



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)**

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΜΕ
ΠΡΟΣΘΕΤΑ-**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗ
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΡΕΝΑ ΑΡΓΥΡΗ

Διπλωματούχος Αρχιτέκτων Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: Γ. ΜΠΑΤΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)**

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΜΕ
ΠΡΟΣΘΕΤΑ-**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗ
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΡΕΝΑ ΑΡΓΥΡΗ

Διπλωματούχος Αρχιτέκτων Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γ. ΜΠΑΤΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΤΣΑΚΑΛΑΚΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Σ. ΤΣΙΒΙΛΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2014

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, από το Μάρτιο έως τον Νοέμβριο του 2014.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω για την βοήθεια και τη συμβολή τους στην εργασία μου τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κο Γεώργιο Μπατή, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., την κα Αγγελική Ζαχαροπούλου, Υποψήφια Διδάκτορα, τον κο Αντώνη Καραντώνη, Λέκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., την Χριστίνα Παπαδημητρίου, φοιτήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και όλους όσους με οποιοδήποτε τρόπο συνέβαλαν σε αυτή την προσπάθεια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι κατασκευές οπλισμένου σκυροδέματος, λόγω των ιδιοτήτων και του κόστους του συγκεκριμένου υλικού, έχουν βρει παγκοσμίως ευρεία εφαρμογή, κυρίως κατά τον τελευταίο αιώνα. Ωστόσο, παρά την ανθεκτικότητά του υλικού, η έκθεση των κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος σε διάφορων ειδών διαβρωτικά περιβάλλοντα προκαλεί φθορές και βλάβες στις κατασκευές. Για την αντιμετώπιση του φαινομένου έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι, μεταξύ των οποίων και η χρήση αναστολέων διάβρωσης.

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακή εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης συγκεκριμένου αναστολέα δέσμευσης χλωριόντων στη διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού σε δοκίμια οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος.

Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας περιγράφεται το φαινόμενο της διάβρωσης στα μέταλλα και ειδικότερα στο χαλύβδινο οπλισμό του σκυροδέματος και αναφέρονται οι διάφορες μέθοδοι αντιμετώπισης του φαινομένου που έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί μέχρι σήμερα.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει την περιγραφή της διαδικασίας κατασκευής των δοκιμίων που μελετήθηκαν, τις μεθόδους εκτίμησης της διάβρωσης του οπλισμού που χρησιμοποιήθηκαν και τα πειραματικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, η διάβρωση των δοκιμίων στα οποία είχε εφαρμοστεί αναστολέας μελετήθηκε μέσω της μέτρησης απώλειας μάζας των χαλύβδινων οπλισμών, μέσω μετρήσεων δυναμικού διάβρωσης και μετρήσεων αντίστασης πόλωσης με τη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης.

ABSTRACT

The reinforced concrete constructions have seen a broad application worldwide, particularly during the last century, due to the properties and the relatively low cost of this material. However, notwithstanding the durability this material exhibits, the exposure of reinforced concrete constructions to various corrosive environments leads to damage to and deterioration of the constructions. A variety of methods have been developed in order to overcome this problem, amongst which the use of corrosion inhibitors.

Aim of this thesis is the study of the effect a specific chloride encapsulating inhibitor has on the corrosion process of the steel rebar embedded in cement mortar specimens.

The theoretical part comprises a description of the corrosion in metals and, in particular, the steel rebar embedded in concrete. Furthermore, a number of anticorrosion methods that has been developed and implemented so far are described.

The experimental part of this study involves the construction process of the specimens which were studied, the methods applied for assessing the rebar corrosion and the experimental results. Specifically, the corrosion of the steel rebar within the specimens in which the inhibitor was applied, was examined by measuring the mass loss of the steel rebar, by measuring the corrosion potential and the corrosion current density (by the use of linear polarization technique).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	2
1.1. Σκυρόδεμα	2
1.1.1. Σύσταση και βασικά χαρακτηριστικά σκυροδέματος.....	2
1.1.2. Οπλισμένο σκυρόδεμα.....	4
1.1.3. Χάλυβες οπλισμένου σκυροδέματος	4
1.1.4. Σύνοψη βασικών χαρακτηριστικών οπλισμένου σκυροδέματος	5
1.1.5. Μηχανική αστοχία οπλισμένου σκυροδέματος	6
1.2. Διάβρωση	7
1.2.1. Θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	7
1.2.2. Παράγοντες.....	9
1.2.3. Βασικές μορφές διάβρωσης.....	10
1.2.3.1. Ομοιόμορφη / γενικευμένη διάβρωση	10
1.2.3.2. Γαλβανική διάβρωση	11
1.2.3.3. Διάβρωση με σχισμές.....	11
1.2.3.4. Διάβρωση με γαλβανικά στοιχεία συγκεντρώσεων	12
1.2.3.5. Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion)	12
1.2.3.6. Περικρυσταλλική διάβρωση.....	13
1.2.3.7. Εκλεκτική προσβολή / έκπλυση.....	13
1.2.3.8. Διάβρωση εκτριβής	13
1.2.3.9. Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση	14
1.2.3.10. Ευθραυστότητα από υδρογόνο.....	14
1.2.3.11. Σπηλαιώδης διάβρωση.....	14
1.2.3.12. Διάβρωση λόγω τριβής.....	15
1.2.3.13. Ατμοσφαιρική διάβρωση.....	15
1.2.3.14. Μικροβιακή διάβρωση	15
1.2.3.15. Διάβρωση κόπωσης.....	16
1.3. Διάβρωση οπλισμού σκυροδέματος (αιτίες – είδη διάβρωσης).....	16
1.3.1. Ενανθράκωση.....	17
1.3.2. Δράση χλωριόντων	19
1.3.2.1 Πηγές χλωριόντων	19

1.3.2.2	Διάβρωση με βελονισμούς	20
1.3.2.3	Παράγοντες που επηρεάζουν τη δράση των χλωριόντων	23
1.3.2.4	Μηχανισμός δράσης χλωριόντων	24
1.3.2.5	Διαπερατότητα σκυροδέματος από τα χλωριόντα	25
1.3.3.	Αλκαλοπυριτική αντίδραση (ASR)	26
1.3.3.1	Μηχανισμός αλκαλοπυριτικής αντίδρασης	27
1.3.4.	Θειικά ιόντα	27
1.3.5.	Δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων και γαλβανικών μακροστοιχείων.	28
1.4.	Αποτελέσματα διάβρωσης οπλισμού	28
1.5.	Αποτίμηση του βαθμού διάβρωσης του οπλισμού	29
1.6.	Μέθοδοι προστασίας οπλισμού σκυροδέματος από διάβρωση	30
1.6.1.	Τροποποίηση του μετάλλου	31
1.6.3.	Τροποποίηση του περιβάλλοντος	32
1.6.3.1.	Αναστολείς διάβρωσης	32
1.6.3.2.	Δράση και απόδοση αναστολέων διάβρωσης	35
1.6.4.	Επεμβάσεις στο σκυρόδεμα	36
1.6.4.1.	Επαναλκαλοποίηση	36
1.6.4.2.	Αφαίρεση υγρασίας	36
1.6.4.3.	Ηλεκτροχημική εξαγωγή χλωριόντων (ECE)	37
1.6.4.4.	Σφράγισμα με ρητίνες	38
1.6.5.	Επεμβάσεις στον οπλισμό	38
1.6.5.1.	Καθοδική προστασία []	38
1.6.5.2.	Οργανικές Επικαλύψεις	40
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	42
3.1.	Σκοπός	42
3.2.	Παρασκευή δοκιμίων	42
3.2.1.	Κατηγορίες	42
3.2.2.	Υλικά	43
3.2.3.	Διαδικασία παρασκευής δοκιμίων	46
3.3.	Μέθοδοι εκτίμησης διάβρωσης του οπλισμού	49
3.3.1.	Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης	49
3.3.2.	Μέθοδος γραμμικής πόλωσης	50

3.3.3.	Μέτρηση απώλειας μάζας.....	54
3.4.	Αποτελέσματα μετρήσεων	56
3.4.1.	Μέτρηση δυναμικού διάβρωσης.....	56
3.4.2.	Μέτρηση αντίστασης πόλωσης	65
3.4.3.	Μέτρηση απώλειας μάζας.....	74
3.5.	Συζήτηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα	79
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	81

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διάβρωση είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα στην ανθεκτικότητα των υλικών και των κατασκευών. Όσον αφορά στις κατασκευές οπλισμένου και προεντεταμένου σκυροδέματος, η διάβρωση του χάλυβα του οπλισμού αποτελεί μία από τις βασικότερες αιτίες φθοράς, υπονομεύοντας τη στατική ακεραιότητα των κατασκευών και θέτοντας σε κίνδυνο ανθρώπους και περιβάλλον. Επιπλέον, από οικονομικής άποψης, οι συνέπειες της διάβρωσης έχουν αποβεί εξαιρετικά δαπανηρές. Μέχρι στιγμής, έχει επενδυθεί σημαντική προσπάθεια για την διερεύνηση και ανάπτυξη μηχανισμών αποτροπής / αναστολής του φαινομένου με στόχο την παράταση της διάρκειας ζωής των υφιστάμενων κατασκευών και την ελαχιστοποίηση των βλαβών και του κόστους συντήρησης σε νέες κατασκευές. Στο πλαίσιο αυτό έχουν διερευνηθεί και αναπτυχθεί μέθοδοι και μοντέλα που σε θεωρητικό επίπεδο μπορούν να αποτρέψουν την εξάπλωση της διάβρωσης. Ωστόσο η πρακτική εφαρμογή τους είναι δυσκολότερο να επιτευχθεί.

Κάθε χρόνο δαπανώνται πολύ σημαντικά ποσά για την αποκατάσταση των ζημιών που προκύπτουν από διάφορους τύπους διάβρωσης του οπλισμού του σκυροδέματος λόγω της έκθεσης των κατασκευών στα στοιχεία του περιβάλλοντος. Ο οπλισμός του σκυροδέματος εν γένει, λόγω του εξαιρετικά αλκαλικού περιβάλλοντος του σκυροδέματος, είναι μη δραστήριος (παθητικοποιημένος) και συνεπώς προστατευμένος. Το πρόβλημα προκύπτει όταν από το περιβάλλον, μέσω των πόρων και μικρορωγμών του σκυροδέματος διεισδύουν βλαβερές ουσίες, οι οποίες φτάνοντας στην επιφάνεια του χάλυβα τον αποπαθητικοποιούν, εκκινώντας το φαινόμενο της διάβρωσης.

Για την αποτροπή του φαινομένου έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι, μεταξύ των οποίων και διάφοροι τύποι αναστολέων διάβρωσης, οι οποίοι είναι ουσίες που έχουν την ικανότητα να επιβραδύνουν ή να σταματούν το ρυθμό διάβρωσης. Ο μηχανισμός δράσης κάποιων από αυτές τις ουσίες στοχεύει στη μείωση της δυνατότητας διείσδυσης των χλωριόντων μέχρι την επιφάνεια του οπλισμού.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Σκυρόδεμα

1.1.1. Σύσταση και βασικά χαρακτηριστικά σκυροδέματος

Το σκυρόδεμα είναι ένα μείγμα συγκεκριμένης αναλογίας τσιμέντου, νερού και διαβαθμισμένων αδρανών (βασικά άμμος, γαρμπίλι και σκύρα), με πρόσθετα και πρόσμικτα που τροποποιούν τις ιδιότητές του και υπόκεινται σε μία εξωθερμική χημική διαδικασία (ωρίμανση) και διέρχονται πήξη και σκλήρυνση σε μια ομογενοποιημένη συμπαγή μάζα. [1]

Αδρανή υλικά ονομάζονται τα λίθινα υλικά που δεν επιφέρουν χημικές μεταβολές στις σύνθετες τεχνητές ύλες των οποίων αποτελούν συστατικά. Τα αδρανή προέρχονται συνήθως από την εξόρυξη κατάλληλων πετρωμάτων ή την ανάληψη τους από φυσικές εναποθέσεις των θραυσμάτων τους. Πρόσφατα χρησιμοποιούνται τεχνητά αδρανή που προέρχονται από επεξεργασία βιομηχανικών προϊόντων.[2] Τα αδρανή είναι συστατικά με χαμηλό κόστος αλλά έχουν ικανοποιητικές ιδιότητες όπως η μηχανική αντοχή, ανθεκτικότητα σε διάρκεια και περιβαλλοντικές επιδράσεις (χημικές ουσίες, υγρασία, κύκλους ζέστης και παγωνιάς, υψηλές θερμοκρασίες), σταθερότητα όγκου και υδατοστεγανότητα.

Το τσιμέντο είναι ένα υδραυλική συνδετική κονία. Είναι ένα ανόργανο υλικό σε μορφή σκόνης με μικρή κοκκομετρία, το οποίο όταν αναμειχθεί με νερό και υποστεί τη διαδικασία ενυδάτωσης, σχηματίζει μια πάστα (πολτό) η οποία σταδιακά πήζει και σκληραίνει, αποκτώντας εν τέλει σταθερότητα και τελικές αντοχές αρκετά ικανοποιητικές.

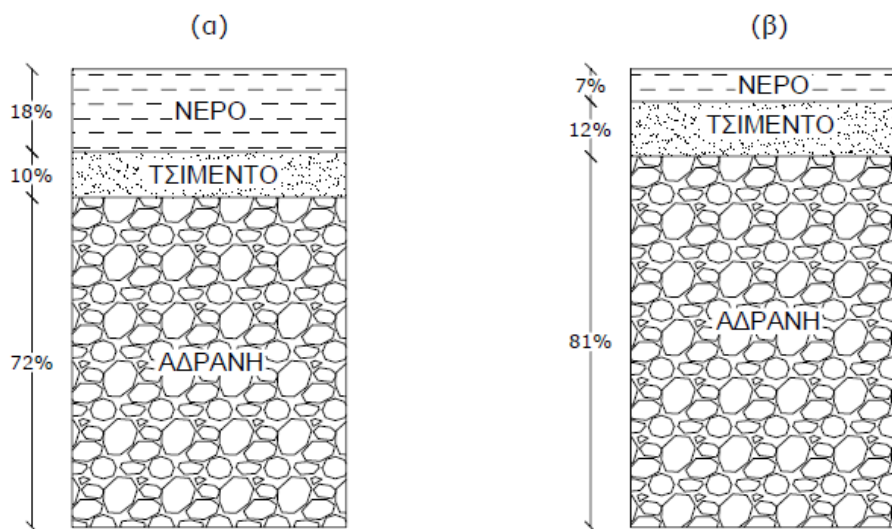
Τα βασικά συστατικά για παραγωγή τσιμέντου τύπου Portland (ο πιο συνήθης τύπος τσιμέντου) είναι ασβεστολιθικά και αργιλικά πετρώματα, τα οποία αφού αναμιχθούν σε προκαθορισμένες αναλογίες υποβάλλονται σε όπτηση στους 1450°C περίπου. Από τη διαδικασία αυτή παραλαμβάνεται το κλίνκερ, το οποίο ακολούθως αλέθεται ώστε να αποκτήσει την τελική γνωστή λεπτότητα του τσιμέντου.[3]

Ο τσιμεντοπολτός αποτελείται από τσιμέντο, νερό και (χημικά) πρόσμικτα ή πρόσθετα. Ενώ έχει σημαντικά υψηλότερο κόστος από τα αδρανή, στη σκληρυμένη του μορφή ο τσιμεντοπολτός δεν έχει εξίσου καλές βασικές ιδιότητες. Ο ρόλος του είναι να καλύπτει τα

κενά μεταξύ των αδρανών και να συνδέει τα αδρανή, μετατρέποντας τα από σύνολο ισχυρών αλλά ασύνδετων κόκκων σε τεχνητό πέτρωμα. Επιπλέον λειτουργεί σαν λιπαντικό μεταξύ των κόκκων των αδρανών, έτσι ώστε το νωπό σκυρόδεμα να είναι μια ρευστή αλλά συνεκτική μάζα.[4]

Τα πρόσθετα συστατικά είναι τα λεπτομερώς διαμερισμένα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα στοχεύοντας είτε να βελτιώσουν κάποιες ιδιότητές του, είτε να πετύχουν συγκεκριμένες ιδιότητες. Υπάρχουν δύο κατηγορίες προσθέτων, τα σχεδόν αδρανή πρόσθετα (τύπου I) και τα πρόσθετα που έχουν ή λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες (τύπου II) στα οποία περιλαμβάνονται οι ιπτάμενες τέφρες, η πυριτική παιπάλη κ.α.[5]

Οι αναλογίες ανάμειξης των συστατικών του σκυροδέματος, του προσδίδουν πολλά από τα χαρακτηριστικά του. Προφανώς, το ποσοστό των αδρανών και του τσιμέντου είναι μεγαλύτερο όταν οι αναλογίες παρουσιάζονται κατά βάρος σε σχέση με τις αναλογίες κατ' όγκο, λόγω του μεγαλύτερου ειδικού βάρους του τσιμέντου και των αδρανών σε σχέση με το νερό. Οι ενδεικτικές αναλογίες φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 1. Αναλογίες υλικών σε νωπό σκυρόδεμα: (α) κατ' όγκο (β) κατά βάρος

Η αντοχή του σκυροδέματος σε μηχανική καταπόνηση θεωρείται ως η πιο σημαντική ιδιότητά του και εκφράζει την ικανότητα του υλικού να αντεπεξέλθει στη μηχανική καταπόνηση που υπόκειται. Η ποσοτική της εκτίμηση δίνεται σε μονάδες φορτίου ανά επιφάνεια (N/mm^2 ή Mpa). Η αντοχή συνδέεται άμεσα με τη δομή της τσιμεντόπαστας και είναι μια αναντικατάστατη μεταβλητή στο σχεδιασμό των κατασκευών. Η αντοχή του σκυροδέματος, σε συγκεκριμένη ηλικία, συντήρηση και θερμοκρασία θεωρείται ότι εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες: το λόγο νερού/τσιμέντο (W/C) και το βαθμό συμπύκνωσης.[6]

1.1.2. Οπλισμένο σκυρόδεμα

Η μονοαξονική θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος, f_c , αποτελεί το πιο χαρακτηριστικό μέγεθος του υλικού. Το άοπλο σκυρόδεμα παρουσιάζει αυξημένες αντοχές σε θλιπτικές τάσεις. Ωστόσο, δεν είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό σε εφελκυσμό και διατμητικές καταπονήσεις (που προκαλούνται ενδεχομένως από άνεμο, τους σεισμικές δονήσεις κλπ), που το καθιστούν συνεπώς ακατάλληλο στις περισσότερες δομικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό ενισχυτικά στοιχεία (οπλισμός) σε μορφή ράβδων ή πλέγματος ενσωματώνονται στο σκυρόδεμα, ώστε τα δύο υλικά λειτουργούν από κοινού έναντι των τάσεων.

Το οπλισμένο σκυρόδεμα είναι συνεπώς ένα σύνθετο υλικό στο οποίο η σχετικά χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό και η χαμηλή ολκιμότητα του σκυροδέματος αντισταθμίζονται από τα ενισχυτικά στοιχεία του οπλισμού που διαθέτουν μεγαλύτερη ολκιμότητα και υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό. Ο οπλισμός συνήθως, αν και όχι απαραίτητα, αποτελείται από χαλύβδινα στοιχεία (ράβδους ή πλέγμα) τα οποία ενσωματώνονται στο σκυρόδεμα πριν την στερεοποίησή του. Τα ενισχυτικά στοιχεία σχεδιάζονται ώστε να αντιστέκονται στις εφελκυστικές τάσεις που αναπτύσσονται σε συγκεκριμένες περιοχές του σκυροδέματος και οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές ή/και δομική αστοχία. Ο οπλισμός αντιμετωπίζει έτσι τις εφελκυστικές ή διατμητικές τάσεις, όπως και μέρος της θλιπτικής καταπόνησης ενώ το σκυρόδεμα απορροφά το μεγαλύτερο μέρος των θλιπτικών τάσεων.

1.1.3. Χάλυβες οπλισμένου σκυροδέματος

Αντίθετα με το σκυρόδεμα, η αντοχή του χάλυβα σε εφελκυσμό είναι σημαντικά μεγαλύτερη και μάλιστα παραπλήσια της αντοχής του σε θλίψη, γεγονός που όπως προαναφέρθηκε καθιστά το υλικό αυτό κατάλληλο για κατασκευή δομικών στοιχείων.

Ως χαρακτηριστική αντοχή f_{yk} θεωρείται η τιμή του ορίου διαρροής (f_y) ή του συμβατικού ορίου διαρροής με παραμένουσα αντοχή 0.2% ($f_{0.2}$) κάτω της οποίας υπάρχει πιθανότητα 5% να βρεθεί η τιμή αντοχής ενός τυχαίου δοκιμίου. Η ελάχιστη τιμή f_y ή $f_{0.2}$ θεωρείται χαρακτηριστική. Οι κατηγορίες χάλυβα που χρησιμοποιούνται συνήθως ως ράβδοι οπλισμού είναι S220, S400, S500, S400s, S500s, όπου οι αριθμοί αντιστοιχούν στη χαρακτηριστική τιμή του ορίου διαρροής μετρούμενη σε MPa. Οι τρεις πρώτες κατηγορίες αναφέρονται σε χάλυβες συγκολλησίμους υπό προϋποθέσεις (ΕΛΟΤ 959) ενώ οι υπόλοιπες δύο σε συγκολλησίμους χάλυβες. Η κατηγορία S220 αντιστοιχεί σε λείες ράβδους θερμής

ελάσεως, ενώ οι υπόλοιπες σε ράβδους υψηλής συνάφειας.[7] Τα νέα πρότυπα ΕΛΟΤ προβλέπουν δύο επιπλέον κατηγορίες χάλυβων, ήτοι Β500Α και Β500C.

Τα μηχανικά και τεχνολογικά χαρακτηριστικά του χάλυβα για οπλισμένο σκυρόδεμα καθορίζονται από συγκεκριμένα πρότυπα (π.χ. στην Ελλάδα τα νέα Πρότυπα ΕΛΟΤ EN10080, ΕΛΟΤ 1421-1, ΕΛΟΤ1421-2 και ΕΛΟΤ1421-3 για τους συγκολλησίμους χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος που αντικατέστησαν τα προηγούμενα πρότυπα ΕΛΟΤ 959 και 971)[8] και οφείλουν να διαθέτουν πιστοποιητικά συμμόρφωσης.

Πίνακας 1. Ιδιότητες σε εφελκυσμό για τους χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος κατά ΕΛΟΤ 959, 971 και κατά ΕΛΟΤ EN 10080, ΕΛΟΤ 1421-3

Χαρακτηριστικό	ΕΛΟΤ959, ΕΛΟΤ971					ΕΛΟΤΕΝ10080, ΕΛΟΤ1421-2, ΕΛΟΤ1421- 3	
	Τεχνική κατηγορία					Τεχνική κατηγορία	
	S220	S400	S500	S400s	S500s	B500A	B500C
Όριοδιαρροής f_y (MPa)	220	400	500	400	500	≥500	≥500
Εφελκυστική αντοχή f_t (MPa)	340	500	550	440	550		
Λόγος πραγματικής τιμής ορίου διαρροής προς ονομαστική τιμή ορίου διαρροής $f_{y,act}/f_{y,nom}$							≤1.25
Λόγος εφελκυστικής αντοχής προς όριο διαρροής f_t/f_y		≥1.05	≥1.05	≥1.05	≥1.05	≥1.05 (≥1.03 για $d<6mm$)	≥1,15 ≤1,35
Επιμήκυνση στο μέγιστο φορτίο $\epsilon_{u,k}$ (%)						≥2,5 (≥ 2 για $d<6mm$)	≥7,5
Επιμήκυνση μετά τη θραύση ϵ_5 (%)	24	14	12	14	12		

1.1.4. Σύνοψη βασικών χαρακτηριστικών οπλισμένου σκυροδέματος

Κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά του οπλισμένου σκυροδέματος, που αφορούν κυρίως την αλληλεπίδραση μεταξύ σκυροδέματος και οπλισμού, του προσδίδουν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του και είναι συνοπτικά τα ακόλουθα:

- Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του σκυροδέματος είναι παρόμοιος με αυτόν του χάλυβα, αποτρέποντας έτσι τη δημιουργία σημαντικών εσωτερικών τάσεων λόγω διαφορών στις θερμικές συστολοδιαστολές.
- Η συνοχή του ρευστού μίγματος τσιμέντου/αδρανών/νερού στις ιδιαιτερότητες της επιφάνειας του οπλισμού, πριν τη σκλήρυνση του σκυροδέματος, μέσω την οποίας επιτυγχάνεται η εξάλειψη ενδεχόμενων τάσεων μεταξύ των δύο υλικών. Προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η συνοχή μεταξύ των δύο υλικών, η επιφάνεια των χαλύβδινων ράβδων τραχύνεται ή μορφοποιείται με αυλακώσεις.
- Το υδατικό διάλυμα των πόρων του σκυροδέματος είναι έντονα αλκαλικό εξαιτίας της υδρασβέστου $[Ca(OH)_2]$, προϊόν της αντίδρασης της ενυδάτωσης (σκλήρυνσης) του τσιμέντου, με pH μεταξύ 12,5 και 13,9. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ο χάλυβας καλύπτεται επιφανειακά από ένα παθητικό στρώμα οξειδίων σιδήρου που παρεμποδίζει την διάβρωσή του. Η διάβρωση του χάλυβα περιορίζεται στην συντήρηση του παθητικού αυτού στρώματος, δράση εξαιρετικά αργή, που πρακτικά μπορεί να αγνοηθεί.
- Το σκυρόδεμα αποτελεί ένα φυσικό εμπόδιο στην επαφή του οπλισμού με τα διάφορα διαβρωτικά συστατικά του περιβάλλοντος (όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , διοξείδιο του θείου SO_2 κ.λ.π.) και άλλες ουσίες που βοηθούν την διάβρωση (όπως χλωριόντα Cl^-).[9]

1.1.5. Μηχανική αστοχία οπλισμένου σκυροδέματος

Το οπλισμένο σκυρόδεμα, λόγω μείωσης των αντοχών του, μπορεί να οδηγηθεί σε μηχανική αστοχία. Πλήρης αστοχία που οδηγεί σε κατάρρευση στοιχείων οπλισμένου σκυροδέματος μπορεί να προκληθεί σε περίπτωση επιβολής θλιπτικών τάσεων που υπερβαίνουν τις αντοχές του, από υποχώρηση ή αστοχία του οπλισμού, από επιβολή καμπτικών ή διατμητικών τάσεων που υπερβαίνουν τις αντοχές του οπλισμού ή απώλεια συνοχής μεταξύ οπλισμού και σκυροδέματος.

Η διάβρωση αλλά και οι έντονες αυξομειώσεις της θερμοκρασίας μπορούν να βλάψουν το οπλισμένο σκυρόδεμα. Όταν ο οπλισμός υποστεί διάβρωση, τα προϊόντα της οξειδωσίας (σκουριά), έχοντας χαμηλότερη πυκνότητα από το μέταλλο, διαστέλλονται και διογκώνονται. Δημιουργούν έτσι εσωτερικές τάσεις στο σκυρόδεμα, οι οποίες με τη σειρά τους δημιουργούν ρωγμές στη μάζα του σκυροδέματος και απώλεια της συνοχής μεταξύ οπλισμού και σκυροδέματος. Όταν το φαινόμενο των τάσεων λόγω οξειδωσίας του

οπλισμού συμβαίνει κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του σκυροδέματος, μπορεί να προκληθεί το φαινόμενο της αποφλοίωσης / θρυμματισμού (spalling).

Η παρουσία ρωγμών που δημιουργούνται με αυτό τον τρόπο αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για την ανθεκτικότητα του οπλισμένου σκυροδέματος και διότι μέσω αυτών η υγρασία μπορεί να εισχωρήσει και να διαβρώσει περαιτέρω τον οπλισμό.

Οι ρωγμές είναι κάποιες φορές αποτέλεσμα ανεπαρκούς ποσότητας οπλισμού ή τοποθέτησης των ράβδων σε πολύ μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι ρωγμές δημιουργούνται είτε λόγω υπερβολικού φορτίου είτε λόγω εσωτερικών επιδράσεων όπως η πρόωρη θερμική συρρίκνωση κατά τη σκλήρυνση.

Οι ρωγμές στα δομικά στοιχεία από οπλισμένο σκυρόδεμα είναι σχεδόν αδύνατο να αποφευχθούν πλήρως. Ωστόσο το μέγεθος και η θέση των ρωγμών αυτών μπορούν να ελεγχθούν και να περιοριστούν μέσω κατάλληλης ενίσχυσης, αρμών, βελτίωσης της διαδικασίας σκλήρυνσης και κατάλληλης σύνθεσης του μίγματος.

1.2. Διάβρωση

Με τον όρο «διάβρωση» εννοούμε την καταστροφή, φθορά ή και λειτουργική αχρήστευση ενός υλικού εξαιτίας χημικής ή ηλεκτροχημικής ή μηχανικής δράσης του υλικού με το περιβάλλον του. Ο όρος αναφέρεται τόσο στο φαινόμενο της δράσης όσο και στο αποτέλεσμα της.[10]

1.2.1. Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Η μετατροπή των μετάλλων από την μορφή του ορυκτού και οξειδίου, στην οποία κατ'εξοχήν απαντώνται στη φύση, στη μορφή του στοιχειώδους μετάλλου, απαιτεί ένα συγκεκριμένο ποσό ενέργειας και δεν είναι μια αυθόρμητη διαδικασία. Έτσι, το μέταλλο στη στοιχειώδη του μορφή έχει μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ΔU σε σχέση με το αρχικό ορυκτό, καθώς ένα μέρος της ενέργειας που λαμβάνει για τη μετατροπή του παραμένει σε αυτό με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF). Η αύξηση της εσωτερικής του ενέργειας ισούται με $\Delta U = \Delta F + T\Delta S$.

Σύμφωνα με το 2^ο νόμο της θερμοδυναμικής, τα μέταλλα τείνουν αυθόρμητα να μετατρέπονται σε μορφές με χαμηλότερη εσωτερική ενέργεια σχηματίζοντας ξανά τις αρχικές

μορφές ενεργειακά χαμηλής στάθμης (οξειδία). Θερμοδυναμικά η αυθόρμητη μετατροπή από μια μορφή σε μια άλλη προαπαιτεί την απελευθέρωση ενέργειας κατά την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης δράσης ή αυτόσημα όσο αφορά τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs ΔG , (ή ελεύθερης ενθαλπίας) την ισχύ της σχέσης :

$$\Delta G_{ολ} < 0 [11]$$

Στις ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες το έργο ορίζεται ως το γινόμενο των μετακινούμενων φορτίων (Q) επί το δυναμικό (E) που προκαλεί τη μετακίνηση αυτή. Εάν αυτή η εργασία γίνεται σε ένα ηλεκτροχημικό κελί στο οποίο η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ημι-κελιών είναι E , και κατά την αντίδραση μεταφέρονται ηγαμμομόρια ηλεκτρόνια, τότε το ηλεκτρικό έργο ($-W$) που παράγεται από το κελί είναι nE . Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί σε ισορροπία δεν ρέει ρεύμα και η μεταβολή της ενέργειας που συμβαίνει κατά την αντίδραση εκφράζεται στην εξίσωση:

$$W = \Delta G = -nFE [12]$$

Υπό κανονικές συνθήκες, η τυπική ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης του κελιού (ΔG^0) συνδέεται άμεσα με την τυπική διαφορά δυναμικού του κελιού (E^0Q) ως εξής:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Τα δυναμικά των ηλεκτροδίων συνδυάζονται αλγεβρικά για να δώσουν το δυναμικό του κελιού.

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode}$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε ένα γαλβανικό στοιχείο ή σε μία αυθόρμητη αντίδραση θα είναι αρνητική και η τάση θετική. Το αντίθετο ισχύει σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί που απαιτεί εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού να κατευθύνει την αντίδραση ηλεκτρόλυσης, στην οποία περίπτωση το E_{cell} θα είναι αρνητικό.

Άλλες θερμοδυναμικές τιμές μπορούν να εκληφθούν από ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Για παράδειγμα η μεταβολή της εντροπίας (ΔS) δίνεται ως εξής: [13]

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = nF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E\right]$$

Όπου ΔH είναι η μεταβολή της ενθαλπίας και T η απόλυτη θερμοκρασία. Η σταθερά ισορροπίας (K_{eq}) για την ίδια αντίδραση λαμβάνεται από την εξίσωση:

$$RT \ln K_{eq} = -\Delta G^0 = nFE^0$$

1.2.2. Παράγοντες

Στην εξέταση του μηχανισμού μιας χημικής αντίδρασης συνίσταται ο διαχωρισμός των παραγόντων που καθορίζουν την τάση ή την κινητήρια δύναμη προόδου της αντίδρασης από τους παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της αντίδρασης που καθίσταται εφικτή από την ύπαρξη αυτής της τάσης. Αυτή η τάση εκφράζει το γεγονός ότι το σύστημα δεν βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας (ή δεν έχει εγγενή σταθερότητα) και μετράται από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της αρχικής και της τελικής κατάστασης του συστήματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο παρατηρηθείς ρυθμός καθορίζεται όχι μόνο από την τάση αυτή (σε απόλυτο μέγεθος), αλλά και από άλλους παράγοντες που εξαρτώνται κυρίως από το περιβάλλον.

