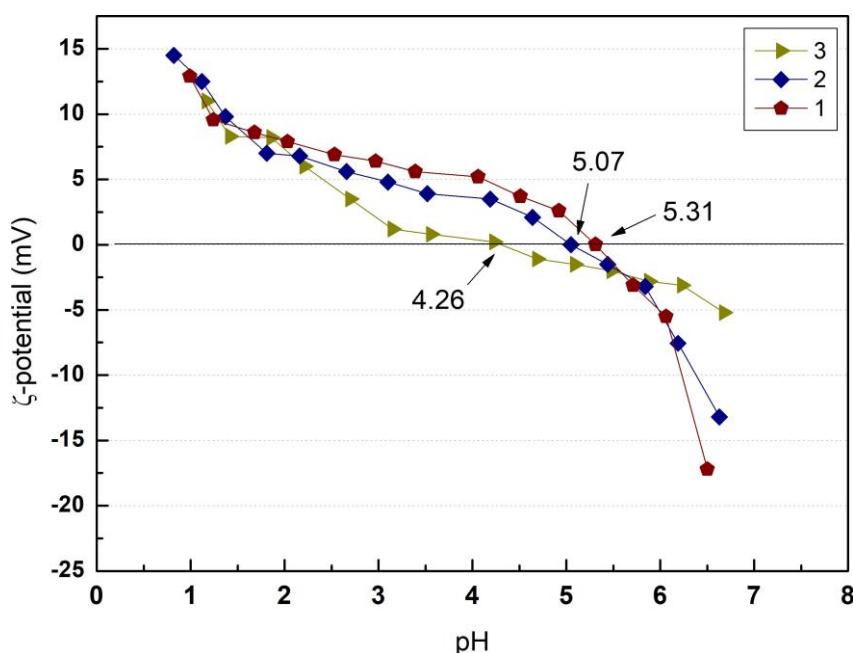
- Το pH καθώς η μεταβολή του θα επηρεάσει μέσω των αντιδράσεων υδατικής ισορροπίας τα σταθερά φορτία στην επιφάνεια του δείγματος (διάγραμμα 8)
- Τη συνολική συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα, δηλαδή την ιοντική ισχύ. [27]



Διάγραμμα 8: Ζήτα δυναμικό- pH

#### 4.7.4 Αποτελέσματα δείγματος κονιαμάτων για το επιφανειακό φορτίο και την οξύτητα των δειγμάτων

Το επιφανειακό φορτίο και η οξύτητα των δειγμάτων εκτιμήθηκε με δυο μεθόδους: τη μέθοδο της μικροηλεκτροφόρησης για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού και τη μέθοδο του pH ισορροπίας. Τα αποτελέσματα της μικροηλεκτροφόρησης παρουσιάζονται στο διάγραμμα 9 ενώ οι εκτιμήσεις του pH ισορροπίας στον πίνακα 2.



Διάγραμμα 9: Καμπύλες μικροηλεκτροφόρησης ζ-δυναμικού και σημείο μηδενικού φορτίου (pzc)

Δείγμα	pH ισορ.
1	5.52
2	5.25
3	4.66

Πίνακας 2: Εκτιμώμενο pH ισορροπίας για τα υπό μελέτη δείγματα

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε τα εξής:

1. Το υλικό είναι πρακτικά αφόρτιστο αφού παρουσιάζει πολύ μικρό δυναμικό (θετικό ή/και αρνητικό) ανεξαρτήτως pH. Αυτό είναι μια ένδειξη πως η επιφάνειά του δεν είναι δεκτική στην προσρόφηση ιόντων, γεγονός που συνηγορεί υπέρ της σταθερότητας του υλικού

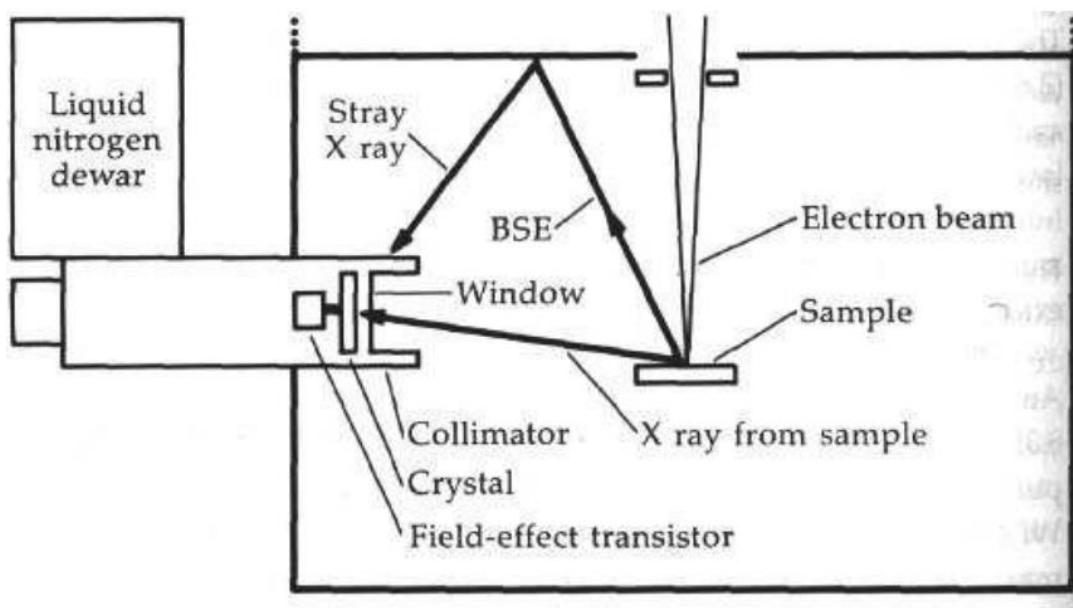


και της μικρή διάβρωσης.

2. Η μικρή πτώση του pH που παρατηρείται τόσο στο pH ισορροπίας όσο και στο ισοηλεκτρικό σημείο όσο ανεβαίνουμε προς τα επάνω (δείγμα 3), οφείλεται πιθανότατα στην μείωση του χαλαζία έναντι του ασβεστίτη.

#### 4.8 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροαναλυτή (SEM-EDS)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έχει εκτεταμένη χρήση ειδικά σε συνδυασμό με την φασματοσκοπία ενέργειας διασποράς ακτίνων X. Με την EDS υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σε ένα σημείο του δείγματος οπότε προκύπτουν φάσματα της κλασικής μορφής αλλά και η δυνατότητα ανάλυσης ευρύτερης περιοχής. Στην δεύτερη περίπτωση η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτής διόδου λιθίου- πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων-X (Energy Dispersive Spetrometer, EDS). [28]



Εικόνα 19: Συσκευή SEM-EDS

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιείται για την εξέταση των κονιαμάτων σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις για τη μορφολογική εξέταση των κονιαμάτων, της μικροδομής τους και την απομόνωση και παρατήρηση διαφορετικών φάσεων. Επίσης με τη βοήθεια του μικροαναλυτή, είναι δυνατή η εκτέλεση χημικής στοιχειακής μικροανάλυσης των διαφορετικών φάσεων και η ταυτοποίηση τους. Χρειάζεται να γίνουν αρκετές μετρήσεις για τη στατιστική υπέρβαση του σφάλματος που προέρχεται από τη μεγάλη ανομοιογένεια των υλικών, από την πολυπληθή παρουσία διαφορετικών φάσεων του κονιάματος αλλά και εξωγενών φάσεων που οφείλονται σε προϊόντα φθοράς. [6]

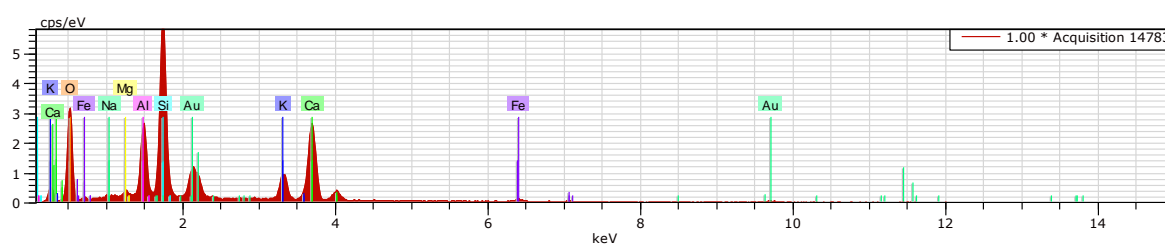
#### 4.8.1 Αποτελέσματα δείγματος κονιαμάτων με τη μέθοδο SEM-EDS