Κατά την εξέταση της ομάδας των τριών τυπικών αντιδράσεων που εμπλέκονται στην διάβρωση, θα πρέπει να αναφέρονται ως πρωταρχικοί παράγοντες εκείνοι που καθορίζουν την τάση του μετάλλου να διαβρώνεται (και επηρεάζουν έτσι τον αρχικό ρυθμό του διαλύματος) και ως δευτερεύοντες παράγοντες εκείνους που επηρεάζουν το ρυθμό των μεταγενέστερων αντιδράσεων. Αυτό επ' ουδενί δεν σημαίνει ότι οι δευτερεύοντες παράγοντες έχουν μικρότερη σημασία. Στην πραγματικότητα, επηρεάζοντας τη φύση και την κατανομή των προϊόντων διάβρωσης, συνήθως καθορίζουν τον τελικό ρυθμό διάβρωσης, και κατά συνέπεια την ωφέλιμη ζωή του μετάλλου, σε κάθε περιβάλλον.

Γενικά, ελάχιστοι από τους παράγοντες που εμπλέκονται, ασκούν εξαιρετικά σημαντική επίδραση στην τελική ταχύτητα διάβρωσης και ορίζονται ως παράγοντες ελέγχου ή κυρίαρχοι παράγοντες (controlling or dominant factors). Σε γενικές γραμμές, οι πρωτογενείς παράγοντες έχουν να κάνουν με το μέταλλο (ή το κράμα) και οι δευτερεύοντες παράγοντες μάλλον με το ιδιαίτερο περιβάλλον, αν και δεν μπορεί να γίνει αυστηρή διάκριση.

Σε αυτό το πλαίσιο παρατίθενται κάποιοι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της διάβρωσης.

- Παράγοντες που σχετίζονται κυρίως με το μέταλλο:
- Δυναμικό ηλεκτροδίου του μετάλλου σε διάλυμα

- Υπέρταση υδρογόνου στο μέταλλο
- Χημική και φυσική ομοιογένεια της μεταλλικής επιφάνειας
- Εγγενής ικανότητα σχηματισμού αδιάλυτου προστατευτικού φιλμ στη μεταλλική επιφάνεια

Παράγοντες που σχετίζονται κυρίως με το περιβάλλον:

- Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα(pH)
- Επίδραση του οξυγόνου στο διάλυμα σε επαφή με το μέταλλο
- Συγκέντρωση και είδος άλλων ιόντων στο διάλυμα
- Ρυθμός ροής διαλύματος σε επαφή με το μέταλλο
- Ικανότητα του περιβάλλοντος για σχηματισμό προστατευτικών εναποθέσεων στην μεταλλική επιφάνεια
- Θερμοκρασία
- Κύκλοι φόρτισης (διάβρωση κόπωσης)
- Επαφή μεταξύ διαφορετικών μετάλλων ή άλλων υλικών (τοπική διάβρωση) [14]

1.2.3. Βασικές μορφές διάβρωσης

Η διάβρωση εμφανίζεται σε πολλές μορφές και τύπους. Η διαδικασία για καθέναν από αυτούς επηρεάζεται όπως προαναφέρθηκε από μια σειρά παραγόντων των μετάλλων που υπόκεινται σε διάβρωση, του διαβρωτικού συστήματος κλπ. Οι πιο κοινοί και διακριτοί τύποι διάβρωσης που εντοπίζονται ωστόσο, και αφορούν το σύνολο των μετάλλων περιγράφονται ακολούθως. Η διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού του σκυροδέματος αναπτύσσεται εκτενέστερα σε επόμενη ενότητα.

1.2.3.1. Ομοιόμορφη / γενικευμένη διάβρωση

Η ομοιόμορφη διάβρωση (Generalized / Uniform Corrosion) αποτελεί την πιο κοινή μορφή διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται συνήθως από μία χημική ή ηλεκτροχημική αντίδραση, η οποία προχωράει ομοιόμορφα σε ολόκληρη ή σε μια μεγάλη περιοχή της εκτεθειμένης επιφάνειας. Συνεπεία αυτής η διατομή του μετάλλου μειώνεται, έως ότου το στοιχείο τελικά αστοχεί. Για παράδειγμα, αν ένα κομμάτι χάλυβα ή ψευδάργυρου βυθιστεί σε αραιό θειικό οξύ, θα διαλυθεί σταδιακά με ομοιόμορφο ρυθμό σε ολόκληρη την επιφάνειά του. Ένα φύλλο λαμαρίνας σε μια στέγη (σίδηρος) θα εμφανίσει τον ίδιο βαθμό την οξειδωσης σε ολόκληρη την εξωτερική επιφάνειά του.

Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης δημιουργεί, από την άποψη ποσότητας (τονάζ) τη μεγαλύτερη απώλεια σε υλικό σε σχέση με τις υπόλοιπες μορφές. Ωστόσο, δεν αποτελεί ιδιαίτερη ανησυχία από τεχνικής άποψης καθώς η διάρκεια ζωής του εξοπλισμού μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια. Η ομοιόμορφη διάβρωση μπορεί να προληφθεί ή να μειωθεί με τη χρήση κατάλληλων υλικών και επικαλύψεων, αναστολέων ή καθοδικής προστασίας.

1.2.3.2. Γαλβανική διάβρωση

Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης αναπτύσσεται μεταξύ δύο ανόμοιων μετάλλων όταν βυθίζονται σε ένα διαβρωτικό ή αγώγιμο διάλυμα οπότε εμφανίζεται συνήθως μία διαφορά δυναμικού. Εάν τα μέταλλα αυτά έλθουν σε επαφή (ή συνδεθούν ηλεκτρικά), αυτή η διαφορά δυναμικού παράγει ροή ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Σαν συνέπεια, εμφανίζεται μια προώθηση της διάβρωσης του υλικού που είναι λιγότερο ανθεκτικό στη διάβρωση και αναστολή της διάβρωσης του πιο ανθεκτικού υλικού, σε σύγκριση με τη συμπεριφορά των ίδιων υλικών όταν αυτά δεν είναι σε επαφή. Στο δημιουργούμενο ζεύγος, το λιγότερο ευγενές μέταλλο μετατρέπεται σε άνοδο και τον το πιο ευγενές σε κάθοδο. Αυτή η μορφή της διάβρωσης ονομάζεται γαλβανική, ή διάβρωση δύο μετάλλων (Galvanic / Two-Metal Corrosion) λόγω των ηλεκτρικών ρευμάτων και ανόμοιων μετάλλων που εμπλέκονται, αποτελεί όμως ηλεκτροχημική διαδικασία.

1.2.3.3. Διάβρωση με σχισμές

Ο τύπος αυτός αφορά έντονη τοπική διάβρωση που εμφανίζεται συχνά σε ρωγμές ή άλλες προστατευμένες περιοχές μεταλλικών επιφανειών όταν αυτές εκτίθενται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Η διάβρωση συνήθως σχετίζεται με μικρούς όγκους στάσιμου διαλύματος που εντοπίζεται σε οπές, επιφάνειες φλάντζας, αρμούς, επιφανειακές αποθέσεις, ρωγμές κάτω από κεφαλές βιδών κλπ. Συνεπώς αυτή η μορφή της διάβρωσης ονομάζεται διάβρωση με σχισμές (Crevice Corrosion).

Ρωγμές μπορεί να σχηματιστούν στις επαφές μεταξύ μεταλλικών περιοχών, στην επαφή ενός μετάλλου με ένα μη μεταλλικό ή από εναποθέσεις υπολειμμάτων ή ρύπων. Όταν το μέταλλο είναι παθητικοποιημένο, η έλλειψη οξυγόνου τείνει να αποσταθεροποιείτο φιλμ παθητικοποίησης, με αποτέλεσμα το μέταλλο εντός των ρωγμών να γίνεται πιο δραστικό. Το ενεργό / παθητικό κελί που προκύπτει έχει σημαντικό δυναμικό, όπως σημειώνεται στην γαλβανική σειρά. Επίσης, δεδομένου ότι η περιοχή εντός της ανοδικής ρωγμής είναι πολύ

μικρή σε σχέση με την καθοδική περιοχή έξω από αυτήν, (δυσμενής λόγος εμβαδών), η διάβρωση εσωτερικό της ρωγμή μπορεί να είναι εξαιρετικά ταχεία.

1.2.3.4. Διάβρωση με γαλβανικά στοιχεία συγκεντρώσεων

Η διάβρωση συγκέντρωσης στοιχείων (Concentration Cell Corrosion) είναι μια μορφή διάβρωσης που επιταχύνεται από διαφορές στο περιβάλλον μεταξύ ξεχωριστών περιοχών σε ένα ενιαίο μέταλλο. Αυτή η διαφορά στο περιβάλλον μπορεί να οφείλεται σε ανομοιόμορφες εναποθέσεις ή ρύπους στην επιφάνεια του μετάλλου ή, συνηθέστερα, σε κατασκευαστικά χαρακτηριστικά που δημιουργούν διαφορές στο περιβάλλον. Ο μηχανισμός είναι ουσιαστικά ίδιος με τη γαλβανική διάβρωση, όμως στην περίπτωση της διάβρωσης συγκέντρωσης στοιχείων η κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται σε ένα μέταλλο που εκτίθενται σε διαφορετικά περιβάλλοντα και όχι η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων που σε ένα ενιαίο περιβάλλον .

Η μορφή αυτή διάβρωσης σχετίζεται με την διάβρωση ρωγμών, καθώς το διαλυμένο οξυγόνο έχει σημαντική επίδραση σε αυτή την περίπτωση. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για κράματα όπως τους ανοξείδωτους χάλυβες. Ο νόμος δράσης των μαζών (χημικής ισορροπίας) υποδεικνύει ότι, όταν η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι υψηλή, συμβαίνει πιο εύκολα η καθοδική αντίδραση από ό, τι όταν είναι χαμηλή. Έτσι, σε περιοχές όπου η περιεκτικότητα οξυγόνου είναι χαμηλή θα κυριαρχούν οι ανοδικές αντιδράσεις και η περιοχή θα λειτουργεί ως άνοδος. Αντίστοιχα, όπου η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι υψηλή, η περιοχή θα λειτουργεί ως κάθοδος. Η περιοχή εντός των ρωγμών, συνεπώς, θα είναι ανοδική σε σχέση με την έξω περιοχή και θα λαμβάνει χώρα η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω για ενεργά / παθητικά κελιά συγκέντρωσης οξυγόνου.

1.2.3.5. Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion)

Η διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) είναι μια μορφή εξαιρετικά τοπική επίθεσης η οποία οδηγεί στη δημιουργία οπών στην επιφάνεια του μετάλλου. Οι οπές / κοιλότητες στις περισσότερες περιπτώσεις είναι σχετικά μικρές και κάποιες φορές δημιουργούνται τόσο κοντά μεταξύ τους ώστε να φαίνονται σαν μια τραχιά επιφάνεια. Η διάμετρος της επιφανείας των οπών είναι περίπου ίση ή μικρότερη από το βάθος τους.

Αποτελεί μια από τις πιο καταστροφικές και επικίνδυνες μορφές διάβρωσης καθώς τα στοιχεία που έχουν υποστεί διάτρηση, παρά την ελάχιστη απώλεια βάρους, μπορεί να αστοχήσουν και μάλιστα πολλές φορές ακαριαία. Οι οπές είναι πολύ δύσκολο να

εντοπιστούν οπτικά λόγω του μικρού μεγέθους τους και της κάλυψής τους από τα προϊόντα διάβρωσης. Είναι επίσης δύσκολος ο εργαστηριακός εντοπισμός τους. Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης προκαλείται συνήθως σε περιβάλλοντα με διαλύματα με χλωριόντα (όπως το θαλασσινό ή το υφάλμυρο νερό) και αναλύεται περαιτέρω σε ακόλουθη ενότητα.

1.2.3.6. Περικρυσταλλική διάβρωση

Η περικρυσταλλική διάβρωση (Interggranular Corrosion) αφορά την εκλεκτική προσβολή ενός μετάλλου στα όρια των κόκκων ή δίπλα σε αυτά, με σχετικά μικρή διάβρωση εντός των ορίων κόκκων. Στις περισσότερες εφαρμογές των μετάλλων τα όρια των κόκκων έχουν συνήθως λίγη σημασία. Δεδομένου ότι τα όρια των κόκκων είναι συνήθως ελάχιστα πιο δραστικά από την μήτρα, η διάβρωση των μετάλλων είναι συνήθως ομοιόμορφη. Ωστόσο, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, οι διεπαφές των κόκκων είναι πολύ δραστικές με αποτελέσματα εκεί να εμφανίζεται διάβρωση.

Η περικρυσταλλική διάβρωση μπορεί να προκληθεί από ακαθαρσίες και στοιχεία κραματοποίησης στα όρια των κόκκων, τη χημική σύσταση των κραμάτων κλπ. Υπάρχουν τρεις μηχανισμοί που έχουν εντοπιστεί ότι προκαλούν περικρυσταλλική διάβρωση:

1. Η επιλεκτική προσβολή του υλικού των ορίων των κόκκων λόγω του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου του.
2. Η επιλεκτική προσβολή του υλικού των ορίων των κόκκων λόγω διαφορετικής σύστασης από τους γύρω κόκκους.
3. Επιλεκτική προσβολή πλησίον των ορίων των κόκκων λόγω εξάντλησης ενός στοιχείου κραματοποίησης.[15]

1.2.3.7. Εκλεκτική προσβολή / έκπλυση

Η εκλεκτική προσβολή ή έκπλυση (Selective attack / leaching / dealloying) είναι η αφαίρεση ενός στοιχείου από ένα στερεό κράμα μέσω διεργασιών διάβρωσης (συνήθως του λιγότερο ευγενούς). Το πιο κοινό παράδειγμα είναι η επιλεκτική απομάκρυνση του ψευδαργύρου στα κράματα ορείχαλκου (αποψευδαργύρωση). Η εκλεκτική προσβολή είναι ωστόσο ο γενικός όρος για να περιγράψει αυτές τις διαδικασίες και σε άλλα συστήματα κραμάτων.

1.2.3.8. Διάβρωση εκτριβής

Η διάβρωση εκτριβής (Erosion Corrosion) είναι η αύξηση του ρυθμού φθοράς ή προσβολής ενός μετάλλου λόγω της σχετικής κίνησης μεταξύ κάποιου διαβρωτικού ρευστού και της

επιφάνειας του μετάλλου. Σε γενικές γραμμές, αυτή η κίνηση είναι αρκετά ταχεία και σχετίζεται με τα φαινόμενα μηχανικής φθοράς και τριβής.

1.2.3.9. Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress-corrosion cracking) αφορά στη φθορά που προκαλείται στο υλικό ως αποτέλεσμα της ταυτόχρονης παρουσίας εφελκυστικών τάσεων και ενός συγκεκριμένου διαβρωτικού μέσου. Κατά τη διάρκεια του φαινομένου το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του μετάλλου παραμένει άθικτο, ενώ σε κάποιο σημείο εμφανίζονται λεπτές ρωγμές οι οποίες αναπτύσσονται προοδευτικά εντός του όγκου του υλικού.[16]

1.2.3.10. Ευθραυστότητα από υδρογόνο

Η ευθραυστότητα από το υδρογόνο (Hydrogen Embrittlement) είναι η σοβαρή απώλεια ολκιμότητας του μετάλλου όταν εισαχθεί υδρογόνο εντός της μεταλλικής δομής, είτε από αέριο υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, είτε ως ατομικό υδρογόνο που σχηματίζεται ηλεκτρολυτικά κατά τη διάρκεια ηλεκτροαπόθεσης, κατά τη διάρκεια συγκολλήσεων όπου το υδρογόνο είναι παρόν στο υλικό ή την επικάλυψη του ηλεκτροδίου ή απλά ως υγρασία στην επιφάνεια του μετάλλου. Αυτό το υδρογόνο μπορεί είτε να μειώσει την απαιτούμενη ενέργεια για το σχηματισμό ρωγμών υπό πίεση ή να συσσωρευτεί στις άκρες των ρωγμών και να προκαλέσει περαιτέρω πίεση υποβοηθώντας τη διάδοση των ρωγμών.

Τα υλικά υψηλής αντοχής είναι γενικότερα πιο ευαίσθητα στην ευθραυστότητα από υδρογόνο. Συγκεκριμένα οι φερριτικοί και μαρτενσιτικοί χάλυβες, ιδιαίτερα εκείνοι με όριο διαρροής άνω των 130 ksi, είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς.

1.2.3.11. Σπηλαιώδης διάβρωση

Η σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation Corrosion) είναι μια μορφή διάβρωσης που προκαλείται από το σχηματισμό και την κατάρρευση φυσαλίδων αερίου ή ατμού στην επιφάνεια των μετάλλων ή κοντά σε αυτή. Υπό συνθήκες ροής υψηλής ταχύτητας, ιδιαίτερα όταν η ροή είναι τυρβώδης, δημιουργούνται περιοχές υψηλών και χαμηλών πιέσεων. Η σπηλαιώδης διάβρωση συναντάται συνήθως σε αντλίες και έλικες υψηλής ταχύτητας, προσομοιάζει στην διάβρωση εκτριβής και συνήθως συνοδεύεται με δημιουργία βελονισμών.

1.2.3.12. Διάβρωση λόγω τριβής

Η διάβρωση λόγω τριβής (Fretting Corrosion) δημιουργείται μεταξύ δύο επιφανειών οι οποίες είναι σε επαφή και μεταξύ των οποίων υπάρχει σχετική κίνηση. Όταν τουλάχιστον η μία από τις επιφάνειες κινείται σε σχέση με την άλλη, αυτή η σχετική κίνηση δημιουργεί τριβή, λόγω της οποίας αφαιρούνται σταδιακά τα προστατευτικά φιλμ οξειδίων. Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις η παρουσία των περισσότερων προϊόντων διάβρωσης αυξάνει την απομάκρυνση των προστατευτικών φιλμ και οδηγεί σε άμεση τριβή του μετάλλου. Η διάβρωση λόγω τριβής είναι συνήθως συνδυασμός διάβρωσης και φθοράς λόγω τριβής..

1.2.3.13. Ατμοσφαιρική διάβρωση

Στην ατμοσφαιρική διάβρωση (atmospheric corrosion) ως ηλεκτρολύτης χρησιμεύει η υγρασία από τις βροχοπτώσεις, την ομίχλη, τα σταγονίδια θαλασσινού νερού ή άλλες πηγές. Τρεις είναι οι βασικοί παράγοντες που έχουν την μεγαλύτερη επιρροή στον διαβρωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας σε μια δεδομένη τοποθεσία:

- (1) το ποσό του χρόνου που οι εκτεθειμένες επιφάνειες παραμένουν υγρές στη συγκεκριμένη τοποθεσία
- (2) η ποσότητα χλωριόντων από τη θάλασσα που φτάνει στις επιφάνειες και
- (3) το ποσό των βιομηχανικών ρύπων (κυρίως οξέων) που φτάνουν στις επιφάνειες.

Σε όλα τα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα υπάρχει περίσσεια οξυγόνου και έτσι η διάβρωση των περισσότερων μετάλλων σε αυτά δεν περιορίζεται από την ποσότητα του διαθέσιμου οξυγόνου και μπορεί να προχωρήσει ταχέως όταν ο ηλεκτρολύτης είναι παρών. Η διαβρωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας ποικίλει δραστηρικά. Η διαφοράς στο ρυθμό διάβρωσης του χάλυβα σε διαφορετικά περιβάλλοντα, για παράδειγμα, είναι της τάξεως του 100. Σε γενικές γραμμές, λιγότερο διαβρωτικές ατμόσφαιρες βρίσκονται σε άνυδρες θέσεις (π.χ. στην έρημο) και οι πιο διαβρωτικές τοποθεσίες είναι οι βιομηχανικές ή βιομηχανικές / παραθαλάσσιες. Επιπλέον, οι υγρές τροπικές περιοχές είναι πολύ διαβρωτικό τόσο λόγω του χρόνου έκθεσης στην υγρασία, όσο και των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν.[17]

1.2.3.14. Μικροβιακή διάβρωση

Η μικροβιακή διάβρωση (η οποία ονομάζεται επίσης μικροβιολογικά επηρεασμένη διάβρωση Microbiological Corrosion - MIC) είναι μια μορφή διάβρωσης που προκαλείται από την παρουσία και τη δραστηριότητα των μικροβίων. Στις περισσότερες των περιπτώσεων η μικροβιακή διάβρωση δημιουργείται σε θύλακες που σχηματίζονται κάτω από συστάδες

οργανικής ύλης, ανόργανων αλάτων και βιο-εναποθέσεων. Αυτό το βιο-φιλμ δημιουργεί ένα προστατευτικό περιβάλλον (για τους μικροοργανισμούς) όπου οι συνθήκες μπορεί να είναι τέτοιες ώστε να επιταχύνουν τη διάβρωση. [18]

1.2.3.15. Διάβρωση κόπωσης

Η διάβρωση κόπωσης (corrosion fatigue) είναι η μείωση της αντοχής ενός μετάλλου έναντι επαναλαμβανόμενης καταπόνηση όταν εκτεθεί στη συνδυασμένη δράση της μηχανικής καταπόνησης και του διαβρωτικού περιβάλλοντος σε σύγκριση με την επίδραση μόνο της μηχανικής καταπόνησης. Στα υλικά που είναι ευαίσθητα στη διάβρωση μηχανικής καταπόνησης, η αντοχή σε κόπωση είναι πιθανόν να μειώνεται λόγω της ταχείας εξάπλωσης ρωγμών κόπωσης, αφότου αυτές οι ρωγμές φθάσουν το απαιτούμενο μέγεθος για την εκκίνηση διάβρωσης μηχανικής καταπόνησης.

Στα υλικά που δεν είναι τόσο ευπαθή στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, η διάβρωση ενισχύει την διάδοση των ρωγμών μέσω της άμεσης επίθεσης στα άκρα των ρωγμών ή από τον σχηματισμό του κοιλωμάτων. Η διάβρωση κόπωσης είναι συνήθως 4 με 20 φορές πιο σοβαρή σε κυκλικές τάσεις χαμηλής συχνότητας, όπου η αύξηση του απαιτούμενου χρόνου μέχρις ότου επέλθει η αστοχία επιτρέπει μεγαλύτερη διαβρωτική δραστηριότητα.

1.3. Διάβρωση οπλισμού σκυροδέματος (αιτίες – είδη διάβρωσης)

Η διάβρωση του οπλισμού στο σκυρόδεμα είναι (και αυτή) μια ηλεκτροχημική δράση που λαμβάνει χώρα όταν το σκυρόδεμα έχει μια ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω της παρουσίας υγρασίας και ηλεκτρολυτών στους πόρους του. Πρέπει να υπάρχει συνεπώς άνοδος (όπου λαμβάνει χώρα η ανοδική δράση), κάθοδος (όπου συμβαίνει η καθοδική δράση) και ηλεκτρολύτης. Για να καταστεί δυνατή η διάβρωση του σιδηρού οπλισμού στο σκυρόδεμα θα πρέπει να εκπληρώνονται τρεις προϋποθέσεις:

1. Παρουσία οξυγόνου και ανοδική διάλυση του.
2. Ηλεκτρική αγωγιμότητα του σκυροδέματος μέσω του υγρού των πόρων.[19]
3. Μείωση του pH του σκυροδέματος κάτω από 9,5 ή αυξημένη συγκέντρωση χλωριόντων

Κατά κανόνα, ο χάλυβας διατηρεί στην επιφάνειά του το προστατευτικό φιλμ σε pH υψηλότερο του 9,5 και αρχίζει να διαβρώνεται σε περιβάλλον με pH χαμηλότερο από 9. Το

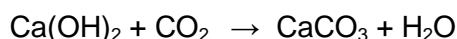
φαινόμενο επηρεάζεται βέβαια και από τα χαρακτηριστικά του χάλυβα και των τοπικών φυσικοχημικών συνθηκών.

Παρά το γεγονός ότι οι ποζολάνες αντιδρούν με το υδροξείδιο του ασβεστίου στο σκυρόδεμα, το pH το σκυροδέματος δεν μεταβάλλεται σημαντικά.[20] [21]

Αναφέρουμε ακολούθως τις βασικές αιτίες αστοχίας του οπλισμού του σκυροδέματος:

1.3.1. Ενανθράκωση

Η ενανθράκωση είναι μια χημική αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας με το υδροξείδιο του ασβεστίου (που παράγεται κατά την ενυδάτωση) στο σκυρόδεμα για το σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου.

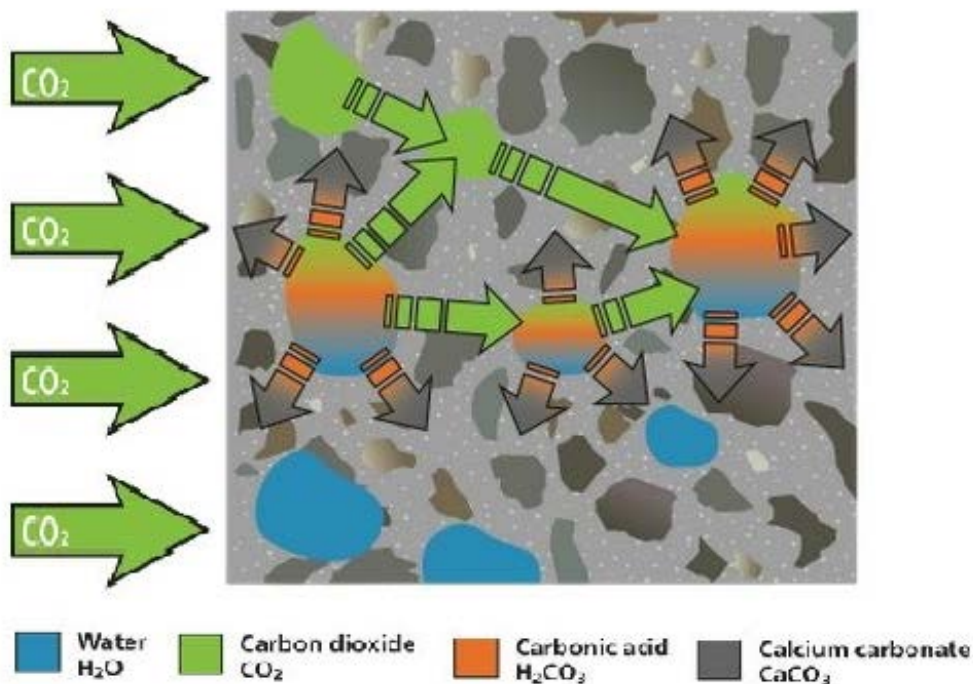


Η διαδικασία της ενανθράκωσης απαιτεί την παρουσία υγρασίας προκειμένου το διοξείδιο του άνθρακα να διαλυθεί στο νερό σχηματίζοντας H_2CO_3 . Αν το σκυρόδεμα είναι πολύ ξηρό ($\text{RH} < 40\%$), το CO_2 δεν μπορεί να διαλυθεί και δεν παρουσιάζεται ενανθράκωση. Αν αντίθετα το σκυρόδεμα είναι πολύ υγρό ($\text{RH} > 90\%$), το CO_2 δεν μπορεί να εισχωρήσει σε αυτό με αποτέλεσμα το σκυρόδεμα να μην υποστεί ενανθράκωση. Οι βέλτιστες συνθήκες για την εμφάνιση ενανθράκωσης είναι σε $\text{RH} 50\%$ (εύρος 40-90%).

Ο τσιμεντοπολτός περιέχει 25-50% κ.β. υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2), το οποίο σημαίνει ότι το pH του νωπού μείγματος είναι τουλάχιστον 12,5. Αντίστοιχα, το pH ενός πλήρως ενανθρακωμένου μείγματος είναι περίπου 7.²²

Όταν το υδροξείδιο του ασβεστίου έχει αφαιρεθεί από το ένυδρο CSH, απελευθερώνεται CaO , το οποίο επίσης θα υποστεί ενανθράκωση. Το ποσοστό της ενανθράκωσης εξαρτάται από το πορώδες και την περιεκτικότητα σε υγρασία του σκυροδέματος. Αυτή η είναι ουσιαστικά η αντιστροφή της χημικής διαδικασίας πύρωσης της ασβέστου που λαμβάνει χώρα σε ένα κλίβανο τσιμέντου. Η ενανθράκωση είναι μια αργή και συνεχής διαδικασία που ξεκινά από την εξωτερική επιφάνεια του σκυροδέματος προς τα μέσα και επιβραδύνεται με την αύξηση του βάθους διάχυσης.

Ο μηχανισμός του φαινομένου της ενανθράκωσης φαίνεται απλοποιημένα στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα2. Σχηματική παρουσίαση της διαδικασίας ενανθράκωσης

Τα προϊόντα της ενανθράκωσης προκαλούν μείωση του πορώδους το οποίο συνεπάγεται αύξηση της μηχανικής αντοχής του σκυροδέματος. Η ενανθράκωση είναι επομένως πλεονέκτημα για το μη οπλισμένο σκυρόδεμα. Ωστόσο, στην περίπτωση του οπλισμένου σκυροδέματος αποτελεί μειονέκτημα, καθώς μειώνει την αλκαλικότητά του. Το αλκαλικό περιβάλλον όπως προαναφέρθηκε, είναι απαραίτητο για την αποτροπή της διάβρωσης του χάλυβα του οπλισμού. Σε σκυρόδεμα που έχει υποστεί ενανθράκωση το pH μειώνεται σε περίπου 7, το οποίο είναι κάτω την τιμή 9,5 (όριο παθητικοποίησης του χάλυβα). Έτσι διαλύεται το λεπτό φιλμ παθητικοποίησης στην επιφάνεια του χάλυβα και προωθείται η διάβρωση.

Σύμφωνα με τις απόψεις ορισμένων ερευνητών το σκυρόδεμα μπορεί να υποβάλλεται σε δύο διακριτούς τύπους / μορφές ενανθράκωσης.[23] Η πρώτη είναι η ατμοσφαιρική ενανθράκωση (weathering carbonation), η οποία αφορά στην παρατεταμένη αντίδραση του ώριμου σκυροδέματος, μετά τη σκλήρυνση με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα. Η δεύτερη μορφή είναι η πρώιμη ενανθράκωση (early age carbonation), όπου οι αντιδράσεις ενανθράκωσης συμβαίνουν παράλληλα με την πρώιμη ενυδάτωση του τσιμέντου μέσω μιας σκόπιμης έκθεσης του νωπού σκυροδέματος σε CO_2 .

1.3.2. Δράση χλωριόντων

1.3.2.1 Πηγές χλωριόντων

Κατά κοινή ομολογία αρκετών ερευνητών, τα χλωριόντα αποτελούν μια από τις βασικές αιτίες διάβρωσης του οπλισμού του σκυροδέματος λόγω της ικανότητάς τους να διεισδύουν και να καταστρέφουν το προστατευτικό φιλμ οξειδίων του σιδήρου μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η παθητικοποίηση του χάλυβα. Τα χλωριόντα μπορεί να προέρχονται είτε από εξωτερικές πηγές όπως θαλασσινό νερό ή άλατα είτε από την ίδια τη μάζα του σκυροδέματος εάν στο μίγμα έχουν χρησιμοποιηθεί αδρανή υλικά από παράκτιες περιοχές ή θαλασσινό νερό. Η διάβρωση λόγω χλωριόντων μάλιστα είναι πιο συνήθης σε περιοχές παράκτιες ή περιοχές που επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιείται αλάτι για αποφυγή δημιουργίας πάγου στο οδόστρωμα. Η επιβλαβής επίδραση των χλωριόντων μπορεί να ξεκινήσει απλά από την παρουσία τους, αλλά μπορεί να ενισχυθεί σε συνδυασμό με την προαναφερθείσα διαδικασία ενανθράκωσης.

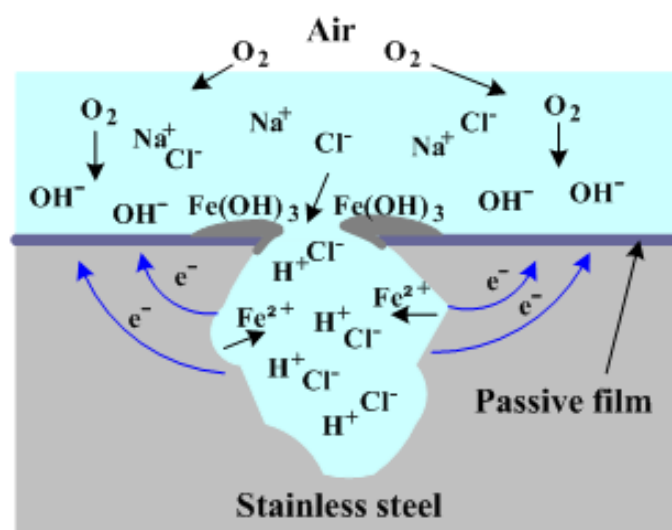
Στο παρελθόν η χρήση του χλωριούχου ασβεστίου ως πρόσμιξη ήταν συνήθης για την προώθηση της ταχείας πήξης του σκυροδέματος. Υπήρχε ταυτόχρονα η πεποίθηση ότι η χρήση του απέτρεπε τη δημιουργία πάγου. Η γενικότερη χρήση αλάτων αποπάγωσης, που χρησιμοποιούνται για τη μείωση του σημείου πήξης του νερού, είναι πιθανώς μια από τις κύριες αιτίες της πρόωρης αστοχίας του οπλισμένο ή προεντεταμένου σκυροδέματος σε γέφυρες, δρόμους και χώρους στάθμευσης. Ωστόσο, η πρακτική αυτή έχει περιοριστεί σημαντικά λόγω των επιβλαβών αποτελεσμάτων της παρουσίας των χλωριόντων. Εναλλακτικά, αξιοποιείται η χρήση ράβδων με επικάλυψη εποξειδικών ρητινών και η εφαρμογή καθοδικής προστασίας η οποία μετριάζει το πρόβλημα σε κάποιο βαθμό. Βρίσκει επίσης εφαρμογή η χρήση ράβδων ενισχυμένων με ίνες πολυμερούς (FRPrebar) που είναι λιγότερο επιρρεπείς σε χλωριόντα.