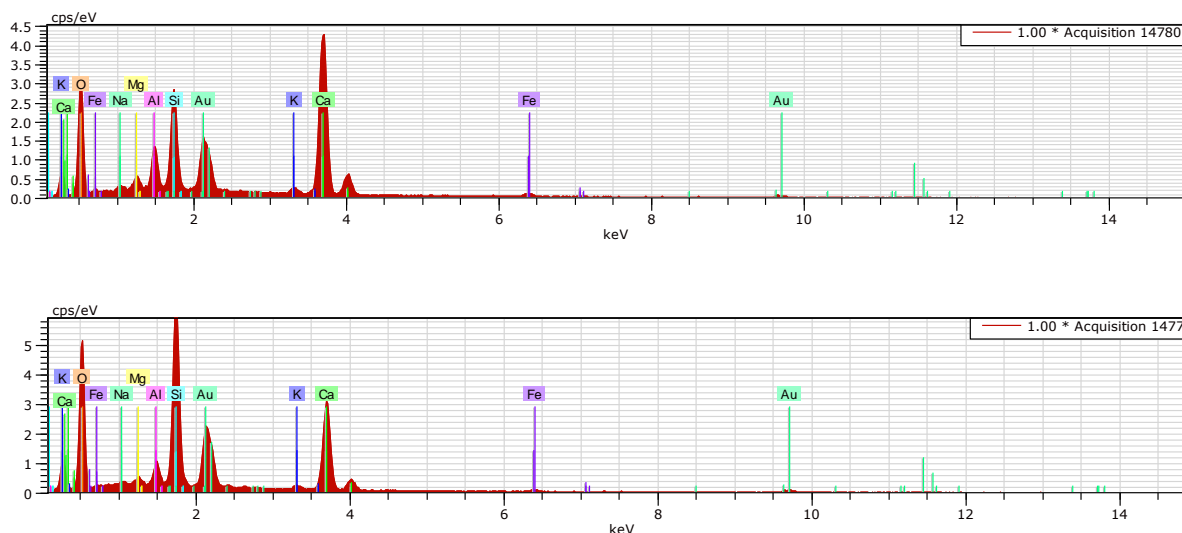
Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των δειγμάτων του κονιάματος έγινε με τη μέθοδο SEM-EDS σε μικροφωτογραφίες με μεγέθυνση x250. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύστασης των τριών δειγμάτων.

Sample	Si at%	Al at%	Na at%	K at%	Mg at%	Ca at%	Fe at%	O at%
1	13.37	5.64	0.39	2.83	0.49	10.5	0.91	64.6
2	10.66	1.52	1.22	0.38	0.89	9.75	0.57	73.2
3	4.75	2.30	0.73	0.54	0.96	16.61	0.83	72.1

Πίνακας 3: Εκατοστιαία ατομική σύσταση των δειγμάτων που μελετήθηκαν με τη μέθοδο SEM-EDS

Τα αποτελέσματα έχουν ληφθεί σε διάφορες περιοχές (6 για κάθε δείγμα) και έδειξαν ότι η σύσταση παραμένει περίπου σταθερή για κάθε δείγμα. Οι τιμές αποτελούν μέσους όρους όλων των έξι μετρήσεων για κάθε δείγμα. Στο Διάγραμμα 10 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα της ανάλυσης SEM-EDS.