Μια άλλη σημαντική πηγή ιόντων χλωρίου είναι όπως προαναφέρθηκε το θαλασσινό νερό. Το νερό της θάλασσας περιέχει κατά βάρος περίπου 3,5% άλατα. Αυτά περιλαμβάνουν στο μεγαλύτερο ποσοστό χλωριούχο νάτριο, θειικό μαγνήσιο, θειικό ασβέστιο, και διττανθρακικά άλατα, τα οποία στο νερό διαλύονται σε ελεύθερα ιόντα (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) και μεταφέρονται μέσω της υγρής φάσης από τις τριχοειδείς ρωγμές του σκυροδέματος στο εσωτερικό του.

Πολύ δημοφιλής για οικιακές εφαρμογές κατά την περίοδο 1920-1940 αλλά και μέχρι τη δεκαετία 1970 ήταν η χρήση μαγνησίτη (οξυχλωριούχου μαγνησίου) ως υλικό επίστρωσης δαπέδων. Ο μαγνησίτης δημιουργείται από μίγμα πυρωμένου μαγνησίτη (ανθρακικό ορυκτό πλούσιο σε χλωριόντα) και διαλύματος χλωριούχου μαγνησίου με διάφορες ουσίες πλήρωσης (ξυλάλευρο, πριονίδι, αμίαντο κλπ).[24] Η χρήση του υλικού αυτού γινόταν κυρίως για εξομάλυνση του δαπέδου και ηχοαπορροφητικότητα. Ωστόσο, σε επαφή με την υγρασία, το υλικό αυτό παρήγαγε ένα ασθενές διάλυμα υδροχλωρικού οξέος λόγω της παρουσίας χλωριδίων εντός του μαγνησίτη. Εντέλει, με την πάροδο ορισμένου χρονικού διαστήματος, το διάλυμα αποδείχτηκε ότι προκαλεί διάβρωση των ενσωματωμένων χαλύβδινων ράβδων, κυρίως σε περιοχές με αυξημένα επίπεδα υγρασίας. Η χρήση του σήμερα έχει περιοριστεί σημαντικά, αν όχι εγκαταλειφθεί.

1.3.2.2 Διάβρωση με βελονισμούς

Η διάβρωση με βελονισμούς είναι μια ηλεκτροχημική οξειδο-αναγωγική διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα σε τοπικές κοιλότητες στην επιφάνεια των μετάλλων στα οποία έχει σχηματιστεί ένα επικαλυπτικό φιλμ παθητικοποίησης. Αυτό απαιτεί την ύπαρξη ανόδου, καθόδου και ηλεκτρολύτη μέσω του οποίου διακινούνται τα ιόντα. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην διεπιφάνεια μέταλλου – ηλεκτρολύτη, μέσω του οποίου γίνεται και η μετακίνηση των ιόντων. Η ανοδική και η καθοδική ηλεκτροχημική αντίδραση συμβαίνουν ταυτόχρονα αλλά σε διαφορετικά σημεία του μεταλλικού στοιχείου, ενώ τα ηλεκτρόνια μετακινούνται στον όγκο του στοιχείου. [9]

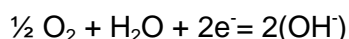


Εικόνα3. Σύνοψη διαδικασίας δημιουργίας κοιλώματος σε διάβρωση με βελονισμούς

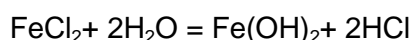
Ανοδική αντίδραση εντός της κοιλότητας:



Όσο το φιλμ παθητικοποίησης δεν έχει διαλυθεί, η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης είναι αρκετά χαμηλή. Όταν όμως το pH πέσει κάτω από 9,5 ή καταστραφεί τοπικά από τη δράση των χλωριόντων, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώθηκαν στην άνοδο κινούνται προς την κάθοδο, όπου λαμβάνουν μέρος στην καθοδική αντίδραση:

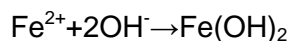


Ως αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων, ο ηλεκτρολύτης εντός της κοιλότητας αποκτά θετικό ηλεκτρικό φορτίο, σε αντίθεση με τον ηλεκτρολύτη που περιβάλλει την κοιλότητα, στον οποίο τα ηλεκτρόνια προσδίδουν επιπλέον φορτίο καθιστώντας τον αρνητικά φορτισμένο. Η θετικά φορτισμένη πλέον κοιλότητα προσελκύει αρνητικά ιόντα χλωρίου Cl^- , αυξάνοντας την οξύτητα του ηλεκτρολύτη σύμφωνα με την αντίδραση:



Το pH του ηλεκτρολύτη (εντός της κοιλότητας) μειώνεται περαιτέρω από 6 σε 2-3, κάτι το οποίο προκαλεί περαιτέρω επιτάχυνση της διαδικασίας διάβρωσης.

Τα ιόντα του μετάλλου από την ανοδική αντίδραση και τα υδροξυλιόντα από την καθοδική μετακινούνται μέσα στον ηλεκτρολύτη και τελικά αντιδρούν προς σχηματισμό στερεών προϊόντων οξείδωσης.



Το σχηματιζόμενο υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου παρουσία οξυγόνου μετατρέπεται σε υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). [25] Τα προϊόντα της διάβρωσης ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), αποθηκεύονται γύρω από την κοιλότητα, περαιτέρω αποκόπτοντας τον ηλεκτρολύτη [26].

Προκειμένου να κατανοηθεί πλήρως και να αξιολογηθεί ο κίνδυνος της διαδικασίας τοπικής διάβρωσης, είναι απαραίτητο να γίνει σαφής διάκριση σε τρεις διαφορετικές φάσεις:

1. Έναρξη δημιουργίας κοιλότητας (οπής)

Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, πολύ δραστικά ιόντα αποσταθεροποιούν τοπικά τα φιλμ παθητικοποίησης οξειδίων (πάχους της τάξεως nm). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το στάδιο έναρξης φτάνει έως τη δημιουργία οπών στο φιλμ οξειδίου με τάξη μεγέθους κάποιων μm.

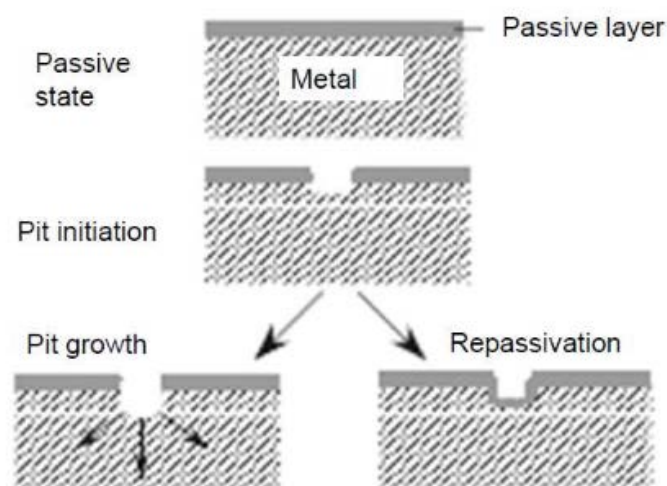
2) Ανάπτυξη κοιλότητας (οπής)

ή

3) Επαναπαθητικοποίηση

Έστω και αν το φιλμ οξειδίων υποστεί εκτεταμένη διάλυση (τάξη μεγέθους επιφάνειας οπών ορισμένων μm), η διάβρωση μπορεί να περιοριστεί αν μια νέα στρώση (φιλμ) οξειδίου σχηματιστεί στην επιφάνεια της οπής. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί όταν στην κοιλότητα δεν παρίσταται και δεν παράγεται κάποιο δραστικό διάλυμα. Στην περίπτωση που το χημικό περιβάλλον είναι αρκετά δραστικό (όξινο), ώστε η επανα-παθητικοποίηση είναι θερμοδυναμικά αδύνατη, η διάβρωση τοπικά θα επεκταθεί σε βάθος μέσω της παραπάνω αυτοκαταλυτικής διαδικασίας. [27]

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται τα στάδια της διαδικασίας τοπικής διάβρωσης, με εκκίνηση το άθικτο φιλμ παθητικοποίησης πάχους κάποιων nm, το οποίο προοδευτικά διαλύεται. Μετά το αρχικό στάδιο, υπάρχει η δυνατότητα καταστολής της διαδικασίας διάλυσης του φιλμ πριν την παραγωγή δραστικού διαλύματος, οπότε επέρχεται επαναπαθητικοποίηση. Σε διαφορετική περίπτωση, επέρχεται ανάπτυξη της κοιλότητας (pit) σε βάθος.



Εικόνα 4. Σχηματική παρουσίαση των φάσεων δημιουργίας κοιλότητας διάβρωσης

1.3.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη δράση των χλωριόντων

Οι βασικοί παράγοντες που ελέγχουν το ρυθμό διείδυσης των χλωριόντων και το χρόνο που τα χλωριόντα υπερβαίνουν το όριο συγκέντρωσης στο χάλυβα ώστε να ξεκινήσει η διάβρωση είναι η αναλογία νερού / τσιμέντου, η επικάλυψη του οπλισμού και ο τύπος της έκθεσης.[28] Πειραματικά έχει αποδειχτεί ότι η έναρξη της διαδικασίας της διάβρωσης, ο απαιτούμενος χρόνος για την εκκίνηση αυτής της διαδικασίας και ο ρυθμός της εξαρτώνται από παράγοντες που επηρεάζονται από τη χημεία του τσιμέντου, ορυκτές προσμίξεις, αναλογία του νερού και περιβαλλοντικές συνθήκες.[29]

Έχουν επίσης αναγνωριστεί ως βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την έναρξη της διάβρωσης η διεπιφάνεια μεταξύ σκυροδέματος και χάλυβα όπως και η κατάσταση της επιφάνειας του χάλυβα. Ειδικότερα, η επιφανειακή κατάσταση του χάλυβα και η παρουσία των κενών αέρα στη διεπιφάνεια σκυροδέματος χάλυβα αναγνωρίστηκαν ως σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη βαθμίδων δυναμικού κατά μήκος της επιφάνειας του χάλυβα. Οι διαφορές δυναμικού μεταξύ των πιο καθοδικών και ανοδικών περιοχών της επιφάνειας των ράβδων ευνοούν τη μετανάστευση χλωρίου κατά μήκος της διεπιφάνειας προς τις ανοδικές περιοχές, όπου τα υψηλής συγκέντρωσης ιόντα χλωρίου διευκολύνουν τη διάλυση του φιλμ παθητικοποίησης του οπλισμού και τελικά εκκινούν τη διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion).

Σε σχετικές έρευνες ανακαλύφθηκε ότι η διάβρωση ξεκινούσε σχεδόν αποκλειστικά σε ράβδους με ανομοιογενή mill-scale και κατά προτίμηση σε θέσεις κενών αέρος. Όσον αφορά στα κενά αέρος, οι διαφορές στην περιεκτικότητα οξυγόνου μεταξύ της επιφάνειας του χάλυβα που βρίσκονται τα κενά και των γειτονικών περιοχών που καλύπτονται με τα προϊόντα ενυδάτωσης, είναι πιθανόν να ευνοήσουν τη συγκέντρωση χλωριόντων και τη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου στη ζώνη επαφής.

Η μικροδομή της διεπιφάνειας σκυροδέματος – χάλυβα παίζει σημαντικό ρόλο στα πρώτα στάδια της διάβρωσης με βελονισμούς:

Πριν την από-παθητικοποίηση του χάλυβα, επηρεάζει την κίνηση των χλωριόντων προς τις προτιμώμενες θέσεις συσσώρευσής τους και αργότερα τη ρύθμιση της ροής των ιόντων μέσα και έξω από τα σημεία δημιουργίας βελονισμών.

Μετά την έναρξη της δημιουργίας βελονισμών, το ρεύμα διάβρωσης ρυθμίζεται κυρίως από την δυνατότητα των ιόντων υδροξειδίου που δημιουργούνται στις καθοδικές περιοχές να ρέουν προς την άνοδο (ωμικός έλεγχος) και των ιόντων να διαχέονται μέσα και έξω από τα σημεία των βελονισμών (ανοδικός έλεγχος)[30].

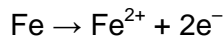
Καθώς η διάβρωση προχωρά, τα προϊόντα διάβρωσης συσσωρεύονται γύρω από το χαλύβδινο οπλισμό. Μετά την διάρρηξη του σκυροδέματος γύρω από το διαβρωμένο οπλισμό, παρατηρήθηκε ότι τα προϊόντα διάβρωσης περιείχαν υδροξείδιο του σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ένυδρο χλωριούχο σίδηρο ($\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και μαύρο οξειδίο του σιδήρου (Fe_3O_4). Η ακριβής αναλογία των σχηματιζόμενων προϊόντων εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου, του νερού και των ιόντων χλωρίου, αλλά το αποτέλεσμα είναι ουσιαστικά το ίδιο. Αυτά τα προϊόντα διάβρωσης καταλαμβάνουν από 2 έως 14 φορές τον όγκο του αρχικού χάλυβα, δημιουργώντας τάσεις στο εσωτερικό του σκυροδέματος, επαρκείς ώστε να προκαλέσουν ρωγμές σε αυτό. Η διάδοση των ρωγμών οδηγεί περαιτέρω σε θρυμματισμό (spalling) και αποκόλληση (delamination) του σκυροδέματος [31].

1.3.2.4 Μηχανισμός δράσης χλωριόντων

Η διείσδυση των χλωριόντων είναι μια διαδικασία που λαμβάνει χώρα στους πόρους του σκυροδέματος όταν υπάρχει παρουσία νερού. Τα χλωριόντα διεισδύουν στους πόρους του είτε μέσω διάχυσης είτε μέσω τριχοειδούς απορρόφησης του επιφανειακού νερού στο οποίο διαλύονται, είτε με συνδυασμό των δυο αυτών μηχανισμών [32].

Γενικά, τα χλωριόντα αντιδρούν με το αργιλικό ασβέστιο και τον αργιλιούχο ασβεστοφερρίτη $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ στο σκυρόδεμα για να σχηματίσουν αδιάλυτα χλωρο-αργιλικά και χλωρο-φερριτικά άλατα ασβεστίου, στα οποία τα χλωριόντα βρίσκονται δεσμευμένα σε μη δραστηκή μορφή. Ωστόσο, η αντίδραση σχηματισμού τους δεν είναι ποτέ πλήρης και ορισμένα ενεργά χλωριόντα παραμένουν σε διάλυμα στην υδατική φάση στο σκυρόδεμα. Όταν τα χλωριόντα στην υδατική φάση βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα, ο ρυθμός διάβρωσης είναι πολύ μικρός. Σε υψηλότερη συγκέντρωση όμως, η πιθανότητα σημαντικής διάβρωσης αυξάνει καθώς τα χλωριόντα σε διάλυμα έχουν τη δυνατότητα να προωθήσουν τη διάβρωση του χάλυβα [33].

Ο ρυθμός εξέλιξης της διεργασίας της διάβρωσης εξαρτάται από την ύπαρξη οξυγόνου και νερού. Η τοπική οξειδοτικότητα της ανοδικής πλευράς, λόγω υδρόλυσης του χλωριούχου σιδήρου εκκινεί τη διαδικασία διάβρωσης του χάλυβα. Όταν η συγκέντρωση χλωριόντων υπερβεί την κρίσιμη τιμή έναρξης της διάβρωσης, ξεκινά η ανοδική αντίδραση, η οποία περιλαμβάνει τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Τα ανιόντα χλωρίου προκαλούν τοπική διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) που τελικά εξελίσσεται σε γενικευμένη διάβρωση των οπλισμών χάλυβα.

1.3.2.5 Διαπερατότητα σκυροδέματος από τα χλωριόντα

Με βάση πειραματικά αποτελέσματα εντοπίστηκε ότι τα ακόλουθα χαρακτηριστικά του σκυροδέματος επηρεάζουν τη διαπερατότητα των χλωριόντων μέσα σε αυτό [34]:

1. Ο λόγος Νερού / Τσιμέντου:

- Ο λόγος Ν/Τ σχετίζεται με τη μεταβολή διαπερατότητας των χλωριόντων μέσα από το σκυρόδεμα και μάλιστα όσο ο λόγος αυξάνεται, η διαπερατότητα των χλωριόντων αυξάνεται, αφού ισχύει η σχέση υψηλός Ν/Τ → υψηλό πορώδες.
- Η ηλικία του σκυροδέματος για τον ίδιο λόγο Ν/Τ σχετίζεται με τη μεταβολή της διαπερατότητας των χλωριόντων μέσα από το σκυρόδεμα, κάτι το οποίο είναι λογικό αφού όσο μεγαλύτερη είναι η συντήρηση του σκυροδέματος σε νερό, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενυδάτωση του σκυροδέματος και επομένως έχουμε μεγαλύτερη μείωση του πορώδους. Έτσι, όσο μεγαλύτερη η ηλικία του σκυροδέματος, τόσο μειώνεται η διαπερατότητα των χλωριόντων σε αυτό.
- Ο λόγος Ν/Τ σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με την μεταβολή της αντοχής του σκυροδέματος σε θλίψη, αφού υψηλός λόγος Ν/Τ οδηγεί σε υψηλό πορώδες και επομένως η θλίψη του σκυροδέματος είναι ευκολότερη.

2. Ηλικία σκυροδέματος

Η ηλικία του σκυροδέματος για τον ίδιο λόγο Ν/Τ σχετίζεται ανάλογα με τη μεταβολή της αντοχής σε θλίψη, αφού όσο μεγαλύτερη η ηλικία του σκυροδέματος, τόσο μικρότερο το πορώδες του και επομένως τόσο μεγαλύτερη η αντοχή του.

3. Τύπος τσιμέντου

Τα σύνθετα τσιμέντα CEMII 42.5 και CEMII 32.5 εξαιτίας της ποζολάνης που περιέχουν, παρουσιάζουν μείωση του πορώδους του σκυροδέματος σε μεγαλύτερο βαθμό από το CEMI 52.5 και μάλιστα όσο η ηλικία του σκυροδέματος μεγαλώνει,

τόσο η ποζολάνη μειώνει το πορώδες του σκυροδέματος, κάτι που συνεπάγεται τη μείωση της διαπερατότητάς του.

4. Αντοχή σκυροδέματος

Αύξηση της αντοχής συνεπάγεται τη μείωση της διαπερατότητας. Αυτή η ιδιότητα του σκυροδέματος μπορεί να αποτελέσει κριτήριο για την εκτίμηση της διαπερατότητας του σκυροδέματος σε χλωριόντα καθώς και το βαθμό προστασίας του οπλισμού από το σκυρόδεμα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η συνδυαστική δράση των δύο παραπάνω μηχανισμών (ενανθράκωση και δράση χλωριόντων) είναι ιδιαίτερη επικίνδυνη για τον οπλισμό του σκυροδέματος, καθώς σε σκυρόδεμα με υψηλό pH, η απαιτούμενη συγκέντρωση χλωριόντων για την εκκίνηση της διαβρωτικής διαδικασίας είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη σε ενανθρακωμένο σκυρόδεμα. Στην Ελλάδα συγκεκριμένα, συχνά συνυπάρχουν και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί διάβρωσης του οπλισμού του σκυροδέματος. Η διάβρωση από χλωριόντα είναι πολύ πιθανή κυρίως στις παράλιες περιοχές ενώ η πιθανότητα ενανθράκωσης είναι αυξημένη στις αστικές περιοχές [35].

1.3.3. Αλκαλοπυριτική αντίδραση (ASR)

Αυτή η αντίδραση λαμβάνει χώρα ανεξάρτητα από την παρουσία οπλισμού στο σκυρόδεμα. Είναι μία αντίδραση της άμορφης πυριτίας (οξειδίο πυριτίου υψηλής εσωτερικής ενέργειας που βρίσκεται π.χ. στον χαλκηδόνιο, τον πυριτόλιθο, τον πυριτικό ασβεστόλιθο κλπ) η οποία κάποιες φορές παρίσταται στα αδρανή, με τα ιόντα υδροξυλίου (OH⁻) στο διάλυμα των πόρων του τσιμέντου. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του τσιμέντου Portland εξηγούν την παρουσία αλκαλίων στο τσιμέντο, που τυπικά κυμαίνονται από 0.2-1.5%, εκφρασμένα σε ισοδύναμο Na₂O. Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε αλκάλια του τσιμέντου, το pH του νερού των πόρων στα κανονικά σκυροδέματα είναι 12.5-13.5 [36].

Το οξειδίο του πυριτίου χαμηλής κρυσταλλικότητας (SiO₂) διαλύεται και διασπάται σε υδάτινο περιβάλλον με υψηλό pH (12,5 - 13,5). Το διαλυτό πλέον πυριτικό οξύ αντιδρά στο νερό των πόρων με το υδροξείδιο του ασβεστίου (πορτλαντίτη) παρόντα στον τσιμεντοπολτό, σχηματίζοντας διασταλτικό ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (CSH). Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι ως εξής:



Η αλκαλοπυριτική αντίδραση προκαλεί εντοπισμένη διόγκωση, υπεύθυνη για τη δημιουργία εσωτερικών τάσεων και ρωγμών. Οι συνθήκες που θα πρέπει να εξασφαλίζονται προκειμένου να λάβει χώρα αυτή η αντίδραση είναι οι εξής:

- Τα αδρανή να περιλαμβάνουν συστατικά δραστικά σε αλκαλικό περιβάλλον (άμορφη πυριτία)
- Επαρκής ποσότητα ιόντων υδροξυλίου (OH^-)
- Επαρκής υγρασία, δηλαδή σχετική υγρασία μέσα στο σκυρόδεμα πάνω από 75%.

1.3.3.1 Μηχανισμός αλκαλοπυριτικής αντίδρασης

Η αλκαλοπυριτική αντίδραση σχηματίζει ένα gel που διογκώνεται, καθώς αντλεί το νερό από τον περιβάλλοντα τσιμεντοπολτό. Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι εξαιρετικά υδρόφιλα. Με την απορρόφηση του νερού, αυτά τα gel μπορεί να διεγείρουν πίεση, διαστολή και ρηγμάτωση των αδρανών υλικών και του περιβάλλοντα τσιμεντοπολτού. Η αντίδραση μπορεί να απεικονιστεί ως μια διαδικασία δύο σταδίων:

1. αλκάλιο + δραστική πυριτία → αλκαλοπυριτικό gel
2. αλκαλοπυριτικό gel + υγρασία → διαστολή

Η παρουσία του gel δεν σημαίνει κατ' ανάγκη ότι η ASR θα αποβεί καταστροφική για το σκυρόδεμα. Ορισμένα gel διαστέλλονται ελάχιστα ή καθόλου και σε αυτή την περίπτωση δεν δημιουργούν προβλήματα. Ωστόσο τα gel υψηλής διόγκωσης μπορεί να προκαλέσουν εσωτερικές τάσεις που να υπερβαίνουν την αντοχή σε εφελκυσμό του σκυροδέματος, κάτι το οποίο οδηγεί σε ρηγματώσεις. Ο ρυθμός μετακίνησης της υγρασίας των πόρων στην περιοχή της αντίδρασης και η θερμοκρασία επίσης επηρεάζουν τις τάσεις διαστολής [37].

1.3.4. Θειικά ιόντα

Όταν η συγκέντρωση των θειικών ιόντων (SO_4^-) στο έδαφος ή στα υπόγεια ύδατα είναι επαρκής, αυτά μπορούν να αντιδράσουν με το τσιμέντο Portland στο σκυρόδεμα προκαλώντας το σχηματισμό μεγαλομοριακών προϊόντων που μπορεί να οδηγήσουν λόγω διόγκωσης σε πρόωρη αστοχία της δομής. Η πιο χαρακτηριστική διάβρωση αυτού του τύπου είναι σε πλάκες από σκυρόδεμα και στοιχεία θεμελίωσης όπου η συγκέντρωση των θειικών ιόντων, μέσω εναλλαγής ύγρανσης και ξήρανσης, αυξάνεται. Με την αύξηση της συγκέντρωσης, ξεκινά η αντίδρασή τους με το τσιμέντο Portland. Η αύξηση της συγκέντρωσης θειικών ιόντων είναι πολύ βραδύτερη στη μάζα του εδάφους και εξαρτάται ιδιαίτερα από την αρχική ποσότητα των θειικών στο φυσικό έδαφος.

1.3.5. Δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων και γαλβανικών μακροστοιχείων

Η ανοδική και η καθοδική δράση συμβαίνουν ταυτόχρονα στην επιφάνεια του χάλυβα. Ένα μέρος της επιφάνειάς του λειτουργεί σαν άνοδος και άλλο σαν κάθοδος. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων σε μικρές περιοχές της επιφάνειας του χάλυβα και είναι αποτέλεσμα της παραγωγικής διαδικασίας του. Ο δομικός χάλυβας είναι ένα κράμα, κατά τη διαδικασία παραγωγής του οποίου εμφανίζονται ανομοιομορφίες μικρής κλίμακας στη σύσταση, ανωμαλίες ή οξειδία στην επιφάνεια των ράβδων κ.λ.π. τα οποία είναι αιτίες ανάπτυξης γαλβανικών στοιχείων μικρής κλίμακας. Τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία παρουσιάζουν διαφορετικό δυναμικό σε σχέση με τις γειτνιάζουσες περιοχές του χάλυβα (της τάξεως μερικών δεκάδων mV).

Αντίθετα, τα γαλβανικά μακροστοιχεία (ή μακροσκοπικά γαλβανικά στοιχεία) εμφανίζονται σε μεγαλύτερες περιοχές του μετάλλου και οφείλονται στο σύνολο της σύστασης και λειτουργίας του σκυροδέματος και όχι μόνο στο χάλυβα. Αιτίες δημιουργίας του μπορεί να είναι π.χ. η επαφή επιψευδαργυρωμένου ή ανοξειδωτού με κοινό δομικό χάλυβα, διαφορετική υγρασία σε μια περιοχή του οπλισμένου σκυροδέματος από άλλη, περιοχή οπλισμένου σκυροδέματος αεριζόμενη δίπλα σε μη αεριζόμενη, μεταξύ περιοχών με μεγάλη διαφορά στο pH ή μεταξύ περιοχών σε περιβάλλοντα με μεγάλη διαφορά περιεκτικότητας σε χλωριόντα. Τα μακροσκοπικά γαλβανικά στοιχεία εμφανίζονται σε μεγάλες περιοχές του χάλυβα και παρουσιάζουν διαφορά δυναμικού της τάξεως εκατοντάδων mV. Επίσης, η δράση τους προστίθεται σε αυτή των τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Για τους λόγους αυτούς η παρουσία τους είναι σημαντική στη διάβρωση του οπλισμού του σκυροδέματος [19].

1.4. Αποτελέσματα διάβρωσης οπλισμού

Η μείωση της ενεργής διατομής του χάλυβα αποτελεί ένα από τα βασικά αποτελέσματα της διάβρωσης του οπλισμού. Η ελάττωση της μάζας του χάλυβα είναι ίση μ' αυτή που μετατρέπεται σε σκουριά. Η μείωση της διατομής του χάλυβα όπως είναι αναμενόμενο έχει αρνητικά αποτελέσματα στη στατική επάρκεια της κατασκευής, εγκυμονώντας περαιτέρω κινδύνους για της κατασκευή. Ταυτόχρονα με την μείωση της διατομής, ωστόσο, επέρχεται και δυσανάλογη μείωση της ολκιμότητας του υλικού.

Τα οξειδία του σιδήρου που αποτελούν τα βασικά προϊόντα διάβρωσης (Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 κλπ) έχουν όγκο 2 έως 6 φορές μεγαλύτερο απ' αυτόν του σιδήρου. Αυτό έχει ως συνέπεια η

σκουριά που σχηματίζεται στην επιφάνεια της ράβδου να έχει μεγαλύτερο όγκο από το χάλυβα από τον οποίο έχει σχηματιστεί και να προκαλεί μεγάλες εσωτερικές τάσεις στο περιβάλλον σκυροδέμα, προκαλώντας τελικά ρηγμάτωση σε αυτό. Αυτή μειώνει τη συνάφεια μεταξύ οπλισμού και σκυροδέματος και επιτρέπει περαιτέρω διάβρωση του οπλισμού. Επιπλέον, οι ρηγματώσεις αυξάνουν την διαπερατότητα του σκυροδέματος σε CO₂, με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα στην ενανθράκωση και την επιτάχυνση της διάβρωσης του οπλισμού.

Συνεπώς, τα περισσότερα προβλήματα που προκύπτουν από τη διάβρωση του χάλυβα στο σκυροδέμα δεν οφείλονται άμεσα στην απώλεια χάλυβα, αλλά στη δημιουργία οξειδίων / προϊόντων διάβρωσης τα οποία εν τέλει οδηγούν στη δημιουργία ρωγμών και θρυμματισμό του σκυροδέματος. Οι δομικές αστοχίες των κατασκευών από οπλισμένο σκυροδέμα λόγω διάβρωσης δεν είναι συχνές. Το πιο κοινό πρόβλημα που προκαλείται από τη διάβρωση είναι ο θρυμματισμός της επικάλυψης σκυροδέματος (spalling), που έχει προκαλέσει ορισμένα θανατηφόρα ατυχήματα στην πρόσφατη ιστορία. Έχει διατυπωθεί η θεωρητική άποψη ότι απώλεια μικρότερη των 100 μm διατομής χάλυβα επαρκεί για την εκκίνηση δημιουργίας ρωγμών και το θρυμματισμό του σκυροδέματος. Η πραγματική ποσότητα που απαιτείται, ωστόσο, εξαρτάται από τη γεωμετρία από την άποψη κάλυψης, εγγύτητας στις γωνίες, διάμετρο και απόσταση μεταξύ ράβδων αλλά και από το ρυθμό διάβρωσης [38].

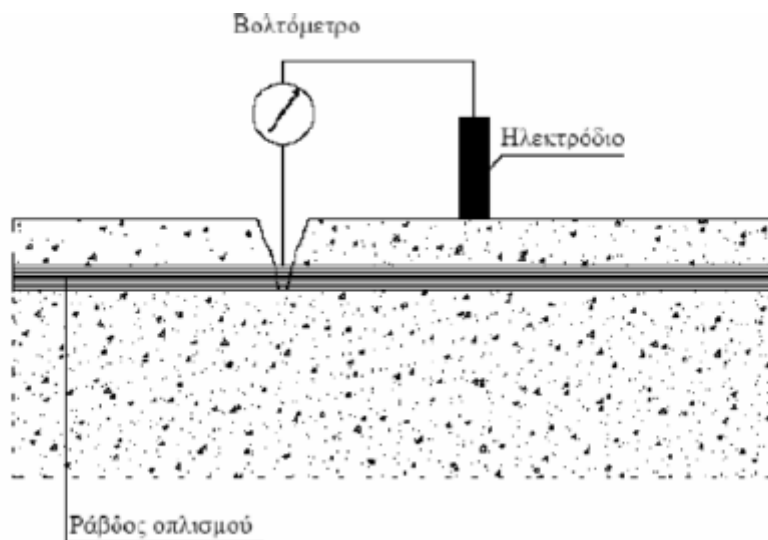
1.5. Αποτίμηση του βαθμού διάβρωσης του οπλισμού

Για να εκτιμηθεί η διάβρωση των οπλισμών σε μια κατασκευή είναι απαραίτητο να ληφθούν υπ' όψιν οι ιδιαιτερότητες της κατασκευής αυτής και συνεπώς να διενεργηθεί αυτοψία. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ρωγμές λόγω διάβρωσης είναι παράλληλες προς τους οπλισμούς. Έτσι, η συχνά μεγάλου εύρους ρηγμάτωση κατά μήκος της δοκού ή του υποστυλώματος (συνήθως κοντά σε γωνία της διατομής) είναι χαρακτηριστικό (αλλά τελικό) σημάδι διάβρωσης των ράβδων. Μετά την αυτοψία, σε κατάλληλα επιλεγμένες θέσεις γίνονται δοκιμές ώστε να εξετασθεί ο βαθμός διάβρωσης των ράβδων, να μετρηθεί η επικάλυψη, να εκτιμηθεί ο βαθμός ενανθράκωσης (με ψεκασμό διαλύματος φαινολοφθαλείνης) και να διαπιστωθεί η ύπαρξη χλωριόντων (με ψεκασμό με κατάλληλο χρωματικό δείκτη ή με εργαστηριακή μέθοδο) [39].

Πολλές φορές απαιτείται να γνωρίζουμε την κατάσταση διάβρωσης του χάλυβα του σκυροδέματος, προκειμένου να αποφασίσουμε αν απαιτείται να ληφθούν μέτρα προστασίας. Ο κίνδυνος διαβρώσεως του χάλυβα μπορεί να ελεγχθεί μετρώντας το ελεύθερο δυναμικό

του χάλυβα [40]. Με βάσει τα αποτελέσματα του ελεύθερου δυναμικού διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

- Όταν $E > -200 \text{ mVcse}$, κατά πιθανότητα 90% δεν συμβαίνει διάβρωση.
- Όταν $E < -350 \text{ mVcse}$, κατά πιθανότητα 90% συμβαίνει διάβρωση.
- Όταν $-200 \text{ mVcse} > E > -350 \text{ mVcse}$, δεν είναι βέβαιο αν συμβαίνει ή όχι διάβρωση.



Εικόνα 5. Σχηματική παράσταση διάταξης εκτίμησης διάβρωσης οπλισμού του σκυροδέματος

1.6. Μέθοδοι προστασίας οπλισμού σκυροδέματος από διάβρωση

Προκειμένου να αποφευχθούν τα αρνητικά αποτελέσματα της διάβρωσης, είναι απαραίτητο να γίνουν επεμβατικές ενέργειες στις κατασκευές οπλισμένου σκυροδέματος, οι οποίες έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές τόσο σε υπάρχουσες κατασκευές, όσο και κατά τη φάση του σχεδιασμού. Οι ενέργειες αυτές αφορούν σε επεμβάσεις στο περιβάλλον, στο σκυρόδεμα, στον οπλισμό ή συνδυαστικά.

Η εφαρμογή κατάλληλης ή συνδυασμού καταλλήλων μεθόδων προστασίας, ανάλογα με την κατασκευή, αποβλέπει στην ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης μέσω της μεταβολής των θερμοδυναμικών ή των κινητικών στοιχείων της διαβρωτικής δράσης. Οι κυριότερες μέθοδοι προστασίας αφορούν σε :

- Τροποποιήσεις του μετάλλου
- Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος

- Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου-περιβάλλοντος
- Τροποποιήσεις της παραγωγικής διεργασίας [41]

1.6.1. Τροποποίηση του μετάλλου

Η αντίσταση σε διάβρωση σε συγκεκριμένο περιβάλλον που προβάλλει ένα μέταλλο, μπορεί να βελτιωθεί με συγκεκριμένες διεργασίες που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασής του, της δομής ή των εσωτερικών τάσεων του υλικού κλπ.

Η επέμβαση στη σύσταση του υλικού (κραματοποίηση) αυξάνει την αντίσταση σε διάβρωση. Επιπλέον, για βελτίωση των ιδιοτήτων έναντι της διάβρωσης στα μέταλλα εφαρμόζονται και διεργασίες καθαρισμού, θερμικές κατεργασίες, ανόπτηση για εξάλειψη των εφελκυστικών τάσεων ή εισαγωγή θλιπτικών τάσεων κλπ.

Στην περίπτωση του οπλισμένου σκυροδέματος, είναι συχνή η χρήση ειδικών χαλύβων (επιψευδαργύρωση του χάλυβα, ανοξειδωτοί χάλυβες ή επικαλύψεις).

Η επιψευδαργύρωση προστατεύει το χάλυβα από την ατμοσφαιρική διάβρωση και τη διάβρωση από ορισμένα είδη νερού. Στο αλκαλικό περιβάλλον του σκυροδέματος ο ψευδάργυρος αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζοντας ένα προστατευτικό επικαλυπτικό στρώμα. Το απαιτούμενο πάχος επιψευδαργύρωσης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του χάλυβα και τη διαδικασία επιψευδαργύρωσης, κατά την οποία ο χάλυβας αρχικά καλύπτεται από ένα κράμα Fe-Zn και στη συνέχεια επικάθεται το επίστρωμα ψευδαργύρου. Εξαιτίας του ότι ο Zn διαβρώνεται σε περιβάλλοντα με $pH > 12$, στο αρχικά ισχυρά αλκαλικό σκυρόδεμα καταναλώνεται μια στρώση ψευδαργύρου. Με την ενανθράκωση ωστόσο, ο Zn λειτουργεί προστατευτικά προς το χάλυβα διαβρωνόμενος ο ίδιος. Επιπλέον, σε περιβάλλον χλωριόντων ο ψευδάργυρος προστατεύει το χάλυβα μέχρις η συγκέντρωση των Cl^- υπερβεί τα $1.5 \text{ g} / 100 \text{ g}$ τσιμέντου, ενώ το αντίστοιχο όριο για το χάλυβα είναι $0.4 \text{ g} / 100 \text{ g}$ τσιμέντου. Το κόστος του επιψευδαργυρωμένου είναι 1.5 – 2 φορές υψηλότερο του κοινού δομικού χάλυβα.

Οι ανοξειδωτοί χάλυβες επίσης εφαρμόζονται αντί των κοινών χαλύβων καθώς παρουσιάζουν προφανώς αυξημένη αντοχή στη διάβρωση αλλά καλύπτουν ταυτόχρονα τις απαραίτητες μηχανικές ιδιότητες. Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων (ωστενιτικοί, φερριτικοί και μαρτεσινιτικοί), από τους οποίους οι ωστενιτικοί χάλυβες είναι οι πιο κατάλληλοι για χρήση οπλισμού στο σκυρόδεμα. Η επιλογή συγκεκριμένου τύπου ανοξειδωτου χάλυβα για τον οπλισμό εξαρτάται από παραμέτρους

όπως η διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος, αν απαιτούνται συγκολλήσεις, οι παραλαμβανόμενες τάσεις, θερμοκρασία κ.λ.π.

1.6.3. Τροποποίηση του περιβάλλοντος

Οι κυριότεροι τρόποι επέμβασης στο περιβάλλον για προστασία από διάβρωση είναι οι εξής (υπό την προϋπόθεση ότι το περιβάλλον είναι περιορισμένο):

- Απομάκρυνση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών ουσιών από το νερό με κατεργασία υπό κενό, με κορεσμό με αδρανές αέριο ή με προσθήκη ουσιών που δεσμεύουν το οξυγόνο. Δεν συνίσταται στα παθητικά μέταλλα και κράματα
- Απομάκρυνση των οξέων με εξουδετέρωση (εκτός από τις περιπτώσεις οξέων αδρανών σε υψηλές συγκεντρώσεις)
- Ελάττωση της θερμοκρασίας (στην πλειοψηφία των περιπτώσεων μειώνει το ρυθμό διάβρωσης)
- Ελάττωση της ταχύτητας ροής εκτός γενικά από τα παθητικά μέταλλα
- Απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από το νερό ή τον αέρα
- Ελάττωση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντα αέρα
- Απομάκρυνση του νερού από τον αέρα με αφύγρανση
- **Χρησιμοποίηση αναστολέων**

1.6.3.1. Αναστολείς διάβρωσης

Οι αναστολείς διάβρωσης είναι χημικές ενώσεις, που όταν προστεθούν στο σκυρόδεμα σε μικρές συγκεντρώσεις, έχουν την ικανότητα να επιβραδύνουν το ρυθμό διάβρωσης των οπλισμών. Οι αναστολείς διάβρωσης μπορούν να επηρεάσουν είτε τις ανοδικές, είτε τις καθοδικές αντιδράσεις, είτε και τις δύο. Οι αναστολείς, γενικά, είναι ενεργοί σε μικρές συγκεντρώσεις και ο μηχανισμός της δράσης τους έχει διευκρινιστεί σε λίγες μόνο, περιπτώσεις. Θα πρέπει ωστόσο να γίνεται σαφής διάκριση μεταξύ των αναστολέων διάβρωσης και άλλων προσθέτων του σκυροδέματος τα οποία βελτιώνουν την αντοχή σε διάβρωση του σκυροδέματος.

Ένας αναστολέας διάβρωσης παρατείνει τη διάρκεια ζωής της κατασκευής χάρη στην χημική / ηλεκτροχημική αλληλεπίδραση με τον οπλισμό. Ωστόσο, άλλες ουσίες που μπορεί να εμποδίζουν την έναρξη της διάβρωσης ή να μειώνουν το ρυθμό της εν εξελίξει διάβρωσης μέσω επιφανειακής δράσης (π.χ. υδροφοβίωσης) ή οι προσμίξεις που μειώνουν το πορώδες

του σκυροδέματος (π.χ. ιπτάμενη τέφρα, πυριτική παιπάλη, πρόσμικτα στεγανοποίησης κ.λπ.) δεν θεωρούνται αναστολείς της διάβρωσης. [42]

Θα πρέπει να διευκρινιστεί εδώ ότι οι αναστολείς διάβρωσης δεν σταματούν εντελώς τη διάβρωση, αλλά μάλλον αυξάνουν το χρόνο που απαιτείται για την έναρξη της διαδικασίας και μειώνουν το ρυθμό της διάβρωσης.

Η χρήση των αναστολέων διάβρωσης ως προσμίξεις στο σκυρόδεμα είναι σχετικά πρόσφατη. Αυτό καθώς κατά το παρελθόν υπήρχε διστακτικότητα ως προς τη χρήση τους διότι δεν υπήρχε δυνατότητα αλλαγής τους σε περίπτωση που ήταν μη αποτελεσματικοί, αναπλήρωσης σε περίπτωση κατανάλωσής τους ή απομάκρυνσης σε περίπτωση που είχαν επιβλαβή επίδραση.[43] Ωστόσο, η ευελιξία που παρέχουν οι αναστολείς διάβρωσης όσον αφορά στη δοσολογία και τη συμβατότητά τους με όλες τις περιπτώσεις κατασκευών, τους καθιστούν χρήσιμο εργαλείο για την προστασία του οπλισμού από τη διάβρωση. [44]

Αναφέρονται δύο μειονεκτήματα όσον αφορά τους αναστολείς διάβρωσης. Πρώτον, σε υπάρχουσες κατασκευές με ήδη διαβρωμένο οπλισμό, ο αναστολέας μπορεί να μην παραμείνει στην περιοχή που απαιτείται επιπλέον προστασία, με ενδεχόμενο αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσής του σε τιμή χαμηλότερη από την απαιτούμενη. Δεύτερον, όταν χρησιμοποιείται σε περιορισμένη περιοχή, κατά μήκος π.χ. μιας συνεχούς ράβδου, υπάρχει πιθανότητα ανάπτυξης μικρογαλβανικού στοιχείου. [45]

Μια ταξινόμηση των αναστολέων που στηρίζεται στο είδος της πόλωσης που επηρεάζουν είναι ως εξής :

- Ανοδικοί αναστολείς: επιβραδύνουν την ανοδική δράση αυξάνοντας την ανοδική πόλωση
- Καθοδικοί αναστολείς: επιβραδύνουν τη δράση της αναγωγής των οξειδωτικών
- Μικτοί αναστολείς: επιβραδύνουν και την ανοδική και την καθοδική δράση προκαλώντας μικρή μόνο μεταβολή του δυναμικού.

Μια επιπλέον ταξινόμηση η οποία συνδυάζει την επηρεαζόμενη (ανοδική ή καθοδική) δράση και τον μηχανισμό των αναστολέων διάβρωσης είναι στις εξής κατηγορίες:

- Ανοδικοί αναστολείς: Τα υλικά αυτά αναστέλλουν τη διάβρωση, σταθεροποιώντας το προστατευτικό φιλμ του οπλισμού και το οποίο έχει τη τάση να διασπάται όταν

ανεβαίνει η περιεκτικότητα των χλωριόντων. Χαρακτηριστικό δείγμα τέτοιων αναστολέων είναι αυτοί που περιέχουν νιτρώδες ασβέστιο και οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε κονιάματα επισκευών. Το νιτρώδες ασβέστιο όμως έχει σαν παράπλευρη δράση την επιτάχυνση της πήξης και θα πρέπει να λαμβάνονται μέτρα για την αποφυγή φαινομένων «άμεσης πήξης (flash setting).

- Καθοδικοί αναστολείς: Αυτοί προσροφώνται από τον οπλισμό και σχηματίζουν στην επιφάνειά του ένα φράγμα στη μείωση οξυγόνου, που είναι η κύρια αιτία καθοδικής αντίδρασης του χάλυβα στο σκυρόδεμα. Όμως, οι πιο πολλοί καθοδικοί αναστολείς, όπως οι αμίνες και τα φωσφορικά, έχουν σαν αποτέλεσμα τη μεγάλη επιβράδυνση της πήξης του σκυροδέματος.
- Οργανικοί αναστολείς: Ονομάζονται επίσης και προσροφητικοί αναστολείς διάβρωσης και η δράση τους συνδυάζει ανοδική και καθοδική προστασία. Τυπικό είδος αυτών των αναστολέων είναι οι οργανικές αμίνες όπως π.χ. οι αμινοαιθανόλες. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και οι πτητικοί αναστολείς, οι οποίοι έχουν παρόμοια δράση με τους προσροφητικούς αναστολείς αλλά έχουν επίσης υψηλή πίεση ατμών, η οποία επιτρέπει την σχετικά εύκολη μεταφορά τους στον οπλισμό όπου ροφώνται προστατεύοντας τον.

Απ' τα παραπάνω είδη, αυτό που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις επισκευές οπλισμένου σκυροδέματος, είναι οι αναστολείς διάβρωσης που μπορούν να διεισδύουν στο σκληρυμένο σκυρόδεμα μέσω διάχυσης. Όταν ο αναστολέας αυτός έλθει σε επαφή με το χάλυβα οπλισμού, σχηματίζει ένα μονομοριακό προστατευτικό φιλμ, το οποίο μειώνει δραματικά τη διάβρωση, παρουσιάζοντας διπλή δράση, τόσο ανοδική όσο και καθοδική. [46]

Πολλές ουσίες έχουν δοκιμαστεί ως αναστολείς ενάντια στη διάβρωση του οπλισμού του σκυροδέματος, όπως π.χ. νιτρώδες ασβέστιο, μονοφθοροφωσφορικό νάτριο και αλκανολαμίνες. Οι αναστολείς διάβρωσης με βάση τις αλκανολαμίνες συγκεκριμένα, αξιοποιούν τον πορώδες του σκυροδέματος, μεταναστεύοντας μέσω της δομής των πόρων του σκυροδέματος μέχρι την επιφάνεια του οπλισμού όπου και δημιουργούν ένα προστατευτικό φιλμ. Επιπλέον, μειώνουν την είσοδο των χλωριόντων στο σκυρόδεμα. Έχουν ταξινομηθεί ως μικτοί αναστολείς καθώς επηρεάζουν τόσο την ανοδική όσο και την καθοδική δράση. [47]

Ανάλογα με την δομή και την πυκνότητα του στρώματος ρόφησης στην επιφάνεια του μετάλλου, οι χημικοί αναστολείς μπορούν να διακριθούν σε:

- Παθητικοποιητές, όταν το σχηματιζόμενο στρώμα είναι λεπτό, ομοιόμορφο και πυκνής δομής της τάξεως των 20nm (π.χ. νιτρικά, χρωμικά ανιόντα).
- Επικαλυπτές, όταν το στρώμα είναι σχετικά παχύτερο, ανομοιόμορφο και μικρής πυκνότητας (π.χ. φωσφωρικά, αρσενικά).
- Ηλεκτροχημικοί αναστολείς, όταν σχηματίζουν λεπτά επιφανειακά στρώματα στο προστατευόμενο μέταλλο με αντιμετάθεση του προστατευόμενου μετάλλου με ευγενέστερα μεταλλοκατίοντα (όπως Hg, As, Sb) που αυξάνουν την υπέρταση υδρογόνου. [48]

Υπάρχουν γενικά δύο είδη προϊόντων που βασίζονται στους αναστολείς διάβρωσης:

- Τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται σε νωπό σκυρόδεμα σαν πρόσθετα και χρησιμοποιούνται για καινούργιες κατασκευές.
- Τα προϊόντα που ψεκάζονται στην επιφάνεια του σκυροδέματος και προορίζονται για υπάρχουσες κατασκευές.

1.6.3.2. Δράση και απόδοση αναστολέων διάβρωσης

Οι αναστολείς διάβρωσης δρουν:

- Αυξάνοντας ή μειώνοντας το μέρος της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της διάβρωσης, μειώνοντας σημαντικά το ρυθμό της, στη διεπιφάνεια μεταξύ οπλισμού και διαβρωτικού περιβάλλοντος.
- Κατά τη διάρκεια της διαβρωτικής διαδικασίας, οπότε λαμβάνει χώρα μια χημική δράση. Σε αυτή την περίπτωση η διαδικασία αφορά όλο το διαβρωτικό περιβάλλον.

Το πρώτο στάδιο για τους αναστολείς διάβρωσης της πρώτης περίπτωσης είναι η ρόφηση στην μεταλλική επιφάνεια. [49]

Οι αναστολείς διάβρωσης που χρησιμοποιούνται στην πράξη περιέχουν περισσότερα του ενός δραστικά συστατικά, ενώ υπάρχουν περιορισμοί, ως προς τη συγκέντρωσή τους, λόγω του ότι, πολλοί από αυτούς, είναι τοξικοί. Ο βαθμός προστασίας, Z, που παρέχει ένας αναστολέας διάβρωσης δίνεται από τον τύπο:

$$Z(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_3}$$

Όπου:

Z% = O% βαθμός προστασίας που παρέχει ο αναστολέας ,

W₁= O ρυθμός μείωσης του πάχους σε mm/έτος

W₂=O ρυθμός μείωσης του πάχους, χωρίς αναστολέα, σε mm/έτος

W₃= O ρυθμός μείωσης του πάχους, με αναστολέα, σε mm/έτος [10]

Προκειμένου οι αναστολείς να είναι αξιοποιήσιμοι, θα πρέπει όχι μόνο να καθυστερούν τη διαδικασία της διάβρωσης, αλλά και να μην έχουν επιβλαβή επίδραση στις ιδιότητες του ίδιου του σκυροδέματος (αντοχή, ταχύτητα πήξης, εργασιμότητα και ανθεκτικότητα). Επιπλέον οι αναστολείς πρέπει να έχουν καλή διαλυτότητα και να καλύπτουν εύκολα την επιφάνεια που διαβρώνεται.

Συνοπτικά, για να είναι αποτελεσματικός ένας αναστολέας διάβρωσης πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- να είναι ισχυρός δέκτης ή δότης ηλεκτρονίων ή και τα δύο, ταυτόχρονα
- να προκαλεί πόλωση των αντίστοιχων ηλεκτροδίων, σε, σχετικά, μικρό ρυθμό ροής ηλεκτρικού ρεύματος
- να είναι συμβατός με το προοριζόμενο σύστημα, προκειμένου να μην έχει ανεπιθύμητες παρενέργειες
- να είναι αποτελεσματικός στο pH και στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. [50] [51]

1.6.4. Επεμβάσεις στο σκυρόδεμα.

1.6.4.1. Επανακαλοποίηση

Ο σκοπός της μεθόδου αυτής είναι η αύξηση του pH του σκυροδέματος, όταν αυτό έχει μειωθεί λόγω ενανθράκωσης ή άλλων αιτιών. Η επιφάνεια του σκυροδέματος επαλείφεται με διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου. Η διαδικασία της επανακαλοποίησης στηρίζεται στην ανοδική και καθοδική δράση όπου ως άνοδος λειτουργεί ένα ηλεκτρόδιο μολύβδου ή ανοξειδωτού χάλυβα και ως κάθοδος ο χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος. Η εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού δυναμικού, οδηγεί στη διάχυση του αλκαλικού υγρού στους πόρους του σκυροδέματος με αποτέλεσμα την αύξηση του pH του.

1.6.4.2. Αφαίρεση υγρασίας

Η μέθοδος αυτή, η οποία αναφέρεται και ως «ηλεκτρική» χρησιμοποιείται για την αφαίρεση υγρασίας από κονιάματα. Απαιτεί η περιεκτικότητα των αλάτων στο κονίαμα να είναι 2% -

5% και το pH του υλικό υψηλότερο του 8. Η διαδικασία προσομοιάζει με αυτήν της αφαίρεσης χλωριόντων. Με την εφαρμογή του δυναμικού, τα ιόντα των αλάτων κινούνται προς τα ηλεκτρόνια μεταφέροντας μαζί τους και νερό. Η μεταφορά των μορίων (νερού) από τα ιόντα ερμηνεύεται με (και επηρεάζεται από) διάφορες δράσεις (π.χ. διαφορετικός βαθμός ενυδάτωσης των ανιόντων και κατιόντων των αλάτων, τα ανιόντα συμπαρασύρουν κατά την κίνησή τους το υδατικό περίβλημα των πόρων, ανάπτυξη δράσεων απώθησης οι οποίες τρέπουν το νερό προς τους λεπτούς πόρους κλπ.). Η συγκεκριμένη διαδικασία, ωστόσο, αν και απλή και με χαμηλό κόστος, είναι πολύ βραδεία. [52]

1.6.4.3. Ηλεκτροχημική εξαγωγή χλωριόντων (ECE)

Η ηλεκτροχημική εξαγωγή χλωριόντων (Electrochemical Chloride Extraction– ECE) είναι μια μέθοδος περιορισμού των βλαβών που δημιουργούνται λόγω διάβρωσης, μέσω της μείωσης της συγκέντρωσης χλωριόντων σε επίπεδα που επιτρέπουν την επαναπαθητικοποίηση του χαλύβδινου οπλισμού στο ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον του σκυροδέματος. Η μέθοδος περιλαμβάνει την εφαρμογή μιας βοηθητικής ανόδου στην επιφάνεια της κατασκευής και επιβολή συνεχούς ρεύματος μεταξύ αυτής της ανόδου και του οπλισμού που λειτουργεί ως κάθοδος. Με αυτό τον τρόπο τα χλωριόντα μετακινούνται από τον οπλισμό και το εσωτερικό του σκυροδέματος προς την επιφάνειά του. Η ταχύτητα της μετακίνησης εξαρτάται από το επιβαλλόμενο ρεύμα. Επιπλέον, η ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει στην επιφάνεια του χάλυβα αυξάνει την αλκαλικότητα του περιβάλλοντος σκυροδέματος μέσω της παραγωγής ιόντων υδροξυλίου. Αυτά βοηθούν την επανα-παθητικοποίηση του χάλυβα μειώνοντας την αναλογία χλωριόντων / υδροξυλίων κάτω από το όριο έναρξης της διάβρωσης.

Η μέθοδος ωστόσο μπορεί να επιφέρει και επιζήμιες επιπτώσεις στην κατασκευή. Αυτό διότι το υδρογόνο που παράγεται στην κάθοδο μπορεί να μεταναστεύσει μέσω του χαλύβδινου πλέγματος, μειώνοντας την αντοχή του και οδηγώντας σε αστοχία. Αυτό το φαινόμενο αναφέρθηκε ανωτέρω ως ευθραυστότητα λόγω υδρογόνου (hydrogen embrittlement) και δεν επηρεάζει τόσο τους συμβατικούς χάλυβες που χρησιμοποιούνται ως οπλισμοί, όσο τους χάλυβες υψηλών αντοχών.

Η ηλεκτροχημική εξαγωγή χλωριόντων μοιάζει με την καθοδική προστασία (που αναλύεται ακολούθως) όσον αφορά στο ότι μεταξύ του χάλυβα του οπλισμού και της ανόδου στην επιφάνεια διέρχεται συνεχές ρεύμα αλλά μεταξύ των δύο μεθόδων υπάρχουν δύο σημαντικές διαφορές. Αφ' ενός η πυκνότητα του εφαρμοζόμενου ρεύματος στην ECE είναι πολύ υψηλότερη απ' ότι στην καθοδική προστασία και αφ' εταίρου στην ECE παραμένει

στην επιφάνεια της κατασκευής μόνο προσωρινά, όσο διαρκεί η διαδικασία εξαγωγής των χλωριόντων (συνήθως επί μερικές εβδομάδες). [53]

1.6.4.4. Σφράγισμα με ρητίνες

Αν και το σφράγισμα των ρωγμών στο σκυρόδεμα μπορεί να επιτευχθεί και με άλλα υλικά (π.χ. τσιμέντο), οι ρητίνες αποτελούν ένα υλικό που γεμίζει τα κενά των ρωγμών και επιτυγχάνει πλήρη συνέχεια του υλικού. Επιπλέον, εμποδίζουν την οξειδωτική διαδικασία καθώς λόγω της σύστασής τους δεν επιτρέπεται η διείσδυση του οξυγόνου και της υγρασίας, ενώ λόγω της αντοχής σε εφελκυσμό και της μεγάλης τους συνάφειας αποτρέπεται σε σημαντικό βαθμό η διεύρυνση των ρωγμών. [54]

1.6.5. Επεμβάσεις στον οπλισμό

1.6.5.1. Καθοδική προστασία [55]

Η βασική αρχή όλων των τεχνικών καθοδικής προστασίας (Cathodic Protection - CP) έγκειται στο ότι οι ανεπιθύμητες ανοδικές αντιδράσεις διάβρωσης καταστέλλονται από την εφαρμογή ενός αντίθετου ρεύματος, αναγκάζοντας τις τοπικές ανόδους να πολωθούν στο δυναμικό των τοπικών καθόδων. Από θερμοδυναμικής άποψης, η εφαρμογή ενός ρεύματος καθοδικής προστασίας μειώνει το ρυθμό διάβρωσης μιας μεταλλικής δομής μειώνοντας το δυναμικό διάβρωσής του προς μια μη δραστική κατάσταση. Η καθοδική προστασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προστασία οπλισμένου σκυροδέματος είτε μέσω της επιβολής ρεύματος καθοδικής προστασίας (ICCP—Impressed Current Cathodic Protection) είτε με θυσιαζόμενες ανόδους.

I. Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενη τάση

Η εφαρμογή της καθοδικής προστασίας με επιβαλλόμενη τάση βασίζεται στην ύπαρξη πηγής συνεχούς ρεύματος κοντά στην επιφάνεια του σκυροδέματος με την οποία συνδέεται ο οπλισμός των φερόντων στοιχείων της κατασκευής. Με την παροχή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος αναστέλλεται και αντιστρέφεται το δυναμικό διάβρωσης και έτσι ελαχιστοποιείται ο ρυθμός διάβρωσης. Τρεις είναι οι βασικές μέθοδοι ελέγχου του ρεύματος της πηγής:

- Λειτουργία σταθερού ρεύματος: Η πηγή παράγει ένα σταθερό ρεύμα εξόδου. Το δυναμικό του οπλισμού μπορεί να μετρηθεί μέσω ενός στοιχείου αναφοράς ως συνάρτηση το εφαρμοζόμενου ρεύματος.

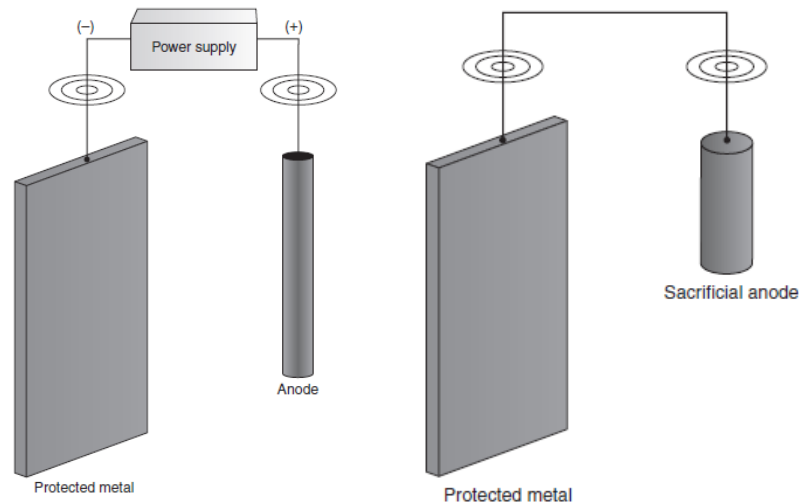
- Λειτουργία σταθερής τάσης: Σε αυτή την περίπτωση η πηγή διατηρεί σταθερή της τάση εξόδου. Το εφαρμοζόμενο ρεύμα αλλάζει σύμφωνα με τις διακυμάνσεις στην αντίσταση του κυκλώματος. Η χαμηλή αντίσταση του σκυροδέματος, που συχνά συνδέεται με αυξημένο κίνδυνο διάβρωσης, μπορεί να οδηγήσει σε υψηλό ρεύμα εξόδου. Σε αυτή τη λειτουργία το δυναμικό των ράβδων δεν είναι απαραίτητα σταθερή και μπορεί επίσης να μετράται μέσω ενός στοιχείου αναφοράς.
- Λειτουργία σταθερού δυναμικού του οπλισμού: Σε αυτή τη λειτουργία το ρεύμα εξόδου ρυθμίζεται συνεχώς για να παρέχει ένα σταθερό (προεπιλεγμένο) δυναμικό οπλισμού. Μια μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βυθισμένο σκυρόδεμα όπου το δυναμικό είναι σχετικά ομοιόμορφο και σταθερό, το δυναμικό οπλισμού, μετράται συνεχώς με ηλεκτρόδια αναφοράς και βάσει αυτού αναπροσαρμόζεται συνεχώς η πηγή ρεύματος.

II. Θυσιαζόμενες άνοδοι

Οι θυσιαζόμενες άνοδοι έχουν δυναμικό διάβρωσης μικρότερο από το μέταλλο που χρειάζεται προστασία. Είναι σχετικά φθηνές, εύκολες στην εγκατάσταση και σε αντίθεση με τα συστήματα επιβαλλόμενης τάσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς παροχή ρεύματος. Οι θυσιαζόμενες άνοδοι που χρησιμοποιούνται συνήθως για την προστασία του χαλύβδινου οπλισμού του σκυροδέματος κατασκευάζονται από ψευδάργυρο ή κράμα ψευδαργύρου. Οι εφαρμογές ποικίλουν ως εξής:

- Εφαρμογή θερμικά ψεκαζόμενου ψευδάργυρου πάχους μερικών εκατοντάδων μμ απευθείας στην επιφάνεια του σκυροδέματος. Συνήθως χρησιμοποιείται και κάποια υγροσκοπική ουσία για την αύξηση της υγρασίας και μείωση της αντίστασης του σκυροδέματος.
- Εφαρμογή λεπτών φύλλων ψευδαργύρου με αγώγιμο συγκολλητικό υπόστρωμα στην επιφάνεια του σκυροδέματος.
- Διογκωμένο πλέγμα ψευδαργύρου σε πλαστικά δοχεία ενισχυμένα με υδρύαλο, τα οποία περιέχουν τσιμεντένεμα (ρευστοκονίαμα). Η μέθοδος εφαρμόζεται συνήθως σε πασσάλους εκτεθειμένους σε θαλάσσιο περιβάλλον, κυρίως στην ίσαλο γραμμή.
- Δίσκοι ψευδαργύρου σε αγώγιμο κονίαμα ο οποίος ενσωματώνεται σε τοπικές επισκευές.
- Ράβδοι ψευδαργύρου σε κυλίνδρους κονιάματος υψηλής αλκαλικότητας για εγκατάσταση σε οπές στο σκυρόδεμα

Το βασικό κριτήριο για την παρακολούθηση και τον έλεγχο της καθοδικής προστασίας των περισσότερων μετάλλων βασίζεται σε μέτρηση του δυναμικού του μετάλλου σε σχέση με ένα ημι-στοιχείο ή ηλεκτρόδιο αναφοράς. Υλικά κατάλληλα για χρήση ως γαλβανικές άνοδοι είναι το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος κλπ. [56]



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος καθοδικής προστασίας με επιβαλλόμενη τάση (αριστερά) και με θυσιαζόμενες ανόδους (δεξιά)

1.6.5.2. Οργανικές Επικαλύψεις

Μεταξύ των διάφορων συστημάτων προστασίας του χαλύβδινου οπλισμού, η πιο δημοφιλής και οικονομική μέθοδος είναι η χρήση οργανικών επικαλύψεων. Η προστατευτική δράση τους οφείλεται στον προκαλούμενο διαχωρισμό του υλικού από το διαβρωτικό του περιβάλλον, την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Η προστατευτική τους επίδραση εξαρτάται από το πάχος τους και τις ιδιότητές τους όπως η πρόσφυση, η αντοχή και η διαπερατότητα. [57] [58]

Η εφαρμογή οργανικών επικαλύψεων στην επιφάνεια των κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος αποτελεί έχει βρει ευρεία εφαρμογή για τον έλεγχο της διάβρωσης του οπλισμού του σκυροδέματος, τόσο σε συμβατικές κατασκευές, όσο και σε περιπτώσεις υψηλών απαιτήσεων.

Τα οργανικά επιστρώματα μπορεί να είναι χρώματα, βερνίκια ή λάκες, που προκύπτουν ως μίγμα συνδετικού μέσου (ρητίνη), διαλύτη, πιγμέντου, πληρωτικών ουσιών και προσθέτων. Ανάλογα με το συνδετικό μέσο (ρητίνη), οι οργανικές επικαλύψεις διακρίνονται σε:

- Αλκυδικά χρώματα (πχ. ριπολίνες, αλκυδικές ρητίνες, αντισκωριακά αστάρια κλπ)
- Βινυλικά χρώματα (και βινυλικοί εστέρες)
- Χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ
- Ακρυλικά χρώματα (ακρυλικές ρητίνες)
- Εποξειδικά χρώματα (και επόξυ-φαινολικά, λιθανθρακόπισσας, μαστίχες, χωρίς διαλύτες, υδατικά)
- Πολυουρεθάνης (ενός και δύο συστατικών)
- Πολυεστερικά [59]

Επίσης διακρίνονται ανάλογα με το μέσο διασποράς σε:

- Συμβατικές όταν έχουν οργανικούς διαλύτες
- Σε υδατικές διασπορές όταν έχουν σαν μέσο διασποράς το νερό.