Διάγραμμα 10: Φάσματα στοιχειακής ανάλυσης της μεθόδου SEM-EDS

#### 4.8.2 Συμπεράσματα στοιχειακής ανάλυσης με τη μέθοδο SEM-EDS

Από την στοιχειακή ανάλυση προκύπτει σημαντική παρουσία ασβεστίου (Ca). Η παρουσία αυτή σε συνδυασμό με την πολύ σημαντική παρουσία οξυγόνου (O) είναι δηλωτική πιθανότατα της παρουσίας ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$  ασβεστίτης). Στον αντίποδα, η έντονη παρουσία πυριτίου (Si), αργιλίου (Al) και οξυγόνου (O) είναι δηλωτική της ύπαρξης ενός κλασικού αργυλοπυριτικού υλικού δηλαδή άμμου στο μείγμα του κονιάματος, με βασική παρουσία κυρίως σίλικας ( $\text{SiO}_2$ ) αλλά και αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Σε πολύ μικρότερες ποσότητες ανιχνεύεται η παρουσία των αλκαλίων νατρίου και καλίου (Na, K) που υποδηλώνει την μικρή παρουσία αλάτων. Ακόμα ανιχνεύτηκε πολύ μικρό ποσοτήτων σιδήρου (Fe) που πιθανότητα συνδέονται με μικρές ποσότητες οξειδίων του σιδήρου στο κονίαμα.

Από τις τιμές των τριών δειγμάτων δεν παρατηρούμε σημαντικές διαφορές στην χημική σύσταση, εκτός από τη σημαντικά μεγαλύτερη παρουσία ασβεστίου (Ca) και την ταυτόχρονη ποσοστιαία μείωση του πυριτίου (Si) και του αργιλίου (Al) στο τρίτο δείγμα. Το γεγονός μπορεί να εξηγηθεί από τη μείωση της επίδρασης της φυσική αναδυόμενης υγρασίας, η οποία και μπορεί να απομακρύνει το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) σε μεγαλύτερη ύψη του κτιρίου. Σε άλλες έρευνες ανάλυσης ιστορικών κονιαμάτων η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου (μέσω της εκτίμησης του ασβεστίου) εκτιμήθηκε ως πολύ πιο μεγάλη. Το γεγονός υποδηλώνει πως το κονίαμα που χρησιμοποιήθηκε για το μνημείο ήταν σχετικά φτωχό σε ασβεστίτη (<50%). Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν, σε γενικές γραμμές, από τα αποτελέσματα του XRD.

## **ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

- [1] Παπαδημητρίου Δημήτριος, «Αξιολόγηση μηχανικών χαρακτηριστικών κονιαμάτων με βάση την άσβεστο σε σχέση με τις παραμέτρους σύνθεσης», 2017
- [2] Λεγάκις Α. Αντωνίου, «Δομικά Υλικά», Ίδρυμα Ευγενίδου , Αθήνα 1954
- [3] Πολύζου Άννα, «Φυσικοχημική μελέτη κονιαμάτων και επιχρισμάτων από τη Μινωική Κυδωνία Χανίων», 2017
- [4] A. Moropoulou, A. Bakolas , K. Bisbikou , “Physico-chemical adhesion and cohesion bonds in joint mortars imparting durability to the historic structures”, Construction and building materials ,2000
- [5] D. Pinna, O. Salvadori, “Biological growth on Italian monuments restored with organic or carbonatic compounds”, Atti del Convegno of microbes and art ,1999
- [6] Μπακόλας Καραγιάννης Αστέριος, «Κριτήρια και μέθοδοι χαρακτηρισμού ιστορικών κονιαμάτων», Αθήνα 2002
- [7] Α. Μοροπούλου, «Δομικά υλικά (Κονίες, Ιστορικά Κονιάματα)»
- [8] ] Λυκουργιώτης Σωτήριος, «Γεωγραφική διερεύνηση με GIS και χρήση υπολειμματικών πρώτων υλών σε συνδυασμό με την αξιοποίηση ελληνικών ορυκτών ως καταλυτών για την παραγωγή βιοκαυσίμων και πράσινων προϊόντων», Πάτρα 2020
- [9] Ηλιόπουλος Ιωάννης, Δρ. Ξανθοπούλου Βάια, «Προσδιορισμός πορώδους και ειδικής επιφάνειας»
- [10] Φασσέας Κωνσταντίνος, «Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια»
- [11] Αθανασίου Δημήτρης, «Χαρακτηρισμός και διάγνωση της φθοράς των δομικών υλικών της εισόδου του Σουκ των Σεσια στη Μεδίνα της Τυνησίας», Αθήνα 2015
- [12] R.J. Connolly, “Introduction to X-ray Powder Diffraction”, 2005
- [13] Γαλανάκη Νίκη, «Χαρακτηρισμός και διάγνωση της φθοράς λίθινων αρχιτεκτονικών μελών του Ιερού Κουβουκλίου του Παναγίου Τάφου στα Ιεροσόλυμα», 2017
- [14] Καρασαββίδης Χαράλαμπος, «Κινητική και θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης χρωστικών από οξείδια του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα υλικά», Βόλος 2014