Οι οργανικές επικαλύψεις υψηλής απόδοσης εφαρμόζονται προκειμένου να παρέχουν προστασία από εξαιρετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Ανάλογα με την εφαρμογή τα οργανικά επιστρώματα υψηλής απόδοσης [60] μπορούν να διαχωριστούν σε:

- Προστατευτικά επιστρώματα που εφαρμόζονται σε κτίρια βαριάς βιομηχανικής χρήσης (βιομηχανία πετρελαίου, φυσικού αερίου, πετροχημική, παραγωγής ενέργειας), γέφυρες, μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων κλπ
- Προστατευτικά επιστρώματα με ναυτικές/θαλάσσιες εφαρμογές σε εμπορικά και πλοία κλπ.

Σε σύγκριση με τις οργανικές επικαλύψεις, οι ανόργανες επικαλύψεις έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι σταθερές σε υπεριώδη ακτινοβολία, άκαυστες και έχουν μικροκρυσταλλική δομή. Οι οργανικές επικαλύψεις ωστόσο έχουν το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζουν χαμηλή διαπερατότητα στο διοξείδιο του άνθρακα, στο διοξείδιο του θείου και στο νερό. [61]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. Σκοπός

Σκοπός της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της αποτελεσματικότητας συγκεκριμένου αναστολέα διάβρωσης και η σύγκριση των τρόπων εφαρμογής του ως προς την προστασία που προσφέρει έναντι της διάβρωσης. Ο αναστολέας εφαρμόστηκε σε δοκίμια οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος τα οποία ήταν εμβαπτισμένα σε διαβρωτικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, περιεκτικότητας 3.5% κ.β.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει την εφαρμογή αναστολέα διάβρωσης με διάφορους τρόπους στα μελετούμενα δοκίμια. Ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας μελετήθηκε με τους εξής τρόπους:

- Μέτρηση της απώλειας μάζας των χαλύβων που χρησιμοποιήθηκαν ως οπλισμός.
- Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης του χάλυβα και κατασκευή καμπυλών δυναμικού-χρόνου.
- Μέτρηση του ρεύματος διάβρωσης (γραμμική πόλωση).

3.2. Παρασκευή δοκιμών

3.2.1. Κατηγορίες

Κατασκευάστηκαν 4 ομάδες δοκιμών οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος ως εξής:

Ομάδα 1: Δοκίμια αναφοράς. Στα δοκίμια αυτά δεν εφαρμόστηκε αναστολέας διάβρωσης

Ομάδα 2: Στην επιφάνεια των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος εφαρμόστηκαν δύο στρώσεις επιστρώματος με αναστολέα διάβρωσης. Στον οπλισμό δεν εφαρμόστηκε αναστολέας.

Ομάδα 3: Στο σιδηρό οπλισμό των δοκιμών Εφαρμόστηκε επίστρωμα με τον μελετούμενο αναστολέα διάβρωσης. Στο σκυρόδεμα δεν εφαρμόστηκε αναστολέας.

Ομάδα 4: Τόσο στον οπλισμό, όσο και στην επιφάνεια των δοκιμών εφαρμόστηκε επίστρωμα με τον μελετούμενο αναστολέα διάβρωσης.

3.2.2. Υλικά

Χάλυβας

Ο χάλυβας που χρησιμοποιήθηκε είναι της κατηγορίας S500s Tempcore. Οι χάλυβες της κατηγορίας αυτής διαθέτουν πλάγιες νευρώσεις, που εξασφαλίζουν υψηλή συνάφεια με το σκυρόδεμα, χαρακτηρίζονται ως συγκολλησιμοι χάλυβες και είναι προϊόντα θερμής έλασης. Η μέθοδος Tempcore συνίσταται σε μια διαδικασία κατά την οποία, αμέσως μετά τη θερμή έλαση (1000 ως 1050 0 C) πραγματοποιείται ταχεία, έντονη ψύξη, η οποία προκαλεί μια “βαφή” του μετάλλου (quenching) σε βάθος 1.5 ως 2.0 mm, ενώ το εσωτερικό της διατομής παραμένει διάπυρο κατά την κατεργασία. Αποτέλεσμα αυτής της θερμικής κατεργασίας είναι η παραγωγή ενός όλκιμου προϊόντος λόγω της ύπαρξης του μαλακού πυρήνα (εσωτερικό της ράβδου) και της σκληρής εξωτερικής στοιβάδας που προσδίδει στο υλικό την υψηλή αντοχή. Έτσι δημιουργείται στην επιφάνεια του χάλυβα σκληρή μαρτενσιτική δομή, ενώ ο πυρήνας του χάλυβα παραμένει ωστενιτικός. Ο συγκεκριμένος τύπος χάλυβα ονομάζεται και αυτό – επαναφοράς.⁶²

Η χημική σύσταση των χαλύβδινων ράβδων τύπου S500s Tempcore (πίν. 7.1) πληροί τις προϋποθέσεις του προτύπου ΕΛΟΤ-971 για συγκολλησίμους χάλυβες και συγχρόνως του ισοδύναμου σε άνθρακα.

Στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας κατασκευάστηκαν τσιμεντοκονιάματα ενισχυμένα με χαλύβδινες ράβδους S500s Tempcore. Η διάμετρος των ράβδων ήταν 1cm και το μήκος 10cm. Η επιφάνεια της διατομής τους συνεπώς ήταν $0.785 \times 10^{-4} \text{m}^2$. Η χημική σύσταση του δομικού χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2. Χημική σύσταση δομικού χάλυβα S500s Tempcore.

C	Mn	S	P	Si	Ni	Cr	Cu	V	Mo
0.18	0.99	0.047	0.023	0.15	0.09	0.09	0.21	0.002	0.021

Τσιμέντο

Το τσιμέντο το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι τύπου Portland II 35 και η ακριβής σύστασή του δίδεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3. Σύσταση τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δοκιμών

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	CaO _(f)	LOI
20.67	4.99	3.18	63.60	2.73	0.37	0.29	2.414	2.41	2.52

Σύμφωνα με τον Ελληνικό κανονισμό τσιμέντου που ισχύει με σχετικό προεδρικό διάταγμα (ΠΔ) από το 1980 προβλέπεται ότι το τσιμέντο τύπου ΙΙ, αποτελείται από τσιμέντο Portland με έως 20% φυσική ή τεχνηκή ποζολάνη. Ο αριθμός 35 αναφέρεται στις μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι αναπτύσσει αντοχές σε θλίψη μεγαλύτερη από 15 N/mm² μετά το πέρας 7 ημερών, ενώ μετά από 28 ημέρες κυμαίνεται από 25 έως 45 N/mm². Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 150, ο συγκεκριμένος τύπος τσιμέντου είναι γενικής χρήσης και προτιμάται όταν απαιτείται ενδιάμεση αντοχή στην επίδραση θειικών αλάτων ή ενδιάμεση θερμότητα ενυδάτωσης. [40]

Αδρανή

Ως αδρανές υλικό για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε άμμος οι οποίες πληροί τις απαραίτητες προδιαγραφές (EN 12620, EN 13055-1). Η κοκκομετρική διαβάθμιση του υλικού και η χημική του σύσταση φαίνονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 4. Κοκκομετρική διαβάθμιση άμμου

Διάμετρος κόκκων	% Σύσταση
4 mm < d	2.80
2 mm < d < 4 mm	30.60
1 mm < d < 2 mm	25.43
500 μm < d < 1 mm	14.22
250 μm < d < 500 μm	9.42
d < 250 μm	16.53

Πίνακας 5. Χημική σύσταση άμμου

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	LOI
1,4	0,64	0,48	54,6	0,34	0,08	42,4

Νερό

Για την παρασκευή των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος που μελετήθηκαν σε αυτή τη μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό από το Εργαστήριο Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Γενικά, επειδή η αναλογία του νερού ανάμιξης και συνεπώς των ουσιών μέσα σε αυτό είναι μικρή, υπάρχει κάποια ανοχή όσον αφορά στην καθαρότητα του νερού. Ωστόσο, το χρησιμοποιούμενο νερό πρέπει να ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή EN 1008.

Αναστολέας διάβρωσης

Ο αναστολέας που εφαρμόστηκε στις 3 από τις 4 ομάδες δοκιμίων (ομάδα 2, 3 και 4) είναι ένα σύστημα πτητικού αναστολέα διάβρωσης που εφαρμόζεται σε δύο στρώσεις.

Στρώση 1.

Το Tyfo® CIS Layer 1 είναι ένα άχρωμο υγρό ενός συστατικού. Σύμφωνα με τα τεχνικά χαρακτηριστικά που μας παρασχέθηκαν από τον κατασκευαστή, είναι η αέρια φάση του αντίστοιχου αναστολέα διάβρωσης επισκευής σκυροδέματος. Μετά την εφαρμογή στην επιφάνεια του σκυροδέματος, η ουσία περνά στην αέρια φάση, διαπερνά το σκυρόδεμα και διανέμεται ομοιόμορφα σχηματίζοντας μια παθητική μεμβράνη επί του χαλύβδινου οπλισμού. Αυτό το στρώμα βρίσκεται σε υγρή μορφή και εφαρμόζεται μέσω ψεκασμού πάνω στο σκυρόδεμα. Επιπλέον, σύμφωνα με τον κατασκευαστή, οι ιδιότητές του είναι οι εξής:

Πίνακας 6. Ιδιότητες πρώτης στρώσης μελετούμενου αναστολέα

Ιδιότητα	Τυπική τιμή
pH	8.0
Stability	Αλκοόλη, υδρογονάνθρακες
Ειδικό βάρος	0.8
Πτητικότητα	100%

Στρώση 2.

Σύμφωνα με τα τεχνικά του χαρακτηριστικά, το Tyfo® CIS Layer 2 είναι ένα διαυγές υγρό ενός συστατικού υδατικής βάσης με ήπια οσμή. Μπορεί να εφαρμοστεί επαλειφόμενο ή με ψεκασμό μετά από την εφαρμογή του Tyfo® CIS Layer 1. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή η στρώση αυτή ελέγχει το pH, εκκαθαρίζει και ενθυλακώνει τα χλωριόντα που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα και πληρώνει τα κενά στο σκυρόδεμα αναστέλλοντας την περαιτέρω διείσδυση της υγρασίας. Μπορεί να ενεργεί επίσης ως αναστολέας διάβρωσης απευθείας εφαρμοζόμενος για την ενίσχυση του χάλυβα. Οι ιδιότητές σύμφωνα με τα τεχνικά χαρακτηριστικά του είναι οι εξής:

Πίνακας 7. Ιδιότητες δεύτερης στρώσης μελετούμενου αναστολέα

Ιδιότητα	Τυπική τιμή	Μέθοδος αποτίμησης
Αναστολή διάβρωσης	Μείωση 50% του δυναμικού σε 14 μέρες (400 σε 200mV)	C-876
Αντοχή σε θλίψη	Αύξηση 2,000 psi (13.8 MPa)	C-42
Αύξηση σκληρότητας		
Σε νέο σκυρόδεμα	14%	C-418
Σε αποσαθρωμένο σκυρόδεμα	64%	C-414
Μείωση πορώδους	90%	
Διαλυτότητα	Πλήρης σε νερό	
pH	12.0	
Μείωση διαλυτών χλωριόντων	70%	
Μείωση δραστικότητας οξέων	90%	
Πυκνότητα	4kg/3.79L	
VOC (πτητικές οργανικές ενώσεις)	Λιγότερο από 1%	

3.2.3. Διαδικασία παρασκευής δοκιμίων

Αρχικά οι χαλύβδινοι οπλισμοί καθαρίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 8407.3 ως εξής: Τοποθετήθηκαν σε διάλυμα HCl με αναστολέα διάβρωσης για περίπου 10 min. Στη συνέχεια ξεπλύθηκαν με νερό βρύσης, με απιονισμένο νερό και εμβαπτίστηκαν σε ακετόνη. Η διαδικασία του καθαρισμού του χάλυβα γίνεται με σκοπό την ενεργοποίηση της επιφάνειάς του για καλύτερη επαφή με το τσιμεντοκονίαμα στο οποίο θα ενσωματωθεί και την απομάκρυνση των ακαθαρσιών και οξειδίων από την επιφάνεια των ράβδων.

Πριν την εισαγωγή τους στο τσιμεντοκονίαμα, οι ράβδοι ζυγίστηκαν σε ψηφιακή ζυγαριά με ακρίβεια τετάρτου δεκαδικού ψηφίου 0,1mg προκειμένου να υπολογιστεί μετά το πείραμα η απώλεια μάζας. Στη συνέχεια καθαρίστηκαν τα καλούπια στα οποία επρόκειτο να εγχυθεί το τσιμεντοκονίαμα. Πρόκειται για κυλινδρικά καλούπια διαμέτρου περίπου 4cm και ύψους περί τα 10cm.

Στους χάλυβες που επρόκειτο να ενσωματωθούν στα δοκίμια των ομάδων 3 και 4, πριν την εισαγωγή τους στο τσιμεντοκονίαμα, εφαρμόστηκε επίστρωμα που περιείχε τον μελετούμενο αναστολέα και αφέθηκαν να ξηρανθούν.

Για την παρασκευή του τσιμεντοκονιάματος αναμίχθηκαν τσιμέντο, αδρανή και νερό σε αναλογία 1:3:0.5. Το μίγμα εγχύθηκε στα καλούπια που περιγράφηκαν παραπάνω και σε καθένα από αυτά εισήχθη μια χαλύβδινη ράβδος με τρόπο που 2cm της ράβδου να προεξέχουν από το τσιμεντοκονίαμα και κατόπιν αφέθηκαν για 3 ημέρες προκειμένου το τσιμεντοκονίαμα να στερεοποιηθεί. Μετά από αυτό τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από τα καλούπια. Τοποθετήθηκαν σε λεκάνες με νερό και παρέμειναν εκεί για μερικές ημέρες προκειμένου να ενυδατωθούν.

Η παρασκευή των δοκιμίων των ομάδων 2 και 4 περιλαμβάνει, έπειτα από την ενυδάτωση, κάλυψη της επιφάνειας του τσιμεντοκονιάματος με επίστρωμα που περιέχει το μελετούμενο αναστολέα διάβρωσης. Οι επιφάνειες των δοκιμίων καθαρίστηκαν μηχανικά (τρίψιμο) και εφαρμόστηκαν 2 στρώσεις επιστρώματος με χρονική απόσταση μεταξύ τους 30'. Στη συνέχεια τα δοκίμια των ομάδων 2 και 4 αφέθηκαν εωσότου στεγνώσουν.

Προκειμένου να καθίσταται δυνατόν να λαμβάνονται μετρήσεις με ηλεκτροχημικές μεθόδους για το δυναμικό διάβρωσης του χάλυβα και την αντίσταση γραμμικής πόλωσης, ήταν απαραίτητη η δημιουργία ηλεκτρικής γέφυρας μεταξύ του οπλισμού και του ηλεκτροδίου μέτρησης. Για το σκοπό αυτό το ένα άκρο ενός μικρού κομματιού σύρματος (χαλκού) τυλίχθηκε γύρω από το ελεύθερο άκρο του οπλισμού.

Στη συνέχεια, το ελεύθερο άκρο του οπλισμού μονώθηκε από το περιβάλλον. Αρχικά τοποθετήθηκε μικρό κυλινδρικό πλαστικό στέλεχος μικρής διαμέτρου γύρω από το ελεύθερο άκρο κάθε ράβδου, στο κενό μεταξύ του οποίου και της ράβδου εγχύθηκε μίγμα από 2 κόλλες από εποξειδικές ρητίνες σε αναλογία 100:80. Τόσο η άνω επιφάνεια κάθε δοκιμίου όσο και το ελεύθερο άκρο κάθε ράβδου καλύφθηκαν πλήρως από το μίγμα κόλλας προκειμένου να μονωθεί πλήρως ο οπλισμός. Στη συνέχεια τα δοκίμια αφέθηκαν και πάλι προκειμένου να στεγνώσει η κόλλα.

Αφού τα δοκίμια στέγνωσαν πλήρως, βυθίστηκαν σε 2 δοχεία υδατικού διαλύματος NaCl 3.5% w/w μέχρι περίπου το 1/4 του ύψους τους. Το διάλυμα χλωριούχου νατρίου αποτελεί το διαβρωτικό περιβάλλον των δοκιμίων. Τα δοκίμια των ομάδων 1 και 3 (που δεν είχαν επαλειφθεί εξωτερικά με αναστολέα) παρέμειναν σε κοινό δοχείο, ενώ τα δοκίμια της ομάδας 2 και 4 (τα οποία είχαν επαλειφθεί εξωτερικά με αναστολέα) τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστό δοχείο.

Τα δοκίμια παρέμειναν στο διάλυμα επί 210 ημέρες και σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνοντας μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης και αντίστασης πόλωσης με τη μέθοδο γραμμικής πόλωσης.

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν ήταν 27 στο σύνολό τους και όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, ανήκουν σε 4 κατηγορίες:

- Ομάδα 1 - 7 δοκίμια. Αυτά αποτελούν τα δοκίμια αναφοράς στα οποία δεν εφαρμόστηκε αναστολέας διάβρωσης
- Ομάδα 2 – 7 δοκίμια. Σε αυτή την ομάδα δοκιμών το επίστρωμα με αναστολέα εφαρμόστηκε μόνο στην επιφάνεια του τσιμεντοκονιάματος και όχι στην επιφάνεια του οπλισμού.
- Ομάδα 3 - 7 δοκίμια. Στην ομάδα αυτή εφαρμόστηκε επίστρωμα απευθείας στο χαλύβδινο οπλισμό, αλλά όχι στην επιφάνεια του τσιμεντοκονιάματος.
- Ομάδα 4 – 6 δοκίμια. Σε αυτά τα δοκίμια τόσο στην επιφάνεια του χαλύβδινου οπλισμού, όσο και στην επιφάνεια του τσιμεντοκονιάματος εφαρμόστηκε επίστρωμα με το μελετούμενο αναστολέα διάβρωσης.

Στην παρακάτω εικόνα αποδίδεται σχηματικά ένα εκ των δοκιμών σε όψη και κάτοψη:



Εικόνα 7. Σχηματική παράσταση ενός δοκιμίου σε όψη και κάτοψη

Έπειτα από τη λήψη των απαραίτητων μετρήσεων έγινε θραύση των 2 δοκιμών τσιμεντοκονιάματος από κάθε ομάδα προκειμένου να αφαιρεθεί ο οπλισμός. Οι χαλύβδινες ράβδοι, μετά την αφαίρεσή τους από το τσιμεντοκονίαμα, καθαρίστηκαν με την ίδια διαδικασία όπως πριν από τη χρησιμοποίησή τους προκειμένου η επιφάνειά τους να είναι

εντελώς καθαρή από υπολείμματα και οξειδία ώστε η μέτρηση της απώλειας βάρους να είναι ακριβής. Στη συνέχεια καταγράφηκε και πάλι το βάρος της κάθε ράβδου.

3.3. Μέθοδοι εκτίμησης διάβρωσης του οπλισμού

Η αποτελεσματικότητα του μελετούμενου αναστολέα διάβρωσης εκτιμήθηκε με ηλεκτροχημικές μεθόδους (μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης και προσδιορισμός της αντίστασης πόλωσης με τη χρήση της μεθόδου γραμμικής πόλωσης) αλλά και με την εκτίμηση απώλειας βάρους των χαλύβδινων οπλισμών.

3.3.1. Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης

Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης είναι μια ποιοτική μη καταστροφική μέθοδος που δείχνει την προδιάθεση για διάβρωση, όχι όμως και την ταχύτητα της. Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, το δυναμικό διάβρωσης προσδιορίζεται από το άθροισμα των συνολικών ηλεκτροχημικών δράσεων οξείδωσης και αναγωγής σαν αποτέλεσμα της διαδικασίας της διάβρωσης. Για τον προσδιορισμό του μετράται η διαφορά δυναμικού του μετάλλου ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς με απλό ή ψηφιακό βολτόμετρο.

Το δυναμικό διάβρωσης εξαρτάται από τον τύπο του μετάλλου, τις συνθήκες περιβάλλοντος έκθεσης (υγρασία, pH, συγκέντρωση αλάτων), τη διαθεσιμότητα σε οξυγόνο, τα επαγόμενα ρεύματα και από τη θερμοκρασία.

Η μέτρηση δίνει πληροφορίες για την σχετική τάση διάβρωσης μεταξύ διαφόρων μετάλλων, ενώ η χρονική εξέλιξη του αποκαλύπτει την προδιάθεση είτε μειωμένης διάβρωσης (π.χ. σχηματισμός προστατευτικού οξειδίου) όταν μετατοπίζεται ηλεκτροθετικά, είτε αυξημένης διάβρωσης όταν μετατοπίζεται ηλεκτροαρνητικά με την πάροδο του χρόνου. [63]

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C876-87: «Standard test method for Half Cell Potentials of reinforcing Steel in Concrete», οι τιμές του μετρούμενου δυναμικού διάβρωσης, αποτελούν ένδειξη για την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο οπλισμός στο σκυρόδεμα ως εξής:

Πίνακας 8. Συσχέτιση μεταξύ των τιμών του δυναμικού χαλύβδινου οπλισμού και της κατάστασης του οπλισμού στο σκυρόδεμα, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C876-87

Δυναμικό διάβρωσης χάλυβα ΟΣ ως προς Cu/CuSO ₄ ,sat [mV]	Κατάσταση οπλισμού
$E_{corr} > -200 \text{ mVCSE}$	Ο οπλισμός βρίσκεται στην παθητική κατάσταση (δεν διαβρώνεται), με 90% πιθανότητα
$-200 \text{ mVCSE} > E_{corr} > -350 \text{ mVCSE}$	Κατάσταση οπλισμού αβέβαιη
$E_{corr} < -350 \text{ mVCSE}$,	Ο οπλισμός βρίσκεται σε ενεργή κατάσταση (διαβρώνεται), με 90% πιθανότητα

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης εργασίας, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αργύρου – χλωριούχου αργύρου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς τοποθετήθηκε στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου στο οποίο ήταν εμβαπτισμένα τα δοκίμια και το ηλεκτρόδιο μέτρησης συνδέθηκε μέσω ηλεκτρικής επαφής με το χάλυβα του τσιμεντοκονιάματος. Οι μετρήσεις του δυναμικού που ελήφθησαν για κάθε δοκίμιο κατεγράφησαν και αποτυπώθηκαν σε διαγράμματα, συναρτήσεως του χρόνου.

3.3.2. Μέθοδος γραμμικής πόλωσης

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις βασίζονται στην ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης και μετρούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες της ηλεκτρισμένης διπλοστοιβάδας, δηλαδή της διεπιφάνειας μετάλλου / διαλύματος. Η κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων ενός μετάλλου το οποίο διαβρώνεται μπορεί να προσδιοριστεί από τουλάχιστον τρεις παραμέτρους, όπως πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης i_{corr} , δυναμικό διάβρωσης E_{corr} και σταθερές Tafel (β_a και β_c). Οπότε η συμπεριφορά του μετάλλου μπορεί να απεικονιστεί από τις καμπύλες πόλωσης ($E - I$). Η εκτίμηση των παραπάνω παραμέτρων οδηγεί στον προσδιορισμό της αντίστασης πόλωσης R_p και του ρυθμού διάβρωσης.

Η εξίσωση Butler – Volmer παρέχει τη συμμετοχή της καθοδικής και της ανοδικής δράσης στο ρεύμα μιας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{azF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-a)zF\eta}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

Όπου, T: η απόλυτη θερμοκρασία σε K, R: Σταθερά των αερίων, z:ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων, a: παράγοντας συμμετρίας, F: σταθερά Faraday.

Για χαμηλές υπερτάσεις $\eta = E - E_0$, δηλαδή όταν $\left(\frac{azF\eta}{RT}\right) \ll 1$ και $\frac{(1-a)zF\eta}{RT} \ll 1$, οι εκθετικοί όροι της εξίσωσης για την ανοδική και καθοδική συνιστώσα του ολικού ρεύματος μπορούν κατά προσέγγιση να αποδοθούν από τους δύο πρώτους όρους των αντιστοίχων σειρών Taylor:

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{azF\eta}{RT}\right) &= 1 + \frac{azF\eta}{RT} \\ \exp\left(\frac{(1-a)zF\eta}{RT}\right) &= 1 - \frac{(1-a)zF\eta}{RT} \end{aligned} \quad (2)$$

Αν στην εξίσωση Butler–Volmer αντικαταστήσουμε τους εκθετικούς όρους με τα αναπτύγματα Taylor τότε $i = i_0 (zF\eta/RT)$. Από αυτή την οριακή μορφή της εξίσωσης Butler – Volmer φαίνεται ότι για πολύ μικρές τιμές υπερτάσης $|\eta| \leq 10 \text{ mV}$ (δυναμικό κοντά στο δυναμικό ισορροπίας), ισχύει η γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος. Η κλίση της ευθείας αυτής για δυναμικό $E = E_{\text{corr}}$ συνιστά την αντίσταση πόλωσης R_p , όπου $R_p = \Delta E / \Delta i = \eta / \Delta i$ (3)

Κατά τη διαδικασία της διάβρωσης, ο ρυθμός της ανοδικής και της καθοδικής δράσης αποτελούν ζεύγος αντιδράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος γνωστή ως i_{corr} . Σε σταθερές συνθήκες (steady state conditions), οι πυκνότητες ρεύματος στην ισορροπία είναι $i_a = -i_c = i_{\text{corr}}$. Όταν εφαρμόζεται πόλωση από το δυναμικό διάβρωσης, η υπερτάση σε σχέση με την ανοδική και καθοδική πυκνότητα ρεύματος είναι:

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_{\text{corr}}}\right) \quad \eta_a = \Delta E = E - E_{\text{corr}} > 0 \quad (4.1)$$

$$\eta_c = \beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right) = \beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_{\text{corr}}}\right) \quad \eta_c = \Delta E = E - E_{\text{corr}} < 0 \quad (4.2)$$

Λύνοντας τις σχέσεις (4.1) και (4.2) ως προς την ανοδική και καθοδική πυκνότητα ρεύματος, η συνολική πυκνότητα ρεύματος είναι:

$$i = i_a - i_c = i_{\text{corr}} \left\{ \exp\left[\frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_a}\right] - \exp\left[\frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_c}\right] \right\} \quad (5)$$

Από την πρώτη παράγωγο της πυκνότητας ρεύματος ως προς το δυναμικό προκύπτει:

$$\left(\frac{di}{dE}\right) = 2.303 i_{\text{corr}} \left\{ \beta_a^{-1} \exp\left[\frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_a}\right] - \beta_c^{-1} \exp\left[\frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_c}\right] \right\} \quad (6)$$

Για $E = E_{\text{corr}}$:

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E=E_{\text{corr}}} = 2.303 i_{\text{corr}} \left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c}\right) \quad (7)$$

$$R_p = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E=E_{corr}}^{-1} = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) = \frac{B}{i_{corr}} \quad (8)$$

όπου B η σταθερά Stern – Geary $B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (9)$

Από τη σχέση (8) προκύπτει ότι η αντίσταση πόλωσης R_p είναι αντιστρόφως ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος.

Η εξίσωση (9) είναι μία άλλη μορφή της εξίσωσης Butler – Volmer, η οποία ποσοτικοποιεί τις κινητικές παραμέτρους της ηλεκτροχημικής διάβρωσης. Η B συνδέεται με την ανοδική β_a και καθοδική β_c σταθερά Tafel. Για το οπλισμένο σκυρόδεμα οι τιμές της σταθεράς B κυμαίνονται από 26mV – 52mV, ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο οπλισμός μέσα στο σκυρόδεμα (B=26 mV όταν ο οπλισμός είναι σε ενεργή κατάσταση και B=52 mV όταν ο οπλισμός είναι σε παθητική κατάσταση). [64]

Η τεχνική της Γραμμικής Πόλωσης συνίσταται στη σάρωση του δυναμικού σε μια περιοχή πόλωσης ± 20 mV από το δυναμικό διάβρωσης και την καταγραφή του αντίστοιχου ρεύματος. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων της μεθόδου αναφέρουμε:

- Ταχύτητα
- Μη καταστρεπτικότητα
- Ακρίβεια ακόμα και σε πολύ μικρά ποσοστά διάβρωσης
- Εφαρμογή και σε περιπτώσεις που άλλες μέθοδοι (οπτικές, απώλειες βάρους) δεν μπορούν να εφαρμοστούν
- Αμελητέες ωμικές τάσεις

Η ταχύτητα σάρωσης είναι 0,176mV/s.

Η συσχέτιση των μετρήσεων γραμμικής πόλωσης με την κατάσταση του χαλύβδινου οπλισμού δίνεται από κριτήρια που αναπτύχθηκαν βάσει εργαστηριακών δοκιμών και συνοψίζονται στους ακόλουθους πίνακες:

Πίνακας 9. Συσχέτιση πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης με την κατάσταση του χαλύβδινου οπλισμού σκυροδέματος

$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	Κατάσταση οπλισμού
$i_{corr} < 0.1$	Παθητική κατάσταση
$0.1 < i_{corr} < 0.5$	Χαμηλός ως μέτριος ρυθμός διάβρωσης

$0,5 < i_{corr} < 1$	Μέτριος ως υψηλός ρυθμός διάβρωσης
$i_{corr} > 1$	Υψηλός ρυθμός διάβρωσης

Πίνακας 10. Συσχέτιση πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης με πιθανότητα διάβρωσης του χαλύβδινου οπλισμού σκυροδέματος

$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	Κατάσταση οπλισμού
$i_{corr} < 0.2$	Δεν αναμένονται φαινόμενα διάβρωσης
$0.2 < i_{corr} < 1$	Πιθανότητα διάβρωσης σε 10-15 χρόνια
$1 < i_{corr} < 10$	Πιθανότητα διάβρωσης σε 2-10 χρόνια
$i_{corr} > 10$	Πιθανότητα διάβρωσης σε 2 χρόνια ή λιγότερο

Για την εφαρμογή της μεθόδου στα πλαίσια των μετρήσεων διάβρωσης του χαλύβδινου οπλισμού των τσιμεντοκονιαμάτων απαιτείται να προσδιοριστεί πρώτα το δυναμικό διάβρωσης του χάλυβα. Εφαρμόζονται διάφορα δυναμικά στο χάλυβα και μετράται κάθε φορά το ρεύμα αποκρίσεως. Τα εφαρμοζόμενα δυναμικά είναι μερικές δεκάδες mV μεγαλύτερα και μικρότερα από το δυναμικό διάβρωσης του χάλυβα. Με τις τιμές του δυναμικού E και τις αντίστοιχες τιμές εντάσεως ρεύματος I, συντάσσεται το διάγραμμα E – I το οποίο ονομάζεται καμπύλη πόλωσης. Παθητικότητα στον χάλυβα υπάρχει όταν η μεταβολή $\Delta E/\Delta I$ είναι μεγάλη (μεγάλη αντίσταση πόλωσης). Όταν η κλίση της καμπύλης γίνεται σχεδόν μηδενική (δηλαδή όταν για μικρή αύξηση στο δυναμικό, παρατηρούνται μεγάλες αυξήσεις στην ένταση ρεύματος), η σχετική περιοχή χαρακτηρίζεται ως «μεταπαθητική περιοχή» (μετά από κάποιο δυναμικό ETP). Όταν συμβαίνει τοπική διάβρωση, η παθητικότητα στο χάλυβα χάνεται για μικρότερες τιμές του δυναμικού σε σχέση με το δυναμικό ETP της γενικής διάβρωσης του χάλυβα.



Εικόνα8. Ποτενσιοστάτης EG&G Princeton Applied Research Model 263A

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε διάταξη ποτενσιοστάτη / γαλβανοστάτη της EG&G Princeton Applied Research Model 263A. Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε λογισμικό Power Suite Softcorr της ίδιας εταιρείας.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα εξής ηλεκτρόδια:

- Ηλεκτρόδιο αναφοράς: αργύρου – χλωριούχου αργύρου Ag/AgCl
- Ηλεκτρόδιο εργασίας: ο χαλύβδινος οπλισμός των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος
- Βοηθητικό ηλεκτρόδιο: ράβδοι άνθρακα σε επαφή με τα δοκίμια

Ως ηλεκτρολύτης χρησιμεύει το διάλυμα NaCl στο οποίο βρίσκονται εμβαπτισμένα τα μετρούμενα δοκίμια.

Έγιναν συνολικά 3 μετρήσεις του οπλισμού των δοκιμών με τη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης.

Η πόλωση του οπλισμού γίνεται σε εύρος λίγων mV πάνω και κάτω από το δυναμικό ισορροπίας. Από τη μέτρηση λαμβάνεται διάγραμμα των δυναμικών σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης. Όπως αναπτύχθηκε ανωτέρω, για δυναμικό κοντά στο δυναμικό ισορροπίας, ισχύει γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος. Στην περιοχή κοντά στο $I=0$, η συνάρτηση του δυναμικού ως προς την πυκνότητα του ρεύματος ακολουθεί τον νόμο του Ohm. Η κλίση της ευθείας της συνάρτησης αυτής για δυναμικό $E=E_{corr}$ είναι η αντίσταση πόλωσης R_p . Συνοψίζοντας, από τις μετρήσεις γραμμικής πόλωσης καθορίζονται για κάθε δοκίμιο για $I=0$ το δυναμικό διάβρωσης και η αντίσταση πόλωσης.

3.3.3. Μέτρηση απώλειας μάζας

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, πριν την εισαγωγή των χαλύβδινων ράβδων στα δοκίμια τσιμεντοκονιάματος, μετράται η μάζα έκαστου εξ' αυτών αφού πρώτα απομακρυνθούν από την επιφάνειά τους τα οξειδία και άλλων ειδών υπολείμματα. Γίνεται δεύτερη μέτρηση μάζας των οπλισμών μετά την θραύση των δοκιμών και απομάκρυνση και καθαρισμό των οπλισμών. Η εκτίμηση της διάβρωσης από την απώλεια μάζας που διαπιστώνεται μεταξύ της αρχικής και της τελικής μέτρησης προκύπτει από το ποσοστό μεταβολής της μάζας των δοκιμών και από τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης. Για την εκτίμηση χρησιμοποιούνται τα ακόλουθα μεγέθη:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_{\alpha\rho\chi} - m_{\tau\epsilon\lambda}}{m_{\alpha\rho\chi}} 100\%$$

Όπου Δm ποσοστιαία μεταβολή μάζας και $m_{\alpha\rho\chi}$ και $m_{\tau\epsilon\lambda}$ η μάζα του οπλισμού που μετράται στην αρχική και τελική μέτρηση αντίστοιχα.

Από την απόλυτη τιμή της μεταβολής μάζας και άλλα μεγέθη που σχετίζονται με τον οπλισμό και τη διάρκεια έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον εκτιμάται επίσης ο ρυθμός διάβρωσης σε $\mu\text{m} / \text{έτος}$ ως εξής:

Ρυθμός Διάβρωσης = $8,76 \cdot 10^{-7} \Delta m / A D T$, όπου

$\Delta m = m_{\alpha\rho\chi} - m_{\tau\epsilon\lambda} [\text{g}]$

A (συνολική εκτεθειμένη επιφάνεια του οπλισμού) = $\pi d^2/2 + \pi d h = \pi d (h+d/2)$ [cm^2]

D (πυκνότητα δομικού χάλυβα) = $7,8$ [g/cm^3]

T (χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον) [h]

3.4. Αποτελέσματα μετρήσεων

3.4.1. Μέτρηση δυναμικού διάβρωσης

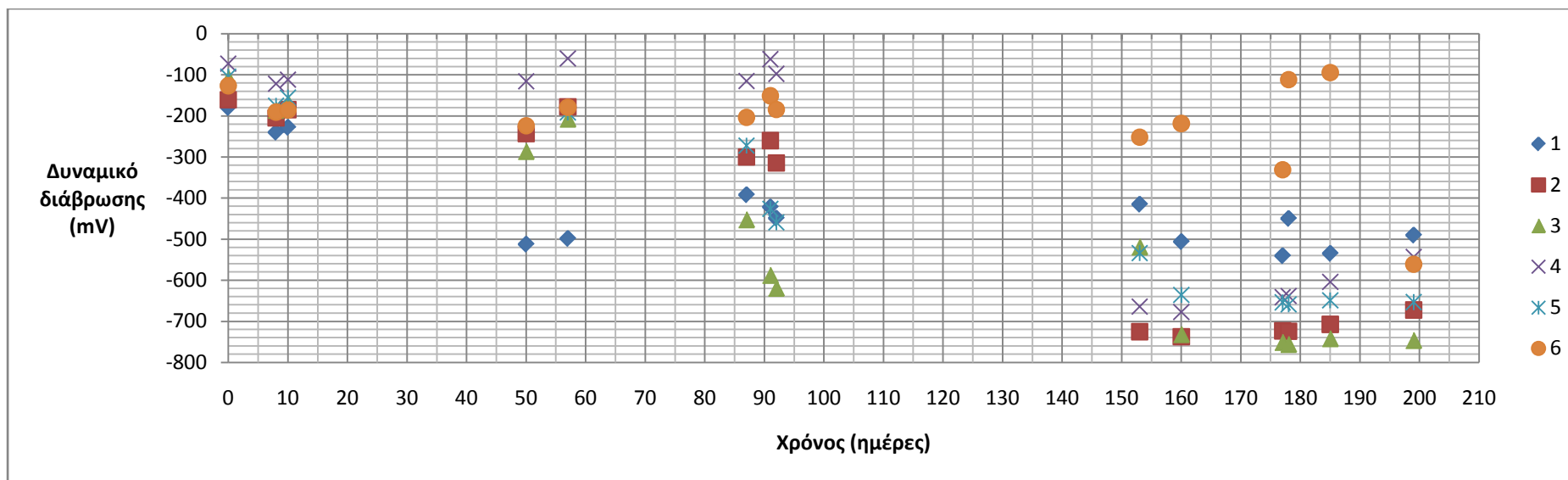
Οι μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης έγιναν στο σύνολο των δοκιμίων τα οποία όπως προαναφέρθηκε παρέμειναν εμβαπτισμένα σε διάλυμα NaCl 3.5% επί 210 ημέρες. Για τη μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό πολύμετρο, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και ως ηλεκτρόδιο εργασίας ο χαλύβδινος οπλισμός των δοκιμίων. Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων παρατίθενται για κάθε ομάδα δοκιμίων σε πίνακα και γράφημα ως εξής:

1^η ομάδα δοκιμίων

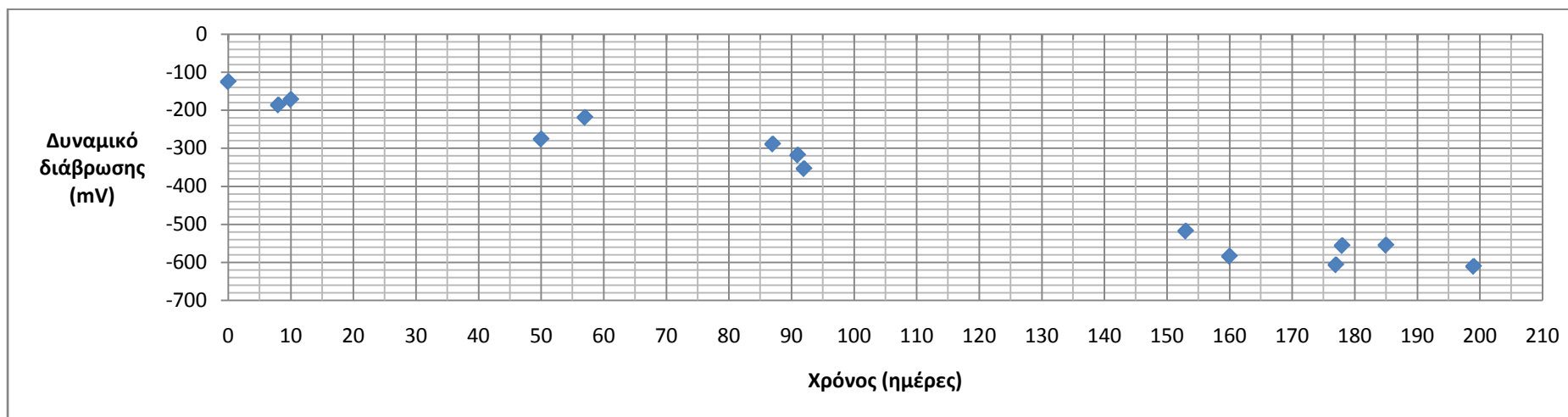
Πίνακας 11. Αποτελέσματα μετρήσεων δυναμικού διάβρωσης 1^{ης} ομάδας δοκιμίων (δοκίμια αναφοράς)

	Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης E_{corr} (mV)							Μέση τιμή E_{corr} (mV)
	1	2	3	4	5	6	7	
Χρόνος (Ημέρες)								
0	-180	-161	-108	-73	-105	-127	-200	-125.67
8	-240	-205	-186	-122	-176	-191	-269	-186.67
10	-228	-185	-168	-112	-156	-186	-252	-172.50
50	-512.6	-243.4	-286.3	-115.8		-224.3		-276.48
57	-498.8	-177.9	-207.6	-60.5	-192	-179.3	-56.7	-219.35
87	-392.2	-300.1	-452.6	-115.3	-272.5	-203.8	-49.3	-289.42
91	-421.9	-260.1	-587.9	-62.1	-426.5	-151.4	-53.9	-318.32
92	-449.2	-314.7	-619.2	-97.6	-459.8	-184.6	-350	-354.18
153	-415.3	-725	-518.9	-664	-534.1	-252.1	-65.8	-518.23
160	-506.4	-737	-732	-677	-635.9	-218.7	-60.1	-584.50
177	-540.8	-723	-751	-641.1	-654.1	-331.3	-51.2	-606.88
178	-450	-724	-756	-638	-659	-112	-8	-556.50
185	-535	-707	-742	-604	-649	-95	-8	-555.33
199	-490.5	-672.2	-746.4	-543.2	-653.6	-561.0		-611.15

*Οι μετρήσεις από το δοκίμιο 7 δεν λαμβάνονται υπ' όψιν για τον προσδιορισμό της μέσης τιμής δυναμικού διάβρωσης.



Γράφημα 1. Μέτρηση Δυναμικού - 1η ομάδα δοκιμών



Γράφημα 2. Μέση τιμή δυναμικού - 1η ομάδα δοκιμών

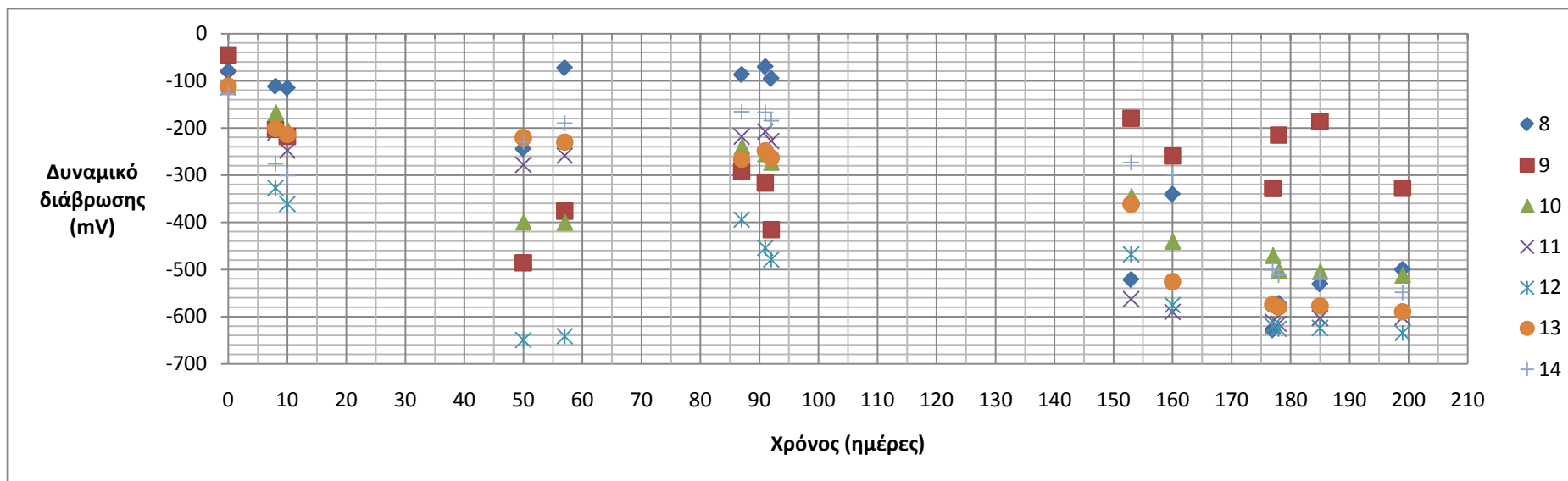
Παρατηρήσεις (1^η ομάδα δοκιμίων)

Παρατηρούμε ότι οι μετρούμενες τιμές δυναμικού για την 1^η ομάδα δοκιμίων ξεκινούν από -125.67 mV την πρώτη μέρα των μετρήσεων, συνεπώς ο χαλύβδινος οπλισμός βρίσκεται αρχικά στην παθητική κατάσταση. Από την 50^η έως την 91^η ημέρα οι τιμές του δυναμικού βρίσκονται μεταξύ 200 mV – 350 mV. Από την 92^η ημέρα των μετρήσεων και έπειτα το μετρούμενο δυναμικό είναι μεγαλύτερο των 350 mV και οι τιμές παρουσιάζουν αυξητική τάση, οπότε η διάβρωση είναι ενεργή. Την 200^η ημέρα των μετρήσεων η μέση τιμή του δυναμικού είναι -611.15 mV.

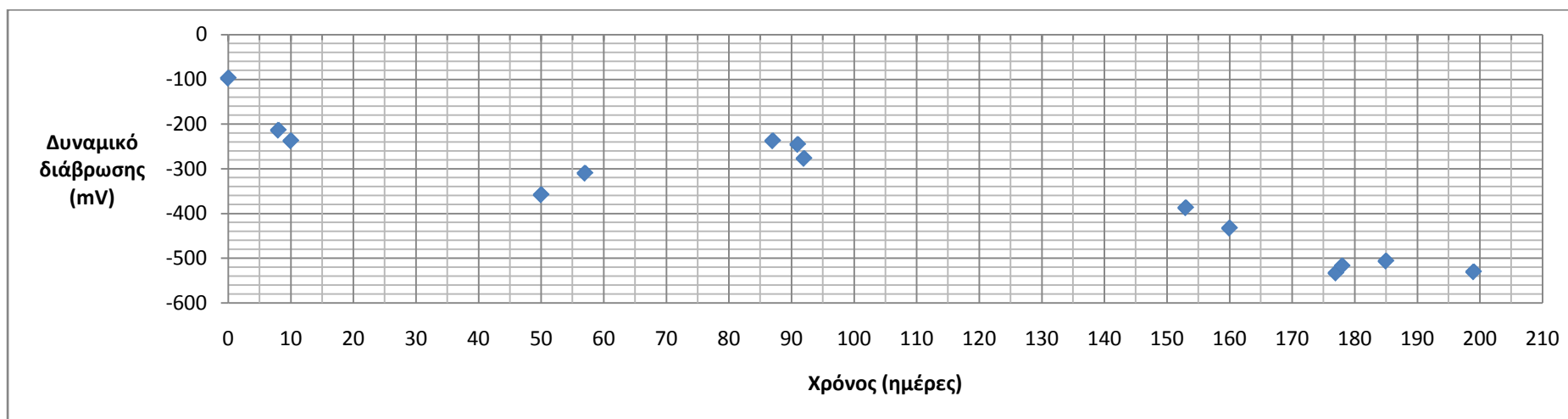
2^η ομάδα δοκιμίων

Πίνακας 12. Αποτελέσματα μετρήσεων δυναμικού διάβρωσης 2^{ης} ομάδας δοκιμίων (ο αναστολέας εφαρμόστηκε στην επιφάνεια του τσιμεντοκονιάματος)

Χρόνος (Ημέρες)	Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης E_{corr} (mV)							Μέση τιμή E_{corr} (mV)
	8	9	10	11	12	13	14	
0	-80	-45	-106	-96	-114	-111	-129	-97.29
8	-112	-203	-167	-210	-327	-201	-276	-213.71
10	-116	-218	-204	-248	-361	-214	-301	-237.43
50	-244.5	-485.6	-399	-278.3	-649.4	-220.5	-229.6	-358.13
57	-73.1	-376.2	-399.9	-258.9	-641.4	-230.1	-189.7	-309.90
87	-87.1	-291.2	-238.8	-218.6	-394.3	-266.3	-166	-237.47
91	-70.7	-316.5	-254.1	-207.9	-454.1	-248.3	-167	-245.51
92	-95.7	-415.6	-272.4	-227.9	-478.9	263.14	-184.8	-276.92
153	-521.8	-179.2	-344.6	-562.8	-467.9	-361.2	-273.1	-387.23
160	-341.1	-259.1	-439.7	-590.2	-575.3	-525.6	-298.4	-432.77
177	-628.9	-328.1	-469.9	-610.7	-619.5	-574.4	-500.7	-533.17
178	-572	-215	-502	-615	-626	-580	-512	-517.43
185	-531	-186	-504	-603	-624	-577	-520	-506.43
199	-500.2	-327.5	-511.5	-601.6	-634.5	-589.7	-548.6	-530.50



Γράφημα 3. Μέτρηση Δυναμικού - 2η ομάδα δοκιμίων



Γράφημα 4. Μέση τιμή δυναμικού - 2η ομάδα δοκιμίων

Παρατηρήσεις (2^η ομάδα δοκιμών)

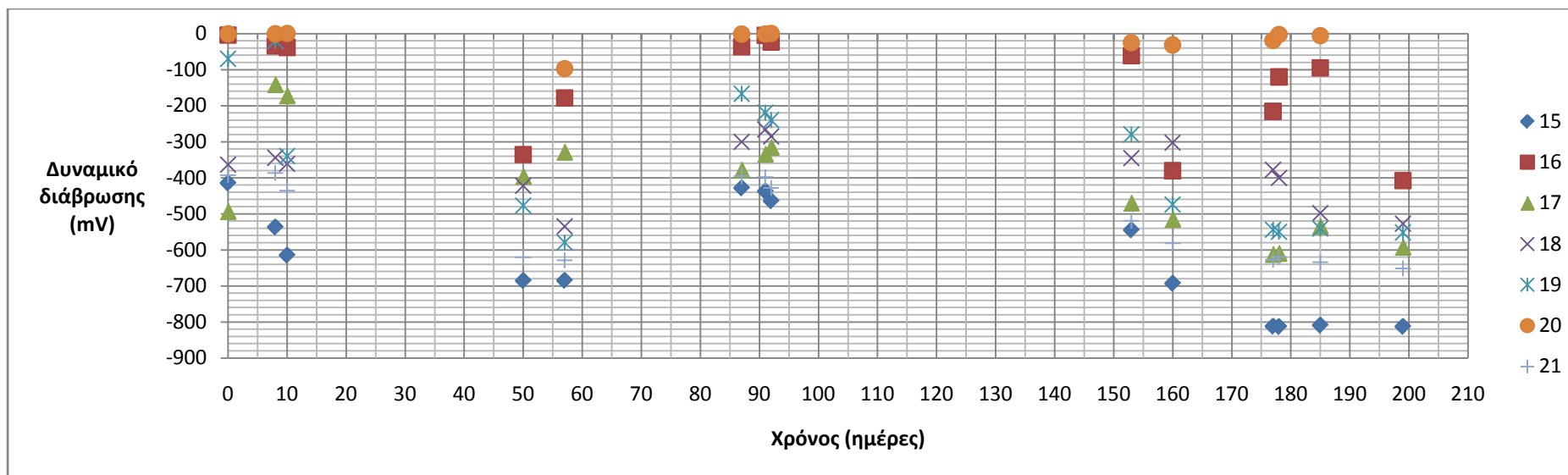
Παρατηρούμε ότι ενώ οι πρώτες μετρήσεις δυναμικού δείχνουν ότι οι σπλισμοί βρίσκονται στην παθητική περιοχή (-97.29 mV), πολύ γρήγορα οι (απόλυτες) τιμές του δυναμικού ανεβαίνουν στην περιοχή μεταξύ 200 mV – 300 mV. Περίπου την 50^η ημέρα το μετρούμενο δυναμικό έχει (απόλυτες) τιμές στην περιοχή των 350mV και η διάβρωση είναι ενεργή. Στη συνέχεια ωστόσο, από την 57^η μέχρι την 92^η ημέρα το μετρούμενο δυναμικό επανέρχεται στην περιοχή μεταξύ 200 mV – 350 mV οπότε είναι ασαφές εάν οι σπλισμοί υπόκεινται διάβρωση. Η πτώση αυτή ενδέχεται να οφείλεται στην οξείδωση της επιφάνειας των σπλισμών. Εν τέλει, από την 153^η ημέρα των μετρήσεων και έπειτα το μετρούμενο δυναμικό είναι μεγαλύτερο των 350 mV και οι τιμές παρουσιάζουν αυξητική τάση, οπότε η διάβρωση είναι ενεργή. Την 200^η ημέρα των μετρήσεων η μέση τιμή του δυναμικού είναι --530.50mV.

3^η ομάδα δοκιμών

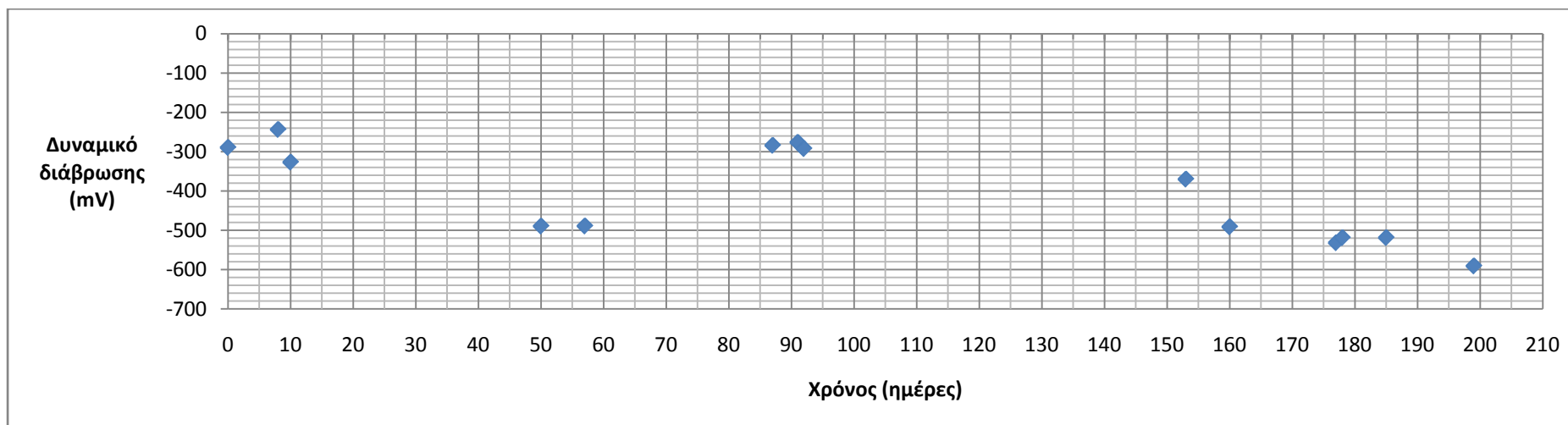
Πίνακας 13. Αποτελέσματα μετρήσεων δυναμικού διάβρωσης 3^{ης} ομάδας δοκιμών (ο αναστολέας εφαρμόστηκε στην επιφάνεια του χάλυβα)

Χρόνος (Ημέρες)	Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης E _{corr} (mV)							Μέση τιμή E _{corr} (mV)
	15	16	17	18	19	20	21	
0	-415	-4	-493	-363	-70	-1	-393	-289.67
8	-537	-34	-141	-344	-21	-1	-387	-244.00
10	-615	-38	-172	-361	-340	0	-436	-327.00
50	-685.6	-335.5	-395.6	-421.6	-477.4		-620.2	-489.32
57	-685	-178.1	-328.4	-534.5	-579.3	-97.3	-628.6	-488.98
87	-428.6	-36.4	-378.1	-299.9	-167.2	-1.7	-395.4	-284.27
91	-437.6	-4.6	-334.2	-265.6	-219.3	-1.3	-398.4	-276.62
92	-464.5	-23.1	-315.1	-285	-239.9	0	-428	-292.60
153	-545.1	-61.1	-469.6	-345.4	-279.9	-25.4	-519.2	-370.05
160	-693	-380.2	-514.8	-302.4	-474.3	-31.7	-581.8	-491.08
177	-812	-215.5	-612.1	-377.4	-544.2	-19.3	-627.2	-531.40
178	-813	-120	-609	-400	-550	-3	-620	-518.67
185	-809	-95	-534	-498	-541	-6	-634	-518.50
199	-812.7	-407.6	-592.0	-526.9	-552.1		-651.2	-590.41

*Οι μετρήσεις από το δοκίμιο 20 δεν λαμβάνονται υπ' όψιν για τον προσδιορισμό της μέσης τιμής δυναμικού διάβρωσης.



Γράφημα 5. Μέτρηση Δυναμικού – 3η ομάδα δοκιμίων



Γράφημα 6. Μέση τιμή δυναμικού - 3η ομάδα δοκιμίων

Παρατηρήσεις (3^η ομάδα δοκιμών)

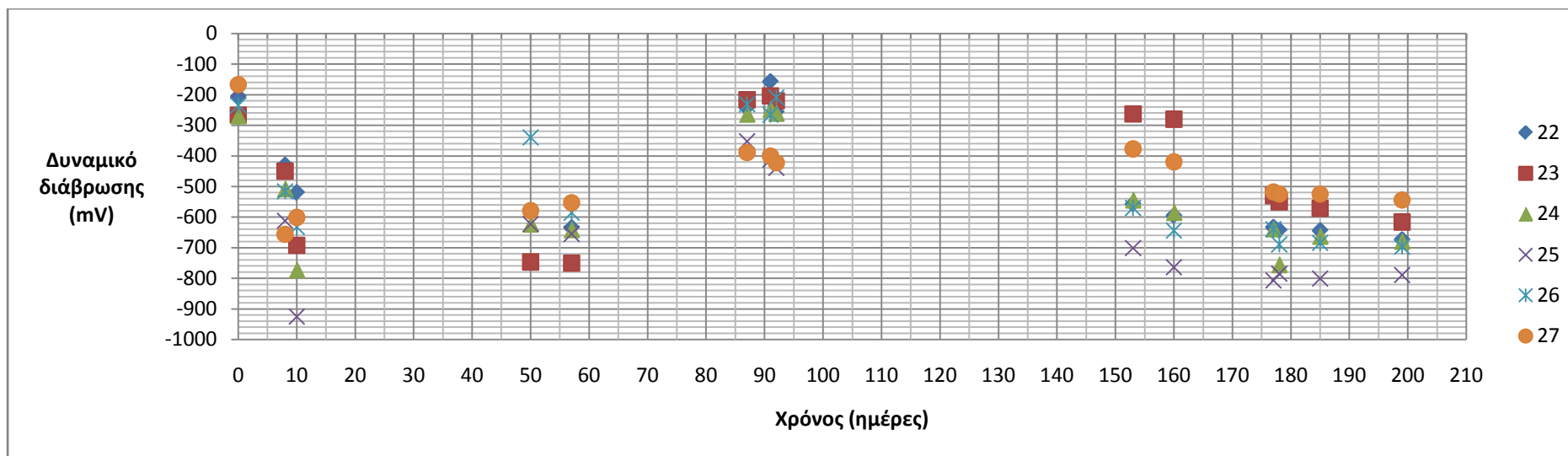
Από τις μετρήσεις της 3^{ης} ομάδας βλέπουμε ότι εξ' αρχής το μετρούμενο δυναμικό είναι αρκετά υψηλό (-289.67 mV) και ξεπερνάει φτάνει την τιμή των -327 mV την 10^η ημέρα των μετρήσεων, οπότε περνάει στην περιοχή που η διάβρωση είναι ενεργή. Το δυναμικό παρουσιάζει αυξητικές τάσεις μέχρι και την 57^η ημέρα. Ωστόσο, οι μετρήσεις από την 87^η έως την 92^η ημέρα δείχνουν ότι το δυναμικό μειώνεται και πάλι σε τιμές χαμηλότερες των -350 mV οπότε είναι ασαφές αν λαμβάνει χώρα η διάβρωση. Και πάλι, η πτώση αυτή των τιμών του δυναμικού οφείλεται στην οξείδωση της επιφάνειας των χαλύβων. Από την 153^η ημέρα των μετρήσεων και έπειτα το μετρούμενο δυναμικό είναι μεγαλύτερο των 350 mV και οι τιμές παρουσιάζουν αυξητική τάση, οπότε η διάβρωση είναι ενεργή. Την 200^η ημέρα των μετρήσεων η μέση τιμή του δυναμικού είναι --590.41mV.

4^η ομάδα δοκιμών

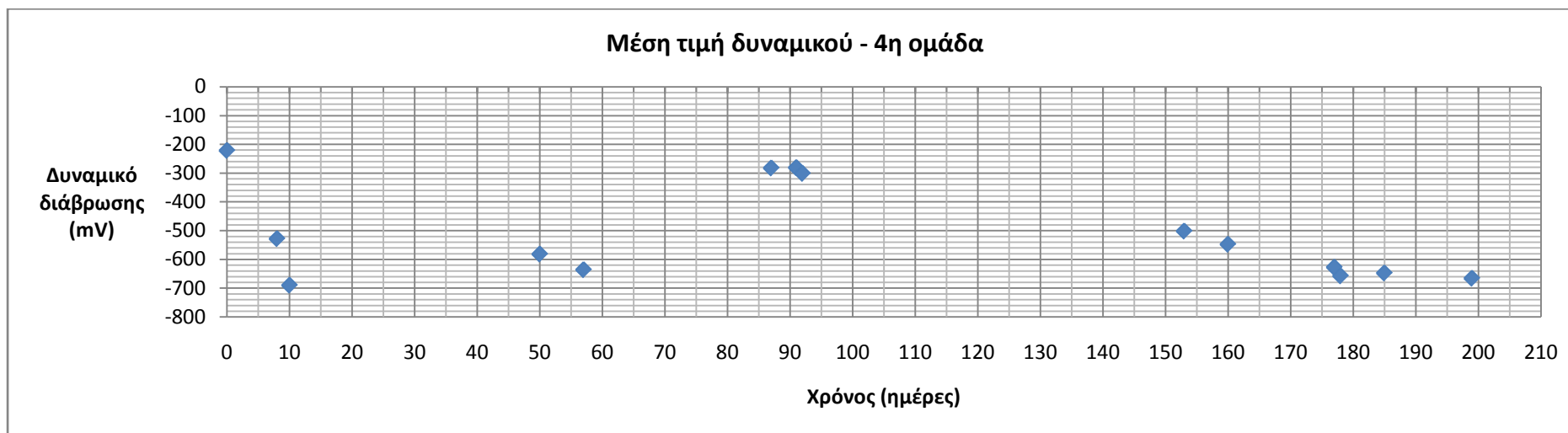
Πίνακας 14. Αποτελέσματα μετρήσεων δυναμικού διάβρωσης 4^{ης} ομάδας δοκιμών (ο αναστολέας εφαρμόστηκε στον οπλισμό και στην επιφάνεια του τσιμεντοκονιάματος)

Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης E _{corr} (mV)						
	22	23	24	25	26	27
Χρόνος (Ημέρες)						
0	-206	-267	-269	-187	-235	-167
8	-430	-450	-507	-612	-516	-656
10	-520	-692	-772	-925	-632	-601
50		-746.2	-622.4	-622.6	-340	-579
57	-634.5	-750	-640.6	-654.9	-585.1	-553.1
87	-242.9	-216.5	-263.7	-352.2	-231.7	-389.2
91	-157.3	-204.6	-247.6	-412.2	-265.4	-400.3
92	-257	-220.4	-260.9	-439.2	-209.7	-422.7
153	-557.2	-263.3	-543.8	-701	-570.2	-377.1
160	-595.4	-280.6	-584.3	-764	-643.6	-419.5
177	-633.2	-529.7	-637.9	-807	-639	-517.9
178	-643	-550	-755	-785	-689	-525
185	-644	-571	-662	-801	-684	-525
199	-673.8	-615.8	-678.2	-789.0	-696.2	-544.0

Μέση τιμή E _{corr} (mV)
-221.83
-528.50
-690.33
-582.04
-636.37
-282.70
-281.23
-301.65
-502.10
-547.90
-627.45
-657.83
-647.83
-666.17



Γράφημα 7. Μέτρηση Δυναμικού - 4η ομάδα δοκιμών



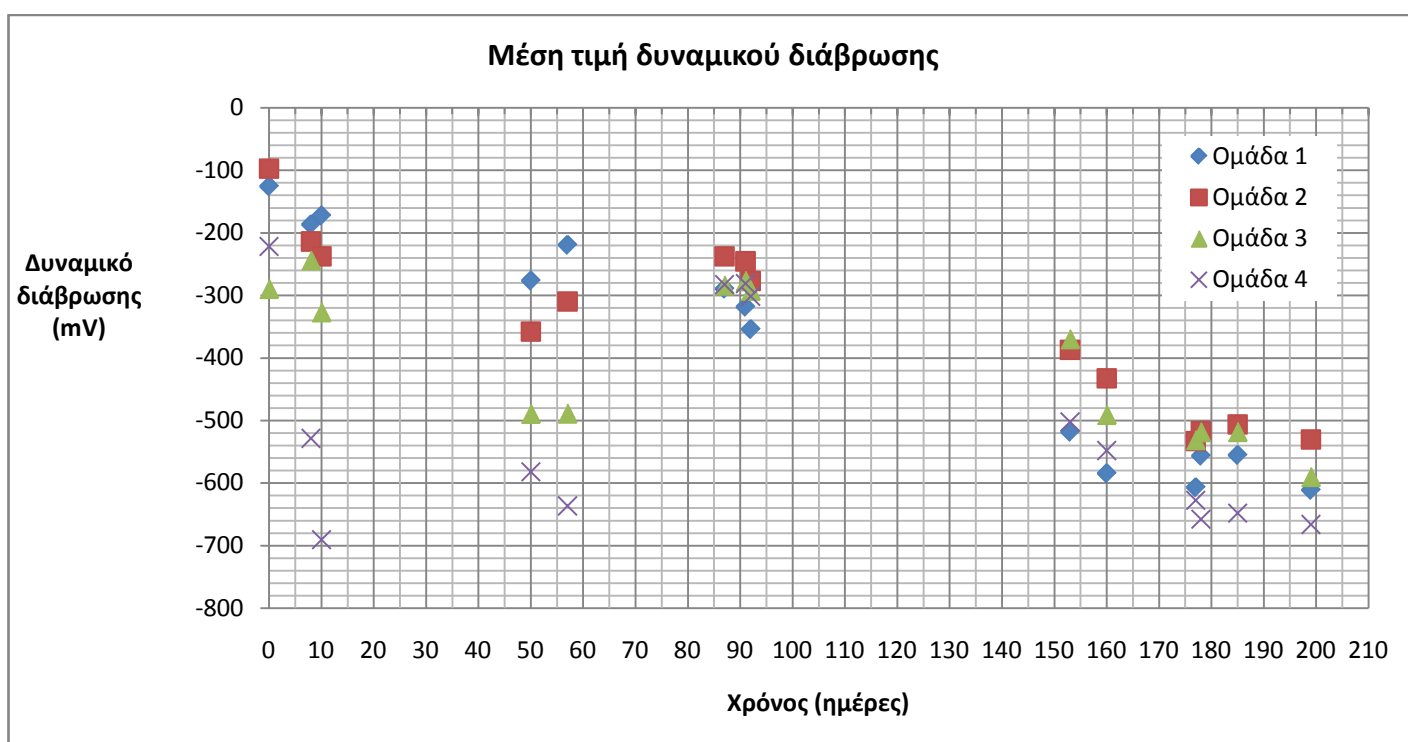
Γράφημα 8. Μέση τιμή δυναμικού - 4η ομάδα δοκιμών

Παρατηρήσεις (4^η ομάδα δοκιμίων)

Η μέση τιμή του μετρούμενου δυναμικού για την 4^η ομάδα δοκιμίων είναι -221.83 mV την 1^η ημέρα των μετρήσεων. Αυτή η ομάδα δοκιμίων παρουσιάζει αρκετά υψηλές τιμές δυναμικού (-528.50 mV - -636.37 mV) τις πρώτες εβδομάδες των μετρήσεων οπότε τα δοκίμια υπόκεινται διάβρωση. Από την 87^η έως την 92^η ημέρα των μετρήσεων το δυναμικό επανέρχεται στην περιοχή μεταξύ -200 mV και -350 mV. Από την 153^η ημέρα των μετρήσεων και έπειτα το δυναμικό συνεχώς αυξάνεται πέραν του ορίου των -350 mV φτάνοντας την 200^η ημέρα την μέση τιμή των -666.17 mV.