- [15] Αρβανίτη Φωτεινή, «Μελέτη επιφανείας και πορώδους υποστηριγμένων καταλυτών οι οποίοι προορίζονται για την ταυτόχρονη αντιμετώπιση των οξειδίων του αζώτου και του υποξειδίου του αζώτου», Χανιά 2013
- [16] Μακρίδου Όλγα, «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών- ανόργανων πορωδών πυριτικών υλικών», Θεσσαλονίκη 2011
- [17] Χριστοφίδου Μαρία, «Μελέτη της επίδρασης εισαγωγής επιλεγμένων μεταλλοιδόντων στις επιφανειακές ιδιότητες του  $CeO_2$ », 2006
- [18] Γιαννακουδάκης Δημήτριος, «Μελέτη της απομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της προσρόφησης σε ενεργούς άνθρακες», Θεσσαλονίκη 2010
- [19] Α. Καναπίτσας, «Μετρήσεις υλικών με τη χρήση διάταξης θερμοβαρυτικής- θερμικής ανάλυσης», Λαμία 2013
- [20] Α. Μοροπούλου, «Θερμική ανάλυση- διδακτικές σημειώσεις μαθήματος», 2009
- [21] Φ. Τσόπελας, «Θερμική ανάλυση Thermal analysis- διδακτικές σημειώσεις μαθήματος», 2014
- [22] L. Froberg, “Thermal analysis TGA/DTA”, Finland 2010
- [23] Ζώτου Αναστασία-Στέλλα, «Τριχοειδής Ηλεκτροφόρηση»
- [24] Κίκα Φωτεινή, «Προσδιορισμός μιτοξαντρόνης σε φαρμακευτικά σκευάσματα με την τεχνική της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης», Θεσσαλονίκη 2007
- [25] Δρ. Βαρβαρέσου Αθανασία, «Κοσμητολογία- συστήματα διασποράς»
- [26] «Τι πρέπει να γνωρίζετε για το Zeta Potential», 2019, <https://www.greelane.com/el/%CE%B5%CF%80%CE%B9%CF%83%CF%84E%AE%CE%BC%CE%B7/definition-of-zeta-potential-605810>
- [27] Ε. Διαμαντόπουλος, «Αποσταθεροποίηση Αιωρημάτων»
- [28] Ίσαρη Χ. Εκάβη, «Ανάπτυξη και αξιολόγηση σύνθετων υλικών ενεργού άνθρακα και οξειδίων σιδήρου για τη ρόφηση υδραργύρου και φαινανθρενίου», Πάτρα 2015

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- **Δρ. Λυκουργιώτης Σωτήριος**, «Γεωγραφική διερεύνηση με GIS και χρήση υπολειμματικών πρώτων υλών σε συνδυασμό με την αξιοποίηση ελληνικών ορυκτών ως καταλυτών για την παραγωγή βιοκαυσίμων και πράσινων προϊόντων», Διδακτορική Διατριβή, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2020
- **Δρ. Κακαβάς-Παπανιάρης Παναγιώτης, Γεωργιάδη Αναστασία, Ανυφαντής Νικόλαος**, «Χαρακτηρισμός κονιαμάτων με χρήση φασματοσκοπικής μεθόδου FTIR», Αθήνα 2008
- **Νανόπουλος Χρήστος**, «Ανάλυση τοιχοποιίας σε παλαιά εκκλησία στην περιοχή Σχίνοι Ηλείας», Πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου, Πάτρα 2019
- **Παπαδημητρίου Δημήτριος**, «Αξιολόγηση μηχανικών χαρακτηριστικών κονιαμάτων με βάση την άσβεστο σε σχέση με τις παραμέτρους σύνθεσης», Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2017
- **Λεγάκις Α. Αντωνίου**, «Δομικά Υλικά», Ίδρυμα Ευγενίδου, Αθήνα 1954
- **Πολύζου Άννα**, «Φυσικοχημική μελέτη κονιαμάτων και επιχρισμάτων από τη Μινωική Κυδωνία Χανίων», Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2017
- **Δρ. Κακαβάς-Παπανιάρης Παναγιώτης, Δρ. Λέμης-Πετρόπουλος Παναγιώτης**: «Τεχνολογία Δομικών υλικών», εκδόσεις Ζήτη
- **A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou**, “Physico-chemical adhesion and cohesion bonds in joint mortars imparting durability to the historic structures”, Construction and building materials, 2000
- **D. Pinna, O. Salvadori**, “Biological growth on Italian monuments restored with organic or carbonatic compounds”, Atti del Convegno of microbes and art, 1999
- **Μπακόλας Καραγιάννης Αστέριος**, «Κριτήρια και μέθοδοι χαρακτηρισμού ιστορικών κονιαμάτων», Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2002
- **A. Μοροπούλου**, «Δομικά υλικά (Κονίες, Ιστορικά Κονιάματα)»

- **Βαρδαβά Ε. Αικατερίνη**, «Ανάλυση φασμάτων φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) περιβαλλοντικών δειγμάτων με το πρόγραμμα WinQXAS», Διπλωματική εργασία, σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2008
- **Μπατής Γεώργιος, Σιόβα Ελένη**, «Ανθεκτικότητα Κονιαμάτων Αποκατάστασης με Λευκό Τσιμέντο – Δυνατότητες Προστασίας», 16ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Πάφος, Κύπρος 2009
- **Σκουλικίδης Θ.Ν.**, «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων» Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000
- **Δρίτσος, Σ.**, «Επισκευές και ενισχύσεις κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα», Πάτρα 2001, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών
- **Σίδερης Κ.**, «Τεχνολογία των δομικών υλικών, τόμος Α», Ξάνθη 1984, Εκδόσεις Δ.Π.Θ.
- **Στεργιούδης Γ.**, «Ακτίνες-Χ (XRD)», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- **Πάχτα Β.Α.**, «Μελέτη εξέλιξης τεχνολογίας κονιαμάτων», Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., 2011
- **Γερογιάννης Γεώργιος**, «Μελέτη και αξιολόγηση πρώτων υλών και κονιαμάτων ως προς την καταλληλότητα τους για επεμβάσεις συντήρησης και αναστύλωσης», Διπλωματική εργασία, Χανιά 2003
- **Ηλιόπουλος Ιωάννης, Δρ. Ξανθοπούλου Βάια**, «Προσδιορισμός πορώδους και ειδικής επιφάνειας»
- **Φασσέας Κωνσταντίνος**, «Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια»
- **Αθανασίου Δημήτρης**, «Χαρακτηρισμός και διάγνωση της φθοράς των δομικών υλικών της εισόδου του Σουκ των Σεσια στη Μεδίνα της Τυνησίας», Μεταπτυχιακή εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2015
- **R.J. Connolly**, “Introduction to X-ray Powder Diffraction”, 2005
- **Γαλανάκη Νίκη**, «Χαρακτηρισμός και διάγνωση της φθοράς λίθινων αρχιτεκτονικών μελών του Ιερού Κουβουκλίου του Παναγίου Τάφου στα Ιεροσόλυμα», Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2017
- **Καρασαββίδης Χαράλαμπος**, «Κινητική και θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης χρωστικών από οξείδια του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα υλικά», Πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος 2014