Σύνοψη μετρήσεων δυναμικού διάβρωσης

Στο ακόλουθο γράφημα παρατίθενται συγκριτικά οι πιθανές καμπύλες των μέσων τιμών δυναμικού διάβρωσης της κάθε ομάδας δοκιμίων:



Γράφημα 9. Μέσες τιμές δυναμικού διάβρωσης των τεσσάρων ομάδων δοκιμίων

Μερικό συμπέρασμα 1

Όπως φαίνεται από την γραφική παράσταση του δυναμικού συναρτήσεως του χρόνου, μετά τον τρίτο μήνα των μετρήσεων (90^η ημέρα), τα δοκίμια των ομάδων 2 και 3 παρουσιάζουν

μικρότερη προδιάθεση διάβρωσης από την ομάδα 1 στην οποία δεν έχει εφαρμοστεί αναστολέας. Η 4^η ομάδα δοκιμών, μετά των τρίτο μήνα εμβάπτισης, παρουσιάζει σχεδόν την ίδια προδιάθεση με την 1^η ομάδα, αν όχι ελαφρώς χαμηλότερη.

3.4.2. Μέτρηση αντίστασης πόλωσης

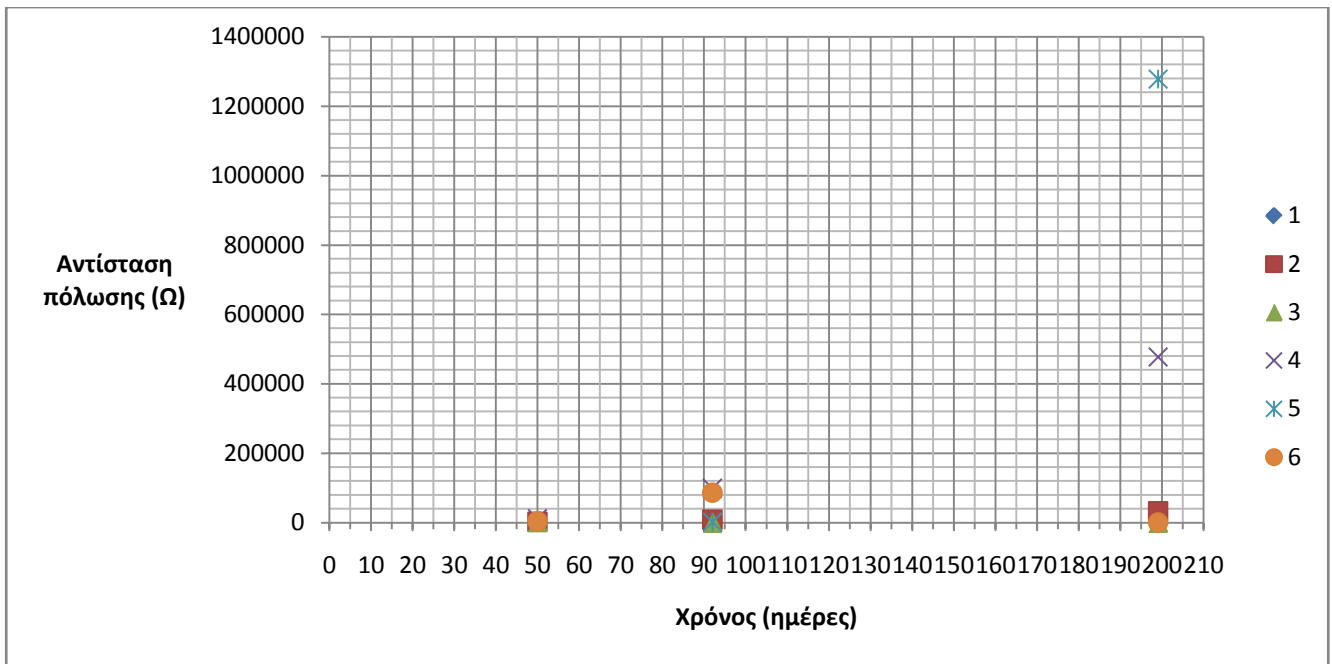
Ελήφθησαν 3 μετρήσεις της αντίστασης πόλωσης για κάθε δοκίμιο. Οι μετρήσεις της αντίστασης πόλωσης με τη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης έγιναν ταυτόχρονα με τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και στην 1^η ομάδα δοκιμών (δοκίμια αναφοράς), με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων παρατίθενται για κάθε ομάδα δοκιμών σε πίνακα και γράφημα ως εξής:

1^η ομάδα δοκιμών

Πίνακας 15. Αποτελέσματα μετρήσεων αντίστασης πόλωσης 1^{ης} ομάδας δοκιμών (αναφοράς)

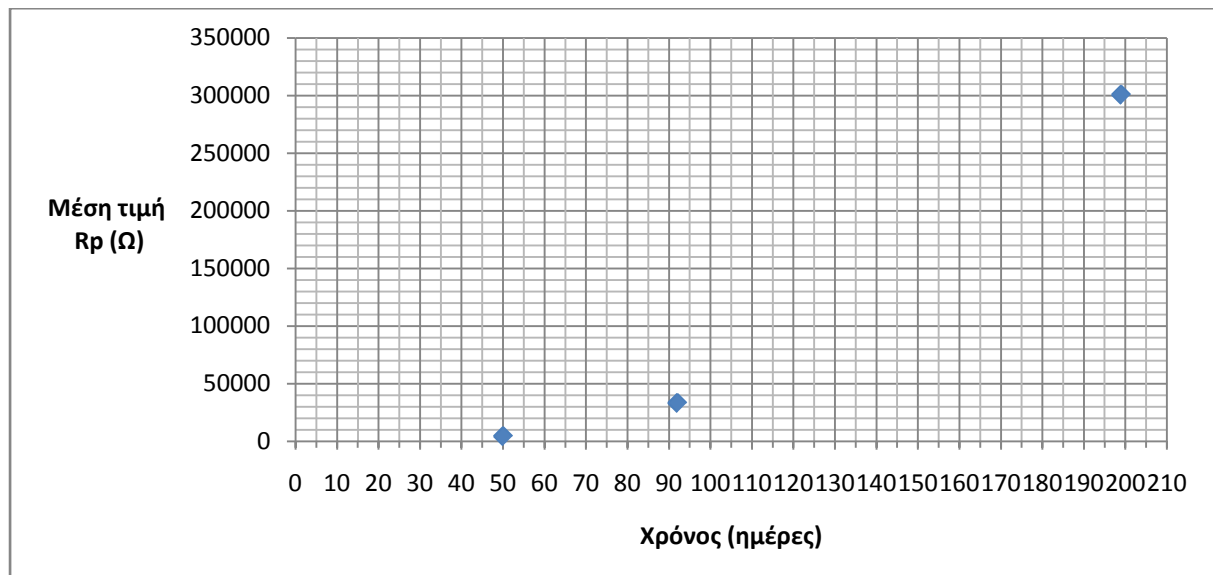
Μέτρηση αντίστασης πόλωσης R_p (Ω)				
		Χρόνος (ημέρες)		
	Αριθμός δοκιμίου	50	92	199
Ομάδα 1	1	518.03	1,916.74	15,627.34
	2	2,702.70	8,904.59	33,144.83
	3	2,397.32	179.61	260.56
	4	11,941.18	99,577.03	477,057.11
	5		2,106.67	1,277,850.59
	6	3,751.03	86,125.43	529.40
	7		23,595,000.00	



Γράφημα 10. Μετρήσεις αντίστασης πόλωσης – Ομάδα 1

Πίνακας 16. Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης R_p (Ω) – Ομάδα 1

1 ^η ομάδα δοκιμίων - Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης R_p (Ω)			
Χρόνος (ημέρες)	50	92	199
R_p (Ω)	4,262.05	33,135.01	300,744.97



Γράφημα 11. Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης R_p (Ω) – Ομάδα 1

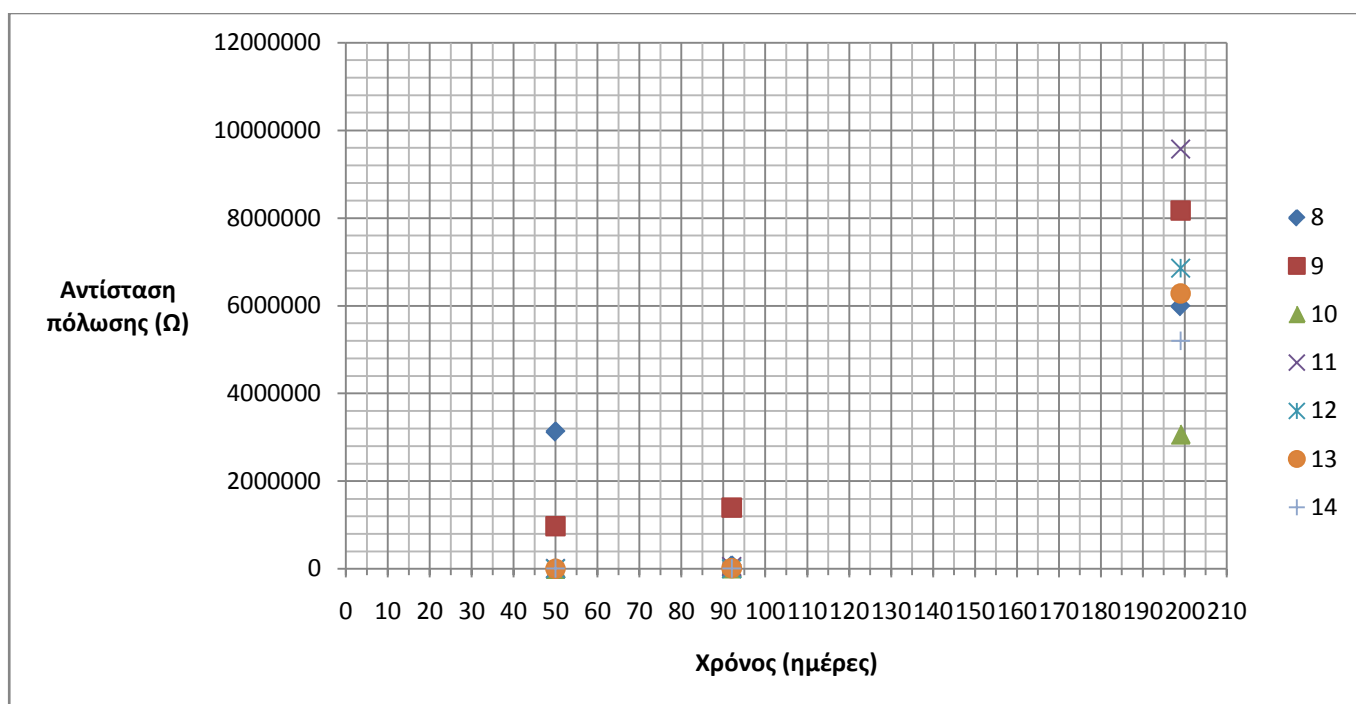
Παρατηρήσεις (1^η ομάδα δοκιμών)

Παρατηρείται ότι η μετρούμενη αντίσταση παραμένει αρχικά σε χαμηλά επίπεδα (4,262.05Ω-33,135.01Ω) μέχρι την 92^η ημέρα και στη συνέχεια αυξάνεται σημαντικά.

2^η ομάδα δοκιμών

Πίνακας 17. Αποτελέσματα μετρήσεων αντίστασης πόλωσης 2^{ης} ομάδας δοκιμών

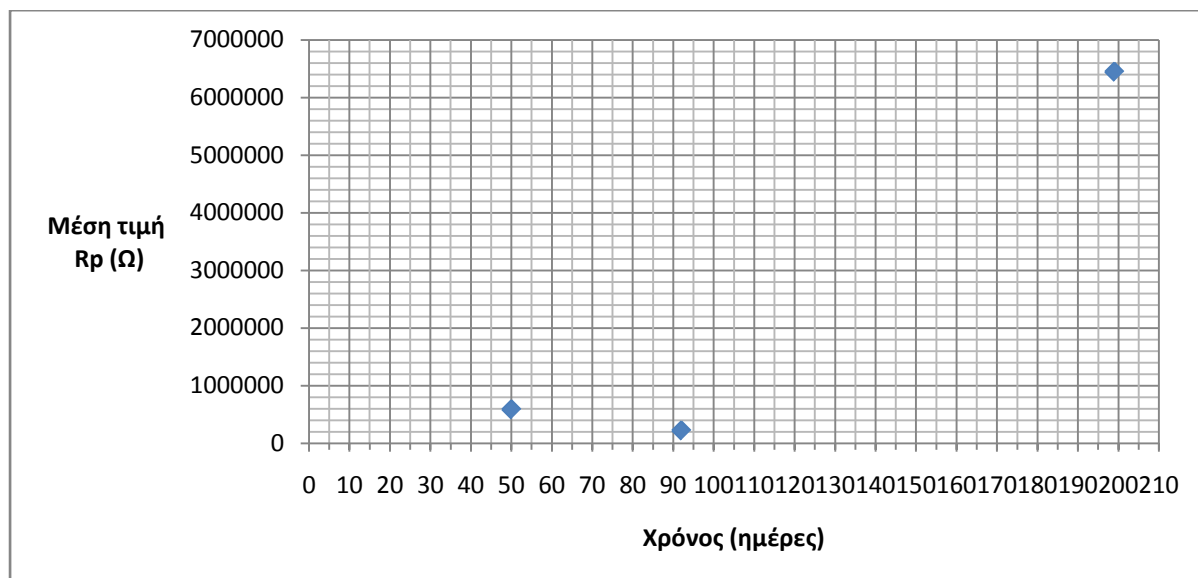
Μέτρηση αντίστασης πόλωσης R _p (Ω)				
		Χρόνος (ημέρες)		
	Αριθμός δοκιμίου	50	92	199
Ομάδα 2	8	3,127,893.52	78,067.30	5,984,305.60
	9	972,696.25	1,395,157.07	8,169,398.91
	10	1,343.10	12,998.83	3,068,532.00
	11	8,452.25	49,309.86	9,571,411.28
	12	226.70	836.78	6,853,556.49
	13	1,990.52	13,575.89	6,278,481.01
	14	11,629.71	12,242.74	5,200,000.00



Γράφημα 12. Μετρήσεις αντίστασης πόλωσης – Ομάδα 2

Πίνακας 18. Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης Rp (Ω) – Ομάδα 2

2 ^η ομάδα δοκιμών - Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης Rp (Ω)			
Χρόνος (ημέρες)	50	92	171
Rp (Ω)	589,176.01	223,169.78	6,446,526.47



Γράφημα 13. Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης Rp (Ω) – Ομάδα 2

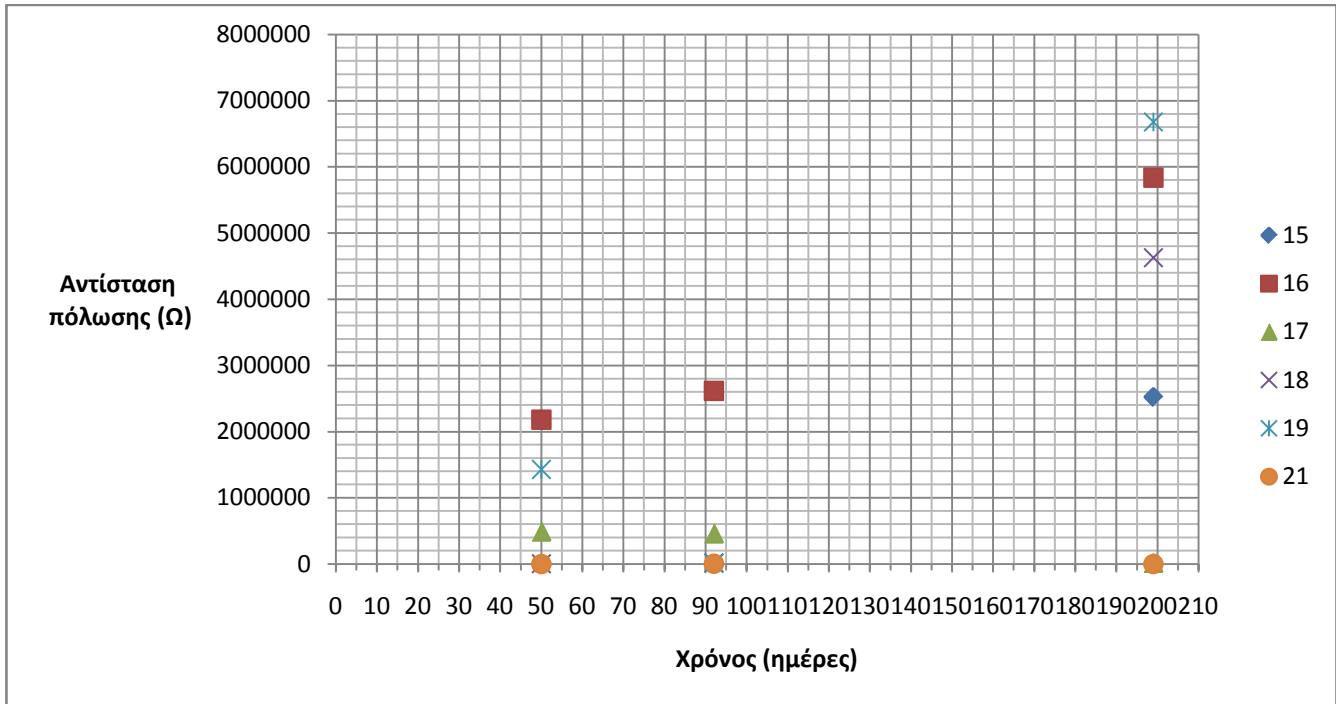
Παρατηρήσεις (2^η ομάδα δοκιμών)

Παρατηρείται ότι η αντίσταση πόλωσης μειώνεται περίπου κατά το ήμισυ από την 50^η έως την 92^η ημέρα (από 589,176.01Ω σε 223,169.78Ω) και στη συνέχεια αυξάνεται σημαντικά.

3^η ομάδα δοκιμών

Πίνακας 19. Αποτελέσματα μετρήσεων αντίστασης πόλωσης 3^{ης} ομάδας δοκιμών

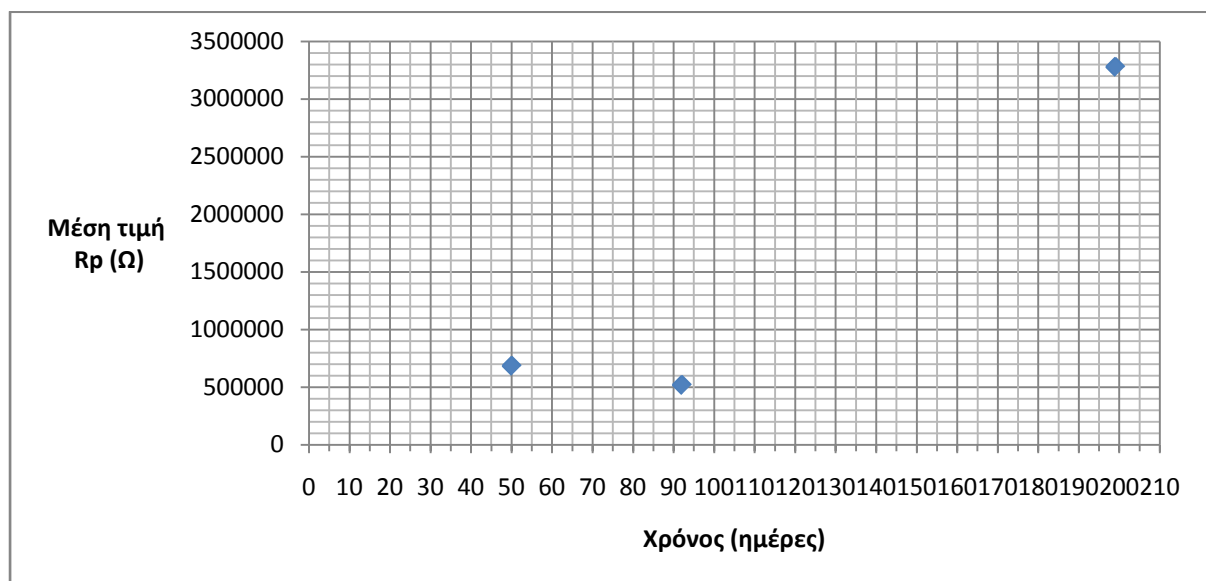
Μέτρηση αντίστασης πόλωσης Rp (Ω)				
		Χρόνος (ημέρες)		
	Αριθμός δοκιμίου	50	92	199
Ομάδα 3	15	207.43	1,256.30	2,523,437.50
	16	2,181,666.27	2,616,133.52	5,833,333.33
	17	492,012.78	463,061.56	19,315.81
	18	2,776.08	15,155.19	4,627,118.64
	19	1,428,225.81	9,354.55	6,676,737.16
	20			
	21	397.70	3,401.45	361.68



Γράφημα 14. Μετρήσεις αντίστασης πόλωσης – Ομάδα 3

Πίνακας 20. Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης R_p (Ω) – Ομάδα 3

3 ^η ομάδα δοκιμών - Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης R_p (Ω)			
Χρόνος (ημέρες)	50	92	199
R_p (Ω)	684,214.34	518,060.43	3,280,050.69



Γράφημα 15. Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης R_p (Ω) – Ομάδα 3

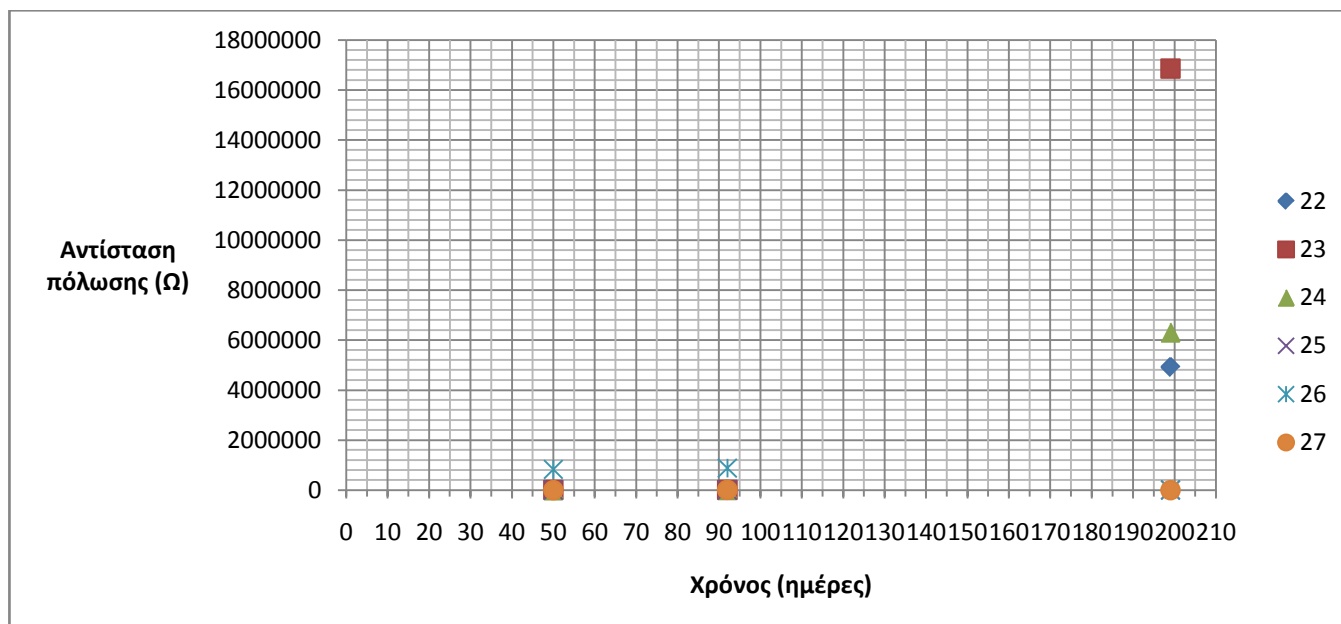
Παρατηρήσεις (3^η ομάδα δοκιμών)

Και στην 3^η ομάδα δοκιμών παρατηρείται μικρή μείωση της αντίστασης πόλωσης μεταξύ της 50^{ης} και της 92^{ης} ημέρας (από 684,214.34Ω σε 518,060Ω). Μετά την 92^η ημέρα η μετρούμενη αντίσταση αυξάνεται σημαντικά.

4^η ομάδα δοκιμών

Πίνακας 21. Αποτελέσματα μετρήσεων αντίστασης πόλωσης 4^{ης} ομάδας δοκιμών

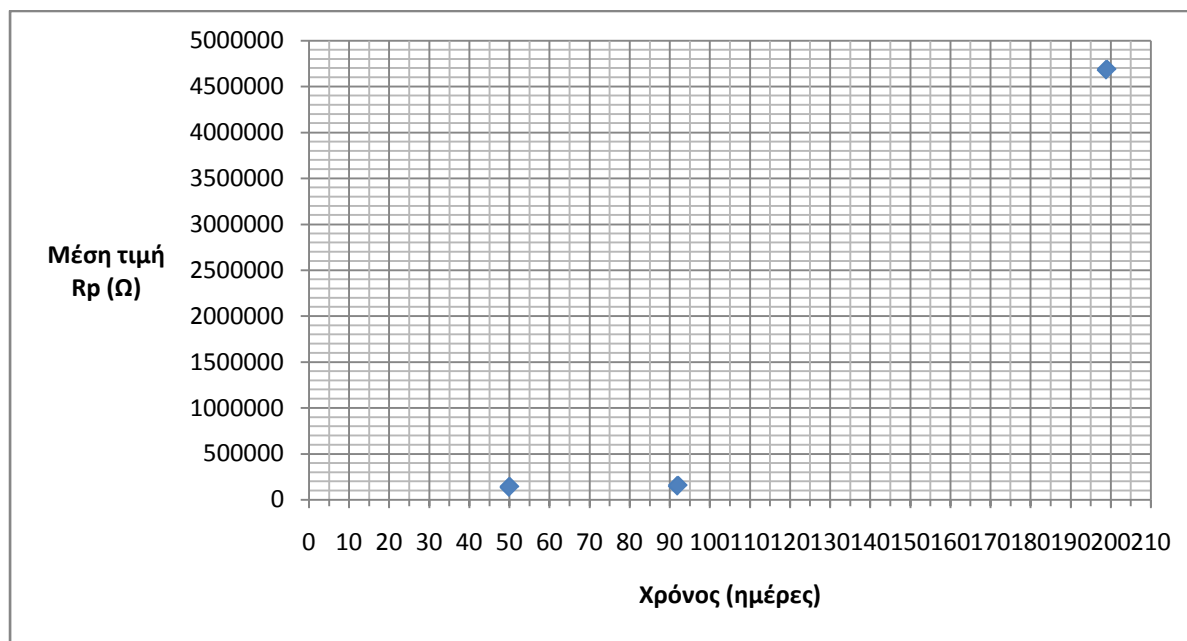
Μέτρηση αντίστασης πόλωσης R _p (Ω)				
		Χρόνος (ημέρες)		
	Αριθμός δοκιμίου	50	92	199
Ομάδα 4	22	11,629.71	21,512.14	4,925,373.14
	23	6,850.20	7,492.30	16,851,851.85
	24	541.40	12,103.33	6,309,963.10
	25	282.48	1,314.09	226.39
	26	824,165.75	875,301.41	12,213.37
	27	1,408.64	8,261.80	764.16



Γράφημα 16. Μετρήσεις αντίστασης πόλωσης – Ομάδα 4

Πίνακας 22. Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης Rp (Ω) – Ομάδα 4

4 ^η ομάδα δοκιμίων - Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης Rp (Ω)			
Χρόνος (ημέρες)	50	92	199
Rp (Ω)	140,813.03	154,330.85	4,683,398.67



Γράφημα 17. Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης Rp (Ω) – Ομάδα 4

Παρατηρήσεις (4^η ομάδα δοκιμίων)

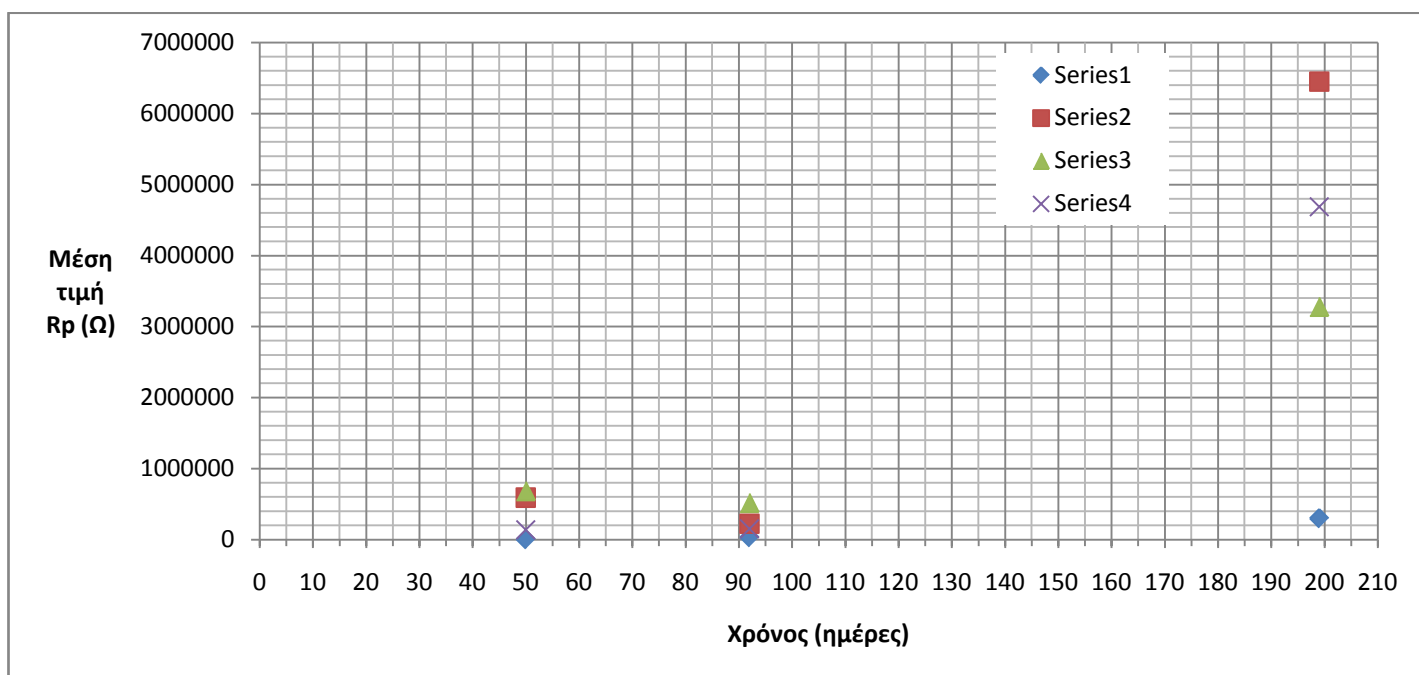
Στην 4^η ομάδα δοκιμίων η αντίσταση πόλωσης μεταξύ της 50^{ης} και της 92^{ης} ημέρας παραμένει σχετικά σταθερή (από 140,813.03Ω με 154,330.85Ω). Μετά την 92^η ημέρα η μετρούμενη αντίσταση αυξάνεται σημαντικά.