- **Αρβανίτη Φωτεινή**, «Μελέτη επιφανείας και πορώδους υποστηριγμένων καταλυτών οι οποίοι προορίζονται για την ταυτόχρονη αντιμετώπιση των οξειδίων του αζώτου και του υποξειδίου του αζώτου», Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2013
- **Μακρίδου Όλγα**, «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών- ανόργανων πορωδών πυριτικών υλικών», Μεταπτυχιακή εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2011
- **Χριστοφίδου Μαρία**, «Μελέτη της επίδρασης εισαγωγής επιλεγμένων μεταλλοιδόντων στις επιφανειακές ιδιότητες του  $CeO_2$ », Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2006
- **Γιαννακουδάκης Δημήτριος**, «Μελέτη της απομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της προσρόφησης σε ενεργούς άνθρακες», Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2010
- **Α. Καναπίτσας**, «Μετρήσεις υλικών με τη χρήση διάταξης θερμοβαρυτικής- θερμικής ανάλυσης», Εργαστηριακή άσκηση, Τ.Ε.Ι. Στερεάς Ελλάδας, Λαμία 2013
- **Α. Μοροπούλου**, «Θερμική ανάλυση- διδακτικές σημειώσεις μαθήματος», 2009
- **Φ. Τσόπελας**, «Θερμική ανάλυση Thermal analysis- διδακτικές σημειώσεις μαθήματος», 2014
- **L. Froberg**, “Thermal analysis TGA/DTA”, Finland 2010
- **Ζώτου Αναστασία-Στέλλα**, «Τριχοειδής Ηλεκτροφόρηση»
- **Κίκα Φωτεινή**, «Προσδιορισμός μιτοξαντρόνης σε φαρμακευτικά σκευάσματα με την τεχνική της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης», Μεταπτυχιακή εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2007
- **Δρ. Βαρβαρέσου Αθανασία**, «Κοσμητολογία- συστήματα διασποράς», Τ.Ε.Ι. Αθήνας
- **Ε. Διαμαντόπουλος**, «Αποσταθεροποίηση Αιωρημάτων», Πολυτεχνείο Κρήτης
- **Ίσαρη Χ. Εκάβη**, «Ανάπτυξη και αξιολόγηση σύνθετων υλικών ενεργού άνθρακα και οξειδίων σιδήρου για τη ρόφηση υδραργύρου και φαινανθρενίου», Πάτρα 2015



- **Sompech, S., Dasri, T., & Thaomola, S.** “Preparation and characterization of amorphous silica and calcium oxide from agricultural wastes”, *Oriental Journal of Chemistry*, 2016
- **Pereira, A. P. D. S., Silva, M. H. P. D., Lima Júnior, É. P., Paula, A. D. S., & Tommasini, F. J.** “Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste”. *Materials Research* , 2017
- **Wang, C., Piao, C., Zhai, X., Hickman, F. N., & Li, J.** “Synthesis and character of super-hydrophobic CaCO<sub>3</sub> powder in situ.” *Powder Technology*, 2010
- **Gleize, P. J. P., Motta, E. V., Silva, D. A., & Roman, H. R.** “Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil).” *Cement and Concrete Composites*, 2009
- **Moropoulou, A., Polikreti, K., Bakolas, A., & Michailidis, P.** “Correlation of physicochemical and mechanical properties of historical mortars and classification by multivariate statistics.” *Cement and concrete research*, 2003
- **Biscontin, G., Birelli, M. P., & Zendri, E.** “ Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars.” *Journal of Cultural Heritage*, 2002
- **Paama, L., Pitkänen, I., Rönkkömäki, H., & Perämäki, P.** “Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars.” *Thermochimica Acta*, 1998
- **Lezzerini, M., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Palleschi, V., & Tamponi, M.** “Characterization of historical mortars from the bell tower of St. Nicholas church (Pisa, Italy).” *Construction and Building Materials*, 2014
- **Krizova, I., Schultz, J., Nemeč, I., Cabala, R., Hynek, R., & Kuckova, S.** “Comparison of analytical tools appropriate for identification of proteinaceous additives in historical mortars.” *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2018
- **Schmid, T., & Dariz, P.** “Chemical imaging of historical mortars by Raman microscopy.” *Construction and Building Materials*, 2016
- **Miriello, D., & Crisci, G. M.** “Image analysis and flatbed scanners. A visual procedure in order to study the macro-porosity of the

archaeological and historical mortars.” Journal of cultural heritage, 2006

- **Jordán, M. M., Jordá, J., Pardo, F., & Montero, M. A.** “Mineralogical Analysis of Historical Mortars by FTIR.” Materials, 2019
- **Moropoulou, A., Bakolas, A., & Bisbikou, K.** “ Investigation of the technology of historic mortars.” Journal of Cultural Heritage, 2000