Οι μέσες τιμές της αντίστασης πόλωσης για κάθε ομάδα δοκιμίων συγκριτικά παρατίθεται ως εξής:

Πίνακας 23. Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης

Μέση τιμή αντίστασης πόλωσης R_p (Ω)			
	Χρόνος (ημέρες)		
Ομάδα δοκιμίων	50	92	199
1	4,262.05	33,135.01	300,744.97
2	589,176.01	223,169.78	6,446,526.47
3	684,214.34	518,060.43	3,280,050.69
4	140,813.03	154,330.85	4,683,398.67

Στο παρακάτω γράφημα φαίνονται συγκριτικά οι πιθανές καμπύλες των μέσων τιμών για την αντίσταση πόλωσης R_p (Ω) συναρτήσει του χρόνου:



Γράφημα 18. Μέσες τιμές αντίστασης πόλωσης R_p για τις 4 ομάδες δοκιμίων

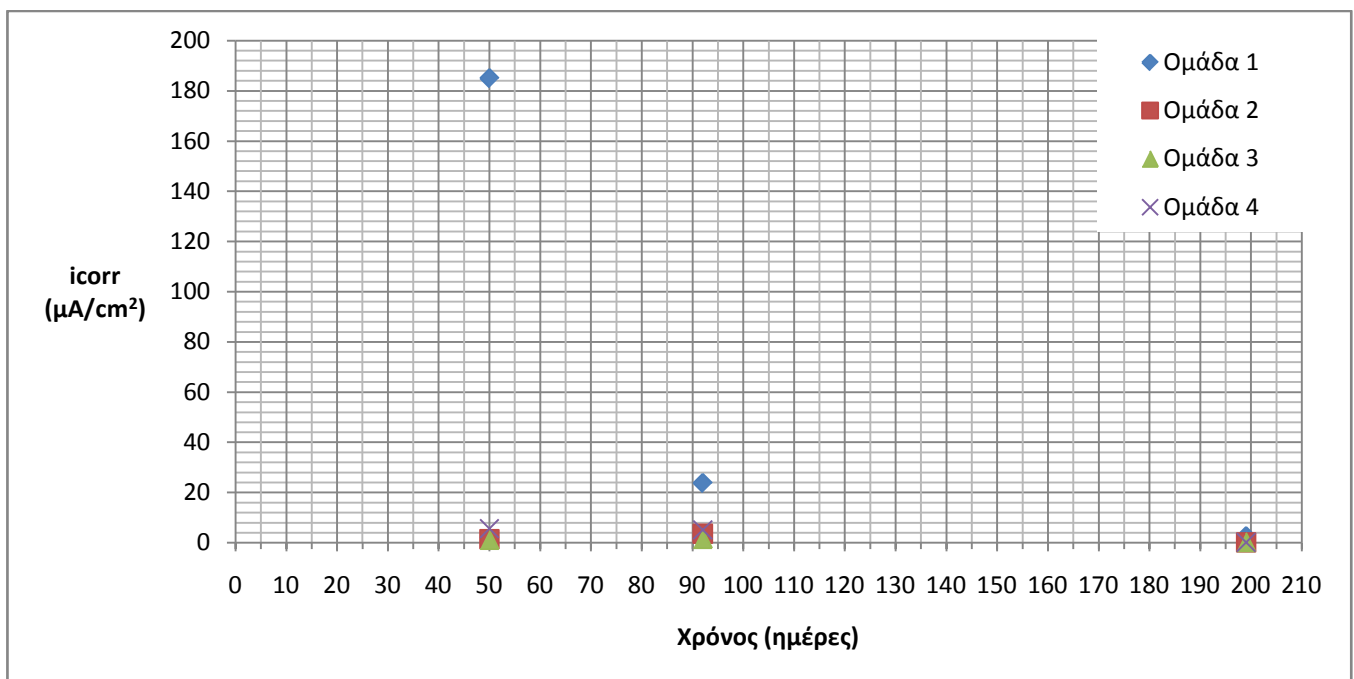
Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σχετίζεται με την αντίσταση πόλωσης με τη σχέση $i_{corr} = B/R_p$ όπου B η σταθερά Stern – Geary, οι τιμές της οποίας, ανάλογα με την κατάσταση του οπλισμού παίρνει τιμές από 26mV – 52mV. Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης λαμβάνεται όταν ο οπλισμός είναι σε ενεργή κατάσταση και η τιμή της σταθεράς Stern – Geary, $B=26$ mV.

Η συνολική εκτεθειμένη επιφάνεια του σπλισμού A [cm^2] προκύπτει από τη γεωμετρία των χαλύβδινων ράβδων και δίνεται από τη σχέση $A = \pi d^2/2 + \pi dh = \pi d (h+d/2) = 32.97 \text{ cm}^2$.

Αντίστοιχα, με βάση τον πίνακα 23, λαμβάνουμε τις τιμές που εμφανίζονται στον πίνακα 24 και το γράφημα 18 όσον αφορά στη μέση πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης για κάθε ομάδα δοκιμών:

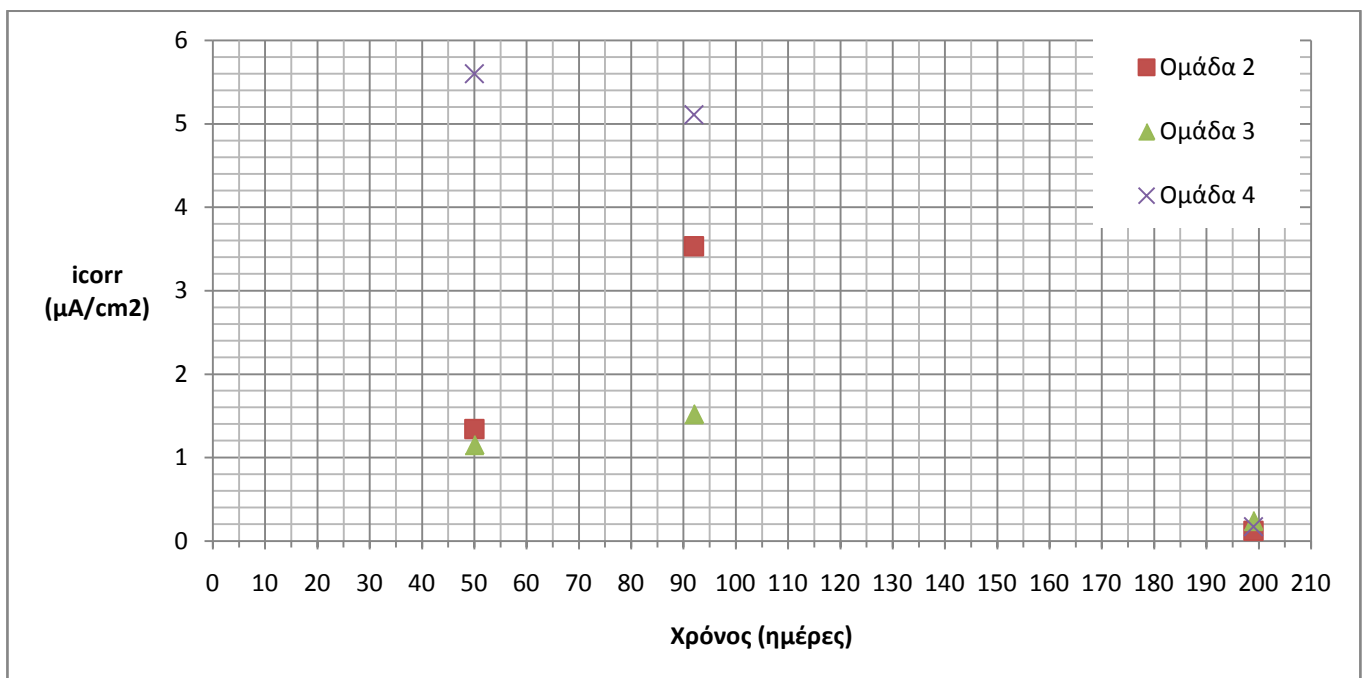
Πίνακας 24. Μέση τιμή πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης

Μέση τιμή πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
Ομάδα δοκιμών	Χρόνος (ημέρες)		
	50	92	199
1	185.03	23.80	2.62
2	1.34	3.53	0.12
3	1.15	1.52	0.24
4	5.60	5.11	0.17



Γράφημα 19. Μέση τιμή πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Απομονώνουμε τις τιμές για τις ομάδες δοκιμών 2, 3 και 4 στις οποίες έχει εφαρμοστεί αναστολέας στο ακόλουθο γράφημα:



Γράφημα 20. Μέση τιμή πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης για τις ομάδες 2, 3 και 4

Μερικό συμπέρασμα 2

Οι ομάδες δοκιμίων 2, 3 και 4, στις οποίες έχουμε εφαρμόσει τον αναστολέα παρουσιάζουν σημαντική αύξηση της αντίστασης πόλωσης μετά την 92^η ημέρα σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς στα οποία δεν έχει εφαρμοστεί αναστολέας. Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης για τις ομάδες 2 και 3 παρουσιάζει πτωτικές τάσεις έπειτα από 3 μήνες έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον. Η ομάδα 1 και 4 παρουσιάζουν πτώση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης από την αρχή της έκθεσης των δοκιμίων

3.4.3. Μέτρηση απώλειας μάζας

Έπειτα από την παραμονή των δοκιμίων σε διάλυμα NaCl 3.5% για 210 ημέρες, ελήφθησαν δύο δοκίμια από κάθε ομάδα, τα οποία υπέστησαν μηχανική θραύση προκειμένου να αποσπαστεί ο οπλισμός από το σκυρόδεμα. Ο οπλισμός καθαρίστηκε από υπολείμματα με τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Υπολογίστηκε το ποσοστό απώλειας του οπλισμού με τον τύπο

$$\Delta m(\%) = \frac{m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}}}{m_{\text{αρχ}}} 100\%$$

Ο ρυθμός διάβρωσης υπολογίστηκε με τον τύπο:

$$\text{Ρυθμός Διάβρωσης [g/h]} = 8,76 \cdot 10^{-7} \Delta m / A D T$$

όπου

$$\Delta m = m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}} [\text{g}]$$

$$A (\text{συνολική εκτεθειμένη επιφάνεια του οπλισμού}) = \pi d^2 / 2 + \pi d h = \pi d (h + d / 2) \quad [\text{cm}^2]$$

$$D (\text{πυκνότητα δομικού χάλυβα}) = 7,8 \quad [\text{g/cm}^3]$$

$$T (\text{χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον}) [\text{h}]$$

Ακολούθως παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και η επεξεργασία αποτελεσμάτων για 2 δοκίμια από κάθε ομάδα:

Ομάδα 1

Πίνακας 25. Αποτελέσματα αποτελεσμάτων 2 δοκιμών από την ομάδα 1

Αρ.δοκιμίου	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	Δm (%)	Ρυθμός διάβρωσης $[(\text{cm/h}) \cdot 10^{-7}]$
4	60.4597	60.3794	0.133%	5.43
5	58.0800	58.0203	0.103%	4.03
Μέση τιμή			0.118%	4.73

Ομάδα 2

Πίνακας 26. Αποτελέσματα 2 δοκιμών από την ομάδα 2

Αρ.δοκιμίου	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	Δm (%)	Ρυθμός διάβρωσης $[(\text{cm/h}) \cdot 10^{-7}]$
9	60.3526	60.2789	0.122%	4.98
14	61.6271	61.5129	0.185%	7.72
Μέση τιμή			0.154%	6.35

Ομάδα 3

Πίνακας 27. Αποτελέσματα 2 δοκιμών από την ομάδα 3

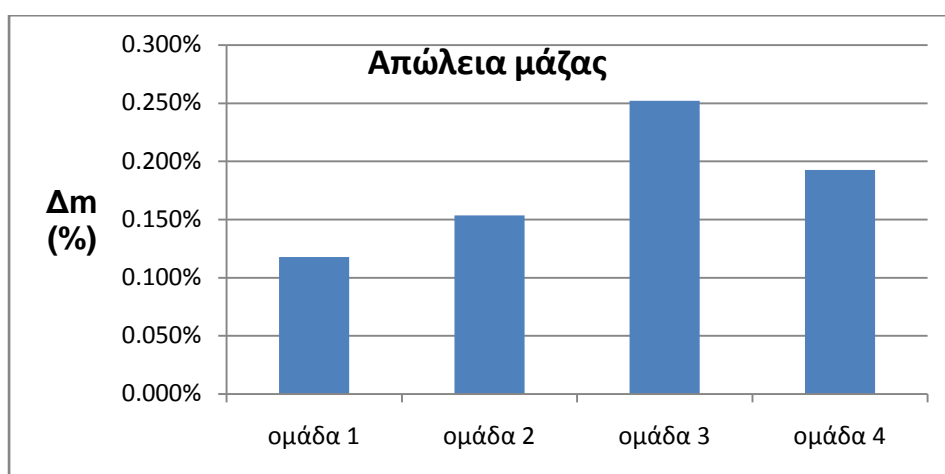
Αρ.δοκιμίου	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	Δm (%)	Ρυθμός διάβρωσης $[(\text{cm/h}) \cdot 10^{-7}]$
17	58.8680	58.7159	0.258%	10.28
19	62.6287	62.4746	0.246%	10.42
Μέση τιμή			0.252%	10.35

Ομάδα 4

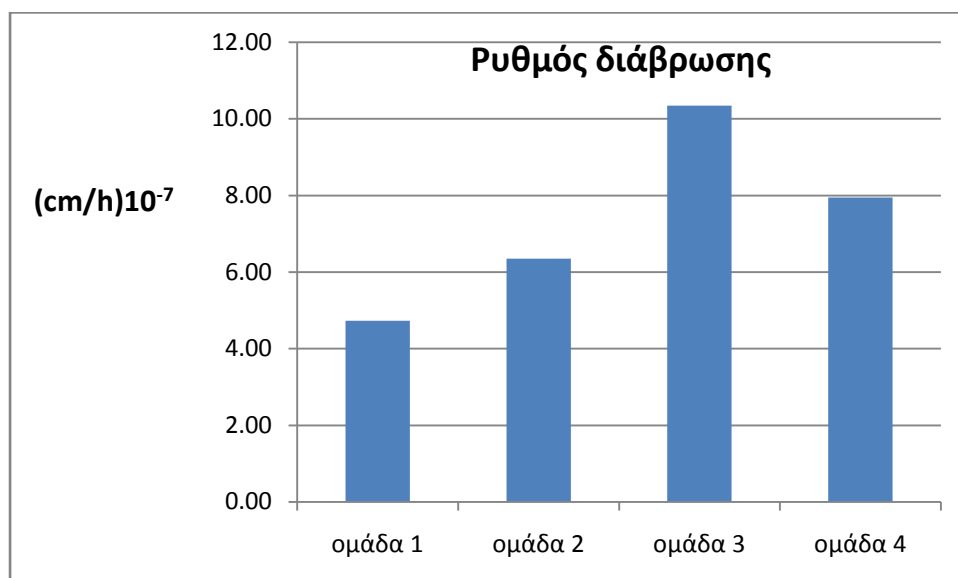
Πίνακας 28. Αποτελέσματα 2 δοκιμών από την ομάδα 4

Αρ.δοκιμίου	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	Δm (%)	Ρυθμός διάβρωσης $[(\text{cm/h}) \cdot 10^{-7}]$
23	62.6620	62.5296	0.211%	8.95
27	58.9415	58.8388	0.174%	6.94
Μέση τιμή			0.193%	7.94

Στα ακόλουθα γραφήματα φαίνεται συγκριτικά η μέση απώλεια μάζας και η μέση ταχύτητα διάβρωσης για τις μελετούμενες ομάδες δοκιμών:



Γράφημα 21. Ποσοστό απώλειας μάζας για τις 4 ομάδες δοκιμών



Γράφημα 22. Ρυθμός διάβρωσης (απώλειας μάζας) για τις 4 ομάδες δοκιμών

Μερικό συμπέρασμα 3

Η ομάδα 1 (δοκίμια αναφοράς στα οποία δεν έχει εφαρμοστεί αναστολέας) παρουσιάζει το μικρότερο ποσοστό και ρυθμό απώλειας μάζας σε σχέση με τις υπόλοιπες ομάδες δοκιμών. Το μεγαλύτερο ποσοστό και ρυθμός απώλειας μάζας παρατηρείται στα δοκίμια της ομάδας 3 (όπου ο αναστολέας έχει εφαρμοστεί μόνο στην επιφάνεια του τσιμεντοκονιάματος).

3.4.4. Επιπλέον παρατηρήσεις

Επιπλέον των μετρήσεων που ελήφθησαν, κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Το διάλυμα NaCl στο δοχείο όπου είχαν εμβαπτιστεί τα δοκίμια τις ομάδες 2 και 4 (στα οποία είχε εφαρμοστεί αναστολέας στην επιφάνεια του τσιμεντοκονιάματος) από τις πρώτες μέρες της εμβάπτισης είχε γίνει θολό. Έπειτα από περίπου 6 μήνες έκθεσης, το χρώμα του είχε γίνει καφέ. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε στο δοχείο που ήταν εμβαπτισμένα τα δοκίμια των ομάδων 1 και 3 (στα οποία δεν είχε εφαρμοστεί αναστολέας στην επιφάνεια). Συμπεραίνουμε ότι η αιτία της χρωματικής αλλαγής σχετίζεται με τη διάχυση κάποιου συστατικού των επιστρωμάτων του κονιάματος.



Εικόνα 9. Τα δοκίμια των ομάδων 2 και 4 (αριστερά) και των ομάδων 2 και 3 (δεξιά) έπειτα από 6 μήνες έκθεσης στο διάλυμα NaCl.

- Κατά τη θραύση και καθαρισμό των δοκιμών παρατηρήθηκε ότι η πρόσφυση του τσιμεντοκονιάματος στα δοκίμια των ομάδων 3 και 4 (όπου είχε εφαρμοστεί αναστολέας στον οπλισμό) ήταν πολύ καλύτερη σε σχέση με των ομάδων 1 και 2

των οποίων ο σπλισμός δεν είχε επαλειφθεί με αναστολέα. Συμπεραίνουμε ότι ο συγκεκριμένος αναστολέας βελτιώνει την πρόσφυση μεταξύ χάλυβα και τσιμεντοκονιάματος.

- Κατά τον καθαρισμό των σπλισμών, έπειτα από την βύθισή τους στο διάλυμα HCl με αναστολέα διάβρωσης, παρατηρήθηκε ότι τα ίχνη τσιμεντοκονιάματος στα δοκίμια των ομάδων 3 και 4 είχαν πάρει κοκκινωπό χρώμα. Η αλλαγή χρώματος δεν παρατηρήθηκε στις ομάδες 1 και 2. Συμπεραίνουμε ότι το φαινόμενο σχετίζεται με το γεγονός ότι στους σπλισμούς των ομάδων 3 και 4 είχε εφαρμοστεί επίστρωμα, τα υπολείμματα του οποίου αντέδρασαν με το διάλυμα HCl.

3.5. Συζήτηση αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα

Για το χρονικό διάστημα που ελήφθησαν μετρήσεις στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, όπως αναφέρεται σε προηγούμενες ενότητες, προκύπτουν αντιφατικά μερικά συμπεράσματα. Συγκεκριμένα:

- Από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης προέκυψε ότι οι ομάδες των δοκιμίων 2 (με επίστρωμα στην επιφάνεια του κονιάματος) και 3 (επίστρωμα στην επιφάνεια του οπλισμού) είχαν καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια του κονιάματος χωρίς οποιοδήποτε επίστρωμα μόνο μετά την παρέλευση 90 ημερών. Η ομάδα 4 (με επίστρωμα στην επιφάνεια του οπλισμού και στην επιφάνεια του κονιάματος) είχε την ίδια περίπου συμπεριφορά από τα δοκίμια του κονιάματος αναφοράς (χωρίς οποιοδήποτε επίστρωμα) ακόμη και μετά τις 90 ημέρες.
- Από τις μετρήσεις της αντίστασης πόλωσης προκύπτει ότι μετά τις 90 ημέρες τα δοκίμια των ομάδων 2, 3 και 4 έχουν καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς. Η σειρά των δοκιμίων με επίστρωμα με αύξουσα αντοχή στην διάβρωση ήταν: 3<4<2.
- Από τις μετρήσεις της απώλειας μάζας προέκυψε ότι οι οπλισμοί των δοκιμίων αναφοράς είχαν την μικρότερη απώλεια μάζας. Από τα δοκίμια με επίστρωμα η ομάδα 2 είχε την καλύτερη συμπεριφορά.

Επομένως, δεν είναι δυνατή μία αποφασιστική σύγκριση των διαφόρων κατηγοριών δοκιμίων. Επειδή όμως η συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης των δοκιμίων με επιστρώματα εμφάνισε βελτίωση μετά τις 90 ημέρες, υπάρχει η πιθανότητα στο μέλλον να βελτιωθεί περαιτέρω.

Μία πιθανή εξήγηση για την συμπεριφορά αυτή είναι το ότι ο περιεχόμενος αναστολέας διάβρωσης αργεί να αποδεσμευθεί από την ρητίνη του επιστρώματος. Επίσης κρίνοντας από την μεταβολή του χρώματος του διαβρωτικού περιβάλλοντος των δοκιμίων (διάλυμα χλωριούχου νατρίου), είναι πιθανόν ο αναστολέας διάβρωσης να προτίμησε να μεταφερθεί στο διάλυμα και όχι στο κονίαμα.

Οι υποθέσεις αυτές δεν ήταν δυνατόν να εξετασθούν για επαλήθευση στον περιορισμένο χρόνο της παρούσης εργασίας. Τα πειράματα συνεχίζονται για την επεξήγηση των παρατηρήσεων και μετρήσεων που αναφέρθηκαν ανωτέρω.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Χ. Ζέρης, «Δομική Μηχανική ΙΙΙ – Οπλισμένο Σκυρόδεμα», Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2013
2. Ν. Λίπινας, «Αδρανή υλικά στο σκυρόδεμα», Σκυρόδεμα & Χάλυβας, 2010, <http://www.skyrodemanet.gr>
3. T. Hirschi, H. Knauber, M. Lanz, J. Schlumpf, J. Schrabach, C. Spirig, U. Waeber, «Εγχειρίδιο Τεχνολογίας Σκυροδέματος Sika», Sika, 2007
4. Π. Μιχάλης, Σ. Δημητρίου, «Μελέτη Σύνθεσης Σκυροδέματος», Πτυχιακή εργασία, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Πολιτικών Έργων Υποδομής, ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης, 2007
5. Ch. Malami, V. Kaloidas, G. Batis, N. Kouloumbi, “Carbonation and Porosity of Mortar Specimens with Pozzolanic and Hydraulic Cement Admixture”, Cement and Concrete Reserch, Vol 24, No 8, 1994, p 1444 -1454.
6. Μ. Κοκκίνη, «Αξιοποίηση του βιομηχανικού παραπροϊόντος (CBPD) στην παραγωγική διαδικασία δομικών στοιχείων – σύνθεση, μηχανικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα» Σχολή Πολιτικών Μηχ/κων, Ε.Μ.Π.
7. Παναγόπουλος Γ., Κίρτας Ε., «Κατασκευές Οπλισμένου Σκυροδέματος Ι», Εκπαιδευτικές Σημειώσεις, Τμήμα ΠΔΕ, ΤΕΙ Σερρών, 2005
8. ΕΛΟΤ EN 10080-2005 «Χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος-Συγκολλησιμοι χάλυβες - Μέρος 1: Γενικές απαιτήσεις», ΕΛΟΤ 1421-2-2007 «Χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος-Συγκολλησιμοι χάλυβες – Μέρος 2:Τεχνική κατηγορία Β500Α», ΕΛΟΤ 1421-3-2007 «Χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος – Συγκολλησιμοι χάλυβες – Μέρος 3:Τεχνική κατηγορία Β500C»
9. Γ. Μπατής, Καθηγητής ΕΜΠ «Χρήση νέων υλικών για την αύξηση της ανθεκτικότητας των κατασκευών, Εισήγηση στην ημερίδα του ΤΕΕ «Ενίσχυση κτιρίων με σύγχρονα υλικά», 2007
10. Δ. Υφαντής, «Υλικά- Διάβρωση και Προστασία», Εκδόσεις ΕΜΠ, 1995
11. Ε. Ντάφλου, «Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης», Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

-
12. Pierre R Roberge, «Corrosion Engineering: Principles and Practice» McGraw-Hill Prof Med Tech, 2008
 13. <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Free-energy.htm>
 14. Frank Newman Speller «Corrosion, Causes and Prevention - an engineering problem» McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1926
 15. http://www.corrosionist.com/Corrosion_Types.htm
 16. M.G. Fontana, N.D.Greene, «Eight Forms of Corrosion», New York McGraw-Hill, 1967
 17. Naval Facilities Engineering Command, «Corrosion Control – NAVFAC MO-307», 1992
 18. <http://corrosion.ksc.nasa.gov/microbial.htm>
 19. Γεώργιος Μπατής, Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σημειώσεις μαθήματος «Φθορά και προστασία υλικών - Φθορά και προστασία οπλισμένου σκυροδέματος», Αθήνα, 2006
 20. G. Batis, N. Kouloumbi, P. Pantazopoulou, «Corrosion protection of steel in pumice lightweight mortar by coatings», Cement & Concrete Composites (27), 2005, p. 261–267
 21. Gani MSJ., «Cement and concrete», London: Chapman & Hall, London, 1997
 22. <http://www.concrete-experts.com> - Copyright © Concrete Experts International
 - 23 . S. Monkman, «Concrete Carbonation – A Guide to the Different Types», <http://carboncure.com/2012/06/concrete-carbonation/>
 24. P.W. Pye, H.W. Harrison «Floors and Flooring», BRE Building Elements, 2003
 25. Ν. Τσώνη, «Η διάβρωση του χάλυβα στο σκυρόδεμα – πρόληψη – έλεγχοι και επεμβάσεις σε υφιστάμενες κατασκευές - τρωτότητα ενισχύσεων», 16ο Φοιτητικό συνέδριο Επισκευές Κατασκευών» Πάτρα, 2010
 26. Fong-Yuan Ma, “Corrosive Effects of Chlorides on Metals”, Pitting Corrosion, InTech, DOI: 10.5772/32333, 2012
 27. Dr. Patrik Schmutz, «Surfaces, Interfaces, and their Applications II», Laboratory for Joining Technologies and Corrosion, EMPA Dübendorf, 2013
 28. A.K. Suryavanshi, R.N. Swamy, S. McHugh, “Chloride penetration into reinforced concrete slabs”, Canadian Journal of Civil Engineering (25), 1998, p.87-95.

-
29. G. Batis, P. Pantazopoulou, A. Routoulas, "Synergistic effect of corrosion inhibitor and inorganic coating on reinforcement corrosion", *Anti-Corrosion Methods and Materials* (48), 2001, p.107-115
30. Nelson Silva, "Chloride Induced Corrosion of Reinforcement Steel in Concrete - Threshold Values and Ion Distributions at the Concrete - Steel Interface", Department of Civil and Environmental Engineering, Chalmers University Of Technology, Gothenburg, Sweden, 2013
31. Dr. Jianhai Qiu, "Emerging Corrosion Control Technologies for Repair and Rehabilitation of Concrete Structures", School of Materials Engineering, Nanyang Technological University
32. Χ. Αποστολόπουλος, Ευ. Παπαδάκης, Σ. Δέμης, «Διερεύνηση της ανθεκτικότητας των κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα και της επακόλουθης υποβάθμισης λόγω διάβρωσης οπλισμού από τη δράση χλωριόντων», 16^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, 21-23/10/ 2009, Πάφος, Κύπρος
33. N. Verma, R. Balasubramaniam, "Corrosion of Steel Reinforcements in Concrete", MME 480 TERM PAPER, Indian Institute of Technology, Kanpur, 2011
34. Α. Σ. Μαρίνος, Β. Ε. Καλοϊδής, Θ. Ε. Ματίκας, «Διαπερατότητα χλωριόντων στο σκυρόδεμα – Ελληνικοί τύποι τσιμέντου και ταχεία μέθοδος εκτίμησης αυτής» Εισήγηση στο 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 2008
35. Th. Zafeiropoulou, E. Rakanta, G. Batis, "Performance evaluation of organic coatings against corrosion in reinforced cement mortar", *Progress in Organic Coatings* (72), 2011, p.175– 180
36. Μ. Κοκκίνη, «Αξιοποίηση του βιομηχανικού παραπροϊόντος (CBPD) στην παραγωγική διαδικασία δομικών στοιχείων – σύνθεση, μηχανικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Πολιτικών Μηχ/κων, Ε.Μ.Π., 2011
37. James A. Farny, Beatrix Kerkhoff, "Diagnosis and Control of Alkali-Aggregate Reactions in Concrete", Portland Cement Association, 2007
38. JP Broomfield, "Corrosion of Steel in Concrete", E & FN Spon, London, U.K., 1997
39. Α. Zacharopoulou, Ε. Zacharopoulou, G. Batis, "Statistics analysis measures painting of cooling tower", *International Journal of Corrosion*, 2013, p 1-9.

-
40. A. Ζαχαροπούλου «Επίδραση πρόσθετων – πρόσμικτων στην διάβρωση του χάλυβα οπλισμού του σκυροδέματος», Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχ/κών Ε.Μ.Π., 2013
41. N. Κουλουμπή, «Διάβρωση και Προστασία», Σημειώσεις μαθήματος «Φθορά και προστασία υλικών», Σχολής Χημικών Μηχ/κών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010
42. B. Elsener, “Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete - State of the Art Report”, Maney Publishing, 2001
43. C.M. Hansson, L. Mammoliti, B.B. Bope “Corrosion inhibitors in concrete - Part I: The principles”, Cement and Concrete Research (28), 1998, p.1775–1781
44. J. M. Gaidis, A.M. Rosenberg, “Avoiding corrosion damage in reinforced concrete”, Concrete International (23), 2001, p. 80-83
45. E. Rakanta, Th. Zafeiropoulou, G. Batis, “Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor”, Construction and Building Materials (44), 2013, p. 507–513
46. Θ. Παναγιωτίδης, «Αναστολείς Διάβρωσης: Ένα αποτελεσματικό όπλο κατά της διάβρωσης» <http://e-archimedes.gr>
47. G. Batis, P. Pantazopoulou, A. Routoulas, “Corrosion protection investigation of reinforcement by inorganic coating in the presence of alkanolamine-based inhibitor”, Cement & Concrete Composites (25), 2003, p. 371–377
48. M. Γαλανού, «Προστασία του χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος από την ατμοσφαιρική διάβρωση με χρήση αναστολέων διάβρωσης», Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών. Τμήμα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, 2009
49. A. Zacharopoulou, E. Zacharopoulou, G. Batis, “Protection Systems for Reinforced Concrete with Corrosion Inhibitors”, Open Journal of Metal (4), 2014, p. 86-92
50. V.S. Ramachandran In, “Concrete admixtures handbook: properties, science and technology”, 2nd ed., Noyes Publications; 1984
51. M. Μάργαρη, «Διαπερατότητες Οργανικών Επικαλύψεων» - Μεταπτυχιακή Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχ/κων Ε.Μ.Π., 2012
52. Θ. Π. Τάσιος, Κ. Αλιγιζάκη «Ανθεκτικότητα Οπλισμένου Σκυροδέματος», Εκδόσεις Φοίβος, Αθήνα 1993

-
53. Yajun Liu, Xianming Shi, "Electrochemical chloride extraction and electrochemical injection of corrosion inhibitor in concrete: State of the Knowledge", *Corrosion Reviews*. (27), 2011, p. 53–82
54. Σ. Η. Δρίτσος «Ενισχύσεις / επισκευές κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα» Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, 2005
- 55 Γ. Μπατής, Ε. Ρακαντά, «Η καθοδική προστασία του οπλισμού στο σκυρόδεμα», *Σκυρόδεμα*, Τεύχος 3, 2006, σελ. 72-83
56. P. Roberge, "Corrosion Engineering: Principles and Practice", McGraw-Hill Companies Inc., 2008
57. G.P. Bierwagen "Reflections on corrosion control by organic coatings", *Progress in Organic Coatings* (28), 1996, p. 43-48.
58. P. Molera, X. Oller, M. Del Vale, F. Gonzalez, "Formulation and Characterization of Anticorrosive Paints", *Pigment & Resin Technology* (33), 2004, p. 99 - 104
59. Όλγα Ντήλια «Διάβρωση οπλισμού τσιμεντοκονιάματος με οργανικές επικαλύψεις σε εναλλασσόμενο διαβρωτικό περιβάλλον», Μεταπτυχιακή εργασία Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχ/κων Ε.Μ.Π., 2013
- 60 Th. Zafeiropoulou, E. Rakanta, G. Batis, "Industrial coatings for high performance applications – Physicochemical characteristics and anti-corrosive behavior", Nova Science Publishers Inc., 2012, p. 245-257
- 61 G. Batis, N. Kouloumbi, P. Pantazopoulou, "Protection of reinforced concrete by coatings and corrosion inhibitors", *Pigment & Resin Technology* (29), 2000, p. 159-163
62. Κανονισμός Τεχνολογίας Χαλύβων Οπλισμού Σκυροδέματος (Κ.Τ.Χ.), Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ., Αθήνα (2000)
63. Ι.Α. Μουμπτζής, Δ.Π. Σαζού, «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 1992
64. Ν. Κουλουμπή, «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμειών, Αθήνα 2005